ALAN LAMOTTE

LUCAS NARCIZO DE MOURA

THOMAS SEIJI PASCOTO NISHIKAWA

PROCESSO KROLL – OBTENÇÃO DE TITÂNIO E ZIRCÔNIO METÁLICO

São Paulo

2011

ALAN LAMOTTE

LUCAS NARCIZO DE MOURA

THOMAS SEIJI PASCOTO NISHIKAWA

PROCESSO KROLL – OBTENÇÃO DE TITÂNIO E ZIRCÔNIO METÁLICO

Monografia apresentada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a matéria PMT2414 – Processos Metalúrgicos II

São Paulo

2011

Resumo

O processo Kroll, que veio a substituir o processo Hunter a partir de 1940 devido à sua produtividade aliada a baixos custos, é usado até hoje como um meio de obtenção do titânio e do zircônio (alteração do processo em 1945) metálico.

Criado por Mattew A. Hunter, o processo Hunter, outrora usado, constitui-se basicamente de uma cloração do minério de titânio ou zircônio, a ilmenita e o zircão respectivamente, e uma redução dos cloretos formados utilizando sódio metálico fundido como redutor. O sódio encarecia a produção.

Por sua vez, o processo Kroll difere-se do Hunter a partir da cloração. Os cloretos são tratados por destilação fracionada para purificação e são posteriormente borbulhados em um banho de magnésio líquido, que age como redutor. O produto, uma esponja metálica do material de interesse misturada com cloreto de magnésio e magnésio metálico, é tratados por destilação do cloreto de magnésio, derretimento do magnésio metálico, cujo ponto de fusão é mais baixo do que do zircônio, ou titânio, e o metal de interesse é posteriormente fundido e lingotado.

O processo diferencia-se para o zircônio, pois este vem associado ao silício fazendo-se necessária uma etapa de vaporização do cloreto de silício.

Palavras chave: Processo Kroll, Titânio, Zircônio

Lista de Ilustrações

Figura 1.1.1 – a) Rutilo e b) Ilmenita 7
Figura 1.1.2 – Prótese femoral de titânio 8
Figura 1.2.1 – Zircônio Metálico 9
Figura 1.2.2 – (a) Zircão comum e (b) zircão de elevada pureza 9
Figura 1.2.3 - Badeleita 9
Figura 1.2.4 – Crystal Bar de Zircônio 10
Figura 2.2.1 – Cristal de Quatzo com Rutila 14
Figura 2.2.2 - localização mundial das reservas de rutila 15
Figura 2.2.3 – Cristal de Ilmenita 15
Figura 2.2.4 - Localização das reservas mundiais de ilmenita 16
Figura 2.2.5 - Diagrama do processo Kroll para titânio 18
Figura 2.2.6 - Esponja de titânio e titânio moído hidrogenado visto pelo MEV 19
Figura 2.3.1 – Diagrama de fase Parcial de Zr-O 22
Figura 2.3.2 – Diagrama de Fases Parcial de Zr-N 22
Figura 2.3.3 – Diagrama de Ellingham para Óxidos e Haletos de Zr 26
Figura 2.3.4 – Fluxograma do processo Kroll para o zircônio 27

Lista de Tabelas

Tabela 2.2.1 - Controle dos contaminantes na qualidade do titânio esponja..... 20
Tabela 2.2.2 - Balanço comercial de titânio e suas aplicações..... 20
Tabela 2.3.1 - Propriedade Mecânicas do zircônio produzido por diversos métodos..... 23

Sumário

1 INTRODUÇÃO 7

1.1 Titânio 7

1.2 Zircônio 8

1.3 Processos 10

1.3.1 Processo Hunter 10

1.3.2 Processo Van Arkel de Boer (Purificação da Zircônia, ou Titânio, em escala laboratorial) 11

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

2.1 Processo Kroll 12

2.2 Obtenção de Ti 13

2.2.1 Minério 14

2.2.2 Produção de $TiCl_4$ 16

2.2.3 Processo Kroll para o Ti 17

2.2.4 Produção de Titânio 19

2.3 Obtenção de Zr 21

2.3.1 Histórico 21

2.3.2 Propriedades 21

2.3.3 Aplicações 24

2.3.4 Mineração do Zircônio 24

2.3.5 Processos de Obtenção do Zr 25

3 CONCLUSÃO ..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4 REFERÊNCIAS 29

1 Introdução

1.1 Titânio

O Ti é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, e é geralmente encontrado em sua forma de óxido. O mineral de titânio mais abundante é a ilmenita cuja cor é preta devido à alta quantidade de ferro (47%), outra forma mais escassa, mas de maior importância, é o rutilo, de cor variando entre o vermelho, castanho e preto dependendo do teor de Fe.

Os minérios de Ti, rutila e ilmenita (Figura 1.1.1), são minerais acessórios óxidos de algumas rochas ígneas, tendo óxido de ferro como impureza. O rutilo, polimorfo mais estável oriundo de altas temperaturas, pode conter até 10 % de ferro, enquanto a ilmenita leva o Fe diretamente em sua composição ($FeTiO_3$). (1)

a) b)

Figura 1.1.1 – a) Rutilo e b) Ilmenita

Como polimorfos do rutilo, tetragonal, podemos encontrar a Anatase, octaédrica, e a Brookita, ortorrômbica. No entanto estes são relativamente raro quando comparados com a ocorrência natural do rutilo.

A produção nacional de concentrado de minério é considerada insignificante quando num contexto mundial, e toda produção é destinada ao mercado interno. (1)

Devido às suas propriedades de tenacidade, resistência à corrosão, opacidade, inércia química e elevado ponto de fusão, o titânio metálico, bem como seu óxido apresentam diversas aplicações. Contudo, cerca de 96% dos concentrados de titânio são destinados à produção de tintas, enquanto o resto é utilizado para obtenção de esponjas de titânio, cerâmicas, vidros, carbetos, e titânio metálico para ligas no aço e outras aplicações como próteses biocompatíveis.

Quanto ao Ti metálico e sua ligas, 60% é destinado à indústria aeronáutica, para peças de turbina. O resto é empregado na indústria naval, em equipamentos de dessalinização da água do mar, na indústria nuclear, para recuperadores de calor, na indústria bélica e para aplicações médicas (Figura 1.1.2). (1)

Figura 1.1.2 – Prótese femoral de titânio

1.2 Zircônio

Obtido puro apenas em 1914 o zircônio é um metal branco acinzentado (Figura 1.2.1), resistente à corrosão, mas não à HF, e de dureza semelhante à do cobre. Devido à sua alta reatividade o zircônio com alto grau de pureza queima espontaneamente quando em contato com a atmosfera. A reação ocorre com o Nitrogênio preferencialmente.

Figura 1.2.1 – Zircônio Metálico

Sua principal fonte mineral é o zircão ($ZrSiO_4$) (Figura 1.2.2), encontrado principalmente na Austrália, Estados Unidos, Rússia, Índia e Brasil. É um subproduto da mineração de rutilo, ilmenita e do estanho. Também pode ser encontrado em sua forma oxidada no minério conhecido por badeleyita (ZrO_2) (figura 06). (2)

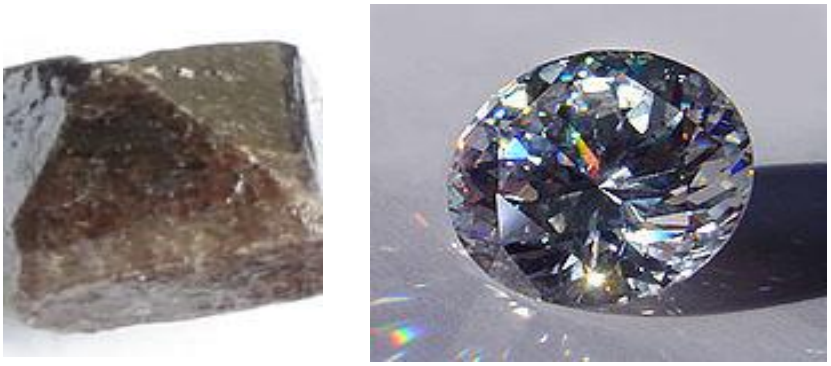

Figura 1.2.2 – (a) Zircão comum e (b) zircão de elevada pureza

Figura 1.2.3 - Badeleita

A principal aplicação de zircônio metálico, aproximadamente 90%, consiste de revestimentos em reatores nucleares, devido sua baixa seção de captura de nêutrons. É, também, usado em ligas de níquel para melhorar resistência à corrosão. E devido sua boa biocompatibilidade pode ser usado para próteses. É aplicado em tubos de vácuo, trocadores de calor e filamentos de lâmpadas. A liga com o nióbio apresenta supercondutividade e pode ser usada para obtenção de ímãs supercondutores.

O óxido em sua forma impura pode ser usado para confecção de refratários na indústria cerâmica e do vidro.

O zircônio metálico é obtido pelo processo Kroll em escala industrial, mas também pode ser feito por eletrólise de sais, em escala semi industrial, ou pelo processo Van Arkel de Boer, onde se obtém pequenas quantidades de metal de altíssima pureza. O zircônio purificado por esse processo é conhecido como crystal-bar (Figura 1.2.4).

Figura 1.2.4 – Crystal Bar de Zircônio

1.3 Processos

Dentre os processos, podemos mais utilizados são o processo Hunter, processo Van Arkel de Boer e o processo Kroll (descrito mais adiante).

1.3.1 Processo Hunter

Até a Segunda Guerra Mundial o Ti metálico era produzido em escala industrial pelo processo Hunter, inventado em 1910 por Matthew A. Hunter. (3)

No processo mistura-se minério de titânio (rutilo), cloro gasoso (Cl_2) e coque. À mistura adiciona-se calor. O carvão reage com o óxido de titânio roubando o O e formando CO_2. O cloro então reage com o titânio formando o $TiCl_4$ na forma de lama.

O titânio é reduzido por sódio na mistura Na e $TiCl_4$, ambos líquidos, com a adição de calor (700-800ºC). (2)

$$TiO_{2\,(s)} + 2\,Cl_{2\,(g)} + C_{(s)} \rightarrow TiCl_{4\,(l)} + CO_{2\,(g)}$$

$$TiCl_{4\,(l)} + 4\,Na_{(l)} \rightarrow 4\,NaCl_{(l)} + Ti_{(s)}$$

Na realidade este processo produz titânio de alta qualidade, no entanto devido a seu elevado custo de produção foi substituído pelo processo Kroll, mais econômico.

Esse processo também pode ser aplicado também para o Zircônio, obtendo o metal com certa pureza, obtido pela primeira vez em 1914. No entanto há alterações no processo para separação do Si (o material é colocado em banho salino purificador à 360ºC, vaporizando o cloreto de silício).

$$Zr(Hf)SiO_{4\,(s)} + 4\,Cl_{2\,(g)} + 2\,C_{(s)} \rightarrow Zr(Hf)Cl_{4\,(l)} + SiCl_{4\,(l)} + 2\,CO_{2\,(g)}$$

$$ZrCl_{4\,(l)} + 4\,Na_{(l)} \rightarrow 4\,NaCl_{(l)} + Zr_{(s)}$$

1.3.2 Processo Van Arkel de Boer (Purificação da Zircônia, ou Titânio, em escala laboratorial)

O metal zircônio, ou titânio, impuro é aquecido na presença de I_2, num reator a vácuo, formando um iodeto volátil. (2)

$$Ti_{(s)} + 2\,I_{2\,(g)} \rightarrow TiI_{4\,(g)}$$

$$Zr_{(s)} + 2\,I_{2\,(g)} \rightarrow ZrI_{4\,(g)}$$

O gás é então decomposto em um filamento de tungstênio incandescente. Gerando o metal zircônio puro e o I_2 que pode voltar para o processo. No entanto quanto mais zircônio é depositado no filamento, menor a resistência e, portanto, maior deverá ser a corrente para manter o filamento aquecido. Essa técnica, devido custos e baixíssima produtividade, é inviável do ponto de vista industrial. (3)

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Processo Kroll

Inventado em 1940 por William Justin Kroll, o processo Kroll substituiu o processo Hurnter em escala industrial. Em 1945 foi modificado para produção de zircônio. (3) (4)

Basicamente consiste em redução de cloreto com magnésio metálico. Mas o processo como um todo consiste de uma etapa de cloração, uma de purificação e uma de redução.

No processo o minério mais puro, ou o mais impuro (rutilo ou a ilmenita), é combinado com coque e cloro num reator de leito fluidizado a 100°C. A reação, semelhante à primeira etapa do processo Hunter, tem como produto um material de aspecto esponjoso, impuro, contendo tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) , também conhecido como "tickle", e outras impurezas no processo, como o cloreto de ferro.

$$2\ FeTiO_{3\,(s)} + 7\ Cl_{2\,(g)} + 6\ C_{(s)} \rightarrow 2\ TiCl_{4\,(l)} + 2\ FeCl_{3\,(l)} + 6\ CO_{(g)}$$

O $TiCl_4$ obtido é purificado do ferro através de diversas destilações fracionadas. Nesse estágio de purificação pode haver formação dos cloretos $TiCl_2$ e $TiCl_3$, devido à estabilidades de outros graus de oxidação do Ti, indesejáveis no processo.

O $TiCl_4$ gasoso é encaminhado para outro reator onde é reduzido por magnésio líquido, com cerca de 15 a 20 % de excesso, à uma temperatura de 800 a 850 ° C.

$$2\ Mg_{(l)} + TiCl_{4\ (g)} \rightarrow 2\ MgCl_{2\ (l)} + Ti_{(s)}$$

Obtêm-se assim Ti metálico esponjoso de boa qualidade.

Já para o zircônio é utilizado o Zircão que contém o Si e outras impurezas. O processo diferencia-se pela remoção do $SiCl_4$ na purificação em banho de sal, onde o cloreto de silício é vaporizado (mais volátil), e pela separação das outras impurezas pela destilação fracionada.

$$ZrSiO_{4\ (s)} + 4\ Cl_{2\ (g)} + 2\ C_{(s)} \rightarrow ZrCl_{4\ (l)} + SiCl_{4\ (l)} + 2\ CO_{2\ (g)}$$

Etapa de purificação em banho salino para eliminação de $SiCl_4$ e destilação fracionada para tirar outras impurezas.

$$2\ Mg_{(l)} + ZrCl_{4\ (g)} \rightarrow 2\ MgCl2_{(l)} + Zr_{(s)}$$

Obtenho então Zr metálico com elevado grau de pureza.

2.2 Obtenção de Ti

Na produção de titânio metálico pelo processo Kroll deve-se remover o oxigênio e nitrogênio presente, devido a grande afinidade do titânio por esses dois compostos, para isso produz-se $TiCl_4$ livre em oxigênio e nitrogênio.

Segundo Vaughan, Blenkinsop e Holl (5), o oxigênio tem efeito deletério nas propriedades mecânicas, em especial na resistência a fratura. Por esse motivo buscam-se métodos de produzir titânio metálico ausente de oxigênio e nitrogênio dentre os métodos presentes estão o método Hunter e o processo Kroll que será discutido abaixo.

2.2.1 Minério

O elemento químico Titânio pode ser encontrado na natureza em diversas formas, os minérios com maior teores de Titânio são a rutila e a ilmenita. A rutila é um minério transparente e famoso por possuir um dos maiores índices de refração junto com elevada dispersão, além disso, ela apresenta uma tonalidade rósea, ela é encontrada unto a dois polimorfos seus, a anatase e a brookite, uma é tetragonal com hábito cristalino pseudo octaédrico e a outra ortorrômbica.

Figura 2.2.1 – Cristal de Quatzo com Rutila

A rutila encontra-se em formações ígneas e metamórficas formadas em altas pressões e temperaturas, pode-se encontrar rutila na Serra Leoa, que produz atualmente 12% da produção mundial (6) e na Suíça. A rutila possui como impurezas o ferro, o nióbio e o tântalo. A rutila é composta de TiO_2 e impurezas, caso calculássemos a concentração de titânio

ignorando as impurezas teríamos 59.94% em massa de titânio presente no óxido (7).

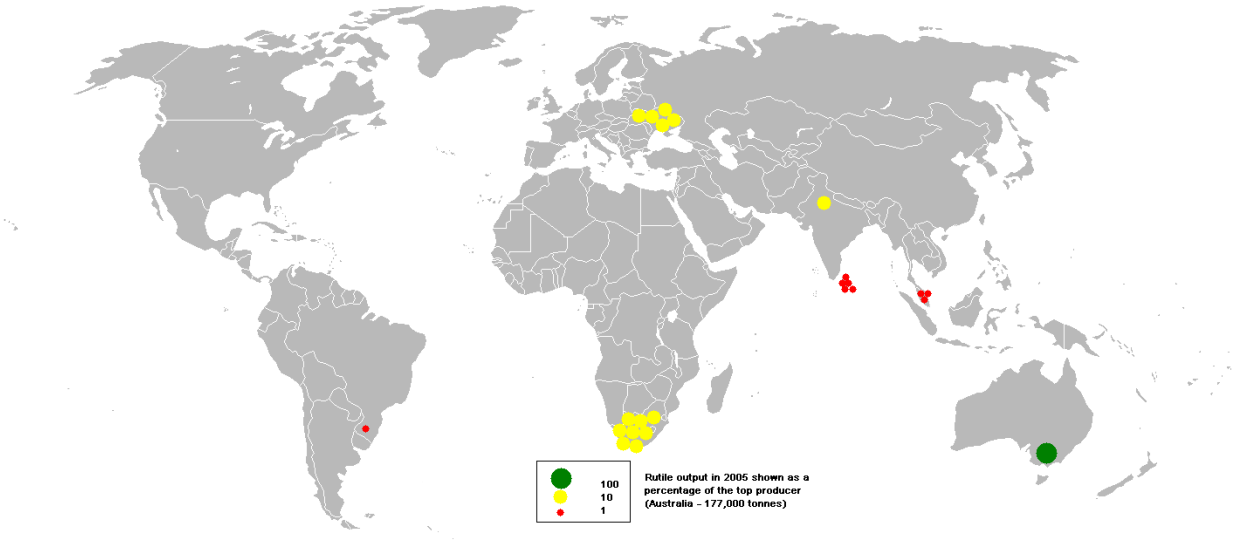

Figura 2.2.2 - localização mundial das reservas de rutila [Fonte:http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/commodity/world/home.html]

O outro minério do qual obtemos o titânio é a ilmenita. A ilmenita é um oxido cristalino de titânio e ferro que apresenta a seguinte composição: FeTiO3 e apresenta a configuração cristalina trigonal como a da hematita.

A ilmenita é facilmente encontrada junto do pseudomineral leucoxeno que por sua vez é composto de anatase e rutila. Ela apresenta um aspecto amarronzado e sofre de pleocroísmo que é a dupla refração da luz, onde o mineral apresenta ter uma variação da cor devido aos diferentes planos cristalinos que apresentam diferentes difrações de cores.

Figura 2.2.3 – Cristal de Ilmenita

A ilmenita possui magnetismo fraco e é separada da magnetita pelo pleocroísmo que ela apresenta, mudando de cor de marrom para rosa. Como podemos observar a ilmenita possui elevado teor de ferro e diminuição de titânio presente no oxido quando comparamos com os outros minérios. Se calcularmos a concentração de titânio no oxido eliminando as

impurezas, temos um teor de 31,56% de titânio e de 36,81% de ferro. As impurezas presentes são além do ferro, o magnésio e o manganês que formando $MgTiO_3$ e $MnTiO_3$ formam soluções sólidas com a ilmenita.

Podemos encontrar a ilmenita também em rochas ígneas e metamórficas e é minerada na Austrália que até 2006 era a maior produtora de ilmenita (8), e possui as minas de Coburn,WIN 50, Douglas e Pooncarrie, também minera-se ilmenita na África do Sul em Richards Bay e na Noruega que possui a maior mina a céu aberto de ilmenita do mundo.

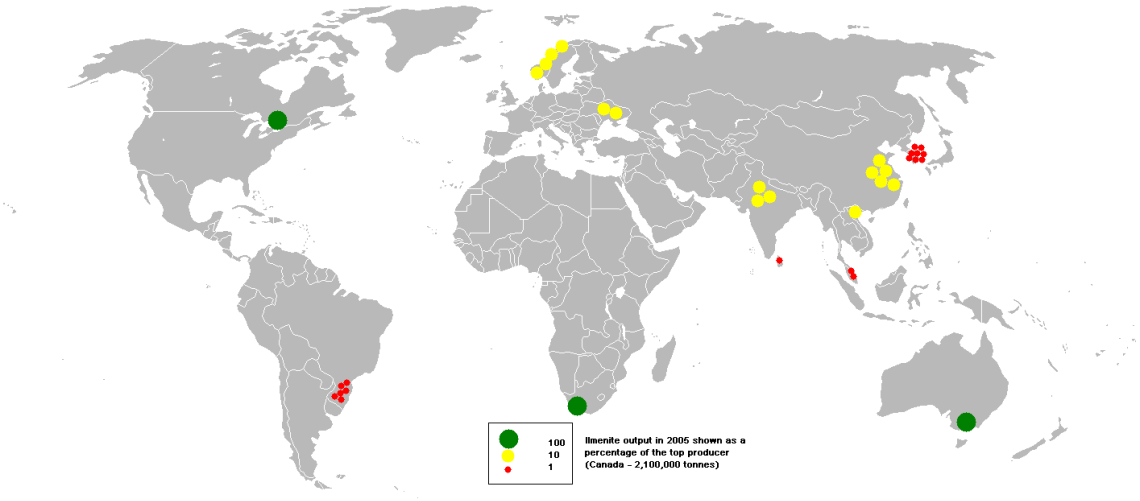

Figura 2.2.4 - Localização das reservas mundiais de ilmenita [Fonte:http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/commodity/world/home.html]

2.2.2 Produção de $TiCl_4$

O método mais comum de obtenção de $TiCl_4$ é pela cloração da rutila ou ilmenita beneficiada em leito fluidizado a altas temperaturas. Ogawa, Aso e Matsunami (9) fornecem um método economicamente viável de produção de $TiCl_4$ utilizando ilmenita a qual é mais abundante, no entanto esse método não se aplica para pequenos consumos de titânio. Nesse método inicialmente a ilmenita é clorada borbulhando gás cloro em leito fluidizado entre 900 e 1000°C na presença de coque. Com isso quase todos os componentes estarão agora presentes na forma de cloretos, esses por sua vez são separados pelo ponto de ebulição resultando em uma solução mais concentrada em $TiCl_4$.

Após essa separação a mistura contendo $TiCl_4$ concentrado passa por um condensador para controle de temperatura. Cloretos com alto ponto de ebulição como o $FeCl_2$, $FeCl_3$ e $MnCl_2$, por exemplo, são removidos junto com reagentes especialmente o cloreto férrico, na forma de sólidos. O teor de $TiCl_4$ removido junto com o cloreto férrico pode ser reduzido a até 1% (9). $TiCl_4$ bruto pode então ser coletado na forma liquida por um destilador e utilizado para a obtenção de titânio metálico.

O gás cloro pode ser recuperado do cloreto férrico, oxidando o mesmo pela borbulha de oxigênio em leito fluidizado a 650°C (9). Com isso conseguimos uma recuperação de cerca de 99% do cloro presente. No leito fluidizado o gás cloro é borbulhado e reage com o minério e com coque calcinado que foram misturados previamente.

Observamos que o ferro reage com o gás cloro a 700°C e o titânio reage a 850°C sabendo isso quando realizarmos a reação a 1000°C teremos que primeiramente o ferro irá reagir com o cloro e será carregado enquanto o titânio permanece intacto, isso resultará em um produto que por apresentar composição química semelhante a rutila é processada como a mesma.

2.2.3 Processo Kroll para o Ti

O processo Kroll compreende ao processo industrial para a obtenção de titânio metálico a partir de minério de titânio (rutila ou ilmenita) que será transformada em $TiCl_4$ pela cloração em leito fluidizado na presença de coque a 1000°C. O $TiCl_4$ então reage com magnésio metálico liquido formando titânio metálico sólido e cloreto de magnésio segundo a reação abaixo.

$$2Mg_{(l)} + TiCl_{4(g)} \rightarrow 2MgCl_{2(l)} + Ti_{(s)} \text{ [T = 800-850 °C]}$$

O processo foi criado em 1940 por W.Kroll (4) neste artigo apresentado no General Meeting em Ottawa, Kroll propõem um método diferente ao utilizado ate o momento de se produzir titânio dúctil, a ductilidade do titânio se dá em grande parte pela presença de oxido de titânio em seu interior que torna o titânio quebradiço, antes do processo Kroll ser utilizado utilizava-se o processo Hunter, nele utiliza-se de sódio para reagir com o $TiCl_4$ e formar titânio metálico só que o custo elevado de produção de sódio metálico encareciam demais o processo de produção de titânio. Então Kroll utilizando de magnésio metálico para reduzir o

cloreto de titânio barateou o processo de produção do titânio e atualmente o processo Kroll é o mais utilizado mundialmente para a produção de titânio metálico.

Como podemos perceber, no processo há a reação de redução dos cloretos de titânio até a forma de titânio metálico. No entanto um dos problemas que podem aparecer é quando ocorre a redução parcial dos cloretos de titânio o que resulta na presença dessas impurezas no titânio metálico final. Um diferencial do processo Kroll é que todo o cloreto de magnésio pode ser recuperado para magnésio metálico e gás cloro.

No processo de destilação consiste de usar vácuo para puxar o cloreto de titânio para o tanque contendo, magnésio metálico causando assim a reação entre os dois.

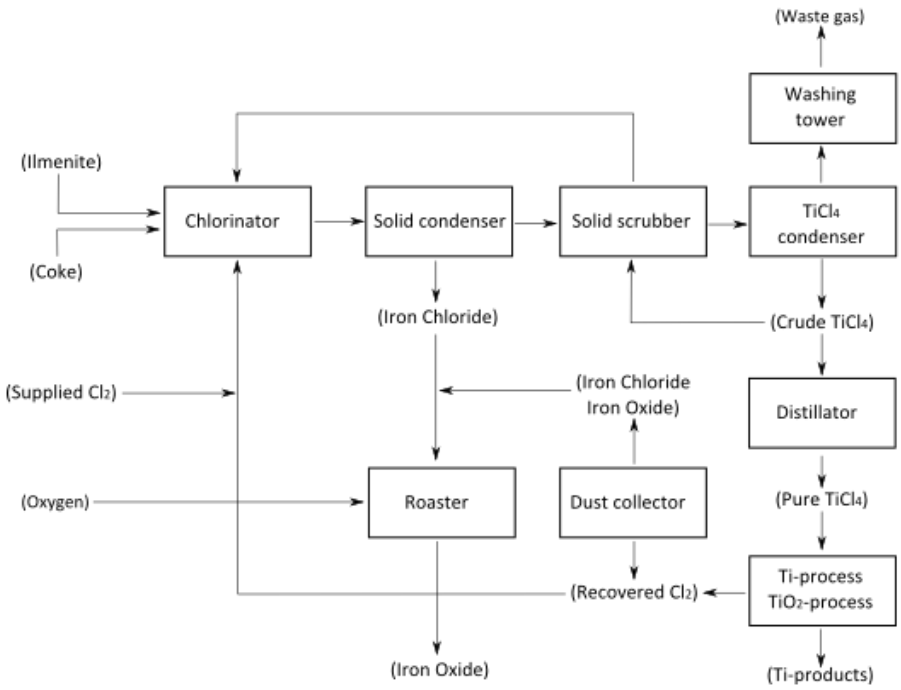

Figura 2.2.5 - Diagrama do processo Kroll para titânio **(9)**

Como William Kroll descreve em seu artigo, o processo deve ocorrer em um reator com recobrimento interno de molibdênio visto que o titânio se liga ao ferro o que não é desejado para o processo (4). A reação deve ocorrer também com atmosfera inerte para que não haja oxigênio nem nitrogênio que se presentes irão se ligar ao titânio tendo resultado deletérios nas propriedades mecânicas (5).

Além disso, o processo resulta em partículas de titânio metálico esponjoso com sal de magnésio em seu interior como podemos observar na figura abaixo da Osaka Titaniun

Technologies (10), que é a segunda maior produtora mundial de titânio metálico esponjoso por processo Kroll. Em seguida o titânio esponja é moído em partículas mais finas como mostrado abaixo pela Figura 2.2.6.

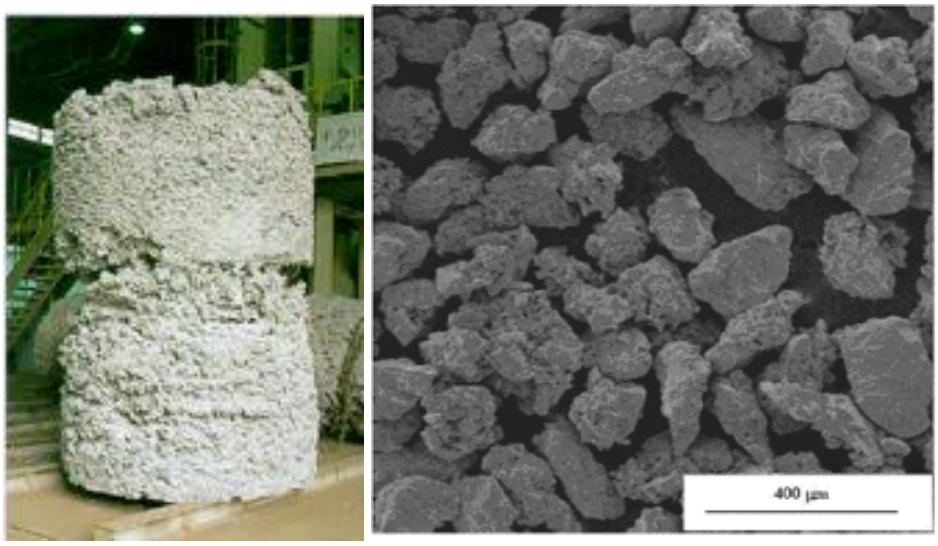

Figura 2.2.6 - Esponja de titânio e titânio moído hidrogenado visto pelo MEV

2.2.4 Produção de Titânio

O titânio produzido segue controle de qualidade que é feito na própria fábrica, um exemplo (10) da composição química está demonstrado na Tabela 2.2.1. Esse controle é muito rigoroso visto que as aplicações do titânio metálico estão na confecção de peças cruciais a aviões e aeronaves devido ao aumento da resistência quando comparamos uma liga de titânio ao aço convencional. Além disso, há diminuição do peso da peça o que é muito bom para peças de usos na indústria aérea e também na geração de energia eólica visto que pás mais leves perdem menos energia com a movimentação da turbina.

Tabela 2.2.1 - Controle dos contaminantes na qualidade do titânio esponja.

Quality

Product	Code	JIS	Ti (%min)	Other contaminants									Hardness (BHN)
				Fe	Cl	Mn	Mg	Si	N	C	H	O	
Soft Sponge	S-90		99.8	0.03	0.08	0.002	0.04	0.02	0.006	0.01	0.003	0.05	90max
	S-95		99.7	0.04	0.08	0.002	0.04	0.02	0.006	0.01	0.003	0.06	95max
Mild Sponge	M-100	JIS1	99.6	008	0.10	0.005	0.05	0.02	0.010	0.02	0.004	0.07	100max
	M-120	JIS2	99.5	0.12	0.12	0.010	0.06	0.03	0.015	0.02	0.005	0.10	120max

No Brasil a produção de titânio é utilizada pelo mercado interno como mostra a Tabela 2.2.2, que mostra claramente que o Brasil possui excedente de exportação apenas na forma de bens utilizando o titânio metálico e não como exportador de titânio, por outro lado importa grande parte do titânio consumido, que vai para a indústria de tintas e vernizes e para a indústria aeroespacial. (8)

Tabela 2.2.2 - Balanço comercial de titânio e suas aplicações

Discriminação			2005(r)	2006(r)	2007(p)
Produção:	Bens primários	(t)	77.571	89.195	95.559
	Semimanufaturados/ Manufaturados (e)	(t)	0/5000	0/5000	0/5000
	Compostos Químicos (e)	(t)	90.000	90.000	90.000
Importação:	Bens Primários	(t)	2.069	2.572	3.652
		(10^3 US$-FOB)	1.827	1.781	2.892
	Compostos Químicos	(t)	87.277	93.491	100.190
		(10^3 US$-FOB)	167.868	189.000	202.910
	Semimanufaturados	(t)	1.897	655	766
		(10^3 US$-FOB)	25.037	7.541	6.140
	Manufaturados	(t)	15.200	15.236	15.389
		(10^3 US$-FOB)	41.222	53.076	83.948
Exportação:	Bens Primários	(t)	19.801	21.894	9.060
		(10^3 US$-FOB)	1.301	1.757	720
	Compostos Químicos	(t)	12.217	18.000	12.746
		(10^3 US$-FOB)	24.129	33.420	25.739
	Semimanufaturados	(t)	896	1.265	4.988
		(10^3 US$-FOB)	2.824	3.770	9.957
	Manufaturados.	(t)	121	116	41
		(10^3 US$-FOB)	2.600	6.112	6.864
Consumo Aparente: (1)	Bens primários	(t)	59.839	69.873	90.151
	Compostos Químicos	(t)	165.060	165.491	177.444
	Semimanufaturados	(t)	6.001	6.539	778
	Manufaturados	(t)	15.079	15.117	15.348
Preços	Bens Primários	R$/t	437,58	523,62	548,54
	Compostos Químicos(2)	(US$/t-FOB)	1.975,03	1.856,66	2.019,38
	Semimanufaturados(2)	(US$/t-FOB)	3.151,78	2.980,23	1.996,19
	Manufaturados(2)	(US$/t-FOB)	21.487,60	52.689,97	167.414,63

Fontes: DNPM-DEM, Millennium Inorganic Chemicals, SECEX-COTEC, Mineral Commodity Summaries - 2008;
Notas: (1) Produção + Importação - Exportação; (2) Preço Médio Anual de Exportação (e) Dados estimados; (p) preliminar (r) revisado.

2.3 Obtenção de Zr

2.3.1 Histórico

O elemento zircônio foi descoberto em 1789, por Klaproth, porém só foi isolado em sua forma metálica em 1824 por Berzelius por meio da redução fluorzirconato de potássio (K_2ZrF_6). Entretanto desse modo formava um zircônio impuro e frágil. (11) (12)

Em sua forma pura foi somente obtida em 1914, por D. Lely e L. Hamburger, quando obtiveram uma forma maleável e resistente a corrosão por meio da redução a vácuo de tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$) por sódio metálico. (11)

Mais tarde em 1946, W. L. Kroll, A. W. Schelechten e L. A. Yerkes, baseado no processo utilizado para obtenção de titânio, criaram um processo que é utilizado até hoje para obtenção de zircônio metálico em escala industrial. Esse processo e suas variações são denominados como processo Kroll que será detalhado para o zircônio mais a frente.

2.3.2 Propriedades

O zircônio é um elemento da família IV B, tem número atômico de 40 e peso molecular de 91,22 g/mol. Possui densidade de 6,49 g/cm^3, sendo menor que o ferro (7,87 g/cm^3). Tem alto ponto de fusão de (T_f = 1852ºC) e alto ponto de ebulição de (T_e = 3580ºC). (12)

Uma propriedade importante é a baixa seção de captura de nêutrons térmicos de 0,2 a 0,4 barns. Por causa dessa propriedade, o zircônio pode ser usado na fabricação de reatores nucleares. Isso será melhor discutido nas aplicações.

As solubilidades de nitrogênio e de oxigênio são muito elevadas no zircônio e isso afeta outras propriedades. Podemos ver isso nos diagramas de fases Zr-O (Figura 2.3.1) e Zr-N (Figura 2.3.2) representados a seguir:

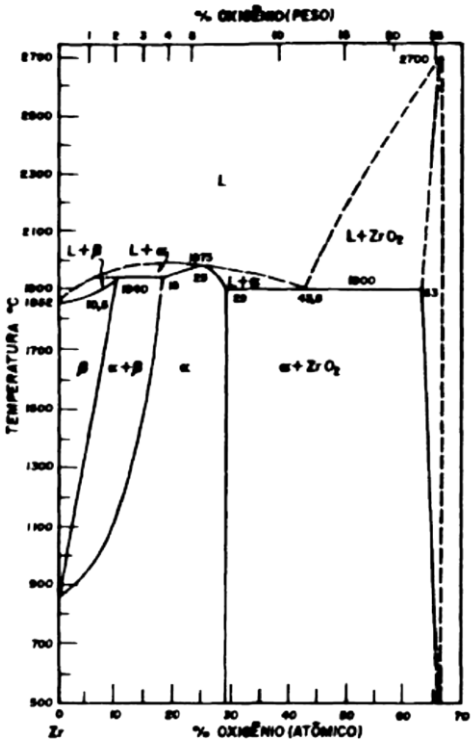

Figura 2.3.1 – Diagrama de fase Parcial de Zr-O **(11)**

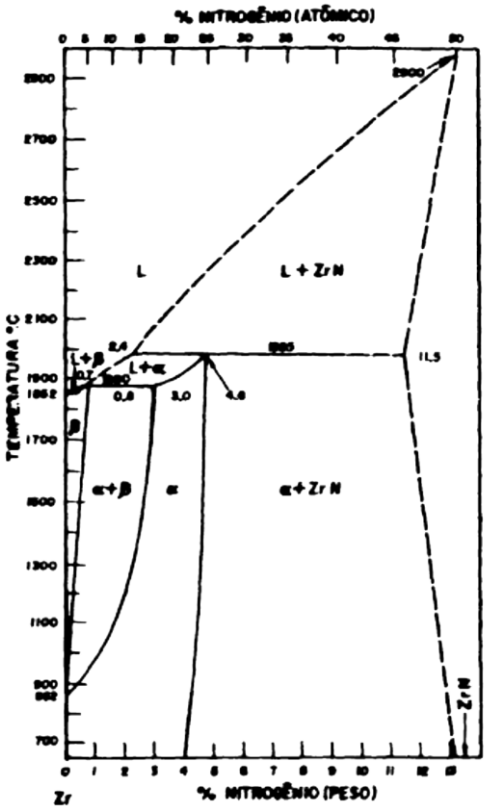

Figura 2.3.2 – Diagrama de Fases Parcial de Zr-N **(11)**

As propriedades mecânicas variam muito com o processamento e com a composição de nitrogênio e oxigênio, temos a Tabela 2.3.1.

Tabela 2.3.1 - Propriedade Mecânicas do zircônio produzido por diversos métodos **(11)**

Processo de Obtenção	Tratamento Térmico/Mecânico	Tamanho de Grão (mm)	Resistência a Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HB)
Zr-Kroll (poroso)/forno de indução com cadinho de grafita	laminado a 850ºC, recozido por 30 min e resfriado a ar	0,04	432	244	21	180
idem	forjado e laminado a 1000ºC, laminado a frio e recozido	0,025	396	252	24	155
idem/ forno a arco	idem	0,035	445	264	30	160
Zr refinado a iodeto / idem *	idem	0,035	250	115	36	104
idem **	idem	0,065	204	96	29	74
idem	laminado a 760ºC, laminado a frio e recozido a 600ºC	0,02	245	66	47	150
idem	laminado a 760ºC, laminado a frio e recozido a 750ºC	0,05	174	54	40	73

* com 0,004% de nitrogênio ** com 0,002% de nitrogênio

O zircônio possui uma alta resistência à corrosão sendo inerte a ação de diversos ácidos, como o ácido nítrico e clorídrico. Porém, a resistência à corrosão varia fortemente com a concentração de nitrogênio.

2.3.3 Aplicações

A principal aplicação do zircônio é na indústria nuclear. Devido a sua baixa seção de captura de nêutrons, é utilizado como revestimento para tubos e armazenadores de combustível nuclear. Para esse fim são adicionados elementos de liga como Cr, Ni, Fe e Sn e essas ligas são chamadas comercialmente por zircalloy.

Como o Zr é sempre encontrado na natureza com o Hf, que possui alta seção de captura de nêutrons (105 barns), deve ser retirado o háfnio afim de melhorar essa propriedade para esse tipo de aplicação.

A segunda maior aplicação do zircônio metálico é na indústria química, devido a sua elevada resistência à corrosão. É utilizado na fabricação de trocadores de calor, tubulações, válvulas, bombas, etc.

Entre as outras aplicações em menor quantidade podemos citar aplicações em flashs fotográficos (para aumentar o tempo de iluminação), em pirotecnia, em aço e ligas de (como elemento de liga desoxidante, fixador de enxofre e removedor de nitrogênio). (11)

2.3.4 Mineração do Zircônio

O zircônio é o 11º elemento mais encontrado na crosta terrestre (é estimado que há aproximadamente 0,028% de Zr na crosta). Existem diversos minerais de Zr, porém com interesse econômico estão somente 2: badeleita (Zr_2O : 96,5-98,9% de Zr) e a zirconita ou zircão ($ZrSiO_4$: 64,23 de % Zr).

Dentre eles o zircão é mais abundante. Trata-se de um ortossilicato de 67% de ZrO_2 e 39% de SiO_2 que possui dureza Mohs de 7,5 e densidade de 4,86 g/cm^3. Já a badeleita é o dióxido de zircônio e possui dureza Mohs de 6,5 e densidade de 5,5 – 6,0 g/cm^3.

Entre reservas, mais da metade estão a Austrália e África do Sul. O Brasil esta em 6º lugar com 4,5% das reservas mundiais. A mineração de zirconita está, em sua grande maioria (mais de 90%), concentrada nos estados de Amazonas e Paraíba.

2.3.5 Processos de Obtenção do Zr

Existem diversos processos de obtenção do Zr metálico, porém são poucos que possuem escala industrial. Dentre os processos podemos dividir em:

- Redução do óxido por metais alcalinos ou alcalino-terrosos.
- Redução do óxido por carbono ou carbeto.
- Redução do tetracloreto por Na, Ca, Mg ou Al.
- Redução do tetrafluoreto por Ca ou Mg.
- Redução de fluoretos duplos alcalinos por Na ou Al.
- Processos eletrolíticos.

Em processos eletrolíticos se obtêm materiais de alta pureza e o processo não tem o custo muito alto. No entanto, como forma filmes (com alta área específica) favorece a absorção de gases que, como visto anteriormente, modifica as propriedades do Zr. Além disso, o alto ponto de fusão do zircônio inviabiliza esse processo.

Além disso, é favorecida pela termodinâmica, pois a reação de redução do cloreto é termodinamicamente estável ($\Delta G < 0$) mesmo à temperatura ambiente. Isso pode ser visto no diagrama de Ellingham (Figura 2.3.3). Também podemos observar nesse mesmo diagrama que reduções diretas de ZrO_2 por carbono só são termodinamicamente estáveis a temperaturas muito elevadas e que mesmo chegando a tais temperaturas temos que o ZrC é mais estável que o Zr metálico.

Desse modo, os processos de obtenção por haletos são mais utilizados. A reação é favorecida cineticamente pela baixa temperatura de ebulição dos haletos fazendo com que a reação ocorra no estado gasoso em temperaturas não muito altas.

Dentre esses processos, o mais utilizado em escala industrial é o processo Kroll.

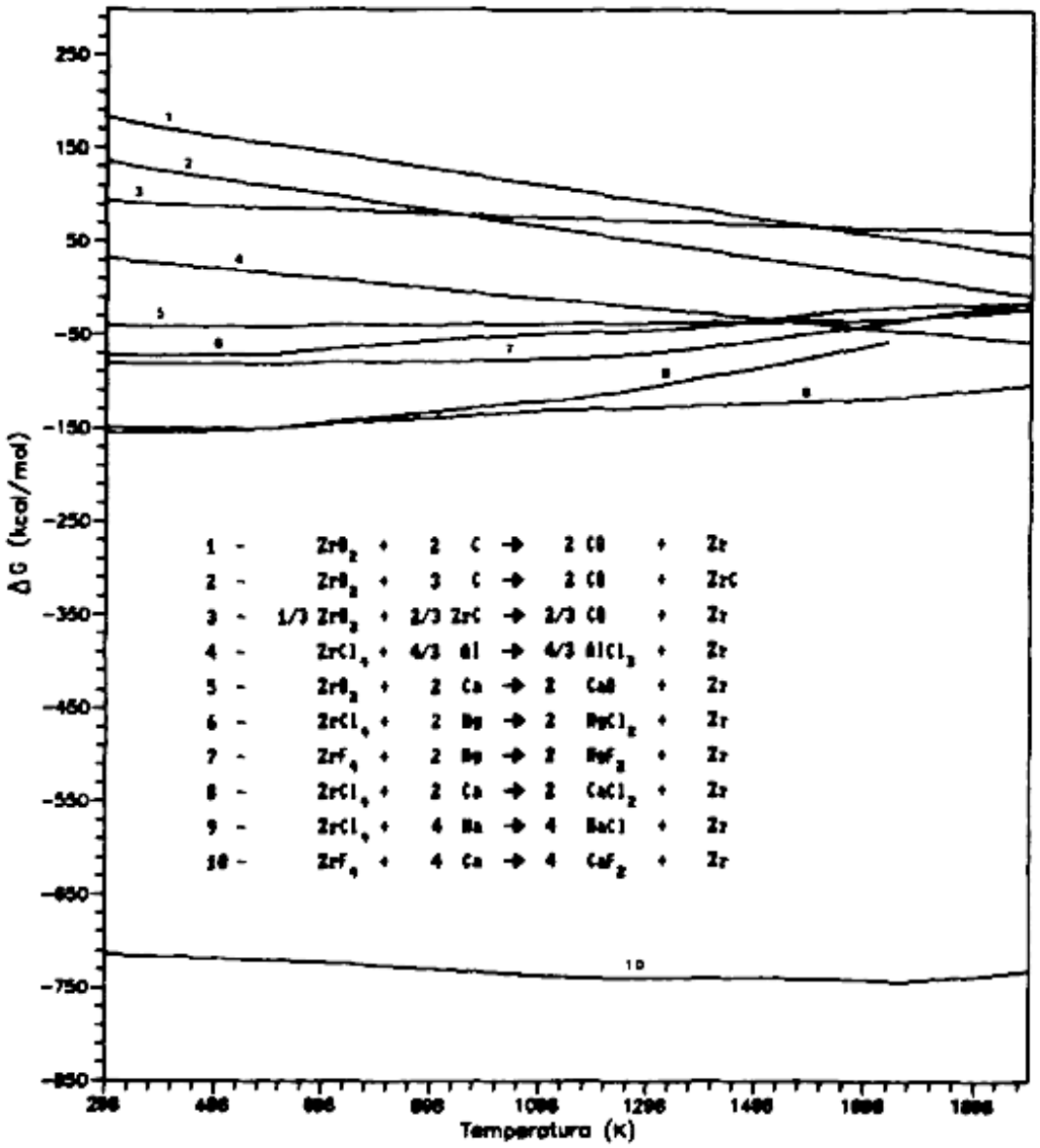

Figura 2.3.3 – Diagrama de Ellingham para Óxidos e Haletos de Zr

2.3.5.1 *<u>Processo Kroll para o Zr</u>*

Para o Zr há algumas particularidades que o diferem do titânio. Uma delas é o que já foi citado, é a necessidade de separação do háfnio para aplicações nucleares. Isso é feito por processos hidrometalúrgicos (que envolvem extração de solvente para o Hf) ou por processo que envolvem sublimação (12). Na Figura 2.3.4 podemos ver um fluxograma do processo.

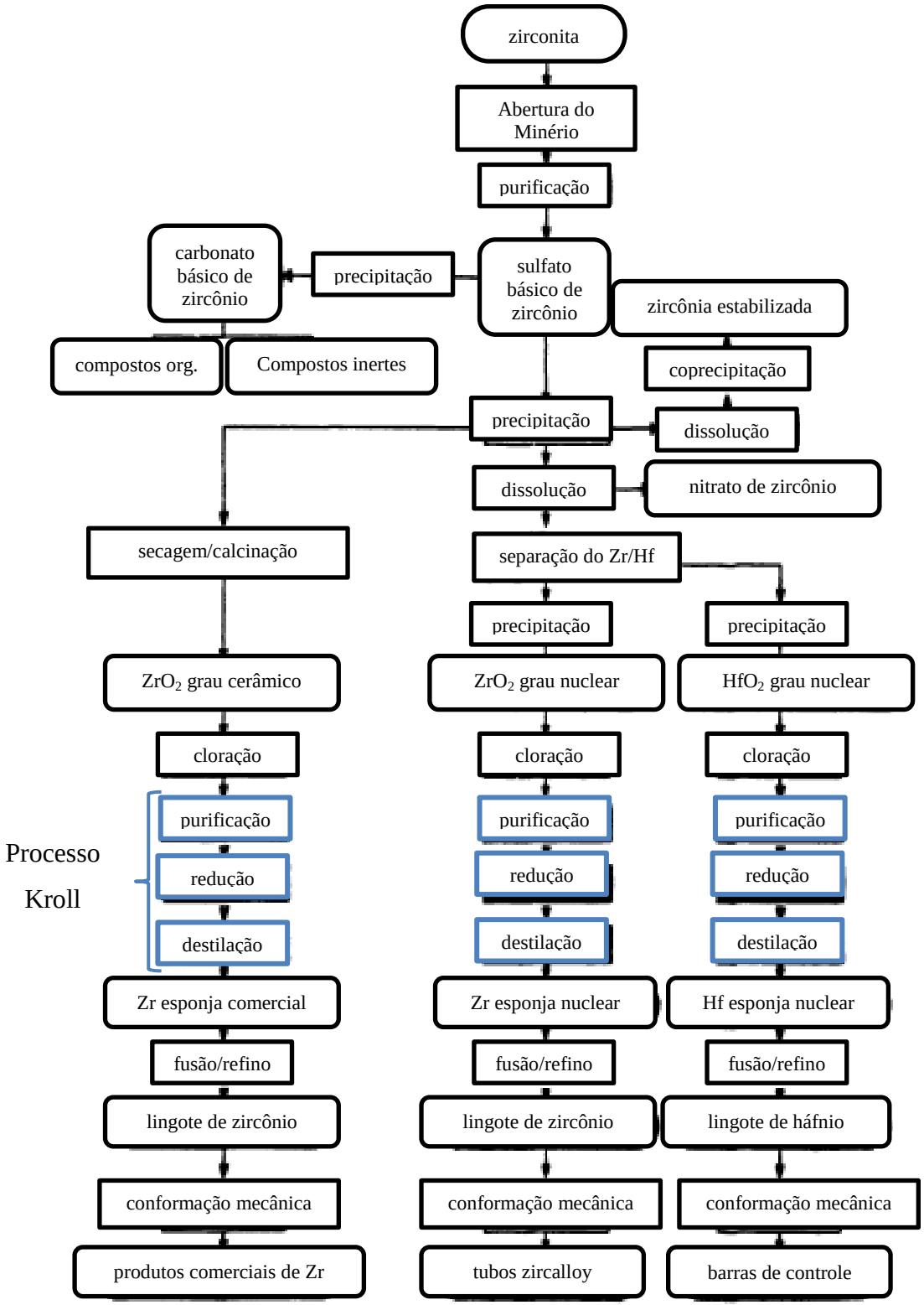

Figura 2.3.4 – Fluxograma do processo Kroll para o zircônio **(11)**

2.3.5.1.1 Purificação do $ZrCl_4$

Uma das diferenças dessa etapa o Zr é a atmosfera de hidrogênio utilizada no forno. Essse ambiente é usado, pois a atmosfera de hidrogênio é capaz de reduzir o cloreto de ferro II ($FeCl_3$) para cloreto de ferro II ($FeCl_2$). Isso é interessante porque, como o $FeCl_2$ tem ponto de fusão menor que o $FeCl_3$, é facilitado a separação do $ZrCl_4$ gasoso do processo.

Durante a purificação, ocorre uma densificação do material diminuindo a superfície específica e assim evitando a hidrólise do $ZrCl_4$. O cloreto de zircônio forma uma estrutura polimérica que é facilmente hidrolisada, e isso deve ser evitado.

2.3.5.1.2 Redução do $ZrCl_4$ por Mg

Como explicado anteriormente, nessa etapa, o $ZrCl_4$ é borbulhado em magnésio líquido formando uma esponja de Zr metálico e cloreto de magnésio. Como o zircônio é altamente reativo com oxigênio e nitrogênio, utiliza-se uma atmosfera inerte de argônio e hélio em um forno fechado.

2.3.5.1.3 Destilação da Esponja de Zr

Nessa etapa, como no Ti, deve-se separar o Mg e $MgCl_2$ da esponja de Zr. Isso é feito através da elevação de temperatura que faz com que o magnésio e cloreto de magnésio (que possuem ponto de fusão de 650ºC e 718ºC, respectivamente) se fundam e assim separar do Zr que está sólido já que possui ponto de fusão bem maior (1852ºC). Esse procedimento é feito em alto vácuo para evitar a que ocorra reação do Zr com o ar atmosférico.

3 Referências

1. **Maia, A.** Balanço Mineral Brasileiro 2001: Titânio. Pará : s.n., 2001.

2. **Gupta, Chiranjib Kumar.** *Chemical Metallurgy: Principles and Practice.* Mumbai : WILEY-VCH, 2003.

3. Titane Zirconium, et autres éléments d'importance croissante pour l'industrie. L'agence européenne de productivité de organisation européenne de cooperation économique. *Projet Nº247.* 1956.

4. *The Production of Ductile Titanium.* **Kroll, Willian.** Canada : s.n., 1940, 78º General Meeting (Otawa).

5. **Vaughan R.F., Blenkinsop P.A., Holl H.A.** The Effect of Oxygen Content on the Mechanical Properties of an alfa + beta Titanium Alloy Ti-4Al-2Sn-4Mo-0,5Si. *Titanuium'80 Science and Technology.* s.l. : Proceeedings of the Fourth Internation, pp. 1645-1651.

6. http://www.sierre-rutile.com. [Online] [Citado em: 01 de Outubro de 2011.]

7. http://webmineral.com/data/Rutile.shtml. [Online] [Citado em: 30 de Setembro de 2011.]

8.http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/titanio.pdf. [Online]

9. **Ogawa M., Aso M., Matsunami H.,Okudaira S., Iwagami M., Irie T.,Goda.** A Study of Titanium Resources and its Chlorination Process. *Titanuium'80 Science and Technology.* s.l. : Proceeedings of the Fourth International Conference on Titanium, pp. 1937-1945 .

10. http://www.osaka-ti.co.jp/e/e_product/titan/sponge.html. [Online] [Citado em: 01 de outubro de 2011.]

11. *Estudo Experimental do Processo de Obtenção de Zircônio Metálico por Magnesiotermia.* **Monzaine, Deives.** 117 p., São Paulo : s.n., 1989.

12. Metals Handbook, vol.2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 9a. ed., ASM Int., 1992.