

EMPREGO DA ZIRCONITA NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Autores: 1. Antonio Carlos Nunes
2. Eduardo Camilher Damasceno
3. Raul Inácio Cazotti
4. Italo B.A. Filisetti

Instituição: 1. Departamento de Engenharia de Minas da Escola
Politécnica da USP e Mineração Taboca S.A.
2. Departamento de Engenharia de Minas da Escola
Politécnica da USP.
3. Mineração Taboca S.A.
4. Instituto de Geociências da UNICAMP.

RESUMO

A zirconita é um dos materiais utilizados na indústria cerâmica. Neste Trabalho serão apresentadas revisão das principais características mineralógicas, físicas e químicas da zirconita, avaliação dos recursos brasileiros, descrição dos métodos de lavra, beneficiamento e concentração desse recurso mineral. é abordado o cenário econômico nacional e internacional quanto à demanda, consumo, suprimento, reservas e novas tecnologias.

Zircon in the Ceramic Industry

ABSTRACT

Zircon is an important raw material for ceramic industry, besides other application. This paper presents a review about the features, physical properties, ore dressing, technological processes development, uses and economic figures concerning to zircon.

INTRODUÇÃO

A zirconita é um mineral acessório, amplamente distribuído, em todos os tipos de rochas ígneas. Usualmente, é o primeiro silicato a cristalizar-se no magma. Acumula-se nas areias das praias e dos rios, sob a forma de pequenos grãos (<1mm) e arredondados.

A Austrália lidera a produção mundial de zirconita, seguida pela África do Sul e USA. O Brasil, Índia, Malásia, Sri Lanka, Tailândia e URSS também são produtores do mineral. O comércio internacional flue, principalmente, para os países da Europa, Japão e USA.

As fontes de zirconita do Brasil estão no litoral, desde o Maranhão até o Rio Grande do Sul, no planalto de Poços de Caldas (MG) e no Amazonas. As areias monazíticas, ilmeníticas, zirconíferas do litoral são os resíduos mais resistentes da desagregação das rochas magmáticas. A porcentagem de zirconita nas areias monazíticas é muito variável, mas está quase sempre em proporção menor do que a ilmenita e maior do que a monazita.

Neste trabalho, procura-se analisar as características desse mineral, utilização e aplicação de seus derivados, a produção e o consumo brasileiro e mundial.

CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

A zirconita é um silicato de zircônio, $ZrSiO_4$, idealmente contendo 67,2% de óxido de zircônio ZrO_2 (zircônia) e 32,8% de SiO_2 . Outro material, contendo zircônio, é o caldasito, que se compõe de 75% de zirconita e cerca de 25% de óxido de zircônio (badeleita).

É um mineral de peso específico 4 a 4,7, dureza 7,5, cristalizado em prismas tetragonais, bipiramidal-ditetragonal. É altamente refratário, muito resistente ao ataque de escórias ácidas, mas pouco resistente às escórias básicas e ao óxido de ferro.

A zirconita tem alta condutividade térmica, boa resistência ao choque térmico e sofríveis propriedades elásticas; não é fusível, nem solúvel. Quando calcinada intensamente, fosforesce e emite luz branca.

Reconhecida por seus cristais característicos, cor (castanho, incolor, cinza, verde ou vermelho), brilho adamantino, dureza e densidade relativa elevada.

É uma areia refratária natural. A zirconita finamente moída e a altas temperaturas tem a tendência a recrystalizar-se, portanto, briquetes de zirconita fundidos podem ser manufaturados sem necessidade de agentes aglomerantes.

Refratários de zirconita têm encontrado um campo específico de aplicação em fornos de fusão de vidro. Também têm se demonstrado satisfatórios em revestimento de fundo de tanques de boro-silicato e de vidro (opala).

A zirconita é a fonte do óxido de zircônio, que é uma das substâncias mais refratárias conhecidas.

O óxido de zircônio (ZrO_2) funde a 2600°C e pode ser usado como refratário para operações até 2500°C. Resiste bem ao choque térmico e ao desgaste pelo atrito.

O zircônio (Zr) tem propriedades, que o fazem ideal para o uso em reatores nucleares em revestimento das barras de combustível e em tubos de pressão.

Especificações da Zirconita: A classificação da zirconita no mercado internacional é referida, historicamente, como "standard" e "premium" e essas denominações são largamente usadas, embora outras descrições, tais como "intermediate", "prime", "ceramic grade", também sejam empregadas.

Certas características, tais como os níveis de impurezas, são mais relevantes para algumas aplicações do que para outras. O conteúdo de óxido de ferro e de titânio até 0,3% de Fe_2O_3 e 0,3% de TiO_2 são perfeitamente aceitáveis para o uso como areia de fundição, no entanto, menores teores são exigidos para refratários.

Entretanto, menores níveis de ferro são requeridos para o uso em cerâmica, particularmente, quando a zirconita é usada como opacificante em polimentos (esmaltes). O máximo de 0,05% de Fe_2O_3 é especificado para esmaltes brancos, embora níveis de cerca de 0,1% de Fe_2O_3 são permitidos para produtos não brancos, tais como azulejos coloridos.

Baixos níveis de TiO_2 são muito importantes para alguns dos grandes fabricantes de zircônia e zircônio. Segundo Coope (2) pode ser especificado um máximo de 0,15% de TiO_2 no concentrado de zirconita e na aplicação para a zircônia fundida - particularmente aquelas usadas em cerâmica e refratários - adota-se o máximo de 0,35 de Al_2O_3 (alumina).

O tamanho e a forma das partículas fazem parte de qualquer especificação de areia de fundição. A zirconita obtida dos depósitos de praia tendem a apresentar grãos arredondados, predominantemente na faixa de 75 a 200 micra.

A zirconita finamente moída é usada em molde de revestimentos e de fundição. Normalmente, são preparadas para 99% passantes em 200 # (75 micra), 99% passante em 300 # (53 micra) ou 99% passante em 325 # (45 micra).

A zirconita moída via úmida também é utilizada para outros fins, tais como opacificantes e na fabricação de zircônia.

MÉTODOS DE PROCESSAMENTO

A principal ocorrência de zirconita é como constituinte de areia de praia junto com os minerais de titânio --rutilo, ilmenita e leucóxênio-- e minerais acessórios --monazita, cranita, xenotima, estauroлита, epídoto, turmalina e outros eventuais. A zirconita é extraída em três estágios:

-Lavra : por dragagem e, eventualmente, scraping ou escavadeira e caminhão. A dragagem é o método de lavra preferido para as areias contendo zirconita. No Brasil, usa-se carregadeira e caminhões. O minério é, então, bombeado ou transportado para o tratamento em uma planta semi-móvel, via úmida.

-Concentração : A matéria orgânica e outros rejeitos são removidos por peneiramento ou por "trommel". As lamas podem ser removidas por hidrociclones antes da concentração principal por processos gravimétricos via úmida, principalmente espirais, embora cones, calhas e mesas vibratórias podem ser usadas.

O objetivo da concentração é produzir um concentrado com 90-95% de minerais pesados, que são transportados para alimentar a planta de tratamento via seca.

-Separação : A separação do concentrado de minerais pesados é feita através de uma combinação de métodos de separação magnética e eletrostática.

Separadores eletrostáticos, de alta tensão, separam ilmenita, rutilo, monazita (condutores) de zirconita (não-condutor). Os condutores são beneficiados por separação magnética de alta intensidade, separando a ilmenita do rutilo e da monazita.

Após a separação eletrostática, a zirconita é, geralmente reempalpada para permitir o enriquecimento por separação gravimétrica via úmida, espirais ou mesas vibratórias. Embora, existam aplicações de mesas pneumáticas, via seca.

Em certos casos, a zirconita tem sido sujeita a outras rotas de processamento -- envolvendo lixiviação, calcinação ou ambos -- para enriquecer os produtos a partir de teores "standard" para "premium".

Algumas operações usam variações desses métodos. Na Índia a lavra é feita pelo método seletivo manual ou 'shovels'. Na Malásia, Tailândia e no Norte do Brasil, o concentrado de zirconita é obtido como sub-produto do minério de estanho.

USOS

Cerâmica

Zirconita e zircônia têm largo uso na indústria de cerâmica. Estima-se que em 1989, a indústria de cerâmica consumiu 243.000t de zirconita, cerca de 25 % do total da demanda do Mundo (8).

• Ambas são usadas como componentes de esmaltes e revestimentos vitrificados, devido ao seu alto índice de refração. A zirconita micronizada tem substituído o óxido de estanho, mais caro, como opacificante em revestimentos vítreos de cerâmicas e esmaltes. A alta qualidade dos produtos requer baixo índice de ferro e titânio, devendo-se usar a variedade 'premium grade', embora seja observada tendência de utilizar zirconita de 'standard grade' para as cerâmicas coloridas.

Diversas outras aplicações da zircônia estão sendo desenvolvidas na Indústria Cerâmica, incluindo componentes cerâmicos para motores turbinados, aplicações de cerâmica fina como revestimentos para ferramentas e instrumentos de corte, condensadores cerâmicos, na eletrônica e sensores de oxigênio.

Alguns países da Europa, particularmente a Itália e Espanha, são grandes consumidores de zircônia para revestimentos vitrificados de cerâmica. O Brasil e estes dois países são os líderes na produção mundial de azulejos cerâmicos.

Outros usos da zirconita, que podem ser citados são: refratários, areias de fundição, abrasivos, fibras, energia atômica, plantas de processo industrial, bulbos de 'flash' fotográfico, além de outros.

PRODUÇÃO E CONSUMO

A produção mundial de concentrados de zirconita cresceu de cerca de 758.000 t em 1980 para cerca de 1.000.000 t em 1990, Tabela 1.

Os concentrados comercializados contêm o mínimo de 60% de ZrO_2 mais HfO_2 .

O maior produtor é a Austrália, com participação de 50% da produção mundial.

Detalhes de um número de novos projetos e expansões têm sido publicados, os quais elevariam a produção mundial para cerca de 1.430.000 t em 1995.

A Austrália e a África do Sul juntas são responsáveis por mais de 95 % da exportação de zirconita, com o restante do USA e Malásia, que teve uma significativa contribuição em 1988, como fornecedor para o Japão.

Na Europa, os principais importadores são a Itália, Alemanha, França, Inglaterra, Espanha e a Holanda. A Itália importa grande quantidade de zirconita para uso como opacificador em azulejos, a indústria na qual é o líder. A Espanha também tem elevado sua importação devido à indústria cerâmica.

A tonelage de produção por países é apresentada na
TABELA 1. (2) (4)

TABELA 1 - Produção Mundial (1.000 t)

	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Austrália	492	434	462	382	458	501	452	457	480	545	600
África do Sul	102	119	105	162	153	161	160	160	169	145	150
USA	55	63	47	55	67	93	90	95	118	120	120
Brasil	4	7	5	7	6	21	13	18	28	-	-
Índia	15	12	10	11	12	15	16	16	16	-	-
Malaysia	-	1	2	3	8	12	13	18	26	-	-
Sri Lanka	3	4	6	6	4	4	1	3	6	-	-
Tailândia	-	-	-	-	-	1	2	2	5	-	-
USSR	75	75	80	80	80	85	85	85	85	85	85
China	12	14	15	15	15	15	15	15	20	-	-
TOTAL	758	729	732	728	803	908	847	869	944	965	1000

O Consumo Mundial por setores é representado na
TABELA 2. (2) (5) (8)

TABELA 2 - Estimativa do consumo do Mundo Ocidental (1.000 t)
Por Indústria - 1987

	Europa	Brasil	Japão	Outros
	(%)	(%)	(%)	(%)
Refratário	30.8	15.0	60.5	23.1
Fundição	13.9	30.0	13.2	26.2
Cerâmicas	49.2	45.0	10.5	26.2
Zircônia e Zr quím.	3.7	-	5.3	8.6
Vidro	1.5	-	10.5	12.3
Outros	0.9	10.0	-	3.7

ZIRCONITA NO BRASIL

As reservas brasileiras, oficialmente computadas até 1987, totalizam cerca de 2,8 milhões de toneladas de zirconita (e caldasito), representando 1.028 mil toneladas de óxido contido, Tabela 3. (1)

As maiores reservas estão localizadas no Município de Presidente Figueiredo - AM, representando 60,0% do total do Brasil, na Mina do Pitinga, da Mineração TABOCA. Nesta área, a zirconita ocorre na forma primária (Serra do Madeira), aluvionar e coluvionar.

Ao longo do litoral brasileiro, a zirconita ocorre associada aos depósitos de areias ilmeno-monazíticas. São conhecidas ocorrências ao longo da costa, desde o Maranhão até o Rio Grande do Sul. No litoral da Paraíba, município de Mataraca, localizam-se 25% do total das reservas de zirconita deste tipo, pertencentes à RIB - Rutilo e Ilmenita do Brasil S.A.. Seguem-se as reservas da NUCLEMON, em São João da Barra - RJ, (6,0%). Foram definidas pela SAMITRI, no sul de Minas Gerais, na região de São Gonçalo do Sapucaí, as reservas de zirconita perfazendo 4% do total brasileiro, as reservas restantes estão situadas no sul da Bahia (Prado e Alcobaça), e no Espírito Santo (Aracruz, Guarapari e Boa Vista).

No planalto de Poços de Caldas, minerais de zircônio se apresentam sob a forma de caldasito, sendo concessão da MINEGRAL. Este depósito ainda não está totalmente dimensionado, sendo que hoje representa 4% do total.

* Em síntese, a distribuição das reservas por empresas é: Mineração TABOCA 60%, RIB 25%, NUCLEMON 7%, SAMITRI 4% e MINEGRAL 4%.

Pesquisas estão sendo intensificadas ao longo da costa, pela Samitri no Ceará, pela NUCLEMON e CONSEMP na Bahia e RTZ e TABOCA no Rio Grande do Sul. As investigações que estas empresas vêm desenvolvendo, com resultados positivos, permitem vislumbrar o substancial aumento das reservas brasileiras. Adicionando-se esse potencial ao, recentemente, definido no Amazonas ocorreria um aporte em torno de 6 milhões de toneladas.

TABELA 3 - Reservas de Zirconita (t) - 1987 (1)

UF	MEDIDAS			INDICADAS **	INFERIDAS **	TOTAL **
	MINÉRIO	ÓXIDO CONTIDO	TEOR %ZrO ₂			
AM	998.257	598.954	60	669.166	49.824	1.717.247
BA	19.738	12.890	63-67	-	-	19.738
ES	8.737	5.079	63-65	-	-	8.737
MG	79.553	50.834	63-65	9.838	24.400	113.791
MG*	95.055	57.028	58-60	-	-	95.055
PB	497.342	333.219	66-68	204.800	-	702.142
RJ	165.800	107.770	63-65	-	-	165.800
SP*	20.119	11.146	50-60	-	-	20.119
TOTAL	1.884.601	1.177.722		883.804	74.224	2.842.629

* refere-se ao caldasito

** minério

Nos últimos anos notamos um acréscimo substancial na produção de zirconita. Até o ano de 1983 a NUCLEMON era, praticamente, a única empresa brasileira a produzir zirconita; em 1984, o projeto da RIB entrou em operação oferecendo concentrados de zirconita ao mercado.

A RIB e NUCLEMON somam 97% da produção nacional de zirconita, ficando o restante com a CONSEMP e TABOCA.

O caldasito é lavrado pela MINEGRAL, em Águas da Prata - SP e Caldas - MG, e processado na usina da empresa em Poços de Caldas - MG.

A demanda por produtos à base de zircônio tem sido suprida pela produção doméstica e complementada com importações de zirconita, badeleita, areia de zircônio micronizada e zircônia.

Nos percentuais dos principais setores consumidores, analisaremos o consumo no ano de 1987, Tabela 2. O setor de cerâmica continuou sendo o mais representativo (45%), seguido do setor de fundição (30%), refratário (15%), ficando 10% para os setores de vidros, ótica, químico, eletroeletrônico, tintas e soldas.

No Brasil, não existe produção de zircônio metálico, as ligas aqui produzidas se destinam à siderurgia e não às aplicações nucleares.

É no Estado de São Paulo e em Santa Catarina onde se concentram as mais importantes empresas consumidoras de produtos à base de zircônio.

O óxido de estanho pode substituir a zircônia em aplicações cerâmicas e, também, o silicato de zircônio como pigmento para tintas.

Em virtude da zirconita ocorrer associada à ilmenita, rutilo e monazita, os seus níveis de produção sempre estiveram relacionados aos pretendidos para estes bens minerais. Existe porém, a zirconita produzida pela TABOCA, a qual não está associada àquelas substâncias e sim ao estanho, mas a sua produção, em escala normal, ainda depende do desenvolvimento de um processo tecnológico de beneficiamento mais adaptado ao seu tipo de minério.

Para suprir o consumo interno de compostos químicos à base de zircônio, o Brasil sempre recorreu às importações. Mais recentemente, a Paranapanema (MINEBRA e TABOCA) e o IPEN desenvolveram, de forma independente, processos para produção de zircônia (ZrO_2) por via alcalina (fusão com soda).

Apesar de já ter desenvolvido a rota alcalina, a TABOCA, no momento, ainda estuda técnica alternativa para produção de zircônia, e derivados (oxicloreto, sulfatos e carbonatos), via ataque ácido e extração por solvente, tendo como sub-produto uma zirconita purificada.

Existia no começo dos anos 80 projeto para obtenção de zircônia a partir do caldasito da MINEGRAL. Este projeto era um convênio entre a empresa e o CTA, mas por problemas tecnológicos não foi levado avante, estando paralisado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram abordadas as principais características da zirconita, de seus compostos e produtos finais, bem como sua utilização nos diversos segmentos da Indústria.

Quanto ao balanço produção/consumo, pode-se verificar, que a nível mundial ele é equilibrado, com uma produção ligeiramente superior à demanda. Quanto ao Brasil observa-se um cenário favorável ao aumento da produção, embora a zirconita, a zircônia e o zircônio ainda sejam importados.

A Indústria Cerâmica é o principal setor consumidor de zirconita, responsável por 45% da demanda total. Fato similar ao que ocorre na Europa, particularmente, na Itália.

O desenvolvimento tecnológico de materiais especiais à base de zircônio tem aumentado a demanda por estes produtos, principalmente, na forma de óxidos. Este aumento tem sido maior para aplicações em refratários, cerâmicas especiais, ótica e eletrônica.

B I B L I O G R A F I A

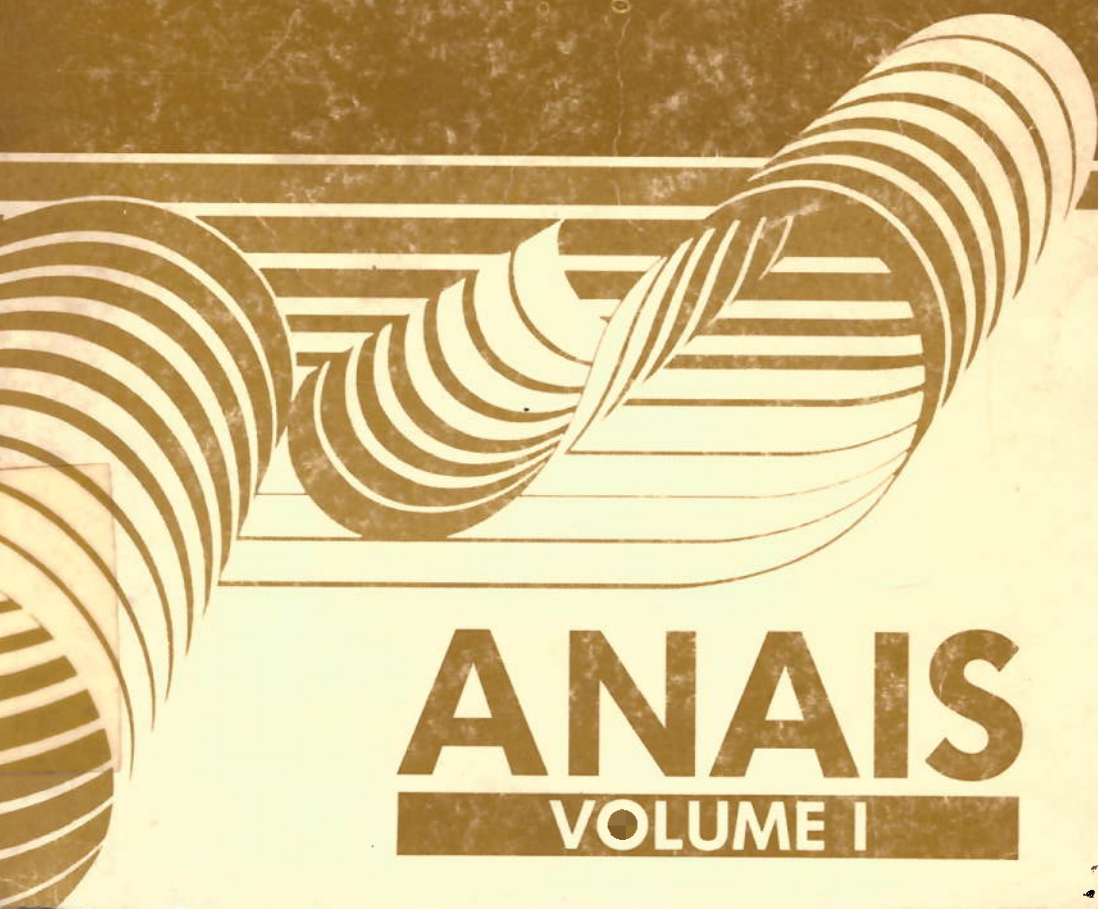
1. Balanço Mineral Brasileiro 1988 - DNPM - Geól. Paulo Ribeiro Santana
2. World Zircon Study - Mr. Brian Coope - Relatório interno da Mineração Taboca - 1990.
3. The Economics of Zirconium - Roskill Information Services LTD. - London - 1984 (4th. edition) 1988 (5th. edition)
4. Metals & Minerals Annual Review - 1991 pg. 87-89
5. Zirconium and Hafnium Minerals Yearbook - 1988 pg.1049/1057
6. Recursos Minerais Brasileiros - Sílvio Fróes de Abreu pg. 190/193
7. Manual de Mineralogia - Dana-Hurlbut - pg. 441/443
8. Industrial Minerals - November 1989, June 1990, September 1990 and November 1990.



CAXAMBU
DE 7 A 10

XXXVI
Congresso
Brasileiro
De Cerâmica

DE JUNHO DE 1992



ANAIIS

VOLUME I