

PROCESSAMENTO DE CONCENTRADO DE ZIRCONITA POR FUSÃO  
ALCALINA E LIXIVIAÇÃO

Reginaldo José Farias da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Rio de Janeiro

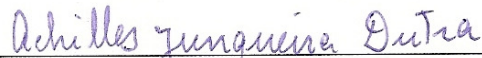
Agosto de 2012

PROCESSAMENTO DE CONCENTRADO DE ZIRCONITA POR FUSÃO  
ALCALINA E LIXIVIAÇÃO

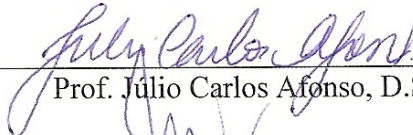
Reginaldo José Farias da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

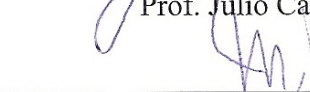
Examinada por:



Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.



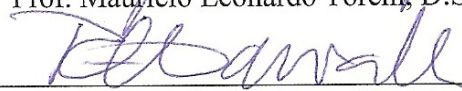
Prof. Julio Carlos Afonso, D.Sc.



Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.



Prof. Mauricio Leonardo Torem, D.Sc.



Prof. Roberto José de Carvalho, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2012

Silva, Reginaldo José Farias da

Processamento de Concentrado de Zirconita por Fusão Alcalina e Lixiviação/Reginaldo José Farias da Silva. – Rio de Janeiro : UFRJ/COPPE, 2012.

XVII, 108 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 95-108.

1 zirconita. 2. Fusão. 3. lixiviação. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:

- Aos meus pais, Milton José da Silva e Terezinha de Jesus Farias da Silva, aos quais amo muito, pelo amor e por nunca medirem esforços para possibilitar o meu acesso a educação e ao conhecimento.
- Ao meu orientador, Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pela oportunidade concedida, experiência, dedicação, compreensão e amizade.
- À minha amiga, Rosilda Maria Gomes de Lima, pelo incentivo, carinho e companheirismo durante todos estes anos.
- Ao Prof. Júlio Carlos Afonso, pelo grande apoio e sugestões na publicação do trabalho.
- Ao Pesquisador, José Luiz Mantovano e sua equipe pela realização das análises por FRX E DRX.
- E ao Instituto de Engenharia Nuclear por permitir o desenvolvimento desta tese em suas dependências.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PROCESSAMENTO DE CONCENTRADO DE ZIRCONITA POR FUSÃO  
ALCALINA E LIXIVIAÇÃO

Reginaldo José Farias da Silva

Agosto/2012

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho descreve o processamento de um concentrado de zirconita via fusão com hidróxido de sódio. O objetivo foi produzir uma solução de sulfato de zirconila ( $\text{ZrOSO}_4$ ). Os efeitos da razão mássica  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$ , da temperatura e do tempo de reação foram investigados. A massa fundida foi lixiviada com água pura, seguido por lixiviação do material insolúvel com ácido sulfúrico. Os efeitos da razão líquido/sólido e da temperatura na lixiviação com água foram investigados, bem como a influência da temperatura e concentração de ácido na pureza do sulfato de zirconila. As melhores condições de fusão foram: relação mássica  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$ , (1,5/1); temperatura,  $575^\circ\text{C}$  e tempo de reação, 30 min. A lixiviação com água foi mais bem conduzida com uma razão mássica  $\text{H}_2\text{O}/\text{massa fundida}$  de 5:1 a  $25^\circ\text{C}$ . A lixiviação ácida requer 100 mL de ácido sulfúrico  $3 \text{ mol L}^{-1}$  para dissolver a massa hidratada insolúvel em água a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Nestas condições foram decompostos 97% em massa do concentrado de zirconita e ao redor de 91% em massa de zircônio foi recuperado no produto final.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## PROCESSING ZIRCON CONCENTRATE BY ALKALINE FUSION AND LEACHING

Reginaldo José Farias da Silva

August/2012

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work describes the processing of a Brazilian zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) concentrate via fusion with sodium hydroxide. The goal was to produce a zirconyl sulphate solution ( $\text{ZrOSO}_4$ ). The effects of  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$  mass ratio, temperature and reaction time were investigated. The fused mass was leached with pure water, followed by leaching of the insoluble matter with sulfuric acid. The effects of temperature and liquid/solid ratio on water leaching were investigated, as well as the influence of temperature and acid concentration on  $\text{ZrOSO}_4$  purity. The best fusion conditions were:  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$  mass ratio = 1.5:1; temperature,  $575^\circ\text{C}$ ; reaction time, 30 min. Water leaching was best conducted with a water/fused mass ratio = 5/1 at  $25^\circ\text{C}$ . Acid leaching required 100 mL  $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  to dissolve the water-insoluble solid at  $25^\circ\text{C}$ . 97 wt. % of  $\text{ZrSiO}_4$  was decomposed and around 91 wt. % of Zr was recovered in the final product.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Histórico.....	3
2.2 Propriedades do zircônio.....	4
2.2.1 Propriedades físicas do zircônio.....	4
2.2.2 Propriedades químicas.....	6
2.3 Reatividade química do zircônio.....	9
2.4 Principais compostos.....	9
2.4.1 Cloretos.....	9
2.4.2 Hidróxidos.....	11
2.4.3 Óxido de zircônio.....	14
2.4.4 Nitrato de zircônio.....	17
2.4.5 Sulfato de zircônio.....	18
2.5 Minerais.....	20
2.5.1 Zirconita ou zircão.....	20
2.5.1.1 Ocorrências.....	21
2.5.1.2 Propriedades.....	22

2.5.1.3 Reservas e produção mundial.....	24
2.5.1.4 Reservas, produção e consumo no Brasil.....	25
2.5.1.5 Demanda e preços.....	25
2.6. Aplicações.....	27
2.6.1 Concentrado de zirconita.....	27
2.6.2 Zircônia (ZrO <sub>2</sub> ).....	29
2.6.2.1 Refratários.....	31
2.6.2.2 Pigmentos cerâmicos.....	31
2.6.2.3 Abrasivos.....	31
2.6.2.4 Componentes eletrônicos.....	32
2.6.2.5 Catalisadores.....	32
2.6.2.6 Cerâmicas avançadas.....	33
2.6.3 Compostos químicos de zircônio.....	34
2.6.4 Metal e ligas.....	35
2.7 Tecnologia de processamento da zirconita.....	36
2.7.1 Concentração física.....	37
2.7.2 Abertura do minério por decomposição térmica ou química.....	38
2.7.2.1 Decomposição térmica.....	38
2.7.2.2 Decomposição química em altas temperaturas.....	39



2.7.2.2.1 Fusão alcalina.....	39
2.7.2.2.1.1 Fusão com hidróxido de sódio.....	39
2.7.2.2.1.2 Fusão com carbonato de sódio.....	42
2.7.2.2.2 Sinterização com óxido de cálcio ou carbonato de Cálcio.....	43
2.7.2.2.3 Fusão com fluorossilicato de potássio.....	43
2.7.2.2.4 Redução carbotérmica.....	44
2.7.2.2.5 Cloração do concentrado de zirconita.....	45
2.8 Purificação dos compostos de zircônio.....	45
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
3.1 Matéria-prima e reagentes.....	47
3.2 Materiais e equipamentos.....	49
3.3 Processamento químico do concentrado de zirconita.....	50
3.3.1 Fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio.....	51
3.3.2 Lixiviação da massa fundida com água.....	54
3.3.3 Lixiviação do sólido insolúvel em água com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55
3.4 Técnicas analíticas utilizadas.....	56
3.4.1 Espectrometria fluorescência de raios-X.....	56
3.4.2 Difração de raios-X (DRX).....	57
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57

3.4.4 Análises volumétricas.....	58
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
4.1 Fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio.....	60
4.1.1 Efeito da temperatura e razão mássica NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> na formação das espécies cristalinas.....	62
4.1.2 Efeito da temperatura e razão mássica NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> na decomposição do concentrado de zirconita.....	70
4.1.3 Efeito da temperatura em função do tempo na cinética de reação.....	73
4.2 Lixiviação da massa Fundida com água.....	82
4.2.1 Efeito da relação mássica H <sub>2</sub> O/massa Fundida na lixiviação do produto fundido com água.....	82
4.2.2 Regeneração do hidróxido de sódio.....	86
4.3 Lixiviação com ácido sulfúrico.....	87
4.3.1 Formação do gel constituído principalmente de silício e zircônio.....	88
4.3.2 Sulfato de Zirconila.....	89
4.3.3 Resíduo sólido do concentrado de zirconita que não reagiu com o hidróxido de sódio na etapa de fusão.....	91
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS.....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Ilustração do cátion tetrâmico cíclico, a) usando o modelo bola e vareta (com $h = 8$ ), e b) modelo esquemático (com $h = 0$ ).....	10
Figura 2.2 Estrutura do $Zr(OH)_4.nH_2O$ : (●) Zr, (○) $OH^-$ , (●) $H_2O$ e estrutura do $ZrO_2.nH_2O$ : (●) Zr, (⊗) $ZrO_2$ , (○) $OH^-$ (●) $H_2O$ .....	12
Figura 2.3 Curvas de perda de massa em função da temperatura para os dois precipitados.....	13
Figura 2.4 Diagrama P-T de fases hipotético da zircônia.....	16
Figura 2.5 Fórmula estrutural do sulfato de zircônio tetra hidratado.....	18
Figura 2.6 Estrutura projetada do zircão em [100]. Os poliedros mais claros são os de $SiO_4$ , e os mais escuro são os poliedros de $ZrO_8$ . Um poliedro de $ZrO_8$ é desenhado para mostrar a subestrutura de dois tetraedros $ZrO_4$ distorcida.....	22
Figura 2.7 Estrutura e formas cristalinas da zirconita.....	23
Figura 2.8 Mapa de localização das principais reservas de zirconita no Brasil.....	26
Figura 2.9 Demanda mundial de concentrado de zirconita em 2008.....	26
Figura 2.10 Evolução dos preços de concentrado de zirconita.....	27
Figura 2.11 Consumo de concentrado de zirconita por segmento de mercado em 2008.....	28
Figura 2.12 Consumo de zircônia por segmento de mercado em 2008.....	30
Figura 2.13 Diagrama esquemático do processamento físico da areia de minerais pesados.....	37

Figura 3.1 Macrofotografias (A) da zirconita em sua forma bruta (B) e em sua forma tratada.....	47
Figura 3.2 Micrografias do concentrado de zirconita (A) aumentado 40 vezes e (B) aumentado 1000 vezes.....	48
Figura 3.3 Fluxograma do processamento químico do concentrado de zirconita para produção de sulfato de zircônio.....	50
Figura 3.4 Procedimento adotado para identificar os compostos cristalinos formados na etapa de fusão alcalina, sob diferentes condições.....	51
Figura 3.5 Esquema usado para determinar a perda de reagente em função da temperatura no processo de fusão alcalina.....	52
Figura 3.6 Esquema dos experimentos adotados para investigar os efeitos da temperatura e relação em massa entre $\text{NaOH/ZrSiO}_4$ na decomposição do concentrado de zirconita.....	53
Figura 3.7 Esquema dos experimentos adotados na investigação cinética da etapa de fusão do concentrado de zirconita com $\text{NaOH}$ .....	53
Figura 3.8 Procedimento experimental adotado no processamento químico do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio na etapa de lixiviação com água seguida de lixiviação com ácido sulfúrico.....	54
Figura 3.9 Procedimento experimental adotado para se recuperar o hidróxido de sódio da solução alcalina proveniente da lixiviação com água.....	55
Figura 3.10 Procedimento adotado na etapa de lixiviação com ácido sulfúrico.....	56
Figura 3.11 Procedimento adotado no controle analítico do processo de fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio.....	59

Figura 4.1 Difratoformas de raios-X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 2,5/10: a: ZrSiO<sub>4</sub> (cartão ASTM 6-0266 – sistema cristalino tetragonal); b<sup>1</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218 – sistema cristalino: cúbico).....63

Figura 4.2 Difratoformas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de fusão de 60 min. Relaçã em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 5,0/10: a: ZrSiO<sub>4</sub> (cartão ASTM 6-0266); b<sup>1</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218) e b<sup>2</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 35-0770– sistema cristalino: monoclinico)..... 64

Figura 4.3 Difratoformas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 7,5/10: a: ZrSiO<sub>4</sub> (cartão ASTM 6-0266); b<sup>1</sup> e b<sup>2</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218, 35-0770) e b<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 21-1179 – sistema cristalino: hexagonal).....65

Figura 4.4 Difratoformas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 10,0/10: a: ZrSiO<sub>4</sub> (cartão ASTM 6-0266); b<sup>1</sup>, b<sup>2</sup> e b<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218 , 2:35-0770 e 21-1179 respectivamente).....66

Figura 4.5 Difratoformas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 12,5/10: b<sup>1</sup>, b<sup>2</sup> e b<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218, 35-0770 e 21-1179) respectivamente.....67

Figura 4.6 Difratoformas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15,0/10: b<sup>1</sup>, b<sup>2</sup> e b<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218 , 35-0770 e 21-1179) respectivamente.....68

Figura 4.7 Percentagem de zirconita decomposta em função da temperatura para diferentes relações em massa NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> . Tempo de fusão = 60 min.....	71
Figura 4.8 Percentagem de zircônio extraído em função da temperatura para diferentes relações em massa NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> . Tempo de fusão = 60 min.....	72
Figura 4.9 Efeito da temperatura e tempo na decomposição do concentrado de zirconita, para uma razão mássica NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> de 15/10.....	74
Figura 4.10 Variação da função $[1-(1-R)]^{1/3}$ vs tempo, para diferentes temperaturas da fusão com o tempo.....	76
Figura 4.11 Gráfico de Arrhenius para fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio. Razão mássica NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> = 15/10.....	78
Figura 4.12 Forno mufla e panela de ferro utilizados no processo de fusão alcalina para produção de massa fundida.....	79
Figura 4.13 Macrofotografia da massa fundida obtida depois da fusão da mistura NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> a 575 °C por 30 min. Razão mássica NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> de 15/10.....	79
Figura 4.14 Micrografias da massa fundida obtidas por (A) emissão de elétrons secundários e (B) emissão de elétrons retroespalhados. Massa fundida obtida sob as seguintes condições: relação em massa NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> = 15/10, temperatura de 575°C e tempo de reação de 30 min.....	80
Figura 4.15 Difratoograma de raios – X do produto de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido sob as seguintes condições: relação em massa NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> = 1,5/1; temperatura 575°C; tempo de fusão 30 min; b <sup>1</sup> : Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218 – sistema cristalino: cúbico) e b <sup>3</sup> : Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (cartão ASTM 21-1179 - sistema cristalino: hexagonal).....	81
Figura 4.16 Percentagem de sódio lixiviado da massa fundida em diferentes relações mássicas H <sub>2</sub> O/ZrSiO <sub>4</sub> com aquecimento e sem aquecimento por 20 min.....	84

Figura 4.17 Percentagem de silício lixiviado da massa fundida em diferentes relações mássicas  $H_2O/ZrSiO_4$  com aquecimento e sem aquecimento por 20 min.....84

Figura 4.18 Difractogramas de raios – X dos resíduos sólidos para diferentes razões líquido/sólido; a:  $Na_2ZrSiO_5$  (cartão ASTM 39-0210 - sistema cristalino: monoclinico); b:  $Na_2ZrO_3$  (cartão ASTM 21-1179 - sistema cristalino: hexagonal) e c:  $ZrO_2$  (cartão ASTM 49-1642 - sistema cristalino: cúbico).....85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades físicas do zircônio e háfnio.....	5
Tabela 2.2 Propriedades cristal químicas do zircônio e háfnio.....	6
Tabela 2.3 Formas de zircônio em solução aquosa na ausência de ligante.....	7
Tabela 2.4 Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia.....	15
Tabela 2.5 Comparação das propriedades das variedades de zirconita cristalina e metamítica.....	23
Tabela 2.6 Reservas e produção mundial de zirconita.....	24
Tabela 2.7 Relação entre a temperatura (K) e a pressão de vapor do NaOH.....	41
Tabela 4.1 Distribuição do tamanho das partículas do concentrado de zirconita (peneiras ABNT, via seca).....	61
Tabela 4.2 Composição química do concentrado de zirconita.....	61
Tabela 4.3 Espécies cristalinas identificadas por difração de raios-X após fusão da mistura de concentrado de zirconita com hidróxido de sódio, em diferentes temperaturas e diferentes relações mássicas durante 60 min.....	62
Tabela 4.4 Efeito da temperatura e relação mássica na decomposição do concentrado de zirconita e de zircônio lixiviado para a massa fundida. Tempo de fusão, 60 min.....	70
Tabela 4.5 Efeito da temperatura com a perda de reagente por volatilização no processo de fusão. Razão mássica NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> = 15/10 e tempo de fusão de 60 min.....	73



Tabela 4.6 Percentagem de zirconita decomposta em função do tempo e temperatura. Razão mássica $\text{NaOH/ZrSiO}_4 = 15/10$ .....	74
Tabela 4.7 Composição química da massa fundida.....	80
Tabela 4.8 Percentagem de sódio e silício lixiviados com água da massa fundida com aquecimento e sem aquecimento.....	83
Tabela 4.9 Influência da temperatura em diferentes relações em massa $\text{H}_2\text{O}$ /massa fundida na % e pureza do hidróxido sódio regenerado. Quantidade de hidróxido de cálcio adicionada em cada ensaio = 3,5gramas.....	86
Tabela 4.10 Composição química do óxido obtido da massa sólida hidratada, insolúvel em água.....	87
Tabela 4.11 Composição química do gel de Si e Zr oriundo da etapa de lixiviação com ácido sulfúrico. Produto sólido calcinado a $900^\circ\text{C}$ .....	88
Tabela 4.12 Efeito da concentração de ácido sulfúrico com aquecimento e sem aquecimento, na recuperação e pureza de produção de sulfato de zirconila e zircônio recuperado.....	90
Tabela 4.13 Composição química do resíduo sólido proveniente do processamento químico do concentrado de zirconita.....	91
Tabela 4.13 Balanço de massa simplificado do processamento químico do concentrado de zirconita utilizado no processo.....	92

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A zirconita ou zircão ( $ZrSiO_4$ ) vem da palavra Persa “zerk”, que significa pedra preciosa ou da palavra “zargum” que significa cor de ouro [1]. É o mineral de zircônio mais abundante e também a principal fonte comercial para produção de zircônio, seus compostos e suas ligas. O zircônio em minerais está geralmente associado com pequenas quantidades de háfnio (1-3% em massa), um elemento quimicamente similar (ambos os elementos pertencem ao grupo 4 da tabela periódica). As principais reservas encontram-se na Austrália, África do Sul, Estados Unidos, China, Ucrânia, Brasil e Índia [2]. Este mineral é considerado um mineral pesado (densidade específica varia de 4,6–4,8), resistente à decomposição química e à erosão. Por esta razão, ele é concentrado em depósitos aluvionares com outros minerais pesados.

A zirconita é usualmente obtida como um coproduto ou subproduto da mineração e processamento de areias de minerais pesados (ilmenita, rutilo, cassiterita e monazita). A zirconita é separada dos demais minerais pesados pelo uso de concentração gravimétrica seguido por separação magnética e eletrostática [3-5]. A composição típica da areia de zircão comercial contém, em massa, um mínimo de 65% de  $ZrO_2 + HfO_2$ , 32-33% de  $SiO_2$ , um máximo de 0,2% de  $TiO_2$  e um máximo de 0,15% de  $Fe_2O_3$  [6].

Devido à sua elevada estabilidade térmica e química, ( $\Delta G_{298 K, 1 bar}^0 = -459,02 \pm 1,04 \text{ kcal/mol}$ ) a zirconita requer condições extremamente drásticas para ser decomposta [7]. Uma variedade de técnicas tem sido utilizada na decomposição do concentrado de zirconita, dentre elas destaca-se a fusão alcalina [8-14] e a dissociação térmica por plasma [15, 16] que são as mais relevantes devido a simplicidade e fácil operacionalidade desses métodos.

O dióxido de zircônio (zircônia) tem atraído considerável atenção como um material para aplicações em alta tecnologia industrial, devido as suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, química e ópticas. Os principais empregos comerciais da zircônia são em refratários, pigmentos cerâmicos, abrasivos,

componentes eletrônicos, cerâmicas avançadas, catalisadores, sensores de oxigênio e vidros especiais [17-20].

Como o processamento de tecnologia de zircônio pode estar relacionado à produção de energia nuclear, o conhecimento do processamento de zircônio é restrito a poucas empresas do ramo de mineração, química e metalúrgica. Como o Brasil possui a sexta maior reserva mundial de zirconita, aliado a uma ampla variedade de aplicações de alta tecnologia para o dióxido de zircônio, o conhecimento do processamento do concentrado de zirconita para produção de compostos deste elemento torna-se importante para agregar valor a suas matérias-primas.

A literatura indica que a fusão alcalina do concentrado de zirconita apresenta uma boa versatilidade e simplicidade, pois requer baixo capital e custos de operação, uma vez que não são exigidos reagentes e equipamentos caros. Essas características fazem da fusão alcalina um dos métodos mais importantes para produzir compostos de zircônio. No entanto, há poucas informações relevante na literatura, a partir de um ponto de vista prático, em relação às duas etapas de lixiviação que são realizadas após a etapa de fusão alcalina do concentrado de zirconita

Devido às informações limitadas disponíveis na literatura para a produção de sulfato de zirconila, que é a chave fundamental para produção de compostos de zircônio, foi elaborado um fluxograma do processamento do concentrado de zirconita por fusão com hidróxido de sódio, cujo objetivo deste estudo foi investigar a influência dos principais parâmetros envolvidos no processo. Os experimentos para obtenção do sulfato de zirconila foram divididos em três etapas: fusão alcalina, lixiviação da massa fundida com água e lixiviação sólido hidratado com ácido sulfúrico. Em cada passo, vários parâmetros experimentais foram estudados para obter informações gerais sobre o comportamento do processo como um todo e assim determinar as melhores condições operacionais para obtenção de sulfato de zirconila.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico

O nome mais recente zircão vem da palavra Persa “zerk”, que significa pedra preciosa ou da palavra “zargun” que significa cor de ouro. Durante muito tempo não se percebia a existência do elemento zircônio em seus minerais devido à semelhança entre os óxidos de zircônio e alumínio. Dessa maneira, o zircônio um dos elementos mais difundidos na Terra, seguia despercebido até o final do século XVIII [21].

O disfarce natural foi descoberto em 1789 por Martin Heinrich Klaproth, que fundiu o pó de zircão com álcalis em um vaso de prata, sendo que o produto formado se dissolvia em ácido sulfúrico. M. Klaproth observou que o mineral continha um óxido de um elemento desconhecido e propôs o nome de zirkonerde e terra Zirconia, de origem alemã e latina respectivamente. Os resultados de M. Klaproth foram confirmados por Guyton de Morveau e Vauquelin, que produziram outros compostos de zircônio e determinaram algumas de suas propriedades [22, 23].

Em 1824, o químico sueco J.J. Berzelius isolou o metal por redução de  $K_2ZrF_6$  com potássio metálico, embora de forma ainda impura. A primeira amostra dúctil do metal com razoável grau de pureza foi obtida por Lely e Hamburger, em 1914 na Alemanha. Em 1923, Hevesy e Coster descobriram a existência de um novo elemento de número atômico 72, cujas propriedades eram muito semelhantes as do zircônio. Um ano depois, anunciaram a descoberta desse elemento que foi denominado de háfnio [21, 24].

Em 1925, foi desenvolvido pelos pesquisadores van Arkel e Boer o primeiro processo de refino na busca de um zircônio mais puro, que consiste na dissociação térmica do vapor de tetraiodeto de zircônio realizado a vácuo sobre um filamento de tungstênio. Este desenvolvimento que permitiu avaliar as propriedades do zircônio, particularmente sua ductibilidade e sua notável resistência aos agentes químicos. O zircônio metálico em forma de pó foi disponibilizado no mercado no começo de 1930, quando ele foi usado principalmente como material pirofórico e em ligas metálicas [25].

Em 1946, William J. Kroll e seus colaboradores desenvolveram um processo mais econômico para obtenção de esponja de zircônio, baseado na redução do vapor de

tetracloroeto de zircônio por magnésio líquido em atmosfera inerte. Em 1947 esta técnica foi aplicada industrialmente para produção de esponja de zircônio que foi usada na produção de zircônio metálico e ligas, especialmente para uso em revestimento do combustível nuclear, tubos resistentes à corrosão em plantas de processamento químico e trocadores de calor [21, 25].

Na década de 1950, houve um grande incremento nas pesquisas sobre esse elemento, em virtude principalmente do desenvolvimento da tecnologia nuclear e na indústria cerâmica convencional.

O interesse pelos compostos desse elemento permanece relevante até os dias de hoje, essencialmente nas áreas de cerâmica avançada e catálise.

## **2.2 Propriedades do zircônio**

### **2.2.1 Propriedades físicas do zircônio**

A aparência do zircônio sólido se assemelha ao aço, mas sob a forma de pó tem uma cor cinza escuro, é dúctil e maleável, podendo ser facilmente forjado, laminado e trefilado. Pequenas concentrações de oxigênio, nitrogênio, carbono ou hidrogênio afetam fortemente as propriedades do metal, por isso suas propriedades dependem do método de produção do metal. O metal pulverizado, entra em ignição espontânea no ar à temperatura de 180°C até 285°C dependendo do tamanho da partícula, mas na forma sólida, é muito menos propenso à ignição [26]. O zircônio metálico apresenta duas modificações na estrutura cristalina:  $\alpha$  e  $\beta$ . A primeira, Zr- $\alpha$ , tem uma estrutura hexagonal de corpo centrado com número de coordenação 12, que é estável até 862°C e a segunda Zr- $\beta$ , que tem a forma cúbica de corpo centrado com número de coordenação 8, a qual é estável acima de 862°C até o ponto de fusão [27]. O háfnio metálico é semelhante ao zircônio em muitos aspectos, mas tem uma densidade muito maior e um ponto de fusão mais elevado. Algumas propriedades físicas do zircônio e de seu análogo háfnio são apresentadas na **Tabela 2.1**.

**Tabela 2.1** Propriedades físicas do zircônio e háfnio [25, 26, 28].

Propriedades	Zircônio			Háfnio		
Número atômico	40			72		
Peso atômico	91,22			178,60		
Isótopos e abundância (%)	90	-	51,46	174	-	0,19
	91	-	11,23	176	-	5,23
	92	-	17,11	177	-	18,55
	94	-	17,40	178	-	27, 23
	96	-	2,80			
				179	-	13,73
			180	-	35,07	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ):	6,49			13,09		
Ponto de fusão (°C)	1852			2222		
Ponto de ebulição (°C)	3580			5400		
Seção de choque (barns)	0,18			115		
Dureza (Rockwell B)	87-98B			100B		
Calor específico (cal/g, °C)	0,0692			0,0351		
Coefficiente de expansão linear	8,9x10 <sup>-6</sup> (20-700°C)			5,9x10 <sup>-6</sup> (0-1000°C)		
Resistividade elétrica (Ω.cm, 25°C)	40x10 <sup>-6</sup>			35x10 <sup>-6</sup>		

A baixíssima propensão a absorção de nêutrons associada com suas convenientes propriedades metalúrgicas, tornam o zircônio um elemento de grande utilidade como material de construção de reatores nucleares. Ao contrário do zircônio, o háfnio apresenta uma acentuada tendência à absorção de nêutrons, razão pela qual é utilizado como elemento de controle em barras de combustível nuclear. Esta mesma propriedade faz com que o háfnio seja uma impureza que deve ser eliminada do zircônio destinado ao uso nuclear [25].

## 2.2.2 Propriedades Químicas

O zircônio é um elemento do grupo 4 (IV B) da tabela periódica de número atômico 40 e peso atômico 91,224. Verticalmente, o zircônio está localizado entre o titânio e háfnio, e horizontalmente entre o ítrio e nióbio [27]. O estado de oxidação mais comum e mais estável para o zircônio é o +4, embora valências de 5, 6, 7, e 8 podem ocorrer por coordenação química; em menores estados de oxidação (0, I, II e III) ocorrem somente em solventes não aquosos e sais fundidos [29]. Embora normalmente em soluções aquosas, o zircônio quadrivalente nunca exista como um íon  $Zr^{4+}$ , mas sempre em combinação com algum outro elemento, usualmente oxigênio, flúor e silício, devido à sua grande afinidade por eles [30].

A atividade do zircônio é um tanto maior que a do háfnio como mostra o potencial de eletrodo padrão de +1,43 V para a reação  $Zr + H_2O \rightleftharpoons ZrO_2 + 4H^+ + 4e^-$ , enquanto que para o háfnio é de +1,57 V para a reação análoga [31]. O zircônio e háfnio apresentam características químicas muito similares. Isto é devido ao efeito da contração lantanídica que torna os raios atômicos e iônicos bastante próximos: 1,45 e 0,74 Å para o Zr e  $Zr^{4+}$  e 1,44 e 0,75 Å para o Hf e  $Hf^{4+}$ . Devido a este efeito, (contração lantanídica) a dificuldade em separar estes dois elementos é ainda maior que a dificuldade em separar entre si os lantanídeos [31-33]. A **Tabela 2.2** mostra uma grande semelhança nas propriedades cristal químicas desses dois elementos.

**Tabela 2.2** Propriedades cristal químicas do zircônio e háfnio [27, 31, 33].

Parâmetros	Zircônio	Háfnio
Carga	4	4
Raio iônico (Å)	0,74	0,75
Raio covalente (Å)	1,45	1,44
Número de coordenação	6-8	6
Potencial iônico	4,60	4,65
Potencial de ionização (V)	33,83	31,00
Eletronegatividade de Pauling	1,40	1,30
Coefficiente de troca iônica	0,20	0,27
Coefficiente de energia reticular	1980	1995

Devido à alta carga e pequeno tamanho do íon (raio iônico 0,74 Å e coordenação octaédrica com oxigênio), o íon  $Zr^{4+}$  tem uma forte tendência para hidrólise, polimerização e uma multiplicidade de íons complexos podem ser formados [34-38]. Os estudos de hidrólise e polimerização indicam a existência de monômeros,  $Zr(OH)_4^{(4-n)+}$ , (onde  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) trímeros e tetrâmeros. A predominância das espécies depende do pH da solução, da temperatura, das concentrações do metal, e do ânion presente, e do tempo de repouso da amostra [31].

STARICK et al [31] estudaram a dependência de microquantidades de zircônio radioativo ( $Zr^{95}$ ) em várias faixas de pH em soluções aquosas e verificaram que o íon zircônio pode existir em concentrações de  $10^{-9}$ -  $10^{-11}$  M como um simples íon ou em forma de complexos carregado positivamente numa faixa de pH entre 0-1,5, na forma de polímeros ou pseudocolóides (pH entre 1,5-5) e na forma de colóides muito dispersos carregados negativamente (pH entre 4-12). A **Tabela 2.3** apresenta algumas formas possíveis de zircônio em solução aquosa para diferentes faixas de pH.

**Tabela 2.3** Formas de zircônio em solução aquosa na ausência de ligantes [31].

pH	Íons e moléculas
<0	$Zr^{4+}$ , $Zr(OH)^{3+}$ (monômeros)
0-1	$Zr^{4+}$ , $Zr(OH)^{3+}$ , $Zr(OH)_2^{3+}$ , $Zr(OH)_3^+$ , $Zr(OH)_4^0$ (monômeros)
1,0-1,5	$Zr(OH)^{3+}$ , $Zr(OH)_4^0$ (monômeros)
1,5-4,0	$Zr(OH)_4^0$ (monômeros), $[Zr(OH)_x^{4-x}]$ (polímeros e pseudocolóides)
4,0-12	$[Zr(OH)_4]_n$ (cristais verdadeiros)
>12	Zirconatos

Estudos mais recentes do comportamento hidrolítico do zircônio (IV) em meio perclórico utilizando as técnicas potenciométrica e de extração por solvente tem indicado a presença de espécies monoméricas  $Zr(OH)^{3+}$ ,  $Zr(OH)_2^{2+}$ ,  $Zr(OH)_3^+$  e  $Zr(OH)_4^0$  (aquoso), bem como espécies poliméricas



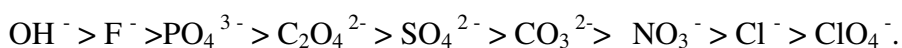
$Zr_4(OH)_8^{8+}$ ,  $Zr_2(OH)_6^{2+}$ , e os resultados tem mostrado que, em soluções fortemente ácidas, a solubilidade é controlada pela formação de espécies polinucleares e em soluções com acidez mais baixa as espécies mononucleares são dominante. Em soluções alcalinas, a solubilidade aumenta devido à formação do íon zirconato na fase sólida e evidencia também a existência do íon zirconato, ( $ZrO_3^{2-}$ ) em solução aquosa [39].

Há três principais características das soluções de sal de zircônio que fazem sua química bastante complicada. A primeira é que as soluções que contém o cátion de zircônio ( $Zr^{4+}$ ) são facilmente hidrolisadas. No processo de hidrólise uma molécula de água coordenada é espontaneamente convertida para um grupo terminal hidroxila, devido a transferência de elétrons dentro das ligações M-OH<sub>2</sub>, perdendo um próton dentro da solução como mostrado pela **reação (1)**:



A hidrólise ocorre facilmente, fazendo com que as espécies catiônicas contendo o íon zircônio passem a ser soluções moderadamente ácidas. O segundo fator complicante é que um número de espécies catiônicas contendo mais do que um átomo de zircônio, pode ser formada em solução. O terceiro fator é que estas espécies catiônicas, podem se polimerizar via reações de condensação, para formar cátions oligoméricos e partículas coloidais [39].

Um outro aspecto da química do zircônio é que este elemento pode formar um grande número de íons complexos; ele é classificado como um ácido de Lewis (classe a) [29] e assim a complexação do  $Zr^{4+}$  com ligantes inorgânicos ocorre por forças covalentes ao invés de forças eletrostáticas. De acordo com essa tendência alguns ligantes inorgânicos podem ser classificados na seguinte ordem:



Reações de complexação envolvendo íons  $OH^-$  e  $F^-$  tem recebido bastante atenção e estudos de especiação do íon zircônio são geralmente conduzidos em soluções muito ácidas ( $\geq 2 M H^+$ ) e força iônica constante (até 4 M do ânion). As constantes de

complexação mostram dependência insignificante da força iônica, sugerindo mudanças mínimas nos coeficientes de atividade com a mudança da concentração do soluto [29].

### **2.3 Reatividade química do zircônio**

Sob condições normais o zircônio não é atacado pelo ar ou água; a temperaturas entre 400-600°C ele é passivado por uma fina película protetora de óxido ( $ZrO_2$ ).

O metal quando aquecido apresenta um alto grau de reatividade em que resulta na formação de compostos extremamente estáveis como óxidos, nitretos, boretos e silicatos. A resistência à corrosão do zircônio é superior a do titânio e aproxima-se da do tântalo e nióbio. Assim, em temperaturas abaixo de 100°C ele resiste a todas concentrações de HCl,  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  em concentrações até 50%. O zircônio resiste à água-régia à temperatura ambiente, mas dissolve-se em HF e em  $H_2SO_4$  concentrado a 100°C, mas não é dissolvido por soluções aquosas de hidróxidos alcalinos [26, 41, 42].

### **2.4 Principais compostos**

#### **2.4.1 Cloretos**

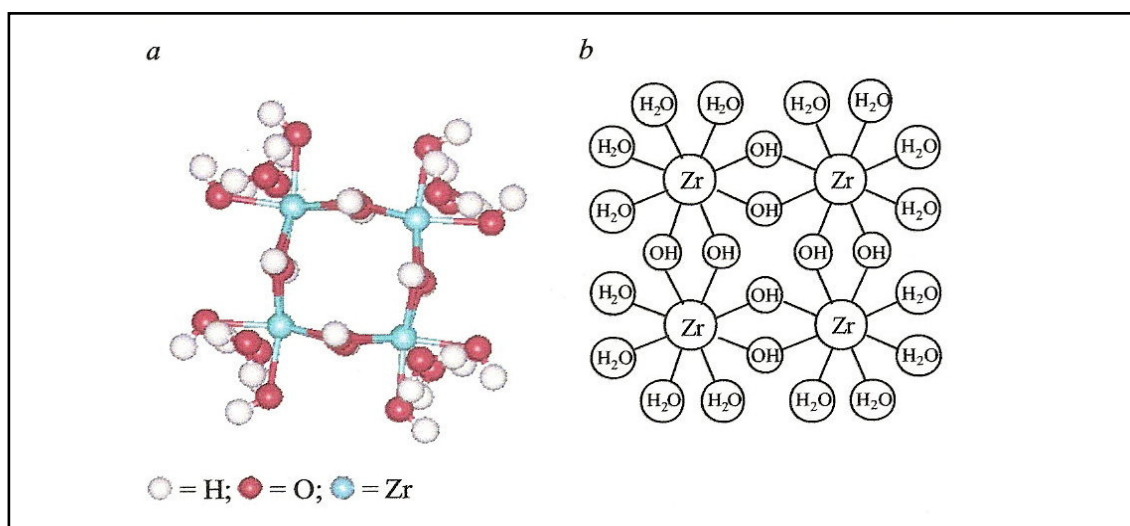
O cloreto de zircônio (IV) ou tetracloreto de zircônio,  $ZrCl_4$ , é uma das matérias primas utilizadas na produção de muitos compostos inorgânicos e orgânicos de zircônio, como também na produção de zircônio metálico. Pode ser obtido pela cloração em altas temperaturas de uma mistura de zirconita ( $ZrSiO_4$ ) ou zircônia ( $ZrO_2$ ) com carbono ou carbetos de zircônio ou pelo aquecimento de uma mistura de hidróxido de zircônio e carbono com gás cloro [26, 43].

O tetracloreto de zircônio é um pó branco que se cristaliza no sistema monoclinico, apresenta densidade de 2,80 g/cm<sup>3</sup>, sua energia livre de formação  $\Delta G_f^0 = -212,7$  kcal/mol. Ele se sublima a 331°C e funde-se a 437°C sob pressão de 18,7 atm. É muito higroscópico e muito solúvel em água, sendo completamente hidrolisado em soluções aquosas e também sob ação da umidade do ar, com a formação de oxicloreto de zircônio,  $ZrOCl_2$ ; este composto pode ser preparado pela dissolução do tetracloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ ), ou zirconato de sódio ( $Na_2ZrO_4$ ), em uma solução de ácido

clorídrico, seguido por evaporação para obtenção dos cristais de oxiclreto de zircônio octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) [43].

O oxiclreto de zircônio octahidratado,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  é um sólido branco sedoso; os cristais formam prismas tetragonais consistindo de tetrâmeros com clivagem bem definida, eflorescente, índice de refração de 1,552 e densidade  $1,91 \text{ g/cm}^3$ . O sal octahidratado perde seis moléculas de água a  $150^\circ\text{C}$  para formar  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , torna-se anidro a  $210^\circ\text{C}$  e decompõe-se a  $400^\circ\text{C}$ . [26, 43].

A química das soluções de cloreto de zircônio tem sido extensivamente estudada e a estrutura das espécies tetrâmeras cíclicas são bem conhecidas [40, 44-46]. Em seus estudos Singhal et. Al., [37], demonstraram que espécies octâmeras estáveis,  $\text{Zr}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{24}\text{Cl}_{12}$ , coexistem em equilíbrio com espécies tetrâmeras,  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{Cl}_6^{2+}$ , de tal forma que, para soluções com concentração de zircônio de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e acidez maior que  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ , as espécies tetrâmeras são dominantes; e em condições em que a acidez é menor que  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , as espécies octâmeras tornam-se predominantes [37]. A estrutura das espécies tetrâmeras é que de quatro átomos de zircônio nos cantos de cada quadrado são unidas por duas pontes de hidroxilas ao longo de cada borda,  $(\text{OH}^a)$ . Quatro moléculas de água ou ligantes hidroxilas  $(\text{OH}^b)$ , ao redor de cada átomo de zircônio completa o número de coordenação para oito, para dar uma fórmula de  $[\text{Zr}_4(\text{OH}^b)_8(\text{OH}^a)_h(\text{H}_2\text{O})_{16-h}]^{(8-h)+}$  [40]. Esta estrutura está ilustrada na **Figura 2.1**.



**Figura 2.1** Ilustração do cátion tetrâmico cíclico, a) usando o modelo bola e vareta (com  $h = 8$ ), e b) modelo esquemático (com  $h = 0$ ). [40].

As espécies tetrâmeras são dominantes em soluções concentradas de cloreto até pH abaixo de 1,5, coexistindo com espécies minoritárias tal como as triméricas,  $[\text{Zr}(\text{OH})_4]^{8+}$  e  $[\text{Zr}(\text{OH})_5]^{7+}$ .

#### 2.4.2. Hidróxidos

De uma maneira em geral, existem dois caminhos clássicos para obtenção de hidróxidos de zircônio: Adição de hidróxidos solúveis a soluções de sais de zircônio (reação homogênea) e reação de hidróxidos solúveis com sais sólidos de zircônio (reação heterogênea) [47].

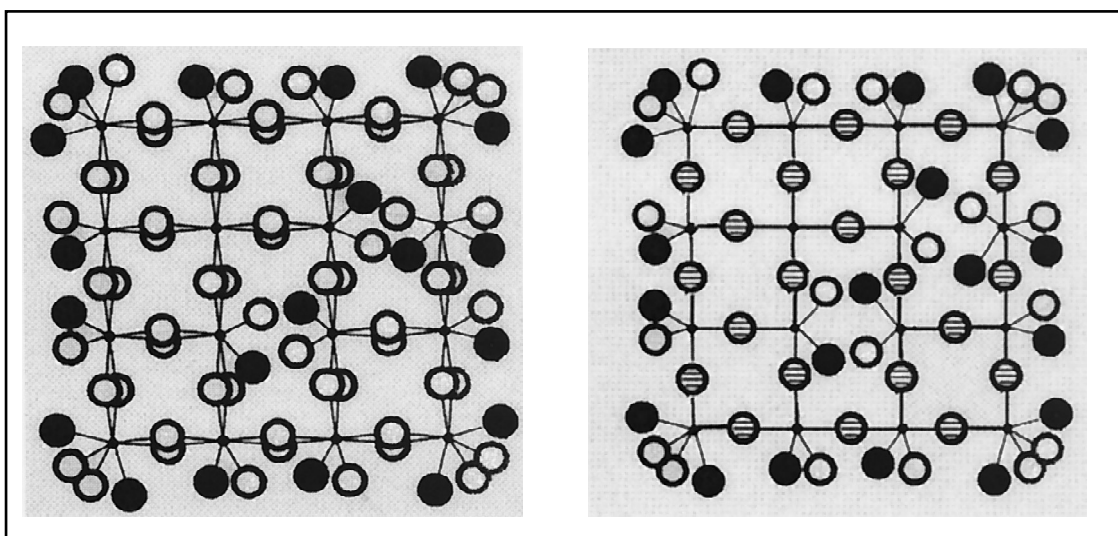
Os hidróxidos formados dão um precipitado branco, gelatinoso e amorfo, com densidade de  $3,25 \text{ g/cm}^3$ . Eles decompõem-se para óxido ao redor de  $500^\circ\text{C}$ , é muito pouco solúvel em água, cerca de  $200 \text{ mg/L}$  a  $20^\circ\text{C}$ , mas solúvel em ácidos minerais diluídos [43]. A precipitação é inibida na presença de tartarato ou citrato devido a formação de íons complexos solúveis [28].

A neutralização de soluções de sais de zircônio 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 [48]. Em estudos anteriores, até a década de sessenta, para o cálculo dos valores do produto de solubilidade do hidróxido de zircônio proposto na literatura por diversos autores, supunha-se que eles assumiram que o íon  $\text{Zr}^{4+}$  era a única espécie a considerar em seus cálculos. OKA, em 1938 propôs  $\log K_{ps} = -48,2$ ; KORENMAM, em 1955, calculou o  $\log K_{ps} = -51,1$ , STARIK em 1957, através de medidas radiométricas determinou a baixa solubilidade do hidróxido de zircônio  $\approx 10^{-11} \text{ M}$  em pH 4,2, obtendo o  $\log K_{ps} = -53,96$ , e LATIMER, estimando os dados do produto de solubilidade de dados calorimétricos e valores estimados de entropia de íons e sólidos encontrou um valor consideravelmente menor que os obtidos pelos outros autores,  $\log K_{ps} = -57,2$  [49]. Atualmente, o produto de solubilidade é calculado por algum tipo de programa que leva em conta as interações das constantes de estabilidade total dos hidróxidos complexos solúveis, faixa de concentração de zircônio na solução, força iônica e pH. VEYLAND, et al. [50], utilizando o método de interação iônica específica encontraram um valor do  $\log K_{ps}$  igual a  $-55,26 \pm 0,08$ . SAZAKI [51] utilizando o modelo Flory para determinar os valores de solubilidade das espécies mononucleares e usando a teoria da interação específica do íon (SIT) para

correções da força iônica determinou o produto de solubilidade do hidróxido de zircônio amorfo igual a um valor para o  $\log K_{ps} = -56.94$ .

Não há forma estável e definida do hidróxido de zircônio que corresponda à fórmula  $Zr(OH)_4$ . Algumas das composições sugeridas são:  $Zr(OH)_4$ ,  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ,  $Zr(OH)_2 \cdot xH_2O$  e  $Zr(OH)_4 \cdot xH_2O$  [32].

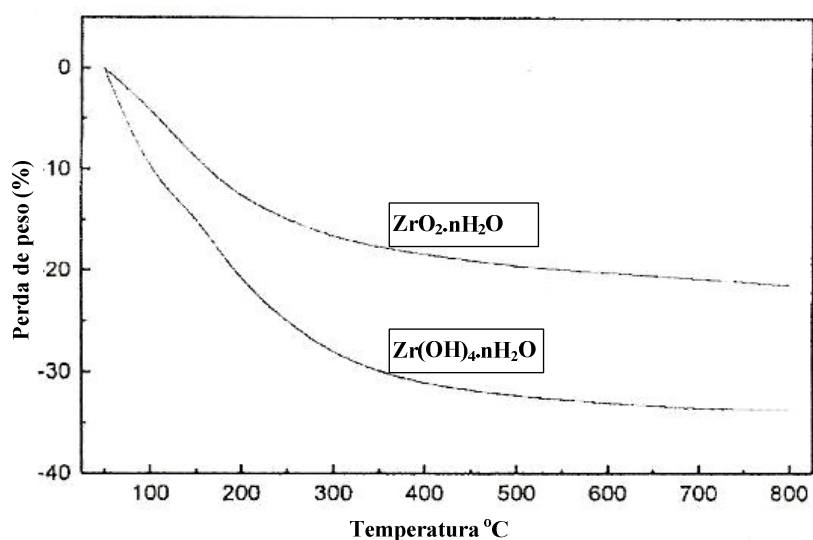
HUANG, TANG E ZHANG [52], estudaram a diferença entre  $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$  e  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , e encontraram diferenças na formação da estrutura e solubilidade em ácido nítrico desses dois produtos. Os processos de preparação dos precipitados são descritos nas referências 52 e 53 para o hidróxido de zircônio ( $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ ) e nas referências 54, 55 e 56 para o óxido de zircônio hidratado ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ). Os dois tipos de precipitados obtidos foram secos a  $60^\circ C$  durante 24 h e depois dissolvidos em ácido nítrico em uma temperatura de  $90^\circ C$  e foi verificado que o hidróxido de zircônio era solubilizado rapidamente enquanto a zircônia hidratada não era solubilizada. A diferença entre a estrutura cristalina do hidróxido de zircônio e da zircônia hidratada está relacionada à ligação dos átomos de zircônio na unidade tetrâmera, onde o hidróxido de zircônio é ligado por um par de pontes de hidróxila enquanto que a zircônia hidratada é ligada aos átomos de oxigênio por ligações de óxidos como pode ser visto na **Figura 2.2** [52].



**Figura 2.2** Estrutura do  $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ : (●) Zr, (○)  $OH^-$ , (●)  $H_2O$  e estrutura do  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ : (●) Zr, (⊗)  $ZrO_2$ , (○)  $OH^-$ , (●)  $H_2O$ . [52].

A **Figura 2.2** mostra que a estrutura do hidróxido de zircônio é razoavelmente bem definida, baseada em uma unidade tetrâmera de  $Zr^{4+}$  ( $[Zr_4(\mu-OH)_8(OH)_8].xH_2O$ ), onde os átomos de zircônio estão posicionados em um quadrado distorcido e cada um está ligado por um par de pontes de hidroxilas e a estrutura esquemática da zircônia hidratada também mostrada na **Figura 2.2** é similar ao modelo da estrutura do hidróxido de zircônio, exceto pelo fato de que os átomos de zircônio estão agrupados na estrutura e são ligados por átomos de oxigênio e não por um par de pontes de hidroxilas ligados aos átomos de zircônio.

A estrutura do hidróxido de zircônio forma uma unidade tetrâmera que tem dezesseis átomos de zircônio, 20 grupos sem ligações por pontes de  $OH^-$ , 44 grupos ligados por pontes de  $OH^-$  e coordenados por 20 moléculas de água. Assim, a perda de peso causada pela extração de água com o aumento da temperatura é de quase 32,19%, como mostrado na **Figura 2.3** [52]. Com o mesmo procedimento da estrutura esquemática da zircônia hidratada que forma uma unidade tetrâmera que tem 16 átomos de zircônio, 20 grupos sem pontes de  $OH^-$ , 22 grupos com pontes de  $OH^-$  e coordenados por 20 moléculas de água com uma perda de massa de 21,5% como pode ser visto também na **Figura 2.3**. A diferença (cerca de 10,69%) na perda de massa em função da temperatura entre o hidróxido de zircônio e a zircônia hidratada pode ser atribuída às diferentes ligações entre os átomos de zircônio; isto é, grupos de pontes de  $OH^-$  no hidróxido de zircônio são substituídas por ligações de oxigênio.



**Figura 2.3** Curvas de perda de massa em função da temperatura para os dois precipitados [52].

### 2.4.3 Óxido de zircônio

O dióxido de zircônio também denominado zircônia, quando puro, é um composto de cor branca, cristalino, altamente refratário com uma densidade de 5,68 g/cm<sup>3</sup>, dureza na escala Mohs de 6,5, índice de refração de 2,13, ponto de fusão de 2760°C e ponto de ebulição em cerca de 4300°C [43, 57]. Ocorre na natureza na forma do mineral badeleíta com uma concentração de ZrO<sub>2</sub> entre 95 a 99% [58]. O dióxido de zircônio é produzido pela calcinação do hidróxido de zircônio ou por aquecimento em altas temperaturas de seus sais. A atividade química do dióxido de zircônio, depende da temperatura de calcinação. Quando o hidróxido de zircônio é calcinado em temperaturas moderadas, é produzido um dióxido de zircônio, insolúvel em ácidos diluídos, mas solúvel em ácido sulfúrico concentrado durante um tempo prolongado de ebulição. Quando o dióxido de zircônio é obtido por aquecimento em temperaturas acima de 1000°C, ele é praticamente insolúvel até em ácido sulfúrico sob ebulição, mas é lentamente dissolvido por ácido fluorídrico concentrado e facilmente solubilizado por fusão com piro sulfato, bases alcalinas, peróxido de sódio, ou bifluoreto de potássio. Os sais e hidróxidos de zircônio são convertidos a dióxido de zircônio por temperaturas na faixa de 1000-1200°C [26, 31]. Em água pura a solubilidade da zircônia revela-se ser muito baixa cerca de 10<sup>-10</sup> a 10<sup>-8</sup> mol/L [59] e o seu produto de solubilidade obtido em regiões de baixo pH é dado por  $\log K_{ps} = -62,46 \pm 0,10$  [60].

SRINIVASAN, et al. [61] estudaram a precipitação de óxidos hidratados de zircônio para obtenção de zircônia, e observaram que o tempo de precipitação e o pH são fatores determinantes na formação da estrutura cristalina da zircônia obtida após a calcinação do hidróxido a 500°C. A dependência da estrutura do cristal foi observada apenas no intervalo de pH de 7-11. Em uma precipitação rápida nesta faixa de pH é produzida predominantemente zircônia monoclinica, ao passo que em uma precipitação lenta (8 h) forma-se a zircônia tetragonal. Em pH de aproximadamente 13, apenas a fase tetragonal é formada, tanto em precipitação rápida ou lenta do óxido hidratado. Os fatores que determinam a fase do cristal são, portanto, transmitidas por um mecanismo de precipitação que depende do pH, e conseqüentemente da concentração do grupo hidroxila, que é o fator dominante. Em outro experimento realizado por Devis [62] para se verificar o efeito do pH na formação da fase cristalina da zircônia após a calcinação

do hidróxido hidratado, verificou-se que o pH da solução é que determina a estrutura cristalina da zircônia calcinada e que a atmosfera de calcinação, o histórico de temperatura durante a calcinação e a presença da base parecem não desempenhar um papel preponderante na determinação da composição das fases da zircônia.

O dióxido de zircônio de alta pureza,  $ZrO_2$ , apresenta polimorfismo exibindo três diferentes modificações na pressão atmosférica. A fase monoclinica (m- $ZrO_2$ ) é termodinamicamente estável até cerca de  $1170^\circ C$ , quando se transforma martensiticamente na forma tetragonal (t- $ZrO_2$ ), que é estável até  $2370^\circ C$ ; esta, por sua vez assume a fase cúbica a partir desta temperatura até o ponto de fusão a  $2680^\circ C$  [63, 64]. Na **Tabela 2.4** são apresentados os dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia.

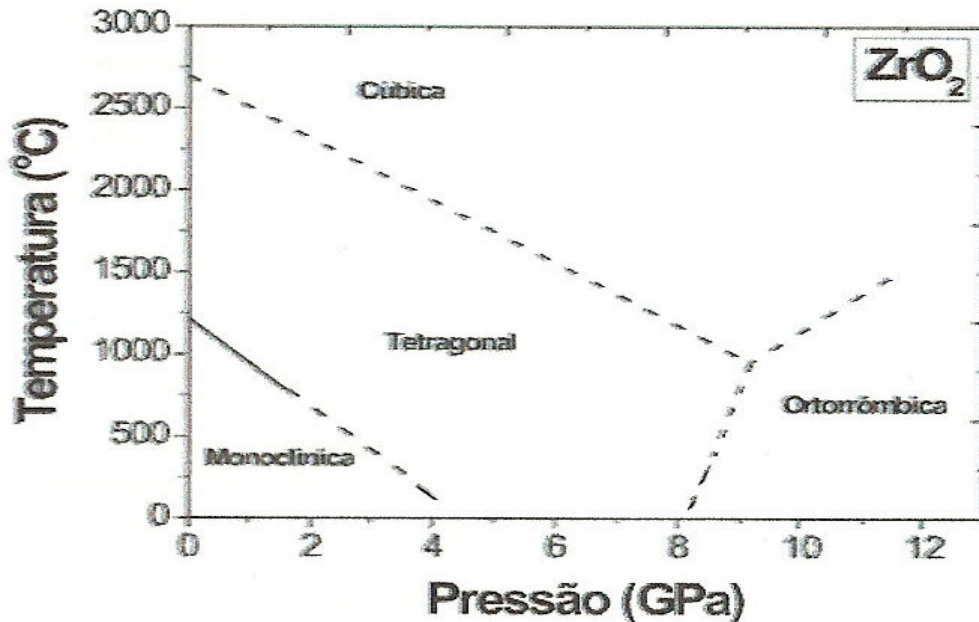
**Tabela 2.4** Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia [32, 63].

Estrutura	Grupo espacial	Parâmetros de rede		Densidade
Monoclinica	$P2_1/c$	$a = 5,156$		
		$a = 5,191$		5,83
		$\beta = 98,9^\circ$		
Tetragonal	$P4_2/nmc$	Face centrada	Corpo centrado	
		$a = 5,04$	$a = 3,64$	6,10
		$c = 5,177$	$c = 5,27$	
Cúbica	$Fm\bar{3}m$	$a = 5,124$		6,09

Durante o processo de resfriamento ocorre, a transformação tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica, associada com uma expansão volume de aproximadamente 3 a 4%. Tensões geradas pela expansão originam rachaduras na cerâmica de zircônia pura que, depois de sinterizadas na faixa  $1500-1700^\circ C$ , quebram em pedaços, à temperatura ambiente [65]. Em altas temperaturas a incorporação de certos óxidos, que são denominados dopantes ou estabilizantes na estrutura cristalina do óxido de zircônio, possibilita a estabilização das fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente [63]. A



zircônia também pode ser encontrada na fase ortorrômbica, pelo emprego de altas pressões, altas temperaturas e tempos de sinterização curtos (HPHT), conforme pode ser observado no gráfico da **Figura 2.4** [66].



**Figura 2.4** Diagrama P-T de fases hipotético da zircônia [66].

Os principais tipos de cerâmicas de zircônia são: zircônia tetragonal policristalina (TZP), zircônia totalmente estabilizada (FSZ, geralmente fase cúbica), zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), que pode conter duas ou três fases polimórficas e a zircônia dispersa em matriz cerâmica. Os principais aditivos estabilizadores utilizados na zircônia são  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  e  $CaO$ , mas outros também podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto com outros aditivos, como  $CeO_2$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$  etc. . A estabilização das fases a altas temperaturas pode ser explicada pelas acentuadas vacâncias de oxigênio, tensão, energia de superfície e tamanho das partículas cristalinas. Devido a estas mudanças de fase a zircônia em seu estado puro é conhecida como zircônia não estabilizada. A zircônia não estabilizada para ser usada em aplicações de cerâmicas avançadas, necessita de alta pureza, cuja composição típica é 99% de  $ZrO_2$ , 0.05%  $SiO_2$ , 0.15%  $TiO_2$ , 0.01%  $Fe_2O_3$  e 0.02%  $SO_3$  [17, 67].

#### 2.4.4 Nitrato de zircônio

Os nitratos de zircônio são obtidos pela dissolução dos óxidos hidratados de zircônio em ácido nítrico. Dependendo da concentração de  $\text{HNO}_3$  utilizado na dissolução, as soluções nítricas podem ser cristalizadas na forma de nitrato de zircônio normal  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ou nitrato de zirconila  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e nitrato de di-zirconila  $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [24]. O sal  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  pode ser preparado pela reação do  $\text{ZrCl}_4$  com uma quantidade de anidrido nítrico (pentóxido de nitrogênio) em excesso, seguido pela sublimação de tetranitrato de zircônio durante o aquecimento da mistura sob reação a vácuo [68].

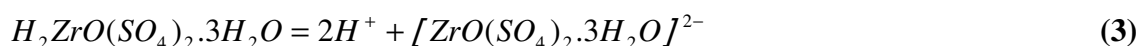
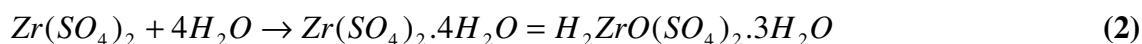
A formação do nitrato de zircônio em soluções aquosas é muito complexa, por causa da falta de conhecimento a respeito do tipo de nitrato de zircônio presente na solução. Este comportamento está associado com o fato de que estes complexos são altamente propensos à hidrólise dando origem aos íons zirconila.

O nitrato de zircônio ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é a forma estável em solução aquosa, mas evaporado até a secura, o sal tende a se decompor com a formação de um resíduo parcialmente insolúvel em água [69].

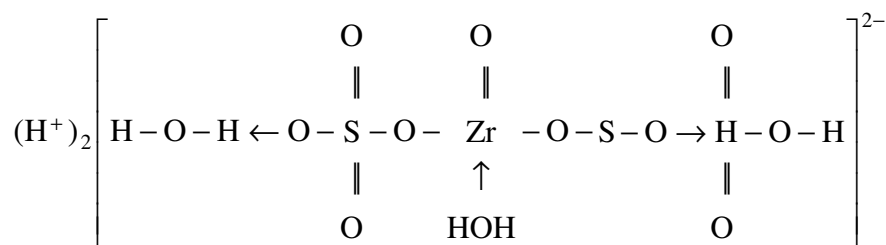
Na maioria dos trabalhos de separação pela técnica de extração por solvente do par Zr/Hf no sistema TBP-querosene- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , os dois compostos de zircônio que geralmente são considerados, em meio nítrico, são: o nitrato de zircônio pentahidratado,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , presente em soluções concentradas de ácido nítrico e, em soluções mais diluídas, o nitrato de zircônio ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Em soluções nas quais a concentração de  $\text{HNO}_3$  é baixa formam-se polímeros e complexos com predominância do grupo OH. Já, em soluções com concentração de  $\text{HNO}_3$  mais elevada, os grupos hidroxilas são deslocados pelos grupos nitratos. Em soluções com uma concentração de íon  $\text{NO}_3^-$  de aproximadamente  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , a maioria do zircônio está sob a forma de tetranitro complexos de zircônio, embora existam outras formas em equilíbrio [70].

### 2.4.5 Sulfato de zircônio

Fórmula:  $Zr(SO_4)_2$ ; PM: 283,34; forma estável tetraidratado,  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . O sulfato anidro é um sólido microcristalino, higroscópico, densidade de  $3,22 \text{ g/cm}^3$ , decompõe-se a  $410^\circ\text{C}$ , solúvel em  $H_2O$ . A forma tetraidratada, é um sólido branco cristalino; forma cristais ortorrômbicos, perde 3 moléculas de água entre  $100$  e  $150^\circ\text{C}$  e torna-se anidro a  $380^\circ\text{C}$ ; solúvel em água [42]. O sulfato de zircônio anidro  $Zr(SO_4)_2$ , é formado quando  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  é aquecido com ácido sulfúrico concentrado. Sua dissolução em água é acompanhada por hidrólise e formação de complexos, mas a ligação entre o zircônio e o radical sulfato permanece covalente assim os íons hidrogênio ao invés dos íons sulfatos que se separam da molécula. Estes efeitos podem ser representados pelas seguintes equações:



O sulfato tetraidratado é portanto, mais propriamente denominado de ácido dissulfato zircônico tri hidratado e sua fórmula estrutural, pode ser deduzida de suas propriedades químicas, podendo ser representada pela **Figura 2.5** [69]:



**Figura 2.5** Fórmula estrutural do sulfato de zircônio tetraidratado.

Ele também, pode ser preparado pelo tratamento do cloreto de zircônio com ácido sulfúrico concentrado de acordo com a seguinte reação:



Após a cristalização forma-se sulfato de zircônio tetraidratado [43].

Quando uma solução fracamente ácida contendo sulfato de zircônio é aquecida, ela se hidrolisa com formação de sulfatos de zircônio solúveis, moderadamente básicos, cuja composição pode ser expressa pela fórmula geral  $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . A razão molar nos sulfatos básicos é  $\text{Zr}/\text{SO}_3 > 1$ . [26].

Os sulfatos de zircônio podem ser classificados como aniônicos, neutros, ou básicos. Os compostos neutros tem uma relação  $\text{Zr}:\text{SO}_4$  de exatamente 1:2, enquanto que os sais básicos são deficientes em  $\text{SO}_4^{2-}$ , incluindo no balanço a presença do grupo  $\text{OH}^-$ . Os complexos aniônicos contêm mais de dois sulfatos por átomo de zircônio [71].

Apesar da aparente simplicidade da composição do sulfato neutro de zircônio, existe atualmente uma série de sulfatos de zircônio hidratados  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0, 1, 4, 5$  e  $7$ ). Além disso, existem formas polimórficas para  $n = 0, 1$  e  $5$ . Existe uma forma estável polimorfa anidra ( $\alpha\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2$ ) e outras duas formas monohidratadas ( $\alpha$  e  $\gamma\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), apresentando número de coordenação 7. O sulfato de zircônio tetra hidratado,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , apresenta um número de coordenação 8 em que forma um antiprisma quadrado ao redor do metal. Pelo contraste com as séries mais hidratadas  $\alpha$ - e  $\beta\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que contêm dímeros discretos de composição  $\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  todos apresentando número de coordenação-8. Estes compostos diméricos podem ser descritos com mais precisão pela fórmula  $\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 5$  (pentahidratado) ou  $7$  (heptahidratado) [71].

Os principais compostos de sais de sulfato básico de zircônio relatados são:  $\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ;  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)$  e  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nestes a metade, ou menos do grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  foi substituída por  $\text{OH}^-$  e a relação  $\text{Zr}:\text{SO}_4$  é ainda  $\leq 1$ . [71].

Tem-se previamente mostrado que os mais conhecidos sulfatos básicos e neutros pertencem a uma série de polímeros que surgem a partir da polimerização hidrolítica das espécies menores solúveis. As regras a seguir surgem a partir dessas considerações e das conhecidas estruturas desses sulfatos [71]:

1. Os íons sulfatos preferem formar pontes lado a lado dos átomos de zircônio sob condições onde se formam estruturas de sulfatos básicos e neutros. As pontes que compõe essa estrutura podem ser bidentadas, tridentadas e quadridentadas.
2. Em altas acidez e altas concentrações de íons sulfatos, o íon sulfato pode participar na quelação bidentada.
3. Os números de coordenação preferidos na fase sólida são 7 e 8.

4. Íons sulfato monodentados que não formam ligações por pontes, representam situações instáveis e levam a favorecer a polimerização por via de pontes ou substituição por um grupo hidroxila.
5. Grupos hidroxilas que não formam ligações por pontes, também representam uma condição instável, deste modo o grupo hidroxila pode ser substituído por água ou sulfato ou pode participar em outras ligações com outros fragmentos contendo hidroxilas.
6. Dois grupos hidroxila substituem um grupo sulfato seguido por ligação.
7. Oxolação ocorre entre as cadeias olatadas ou por ramificações divididas sem moléculas de água para produzir um oxigênio coordenado por quatro átomos de zircônio.

## 2.5 Minerais

Uma considerável parte do zircônio na crosta terrestre está dispersa em uma grande variedade de minerais, mas com um teor de  $ZrO_2$  abaixo de 4%. Pode-se considerar um total de 27 minerais de zircônio, divididos em várias classes, contendo de 4 a 99% de  $ZrO_2$ . Estes minerais de zircônio são oxi-compostos e endógenos exceto a zirfesita ( $mZrO_2.nF_2O_3.pSiO_2.qH_2O$ ) que é um membro das alofanas. Eles estão incluídos em dois grupos, óxidos que é constituído de 7 minerais e os silicatos formados por 20 minerais. Os silicatos de zircônio ocorrem apenas em rochas alcalinas, principalmente em sienitos nefelínicos. A única exceção é o zircão, o qual é comum em quase todas as rochas primárias. Por outro lado, os óxidos de zircônio estão associados aos carbonatitos provenientes da reação de rochas primárias alcalinas ultrabásicas com soluções de carbonato em um meio deficiente em sílica [27].

Dois minerais de zircônio são de importância econômica, a badeleíta e a zirconita que é o mais abundante e o mais explorado comercialmente [17, 20].

### 2.5.1 Zirconita ou zircão – ( $ZrSiO_4$ )

O principal minério de zircônio é a zirconita, que também é conhecida como zircão. Trata-se de um silicato de zircônio de fórmula  $ZrSiO_4$ , cuja apresentação pode variar nas seguintes cores: marrom, verde, azul, vermelho, amarelo e incolor. Em

termos teóricos, a zirconita é formada de 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ . Em variedades cristalinas o conteúdo de impurezas de elementos é baixo enquanto que em espécimes metamíticas (amorfos) há um substancial desvio da composição teórica, havendo um notável decréscimo no teor de zircônio e silício, enquanto que um aumento é notado no conteúdo de água, e impurezas ( Hf, Fe, Ca, Sr, lantanídeos, Y, Sc, Th, U, Al, Be, Nb, Ta e P ) [58].

### 2.5.1.1 Ocorrências

A zirconita ocorre naturalmente como um mineral acessório em formações ígneas como pegmatitos graníticos e sienitos, e também em ambientes metamórficos como xistos e gnaisses. A zirconita raramente é encontrada em rochas em concentrações que possa ser economicamente beneficiado, embora processos de intemperismo, erosão e ação da gravidade, têm levado à formação de grandes depósitos secundários de areia de zircão em rios e aluviões de praia em concentrações acentuadas. A zirconita desses depósitos está usualmente associada com outros minerais pesados como ilmenita, rutilo, monazita, granadas, estauroлита e cianita. O zircão também pode estar associado a depósitos que contém estanho e cobre [17, 58]. A zirconita é resistente a processos metamórficos e tectônicos, mas sua estrutura interna sofre um processo de alteração denominado metamitização, resultante da substituição do Zr por U e Th. Esse processo provoca um intenso dano estrutural, resultado da colisão entre os átomos da rede cristalina do mineral, ficando gravados os eventos pelos quais a rocha hospedeira passou [72–74]. O mineral natural frequentemente contém traços de radionuclídeos  $^{238}U$ ,  $^{235}U$  e, juntamente com  $^{232}Th$ , e os produtos de decaimento radiogênicos  $^{207}Pb$  e  $^{206}Pb$ . A presença desses radionuclídeos naturais permite a esses zircões naturais serem utilizados em geocronologia para datação das idades das rochas, fósseis, sedimentos além dos diferentes eventos da história da Terra. O método de datação baseia-se em diagramas obtidos das razões isotópicas  $^{207}Pb/^{235}U$  e  $^{206}Pb/^{238}U$  [74]. O uso de zircão para fins de geocronologia é uma evidência clara de sua durabilidade mecânica e química ao longo do tempo geológico, por isso são realizados vários estudos sobre a utilização de cerâmicas de zircônio no encapsulamento e imobilização e estabilização dos resíduos radioativos sólidos que são destinados para repositórios geológicos [74-78].

### 2.5.1.2 Propriedades

A zirconita é considerada um mineral pesado, abundante, resistente, possui alto ponto de fusão elevada dureza na escala de Mohs, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa compressibilidade, boa resistência ao choque térmico e capacidade de incorporar e reter uma grande variedade de impurezas, particularmente actinídeos e os elementos das terras raras [79]. O mineral é muito refratário; sua energia livre de formação é de  $\Delta G_{298 K, 1 bar}^0 = -459,02 \pm 1,04 \text{ kcal/mol}$  [7]. Cristaliza-se no sistema tetragonal; classe bipiramidal-ditetragonal [1, 79 e 80]. A estrutura do zircão compreende um arranjo de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e dodecaedros de  $\text{ZrO}_8$ , onde cada átomo de silício é cercado por um grupo tetraedro de quatro átomos de oxigênio em uma distância de 1,61 Å, enquanto que cada átomo de zircônio está situado sobre uma ligação mais curta sobre quatro átomos de oxigênio a 2,15 Å e outra maior com quatro átomos de oxigênio a uma distância de 2,29 Å, como pode ser visto na **Figura 2.6** [79, 81-84].

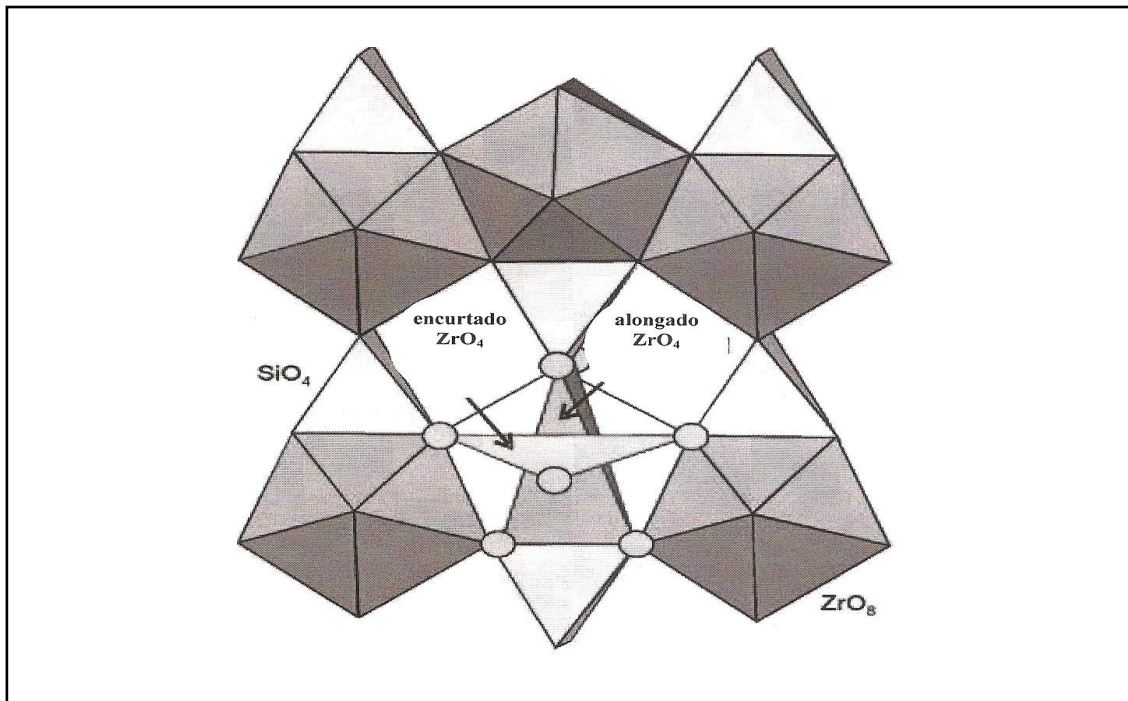
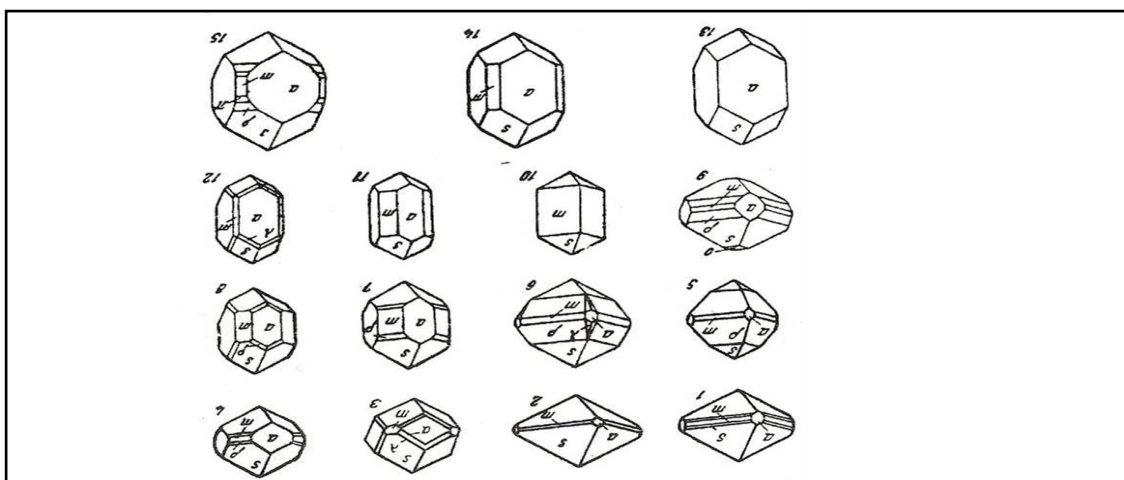


Figura 2.6 Estrutura projetada do zircão em [100]. Os poliedros mais claros são os de  $\text{SiO}_4$ , e os mais escuro são os poliedros de  $\text{ZrO}_8$ . Um poliedro de  $\text{ZrO}_8$  é desenhado para mostrar a sub-estrutura de dois tetraedros  $\text{ZrO}_4$  distorcidos [79].

O zircão apresenta-se sob variadas formas cristalinas, dependendo das condições de formação durante a cristalização, como podem ser vistas na **Figura 2.7** [58, 85].



**Figura 2.7** Estrutura e formas cristalinas do zircão [57].

A **Tabela 2.5** resume as principais propriedades físicas do zircão na forma cristalina e metamítica (amorfa).

**Tabela 2.5** Comparação das propriedades das variedades de zirconita cristalina e metamítica [57, 79, 80]

Propriedades	Zircão Cristalino	Zircão Amorfo
Clivagem	Indistinta em duas direções	Ausente
Fratura	Irregular, subconchoidal	Conchoidal
Dureza (Mohs)	6,5 – 7,5	5
Cor	Castanho, amarelo, verde, preto acastanhado e incolor	Algumas cores em matiz escuro
Brilho	Vítreo a adamantino	Vítreo, Resinoso
Densidade específica	4,7, raramente 5,1	3,6- 4
Ponto de fusão	2200 °C	....
Traço	Branco	....
Fusibilidade	Infusível	...
Índice de Refração	1,967–2,015 <sup>[57]</sup>	1,816-1,901 <sup>[57]</sup>
Outras características	Fluorescente, às vezes radioativo	Geralmente radioativo



### 2.5.1.3 Reservas e Produção Mundial

Os depósitos minerais de zircônio encontram-se distribuídos em quase todos os continentes, destacando-se as reservas localizadas na Austrália, África do Sul, Ucrânia, Índia e EUA, as quais somadas, representam mais de 86 % das reservas medidas do planeta, como pode ser observado pela **Tabela 2.6** [2].

Tradicionalmente a zirconita tem sido produzida como um coproduto ou subproduto da mineração e processamento de areias de minerais pesados de titânio (ilmenita e rutilo) ou de estanho (cassiterita). A produção mundial estimada de zirconita beneficiada, excluindo os EUA, atingiu em 2010 a cifra de  $1,19 \cdot 10^6$  toneladas, comparado com  $1,16 \cdot 10^6$  t em 2009, tendo havido um pequeno aumento na produção de quase 2% [2].

Os maiores produtores mundiais de concentrado de zirconita em 2010, apresentados na **Tabela 2.6** foram: Austrália (481.000 t), África do Sul (390.000 t), China (140.000 t), e Indonésia (60.000 t). A mina Kovdorsky (GOK) em Kovdor região da Federação Russa é a única do mundo a produzir concentrado de badeleíta, a partir beneficiamento da apatita e magnetita com um grau de pureza em  $ZrO_2 + HfO_2$ , que varia de 96-99,5% . Foram produzidas 8.850 toneladas no ano de 2010 [2, 87].

**Tabela 2.6** Reservas e produção mundial de zirconita

Países	Produção ( $10^3$ t) <sup>(1)</sup>		Reservas ( $10^6$ t de $ZrO_2$ ) <sup>(b)</sup>	
	2009	2010 <sup>(a)</sup>	2009	2010
Austrália	476,0	481,0	25,0	23,0
África do Sul	392,0	390,0	14,0	14,0
China	130,0	140,0	0,5	0,5
Estados Unidos	W	W	3,4	3,4
Indonésia	63,0	60,0	NA	NA
Ucrânia	35,0	35,0	4,0	4,0
Índia	30,0	30,0	3,4	3,4
Brasil	18,0	18,0	2,2	2,2
Outros países	19,0	30,0	3,5	5,0
Total	1164,0	1185,0	56,0	55,5

Fonte: *Mineral Commodity Summaries* 2011 (USGS): (1) Concentrado de zirconita; (a) produção estimada; (b) reserva base. (NA) dados não avaliados (W) dados não disponíveis.

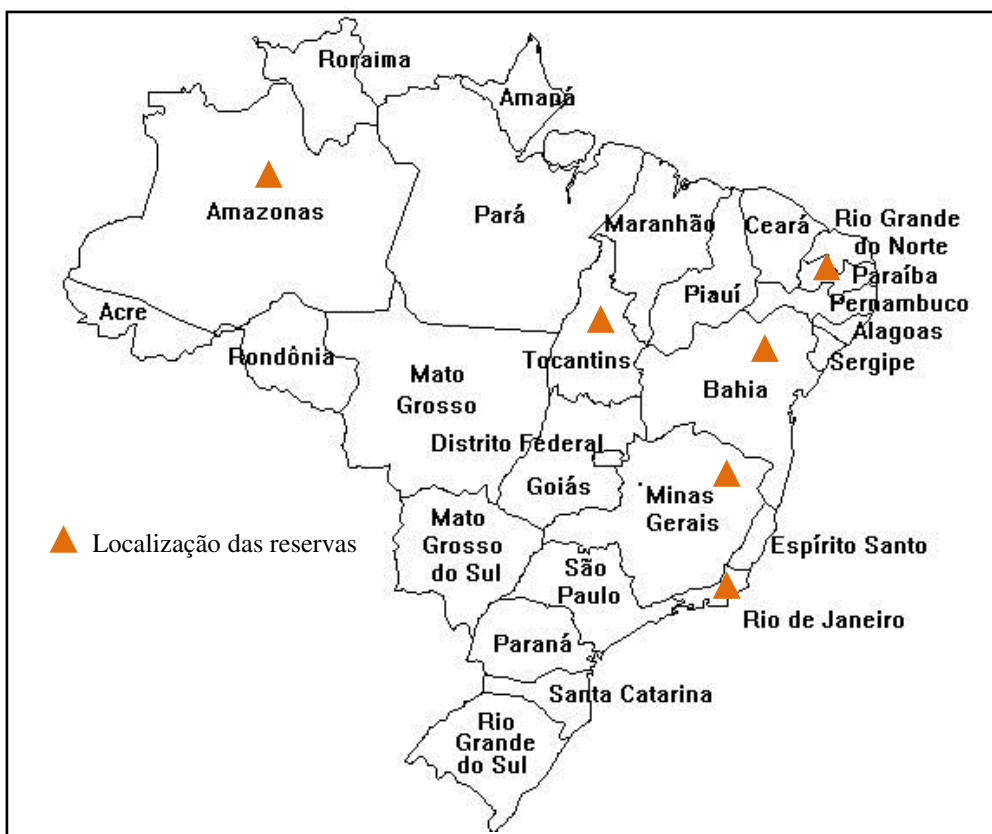
#### 2.5.1.4 Reservas, Produção e consumo no Brasil

No Brasil, os depósitos de minerais pesados estão associados a planícies costeiras formadas durante as fases de avanço e recuo do mar, que correspondem aos depósitos aluvionares marinhos, situados na zona litoral dos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Paraíba e Bahia. As “areias pesadas” do litoral brasileiro são uma associação mineralógica de ilmenita (42 a 95%), zirconita (3 a 24%), monazita (0,55 a 18,8%), rutilo (0,1 a 4,2%) e outros, onde a ilmenita é sempre o mineral predominante [88].

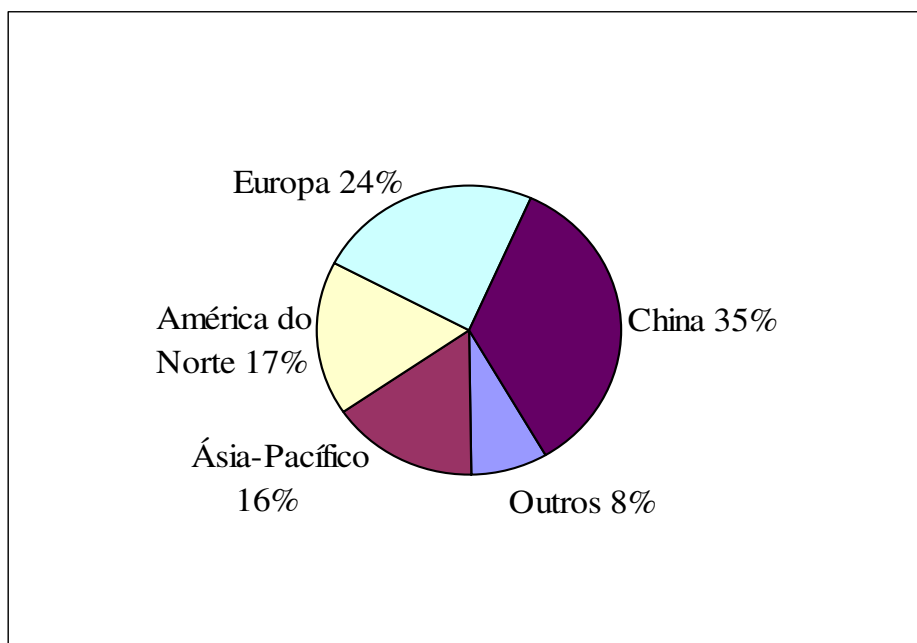
As reservas brasileiras de minério de zircônio referem-se às mineralizações primárias; aluviões mineralizados e areias com minerais pesados. Através dos dados revisados em 2009 as reservas lavráveis de metal contido na badeleíta e zirconita totalizaram  $7,4 \cdot 10^6$  t. Tais reservas encontram-se distribuídas pelos seguintes Estados: Amazonas, Rio de Janeiro, Minas Gerais Paraíba e Tocantins, como pode ser observado na **Figura 2.8**. Dados preliminares da produção de concentrado de zirconita em 2009 atingiram 34.200 t, desse total mais de 90%, foram produzidos pela MILLENNIUM CHEMICALS DO BRASIL S.A., na mina Guajú, município de Mataraca no litoral norte da Paraíba. 97% deste concentrado foi utilizado na fabricação de produtos cerâmicos, pisos e revestimentos. O Estado que mais consumiu concentrado de zirconita, foi São Paulo seguido de Minas Gerais. As principais empresas consumidoras brasileiras são: Endeka Cerâmica Ltda., Trebor Brasil Ltda., Zirconbras Indústria e Comércio Ltda., Moinho Pedra Branca Ltda., Colorobbia Nordeste Produtos para Cerâmica Ltda., Microcina Cerâmica do Brasil Ltda., ESAB S/A Indústria e Comércio, Minérios Leonardi Ltda. e Cinco Emmes Indústria e Comércio Ltda [1, 89].

#### 2.5.1.5 Demanda e preços

O consumo mundial de concentrado de zirconita foi cerca de 1.262 milhões de toneladas em 2008. Sendo a China o principal mercado consumidor, seguido da América do Norte e países do bloco Ásia-Pacífico, como mostra a **Figura 2.9** [90, 91]. Presume-se que a demanda pelo concentrado de zirconita permanecerá elevada, devido ao crescimento econômico de países emergentes como China e Índia. O crescimento total da demanda deve continuar ao redor de 3,8% ao ano, para alcançar em 2011 uma produção acima de 1,5 milhões de toneladas.

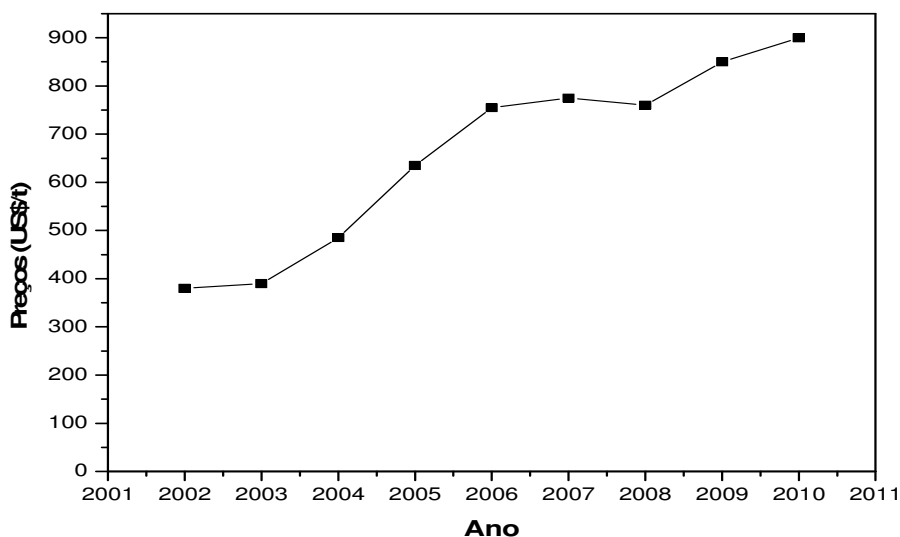


**Figura 2.8** Mapa de localização das principais reservas de zirconita no Brasil.



**Figura 2.9** Demanda mundial de concentrado de zirconita em 2008 [90, 91]

Desde 2002, os preços do concentrado de zirconita têm crescido constantemente (Figura 2.10) impulsionados pela forte demanda provocada principalmente pela expansão da construção civil na China, sendo no momento, o maior consumidor.



**Figura 2.10** Evolução dos preços de concentrado de zirconita [92, 93]

Novas áreas de produção de concentrado de zirconita em Moçambique, Madagascar, Gâmbia, República do Malawi e Austrália são esperadas para entrar em operação em 2007 e 2008, estimulados pela recente escassez e aumento dos preços da areia de zircão. O impacto desses novos projetos de produção de concentrado de zirconita poderá equilibrar o mercado [92, 93].

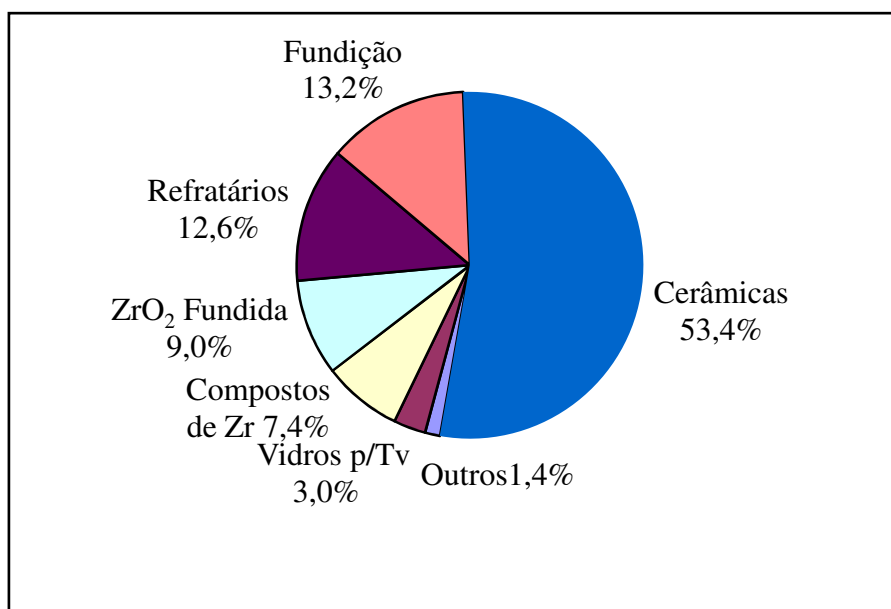
## 2.6 Aplicações

O zircônio exibe uma variedade de aplicações. É consumido, em vários setores industriais, principalmente na forma de zirconita, zircônia, compostos químicos, metal e ligas. Devido às variedades de formas em que este metal é consumido e utilizado, serão relatadas as principais aplicações de cada produto de zircônio utilizado na indústria.

### 2.6.1 Concentrado de Zirconita

Um considerável volume de concentrado de zirconita é usado em abrasivos, fundição, refratários, e para produção de zircônia, compostos químicos de Zr, zircônio metálico e suas ligas.

O consumo de concentrado de zircão tem crescido nos últimos anos; isso se deve principalmente à rápida e contínua expansão do mercado de cerâmicas na China. Mais de 53% da zirconita é consumida na indústria de cerâmica, seguida pelos setores de fundição e refratários como podem ser observado na **Figura 2.11** [19].



**Figura 2.11** Consumo de concentrado de zirconita por segmento de mercado em 2008 [19].

O concentrado de zirconita é usado principalmente nas seguintes áreas industriais [17,19, 20]:

**a) Cerâmicas:** o uso da farinha de zircão ( tamanho da partícula 74  $\mu\text{m}$  ou 44  $\mu\text{m}$ ) e zirconita micronizada (um tamanho de partícula <5,4  $\mu\text{m}$ ) em produtos cerâmicos absorve mais da metade do consumo mundial de zircão. Ele é utilizado como um opacificante, componente dos esmaltes utilizados na fabricação de ladrilhos, azulejos, vasos sanitários e materiais de porcelana.

**b) Fundição:** a areia de zircão é usada na indústria de fundição de metal, por causa de suas boas propriedades refratárias, estabilidade química, baixa dilatação térmica, excelente propriedade ligante, alta condutividade térmica e resistência ao ataque e penetração de metais fundidos. O concentrado de zircão tem encontrado uso particularmente na indústria de fundição do aço, onde as temperaturas de fundição são

mais severas. É usado também como material moldado para revestimento na indústria de fundição.

**c) Refratários:** são materiais designados para manter resistência, estabilidade dimensional e inércia química numa ampla faixa de temperatura, e são usados para aplicações em altas temperaturas, como para o manuseio e recebimento do metal fundido e vidros. O zircão pode ser usado sozinho ou em combinação com outros materiais, podendo ser produzido na forma de artigos manufaturados, tijolos, fibras, válvulas, moldes e etc.

Grande quantidade do concentrado de zirconita consumido em aplicações refratárias é usada na produção de refratários para a indústria do aço e do vidro. A solubilidade do zircônio em silicatos fundidos e sílica é muito pequena, fazendo destes, refratários apropriados para uso na zona quente das fornalhas de vidro. A indústria de vidros refratários manufaturados usando zircão como matéria-prima inclui zirconita sinterizada, zircão-mulita e alumina-zircônia-sílica (AZS). Devido à sua alta resistência à corrosão por compostos alcalinos, o AZS é facilmente usado em contato ou sem contato com o vidro. O AZS é também usado em siderúrgicas na produção de ferro e aços.

O pó do concentrado de zirconita ( tamanho de partícula 74  $\mu\text{m}$  ou 44  $\mu\text{m}$ ) é usado em tintas refratárias para melhorar a resistência a penetração de metais.

O concentrado de zircão é usado para produzir vidros especiais com alto índice de refração e é usado como um aditivo na produção de copos de cristais livre de chumbo e fibras óticas e como a principal matéria prima para a obtenção da zircônia, compostos químicos de zircônio e zircônio metálico.

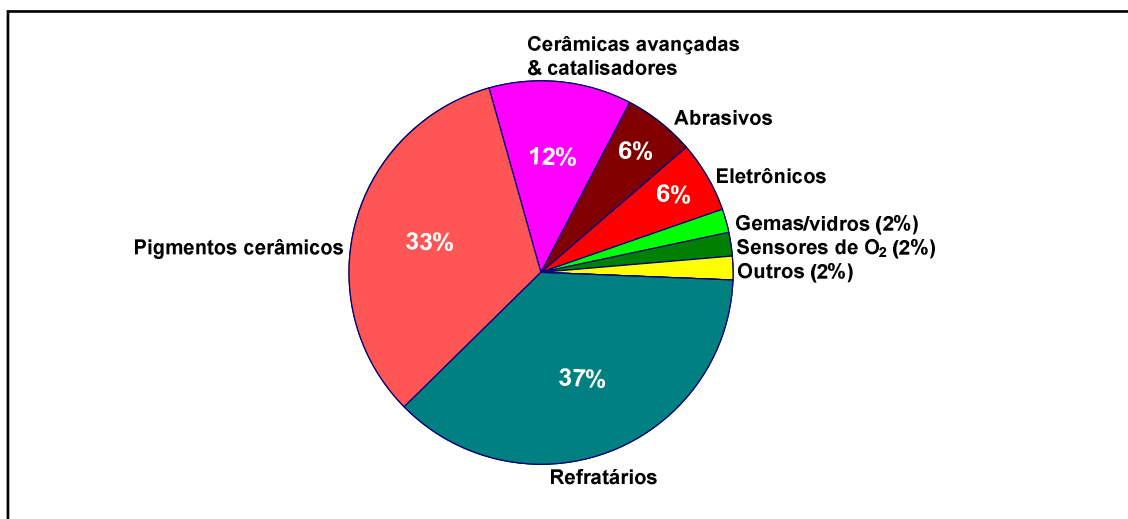
### **2.6.2 Zircônia ( $\text{ZrO}_2$ )**

A zircônia possui várias propriedades que são importantes para aplicações industriais, incluindo alta resistência mecânica e química, excelente resistência ao desgaste, alta dureza, excelente resistência química, boa condutividade para oxigênio, e excelentes propriedades refratárias. A zircônia também possui propriedades que são importantes para a formulação de cerâmicas com propriedades dielétricas, piezelétricas e piroelétricas em aplicações de tecnologia avançada na indústria eletroeletrônica [17].

A zircônia em sua forma pura é conhecida como zircônia não estabilizada. A composição típica da zircônia não estabilizada, usada em cerâmicas especiais que demandam alta pureza é > 99% de  $ZrO_2 + HfO_2$ , 0,05% de  $SiO_2$ , 0,15% de  $TiO_2$ , 0,01% de  $Fe_2O_3$  e 0,02% de  $SO_3$  [17].

Atualmente a zircônia comercial é produzida do concentrado de badeleíta e do concentrado de zirconita. A produção do concentrado de badeleíta é muito limitada, mais de 90% da zircônia usada para aplicações industriais é hoje em dia produzida do concentrado de zirconita. A zircônia sintética é produzida do concentrado de zirconita via duas diferentes rotas: a primeira por decomposição térmica que produz uma zircônia fundida de menor pureza que é usada em maiores volumes, mas com menores valores de segmentos de mercado como os de abrasivos, refratários e pigmentos cerâmicos; na segunda rota, a zircônia é produzida por processamento químico quando se obtém uma zircônia de maior pureza, que tem os preços maiores e é usada em menores volumes, nas indústrias de fabricação de catalisadores em sistemas de exaustão automotiva, para controle de emissões de gases, placas de circuitos eletrônicos, dispositivos para sensores piezoelétricos e cerâmicas avançadas [17, 20, 94].

Em 2008 mais de 160.000 t de concentrado de zirconita foram utilizados na produção de zircônia, que equivale a 96.000 t de  $ZrO_2$ . Os principais setores industriais em 2008 que mais consumiram zircônia foram os ramos de refratários, pigmentos cerâmicos, cerâmicas avançadas e catalisadores, que absorveram mais de 83% de toda zircônia produzida, como pode ser observado na **Figura 2.12** [94].



**Figura 2.12** Consumo de zircônia por segmento de mercado em 2008. [94]

A zircônia possui várias propriedades físicas interessantes, que as tornam um material tecnologicamente importante para várias finalidades. Sua estabilidade química, dureza e alto ponto de fusão e propriedades termomecânicas podem ainda ser melhoradas pela inserção intencional de aditivos (CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que permitem a produção de materiais cerâmicos com alta dureza, rigidez e estabilidade térmica, podendo ser utilizada em vários setores industriais como mostrado na **Figura 2.12**.

#### **2.6.2.1 Refratários**

A zircônia tem propriedades refratárias semelhantes aos da zirconita. Mas devido ao seu maior ponto de fusão, ela pode ser usada em refratários que exigem elevadas temperaturas, além da capacidade da zirconita. A zircônia fundida é adicionada a outros refratários para aumentar sua resistência ao choque térmico; Sua baixa condutividade térmica garante, baixas perdas de calor e o seu alto ponto fusão permite usos contínuos ou intermitentes em temperaturas de 2200°C. Já a sua excelente resistência à corrosão, permite ser usada em atmosferas neutras ou oxidantes. As principais aplicações da zircônia refratária fundida são nas indústrias do aço e vidro [17, 95].

#### **2.6.2.2 Pigmentos cerâmicos**

A incorporação de cátions coloridos dentro da estrutura cristalina da zircônia produz uma ampla variedade de pigmentos coloridos para decoração cerâmica que são usados em esmaltes, telhas e vasos sanitários. O alto índice de refletividade da zircônia também a leva a ser usada como um opacificante nestas aplicações [17, 96, 97].

#### **2.6.2.3 Abrasivos**

A zircônia na forma de abrasivo pode ser usada em vários tamanhos e formas como:

- a) grãos soltos;
- b) grãos ligados a um suporte flexível de pano, papel ou fibra vulcanizada para formar, revestimentos abrasivos em várias formas, incluindo folhas, rolos, cintos, discos, fitas e cones;



c) grãos colados em formas pré-moldadas tal como rodas de moagem e discos, além de blocos, tijolos, e varas para afiar, polir e dar um acabamento superficial;

A zircônia fundida é usada em abrasivos como uma componente da mistura alumina-zircônia, que são produzidas em três principais graus:

- 1) 75% de alumina e 21-25% de zircônia;
- 2) 60% de alumina, 40% de zircônia;
- 3) 65% de alumina, 30% de zircônia e 5% de dióxido de titânio.

As principais aplicações da zircônia-alumina são: para polimento de metais (retificação e esmerilhamento), trituração e moagem, componentes para máquinas, guias para fios têxteis e cabeças de impressoras. O aumento de produtividade dos tipos de zircônia-alumina sobre os abrasivos de alumina é em ordem de 50% na retificação do aço e acima de 300% na retificação de algumas ligas de aço. Estes rendimentos são devido às seguintes propriedades: extrema resistência à abrasão, melhora no polimento e menor condutividade térmica do que a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [17, 20, 98-100].

#### **2.6.2.4 Componentes eletrônicos**

As eletrocerâmicas a base de zircônia de alta pureza tem sido o constituinte chave de componentes microeletrônicos e semicondutores usados em várias aplicações tal como em filtros de equipamentos de comunicação, sensores de aceleração, transdutores, amplificadores, ressonadores, e outros usos das cerâmicas PZT. O zirconato de chumbo e titânio (PZT) tem importantes aplicações baseadas nas suas combinações de propriedades piezelétricas e piroelétricas, enquanto que a cerâmica PZT dopada com lantânio (conhecida como PLZT) é usada em aplicações avançadas de eletro-óptica tal como em dispositivos de visualização estereoscópica, comutação óptica e persianas acionadas eletronicamente [17, 20].

#### **2.6.2.5 Catalisadores**

Empregada como suporte catalítico, em diversos setores industriais principalmente nas áreas automotivas e de petróleo. Na indústria automotiva a zircônia dopada com céria ( $\text{CeO}_2$ ) é usada principalmente no controle de escapamento de gases poluentes [101-104]. Na indústria do petróleo a zircônia sulfatada é um conhecido

catalisador ácido sólido sendo usado em várias reações comercialmente importantes, tais como acilações, alquilações, nitrações, eterificações, esterificações e isomerizações [105-109].

#### 2.6.2.6 Cerâmicas avançadas

A zircônia ( $ZrO_2$ ) tanto pura quanto contendo aditivos é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores em seus vários campos de atuação. Isto se deve à combinação de suas propriedades mecânicas, químicas e elétricas. A importância das cerâmicas avançadas à base de zircônia que apresentam propriedades mecânicas e elétricas superiores à dos metais. Isto leva para uma extensa área de aplicações, mostradas a seguir [17, 21, 110]:

##### A) Com base nas propriedades mecânicas [19].

- **Biocerâmicas:** a alta dureza, baixo coeficiente de atrito e excelente resistência à corrosão oferecem vantagens para o uso em superfícies articulares nas aplicações ortopédicas (implantes de quadris). Suas microestruturas são controladas para inibir a fadiga estática e o crescimento de trincas por desgaste de longo tempo quando submetido a baixas cargas [66, 111]. Cerâmicas à base de zircônia,  $ZrO_2$  vêm sendo utilizadas na implantodontia, por apresentar biocompatibilidade e propriedades mecânicas necessárias ao seu desempenho funcional. Dentre as propriedades desejadas, inclui-se sua elevada dureza e resistência ao desgaste, resistência mecânica à fratura e tenacidade em níveis satisfatórios [112, 113].
- **Cerâmicas estruturais:** Vários componentes, bombas, suportes (mancais, coxins), vedadores, válvulas, conectores para fibra ótica etc.
- **Matriz de estampagem ou esboçamento:** extrusão de fios e peças de cobre.
- **Aplicações de corte:** ferramentas de corte, lâminas, facas, tesouras etc.
- **Revestimento, capeamento:** utilizando pulverizadores e atomizadores de plasma.

## B) Com base nas propriedades elétricas.

- **Células a combustível:** o  $ZrO_2$  é usado como eletrólito sólido em pilhas a combustível, principalmente na forma de zircônia estabilizada com óxido de ítrio (YSZ). Devido às suas características químicas e elétricas, a zircônia estabilizada com ítrio tem sido extensivamente estudada devido à sua alta eficiência de conversão de energia e gerações muito baixas de gases para a atmosfera, além da flexibilidade de uso para vários combustíveis (gás natural, carvão, gás de hidrogênio, etc) [114,115].
- **Sensores de oxigênio:** as concentrações de  $O_2$  afetam a condutividade da cerâmica estabilizada, zircônia-ítrio (YSZ) e estas propriedades podem ser usadas para o controle de emissões nas máquinas dos veículos, fornos, e em aquecedores e caldeiras a gás ou para monitorar a concentração de  $O_2$  no metal líquido; Sua alta condutividade de íons oxigênio, sobre uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial, faz da zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) um importante eletrólito sólido para uma série de aplicações eletroquímicas. [17, 116-120].

**Pedras preciosas:** desde sua introdução em 1976, a zircônia cúbica metaestável (CZ), tipicamente estabilizada com 10 mol % de óxido de ítrio tem encontrado rápida aceitação no comércio de jóias e como um excelente imitador de diamantes. Este material é extremamente inerte, bastante duro (dureza Knoop = 1370), resistente a altas temperaturas, até 2400 °C e mostra-se transparente em um grande intervalo do espectro eletromagnético [121-123].

### 2.6.3 Compostos químicos de zircônio

Os compostos de zircônio apresentam uma variedade de aplicações, sendo que os principais produtos produzidos e utilizados são: acetato de zircônio (ZAC), carbonato básico de zircônio (ZBC), carbonato de zircônio e amônio (AZC), oxicloreto de zircônio (ZOC), sulfato ácido de zircônio (ZOS/ZST), e sulfato básico de zircônio (ZBS). Estes produtos são usados em diversos tipos de aplicações como descritas abaixo [16, 17-19]:

- **Oxicloreto de Zr (ZOC):** antitranspirante, agente acidulante (campos de petróleo);
- **Sulfato de Zr (ZOS e ZBS):** recobrimento da titânia, reagente para curtimento do couro;
- **Carbonato básico de Zr (ZBC ou BZC):** dissecante (tintas), antitranspirante e reações de catálise;
- **Carbonato de Zr e NH<sub>4</sub> (AZC):** revestimento para papel, fungicida e tratamento de produtos têxteis;
- **Acetato de Zr (ZAC):** manufatura de outros compostos químicos de Zr, repelente aquoso para tecidos e catalisadores para cura de resinas de silicone;
- **Hexafluorzirconato de K: (KFZ):** refinador de grãos – liga Mg/Al, tecidos a prova de fogo, catálise, e tratamento de madeiras.

#### 2.6.4. Metal e Ligas.

O zircônio metálico é de especial importância em engenharia nuclear, pois apresenta os requisitos necessários para ser usado em reatores nucleares, cujas principais propriedades são: ter propriedades mecânicas adequadas e resistência à corrosão em altas temperaturas por meios de transferência de calor, e apresentar baixa secção de choque para capturas de nêutrons. Sob essas condições, o zircônio e suas ligas são exclusivamente os únicos que satisfazem esses critérios [21, 25].

Em 2008 foram produzidas 10.000 t de zircônio metálico que foram consumidos na indústria química para produção de equipamentos resistentes à corrosão e mais de 90% desse zircônio metálico produzido foi usado em forma de ligas na fabricação de revestimentos do combustível nuclear (tubos e varetas) e tubos de pressão [94].

As ligas metálicas de zircônio (zircaloy) utilizadas em tecnologia nuclear apresentam ductibilidade, superior à do zircônio puro, facilitando assim a fabricação e moldagem de peças que apresentam melhor resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas a altas temperaturas quando comparado ao metal. Para aplicações nucleares o zircônio metálico deve estar livre de háfnio (<100 ppm), devido à capacidade que este elemento tem em absorver nêutrons [124].

Atualmente as principais ligas utilizadas em tecnologia nuclear são o zircaloy-2 (grau R60802), contendo 1,5%Sn-0,15%Fe-0,10%Cr-0,05%Ni e têm sido predominantemente usadas em revestimento do combustível nuclear em reatores de água fervente (BWR) e em tubulações calandradas para reatores CANDU, que usam uma combinação de água pesada mais urânio natural, e zircaloy-4 (grau R60804), contendo 1,5%Sn-0,2%Fe-0,1%. Nesta liga foi retirado o níquel e aumentado o conteúdo de ferro para absorção de menos hidrogênio. Esta liga é tipicamente usada em revestimento do combustível nuclear em reatores de água pressurizada (PWR) e reatores CANDU [125].

Na indústria química o zircônio é usado principalmente em equipamentos resistentes à corrosão como: reatores, trocadores de calor, tanques reservatórios, válvulas, hélices de agitação, agitadores de alta velocidade, eletrodos, encanamentos em geral e cadinhos.

As ferroligas de zircônio são usadas como agente de expulsão de gases na produção de ligas de aço e estopim para explosivos e cunhagem de metais. As ligas de zircônio-nióbio são usadas em supercondutores magnéticos.

Outras aplicações menores incluem o fabrico de lâmpadas de flash para fotografia, explosivos, fogo de artifício, balas traçantes, foguetes de sinais, tubos de vácuo e filamentos de lâmpadas [25, 126].

## **2.7 Tecnologia de processamento da zirconita**

Em geral os processos de industrialização da zirconita envolvem primeiramente o beneficiamento mineral para se produzir um concentrado comercial, para em seguida ser decomposto por tratamentos químicos ou térmicos em altas temperaturas, para obtenção de zircônia e seus compostos, além do metal e suas ligas.

Os processos gerais de obtenção da zirconita englobam as seguintes fases:

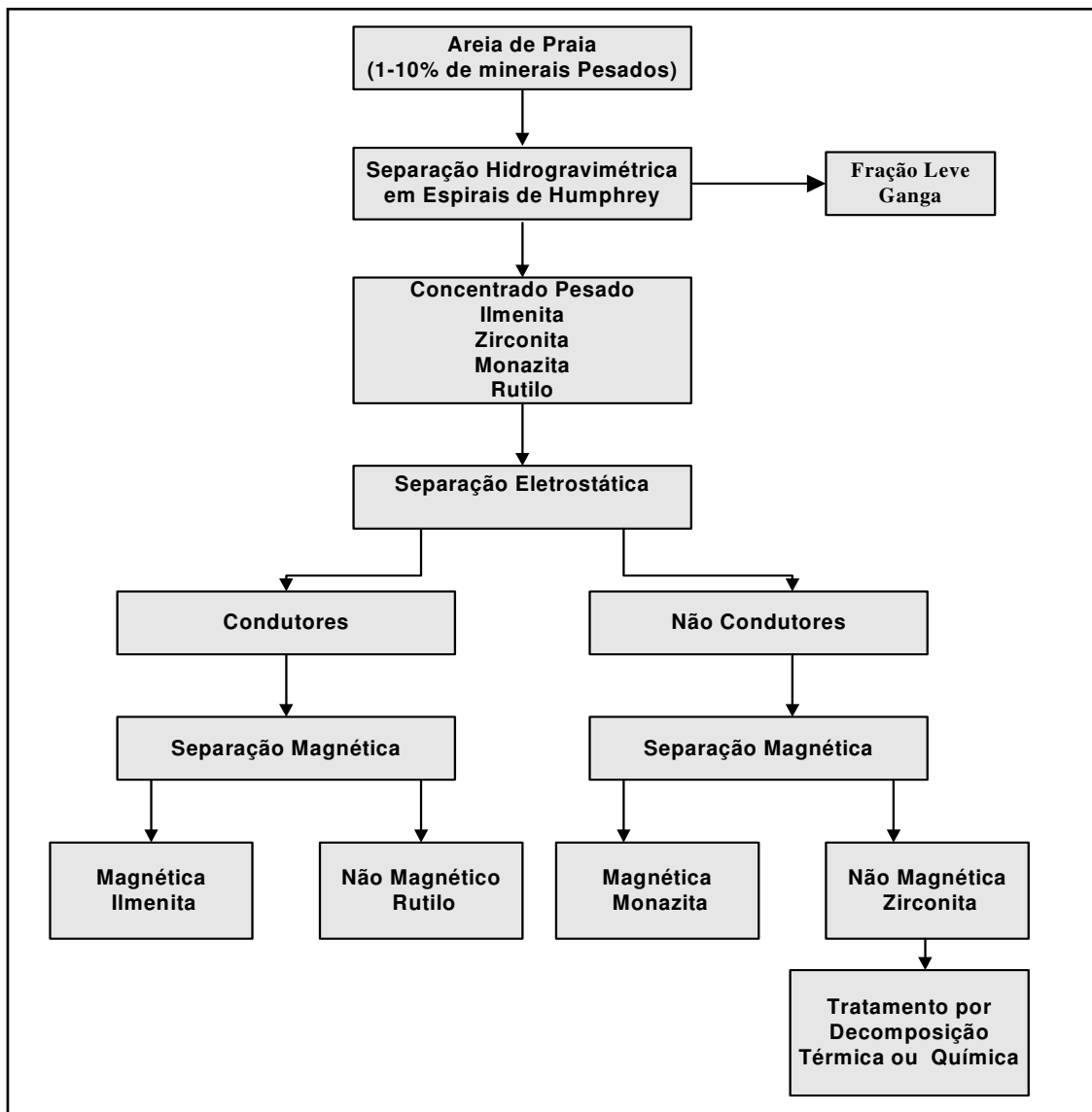
1ª fase – concentração física do minério

2ª fase – abertura do concentrado por decomposição térmica ou química

3ª fase – purificação dos produtos obtidos

### 2.7.1 Concentração Física

Atualmente o concentrado de zirconita é obtido como um subproduto da mineração e processamento físico de areias de minerais pesados. Os depósitos de areias de minerais pesados tipicamente contêm 1-10% destes minerais que são processados por separação hidrogravimétrica para produzir um concentrado contendo mais que 95% de minerais pesados. A areia de zircão junto com outros minerais pesados (ilmenita, rutilo, monazita e zirconita), são separados por processos de separação eletrostático e magnéticos, conforme mostra o fluxograma da **Figura 2.13** [3-5].



**Figura 2.13** Diagrama esquemático do processamento físico da areia de minerais pesados [3].

## 2.7.2 Abertura do Minério por Decomposição Térmica ou Química.

A zirconita é um mineral refratário, que possui uma alta resistência química [41, 42] é termicamente muito estável  $\Delta G_{298\text{ K}, 1\text{ bar}}^0 = -459,02 \pm 1,04 \text{ kcal/mol}$  [7], e assim, demanda técnicas muito agressivas para sua decomposição. Em geral, os processos usados para decomposição do concentrado envolvem a decomposição térmica ou química em temperaturas elevadas para produzir uma mistura de zircônia e sílica (frita), seguido de um tratamento químico dos produtos de decomposição para se produzir compostos químicos de zircônio e zircônia.

### 2.7.2.1 Decomposição térmica

O concentrado de zirconita pode ser completamente decomposto termicamente pelas seguintes técnicas: a) por aquecimento em forno a arco de plasma, alcançando temperaturas acima de 1750°C [15, 16, 127-129]; b) por aquecimento em forno elétrico convencional operando em temperaturas ao redor de 2000°C ou em reator elétrico avançado (AER) operando em temperaturas ao redor de 2400°C [130, 131]. O produto decomposto obtido pelas técnicas citadas acima formam uma fase rica em sílica e outra fase rica em zircônia. A decomposição do concentrado de zirconita pode ser representada pela seguinte reação:



O produto decomposto do concentrado de zirconita, passa por um tratamento químico para separar a zircônia da sílica. As duas etapas básicas utilizadas no tratamento químico são: a) Uma lixiviação com hidróxido de sódio para dissolver a sílica e deixar na fase sólida os cristalitos de zircônia [128, 129]; b) um tratamento com ácido sulfúrico para dissolver a zircônia produzindo sulfato de zircônio, deixando na fase sólida um resíduo de sílica não atacada [130-132].

O tamanho das partículas de zirconita utilizada nesses processos varia de 100 a 250  $\mu\text{m}$  e os produtos resultantes da dissociação do concentrado de zirconita em forno a arco de plasma (PDZ) formam cristalitos de zircônia menores que 0,2  $\mu\text{m}$  e sílica amorfa. O grau de dissociação é dependente de um número de parâmetros dependendo

do tipo da técnica utilizada os principais são: tamanho das partículas, corrente do arco, razão de alimentação etc. [128].

### **2.7.2.2 Decomposição química em altas temperaturas**

Os principais métodos utilizados industrialmente na decomposição química do concentrado de zirconita são:

- fusão alcalina com hidróxido de sódio ou carbonato de sódio;
- sinterização com óxido de cálcio ou carbonato de cálcio;
- fusão com fluorossilicato de potássio;
- redução carbotérmica;
- cloração.

#### **2.7.2.2.1 Fusão alcalina**

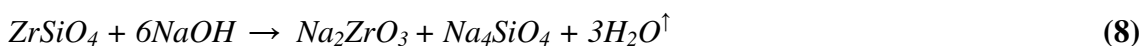
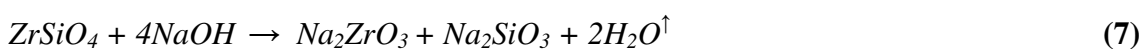
##### **2.7.2.2.1.1 Fusão com Hidróxido de Sódio**

A decomposição do concentrado de zirconita por fusão com hidróxido de sódio é um dos métodos mais utilizados quando se visa à obtenção de compostos químicos de zircônio. Este processo provavelmente é controlado por dois mecanismos de reação, sendo que o primeiro em temperaturas mais baixas é regido por um processo de difusão e o segundo em temperaturas mais altas sendo controlado por um processo de reação química [133]. Esses dois mecanismos são dependentes da temperatura de fusão. A decomposição concentrado de zircão com hidróxido de sódio ocorre em temperaturas compreendidas entre 550-650°C por mais de 30 min. A massa fundida, resultante da fusão da mistura de hidróxido de sódio e concentrado de zirconita é composta basicamente de uma mistura de zirconato de sódio insolúvel em água ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), ortossilicato de sódio ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) solúveis em água, mas também pode conter sílico-zirconatos de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  e  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) [25] insolúveis em água além de impurezas metálicas. A formação desses compostos durante a decomposição do concentrado de zirconita em altas temperaturas vai depender de certos fatores como: relação mássica  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$ , temperatura e tempo de fusão.



A energia livre de Gibbs para formação do  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  pode ser determinada por várias técnicas como: usando eletrólito sólido em células galvânicas,  $\Delta_f G^\circ_{\text{Na}_2\text{ZrO}_3}$  [kJ/mol] = -1699,4 + (0,3652) T/K [134] e, por equilíbrio de fases heterogêneas,  $\Delta_f G^\circ_{\text{Na}_2\text{ZrO}_3}$  [kJ/mol] = -1711,828 + (0,310974) T/K [135].

As principais reações químicas que ocorrem entre o hidróxido de sódio e a zirconita durante a fusão, levam à formação de zirconato de sódio e silicato de sódio, podendo ser representadas pelas seguintes equações [12-14, 26]:



Utilizando uma faixa de temperatura entre 550-650°C durante 3 h, MACDONALD, GUIDOTTI e HENRY [8], mostraram que aumentando a relação em massa entre NaOH/ZrSiO<sub>4</sub>, aumenta-se a percentagem de decomposição do concentrado de zirconita.

MANHIQUE, KWELA e FOCKE [14] estudaram os produtos da fusão da zirconita com hidróxido de sódio obtidos em uma faixa de temperatura entre 600-850°C, tempo de 336 h e com razões molares NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> de 1:1, 2:1, 4:1 e 6:1. Os produtos formados do processo de fusão da zirconita foram identificados por difração de raios X. Nossos experimentos realizados em temperaturas acima de 650°C e razões molares menores que 2:1, os resultados mostraram que a fase cristalina predominante é o Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub>, enquanto que nas temperaturas abaixo de 650°C e com relações molares maiores que 4:1 forma-se predominantemente zirconato de sódio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) e silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e em relações molares de 1:1 e 2:1 a fase cristalina predominante observada era o silicato de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub>).

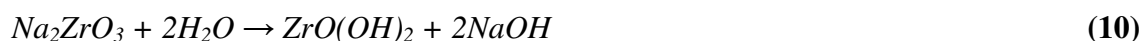
SILVA e OGASAWARA [136] estudaram a relação entre a temperatura da fusão alcalina e a pressão de vapor do NaOH e concluíram que se aumentando a temperatura da fusão alcalina, aumentava-se a pressão de vapor do hidróxido de sódio como mostrado na **Tabela 2.7**, o que podia causar a perda de reagente por volatilização,

ocasionando uma deficiência de reagente para completar a reação e a geração de vapores sódicos altamente corrosivos.

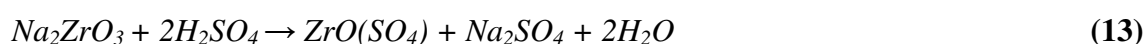
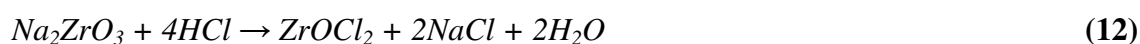
**Tabela 2.7** Relação entre a temperatura (K) e a pressão de vapor do NaOH.

Temperatura (K)	Pressão de Vapor do NaOH (Pa)
800	1,4
900	14
1000	100
1100	500

O produto resultante da fusão alcalina, denominado, frita passa por uma etapa de lixiviação com água para remover o silicato de sódio solúvel e simultaneamente hidrolisar o zirconato de sódio insolúvel em água para a forma de zircônia hidratada. Esta etapa pode ser representada pelas seguintes reações [11, 26, 137]:



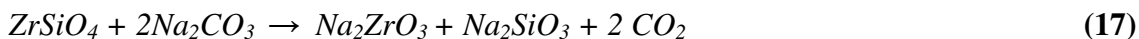
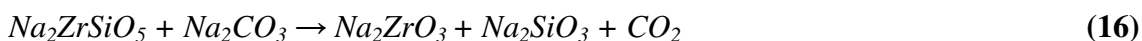
A zircônia impura hidratada pode ser dissolvida principalmente em HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para obtenção de uma solução de cloreto de zirconila ou sulfato de zirconila. Estas soluções passam então por um processo de purificação para remoção de impurezas principalmente ferro e titânio. Esta etapa de lixiviação ácida pode ser representada pelas seguintes reações [11, 26, 137]:



### 2.7.2.2.1.2 Fusão com carbonato de sódio

No processo de fusão da zirconita com carbonato de sódio são exigidas temperaturas maiores, devido ao fato do ponto de fusão do carbonato de sódio (858,1°C) ser 2,6 vezes maior do que o hidróxido de sódio (323°C) [138].

Os produtos formados pela fusão da zirconita com carbonato de sódio são influenciados principalmente pela temperatura e razão molar entre a zirconita e o carbonato de sódio. Quando se utiliza uma relação em massa  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ZrSiO}_4$  de 1-1,2 em uma faixa de temperatura entre 900-1100°C o composto resultante que predomina é o  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , e quando se utiliza uma razão em massa maior ou igual a 1,5 o zirconato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) predomina e a fase cristalina do sílico-zirconato de sódio fica em menor proporção, devido ao excesso da quantidade de carbonato de sódio que reage como o  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  para formar o  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , como pode ser vista nas equações abaixo [9, 49].



Nas reações de fusão da zirconita com carbonato de sódio o principal produto formado é o sílico-zirconato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ), que é insolúvel em água, sendo solúvel somente em ácidos. Ácidos fortes têm sido usados para dissolver o  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ . O processo mais comum utiliza o ácido clorídrico na sua dissolução. A reação pode ser representada pela equação abaixo.

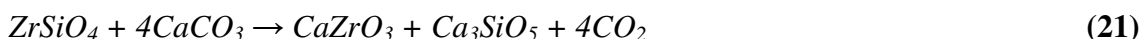
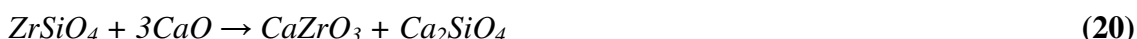


Os produtos resultantes lixiviação com ácido clorídrico são uma solução de oxicloreto de zircônio e dióxido de silício na forma de um precipitado (sílica gel) que são separados por filtração.

Verificou-se que utilizando uma concentração de ácido clorídrico ao redor de 4M, conseguia-se recuperar mais de 90% do dióxido de zircônio [9, 139].

### 2.7.2.2.2 Sinterização com óxido de cálcio ou carbonato de cálcio

Este processo é utilizado principalmente na produção de óxido de zircônio e seus sais. Quando uma mistura de concentrado de zirconita e óxido de cálcio ou carbonato de cálcio (em diferentes proporções) é aquecido numa faixa de temperatura entre 1400-2000°C, observou-se a formação de zirconato de cálcio e silicatos de cálcio, de acordo com as seguintes equações [26, 140]:



A adição de metais alcalinos e cloretos dos metais alcalinos terrosos, principalmente cloreto de cálcio ao processo pode levar a uma redução de temperatura para 1000 a 1100°C e a reação é cataliticamente acelerada devido à ação cloração do produto. Este método pode ser representado pelas seguintes reações [26]:



Os produtos formados após a fusão podem ser facilmente separados por processos físicos em classificadores a ar ou água. O zirconato de cálcio livre do silicato de cálcio pode ser tratado com ácidos para formar óxido de zircônio ou outros compostos de zircônio.

### 2.7.2.2.3 Fusão com fluorossilicato de potássio

Este método é baseado na reação que ocorre quando uma mistura de concentrado de zirconita moído, fluorossilicato de potássio e cloreto de potássio é fundida em uma faixa de temperatura entre 650-700°C [141]. A adição de cloreto de potássio visa intensificar o grau de decomposição do minério para que se alcance um rendimento da

reação de 97 a 98%. A reação pode ser representada pela seguinte equação [26, 141, 142] :



O fluorzirconato obtido é lixiviado com uma solução diluída de ácido clorídrico a 1% numa temperatura de 85°C. O fluorzirconato obtido passa por uma etapa de cristalização para logo em seguida ser tratado com uma solução de hidróxido de amônio, para obtenção do óxido de zircônio ou passar por um processo de cristalização fracionada para remoção do háfnio, com a finalidade de obtenção do metal em grau nuclear.

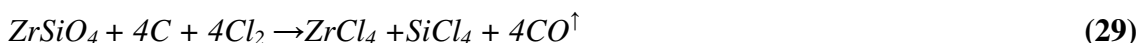
#### 2.7.2.2.4 Redução carbotérmica

A redução carbotérmica consiste no aquecimento da mistura de concentrado de zirconita e carbono em fornos a arco elétrico revestido com grafite em uma faixa de temperatura que pode variar de 1650 a 2200°C. Nestas condições, o carbono reduz a sílica formando o monóxido de silício que é volatilizado e através do contato com o ar, oxidado, formando poeiras de dióxido de silício, que são removidas do forno por um sistema de lavagem de gases e coletados como um sólido granulado muito fino em uma câmara de sacos de filtragem, enquanto que a massa fundida resfriada é descarregada do forno. Dependendo de certos parâmetros como: temperatura, tempo e quantidade de carbono consegue-se uma remoção de silício entre 95-100%. Os principais produtos obtidos por esta técnica são: carbeto e carbonitreto de zircônio, zircônia e zircônia estabilizada. As principais reações que ocorrem durante a decomposição do concentrado de zircão por redução com carbono para formação do monóxido de silício são [21, 26, 143, 144]:



### 2.7.2.2.5 Cloração do concentrado de zirconita [26, 145]

A reação entre uma mistura pulverizada de zirconita e coque de petróleo calcinado, podem ser cloradas em um reator de leito fixo ou fluidizado com revestimento de sílica em uma faixa de temperatura que pode variar de 800 a 1200°C. O gás cloro reage com a mistura para formar tetracloreto de zircônio e tetracloreto de silício. A reação primária é:



Sendo a reação de cloração endotérmica, é necessário injetar uma certa quantidade de ar com o gás cloro para manter a temperatura do forno e se alcançar um bom rendimento para a decomposição do concentrado de minério.

Os produtos formados desta reação são voláteis e sublimam na zona de coleta do forno. O sublimado entra em contato com a água, onde é formada uma solução de tetracloreto solúveis. A solução é filtrada, para remoção dos sólidos suspensos, e em seguida destilada e condensada, quando se obtém uma solução rica em cloreto de zirconila numa temperatura de condensação entre 150 a 180°C, e uma outra solução de tetracloreto de silício numa temperatura de condensação de -10°C.

Os tetracloreto de zircônio obtidos podem passar por um processo de purificação para ficarem isentos de háfnio e poderem ser utilizados na fabricação do metal e suas ligas em grau nuclear, ou formar oxiclreto de zirconila (ZOC), que pode ser usado na produção de óxido de zircônio de alta pureza e seus compostos.

## 2.8 Purificação dos compostos de zircônio

Atualmente obtenção de zircônia, e compostos de zircônio de elevada pureza segue duas rotas a primeira visa a obtenção de zircônia grau cerâmico >99% de  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  e a segunda visa a obtenção de dióxido de zircônio grau nuclear >99,99%  $\text{ZrO}_2$  isento de háfnio (<0,01%). Geralmente as impurezas presentes nos compostos de zircônio são: alumínio, ferro, háfnio, silício e titânio. Quando a finalidade do processo é obter zircônia grau cerâmico, a remoção dessas impurezas pode ser realizada por diversos métodos tais como: cristalização, precipitação, destilação ou sublimação ([21, 26]) e quando o objetivo é obter dióxido de zircônio grau nuclear as principais técnicas

utilizadas industrialmente são: cristalização fracionada [21, 25, 26] e extração por solvente [146-151].

O processo de purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio é o mais utilizado industrialmente na produção de compostos de zircônio “grau cerâmico”. Neste processo de purificação os principais parâmetros que devem ser controlados são: temperatura de reação, pH, concentração da solução de zircônio e da relação molar  $\text{SO}_4/\text{Zr}$ . Sob essas condições controladas se obtém um produto sólido de alta pureza com propriedades físicas e químicas controladas. [14, 48, 152, 153].

A técnica de cristalização fracionada foi uma das primeiras técnicas a serem utilizadas para produzir pequenas quantidades de zircônio livre de háfnio. Nesta técnica, destaca-se o processo por cristalização fracionada de fluoretos complexos de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  e  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  que tem sido utilizado comercialmente na Federação Russa. Este método se baseia na diferença de solubilidade molar entre o sal de háfnio que é 1,5 vezes maior do que o sal de zircônio. Usando-se sucessivas etapas de recristalizações consegue-se reduzir o conteúdo de háfnio no  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  de 2,5% para menos de 0,01% e com um rendimento de produção de 80%. [21, 25, 26].

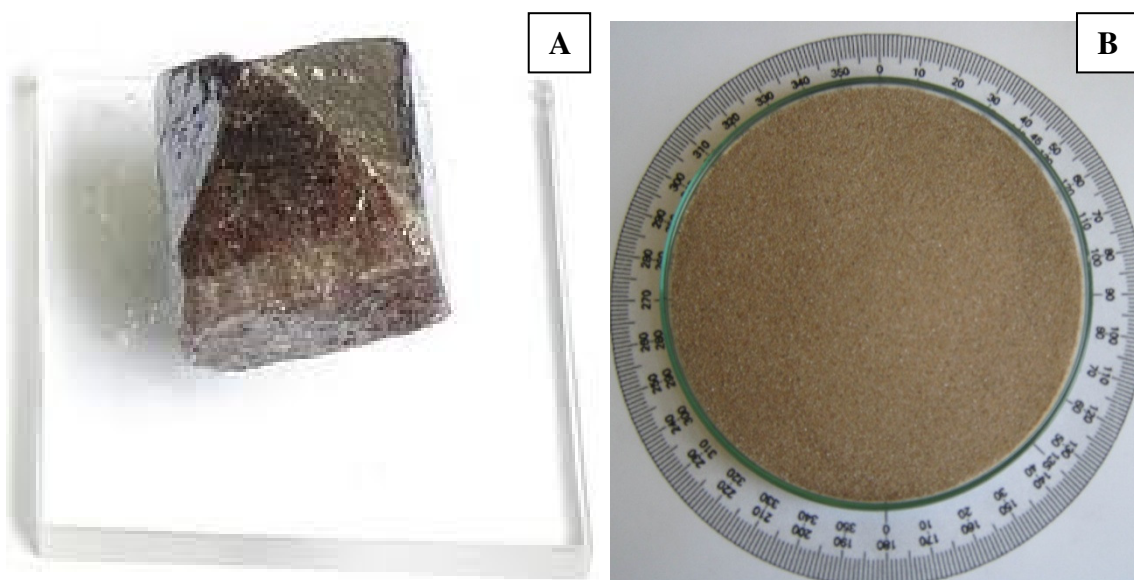
A técnica de extração por solvente é um dos métodos de separação mais utilizado na separação do par zircônio/háfnio, correspondendo à maior fração das plantas instaladas. Esta técnica de separação consiste basicamente na distribuição de espécies solúveis entre duas fases imiscíveis uma orgânica e outra aquosa. A fase aquosa normalmente contém as espécies a serem extraídas e a fase orgânica normalmente consiste de um extratante que complexa as espécies metálicas e um diluente que apropria as propriedades físicas da fase orgânica. Na separação do par Zr/Hf existem dois sistemas que são utilizados comercialmente: o primeiro sistema ( $\text{Zr}/\text{HfCl}_4\text{-NH}_4\text{SCN-MIBK}$ ) utiliza na fase orgânica metilisobutilcetona e na fase aquosa cloreto de zircônio e háfnio e um sal complexante de tiocianato de amônio [147] e o segundo sistema utiliza na fase orgânica fosfato de tri-n-butila como extratante e querosene como diluente e na fase aquosa nitrato de zircônio e háfnio [147, 151]. Sendo que o sistema  $\text{Zr}/\text{HfCl}_4\text{-NH}_4\text{SCN-MIBK}$ , está se tornando obsoleto, devido a alta volatilidade do metilisobutilcetona, enquanto o sistema  $\text{Zr}/\text{Hf}(\text{NO}_3)_4\text{-TBP-QUEROSENE}$  possui atualmente a maioria das plantas instaladas principalmente nos Estados Unidos e França.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Este capítulo menciona os principais materiais e equipamentos utilizados na presente tese, bem como descreve os procedimentos experimentais e as técnicas analíticas utilizadas no processamento do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio em altas temperaturas. Todos os experimentos foram realizados nos laboratórios da Coordenadoria de Tecnologia e Química do IEN/CNEN. As análises por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por dispersão de energia foram realizadas no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

### 3.1 Matéria-prima e reagentes

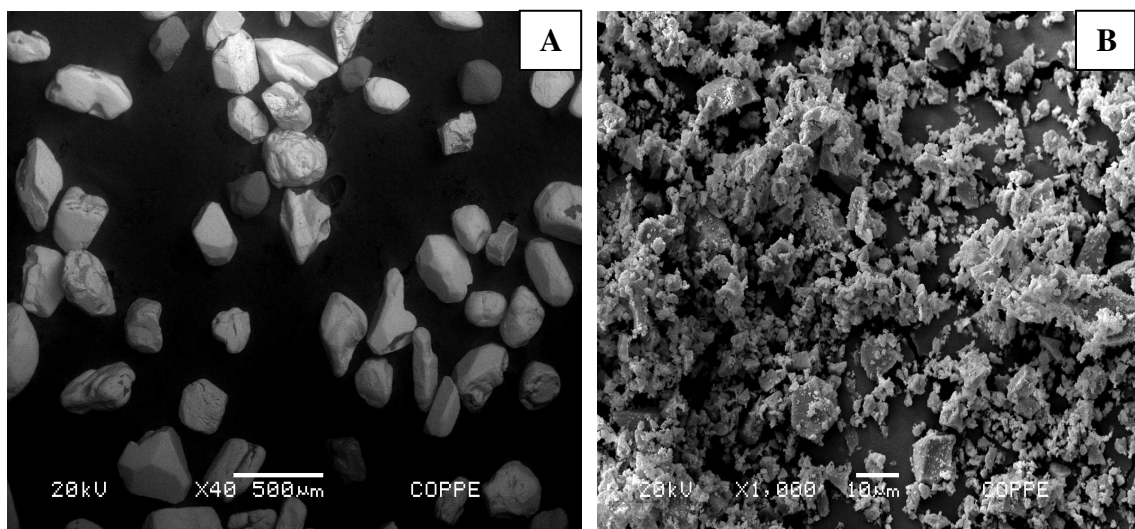
A matéria-prima utilizada neste trabalho foi um concentrado de zirconita fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil S. A. (INB), obtido na planta de processamento físico das areias de minerais pesados localizada em Buena, RJ. Este material em sua forma bruta é conhecido como zircão ou zirconita ( $ZrSiO_4$ ) e quando obtido de um tratamento físico, este mineral se assemelha a uma areia cristalina de cor castanho claro como podem ser observados na **Figura 3.1**.



**Figura 3.1** Macrofotografias (A) da zirconita em sua forma bruta (B) e em sua forma tratada.



Uma amostra do concentrado de zirconita foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, aplicando a técnica de difração de elétrons retroespalhados para verificar seu aspecto microestrutural. Observando as imagens obtidas verifica-se que o concentrado de zirconita apresenta uma combinação de cristais prismáticos e bipiramidais arredondados nas pontas, mas também, grãos irregulares. O aspecto microscópico do concentrado de zirconita pode ser visto na **Figura 3.2**.



**Figura 3.2** Micrografias do concentrado de zirconita (A) aumentado 40 vezes e (B) aumentado 1000 vezes.

Os demais reagentes e materiais utilizados neste trabalho estão discriminados abaixo:

- hidróxido de sódio grau analítico, usado como fundente no processo de fusão para a decomposição do concentrado de zirconita;
- ácido sulfúrico grau analítico, empregado na solubilização do sólido hidratado (insolúvel em água) na etapa de lixiviação ácida;
- hidróxido de cálcio grau analítico, utilizado como agente precipitante do silicato de sódio presente na solução alcalina;
- hidróxido de amônio grau analítico, usado como agente precipitante do sulfato de zircônio;
- fenolftaleína, usado como indicador;
- fluoreto de sódio P.A., usado para prevenir a hidrólise de zircônio e outros elementos na determinação da acidez livre do sulfato de zirconila.

### 3.2 Materiais e equipamentos

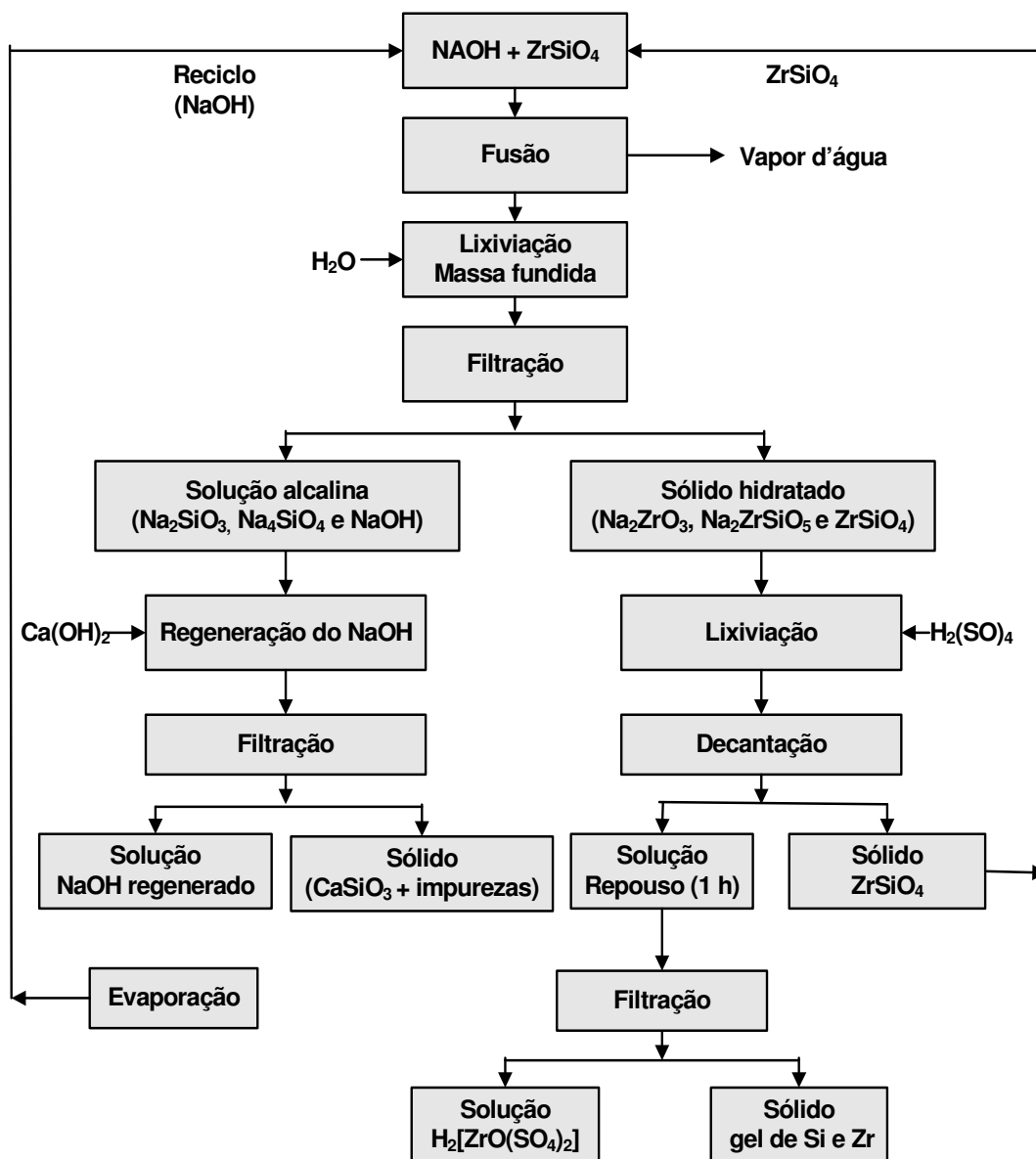
Os equipamentos utilizados nas etapas do processo para obtenção de zircônia de elevada pureza foram:

- forno tipo mufla marca: FORNITEC, modelo F3 - DM/T trifásico, câmara útil (A x L x P): 200x200x400 mm, com temperatura máxima de 1200 °C.
- estufa BIOMATIC modelo 306-B
- espectrômetro de fluorescência de raios-X – energia dispersiva (EDXRF) marca SHIMADZU, modelo EDX-800HS.
- difratômetro de raiox-X (DRX) – marca SHIMADZU, modelo XRD-6000.
- microscópio eletrônico de varredura (MEV) – marca JEOL, modelo JSM 6460-LV.
- bomba de vácuo Primatec, modelo 132.
- balança analítica Marte, modelo AS5500C
- balança analítica Gehaka, modelo DSL 900
- placa agitadora/aquecedora Corning, modelo PC-420D
- cronômetro
- cadinhos de ferro com capacidade de 200 mL
- cadinhos de platina com capacidade de 100 mL
- cadinhos de porcelana com capacidade de 100 mL
- panela de ferro com capacidade de 1000 mL

Também foram utilizados materiais comuns em laboratório como: pinças metálicas, espátulas, funil de buckner, frascos de polietileno de tamanhos variados, vidrarias de laboratório, tais como béqueres, erlenmeyers, provetas, funis de separação, buretas, pipetas e kitasato.

### 3.3 Processamento químico do concentrado de zirconita

No processamento do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio em altas temperaturas para obtenção do sulfato de zirconila foi elaborado um fluxograma do processamento químico do concentrado de zirconita adaptado do fluxograma mostrado no trabalho de ABDEL-REHIM [11] que é composto de três etapas: fusão alcalina, lixiviação da massa fundida com água e lixiviação do sólido insolúvel em água com ácido sulfúrico, como pode ser visto no fluxograma completo da **Figura 3.3**.

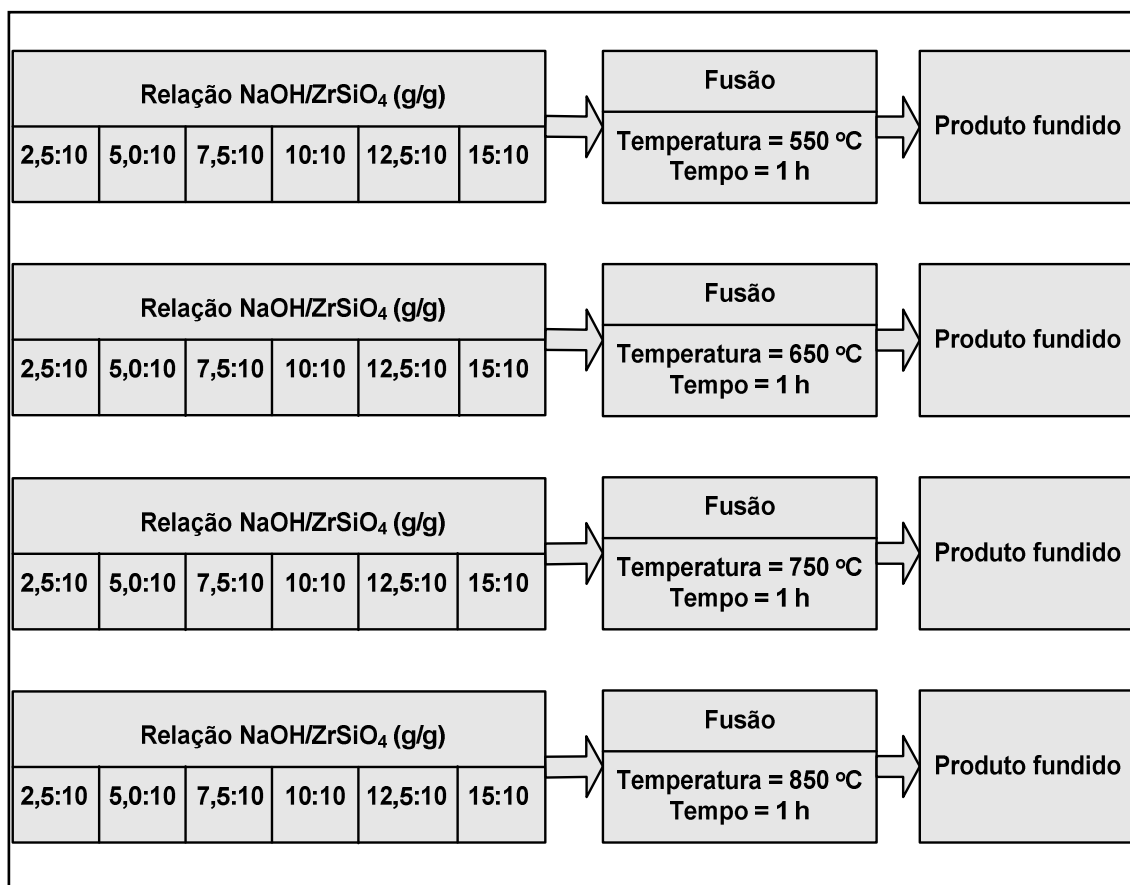


**Figura 3.3** Fluxograma do processamento químico do concentrado de zirconita para produção de sulfato de zirconila [11].

### 3.3.1 Fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio

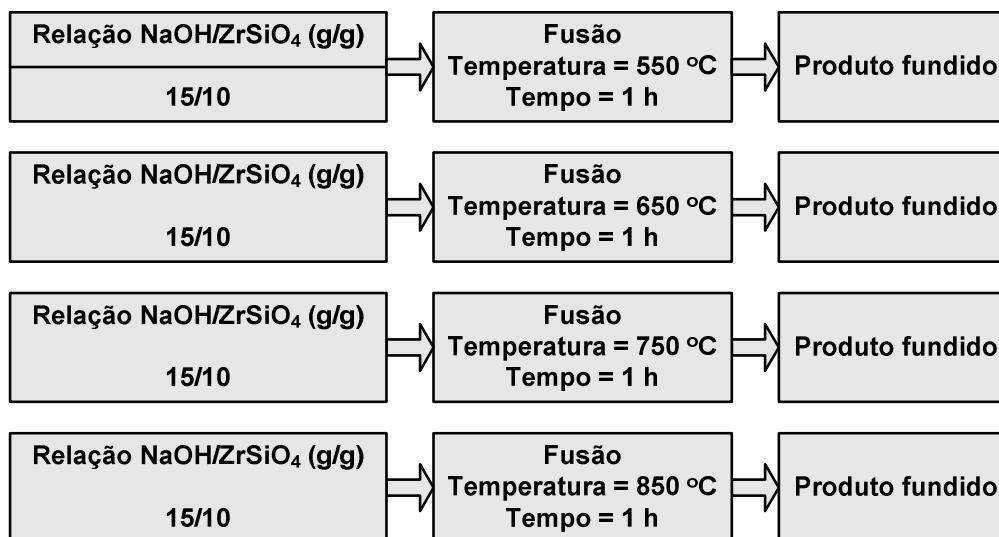
Na etapa de fusão alcalina foram realizados quatro estudos, cujos objetivos foram:

1- observação das fases cristalinas nos espectros de difração de raios-X, dos compostos formados depois da fusão da mistura NaOH/ZrSiO<sub>4</sub>. Para cada experimento de fusão foi utilizado 10 g de concentrado de zirconita que foram fundidos com diferentes quantidades de NaOH (2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 e 15,0 g). As relações em massa (g/g) utilizadas entre NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> foram: 2,5:10; 5,0:10; 7,5:10; 10,0/10; 12,5:10 e 15,0:10 e as temperaturas investigadas durante a fusão das misturas foram: 550, 650, 750 e 850°C. Todos os experimentos de fusão foram realizados durante 60 minutos. O esquema da **Figura 3.4** mostra o procedimento adotado para obtenção de amostras para análise por difração de raios X



**Figura 3.4** Procedimento adotado para identificar os compostos cristalinos formados na etapa de fusão alcalina, sob diferentes condições.

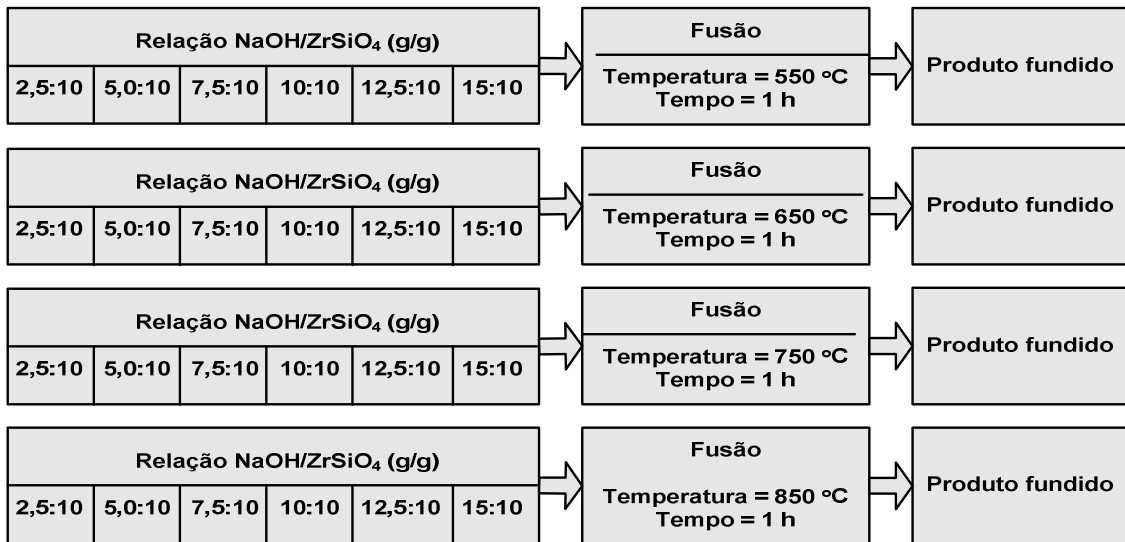
2- Determinar a perda de reagente (NaOH) por volatilização pelo aumento da temperatura. O procedimento adotado para cada experimento foi o de manter a mesma relação em massa  $\text{NaOH/ZrSiO}_4 = 15:10$ , tempo de fusão de 60 min mas variando a temperatura (550, 650, 750, 850°C), como pode ser observado na **Figura 3.5**.



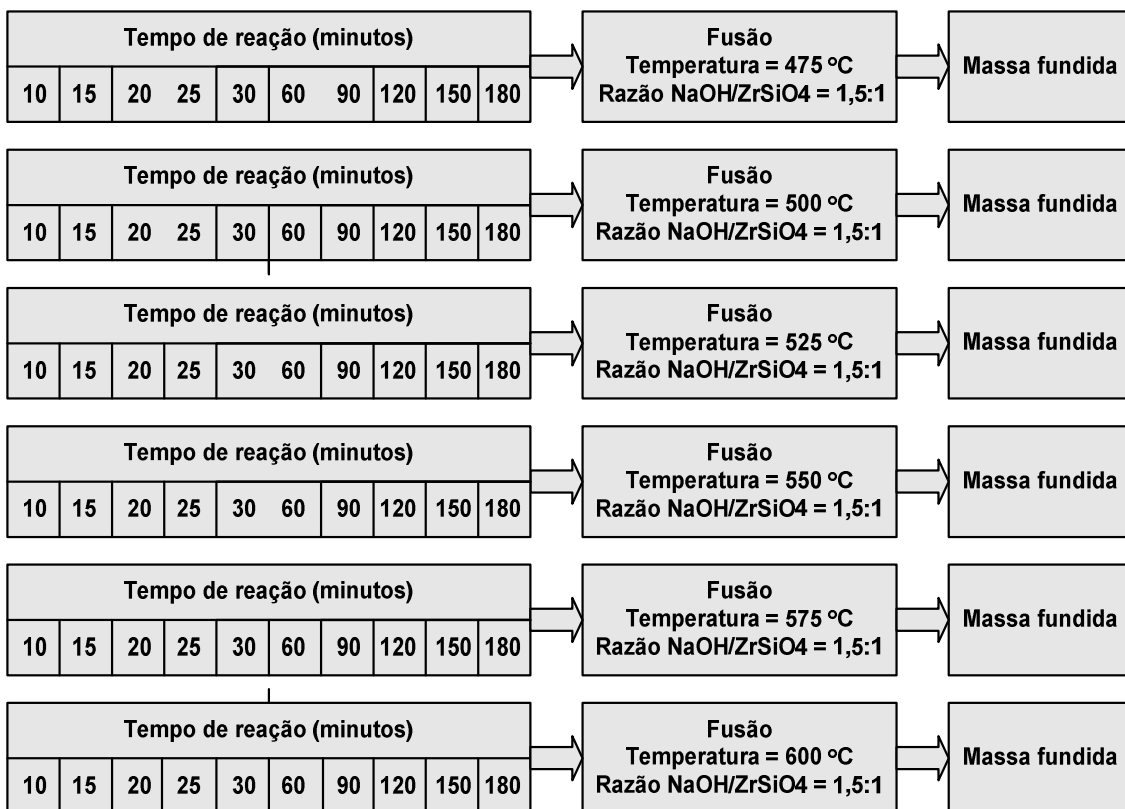
**Figura 3.5** Esquema usado para determinar a perda de reagente em função da temperatura no processo de fusão alcalina.

3- Estudar o efeito da relação em diferentes temperaturas e razões mássicas  $\text{NaOH/ZrSiO}_4$  na decomposição do concentrado de zirconita durante a etapa de fusão alcalina. Para cada ensaio foi utilizado 10 g de concentrado de zirconita e diferentes quantidades de hidróxido de sódio (2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 e 15,0 g) foram misturados de acordo com as seguintes relações em massa: 2,5:10; 5,0:10; 7,5:10; 10,0:10; 12,5:10 e 15,0:10 e fundidos em diferentes temperaturas (550, 650, 750 e 850°C) durante 60 min. O procedimento adotado é mostrado na **Figura 3.6**.

4- Estudar a cinética das reações que ocorrem no processo de fusão alcalina. Foram investigados os efeitos da temperatura (475-600°C) e tempo (5-180 min) na etapa de fusão alcalina usando uma relação em massa entre  $\text{NaOH/ZrSiO}_4 = 15:10$ , de acordo com o esquema da **figura 3.7**.



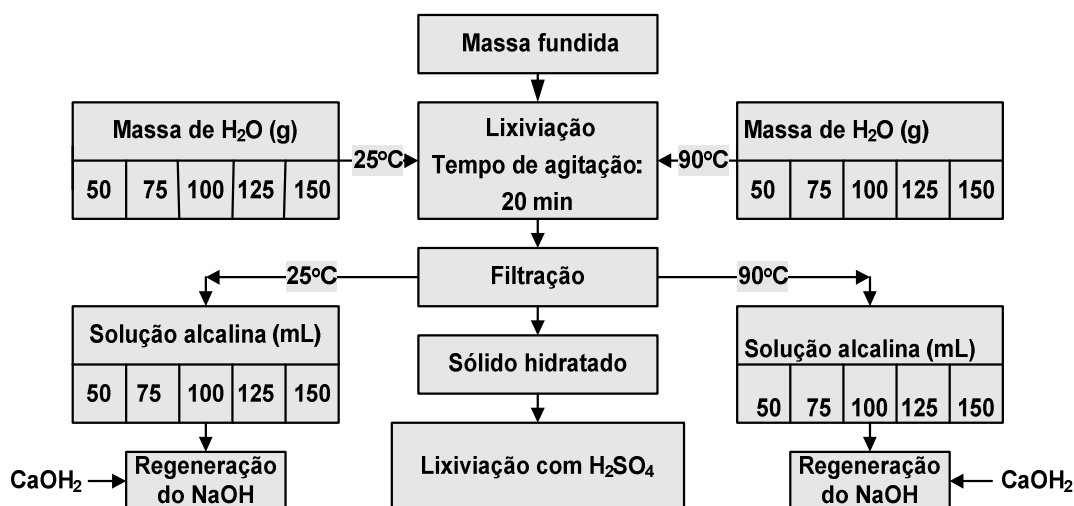
**Figura 3.6** Esquema dos experimentos adotados para investigar os efeitos da temperatura e a relação em massa entre NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> na decomposição do concentrado de zirconita.



**Figura 3.7** Esquema dos experimentos adotados na investigação cinética na etapa de fusão do concentrado de zirconita com NaOH.

### 3.3.2 Lixiviação da massa fundida com água

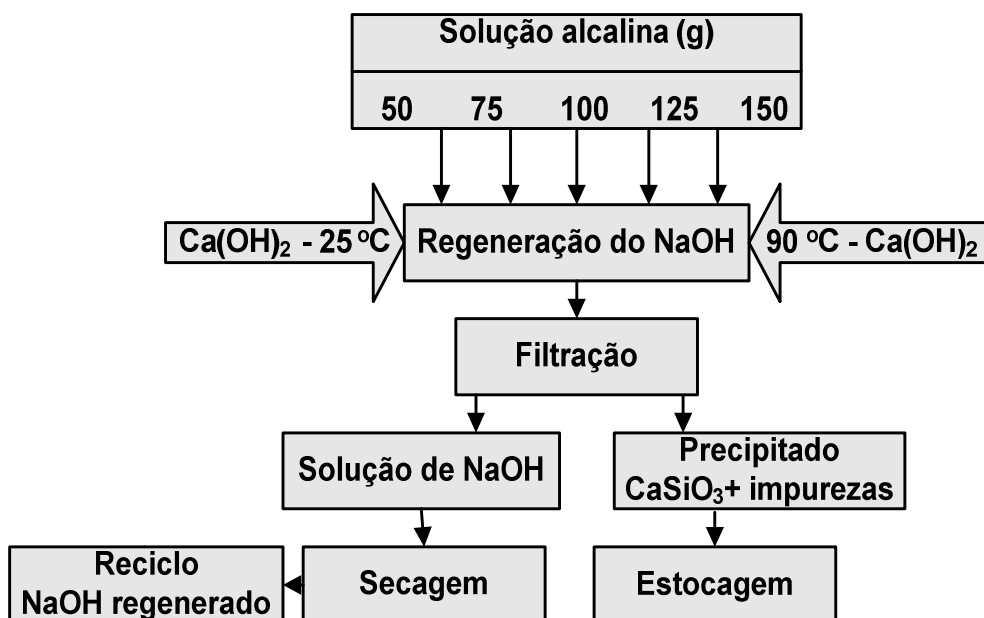
Para cada experimento, foram usados 20 g da massa fundida obtida nas seguintes condições: razão mássica  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4 = 15:10$ , temperatura  $575^\circ\text{C}$  e tempo de reação 30 minutos. As massas fundidas foram lixiviadas em água nas seguintes relações L/S em massa 50:20, 75:20, 100:20, 125:20 e 150:20 (g/g) com aquecimento ( $90^\circ\text{C}$ ) e sem aquecimento ( $25^\circ\text{C}$ ), sob agitação durante 20 minutos. Depois da lixiviação, a mistura líquido-sólido foi filtrada, obtendo-se uma solução contendo principalmente silicatos de sódio solúveis, hidróxido de sódio que não reagiu com o concentrado de zirconita e um sólido insolúvel contendo zirconato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), sílico-zirconato sódico ( $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ), resíduo sólido que não reagiu com o NaOH, além de impurezas (Fe, Hf, Si, Ti, Y). O procedimento experimental utilizado nesta etapa pode ser visto na **Figura 3.8**.



**Figura 3.8** Procedimento experimental adotado no processamento químico do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio na etapa de lixiviação com água seguida de lixiviação com ácido sulfúrico.

Foi adicionado hidróxido de cálcio (3,5 gramas) em excesso nas soluções alcalinas resultantes da etapa de lixiviação com água. Esses produtos replicados (solução alcalina mais hidróxido de cálcio) foram agitados por um tempo de 60 minutos, com aquecimento ( $90^\circ\text{C}$ ) e sem aquecimento ( $25^\circ\text{C}$ ). Depois desse procedimento essas misturas sólido-líquido foram filtradas, obtendo-se soluções de

hidróxido de sódio regenerado mais precipitados de silicato cálcio com impurezas. O hidróxido de sódio regenerado passou por um processo de secagem para ser reutilizado no processo, com pode ser visto no esquema da **Figura 3.9**.

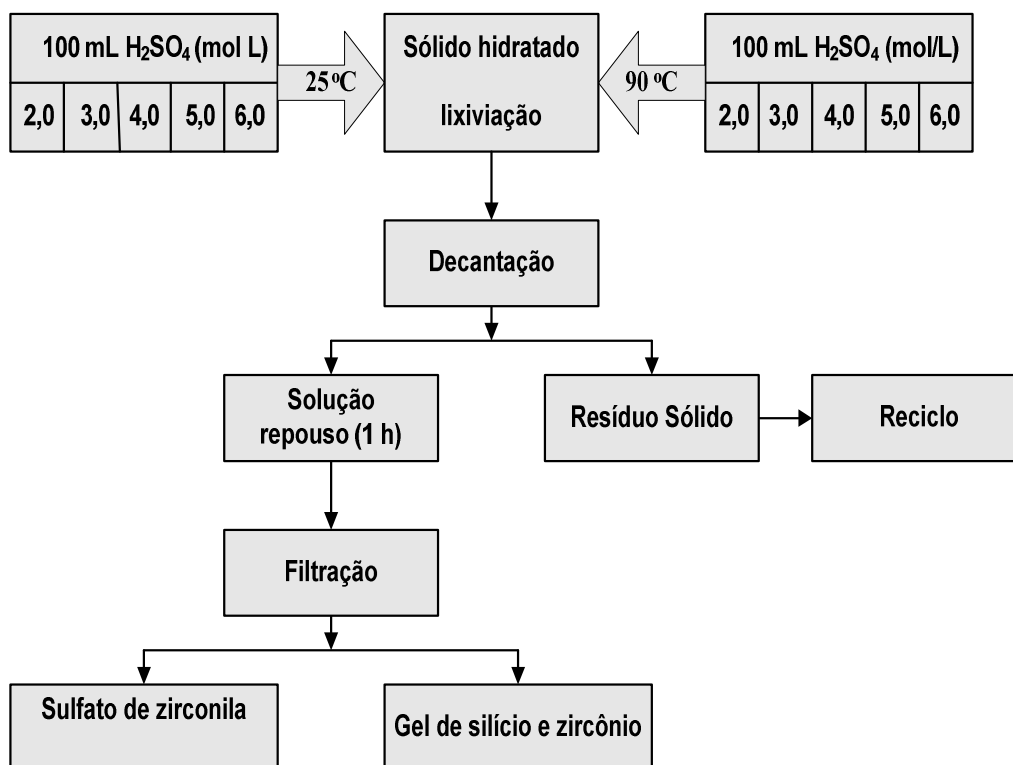


**Figura 3.9** Procedimento experimental adotado para se recuperar o hidróxido de sódio livre da solução alcalina proveniente da lixiviação com água.

### 3.3.3 Lixiviação do sólido insolúvel em água com $H_2SO_4$

Após a lixiviação com água, os materiais sólidos, remanescente dos experimentos da etapa de lixiviação com água foram lixiviados, durante 20 min sob agitação, em 100 mL de ácido sulfúrico com diferentes concentrações molares (2,0, 3,0, 4,0, 5,0, e 6,0 mol  $L^{-1}$ ), com aquecimento (90°C) e sem aquecimento (25°C). As amostras oriundas da etapa de lixiviação com ácido sulfúrico foram decantadas para retirar o resíduo sólido (insolúvel em ácido sulfúrico) que não reagiu com o hidróxido de sódio na etapa de fusão alcalina. As soluções obtidas ficaram em repouso por um período de 60 min. Após esse tempo as soluções foram filtradas com a finalidade de separar os géis (contendo principalmente silício e zircônio, que se formou durante esse tempo) das soluções de sulfato de zirconila geradas. O procedimento utilizado nesta etapa pode ser visto na **Figura 3.10**.





**Figura 3.10** Procedimento experimental adotado na etapa de lixiviação com ácido sulfúrico.

### 3.4 Técnicas analíticas utilizadas

As principais técnicas analíticas empregadas neste trabalho foram à difração e fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise gravimétrica e volumétrica.

#### 3.4.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química das amostras. Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação ou detecção da radiação fluorescente resultante da interação com o material da amostra [154]. Esta técnica foi utilizada na determinação dos elementos presentes nos produtos obtidos nas três etapas do processamento químico do concentrado de zirconita como mostra o procedimento da **figura 3.11**. A preparação das amostras consistiu, inicialmente, numa secagem em estufa a 120°C e logo após uma calcinação a 900°C. Posteriormente foram moídos e

peneiradas para se produzir um tamanho de partícula menor do que 53  $\mu\text{m}$  (270 malhas). As amostras foram colocadas no porta amostra e revestidas com filme mylar para serem analisadas. Um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) marca SHIMADZU, modelo EDX-800HS do laboratório de raios X do Instituto de Engenharia Nuclear foi utilizado para a análise quantitativa dos elementos presentes nesses produtos.

### **3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)**

Utilizou-se a difração de raios X para se identificar as fases cristalinas presentes nas massas fundidas obtidas na etapa de fusão alcalina e nos sólidos insolúveis em água após a etapa de lixiviação com água mostrado no procedimento da **figura 3.1**. As amostras enviadas para análise foram moídas e peneiradas (tamanho de partícula menor do que 53  $\mu\text{m}$  (270 malhas) e em seguida secas em estufa a 120°C. Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó num difratômetro da marca Shimadzu, Modelo XRD-6000 do laboratório de raios X do Instituto de Engenharia Nuclear. Utilizou-se nesta operação um contador de cintilação de NaI, com um tubo de raios X operado sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e as dosagens foram feitas com radiação de Cu  $K\alpha$ , com velocidade de varredura de 4°/minuto, com o ângulo  $2(\theta)$  variando de 5° a 80°.

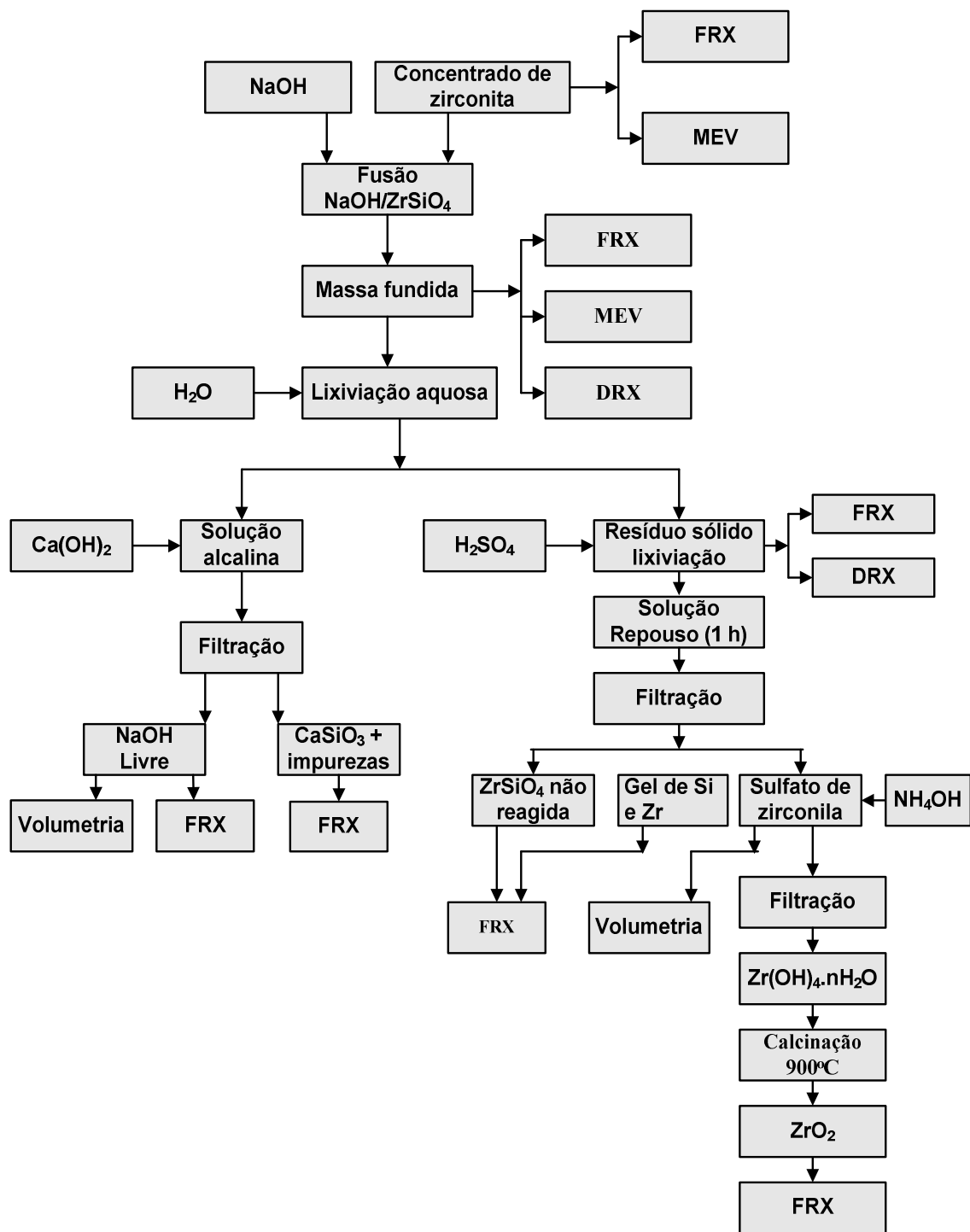
### **3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para visualizar o aspecto microestrutural do concentrado de zirconita e da massa fundida. O equipamento utilizado nesta análise foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) – marca JEOL, modelo JSM 6460-LV do laboratório de microscopia eletrônica e microanálise do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ. Foram utilizadas duas técnicas para a geração das imagens: uma utilizando um detector de elétrons secundários e outra empregando um detector de elétrons retroespalhados em baixo vácuo e sem a metalização das amostras para geração das imagens.

#### 3.4.4 Análises volumétricas

Esta técnica foi utilizada na determinação da percentagem de hidróxido de sódio livre obtido após a precipitação das impurezas com hidróxido de cálcio, após o processo de lixiviação em água. Na dosagem do hidróxido de sódio foi utilizada uma solução padrão de ácido clorídrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e como indicador fenolftaleína [155]. A concentração de ácido sulfúrico livre foi determinada por titulação com uma solução padrão de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na presença de NaF, cinco vezes em excesso, para complexar o zircônio e assim impedir sua hidrólise antes de seu ponto de equivalência [7].

Todo o procedimento das técnicas analíticas utilizadas nas etapas do processamento químico do concentrado de zirconita esta resumido no esquema apresentado na **Figura 3.11**.



**Figura 3.11** Procedimento adotado no controle analítico do processo de fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados durante o processamento químico do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio em altas temperaturas teve como objetivo estudar os principais parâmetros envolvidos nas três etapas do processo e assim estabelecer as melhores condições operacionais para obtenção de uma solução de sulfato de zirconila de um modo eficiente e econômico.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, em função de cada parâmetro de estudo desenvolvido nas três etapas do processo estudado que são:

- fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio;
- lixiviação da massa fundida com água;
- lixiviação do sólido hidratado insolúvel em água com ácido sulfúrico.

### 4.1 Fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio

Nesta etapa foram investigados os efeitos da temperatura em função da razão mássica  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$  na formação das espécies cristalinas, efeito da temperatura em diferentes razões mássicas  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$  na decomposição do concentrado de zirconita no percentual de zircônio recuperado e os efeitos da temperatura e do tempo na cinética das reações de fusão.

Foram realizadas duas análises no concentrado de zirconita que serão utilizados no processo de fusão alcalina: uma análise granulométrica para determinar a distribuição do tamanho das partículas e uma análise química para determinação da composição química dos elementos presentes. A **Tabelas 4.1** mostra a distribuição do tamanho das partículas presentes no concentrado de zirconita e a **Tabela 4.2** mostra o resultado da composição química do concentrado de zirconita analisada pela técnica de fluorescência de raios-X.

**Tabela 4.1** Distribuição do tamanho das partículas do concentrado de zirconita (peneiras ABNT, via seca).

<b>Malha</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b>Material Retido (%)</b>
+ 40	0,420	0,0
-40 +50	0,297	0,4
-50 +70	0,210	9,9
-70 +100	0,149	31,1
-100 +140	0,105	43,5
-140 +200	0,074	13,6
-200 +270	0,053	1,5
-270	—	0,0

**Tabela 4 .2.** Composição química do concentrado de zirconita.

<b>Elemento (como óxido)</b>	<b>Massa (%)</b>
ZrO <sub>2</sub>	64,160
SiO <sub>2</sub>	29,423
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,801
TiO <sub>2</sub>	1,584
HfO <sub>2</sub>	1,029
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,410
MgO	0,235
CaO	0,201
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,107
ThO <sub>2</sub>	0,030
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,010
SrO	0,010

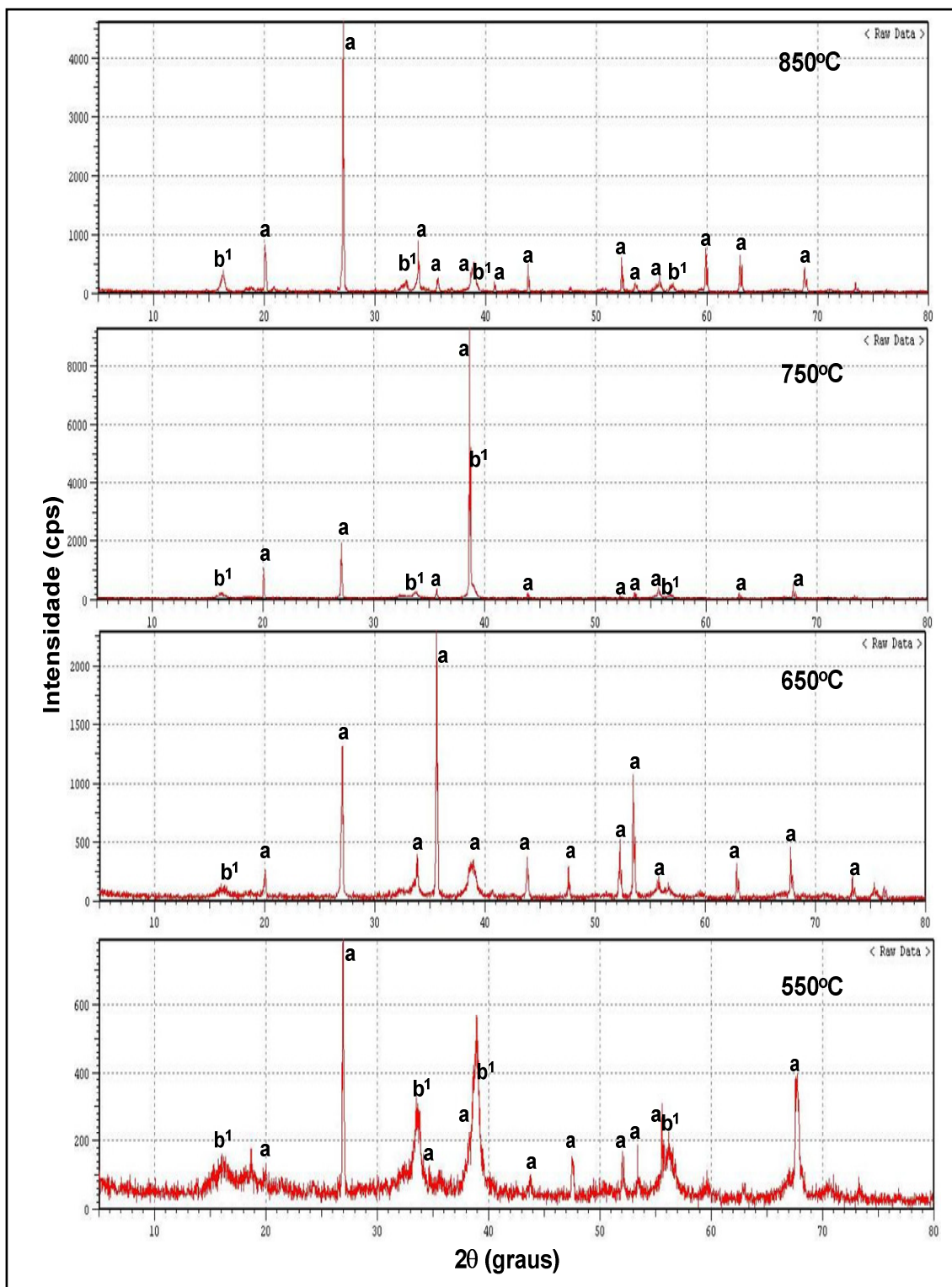
#### 4.1.1 Efeito da temperatura e razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> na formação das espécies cristalinas na etapa de fusão alcalina

Utilizando a técnica por difração de raios-X, foi realizado um estudo visando identificar as principais espécies formadas, depois dos ensaios de fusão, usando diferentes razões mássicas e diferentes temperaturas como mostrados na **Tabela 4.3** e nas **Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6**.

**Tabela 4.3** Espécies cristalinas identificadas por difração de raios-X após fusão da mistura de concentrado de zirconita com hidróxido de sódio, em diferentes temperaturas e diferentes relações mássicas durante 60 min.

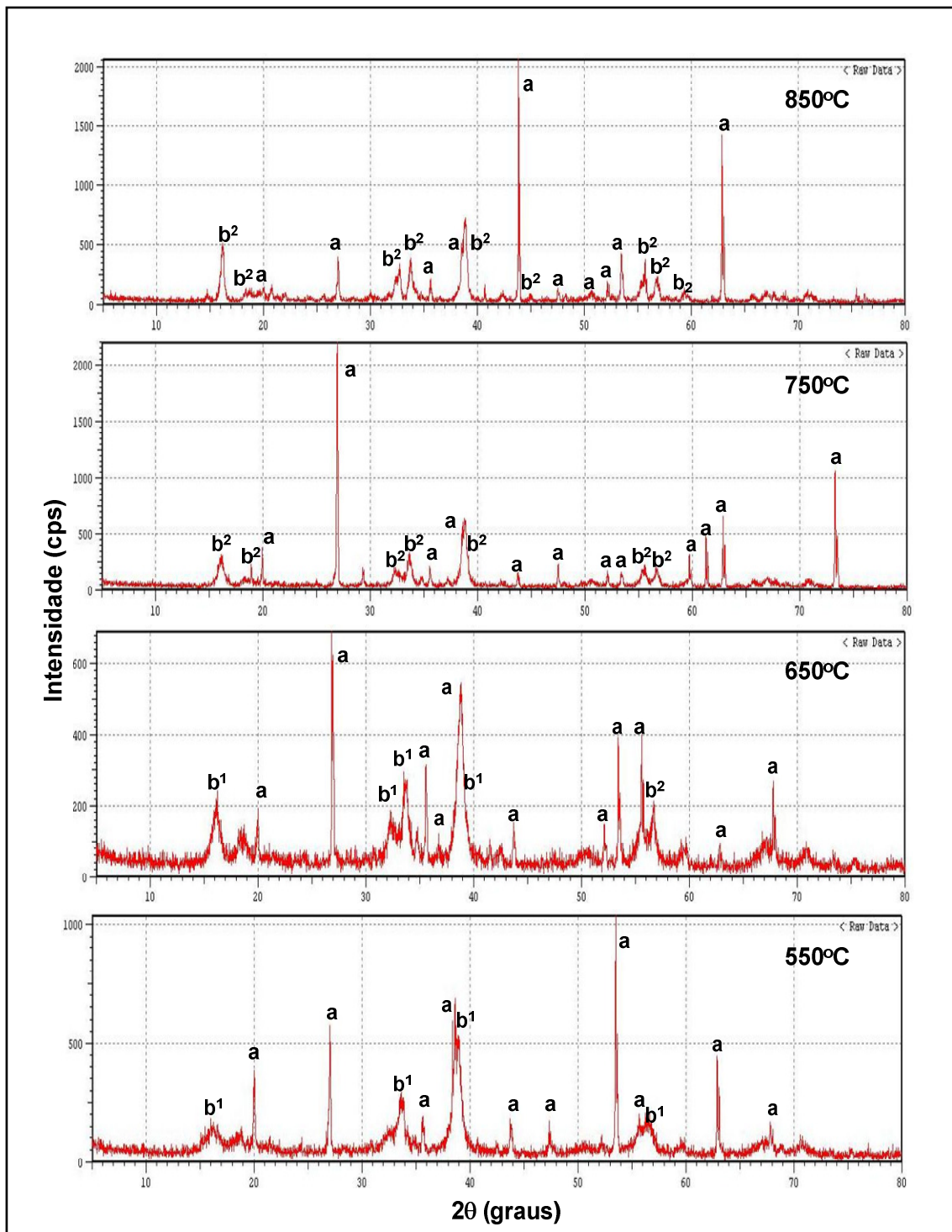
NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> (g/g)	Fases cristalinas identificadas por DRX			
	550°C	650°C	750°C	850°C
<b>2,5/10</b>	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)
	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*C)
<b>5,0/10</b>	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)	ZrSiO <sub>4</sub> (**T)
	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*M)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*M)
<b>7,5/10</b>	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)
	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)	ZrSiO <sub>4</sub> (*T)	ZrSiO <sub>4</sub> (*T)	ZrSiO <sub>4</sub> (*T)
	ZrSiO <sub>4</sub> (*T)			
<b>10,0/10</b>	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)
	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)		
	ZrSiO <sub>4</sub> (*T)			
<b>12,5/10</b>	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)
	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)		
<b>15,0/10</b>	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (**M)
	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (*H)		

(\*\*) Espécie predominante; (\*) espécie em menor proporção; sistema cristalino: (C) = cúbico; (H) = hexagonal; (M) = monoclinico e (T) tetragonal.

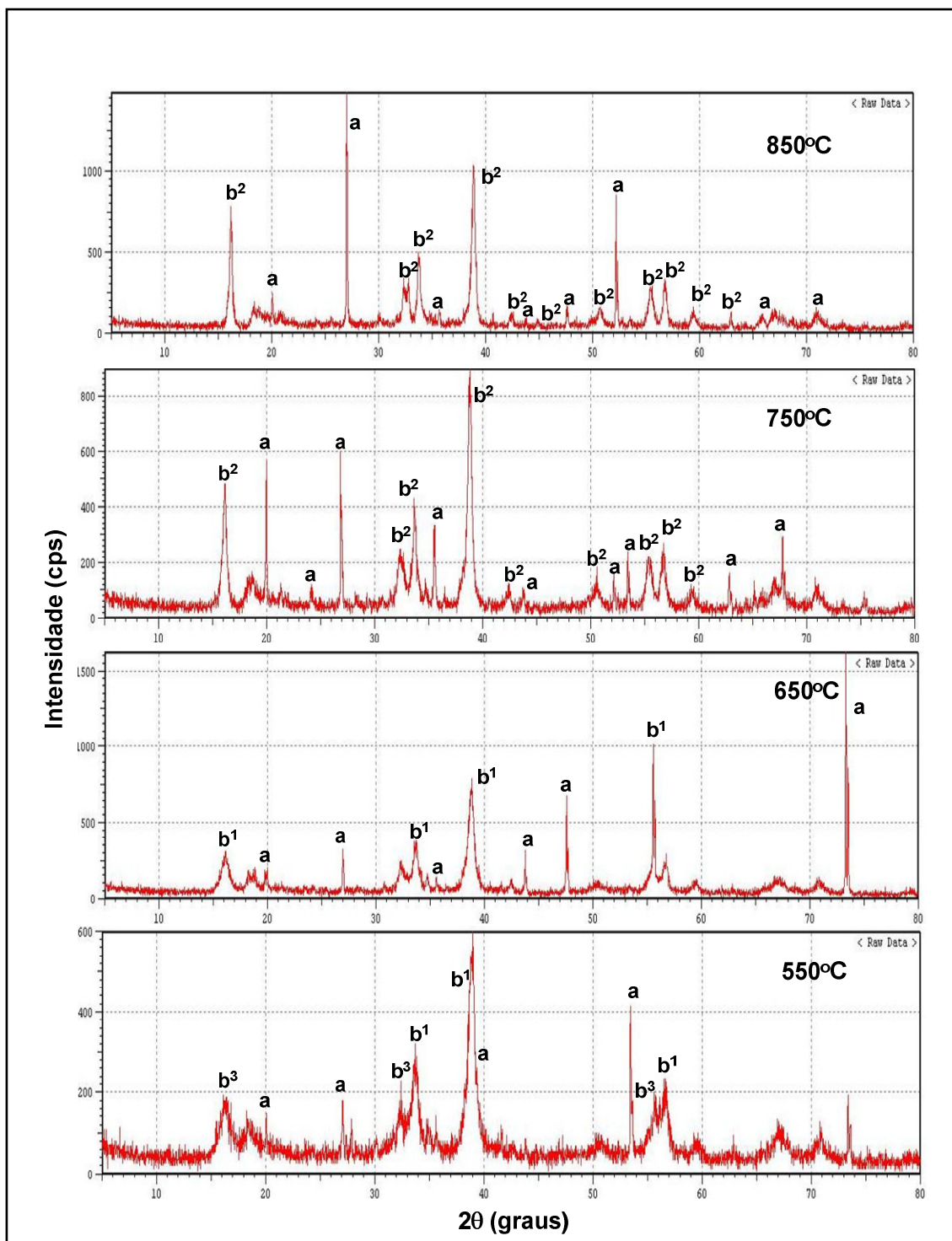


**Figura 4.1** Difratomogramas de raios –X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 2,5/10; a: ZrSiO<sub>4</sub> (cartão ASTM 6-0266 – sistema cristalino tetragonal ; b<sup>1</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218 – sistema cristalino: cúbico).

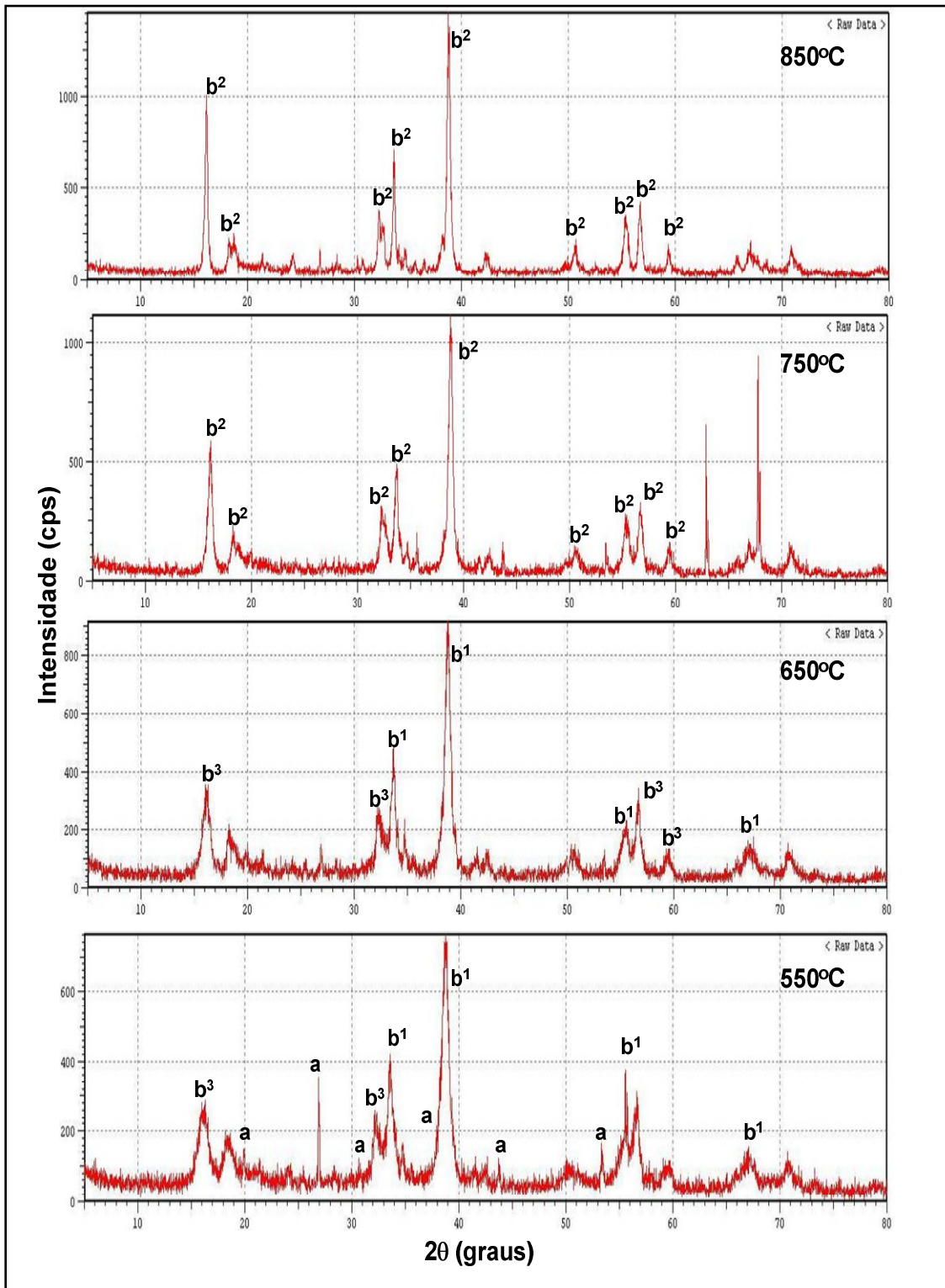




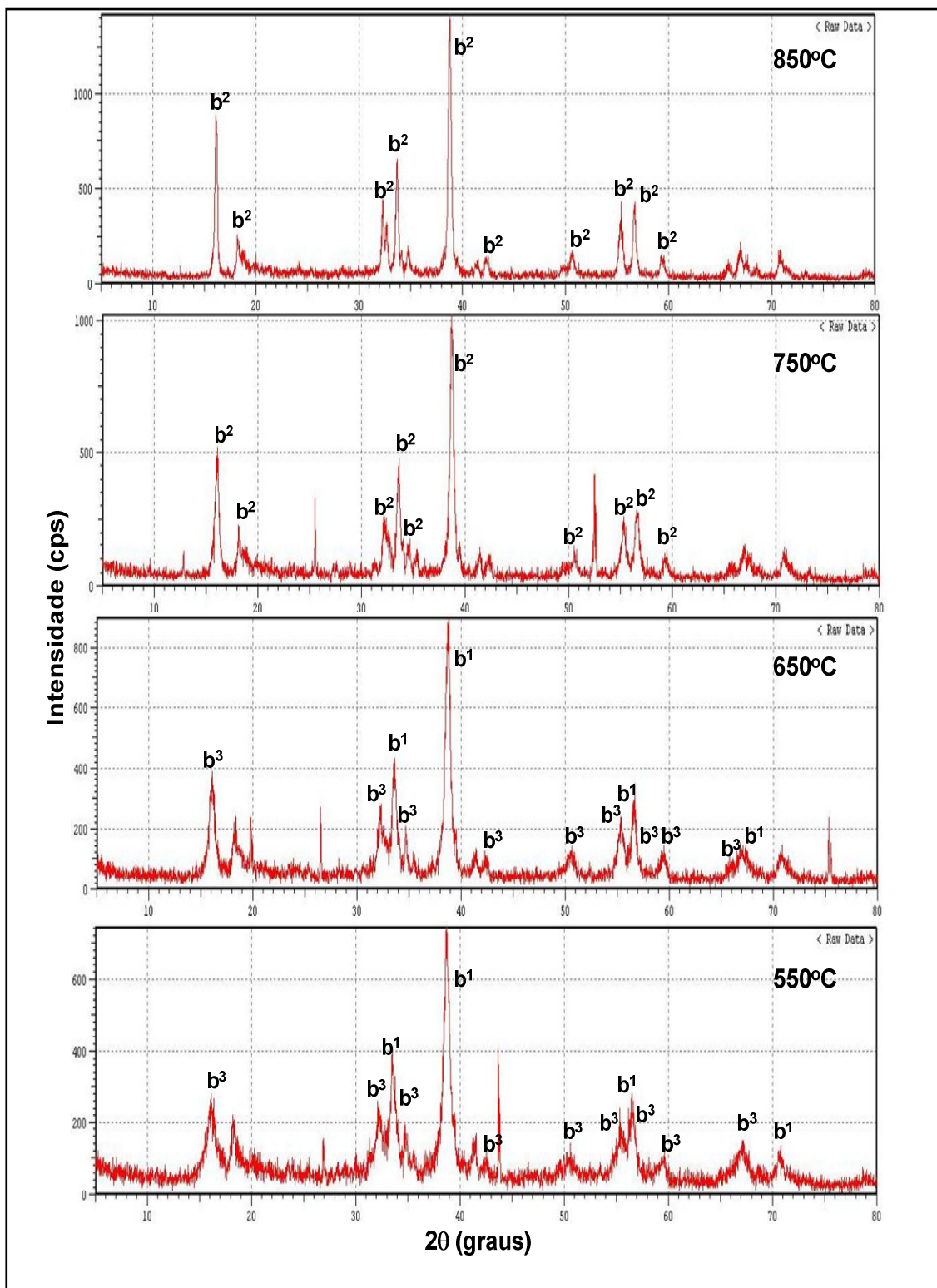
**Figura 4.2** Difratogramas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de fusão de 60 min. Relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 5,0/10; a: ZrSiO<sub>4</sub> (cartão ASTM 6-0266); b<sup>1</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 19-1218) e b<sup>2</sup>: Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (cartão ASTM 35-0770 - sistema cristalino: monoclinico).



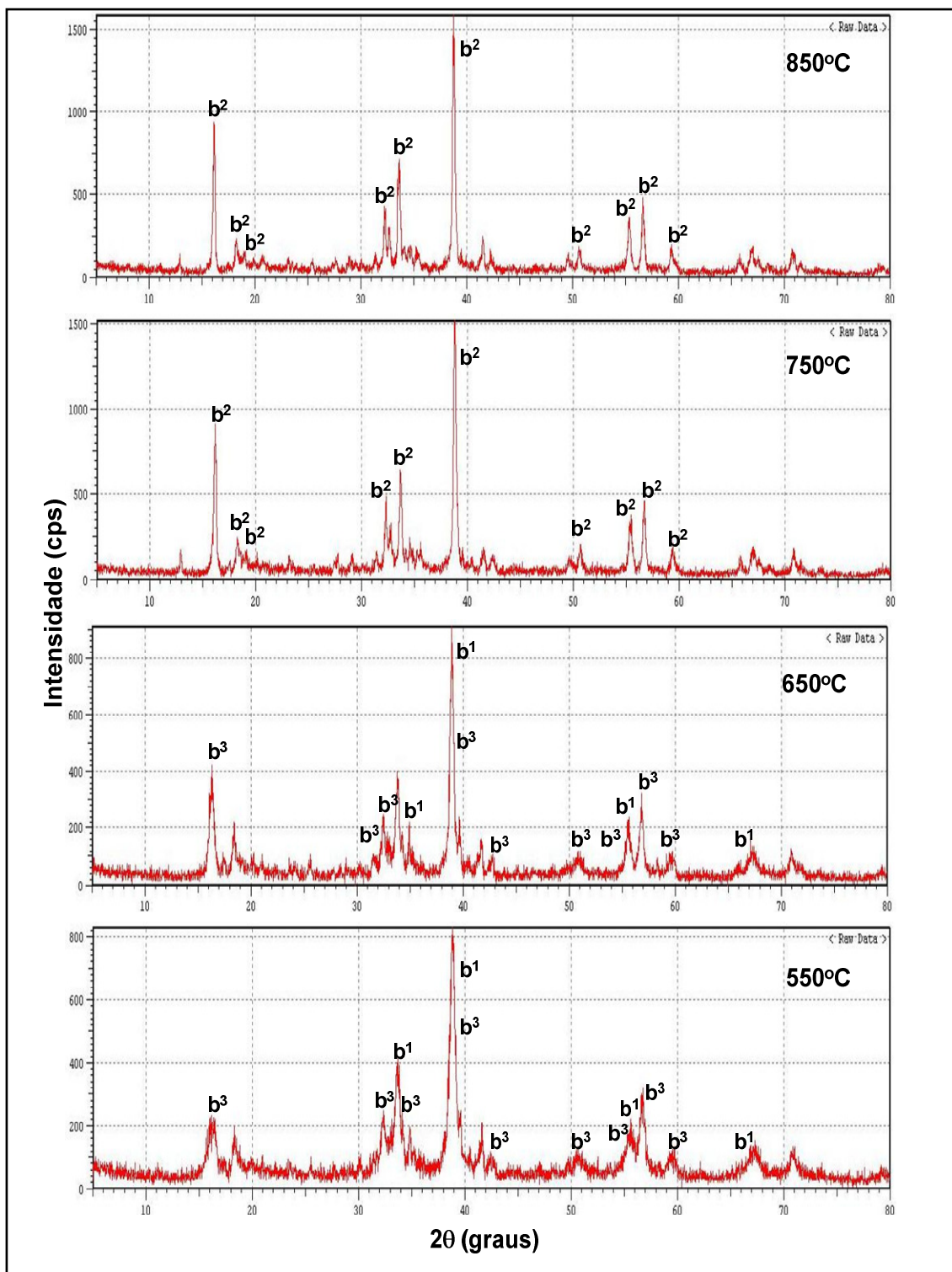
**Figura 4.3** Difratomogramas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4 = 7,5/10$ ; a:  $\text{ZrSiO}_4$  (cartão ASTM 2:6-0266);  $b^1$ ,  $b^2$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  cartão ASTM 19-1218, 35-0770 e  $b^3$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 21-1179 - sistema cristalino: hexagonal).



**Figura 4.4** Difratomogramas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4 = 10,0/10$ ; a:  $\text{ZrSiO}_4$  (cartão ASTM 6-0266);  $b^1$ ,  $b^2$  e  $b^3$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 19-1218 , 2:35-0770 e 21-1179 respectivamente).



**Figura 4.5** Difratomogramas de raios – X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4 = 12,5/10$ ;  $b^1, b^2$  e  $b^3$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 19-1218 , 35-0770 e 21-1179) respectivamente.



**Figura 4.6** Difratomogramas de raios-X dos produtos de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido em diferentes temperaturas dentro de um tempo de 60 min. Relação em massa  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4 = 15,0/10$ ;  $b^1$ ,  $b^2$  e  $b^3$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 19-1218 , 35-0770 e 21-1179) respectivamente.

Os resultados dos experimentos analisados pela técnica de difração de raios-X, apresentados na **Tabela 4.3** e **Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6**, mostram que a espécie cristalina  $ZrSiO_4$  - tetragonal predomina num intervalo de relação mássica  $NaOH/ZrSiO_4$  de 2,5/10 até 5,0/10 em todas as temperaturas estudadas e aparece numa menor proporção quando se usa uma relação em massa  $NaOH/ZrSiO_4$  7,5/10 para todas as temperaturas estudadas e já num grau bem menor, essa espécie cristalina ainda pode ser identificada no experimento que utilizou uma razão em massa  $NaOH/ZrSiO_4 = 10/10$  a temperatura de  $550^\circ C$ , mas a partir desta temperatura essa espécie cristalina não é mais identificável. Os difratogramas dos produtos de fusão indicam a presença de três variedades de zirconatos de sódio cristalinos:  $b^1$ ,  $Na_2ZrO_3$ , que se cristaliza no sistema cúbico;  $b^2$ ,  $Na_2ZrO_3$ , que se cristaliza no sistema monoclinico, e  $b^3$ ,  $Na_2ZrO_3$ , que se cristaliza no sistema hexagonal. Analisando os resultados destes experimentos pode ser verificado que o composto cristalino “ $b^1: Na_2ZrO_3$ ” é identificado em menor proporção nos experimentos que utilizaram relação em massa  $NaOH/ZrSiO_4 = 2,5/10$  em todas as temperaturas estudadas e para uma relação mássica  $NaOH/ZrSiO_4 = 5,0/10$  nas temperaturas  $550^\circ C$  e  $650^\circ C$  e torna-se predominante nos experimentos em que se utilizou razões mássicas  $NaOH/ZrSiO_4$  iguais a 7,5/10, 10,0/10, 12,5/10 e 15,0/10 e nas temperaturas  $550^\circ C$  e  $650^\circ C$ . A espécie cristalina, “ $b^2: Na_2ZrO_3$ ” somente aparece em menor proporção nos experimentos que usaram uma razão mássica  $NaOH/ZrSiO_4 = 5,0/10$  e temperaturas de  $750^\circ C$  e  $850^\circ C$  e torna-se predominante nos ensaios de fusão em que se usaram razões mássicas  $NaOH/ZrSiO_4$  iguais a 7,5/10, 10,0/10, 12,5/10 e 15,0/10 e nas temperaturas de  $750^\circ C$  e  $850^\circ C$ . A fase cristalina “ $b^3: Na_2ZrO_3$ ”

começa a ser identificada em menor proporção no experimento de fusão com razão mássica  $NaOH/ZrSiO_4 = 7,5/10$  e temperatura de  $550^\circ C$  e a partir das razões mássicas  $NaOH/ZrSiO_4$  10,0/10, 12,5/10 e 15,0/10 nas temperaturas de  $550^\circ C$  e  $650^\circ C$ .

Finalmente, pode ser verificado que o concentrado de zirconita se decompõe em uma menor proporção quando se utiliza relações mássicas  $NaOH/ZrSiO_4$  menores que 7,5/10 e acima dessa relação em massa ocorre um aumento na taxa de conversão do concentrado de zirconita até se alcançar um rendimento de quase 100% na relação em massa  $NaOH/ZrSiO_4 = 15,0/10$ . Quanto aos zirconatos pode ser verificado que eles apresentam menores proporções nos ensaios de fusão em que se utilizaram razões

mássicas NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> menores que 7,5/10; e que a partir dessa relação ocorre a predominância dessas espécies cristalinas (zirconato de sódio) e que os zirconatos de sódio “b<sup>1</sup> Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>” e “b<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>” que se cristalizam nos sistemas cúbico e hexagonal respectivamente são formados somente em temperaturas mais baixas (550°C e 650°C) enquanto “b<sup>2</sup> Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>” que se cristaliza no sistema monoclinico é formado somente em temperaturas mais altas (750°C e 850°C).

Nas condições estudadas não foi observada a formação de metassilicatos de sódio e ortossilicatos de sódio, bem como a formação de sílico-zirconatos de sódio. Adicionalmente verificou-se que os espectros produzidos por difração de raios-X exibidos nas **Figuras 4.1 e 4.6**, apresentavam muito sinais de ruído devido ao baixo índice de detecção desses compostos, o que provavelmente indica a presença de espécies amorfas.

#### 4.1.2 Efeito da temperatura e razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> na decomposição do concentrado de zirconita

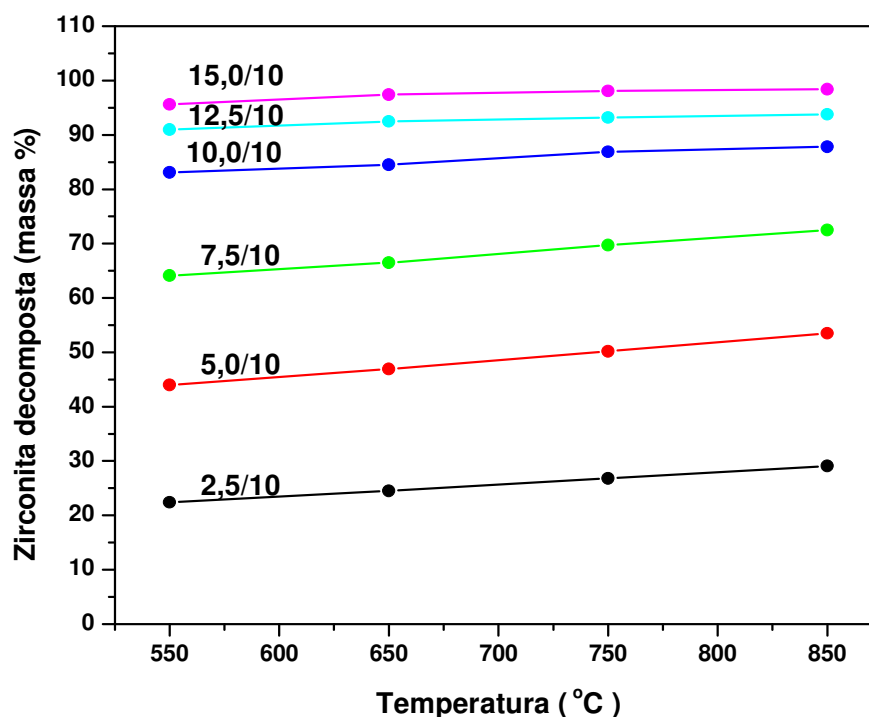
Os efeitos em diferentes temperaturas e razões mássicas NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> na decomposição do concentrado de zirconita na etapa de fusão alcalina, são mostrados **Tabela 4.4** e nas **Figuras 4.7 e 4.8**.

**Tabela 4.4** Efeito da temperatura e relação mássica na decomposição do concentrado de zirconita e de zircônio lixiviado para a massa fundida. Tempo de fusão = 1 h.

NaOH/ZrSiO <sub>4</sub> ( g/g)	Zirconita decomposta Temperatura (°C )				Zircônio recuperado Temperatura (°C )			
	550°C	650°C	750°C	850°C	550°C	650°C	750°C	850°C
<b>2,5/10</b>	22,40	24,50	26,80	29,10	19,49	22,13	25,38	29,17
<b>5,0/10</b>	44,00	46,90	50,20	53,50	44,10	51,70	59,74	66,54
<b>7,5/10</b>	64,12	66,50	69,70	72,50	60,85	64,93	68,97	74,03
<b>10,0/10</b>	83,10	84,50	86,90	87,80	82,25	85,12	88,61	90,91
<b>12,5/10</b>	90,98	92,50	93,20	93,80	91,56	92,86	93,94	96,54
<b>15,0/10</b>	95,60	97,40	98,10	98,40	99,37	99,98	99,98	99,99

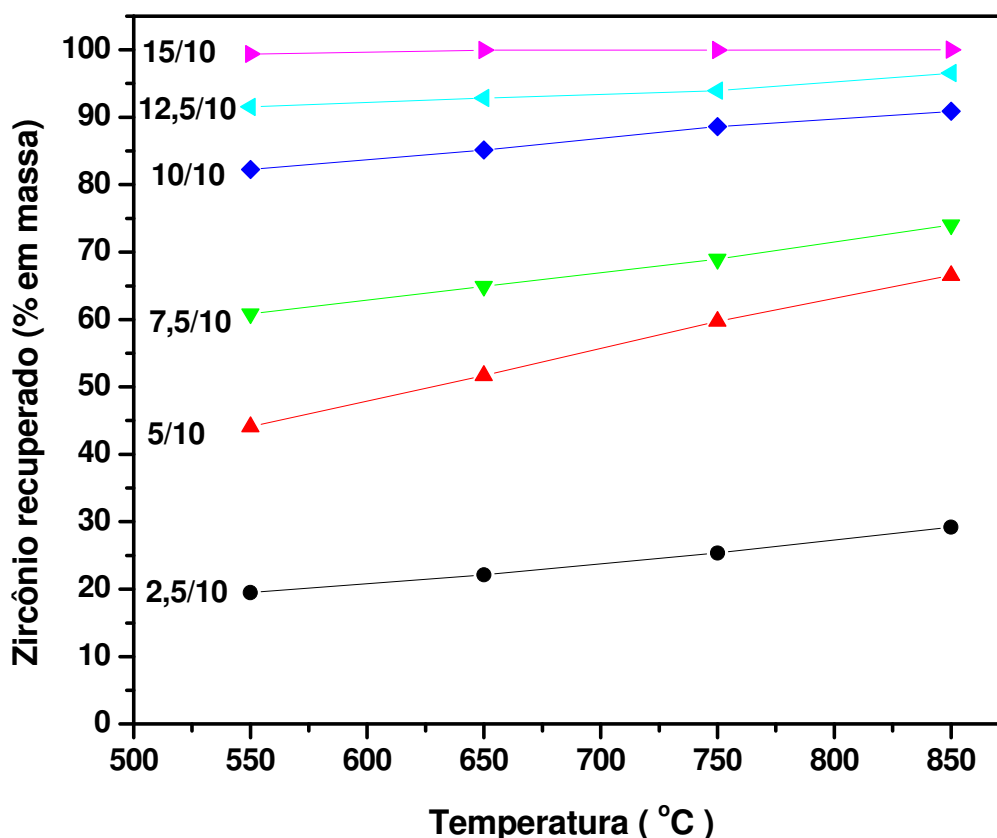
Os resultados apresentados na **Tabela 4.4** e nas **Figuras 4.7** e **4.8** mostram que a percentagem de zirconita convertida e a percentagem de zircônio recuperado da massa fundida cresce com o aumento da razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> e também com o aumento da temperatura. Os resultados confirmam que a percentagem de zirconita convertida aumenta de um mínimo de aproximadamente 23%, quando a fusão é realizada com uma relação mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> de 2,5/10 em uma temperatura de 550°C, para uma quase completa decomposição do concentrado de zirconita, ao redor de 98,5%, quando a fusão da mistura ocorre sob uma temperatura de 850°C e com uma razão mássica igual a 15/10. Para o zircônio os resultados comprovam que a percentagem de zircônio recuperado também aumenta de 19,5%, quando se utiliza uma relação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> de 2,5/10 numa temperatura de 550°C, para uma recuperação quase completa de zircônio presente na zirconita (99,99%) quando o processo de fusão é condicionado para ocorrer numa temperatura de 850°C, com uma razão mássica de 15/10.

A escolha de uma relação ótima em massa de NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> vai depender principalmente dos preços desses insumos.



**Figura 4.7** Percentagem de zirconita decomposta em função da temperatura para diferentes relações em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub>. Tempo de fusão = 60 min.





**Figura 4.8** Percentagem de zircônio extraído em função da temperatura para diferentes relações em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub>. Tempo de fusão = 60 min.

Quando o processo de fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio é realizado em temperaturas superiores a 650°C, independentemente da razão mássica utilizada, a massa fundida obtida fica mais dura e compacta, ficando aderida no cadinho. Também não é aconselhável usar cadinho de ferro acima desta temperatura (650°C), devido ao ataque químico que ele sofre pela ação do hidróxido do sódio fundido. Outra observação importante citada por SILVA E OGASAWARA [136] está relacionada com a perda de reagente (NaOH) por volatilização com o aumento da temperatura, ocasionado pelo aumento da pressão de vapor do hidróxido de sódio. Para comprovar esse efeito foi elaborado um procedimento experimental utilizando diferentes temperaturas de fusão (550 - 850°C), fixando o tempo de fusão em 60 min e a razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> em 15/10). A **Tabela 4.5** mostra o efeito da temperatura

com a perda de hidróxido de sódio durante o processo de fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio.

**Tabela 4.5** Efeito da temperatura com a perda de reagente por volatilização no processo de fusão. Razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10 e tempo de fusão = 60 min.

Temperatura (°C)	NaOH (entrada) (g)	NaOH (saída) (g)	Perda (NaOH) (%)
550	15	13,30	11,33
650	15	12,32	17,87
750	15	11,47	23,53
850	15	10,18	32,13

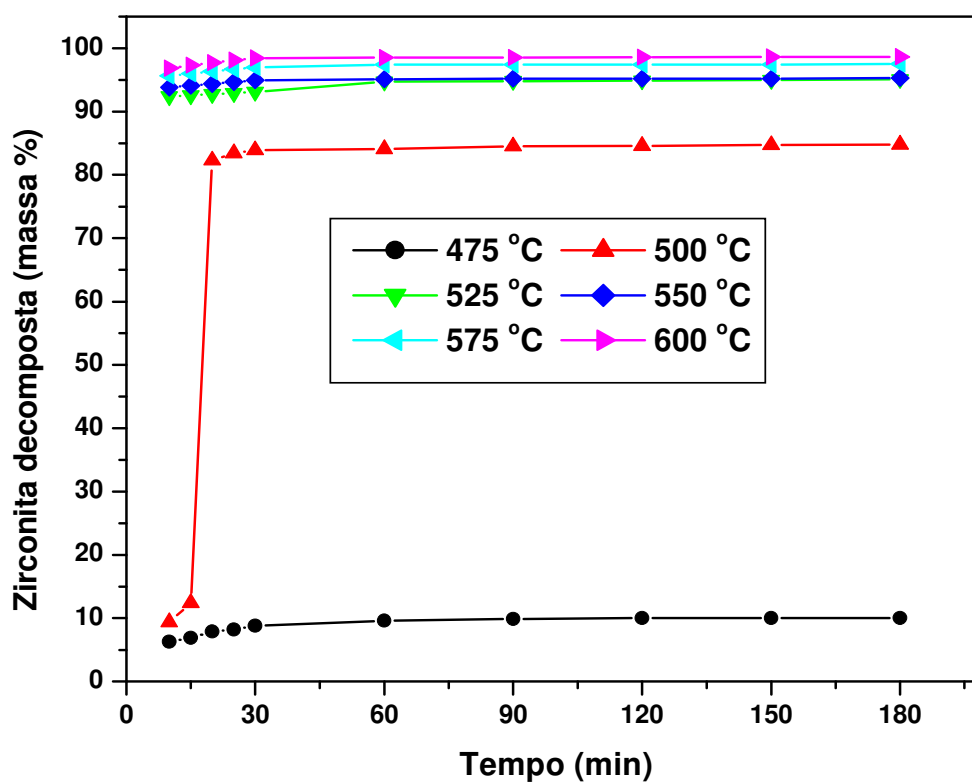
Os resultados apresentados na **Tabela 4.5** mostram que ocorre uma perda de massa de hidróxido de sódio crescente durante o processo de fusão com o aumento da temperatura. Quando a fusão da mistura é executada a 550°C, a perda é de (NaOH) 11,33% e quando a fusão alcalina é realizada a 850°C, ocorre uma perda de quase 33% comprovando as previsões baseadas em dados termodinâmicos formuladas pôr SILVA E OGASAWARA [136].

#### 4.1.3 Efeito da temperatura em função do tempo na cinética de reação

O efeito da temperatura em função do tempo de fusão na decomposição do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio foi investigado em uma faixa de temperatura compreendida entre 475°C a 600°C, sob diferentes tempos, usando uma razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> de 15/10. Os resultados obtidos nestes experimentos são mostrados na **Tabela 4.6** e na **Figura 4.9**.

**Tabela 4.6** Percentagem de zirconita decomposta em função do tempo e temperatura.  
Razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10.

Temperatura (°C)	Tempo de fusão (min)									
	10	15	20	25	30	60	90	120	150	180
475	6,30	6,90	7,90	8,20	8,80	9,60	9,90	10,00	10,02	10,03
500	9,40	12,40	82,30	83,40	83,90	84,10	84,50	84,60	84,70	84,80
525	92,38	92,56	92,72	92,90	93,10	94,70	94,80	94,90	95,00	95,10
550	93,80	94,10	94,40	94,65	94,91	95,10	95,20	95,20	95,20	95,30
575	95,50	96,10	96,36	96,70	96,98	97,40	97,40	97,40	97,40	97,50
600	96,81	97,24	97,62	97,94	98,27	98,50	98,54	98,60	98,62	98,64



**Figura 4.9** Efeito da temperatura e tempo na decomposição do concentrado de zirconita, para uma razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> de 15/10.

Observando-se os resultados apresentados na **Tabela 4.6** e no gráfico da **Figura 4.9**, podemos verificar que a percentagem de zirconita que reagiu com o hidróxido de sódio aumenta com a temperatura e tempo de fusão. Nas temperaturas estudadas o hidróxido de sódio reage rapidamente com o concentrado de zirconita num intervalo de tempo de 0-10 min e depois de 10 minutos de reação a decomposição do concentrado de zirconita ocorre lentamente até se estabilizar em 180 minutos, mas com exceção para o experimento que utilizou a temperatura de 500°C, onde a reação de decomposição começa a se estabilizar após 20 minutos de fusão. Nas condições estudadas, os valores obtidos mostram que a percentagem de zirconita decomposta varia de um mínimo de 6,30%, numa temperatura de 475°C durante os primeiros 10 minutos de reação até um máximo de 98,64%, que é alcançada numa temperatura de 600°C após 180 minutos. Analisando os dados plotados na **Figura 4.9**, podemos observar que entre os intervalos de temperatura de 475°C até 500°C, num tempo de 15 min, a taxa de decomposição do concentrado de zirconita é muito baixa, alcançando 12,4%. Nesse intervalo de temperatura e tempo o processo de fusão, provavelmente é regido por um mecanismo de difusão do hidróxido de sódio líquido (p.f. = 323°C [156]) através das microestruturas das partículas do concentrado de zirconita. A partir deste intervalo de temperatura e tempo ocorre uma drástica mudança na taxa de decomposição do concentrado de zirconita (82,30%), que provavelmente está associado a uma modificação no mecanismo de reação passando a ser controlado por uma etapa química. O intervalo de temperatura mais favorável para a conversão do concentrado de zirconita ( $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$ ), está entre 525–600°C, com um tempo de fusão de 10 a 30 min. Partindo desses limites determinados de temperatura e tempo, foi feito um estudo a fim de se identificar o principal mecanismo de reação nas condições propostas. Foi utilizado a equação extraída do livro de HABASHI vol.1 [133] e BLAZEK [157], considerando a temperatura e pressão constantes e o tamanho das partículas uniformes (esféricas) e desse modo verificar se as reações sólido-líquido que acontecem na interface entre o concentrado de zirconita na forma sólida e o hidróxido de sódio na forma líquida são controladas por intermédio de reação química. A equação simplificada pôr HABASHI pode ser descrita pela seguinte equação:

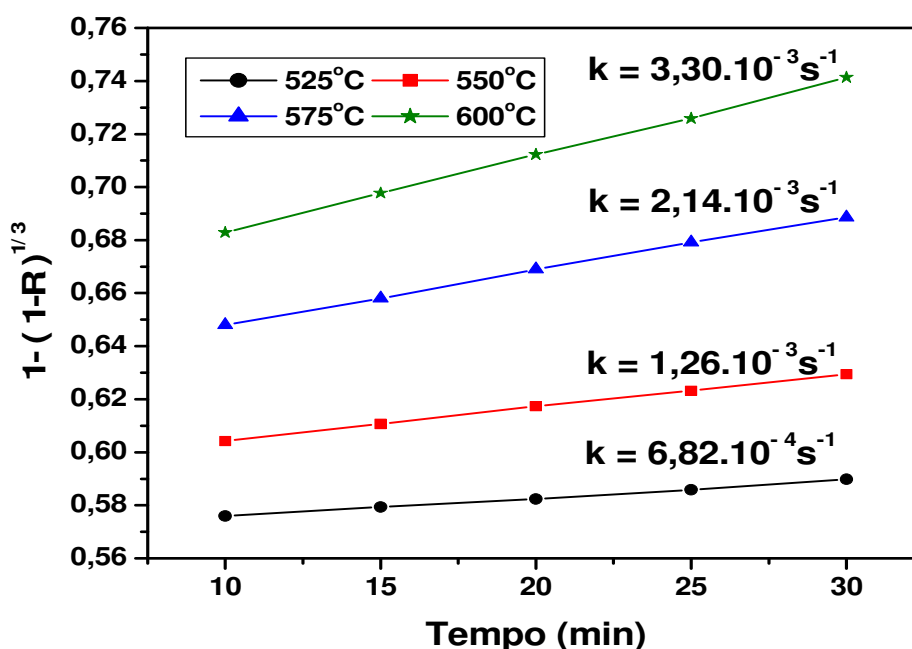
$$kt = [1-(1-R)^{1/3}] \quad (30)$$

Onde,  $k$  é a constante de velocidade da reação em  $s^{-1}$  para cada temperatura,  $R$  é a fração de concentrado de zirconita convertida numa determinada temperatura no tempo  $t$ .

Os dados experimentais retirados da **Tabela 4.6**, foram usados na equação (30) para determinar dos valores mostrados na ordenada da **Figura 4.10** e os valores das constantes de velocidade de reação ( $k$ ) foram obtidos através do coeficiente angular de cada linha reta. O gráfico da **Figura 4.10**, foi plotado em função de  $[1-(1-R)]^{1/3}$  versus o tempo, para um limite de temperatura de 525-600°C.

O gráfico exibido mostra uma relação linear em função de  $[1-(1-R)]^{1/3}$  vs o tempo e os coeficiente angular de cada linha reta representam a constante de velocidade de reação ( $k$ ). A taxa de decomposição do concentrado de zirconita aumenta com o aumento da temperatura de fusão e alcança seu máximo  $3,3 \times 10^{-3} s^{-1}$  em 600°C, e o seu valor mínimo de  $6,82 \times 10^{-4} s^{-1}$  em 525°C.

Verificou-se que os dados plotados na **Figura 4.10** apresentam uma relação linear com o modelo químico proposto, nas condições estabelecidas no processo de fusão alcalina.



**Figura 4.10** Variação da função  $[1-(1-R)]^{1/3}$  vs tempo, para diferentes temperaturas de fusão.

Através destas constantes (k) obtidas graficamente a partir de cada reta da **Figura 4.10**, foi construído um gráfico (ln k versus 1/T (K<sup>-1</sup>)) baseando-se na equação de Arrhenius, que pode ser usada para explicar a relação entre temperatura e a constante de velocidade de uma reação obedece a seguinte equação [158]:

$$k = Z e^{-Ea/RT} \quad (31)$$

Nesta equação, k é a constante de velocidade da reação, Z é uma constante de proporcionalidade que varia de uma reação para outra, Ea é a energia de ativação de uma reação, R é a constante de gás ideal em Joules por mol Kelvin, e T é a temperatura em Kelvin.

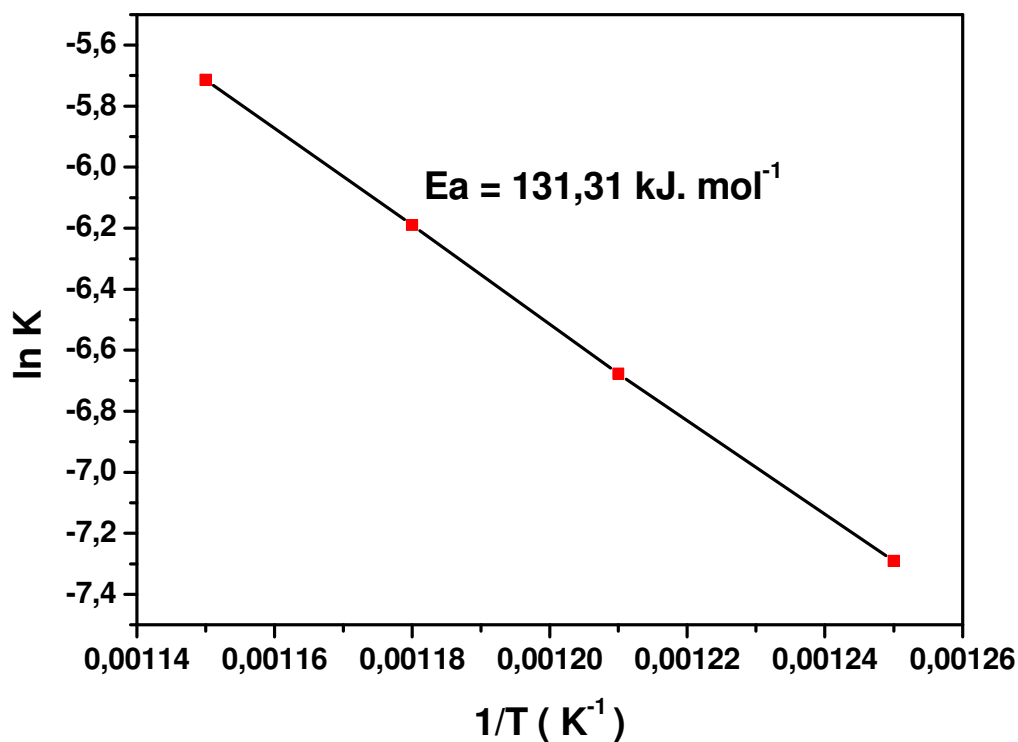
A equação de Arrhenius pode ser deduzida do seguinte modo, para determinar a energia de ativação:

$$\ln k = \ln Z - \frac{Ea}{RT} \quad (32)$$

$$\ln k = \frac{Ea}{RT} \cdot \left[ \frac{1}{T} \right] + \ln Z \quad (33)$$

Primeiramente a equação (31) foi convertida para logarimo natural (equação (32)) em seguida a equação (32) foi rearranjada para ajustá-la a equação de uma linha reta para formar a equação (33). De acordo com esta equação, um gráfico do ln k versus 1/T deve produzir uma linha reta com uma inclinação igual a -Ea/R [157].

A **Figura 4.11** mostra o gráfico (ln k versus 1/T (K<sup>-1</sup>)) plotado a partir dos valores dos logaritmos naturais das constantes de velocidade k obtidas graficamente na **Figura 4.10** versus o recíproco da temperatura absoluta (K). A linha reta obtida apresentou um coeficiente de correlação (r) de -0,99993 com uma inclinação de -15.794 k, assim a energia de ativação aparente (Ea), pode ser calculada de acordo com a equação simplificada de Arrhenius do seguinte modo: -15.794 k = - Ea/0,008314 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. O resultado deste cálculo para determinação da energia de ativação foi de 131,31 kJ mol<sup>-1</sup>; indicando que a reação química, é controlada por processo de nucleação, que ocorre nos contornos dos grãos do concentrado de zirconita [133].



**Figura 4.11** Gráfico de Arrhenius para fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio. Razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10.

Analisando o efeito de todos os parâmetros estudados na etapa de fusão entre o concentrado de zirconita e hidróxido de sódio, determinou-se que as condições ótimas para obtenção da massa fundida foi: relação mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10, temperatura = 575°C e tempo de fusão = 30 min. Sob estas condições, foi produzida uma certa quantidade de massa fundida para ser usada nos experimentos de lixiviação com água visando a separação dos silicatos de sódio solúveis em água dos zirconatos e sílico-zirconatos de sódio insolúveis em água. Na produção da massa fundida utilizou-se uma panela de ferro com capacidade de 2 L e um forno mufla nas seguintes dimensões: (A x L x P): 200x200x400 mm, e com temperatura máxima de 1200°C, conforme mostra a **Figura 4.12**.



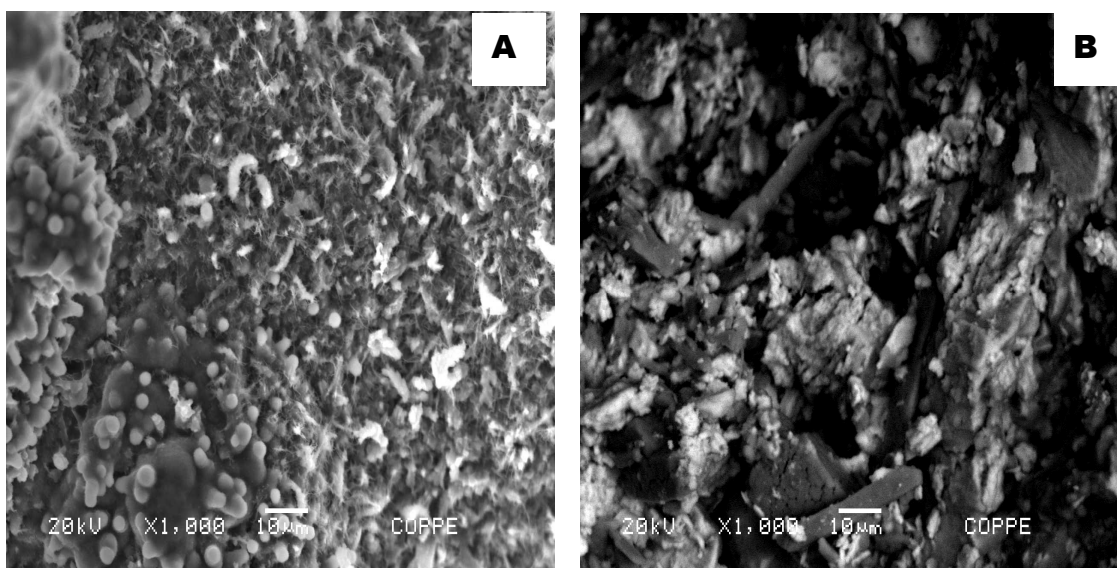
**Figura 4.12** Forno mufla e panela de ferro utilizados no processo de fusão alcalina para produção de massa fundida.

A massa fundida obtida nestas condições apresenta as seguintes características: alta porosidade, friabilidade e uma natureza fortemente cáustica. O aspecto macroscópico deste produto pode ser visto na **Figura 4.13**. Sua aparência visual apresenta cor bege claro formando uma massa de textura friável e porosa. Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para uma análise microestrutural da massa fundida. Foram empregados dois métodos para a obtenção das imagens desse material: a por emissão de elétrons secundários e a por emissão de elétrons retroespalhados. Observando as micrografias obtidas por essas duas técnicas verifica-se a presença de fases mais escuras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  cercados por uma massa mais clara, provavelmente composta silicatos de sódio e hidróxido de sódio livre, exibidas na **Figura 4.14**



**Figura 4.13** Macrofotografia da massa fundida obtida depois da fusão da mistura  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$  a  $575\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Razão mássica  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4$  de 15/10.





**Figura 4.14** Micrografias da massa fundida aumentada mil vezes. Obtidas por (A) emissão de elétrons secundários e (B) emissão de elétrons retroespalhados. Massa fundida obtida sob as seguintes condições: ralação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10, temperatura = 575°C e tempo de reação de 30 min.

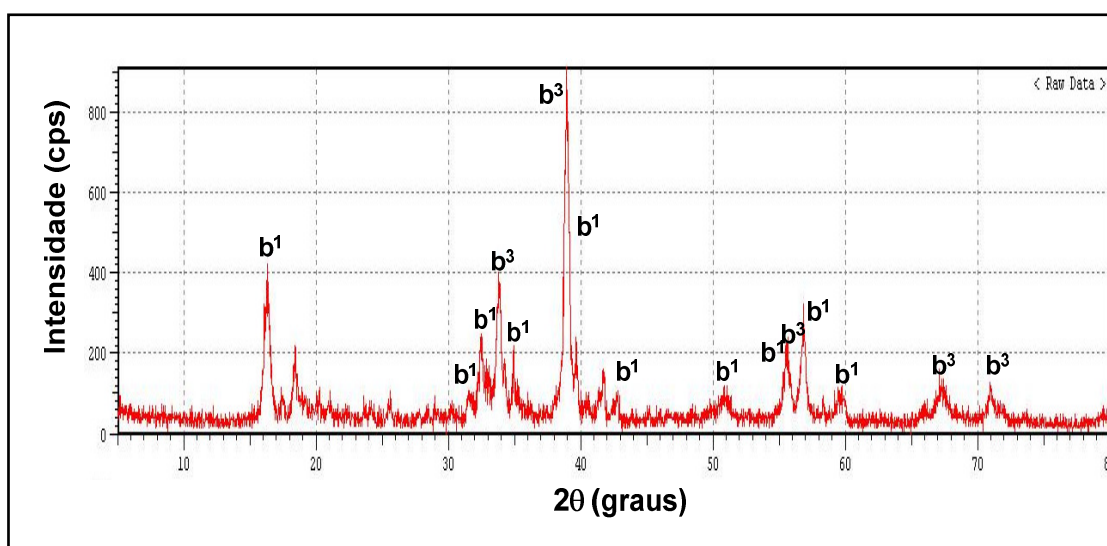
A **Tabela 4.7** mostra a composição química da massa fundida obtida sob as seguintes condições: ralação em massa NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10, temperatura = 575°C e tempo de reação de 30 min.

**Tabela 4.7** Composição química da massa fundida.

Elemento (como óxido)	Massa (%)
Na <sub>2</sub> O	51,843
ZrO <sub>2</sub>	31,235
SiO <sub>2</sub>	14,267
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,154
TiO <sub>2</sub>	0,724
HfO <sub>2</sub>	0,487
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,221
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,047
ThO <sub>2</sub>	0,013
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,006
SrO	0,003

Através de uma análise por difração de raios X para identificação das fases cristalinas presentes nessa massa fundida, verificou-se a presença de duas fases polimórficas de zirconato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) uma que se cristaliza no sistema cúbico é outra que se cristaliza no sistema hexagonal e provavelmente uma fase amorfa constituída de silicatos de sódio mais hidróxido de sódio, que não reagiu com o concentrado de zirconita durante a fusão, e em menor proporção uma fase cristalina constituída de sílico-zirconato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ), que não foi detectada por difração de raios-X, como pode ser visto no difratograma da **Figura 4.15**.

A presença dessas duas espécies cristalinas de zirconato de sódio no produto de fusão, comprova que a fase clara vista nas microfotografias da **Figura 4.14**, apresenta uma estrutura amorfa provavelmente composta de NaOH livre mais silicatos de sódio amorfo de fórmula geral  $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$  ( $x = 2-5$ ) [159].

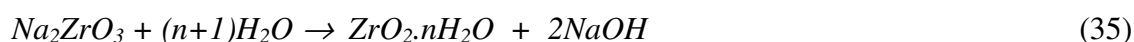


**Figura 4.15** Difratograma de raios-X do produto de fusão alcalina de concentrado de zirconita obtido sob as seguintes condições: relação em massa  $\text{NaOH}/\text{ZrSiO}_4 = 15/10$ ; temperatura  $575^\circ\text{C}$ ; tempo de fusão 30 min.  $b^1$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 19-1218 – sistema cristalino: cúbico) e  $b^3$ :  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 21-1179 - sistema cristalino: hexagonal).

## 4.2 Lixiviação da massa fundida com água

A separação do zircônio do silício está baseada na lixiviação da massa fundida com água onde os metassilicatos e ortossilicatos solúveis além do hidróxido de sódio não reagido são solubilizados pela ação da água, enquanto que os zirconatos de sódio e sílico-zirconatos de sódio permanecem insolúveis. A formação desses compostos solúveis e insolúveis vai depender de certos fatores que influenciam o processo de fusão alcalina, que são: temperatura, razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> e tempo de reação de fusão, já investigados na etapa de fusão alcalina.

A etapa de lixiviação da massa fundida com água pode ser explicado pelas reações que acontece com o zirconato de sódio cristalino, que são:



Não há forma estável e definida do hidróxido de zircônio que corresponda à fórmula Zr(OH)<sub>4</sub>. Algumas das composições sugeridas são: Zr(OH)<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, Zr(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O Zr(OH)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O [31, 53]. Quanto à fase amorfa ( massa clara) mostrada na **Figura 4.14** e comprovada pelo difratograma da **Figura 4.15**, pode-se dizer que ela se solubiliza em água, e forma provavelmente uma solução contendo principalmente hidróxido de sódio livre mais meta (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e orto-silicatos de sódio (Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). [159].

### 4.2.1 Efeito da relação mássica H<sub>2</sub>O/massa fundida na lixiviação do produto fundido com água

A **Tabela 4.8** e as **Figuras 4.16** e **4.17**, mostram o efeito da razão mássica H<sub>2</sub>O/massa fundida, com aquecimento (90°C) e sem aquecimento (25°C), com um tempo de lixiviação de 20 min sob efeito de agitação na lixiviação dos silicatos de sódio solúveis e hidróxido de sódio livre presentes na massa fundida. Devido ao desconhecimento da estequiometria das espécies de silicatos solúveis presentes na solução alcalina, analisou-se somente a percentagens de sódio e silício lixiviados para a solução.

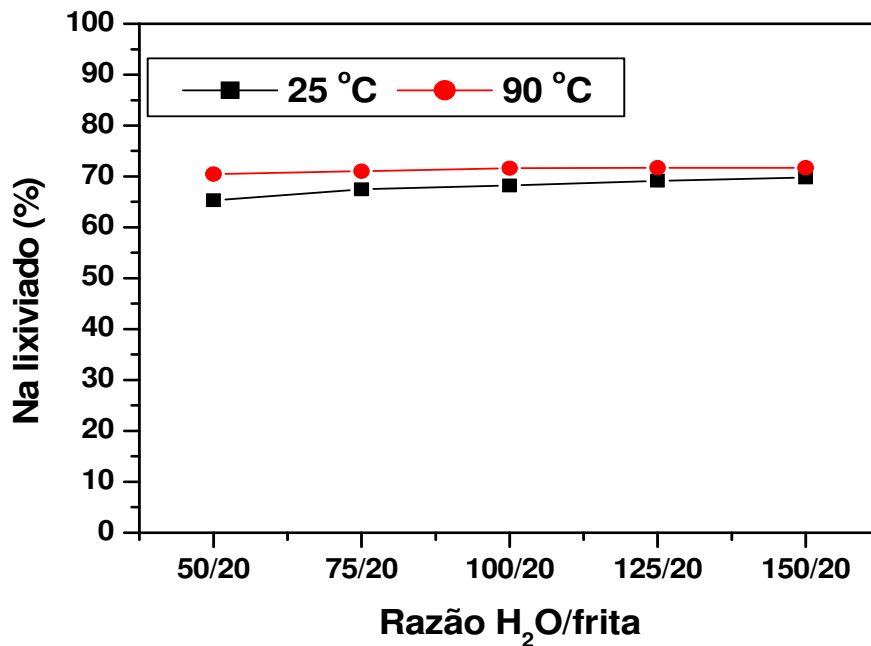
**Tabela 4.8** Percentagem de sódio e silício lixiviados com água da massa fundida com aquecimento e sem aquecimento.

Razão H <sub>2</sub> O/massa fundida (g/g)	Sem aquecimento (25 °C)		Com aquecimento (90 °C)	
	[Na] (%)	[Si] (%)	[Na] (%)	[Si] (%)
50/20	65,30	66,26	70,44	53,60
75/20	67,45	68,52	70,75	61,10
100/20	68,22	73,01	71,62	66,68
125/20	69,12	76,76	71,68	67,30
150/20	69,77	77,51	71,68	69,32

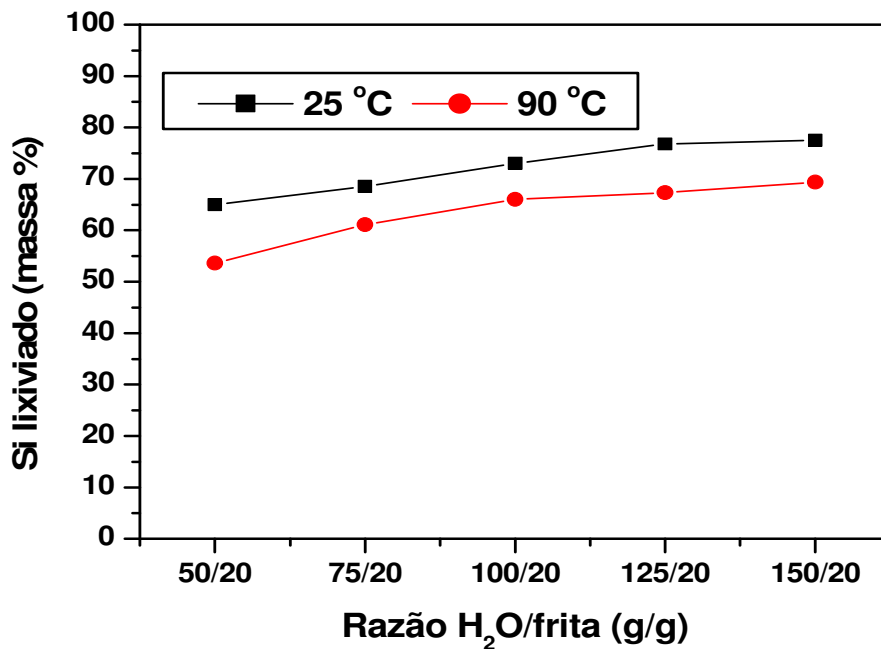
Os resultados apresentados na **Tabela 4.8** e **Figuras 4.16** e **4.17** mostram que ambas temperaturas de lixiviação de 25°C e 90°C são efetivas na lixiviação do sódio e silício, embora quando o processo de lixiviação é realizado sem ação de temperatura consegue-se extrair mais silício e menos sódio, enquanto que sob efeito de temperatura ocorre o inverso; isto pode estar relacionado com a hidrólise mais rápida do zircônio em água quente, que prejudica o processo de filtração, e também com a polimerização de silicatos, que os tornam menos solúveis em água. Uma maior relação mássica H<sub>2</sub>O/massa fundida resulta em uma lixiviação mais completa tanto do silício como do sódio. Lixiviando-se com uma relação H<sub>2</sub>O/massa fundida menor que 50/20 a etapa de filtração fica prejudicada devido à alta viscosidade da solução alcalina. De acordo com a finalidade do processo pode-se usar uma proporção de 2,5 a 7,5 L de água para 1 kg de massa fundida é o satisfatório.

Os materiais sólidos insolúveis em água são constituídos em sua maioria de óxido de zircônio hidratado e zirconato de sódio e em menor proporção de sílico-zirconato de sódio, como mostrado nos difratogramas da **Figura 4.18**. Observando-se os espectros de DRX, verifica-se que a fase cristalina predominante em todos os espectros é o óxido de zircônio hidratado de estrutura cúbica e em menor proporção, o zirconato de sódio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) de estrutura hexagonal, tendo também sido detectado o sílico-zirconato de sódio (Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub>). Os espectros de DRX mostrados na **Figura 4.18** revelam que com o aumento da razão mássica H<sub>2</sub>O/frita, a proporção de zirconato de sódio presente na massa fundida vai diminuindo, isto devido a um aumento no grau de hidrólise e assim

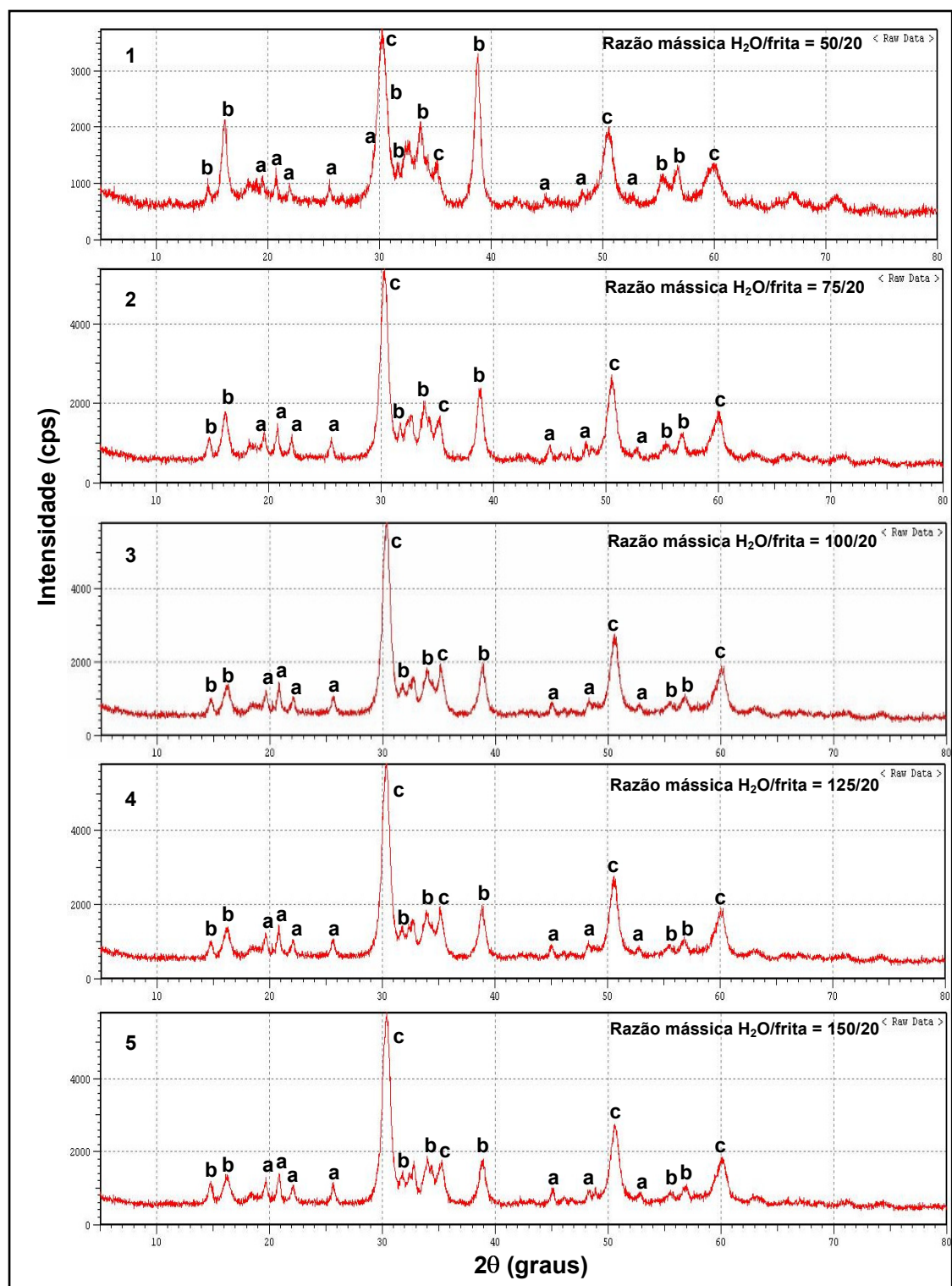
aumentando a formação da espécie cristalina  $ZrO_2$  (cartão ASTM 49-1642) no material sólido hidratado insolúvel em água e também comprova a presença de sílico-zirconato de sódio ( $Na_2ZrSiO_5$ ) no resíduo sólido insolúvel em água.



**Figura 4.16** Percentagem de sódio lixiviado da massa fundida em diferentes relações mássicas  $H_2O/ZrSiO_4$  com aquecimento e sem aquecimento por 20 min.



**Figura 4.17** Percentagem de silício lixiviado da massa fundida em diferentes relações mássicas  $H_2O/ZrSiO_4$  com aquecimento e sem aquecimento por 20 min.



**Figura 4.18** Difractogramas de raios  $-X$  dos resíduos sólidos para diferentes razões líquido/sólido: a:  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  (cartão ASTM 39-0210 - sistema cristalino: monoclinico); b:  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (cartão ASTM 21-1179 - sistema cristalino: hexagonal) e c:  $\text{ZrO}_2$  (cartão ASTM 49-1642 - sistema cristalino: cúbico).

## 4.22 Regeneração do hidróxido de sódio

Foi adicionado hidróxido de cálcio em excesso (3,5 gramas) nas soluções alcalinas obtidas nos ensaios de lixiviação com água, com a finalidade de precipitar principalmente silício, alumínio e demais impurezas presentes na solução alcalina e deixar em solução o hidróxido de sódio livre para ser reciclado. A **Tabela 4.9**, apresenta os resultados destes experimentos realizados, com aquecimento (90°C) e sem aquecimento (25°C) durante 60 min com agitação.

**Tabela 4.9** Influência da temperatura em diferentes relações em massa H<sub>2</sub>O/massa fundida (frita) na % e pureza do hidróxido sódio regenerado. Quantidade de hidróxido de cálcio adicionado em cada ensaio = 3,5 gramas.

H <sub>2</sub> O/frita (g/g)	Sem Aquecimento (25 °C)			Com Aquecimento (90 °C)		
	[NaOH] (mol/L)	[NaOH] <sup>(P)</sup> (%)	[NaOH] <sup>(R)</sup> (%)	[NaOH] (mol/L)	[NaOH] <sup>(P)</sup> (%)	[NaOH] <sup>(R)</sup> (%)
50/20	4,37	92,72	65,25	4,85	94,10	70,48
75/20	2,97	93,15	66,52	3,15	95,05	70,70
100/20	2,28	93,23	68,24	2,39	96,56	71,60
125/20	1,85	94,03	69,13	1,92	96,89	71,60
150/20	1,56	94,20	69,81	1,60	97,02	71,60

(R) percentagem de hidróxido de sódio recuperado no processo; (P) grau de pureza do hidróxido de sódio em percentagem.

Os resultados apresentados na tabela acima mostram que de acordo com a relação mássica (H<sub>2</sub>O/frita) utilizada, pode ser recuperado da solução alcalina de 65 a 70% de hidróxido de sódio com um grau de pureza que varia de 92 a 95% sem efeito de aquecimento. Com ação de aquecimento, pode ser recuperado 70 a 72% de hidróxido de sódio com um grau de pureza que pode variar de 94 a 97%. Os volumes das soluções de hidróxido de sódio obtidas depois da filtração foram ajustados para os valores mostrados na **Tabela 4.9**. Os precipitados contendo principalmente silicato de cálcio foram analisados por fluorescência de raios-X e os resultados da composição química desses compostos, revelaram que eles contêm em média 95% de silicato de cálcio. Este material pode ser usado como isolante acústico e térmico na forma de placas e tubos segmentados [160, 161] e também como corretivo da acidez dos solos [162].

Avaliando-se os efeitos desses parâmetros investigados na etapa de lixiviação com água, determinou-se que as ótimas condições para obtenção da massa sólida hidratada insolúvel em água foi: relação mássica H<sub>2</sub>O/massa fundida de 100/20, temperatura de 25°C e tempo de lixiviação de 20 min, com agitação. Utilizando essas condições operacionais estabelecidas nesta etapa, obtém-se para cada ensaio 12,42 g de massa sólida hidratada para ser usada posteriormente na etapa de lixiviação com ácido sulfúrico. Uma amostra desse material sólido hidratado foi seco em estufa, e calcinado a 900°C e pesado, produzindo um massa de 9,80 g na forma de óxido, que foi analisado pela técnica de fluorescência de raios-X, para determinação da composição química da massa sólida hidratada, como mostrado na **Tabela 4.10**.

**Tabela 4.10** Composição química do óxido obtido da massa sólida hidratada, insolúvel em água.

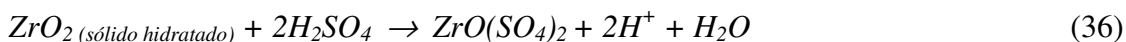
Elemento (como óxido)	Massa (%)
ZrO <sub>2</sub>	62,854
Na <sub>2</sub> O	25,758
SiO <sub>2</sub>	8,558
TiO <sub>2</sub>	1,243
HfO <sub>2</sub>	1,054
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,420
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,098
ThO <sub>2</sub>	0,014

### 4.3 – Lixiviação com ácido sulfúrico

As amostras das massas sólidas obtidas na etapa de lixiviação com água são compostas basicamente de óxido de zircônio hidratado, zirconato de sódio, sílico-zirconato de sódio, zirconita não reagida e outras impurezas. A fase cristalina predominante identificada neste material é óxido de zircônio hidratado, seguido pelo zirconato de sódio e em menor proporção, sílico-zirconato de sódio como mostrado no espectro da **Figura 4.18**. Este produto reage vigorosamente com ácido sulfúrico numa



reação fortemente exotérmica ( $\Delta H = -48,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  de  $\text{ZrO}_2$ ) alcançando uma temperatura ao redor de  $90^\circ\text{C}$ . A estequiometria desta reação ainda não foi estabelecida, mas ela pode ser prevista do seguinte modo [8]:



Na dissolução do sólido hidratado com ácido sulfúrico, foram estudados os efeitos da concentração de ácido, temperatura e formação de sílica gel (vide procedimento na **Figura 3.10**). Os produtos formados durante esta etapa foram: sulfato de zircônio, um gel constituído principalmente de silício e zircônio e ainda o aparecimento de um resíduo sólido de concentrado zirconita que não reagiu com o hidróxido de sódio na etapa de fusão alcalina, como pode ser visto no fluxograma de separação na **Figura 3.3**.

#### 4.3.1 Formação do gel constituído principalmente de silício e zircônio

A **Tabela 4.11** mostra a composição química dos principais elementos presentes e quantidade do produto formado (hidrogel), durante os experimentos de lixiviação com ácido sulfúrico, sem e com aquecimento, por um tempo de 20 min com agitação como mostrado no procedimento da **Figura 3,9**.

**Tabela 4.11** Composição química do produto gel sólido de Si e Zr oriundo da etapa de lixiviação com ácido sulfúrico. Produto sólido calcinado a  $900^\circ\text{C}$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Gel (g)	Sem aquecimento ( $20^\circ\text{C}$ )			Gel (g)	Com aquecimento ( $90^\circ\text{C}$ )		
		Si (g)	Zr (g)	Na (g)		Si (g)	Zr (g)	Na (g)
2,0	*	-	-	-	0,71	0,20	0,12	0,02
3,0	0,85	0,32	0,13	0,02	1,28	0,33	0,28	0,07
4,0	0,96	0,32	0,16	0,03	1,31	0,34	0,32	0,08
5,0	1,13	0,33	0,24	0,05	1,46	0,35	0,36	0,10
6,0	1,15	0,33	0,24	0,06	1,47	0,35	0,37	0,10

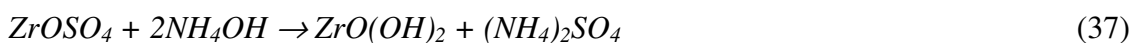
\* sílica coloidal ( $<0,2\mu\text{m}$ )

O sólido hidratado (hidróxido de zircônio impuro) dissolve-se mais rápido e mais completamente com o aumento da temperatura e em concentrações maiores de ácido sulfúrico sob agitação, sendo 15 min o suficiente para dissolver todo o óxido de zircônio hidratado e deixar um resíduo sólido insolúvel em ácido sulfúrico.

Observou-se que a formação de sílica gel agrava-se com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, aumento da temperatura e tempo de repouso. Verificou-se também que a quantidade do produto formado (hidrogel) tende a se estabilizar a partir de uma concentração de ácido sulfúrico 5 mol L<sup>-1</sup>, tanto com aquecimento como sem aquecimento. Uma grande quantidade de gel formado ocasiona problemas durante a filtração, que pode ser corrigido utilizando-se na dissolução do produto sólido hidratado uma baixa concentração de ácido sulfúrico e sem ação de aquecimento durante esta etapa.

#### 4.3.2 Sulfato de zirconila

As soluções de sulfato de zirconila obtidas depois da remoção do gel (constituído principalmente dos elementos silício e zircônio) por filtração foram tratadas com hidróxido de amônio com o objetivo de precipitar o hidróxido de zircônio impuro presente nas soluções. Este composto (ZrO(OH)<sub>2</sub>) foi seco em estufa e calcinado a uma temperatura de 900°C por duas horas, para produção de dióxido de zircônio. Estes óxidos foram analisados por fluorescência de raios-X, para determinação da composição química dos elementos presentes nas soluções de sulfato de zircônio. Os teores dos elementos presentes em várias concentrações de ácido sulfúrico, bem como acidez livre, grau de pureza e a percentagem de zircônio recuperado em cada solução de sulfato de zircônio estão exibidos na **Tabela 4.12**.



Os resultados apresentados na **Tabela 4.12** mostra que a pureza da solução de sulfato de zirconila é menor quando se utiliza uma concentração de ácido sulfúrico de 2 mol L<sup>-1</sup>, tanto com aquecimento como sem aquecimento. Embora sob ação de aquecimento a solução seja um pouco mais pura, mas a quantidade de zircônio recuperado é bem menor. Isto implica que quanto maior a quantidade de gel de sílica e

zircônio formados durante a lixiviação com ácido sulfúrico produz-se uma solução de sulfato de zirconila mais pura, enquanto que o rendimento de zircônio recuperado diminui. Então, foi determinado que as condições mais adequadas para a lixiviação com ácido sulfúrico do sólido hidratado insolúvel em água são: concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre 3 e 4 mol  $\text{L}^{-1}$ , a 25°C. O experimento 3,0-F parece ser o mais apropriado para produção de solução de sulfato de zirconila, pois nestas condições o consumo de ácido é minimizado, como também a formação de gel de silício e zircônio; assim consegue-se uma excelente melhora no processo de filtração. A solução produzida possui grau de pureza maior que 96% e um rendimento de recuperação de zircônio maior que 91%. Durante os experimentos foi verificado que a dissolução do sólido hidratado, insolúvel em água fica comprometida quando se utiliza concentrações de ácido sulfúrico menor que 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , como também é necessário uma acidez livre maior que 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para prevenir a hidrólise da solução.

**Tabela 4.12** Efeito da concentração de ácido sulfúrico com aquecimento e sem aquecimento, na recuperação e pureza de produção de sulfato de zirconila e zircônio recuperado.

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] mol L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>L</sup> mol L <sup>-1</sup>	[Zr(OSO <sub>4</sub> )] g L <sup>-1</sup>								ZrO <sub>2</sub> <sup>P</sup>	Zr <sup>R</sup>
		Zr	Na	Si	Hf	Ti	Fe	Y	Th	(%)	(%)
2,0-F	0,52	44,70	13,70	3,60	0,81	0,44	0,23	0,08	0,01	88,69	94,11
2,0-Q	0,58	43,50	13,40	1,60	0,75	0,44	0,23	0,09	0,01	93,03	91,58
3,0-F	1,32	43,40	13,50	0,40	0,76	0,19	0,16	0,06	<0,01	96,53	91,37
3,0-Q	1,37	41,90	12,80	0,30	0,72	0,52	0,18	0,08	<0,01	96,78	88,21
4,0-F	2,21	43,10	13,30	0,40	0,53	0,24	0,34	0,07	<0,01	97,04	90,74
4,0-Q	2,29	41,50	12,60	0,20	0,69	0,51	0,17	0,08	<0,01	97,07	87,37
5,0-F	3,06	42,30	13,00	0,30	0,74	0,24	0,23	0,07	<0,01	97,17	89,05
5,0-Q	3,08	41,10	12,40	0,10	0,69	0,33	0,17	0,08	<0,01	97,59	86,53
6,0-F	4,02	42,30	12,90	0,30	0,70	0,36	0,17	0,08	<0,01	97,09	89,05
6,0-Q	4,77	41,00	12,40	0,10	0,70	0,46	0,22	0,07	<0,01	97,29	86,31

<sup>L</sup> Concentração de ácido sulfúrico livre; <sup>P</sup> grau de pureza do produto; <sup>R</sup> percentagem de zircônio recuperado em massa.

### 4.3.3 Resíduo sólido do concentrado de zirconita que não reagiu com o hidróxido de sódio na etapa de fusão

Este resíduo sólido remanescente da etapa de fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio e recolhido na etapa de lixiviação com ácido sulfúrico como um resíduo sólido (**Figura 3.10**).

Este material não decomposto pelo hidróxido de sódio na etapa de fusão alcalina assemelha-se a uma areia refratária de composição química mostrada na **Tabela 4.13**.

**Tabela 4.13** Composição química do resíduo sólido proveniente do processamento químico do concentrado de zirconita.

Elemento (como óxido)	Massa (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,768
MgO	10,465
SiO <sub>2</sub>	5,813
ZrO <sub>2</sub>	3,501
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,148
TiO <sub>2</sub>	0,201
HfO <sub>2</sub>	0,102
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002

O sólido residual não decomposto na etapa de fusão alcalina representa apenas 3% do total de concentrado de zirconita que não reagiu com o hidróxido de sódio e o resultado da composição química deste material apresentado na **Tabela 4.13** mostra que a quantidade de dióxido de zircônio contido neste material é muito pequena, apenas 3,5% em massa. A partir destes valores e dos mostrados nas etapas anteriores para as percentagens em massa de zirconita decomposta e de zircônio extraído mostrados na **Tabela 4.4** foi construída uma tabela que mostra os resultados do balanço de massa simplificado adotado para o processamento químico de concentrado de zirconita. A

**Tabela 4.14** mostra os resultados otimizados do balanço de massa simplificado deste processo, de acordo com os seguintes parâmetros estabelecidos:

- razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> = 15/10
- fusão alcalina:
  - temperatura = 575°C
  - tempo de fusão = 30 min
- razão mássica H<sub>2</sub>O/massa fundida = 100/20
- lixiviação com água:
  - temperatura = 575°C
  - tempo de fusão = 30 min
  - temperatura = 25°C
- lixiviação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:
  - [ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ] = 3 mol L<sup>-1</sup>
  - tempo de lixiviação: 10 min.

**Tabela 4.14** Balanço de massa simplificado do processamento químico do concentrado de zirconita utilizado no processo.

ZrSiO <sub>4</sub> (1)		Zr lixiviado		Zr recuperado		Resíduo sólido		NaOH recup.	
(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
9,70	96,98	4,74	99,83	4,34	91,58	030	3,02	9,54	63,60

O resíduo sólido obtido nas condições estabelecidas acima não precisa ser reciclado devido ao seu baixo teor de zircônio e alto teor de alumina em sua composição. Este material pode ser usado como areia refratária nas indústrias de fundição e abrasivos.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas três etapas deste trabalho mostram que para temperaturas entre 475 e 525°C ocorre uma drástica mudança na taxa de decomposição do concentrado de zirconita. A melhor condição para a fusão do concentrado de zirconita com hidróxido de sódio foi: razão mássica NaOH/ZrSiO<sub>4</sub> igual a 15/10; temperatura de 575°C e tempo de fusão de 30 min. Mais de 99% do zircônio contido na zirconita foi convertido para dióxido de zircônio e 97% do concentrado de zirconita foi decomposto sob estas condições. A reação química que ocorre entre o hidróxido de sódio e o concentrado de zirconita na faixa de temperatura estudada (525-600°C) é controlado por um processo de nucleação, como evidência a alta energia de ativação aparente (131,31 kJ mol<sup>-1</sup>).

Na segunda etapa, de lixiviação da massa fundida com água, determinou-se que as condições ótimas para obtenção da massa sólida hidratada insolúvel em água foram: relação mássica H<sub>2</sub>O/frita igual a 100/20, temperatura de 25°C e tempo de lixiviação de 20 min, com agitação. Nestas condições, foram solubilizados 68% do sódio e 73% do silício presentes na massa fundida e recuperado mais de 68% do hidróxido de sódio que não reagiu com o concentrado de zirconita, apresentando uma pureza maior que 93%. A quantidade de sódio e silício solubilizados aumenta com a elevação da relação H<sub>2</sub>O/massa fundida, embora o sódio seja mais solubilizado em temperaturas maiores enquanto ocorre o inverso com o silício. A adição de hidróxido de cálcio na solução alcalina permite a separação de metassilicatos e ortossilicatos de sódio via precipitação do silício como CaSiO<sub>3</sub>. A solução resultante passa por um processo de evaporação para retornar ao processo.

Os sólidos hidratados insolúveis em água resultantes da etapa de lixiviação com água foram lixiviados com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, com aquecimento e sem aquecimento. Os ensaios realizados demonstraram que no processamento do concentrado de zirconita pode ser obtida uma solução de sulfato de zirconila com pureza entre 88 a 97% de óxido de zircônio com uma recuperação de zircônio compreendida entre 86 a 94%. Os resultados apresentados demonstram que o método estudado (fusão alcalina), apresenta a vantagem da facilidade no controle dos parâmetros do processo, baixo capital e custos de operação, uma vez que não são exigidos reagentes e equipamentos caros para a obtenção de compostos de zircônio.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar estudos de purificação do sulfato de zirconila obtido nesta presente tese para produção de zircônia grau cerâmico utilizando a técnica de precipitação do sulfato básico de zircônio e zircônia grau nuclear utilizando a técnica de extração por solvente.

## REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

- [1] ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A. , BLADH, K. W. , et al, **Handbook of Mineralogy**, 1 ed., V. III, Virginia-USA, Mineral Data Publishing, 1997. Disponível em: <http://www.handbookofmineralogy.org/search.html>. Acesso em 18 de Junho de 2010 às 16 horas.
- [2] GAMBOGI J., **Mineral Commodity Summaries**, USGS, Washington, D. C. 2011. Disponível: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf>>. Acesso em: 23 de jun. 2011.
- [3] SCHNELLRATH, J., *et. al.* **Minerais Pesados – INB**. Em: Comunicação Técnica, CT2002-168-00, CETEM-MCT, Rio de Janeiro, RJ, 2002.
- [4] VIEIRA, E. V., LINS, F. F., **Concentração de Minérios de Terras Raras**. Em: Série Tecnologia mineral 73, CETEM-MCT, Rio de Janeiro, RJ, 1997.
- [5] ALCANTERA, R. M. ; *et. al.* **Minerais Pesados – Millenium**. Em: Comunicação Técnica - CT2002-178-00, CETEM-MCT, Rio de Janeiro, BR, 2002.
- [6] SAKORN MINERALS CO. LTD., **Standard Grade Zircon**, 2011. Disponível em: <<http://www.sakornminerals.com/zircon.htm>>. Acesso em: 05 de June 2011.
- [7] SCHUILING, R. D., VERGOUWEN, L., VAN DER RUST, H. “Gibbs Energies of Formation of Zircon ( $ZrSiO_4$ ), Thorite ( $ThSiO_4$ ), and Phenacite ( $Be_2SiO_4$ )”. **American Mineralogist**, v. 61, pp. 166-168, February 1976.
- [8] MACDONALD, D. J., GUIDOTTI, R. A., HENRY, H. G., **Method for Producing Zirconyl Sulphate Solution from Zircon Sand**. In: Report of Investigations 8718, **Dept. of the Interior, Bureau of Mines**, Washington, D.C., 1982.
- [9] EL BARAWY, K. A., EL TAWIL, S. Z., FRANCIS, A. A. “Alkali Fusion of Zircon Sand”, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v.109, n.1, pp. C49-C56, April 2000.
- [10] CHOI, H. S. “Preparation of Pure Zirconyl Compounds from Zircon Caustic Frit”, **Canadian Mining and Metallurgical Bulletin**, v. 68, pp. 65-70, Feb. 1965.
- [11] ABDEL-REHIM, A. M. “A New Ttechnique for Extracting Zirconium Form Egyptian Zircon Concentrate”. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, pp. 234-243, February 2005.



- [12] BISWAS, R. K., *et al.* “A Novel Method for Processing of Bangladeshi Zircon: Part I: Baking, and Fusion with NaOH”, **Hydrometallurgy**, v. 103, pp. 124-129, jun. 2010.
- [13] BEYER, G. H. *et al.*, **Caustic Treatment of Zircon Sand**. In: Technical Information Service ISC-437, U.S. Atomic Energy Commission - Oak Ridge, Tennessee, 1954.
- [14] MANHIQUE, A., KWELA, Z., FOCKE, W. W. “ De Wet Process for the Beneficiation of Zircon: Optimization of the Alkali Fusion Step”, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 4 pp. 777-783, 2003.
- [15] KHOR. K. A., WILLIAMSON, J. P. H. “Fine Dissociated Zircon Powders Produced by a Plasma-Spray Atomization Process”. **Journal of Materials Science Letters**, v.16, pp. 1141-1144, April 1997.
- [16] KOSTIC, Z. G., *et al.* “Optimal Thermal Plasma Processes for Zirconium Carbide Powder Production from Zircon Concentrates”, **Ceramics International**, v. 27, n. 5, pp. 547-557, 2001.
- [17] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Radiation Protection and Norm Residue Management in the Zircon and Zirconia Industries**. In: Safety reports series n. 51, Vienna, 2007.
- [18] MEL CHEMICALS, **Applications/Products: ZIRCONIUM**. Disponível em: <[http://www.zrchem.com/p\\_introduction.htm](http://www.zrchem.com/p_introduction.htm)>. Acesso em: 26 mai. 2011.
- [19] PORTER, R., **Mineral Sands Products: Attributes and Applications, 2008**. Iluka Resources Limited. Disponível em: <<http://www.google.com.br/#hl=ptBR&source=hp&biw=1024&bih=578&q=iluka+mineral+sands+products&aq=f&aqi=&aqj=&aqk=&aqm=&aqn=&aqo=&fp=e088f24e929c988a>>. Acesso em: 27 jul. 2011.
- [20] SKIDMORE, C., “Zirconium and Hafnium”, **Mining Journal Report**, 2005. Disponível em: <[http://www.mmta.co.uk/uploaded\\_files/Zirconium%20Hafnium.pdf](http://www.mmta.co.uk/uploaded_files/Zirconium%20Hafnium.pdf)>. Acesso em 18 de Junho de 2010.
- [21] ALBERT, A., *et al.*, **Nouveau Traité de Chimie Minérale**. 1<sup>a</sup>. ed. Paris, Tome IX, Massot et Cie Nouveau, 1963.
- [22] TRÍFONOV, D. N. , TRÍFONOV, V.D. , **Como Fueron Descubiertos los Elementos Químicos**. 1<sup>a</sup>. ed., Moscou, MIR, 1984.

- [23] WEEKS, M. E., **Discovery of the Elements**. 7<sup>a</sup> ed., EASTON, PA, Journal of Chemical Education, 1968.
- [24] HEVESY, G., “The Discovery and properties of Hafnium”, **Chemical Reviews**, v. II, n. 1, pp. 1-41, 1925.
- [25] LUSTMAN, B., KERZE, F. JR., **The Metallurgy of Zirconium**. 1 ed., New York, McGraw-Hill Book Company, INC., 1955.
- [26] ZELIKMAN, A. N. , KREIN, O. E. , SAMSONOV, G. V. , **Metallurgy of Rare Metals**. 2 ed., Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations Ltda, 1966.
- [27] VLASOV, K. A., **Geochemistry of Rare Elements**. 1<sup>a</sup> ed., Jerusalem, Israel Programm for Scientific Translation, 1966.
- [28] Kolthoff, I. M., Elving, P.J., **Treatise on Analytical Chemistry**. 2 ed., New York Theory and Practice, v. 5, Interscience, 1966.
- [29] AJA, S. U., WOOD, S. A., WILLIAMS-JONES, A. E., “The Aqueous Geochemistry of Zr and the Solubility of Some Zr-Bearing Minerals”, **Applied Geochemistry**, v. 10, n. 6, pp. 603-620, November 1995.
- [30] MILNER, G. W. C. , EDWARDS, J. W. “The Analytical Chemistry of Zirconium” , **The Analyst**, v. 85, pp. 86-97, February, 1960.
- [31] ELINSON, S. V., PETROV, K. V., **Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium**. 1 ed., London, Ann Arbor-Humphrey Publishers, 1969.
- [32] YAMAGATA, C., **Influência das Condições de Síntese por Precipitação nas Características da Zircônia Estabilizada com MgO e Aplicação no Sistema ZrO<sub>2</sub> - MgO – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Tese de D.Sc., IPEN/CNEN, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- [33] LEE, J. D., **Química Inorgânica**, 3 ed., São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1980.
- [34] Brown, P. L., **Chemical Thermodynamics of Zirconium**, France, v. 8, OECD Nuclear Energy Agency, 2005.
- [35] MUKHERJI, A. K., **Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium**. 1 ed., v. 40, New York, Pergamon Press Inc., 1970.
- [36] BAES, C. F., MESMER, R. E. , **Hydrolysis of Cations**. 1 ed., New York, John Wiley and Sons, Inc., 1976.
- [37] SINGHAL, A., *et. al.* “Zirconium(IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution”, **Journal of the American Chemical Society** v. 118, n. 46, pp. 11529-11534, November 1996.

- [38] ZIELEN, A. J., CONNICK, R., “The Hydrolytic Polymerization of Zirconium in Perchloric Acid Solution” **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 22, pp. 5785-5792, November 1956.
- [39] Ekberg, C., *et. al.* “Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV)”, **Journal of Solution Chemistry**, v. 33, n. 1, pp. 47-79, January 2004.
- [40] SOUTHON, P., **Structural Evolution During the Preparation and Heating of Nanophase Zirconia Gels**. Ph.D. dissertation, University of Technology Sydney, Sydney, Australia, 2000.
- [41] SHELTON, S. M., DILLING, E. D., McCLAIN, J. H., **Zirconium Metal Production**. In: Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, v.8 pp. 505-550, ONU, New York, 1955.
- [42] SPINK, R. D. “Less Common Elements Reactive Metals – Zirconium, Hafnium, and Titanium”, **Industrial And Engineering Chemistry**, v. 53, n. 2, pp. 97-104, February 1961.
- [43] PATNAIK, P., **Handbook of Inorganic Chemicals**, New York, McGraw-Hill, 2003.
- [44] MUHA, G. M., VAUGHAN, P. A. “Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnyl Oxyhalides”, **The Journal of Chemical Physics**, v. 33, n. 1, pp. 194-199, July, 1960. BLUENTAL
- [45] OHTSUKA, K., HAYASHI, Y., SUDA, M. “Microporous ZrO<sub>2</sub>-Pillared Clays Derived from Three Kinds of Zr Polynuclear Ionic Species”, **Chemical of Materials**, v. 5, n. 12, pp. 1823-1829, December 1993.
- [46] CLEARFIELD, A., VAUGHAN, P. A. “The Crystal Structure of Zirconyl Chloride Octahydrate and Zirconyl Bromide Octahydrate”, **Acta Crystallographica**, v. 9, pp. 555-558, July 1956.
- [47] BERGAMASCHI, V. S., **Influência de Parâmetros de Precipitação nas Características Físicas e Químicas do Carbonato de Zircônio**, Tese de D.Sc., IPEN/CNEN, São Paulo, SP, Brasil, 2000.
- [48] RICCI, D. R., **Otimização do Processo de Obtenção de Zircônia Via Precipitação do Sulfato Básico de Zircônio**. Tese de M.Sc., IPEN/CNEN, São Paulo, SP, Brasil, 1989.

- [49] BILINSKY, H., BRANICA, M., SILLÉN, L. G. "Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions II. Studies on the Solubility of Zirconium Hydroxide in Dilute Solutions and in 1 M NaClO<sub>4</sub>", **Acta Chemica Scandinavica**, v. 20, pp. 853-861, 1966.
- [50] VEYLAND, A. , *et. al.* "Thermodynamic Stability of Zirconium(IV) Complexes with Hydroxy Ions", **European Journal of Inorganic Chemistry**, v.1998, n. 11, pp. 1765-1770, November 1998.
- [51] SASAKI, T. *et. al.* "Solubility Measurement of Zirconium (IV) Hydrous Oxide", **Radiochimica Acta**, v. 94, pp. 489-494, November 2005.
- [52] Huang, C. , Tang, Z. , and Zhang, Z. "Differences between Zirconium Hydroxide (Zr(OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O) and Hydrous Zirconia (ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O)", **Journal of the American Ceramic Society.**, v. 84, n 7, pp. 1637–1638, July 2001.
- [53] TURRILLAS, X. , BARNES, P., TARLING, S.E. "Neutron Thermodiffraction and Synchrotron Energy-Dispersive Diffraction Studies of Zirconium Hydroxide Calcination", **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 4, pp. 223-226, January 1993.
- [54] IVANOV, V. K., BARANCHIKOV, TRET'YAKOV, Y. D. "Crystallization of Hydrous Zirconia and Hafnia During Hydrothermal Treatment", **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 5, pp. 665–669, May 2010.
- [55] HUANG, C., *et. al.* "Study on a New, Environmentally Benign Method and its Feasibility of Preparing Nanometer Zirconia Powder", **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 9, pp. 1503-1508, July 2000.
- [56] IVANOV, V. K., *et. al.* "Mesostructure, Fractal Properties and Thermal Decomposition of Hydrous Zirconia and Hafnia", **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, , v. 54, n. 14, pp. 2091-2106, 2009.
- [57] BRADY G. S., CLAUSER, H. R., VACCARI, J. H., **Materials Handbook**, 15<sup>a</sup> ed. New York, McGraw-Hill, 2002.
- [58] VLASOV, K. A., **Mineralogy of Rare Elements**. 1<sup>a</sup> ed., Jerusalem, Israel, Israel Programm for Scientific Translation, 1966.
- [59] POUCHON, M. A., *et. al.* "The Influence of Carbonate Complex on the Solubility of Zirconia: New Experimental Data", **Progress in Nuclear Energy**, v. 38, n. 3-4, pp. 443-446, 2001.

- [60] KOBAYASHI, T., *et. al.* “Solubility of Zirconium(IV) Hydrous Oxides”, **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 44, n. 1, pp. 90–94, January 2007.
- [61] SRINIVASAN, R. , *et. al.* “Zirconium Oxide Crystal Phase: the Role of the pH and Time to Attain the Final pH for Precipitation of the Hydrous Oxide”, **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 4, pp. 787-797, August 1988.
- [62] DAVIS, B. H. “Effect of pH on Crystal Phase of ZrO<sub>2</sub> Precipitated from Solution and Calcined at 600°C”, **Journal American Ceramic Society**, v. 67, n.8, pp. C-168, August 1984.
- [63] AMBERG, A., GUNTER, J. R. “Metastable Cubic and Tetragonal Zirconium Dioxide, Prepared by Thermal Oxidation of the Dichalcogenides” **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3-4, pp. 313-321, April 1996.
- [64] REZAEI, M., *et. al.* “Synthesis of Pure Tetragonal Zirconium Oxide with High Surface Area, **Journal of Materials Science**, v. 42, n.4, pp. 1228-1237, February 2007.
- [65] C. PICONI, C., MACCAURO, G. “Review Zirconia as a Ceramic Biomaterial”, **Biomaterials**, v. 20, n. 1, pp. 1-25, January 1999.
- [66] KURANAGA, C., RIBEIRO, F. S. A, FILGUEIRA, M. “Estudo da Sinterização da Zircônia Dopada com Óxidos de Terras Raras a 5 GPa de Pressão” , **Cerâmica**, v. 51, n. 318, pp. 163-167, 2005.
- [67] BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A., **Cerâmicas a Base Zircônia**. Em: Publicação IPEN 252, IPEN/CNEN, São Paulo, SP, 1989.
- [68] MOROZOV, I. V., *et. al.* “Synthesis and Crystal Structures of Zirconium(IV) Nitrate Complexes (NO<sub>2</sub>)[Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cs[Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], and (NH<sub>4</sub>)[Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>](HNO<sub>3</sub>)”. **Russian Chemical Bulletin, International Edition**, v. 54, n. 1, pp. 93-98, January, 2005.
- [69] BLUMENTHAL, W. B. “Toward a System of Zirconium Chemistry”, **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, n. 3, pp. 528-539, Mach, 1954. 43
- [70] SHU, J., **Distribuição do Produto de Fissão Zircônio nas Diferentes Fases do Processo Purex**. Tese de M.Sc., IPEN/CNEN, São Paulo, SP, Brasil, 1982.
- [71] SQUATTRITO, P. J., RUDOLF, P. R., CLEARFIELD, A. “Crystal Structure of a Complex Basic Zirconium Sulfate”, **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 25, pp. 4240-4224, December 1987.

- [72] HAY, D. C., DEMPSTER, T. J. “Zircon Alteration, Formation and Preservation in Sandstones”, **Sedimentology**, v. 56, n.7, pp. 2175–2191, December 2009.
- [73] BERTOLINO, L. C., **Rochas e Minerais Industriais**. 1<sup>a</sup> ed., CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- [74] MELDRUM, A., *et. al.* “Radiation Damage in Zircon and Monazite”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 62, n. 14, pp. 2509–2520, July 1998.
- [75] TROMANS, D. “Solubility of Crystalline and Metamict Zircon: a Thermodynamic Analysis”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 357, n. 1-3, pp. 221–233, October 2006.
- [76] WEBER, W.J., EWING, R.C., MELDRUM, A. “The Kinetics of Alpha-Decay-Induced Amorphization in Zircon and Apatite Containing Weapons-Grade Plutonium or other Actinides”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 250, n. 2-3, pp. 147–155, December 1997.
- [77] TROCELLIER, P., DELMAS, R. “Chemical Durability of Zircon”, **Nuclear Instruments e Methods in Physics Research B**, v. 181, n. 1-4, pp. 408-412, July 2001.
- [78] GIBB, F.G.F., TAYLOR, K.J., BURAKOV, B.E. “The ‘Granite Encapsulation’ Route to the Safe Disposal of Pu and other Actinides”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 374, n. 3, pp. 364–369, March 2008.
- [79] FERRISS, E. D. A. , **Corrosion of UO<sub>2</sub> and Thermodynamic Properties of Solid Solutions in the Zircon Group**. Ph.D. dissertation, University of Michigan, Detroit, USA, 2009.
- [80] DANA, J. D. , **Manual de Mineralogia**, 1 ed. , Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1981.
- [81] CROCOMBETTE, J. P., GHALEB, D. “Modeling the Structure of Zircon (ZrSiO<sub>4</sub>): Empirical Potentials, ab Initio Electronic Structure”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, n. 3, pp. 282-286, December 1998.
- [82] WILLIFORD, R.E. “Native Vacancy Migrations in Zircon”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 273, n. 2, pp. 164-170, July 1999.
- [83] ROBINSON, K. , GIBBS, G. V. , RIBBE, P. H. “The Structure of Zircon: a Comparison with Garnet”, **The American Mineralogist**, v. 56, pp. 782-790, may-June, 1971.

- [84] BELTRHN, A., *et. al.*, “Ab Initio Cluster-in-the-Lattice Description of Vanadium Doped Zircon. Analysis of the Impurity Centers  $V^{4+}$ :  $ZrSiO_4$ ”, **Journal Physical Chemistry**, v. 97, n. 11, pp. 2555-2559, March, 1993.
- [85] XIANG, W. “Morphology and Geochemistry of Zircon: a Case Study on Zircon from the Microgranitoid Enclaves”. **Science in China (Series D)**, v. 42, n. 5, p. 544-552, October, 1999.
- [86] GROVER, V., TYAGI, A.K. “Preparation and Bulk Thermal Expansion Studies in  $M_{1-x}Ce_xSiO_4$  (M = Th, Zr) System, and Stabilization of Tetragonal  $ThSiO_4$ ”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 390, pp. 112–114, 2005.
- [87] EUROCHEM, **Mineral and Chemical Company, Kovdor** - Russia. Disponível: <http://www.eurochem.ru/about-eurochem-2/operations/production/kovdorskiy-gok/>. Acesso em 13 de Julho de 2011.
- [88] LOUREIRO, F. E. L., **Terras-Raras no Brasil**. Em: Série Estudos e Documentos 21, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ, 1994.
- [89] FONTELES, H. R. N., **Zircônio-Sumário Mineral Brasileiro 2010** , Economia Mineral, DNPM, Brasília – BR, Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5498](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5498)>. Acesso em 13 de julho de 2011.
- [90] PORTER, R., **Mineral Sands Sector Overview**, Dezembro 2009. Iluka Resources Limited. Disponível em:< [http://www.google.com.br/#hl=ptBR&biw=1024&bih=578&q=Iluka+Resources+Limited+Mineral+Sands+Sector+Overview&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs\\_rfai=&fp=a6e7d85ff1522ad7](http://www.google.com.br/#hl=ptBR&biw=1024&bih=578&q=Iluka+Resources+Limited+Mineral+Sands+Sector+Overview&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&fp=a6e7d85ff1522ad7)>. Acesso em 13 de Janeiro de 2011.
- [91] PORTER R., **Mineral Sands Briefing Paper**: Iluka Resources Limited, March 2010. Disponível em:<[http://www.google.com.br/#hl=ptBR&source=hp&biw=1024&bih=578&q=MINERAL+SANDS+BRIEFING+PAPER&btnG=Pesquisa+Google&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs\\_rfai=&fp=a6e7d85ff1522ad7](http://www.google.com.br/#hl=ptBR&source=hp&biw=1024&bih=578&q=MINERAL+SANDS+BRIEFING+PAPER&btnG=Pesquisa+Google&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&fp=a6e7d85ff1522ad7)>. Acesso em 13 jan. 2011.
- [92] PORTER, R., **Historical Pricing For Iluka’s Mineral Sands Products**, 2009. Iluka Resources Limited. Disponível em: <<http://www.iluka.com/?page=mindsandsbriefingmaterial>>. Acesso em 13 jan. 2011.
- [93] PORTER, R., **Mineral Sands Pricing** , august 2010. Iluka Resources Limited. Disponível: <<http://www.iluka.com/?page=mindsandsbriefingmaterial>>. Acesso em 13 jan. 2011.

- [94] MACDONALD, A., **Dubbo Zirconia Project**, 20<sup>th</sup> Industrial Minerals International Congress & Exhibition. Miami-USA, march, 2010. Disponivel em:  
< <http://www.alkane.com.au/presentations/pdf/20100330.pdf> >.
- [95] LEE, W. E. , ZHANG S., KARAKUS, M. “Refractories: Controlled Microstructure Composites for Extreme Environments”, **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 22, pp. 6675-6685, November 2004.
- [96] BADENES, J. A. *et al.* “The Nature of Pr-ZrSiO<sub>4</sub> Yellow Ceramic Pigment”. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 7, pp. 1413–1420, April 2002.
- [97] HURD, L. C., VANDER, A. J., STROUPE, J. D. **Zirconia Opacifiers Method of Making**. USA n. 2,455,123, november 30, 1948.
- [98] MEDVEDOVSKI E. “Wear-resistant Engineering Ceramics”, **Wear**, v. 249, n. 9 pp. 821–828, September 2001.
- [99] COSTA, H. L., PANDOLFELLI, V. C., MELLO, J. D. B. “On the Abrasive Wear of Zirconias”. **Wear**, v. 203-204, p. 626-636, March 1997.
- [100] Chen, H., Zhang, Y, Ding, C. “Tribological Properties of Nanostructured zirconia Coatings Deposited by Plasma Spraying. **Wear**, v. 253, n. 7-8 pp. 885–893, October 2002.
- [101] MASUI, T. *et al.* “Preparation of Ceria–Zirconia Sub-Catalysts for Automotive Exhaust Cleaning”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, pp. 49–55, May 2000.
- [102] MASUI, T. *et al.* “Reduction Behavior of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solution Prepared from Cerium Zirconyl Oxalate”. **Chemical of Materials**, v. 10, pp. 4005-4009, 1998.
- [103] OZAKI, T. *et al.* “Redox Behavior of Surface-Modified CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts by Chemical Filing Process”, **Chemical of Materials**, v. 12, pp. 643-649, 2000.
- [104] OZAWA, M., MATUDA, K. SUZUKI, S. “Microstructure and Oxygen Release Properties of Catalytic Alumina-Supported CeO<sub>2</sub> –ZrO<sub>2</sub> Powders”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, pp. 56–59, May 2000.
- [105] TYAGI, B., MISHRA, M. K., JASRA, R. V. “Solvent Free Isomerisation of Longifolene with Nano-Crystalline Sulphated Zirconia”, **Catalysis Communications**, v. 7, pp. 52–57, 2006.



- [106] YU, G.X., *et al.* “A Comparative Study of the Synthesis Approaches and Catalytic Behaviors of Pt/SO<sup>2</sup>-4/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for n-Hexane Hydroisomerization”, **Catalysis Communications**, v. 9, pp. 1770–1774, 2008.
- [107] HONG, Z. , FOGASH, K.B., DUMESIC, J.A., “Reaction kinetic behavior of sulfated-zirconia catalysts for butane isomerization”, **Catalysis Today**, v. 51, p.269-288, 1999.
- [108] QI, X., *et al.* “Sulfated Zirconia as a Solid Acid Catalyst for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural”, **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1771–1775 2009.
- [109] TIDAHY, H.L. *et al.* “Nanostructured Macro-Mesoporous Zirconia Impregnated by Noble Metal for Catalytic Total Oxidation of Toluene”, **Catalysis Today**, v. 137, pp. 335–339, 2008.
- [110] SILVA, G. C.T. **Efeito da Adição de Óxido de Cobalto na Sinterização e na Condutividade Elétrica da Zircônia Estabilizada com Ítria.** Tese de M.Sc., IPEN/CNEN, 2008. 77 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo, 2008.
- [111] KAWACHI, E. Y, BERTRAN, C. A., RALPHO, R. R. , *et al.* “Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma área Interdisciplinar”, **Química Nova**, v. 23, n. 4, pp. 518-522, 2000.
- [112] CIUCCIO, R. L., *et al.* “Análise Comparativa de Propriedades de Cerâmica Avançada para Aplicações em Implantodontia. **Innovation Implant Journal: Biomaterials Esthetics**, v. 5, n. 1, p. 15-21, 2010.
- [113] AZEVEDO, V. V. C. , *et al.* “Materiais Cerâmicos Utilizados para Implantes”, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.1, p. 31-39, 2008
- [114] Zhang, Y., *et al.* “Dip-Coating Thin Ytria-Stabilized Zirconia Films for Solid Oxide Fuel Cell Applications”, **Ceramics International**, v. 30, p. 1049–1053, 2004.
- [115] SANTANA, L. P. **Estudo de conformação de cerâmicas à base de zircônia para aplicação em células a combustível do tipo óxido sólido.** Tese de M.Sc., IPEN/CNEN, 2008. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo, 2008.

- [116] DOCQUIER, N., CANDEL, S. “Combustion Control and Sensors for Monitoring High Oxygen Concentrations”, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 28, n. 2, pp. 107-150, 2002.
- [117] ZIEHFREUND, A., SIMON, U., MAIER, W. F. “Oxygen Ion Conductivity of Platinum-Impregnated Stabilized Zirconia in Bulk and Microporous Materials”, **Advanced Materials**, v. 8, n. 5, p. 424–427, May 1996.
- [118] MAMAK, M., COOMBS, N. , OZIN, G. “Self-Assembling Solid Oxide Fuel Cell Materials: Mesoporous Yttria-Zirconia and Metal-Yttria-Zirconia Solid Solutions”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 8932-8939, 2000.
- [119] LIMA, L. C., *et al.* “Construção e Avaliação de um Monitor de Combustão Industrial”, **Revista Tecnologia Fortaleza**, v. 28, n. 1, p. 77-84, jun. 2007.
- [120] CAN, Z. Y., “Detection of Carbon Monoxide by Using Zirconia Oxygen Sensor” **Solid State Ionics**, v. 79, p. 344-348, 1995.
- [121] PATTERSON, D. E., MARGRAVE, J. L. “Use of Gem-Cut Cubic Zircônia in the Diamond Anvil Cell” **Journal of Physic Chemical**, v. 94, p.1094-1096, 1990.
- [122] RUSSELLA, T. P., PIERMARINIB, G. J. “A High Pressure Optical Cell Utilizing Single Crystal Cubic Zirconia Anvil Windows. **Review Scientific Instruments**, v. 68, n. 4, p. 1835-1840, April 1997.
- [123] JIRAPATTARASILP, K. , RUKIJKANPANICH, J. “The Experiment of High-Speed Grinding of a Gemstone: Cubic Zircônia”, **Int J Adv Manuf Technol**, v. 33, p. 1136–1142 2007.
- [124] PARRY, G. W., LOWE, A. L. **Zirconium in the Nuclear Industry**. Pennsylvania: ASTM/STP 824, 1984. 627 p.
- [125] ATI WAS CHANG. Reactor Grade Zirconium Alloys for Nuclear Waste Disposal. Disponível em: <<http://www.wahchang.com/pages/outlook/outlook.htm>>. Acesso em: 18 maio. 2011.
- [126] Webster, R. T., Young C. S., Webster, R. T. **Industrial Applications of Titanium and Zirconium**. Pennsylvania: ASTM/STP 830, 1984. 211 p.
- [127] YUGESWARAN, S *et al.* **Inflight Dissociation of Zircon in Air Plasma**: 23rd national symposium on plasma science & technology (plasma-2008). Disponível em : <<http://iopscience.iop.org/1742-6596/208/1/012122>>. Acesso em 22 mai. 2011.

- [128] SCAMMON, Jr. , *et al.* **Processing of Silicate Ores and Product Thereof**, USA, 1974, U.S. Patent 3,811,907.
- [129] SYAMAPRASAD, U. “Studies on Plasma Dissociation of Indian Zircon in a Specially Developed Plasma Reactor”. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 7, pp. 1762-1766, 1992.
- [130] JENKINS, D. H., SINHA, H. N. **Process for the Production of High Purity Zircônia**. Patent WO n. 04614, 14 aug. 1986.
- [131] COLDREY, PERER, WALLACE. **Treatment of Zircon**. Patent WO 04158, 26 september 1985.
- [132] SINHA, H. N. , RICHARD, M. **Procedimento para Preparar Zircônia de Alta Pureza**. ES n. 2 004 306, 16 dez. 1988.
- [133] HABASHI, F. **Principles of Extractive Metallurgy**. New York, Gordon & Breach, v.1, 1969.
- [134] SUBASRI, R., *et al.* “Thermodynamic Stability of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Using the Solid Electrolyte Galvanic Cell Technique”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 300, p. 237–241, apri. 2002.
- [135] NAFE, H., SUBASRI, R. “Revision of the Data on the Standard Gibbs Free Energy of Formation of Sodium Zirconate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, p. 22-27, jan. 2007.
- [136] SILVA, F. T. ; OGASAWARA, T. **Avaliação termodinâmica e caracterização dos produtos da fusão alcalina do silicato de zircônio**. 54<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, v. 1, pp. 235-262, São Paulo 1999.
- [137] AMER, A. M. “Kinetics of Alkaline Pressure Leaching of Mechanically Modified Zircon Concentrate”, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 40, p. 61-68, 2006.
- [138] ABDELKADER, A. M. DAHER, A., EL-KASHEF, E. “Novel Decomposition Method for Zircon”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, pp. 577-580, 2008.
- [139] MENON, P. R., JUNEJA, J. M., KRISHNAN, T. S. “Decomposition of Zircon by Soda Ash Sintering Process”, **Ceramic Bulletin**, v. 59, n. 6, pp. 635-636, 645, 1980.
- [140] SCHOENLAUB, R. A. **Method of Manufacturing Zirconium Oxide and Salts**. USA, 1974, U.S. Patent 3,832,441.

- [141] CRUIKSHANK, FAIRWEATHER, **Improvements in Production of Alkali Metal Fluotitanates and Fluozirconates**, *Gran Bretagna*, 1951, Patent GB 682,757.
- [142] BLYTHE, H. J. , HOCK, A. L. **Production of Potassium Fluozirconates, Canadian**, 1950, Patent CA 464841.
- [143] SOKOLOV, V. A. “Arc Furnace Assisted Carbothermal Decomposition of Zircon”, **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 46, n. 4, pp. 78 – 81,
- [144] SOUZA, S. , TERRY, B. S. “Production of Stabilized and Non-Stabilized ZrO<sub>2</sub> by Carbothermic Reduction of ZrSiO<sub>4</sub>”, **Journal of Materials Science**, v. 29, n.12, pp. 3329-3336, Jan., 1994.
- [145] BIDAYE, A. C. S., VENKATACHALAM, GUPTA, C. K. “Studies on the Chlorination of Zircon: Part I. Static Bed Investigations”, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 30B, pp. 205-213, April, 1999.
- [146] ROYSTON, D. , ALFREDSON, P. G. , Review of Processes for the Production of Hafnium-Free Zirconium, **AAEC/TM 570**, Australian Atomic Energy Commission, 1970.
- [147] GOOGIM, J. M. “The Separation of Zirconium and Hafnium”. In: **Progress in Nuclear Energy**, v. 2, **Process Chemistry, Series III**, New York, USA, Pergamon press, pp. 194-209, 1958.
- [148] ROUSE, P. R. , CASTANEIRA, M. , “Produção de óxido de Zircônio e Háfnio com Grau de Pureza Nuclear”. **Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral: Tecnologia Mineral**, parte B, pp. 263-282, São Lourenço, MG, 1992.
- [149] HUFMAN, E. H. IDDINGS, G. M., OSBORNE, R. N. et al , “Extraction of Zirconium and Hafnium with Various Fluorinated  $\beta$ -Diketones”, **Journal American Chemical Society**, v. 77, pp. 881-883, 1953.
- [150] SOOD S. P. , UMEDA, K. , **Preparação de Óxido de Zircônio Nuclearmente Puro a Partir do Zircão**: Publicação IPEN 26, São Paulo, SP, 1981.
- [151] COX, R. P. , PETERSON, H. C. , BEYER G. H. , “Separating Hafnium from Zirconium” **Industrial and Engineering Chemistry**, V. 50, n. 2, pp.. 141-143, 1958.
- [152] NIELSEN, R. H., GOVRO, R. L. , **Zirconium Purification Using a Basic Sulfate Precipitation**, Report of Investigations 5214, Bureau of Mines, USA, 1956.

- [153] WAINER, E., FALLS, N., Preparation of Zirconium Dioxide, USA, 1956, U.S. Patent 2,387,046.
- [154] BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. Tese de M.SC., COPPE/UFRJ, 2005.164 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Rio de Janeiro, 2005.
- [155] MENDHAM, J., **Voguel – Análise Inorgânica Quantitativa**. 4<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
- [156] LIDE, D. R. , **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 84 ed. Boca Raton, Florida, CRC Press, October 2003.
- [157] BLAZEK, A., Thermal Analysis. 1<sup>a</sup> ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1973.
- [158] COSTA, J. A. T. B., **Energia de Ativação**. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/juca/activate.htm>>. Acesso em 22 de jun. de 2012.
- [159] LLER, R. K., **The Chemistry of Silica**. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1979.
- [160] DOTY, S., TURNER, W. C., **Energy Management Handbook**. Georgia, USA, 7 ed., Fairmont Press Inc., 850 p., 2009.
- [161] Margarida. M. **Aislamiento Térmico**. Barcelona, edit. Editors tecnicos asociados, S. A., 1983.