CECILIA BERGAMO BIANCARDI
DANIELE UCHA ROCHA
HENRIQUE KENJI FORMAGGIO NOGUCHI

METALURGIA DO MAGNÉSIO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PMT2414 – Processos Metalúrgicos II
Professora Denise Espinosa

São Paulo
2011

Lista de Figuras

Figura 1: Propriedades do magnésio[2] 5
Figura 2: Quantidade mundial de magnésio produzida entre 1937 e 1958[1] 7
Figura 3: Principais matérias primas e suas fórmulas químicas 8
Figura 4: Esquema geral de um clorador de três camadas 13
Figura 5: Esquema da célula eletrolítica utilizada pela Alcan [4] 14
Figura 6: Composição, densidade e condutividade do eletrólito 15
Figura 7: Fluxograma do processo DSM/Russian [4] 16
Figura 8: Foto da planta industrial da DSM [4] 16
Figura 9: Fluxograma do processo Magnola [4] 17
Figura 10: Reações de calcinação gerando óxidos de magnésio 18
Figura 11: Fluxograma do processo Pidgeon [4] 19
Figura 12: Esquema das retortas utilizadas no processo Pidgeon[4] 20
Figura 13: Processo Pidgeon[4] 20
Figura 14: Fluxograma do processo Magnetherm[4] 21
Figura 15: Reator do processo Magnetherm[4] 21
Figura 16: Fluxograma do processo Bolzano 22
Figura 17: Reator do processo Bolzano 22
Figura 18: Reação de redução da dolomita 23
Figura 19: Fluxograma do processo Heggie[4] 23
Figura 20: Reação de redução carbotérmica do magnésio 24
Figura 21: Fluxograma do processo de redução carbotérmica 24
Figura 22: CRF redondo 25
Figura 23: CRF retangular 25
Figura 24: Comparação entre os processos de redução eletrolítica e térmica do magnésio 27
Figura 25: Evolução do consumo de magnésio nos Estados Unidos[6] 29
Figura 26 : Destino final do magnésio produzido por lingotamento [4] 30
Figura 27 : Fluxograma de reciclagem do magnésio 31
Figura 28: Forno multi-câmara para reciclagem de magnésio [4] 32
Figura 29 : Energia livre padrão para diversos cloretos [4] 33
Figura 30 : Exemplo de um forno multi-câmara de reciclagem de magnésio sem fluxo [4] 34
Figura 31: Diagrama de fases Mg-Ni[7] 37
Figura 32: Diagrama de fases Al-Ni 37

Figura 33: Diagrama de fases Mg-Cu.....38
Figura 34: Métodos para avaliação da concentração de óxidos e pureza do metal [4] 39

Índice

1 Introdução 5

2 Metalurgia Primária do Magnésio 8

2.1 Introdução 8

2.2 Matéria Prima 8

2.3 Processos de produção 9

2.4 Eletrólise do cloreto de magnésio 10

2.5 Redução térmica do óxido de magnésio 17

2.5.1 Redução Silicotérmica 18

2.5.2 Redução aluminotérmica 23

2.5.3 Redução Carbotérmica 24

2.6 Refino do magnésio 25

2.6.1 Refino do magnésio obtido pelo processo de eletrólise 25

2.6.2 Refino de magnésio obtido pelo processo de redução térmica 26

2.6.3 Comparação entre os processos de redução 27

3 Metalurgia Secundária do Magnésio 27

3.1 Introdução 27

3.2 Classificação do reciclado 29

3.3 Processo de reciclagem 30

3.3.1 Processos Com Fluxo 31

3.3.2 Processos Sem Fluxo 33

3.3.3 Processos para as demais classes 34

3.4 Contaminantes 36

4 Referências Bibliográficas 39

1 Introdução

O Magnésio é o metal mais leve usado e produzido em escala comercial (lítio e sódio são extremamente reativos para terem usos na forma reduzida, e o berílio é extremamente tóxico) [1]. Embora não seja tão abundante na crosta terrestre como o alumínio, ainda assim é o oitavo elemento mais abundante, correspondendo a 2% em massa da composição da crosta. Na natureza, este metal alcalino terroso nunca é encontrado na forma metálica, somente na forma de compostos como carbonatos, silicatos, sulfatos, cloretos, etc. Pode ser encontrado em mais de 60 minérios diferentes, sendo que os de importância comercial são: Magnesita, Dolomita, Carnalita, Brucita, Olivina, Talco e Serpentina. Outra importante fonte de magnésio é a água do mar, na qual o magnésio é o terceiro elemento mais abundante, somente ficando atrás do cloro e do sódio [2].

É um metal que possui diversas propriedades interessantes, sendo que a sua baixa densidade de 1,738 g/cm³ (ainda menor que a do alumínio) se destaca entre elas. Na temperatura de fusão a densidade diminui ainda mais, passando para 1,65 g/cm³. Possui pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos, alto coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade relativamente baixo, conforme apresentado na Figura 1.

Propriedade	
Densidade (próximo à temperatura ambiente)	1,738 g/cm³
Densidade do metal líquido (no ponto de fusão)	1,584 g/cm³
Temperatura de Fusão	651°C
Temperatura de Ebulição	1107°C
Entalpia de Fusão	8,48 kJ/mol
Entalpia de Vaporização	128 kJ/mol
Capacidade Térmica Média	24,869 J/mol.K
Estrutura Cristalina	Hexagonal Compacto
Ordem Magnética	Paramagnético
Resistividade Elétrica (a 20°C)	43,9 nΩ.m
Condutividade Térmica	156 W/m.K
Coeficiente de Expansão Térmica (a 25°C)	24,8 μm/m.K
Módulo de Elasticidade (Young)	45 GPa
Módulo de Cisalhamento	17 GPa
Coeficiente de Poisson	0,29
Dureza Mohs	2,5
Dureza Brinell	260

Figura 1: Propriedades do magnésio [2]

É possível analisar essas propriedades pensando-se nas vantagens e desvantagens do magnésio como um material estrutural [3].

Entre as vantagens pode-se citar: (1) baixa densidade, (2) excelentes características amortecedoras, (3) elevada resistência à fadiga, (4) ser paramagnético (não magnetizável) e (5) não dar origem a faíscas [3].

As principais desvantagens são: (1) módulo de elasticidade relativamente baixo, (2) alto coeficiente de expansão térmica, (3) relativa resistência à corrosão, (4) emprego impraticável acima de 200°C e (5) susceptibilidade à corrosão sob tensão [3].

Pode-se analisar, portanto, que como um material de engenharia, o magnésio puro, assim como a maioria dos outros metais, não possui muitas aplicações [1; 3]. É preciso se recorrer a ligas para melhorar as propriedades do metal. A adição de determinados elementos ao magnésio permite um aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão, além de facilitar sua produção. O magnésio forma liga com a maior parte dos metais comuns, sendo que as mais importantes comercialmente são com alumínio, zinco e manganês [1].

A evolução histórica do magnésio em sua forma metálica está intimamente ligada às duas guerras mundiais. O magnésio foi isolado em 1808 por Sir Humphry Davy, em 1828 o cientista francês Bussy reduziu cloreto de magnésio anidro com potássio; em 1833 Faraday realizou a primeira eletrólise de cloreto de magnésio fundido para produção de magnésio metálico. A obtenção do magnésio era cara, o que dificultava sua produção em larga escala. No entanto, a Alemanha já se destacava como um país produtor do metal (para fins bélicos e pirotécnicos), que inclusive era conhecido por “the German metal” [4].

A demanda ocasionada em função da primeira guerra levou mais países a investirem na produção do magnésio, mesmo esta sendo cara. O metal era usado para produção de sinalizadores, partes de avião, balas, etc [4].

Entre as duas grandes guerras, surgiram diversos usos comerciais para o magnésio, tais como uso em automóveis, navios, como reagente para flash de máquinas fotográficas, entre outros. Além disso, a busca por poder bélico, principalmente por parte da Alemanha, aquecia ainda mais o mercado de magnésio, permitindo a abertura e o desenvolvimento de indústrias produtoras de magnésio por toda a Europa e nos Estados Unidos [4].

A segunda guerra mundial levou a um grande aumento da demanda e da produção do magnésio (chegando a um pico de 288 mil ton/ano em 1944), de forma que os preços caíram significativamente. Nessa época o metal foi muito usado de maneira estrutural, tendo grande aplicação no setor aeroespacial, devido à sua baixa densidade [4].

Com o fim da segunda guerra houve uma grande queda na produção de magnésio, como pode ser observado na Figura 2. Demorou por volta de 50 anos para que o metal fosse novamente produzido em tanta quantidade quanto na década de 40, sendo que o mesmo nível de produtividade só foi atingido em 1992. Nesse intervalo houve algumas fracas tentativas de se inserir o magnésio no mercado, como, por exemplo, no Fusca da Volkswagen e como material para alimentos enlatados na estação nuclear Calder Hall [4].

PRODUCTION STATISTICS FOR MAGNESIUM (TONS)

	1937	1942	1944	1946	1951	1958
U.S.A.	2,059	44,418	142,518	4,823	37,116	30,096
U.K.	2,000	14,865	13,094	1,700	7,996	2,600
U.S.S.R.	700	5,000	5,000	3,000	—	45,000
Germany	13,646	37,213	38,683	2,009	—	210
Canada	—	367	4,799	145	4,000	5,810
Other countries	1,395	3,013	5,468	—	5,888	17,284
Totals	19,800	104,876	209,562	11,677	55,000	101,000

Figura 2: Quantidade mundial de magnésio produzida entre 1937 e 1958 [1]

Desde 1993 houve um renovado interesse no uso de ligas de magnésio, tanto para o setor automobilístico, quanto para os setores doméstico e esportivo, devido ao fato deste ser um metal extremamente leve [4]. Um grande campo de aplicação para o magnésio e suas ligas atualmente é o de aparelhos eletrônicos. Devido ao seu baixo peso e às suas boas propriedades mecânicas e elétricas, o metal é usado para a fabricação de celulares, laptops, câmeras e outros componentes eletrônicos [2].

Alguns outros usos para o magnésio e suas ligas atualmente são:

- Como reagente para a produção de flash de máquinas fotográficas, em sinalizadores, fogos de artificio e em artefatos pirotécnicos. – Devido a sua inflamabilidade e produção de uma luz branca, intensa e brilhante ao queimar.
- Na forma de fitas, na preparação da reagente de Grignard, útil na síntese de compostos orgânicos.
- Como aditivo para a produção de ferro fundido nodular, auxiliando na esferoidização da grafita.
- Na produção de aço, onde funciona como elemento dessulfurante.
- Como agente redutor para a produção de urânio e outros metais a partir de seus sais.

- Como anodo (galvânico) de sacrifício para a proteção de tanques, tubos e outras estruturas subterrâneas e também em aquecedores de água.
- Em ligas de alumínio-magnésio para fundição, com diversos usos possíveis, em geral conferindo um aumento na dureza e na resistência à corrosão [2].

2 Metalurgia Primária do Magnésio

2.1 Introdução

Uma das principais características da indústria do magnésio é a quantidade de diferentes processos de produção, não havendo nenhuma tecnologia de produção dominante usada ao redor do mundo. Isso se deve ao fato de que alguns parâmetros básicos de produção, como matéria prima, método de redução, temperatura de produção e subprodutos, podem variar bastante de uma indústria para outra.

2.2 Matéria Prima

Há basicamente seis fontes principais de matéria prima para a produção de magnésio: magnesita, dolomita, bischofita, carnalita, serpentina e água do mar. Essas fontes se diferenciam no teor de magnésio, nos posteriores métodos produtivos, na sua origem, e na quantidade de impurezas que possuem.

Material	Chemical formula
Magnesite	$MgCO_3$
Dolomite	$MgCO_3*CaCO_3$
Bischofite	$MgCl_2*6H_2O$
Carnallite	$MgCl_2*KCl*6H_2O$
Serpentine	$3MgO*2SiO_2*2H_2O$
Sea water	$Mg^{2+}_{(aq)}$

Figura 3: Principais matérias primas e suas fórmulas químicas

- **Magnesita:** É um minério composto principalmente de carbonato de magnésio, com baixas concentrações de cálcio, ferro e manganês como impurezas. Contém aproximadamente 28,8% de magnésio em peso. É comum no Brasil, Áustria, Coreia, China e na costa oeste dos Estados Unidos.

- **Dolomita:** É um carbonato duplo de magnésio e cálcio, e contém ferro e manganês como impurezas. Possui um teor de 13% de magnésio em peso. É comum no Brasil, Inglaterra, Alemanha, Noruega e México.
- **Bischofita:** É um mineral transparente obtido como subproduto da produção de potash (nome comum para vários sais minerados e sintéticos que possuem potássio solúvel em água em sua composição), sendo extraído de água salgada. O teor de magnésio nesse mineral é de 12%.
- **Carnalita:** É um mineral produzido a partir da evaporação de água salgada, que pode ser tanto natural quanto sintético. Em sua forma natural pode ser encontrado no México, Estados Unidos, Alemanha, Rússia, China, Iran e Israel. Possui um teor de 9% de magnésio.
- **Serpentina:** Um mineral silicato formado por tetraedros de silicato com camadas de hidróxido de magnésio entre eles. O minério que contém serpentina é usado para produção de amianto, e, portanto a serpentina pode ser obtida como um subproduto dessa indústria. O teor de magnésio na serpentina é de aproximadamente 27% em massa. Minérios contendo serpentina são encontrados na Itália, Rússia e Canada.
- **Água do Mar:** O magnésio é o terceiro componente mais abundante na água salgada (depois do cloro e do sódio, respectivamente), com concentrações que variam de acordo com a região de onde a água do mar é retirada. Nesse caso o magnésio geralmente é obtido adicionando-se um agente de precipitação, como o $Ca(OH)_2$ na água, de forma a se precipitar hidróxido de magnésio. A porcentagem de magnésio na água do mar é de aproximadamente 0,13%.

2.3 Processos de produção

Diversos métodos de produção são empregados em larga escala para a produção do magnésio, que podem ser basicamente divididos em dois grupos principais:

- **Eletrólise do cloreto de magnésio:** Consiste na passagem de corrente elétrica por células eletrolíticas contendo cloreto de magnésio fundido. O que faz com que os íons de magnésio sejam reduzidos a magnésio metálico e os íons cloreto sejam oxidados a cloro gasoso.
- **Redução térmica do óxido de magnésio:** Baseia-se no aquecimento do óxido de magnésio (magnésia) na presença de agentes redutores em determinadas temperaturas.

Em temperatura particular, que depende do material redutor utilizado, a redução ocorre e o magnésio se torna metálico, geralmente em forma gasosa.

2.4 Eletrólise do cloreto de magnésio

Diferentemente do alumínio, cuja eletrólise é feita a partir do óxido, a eletrólise do magnésio é feita a partir do cloreto. Embora seja mais fácil se preparar óxido de magnésio, a eletrólise a partir deste foi usada apenas até 1927, devido à baixa solubilidade da magnésia no banho de fluoreto, alto custo de operação e baixa eficiência de corrente [4].

A obtenção e preparação da matéria-prima para a eletrólise é a parte do processo que mais varia de uma empresa para outra. Pode-se dividir a matéria prima em duas classes:

- **Minérios já contendo magnésio na forma de cloreto:** nesse processo utiliza-se como matéria prima a água do mar, que é beneficiada de forma a se obter Carnalita ($KCl.MgCl_2$) ou Bischofita ($MgCl_2$). Esse beneficiamento pode ocorrer, por exemplo, em grandes piscinas contendo água do mar que ficam expostas ao sol, permitindo a evaporação da água e a posterior formação de cristais de cloreto. Pode-se citar como vantagens do processo principalmente o fato dele ser econômico, uma vez que como a matéria prima já esta na forma de cloreto é possível a obtenção cloro (Cl_2) ou ácido clorídrico (HCl) como subproduto do processo de eletrólise, que podem ser comercializados.
- **Minérios com magnésio em outras formas (como carbonato e silicato), que devem ser posteriormente transformadas em cloreto:** primeiramente é necessário transformar o composto em cloreto e através deste realizar a eletrólise. O processo de transformação varia de empresa a empresa, mas em geral trata-se de reagir ácido clorídrico ou mesmo gás cloro, com o minério (já beneficiado):

$$MgCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow MgCl_{2(aq)} + CO_{2(g)}$$

$$MgCO_{3(s)} + Cl_{2(aq)} + CO_{(g)} \rightarrow MgCl_{2(l)} + 2CO_{2(g)}$$

$$3MgO*2SiO_2*2H_2O_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow MgCl_{2(aq)} + 2SiO_{2(sg)}$$

No entanto, nem todos os processos consistem na reação direta entre o minério e o ácido clorídrico ou o gás cloro. Muitas vezes a formação de compostos intermediários é

utilizada para beneficiar o minério, a exemplo do que era feito no processo Dow, que permitia a concentração do magnésio:

$$MgCO_3*CaCO_{3(s)} \rightarrow MgO*CaO_{(s)} + 2CO_{2(g)}$$
$$MgO*CaO_{(s)} + nH_2O \rightarrow Mg(OH)_{2(s)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)}$$

$$Mg(OH)_{2(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow MgCl_{2(aq)}$$

Nos processos nos quais se deve clorar o minério previamente a vantagem de se poder vender o gás Cl_2 é perdida, uma vez que ele é reutilizado no processo, direta ou indiretamente (sendo utilizado para produção de ácido clorídrico). Desta forma, o processo perde em lucratividade em relação ao primeiro mencionado.

É importante ressaltar que tanto no processo de cloração de compostos de magnésio quanto na obtenção de cloreto de magnésio diretamente a partir da água do mar, é preciso controlar muito bem a composição do sal, uma vez que impurezas de metais com maior potencial de redução que o magnésio tenderão a depositar junto com ele nas células eletrolíticas, resultando em ligas com propriedades inferiores. Já a presença de cloretos mais estáveis, como os de sódio, potássio ou cálcio, não tem um caráter prejudicial, pois não depositam junto com o magnésio [3].

Após a obtenção do cloreto, há uma etapa crítica do processo, que consiste na secagem do $MgCl_2$. Essa etapa deve ser cuidadosamente controlada, pois pode ocorrer a reação de hidrólise do cloreto de magnésio:

$$MgCl_2*H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl_{(g)}$$

$$MgOHCl \rightarrow MgO + HCl_{(g)}$$

As principais desvantagens da ocorrência da hidrólise são:

- A formação de óxido de magnésio, que posteriormente irá concentrar-se como lama nas células eletrolíticas, podendo reagir com os anodos de grafite e diminuir a eficiência energética do processo.
- Perda de cloreto de magnésio durante o processo.
- A necessidade de se lidar com os gases ácidos produzidos durante a reação.

Industrialmente a secagem é feita em duas etapas, a secagem e a cloração.

- **Secagem:** Nessa etapa a maior parte da água é retirada, por volta de 95 %. Esse processo pode ocorrer em leitos fluidizados, spray dryers ou em outros tipos de secadores industriais. A temperatura varia entre 150-200 °C e o cloreto de magnésio é seco a partir da passagem de gases quentes provenientes da combustão, geralmente, de gás natural. O produto obtido ainda tem uma pequena porcentagem de água entre 4-6 % e de 1-4 % de MgO, dependendo do processo [4].
- **Cloração:** O produto obtido anteriormente vai para o clorador, onde ocorre a retirada da água restante e a fusão e purificação do cloreto, visando-se a redução da quantidade de óxido de magnésio formado durante a etapa de secagem.

O clorador é geralmente divido em três câmaras, como pode ser observado na Figura 4. Na primeira delas ocorre a fusão do cloreto (melting chamber), na segunda, conhecida como câmara de cloração (chlorination chamber), dependendo do processo, é adicionado gás cloro ou ácido clorídrico como reagente para a purificação do banho. Quando a purificação é feita com Cl_2, também é necessária a adição de coque para que a reação aconteça. As duas possíveis reações de purificação são apresentadas a seguir:

$$MgO + C + Cl_{2(g)} \rightarrow MgCl_{2(l)} + CO/CO_{2(g)}$$

Purificação do cloreto usando gás cloro e coque.

$$MgO + 2HCl_{(g)} \rightarrow MgCl_{2(l)} + H_2O_{(g)}$$

Purificação do cloreto utilizando HCl.

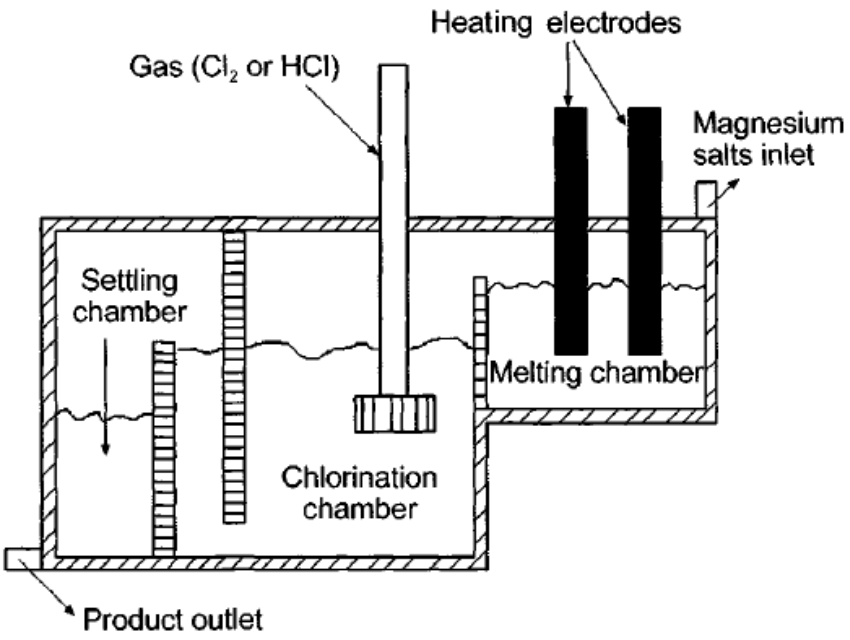

Figura 4: Esquema geral de um clorador de três camadas

O material permanece certo tempo na terceira câmara, que também conhecida como câmara de decantação (settling chamber), de forma que o óxido de magnésio que não reagiu e outros materiais insolúveis decantam formando uma lama, enquanto o cloreto já fundido e limpo é transferido para as células eletrolíticas.

Dependendo do processo, na etapa de cloração a concentração do óxido de magnésio é reduzida para 0,05-0,6 % e a temperatura de funcionamento do clorador fica entre 650-750°C.

O processo de eletrólise geralmente é realizado em temperaturas que variam entre 655-720ºC dependendo do processo da indústria. Nesse processo se passa corrente elétrica por um banho de sais fundidos (cloretos de Mg, Na, Ca, etc.) de forma que gás cloro se desprende do anodo e magnésio metálico liquido (temperatura de fusão do Mg = 651º C) é gerado no catodo. Os anodos são de grafita e os catodos são de aço ou de algum outro metal. Escudos cilíndricos são colocados ao redor dos anodos, permitindo que o gás cloro (Cl_2) gerado no processo saia, evitando sua posterior recombinação com o metal formado [1].

As células eletroquímicas são divididas em duas partes: o reator, onde ocorre a eletrólise, e a área de serviço, por onde os sais são colocados e o magnésio metálico formado é retirado. A câmara onde ocorre a eletrólise é geralmente feita de material refratário, devido às condições corrosivas existentes no interior das células. Em algumas células, como a da Alcan (Figura 5), pode haver um trocador de calor, o que permite maior controle da

temperatura do banho. Pode existir também um compartimento que facilita a separação do magnésio metálico formado e auxilia na sua retirada [4].

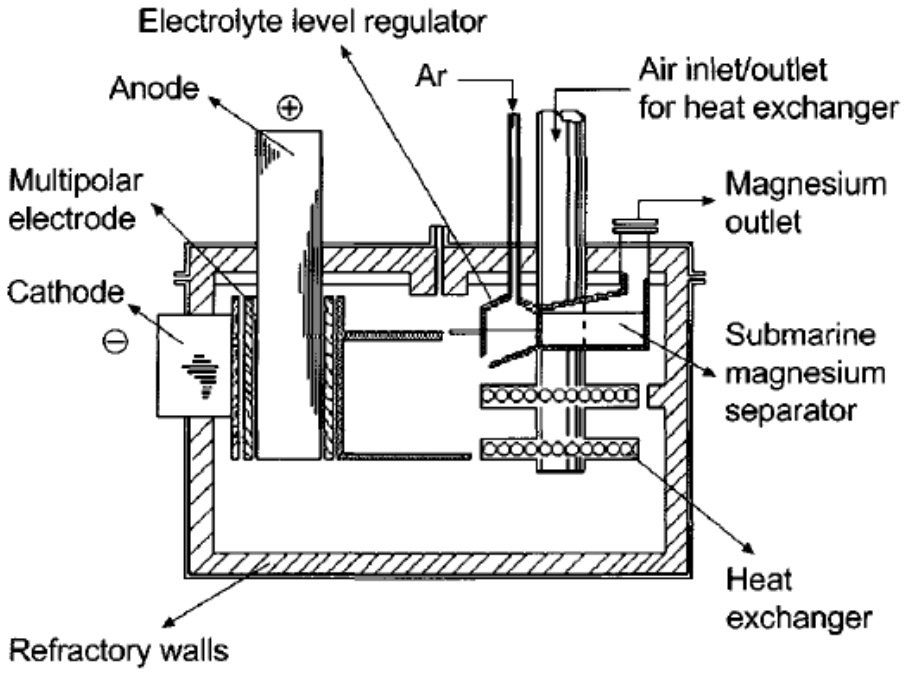

Figura 5: Esquema da célula eletrolítica utilizada pela Alcan [4]

O fator mais importante tanto para a eficiência do processo quanto para a qualidade do magnésio produzido é composição do eletrólito. O eletrólito ótimo para a produção do magnésio deve ter baixa resistividade elétrica, alta densidade e baixo custo. A densidade do banho deve ser maior do que a densidade do magnésio (1,65 g/cm3) de forma a permitir a flotação do metal líquido formado sobre a solução. Já uma baixa resistividade garante maior eficiência energética ao processo e diminui o aquecimento do banho devido ao efeito joule [4].

É importante observar que o cloreto de magnésio não possui boa condutividade elétrica e possui alto ponto de fusão, o que impossibilita a realização da eletrólise deste composto puro. A adição de outros cloretos, especialmente dos grupos alcalino e alcalino terroso (cujos potenciais de redução são menores do que do magnésio) diminuem o ponto de fusão do banho e melhoram a sua condutividade. Em consequência a maior parte dos eletrólitos possui uma elevada concentração de cloretos de sódio e de potássio e apenas 8-25% de $MgCl_2$. [3] Geralmente também se adiciona ao banho uma pequena quantidade de fluorita (CaF_2), pois a coalescência das gotas de magnésio formadas é facilitada [4].

Electrolyte type/ Parameter	Constant electrolyte
Compositions [%]	$MgCl_2$ 15–25 $CaCl_2$ 20–25 NaCl 55–60 CaF_2 1
Density [g/ml]	1.75–1.76
Conductivity [$\Omega \cdot cm^{-1}$]	2.46

Figura 6: Composição, densidade e condutividade do eletrólito

A composição do banho deve ser muito bem controlada, uma vez que se estão presentes impurezas como alumínio, cobre, zinco e silício, elas se ligam facilmente ao magnésio formado. Já impurezas como ferro e manganês podem tanto afundar, formando um lodo no fundo da célula, quanto se depositar sobre as pequenas gotas de magnésio formadas, fazendo com que elas afundem e aumentando as perdas de metal. O óxido de magnésio proveniente da reação de hidrólise do cloreto durante a secagem também diminui a eficiência do processo, umas vez que em geral ele afunda e se junta ao lodo formado, diminuindo a quantidade efetiva de material que reage para formar magnésio metálico [3].

A voltagem teórica do processo é de 3,3 V, mas a resistência do banho faz com ela tenha que ser elevada a 6,6 V. Uma corrente entre 30.000-70.000 A é empregada e a energia gasta para a produção de magnésio gira em torno de 17,5 e 22 kWh/kg [3].

Alguns exemplos de processos de redução eletrolítica do magnésio utilizados industrialmente estão ilustrados na Figura 7, Figura 8 e Figura 9.

DMS and Russian Process

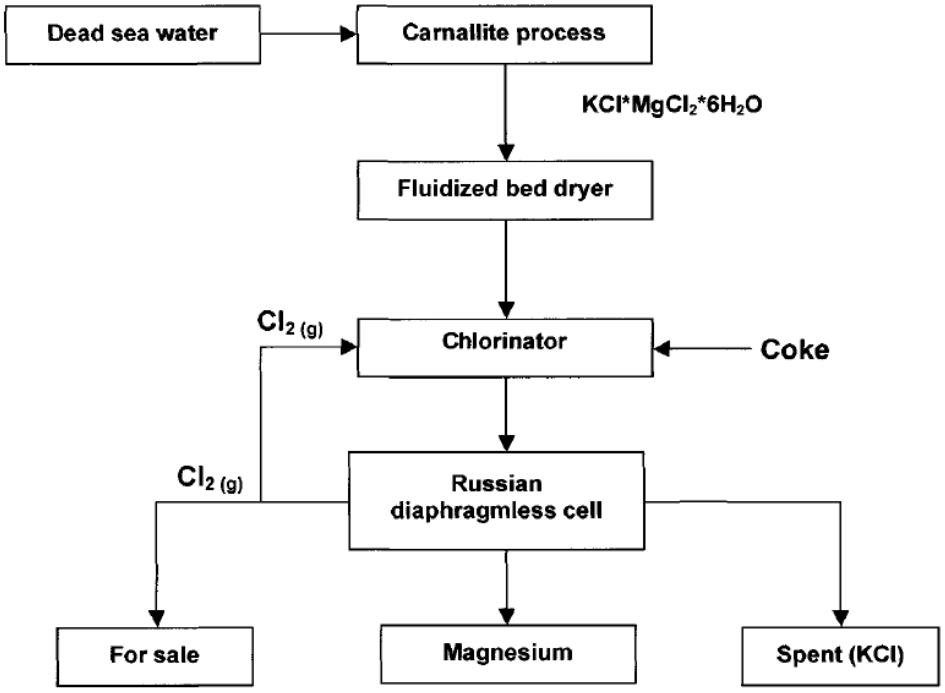

Figura 7: Fluxograma do processo DSM/Russian [4]

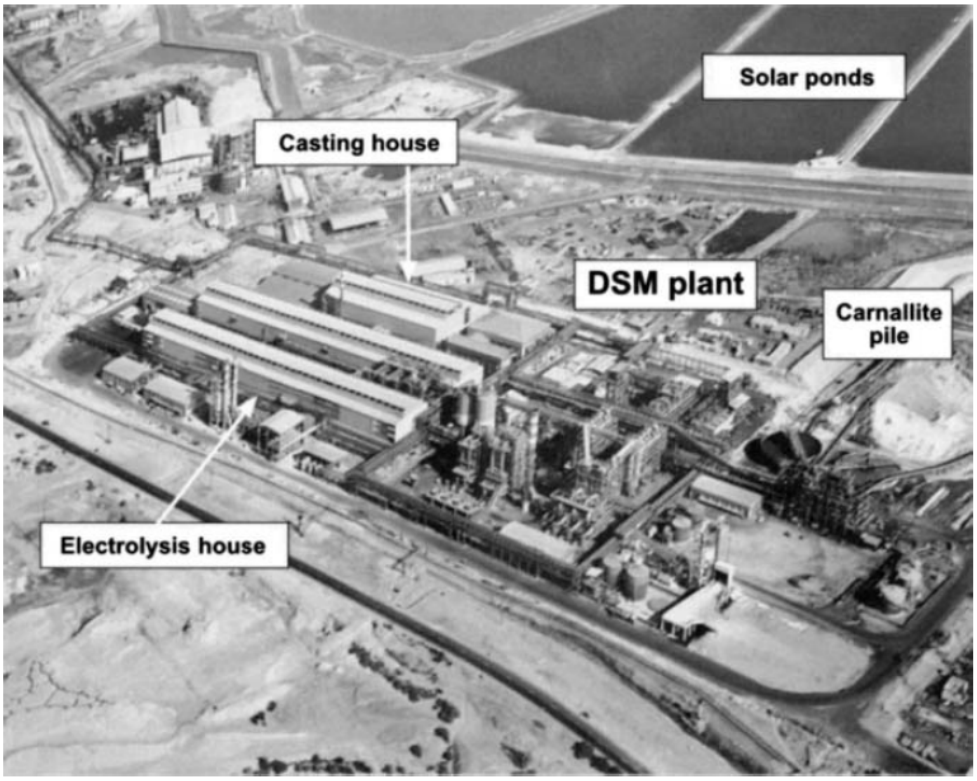

Figura 8: Foto da planta industrial da DSM [4]

Processo Magnola

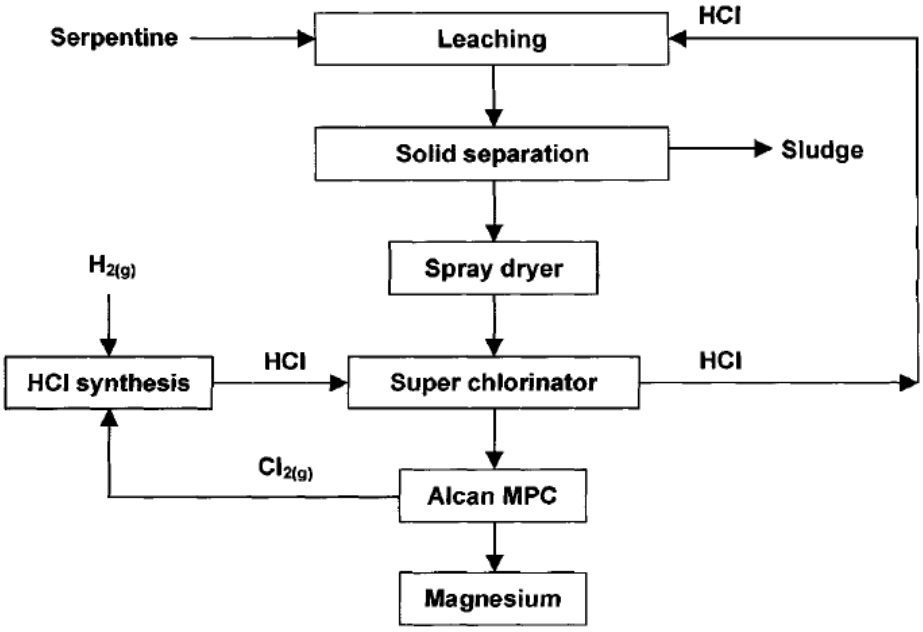

Figura 9: Fluxograma do processo Magnola [4]

2.5 Redução térmica do óxido de magnésio

Os processos de redução térmica do magnésio podem ser divididos em três grandes grupos, de acordo com os agentes redutores utilizados:

- **Redução Silicotérmica**: Utiliza Ferrosilicio Si(Fe) como agente redutor.
- **Redução Aluminotérmica**: Utiliza alumínio metálico como agente redutor.
- **Redução Carbotérmica**: Utiliza carvão ou compostos contendo carbono, como carboneto de cálcio (CaC2), como agentes redutores.

A termodinâmica de cada um desses processos depende dos reagentes, produtos e das condições da reação, como pressão, temperatura e presença de outros aditivos.

O magnésio utilizado nos diferentes processos de redução térmica é proveniente basicamente de dois minérios: a magnesita ($MgCO_3$) e a dolomita ($MgCO_3.CaCO_3$). Após beneficiamento, esses minérios são calcinados entre 700 a 1000ºC, dando origem a óxidos de magnésio (magnésia) e de cálcio. O material obtido é posteriormente moído de forma a se obter um pó fino [4].

$$MgCO_{3(s)} \rightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
$$MgCO_3{*}CaCO_{3(s)} \rightarrow MgO{*}CaO_{(s)} + 2CO_{2(g)}$$

Figura 10: Reações de calcinação gerando óxidos de magnésio

O Ferrosilicio é obtido através da reação entre sílica e ferro (geralmente sucata) na presença de carvão em altas temperaturas. Contém entre 65 e 85% de silício e, dependendo do processo, uma pequena quantidade de alumínio. Geralmente a própria indústria de magnésio também produz o ferrosilício de forma a baratear a produção [4].

$$SiO_{2(s)} + 2C_{(s)} + Fe \rightarrow Si(Fe)_{(s)} + 2CO_{(g)}$$

O carboneto de cálcio é obtido através da reação entre óxido de cálcio e carvão em altíssimas temperaturas (1800-2000ºC). Sua aplicação como agente redutor foi mais utilizada no passado [4].

$$CaO_{(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow CaC_{2(s)} + CO_{(g)}$$

No processo Magnetherm (de redução silicotérmica) se utiliza bauxita, que deve ser calcinada por volta de 1200ºC antes de ser introduzida na reação. A reação de calcinação é a que segue:

$$Al_2O_3{*}nH_2O_{(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + nH_2O_{(g)}$$

Outras matérias primas usadas como aditivos ou agentes redutores, como alumínio, alumina e carvão, geralmente só passam por processos de cominuição e moagem.

2.5.1 Redução Silicotérmica

São os principais e praticamente os únicos processos através dos quais o magnésio é produzido comercialmente. Consiste basicamente em reagir o óxido de magnésio (magnesita) ou o óxido de magnésio e cálcio (dolomita) com o ferrosilício em altas temperaturas (entre 1100 e 1500°C) e baixas pressões (entre 1 e 10 mmHg - 10^{-3} e 10^{-2} atm). A diminuição da pressão, praticamente deixando o sistema sob vácuo, é importante, pois a temperatura do processo diminui muito em relação ao mesmo ocorrendo em pressão atmosférica. A formação do magnésio é facilitada, uma vez que nas condições de processamento ele é obtido na forma gasosa. As principais reações dos processos e redução silicotérmica são apresentadas a seguir,

explicitando-se também a influência das condições de processamento (pressão e temperatura) na reação [4].

$$2MgO_{(s)} + Si(Fe) \rightarrow 2Mg_{(g)} + SiO_{2(l)} + Fe$$
$$P = 1\ at' ;\ T = 2{,}300°C \text{ or } P = 1\ mm\ Hg ;\ T = 1{,}500°C \quad \textbf{(1)}$$

$$4MgO_{(s)} + Si(Fe) \rightarrow 2Mg_{(g)} + Mg_2SiO_{2(s)} + Fe$$
$$P = 10\ mm\ Hg ;\ T = 1{,}220°C \quad \textbf{(2)}$$

$$2MgO{*}CaO_{(s)} + Si\ (Fe) \rightarrow 2Mg_{(g)} + Ca_2SiO_{4(l)} + Fe$$
$$P = 1\ at' ;\ T = 1{,}700°C \text{ or } P = 1\ mm\ Hg ;\ T = 1{,}150\text{–}1{,}200°C \quad \textbf{(3)}$$

A seguir segue uma breve explicação dos processos de maior importância industrial:

Processo Pidgeon: Foi desenvolvido em 1940 no Canadá e atualmente constitui o principal processo de produção do magnésio em muitas indústrias chinesas. A dolomita ou a magnésia após calcinadas são misturadas com o ferrosilicio e são feitos briquetes com esse material. Esses briquetes vão para fornos de retorta, onde uma carga de até 120 kg é adicionada. Dependendo da matéria prima, a reação (3) ou (1) ocorre no interior de um balão onde é feito vácuo. O balão se encontra no interior de um forno, geralmente aquecido por carvão. O magnésio gasoso obtido é separado dos outros materiais e condensado em uma parte especifica do balão, obtendo-se uma coroa de cerca de 12-20 kg de metal [4].

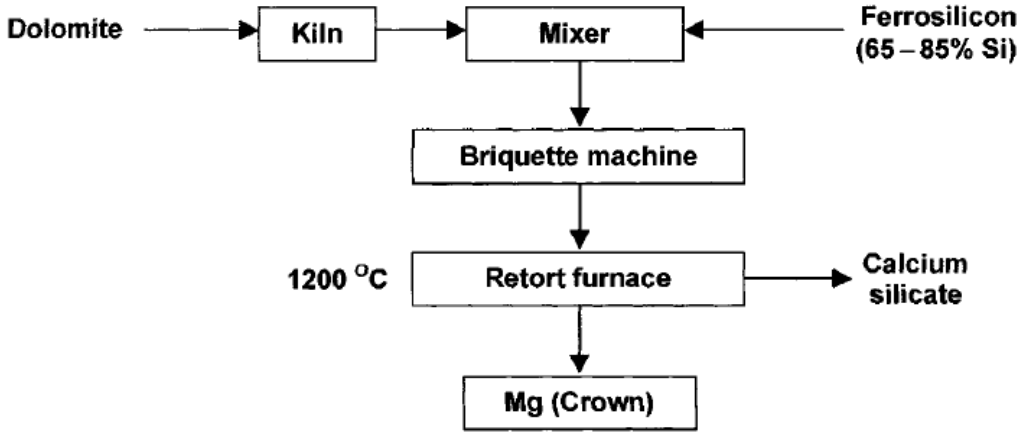

Figura 11: Fluxograma do processo Pidgeon [4]

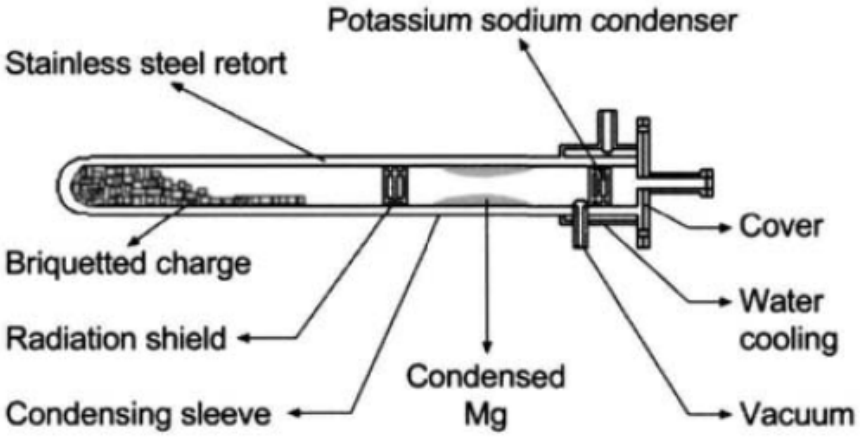

Figura 12: Esquema das retortas utilizadas no processo Pidgeon [4]

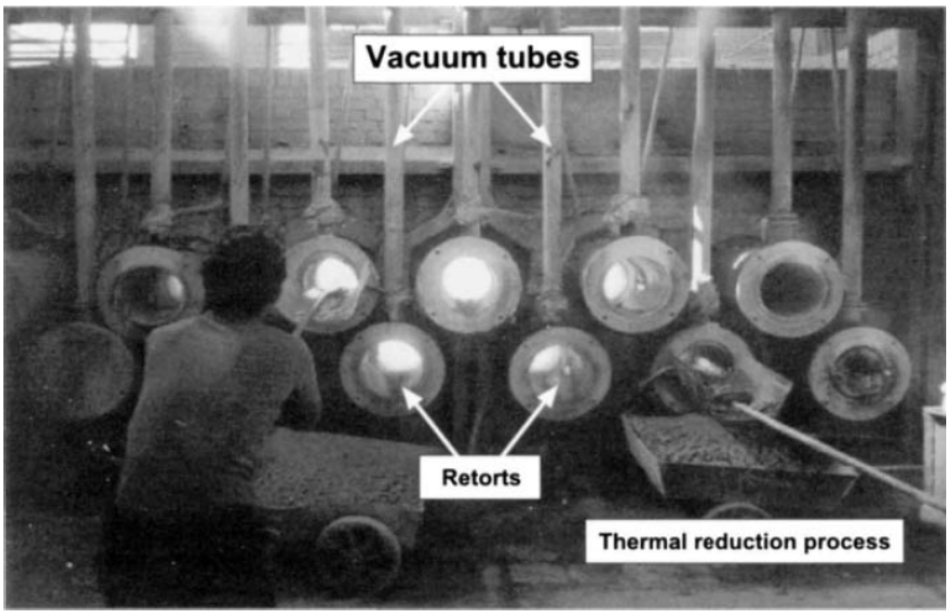

Figura 13: Processo Pidgeon [4]

Devido às altas temperaturas o magnésio obtido por esse processo geralmente contem alta concentração de impurezas como alumínio, ferro e manganês. Quando a carga utilizada é magnesita ao invés de dolomita o metal produzido é ainda mais contaminado, devido ao fato da temperatura de reação ser ainda maior. Por esse mesmo motivo mais energia é gasta no processo, apesar de o rendimento de cada balão ser maior, pois é possível produzir maior quantidade de magnésio com um mesmo tamanho de carga inicial [4].

Processo Magnetherm: A principal característica desse processo é a forma de aquecimento do sistema, que ocorre através da passagem de corrente alternada através de um banho de escoria líquida que boia por sobre a mistura de ferrosilicio com a dolomita. A escória é formada por bauxita pré-calcinada e é aquecida através de um eletrodo. O reator

opera entre 1300 e 1700°C, principalmente devido ao fato de ser difícil de manter baixas pressões em um volume tão grande de material, devendo-se, portanto, aumentar a temperatura para a ocorrência da reação. Um pouco de alumínio metálico pode ser adicionado para auxiliar no controle da temperatura. Um fluxograma do processo e um esquema do reator são mostrados na Figura 14 e Figura 15 [4].

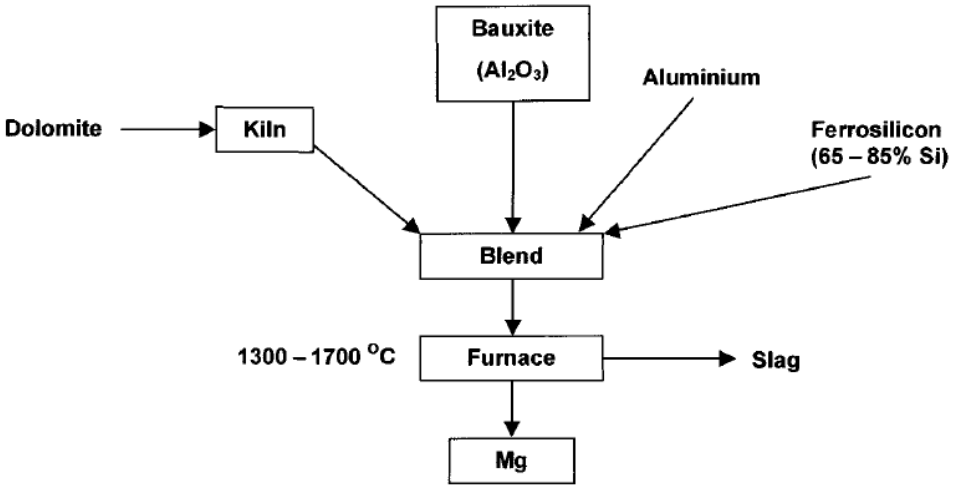

Figura 14: Fluxograma do processo Magnetherm [4]

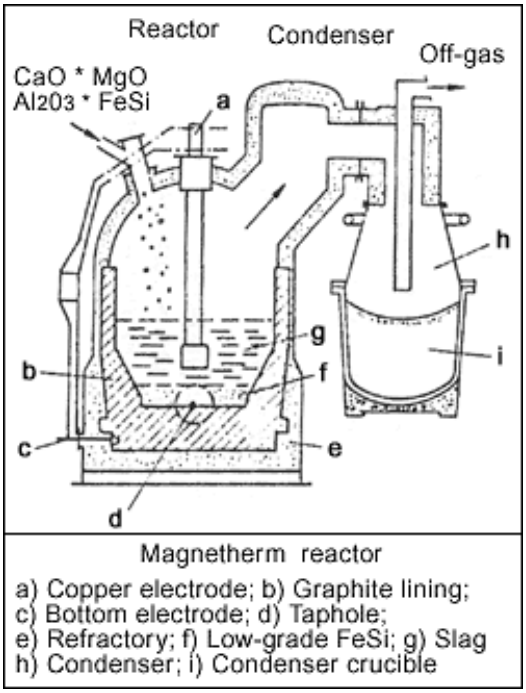

Figura 15: Reator do processo Magnetherm [4]

O processo é realizado em batelada, e um ciclo completo leva 16-24h. O magnésio gasoso formado sobe e se acumula no condensador na forma e líquido ou sólido. O forno geralmente produz entre 3 e 8 ton de magnésio por dia, dependendo do seu tamanho. Como

regra, cerca de 7 ton de matéria prima são necessárias para a produção de uma tonelada de magnésio.

Processo Bolzano: Foi desenvolvido em uma planta industrial perto da cidade italiana de Bolzano e atualmente também é utilizado pela companhia brasileira Brasmag. Nesse processo, pó de dolomita já calcinado é prensado com ferrosilicio e bauxita para formar grandes blocos, que são conectados em condutores elétricos para aquecimento. O calor passa diretamente somente pelos blocos e não em todo o forno, como é o caso do processo Magnetherm. O magnésio gasoso gerado na reação sobe pela câmara do forno onde condensa nas paredes.

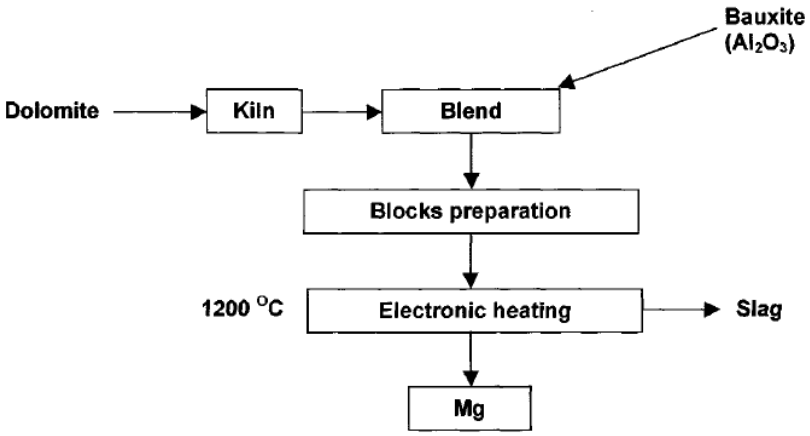

Figura 16: Fluxograma do processo Bolzano

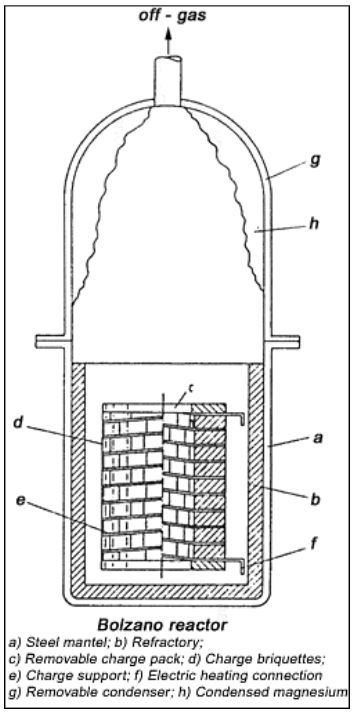

Figura 17: Reator do processo Bolzano

O processo Bolzano requer temperaturas relativamente baixas, por volta de 1200°C e uma pressão de 3mmHg. O consumo de energia no processo de aquecimento é considerado baixo se comparado com os outros processos térmicos de obtenção do magnésio atualmente, de forma que a energia total gasta nesse forno gira em torno de 7-7,3kWh/kg de magnésio.

2.5.2 Redução aluminotérmica

Nesse processo o agente redutor é o aluminio. A reação principal é a redução da dolomita, com um pouco de magnesita, ambas já previamente calcinadas, pelo alumínio, como mostrado abaixo:

$$3MgO_{(s)} + 2CaO_{(s)} + 2Al_{(l)} \rightarrow 3Mg_{(g)} + 2CaO*Al_2O_{3(s)}$$
$$P = 1\ at' ;\ T = 1{,}300°C \text{ or } P = 10\ mm\ Hg ;\ T = 900°C$$

Figura 18: Reação de redução da dolomita

As vantagens desse processo são muitas, todas devidas principalmente ao fato de que a reação ocorre em temperaturas relativamente baixas, sendo de fato a menor temperatura utilizada entre todos os processos de redução térmica do magnésio. A principal desvantagem é o alto custo do agente redutor, de forma que usualmente só é realizado por companhias que também possuem grandes plantas de produção de alumínio. Essas indústrias geralmente utilizam como redutor sucata de alumínio ou mesmo sobras do processo ricas no metal [4].

Um processo inovador baseado nessa reação é o processo Heggie, mostrado na Figura 19. Uma mistura e dolomita e magnesita previamente calcinadas reage com sucata de alumínio em um forno a arco de plasma. A reação se dá em atmosfera de argônio, na temperatura de cerca de 1500°C com pressão de atmosférica. A forma como o forno Heggie opera permite que somente uma parte restrita do forno esteja em altas temperaturas, o que permite o consumo de somente 6 kW/h pra a produção de 1 kg de magnésio [4].

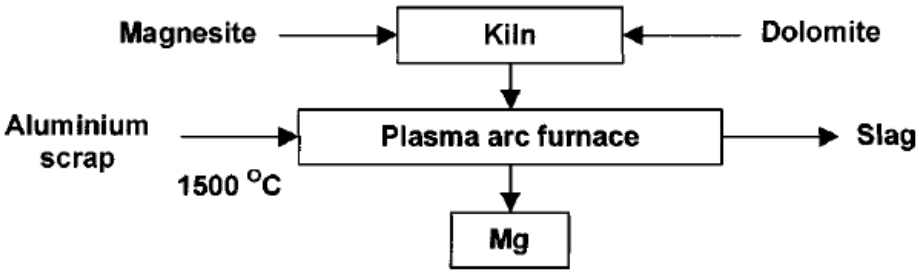

Figura 19: Fluxograma do processo Heggie [4]

2.5.3 Redução Carbotérmica

O principio por trás do processo carbotérmico, de um ponto de vista termodinâmico, é que é melhor reagir o óxido de magnésio diretamente com coque, ao invés de reagi-lo com a sílica para produzir silício e depois reagir o silício com o a magnésia de forma a se obter magnésio metálico (como ocorre em todos os processos silicotérmicos). Entretanto, na prática, as reações com carvão não são um meio economicamente viável para a produção do metal [4].

$$MgO_{(s)} + C_{(s)} \leftrightarrow Mg_{(g)} + CO_{(g)}$$
$$P = 1\ at'; T = 1{,}854°C$$

Figura 20: Reação de redução carbotérmica do magnésio

O problema reside principalmente no fato de a energia de ativação requerida pela reação ser muito alta, de forma que o equilíbrio ocorre somente na temperatura de 1854ºC. Além da alta energia de ativação, quando o magnésio está sendo produzido e se tenta resfriá-lo lentamente, a reação inversa ocorre, produzindo novamente óxido de magnésio e carbono. Dessa forma, para que seja possível a obtenção de magnésio metálico é necessário um rápido resfriamento dos gases formados, o que faz com que se produza um pó de magnésio muito fino, dificultando ainda mais a continuação do processo [4].

Mesmo com essas dificuldades de produção, o magnésio foi produzido comercialmente por esse processo durante a segunda guerra mundial na California, EUA. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 21 [4].

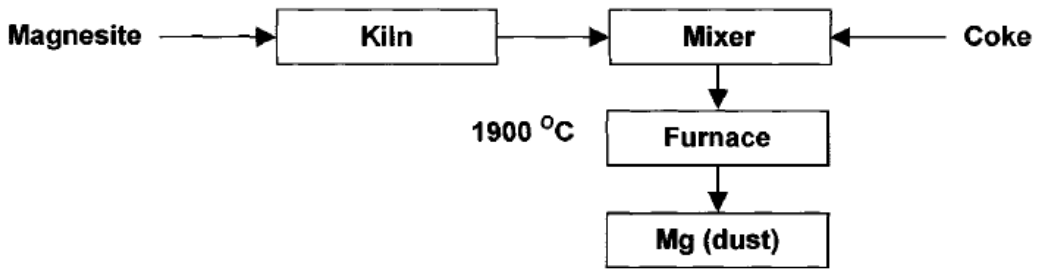

Figura 21: Fluxograma do processo de redução carbotérmica

Também é possível realizar, de maneira semelhante à anterior, a redução do óxido de magnésio com carboneto de cálcio (CaC_2). O processo com esse agente redutor é relativamente simples e pode ocorrer em temperaturas entre 1120-1140ºC, também em um forno de retorta similar ao do processo Pidgeon, com um pequeno vácuo [4].

Duas plantas industriais na Inglaterra produziram magnésio com sucesso por esse processo durante a segunda guerra mundial. O principal problema com ele é o seu alto custo, derivado principalmente do alto custo do carboneto de cálcio. É um processo relativamente eficiente, pois permite obter uma tonelada de magnésio utilizando-se três toneladas de carboneto de cálcio [4].

2.6 Refino do magnésio

2.6.1 Refino do magnésio obtido pelo processo de eletrólise

A maior parte das usinas eletroquímicas que produzem magnésio possui uma instalação dedicada ao refino e fundição do deste metal. Estas instalações geralmente recebem o nome de Forno de Refino Contínuo (Continuous Refining Furnace, CRF), cuja principal função é limpar o magnésio das impurezas que ele possa conter. Outra função importante do CRF é permitir vazamento constante sobre os lingotes de fundição. Na Figura 22 e na Figura 23 estão apresentados dois tipos de CRF, o redondo e o retangular respectivamente.

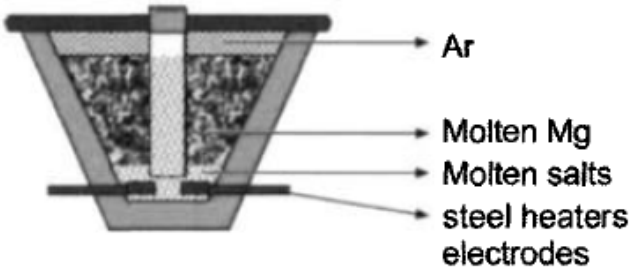

Figura 22: CRF redondo

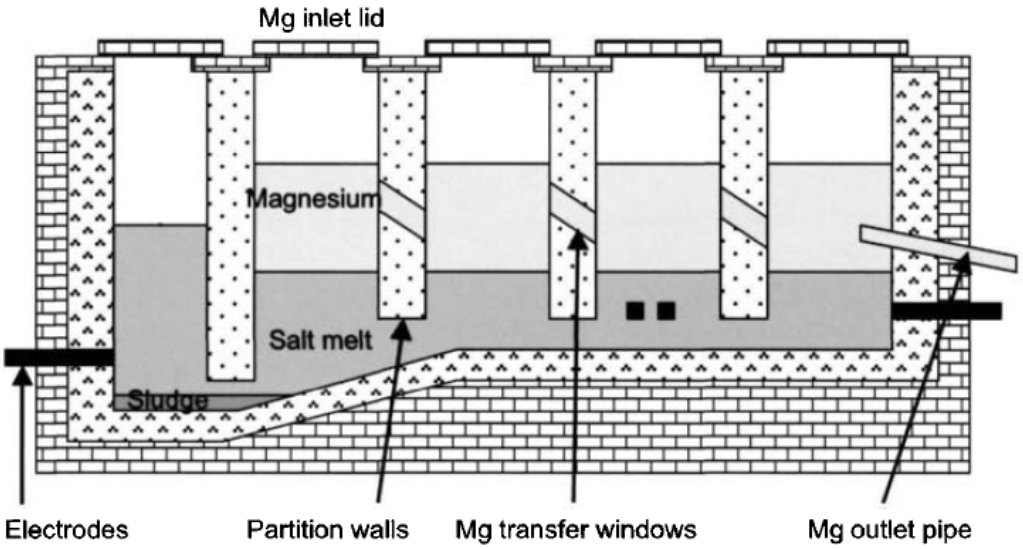

Figura 23: CRF retangular

O magnésio sai do processo de eletrólise com uma temperatura de aproximadamente 700º C e é colocado para refino no CRF. Este forno utiliza sais de alta densidade ("sais pesados") para auxiliar no procedimento de refinamento. Além disso, estes sais permitem aquecimento dos eletrodos, que são introduzidos no CRF pela parte de baixo [4].

O chamado "magnésio bruto", que chega a partir das células de eletrólise, contém até 2% de eletrólito, óxido de magnésio e nitretos. O CRF é alimentado deste material através de panelas com capacidade de poucas toneladas. O magnésio bruto é então refinado por um processo de sedimentação com ajuda dos sais de alta densidade, e da estrutura celular do forno, que faz o magnésio se mover lentamente. Após o refino, os teores de cloreto e óxido de magnésio são significativamente baixos [4].

Para proteger o magnésio contra reações com o oxigênio é utilizado um gás na parte superior do CRF. É necessário, de tempos em tempos, realizar a limpeza desses fornos e reposição do mix de "sais pesados". Em particular o CRF redondo deve ser limpo em intervalos de poucos dias de uso [4].

2.6.2 Refino de magnésio obtido pelo processo de redução térmica

O magnésio produzido a partir do processo de redução térmica geralmente contém uma série impurezas. As principais impurezas são o óxido de magnésio e o nitrato de magnésio. Além destas podemos encontrar impurezas metálicas, que não são encontradas no magnésio bruto obtido a partir do processo de eletrólise, tais como sódio, potássio e cálcio [4].

O magnésio bruto da redução térmica é derretido e aquecido em grandes fornos, os quais são geralmente feitos de aço, materiais refratários e que contém um gás ou combustível aquecido [4].

Aos fornos contendo magnésio derretido em altas temperaturas, são adicionados fluxos de cloreto de magnésio e as seguintes reações ocorrem, realizando-se assim o refino do magnésio, livrando-o das impurezas metálicas presentes [4]:

$$MgCl_{2(l)} + Ca_{(l)} \leftrightarrow Mg_{(l)} + CaCl_{2(l)}$$

$$MgCl_{2(l)} + 2Na_{(l)} \leftrightarrow Mg_{(l)} + 2NaCl_{(l)}$$

$$MgCl_{2(l)} + 2K_{(l)} \leftrightarrow Mg_{(l)} + 2KCl_{(l)}$$

No que tange o óxido e nitrato de magnésio, estes irão afundar no banho e se separar do magnésio líquido aquecido, devido à alta densidade específica destes compostos.

2.6.3 Comparação entre os processos de redução

Uma comparação resumida entre os processos de redução eletrolíticos e térmicos para a produção do magnésio está mostrada na Figura 24. Está indicado claramente que embora o capital de investimento para o processo eletrolítico seja maior comparado ao de redução térmica, os custos de operação do ultimo são significativamente maiores e certamente não justificados se comparados pelo mesmo critério econômico [4].

Comparative parameter	Electrolytic technology	Thermal reduction technology
Raw material	Magnesite Dolomite Bischofite Carnallite Serpentine Sea water	Dolomite
Energy sources	Hydro power, gas, Fuel	Coal, gas
Energy consumption per ton of Mg [MWh]	18–28	45–80
Operational conditions	Continuous process	Batch process
Capital investment per ton Mg [US$]	10,000–18,000	Up to 2000
Operational man power	X	Up to 5X

Figura 24: Comparação entre os processos de redução eletrolítica e térmica do magnésio

3 Metalurgia Secundária do Magnésio

3.1 Introdução

A metalurgia secundária ganha cada vez mais importância frente à primária, tanto por motivos econômicos (assim como para o alumínio, a energia requerida para reciclar o magnésio representa apenas 5 % da produção primária) quanto ambientais.

A origem exata da reciclagem do magnésio não é conhecida, porém há patentes datando de 1922 sobre o processo de derretimento e refino do metal [5]. Durante as décadas seguintes, a reciclagem acompanhou de perto o volume tipo de uso dado ao metal.

Na década de 30, quando a demanda de magnésio era alta movida pela indústria bélica, a IG Farben dominava a produção e também o reaproveitamento, pois obrigava as empresas a licenciarem tecnologia protegida por patentes e deste modo tinham acesso privilegiado aos restos do processo (alimentadores, canais, etc). Com a destruição dos locais de produção durante a guerra, a necessidade de reuso do magnésio cresceu, e as próprias fundições passaram a reaproveitar sem tratamento os restos do processo.

A produção de magnésio nos Estados Unidos também teve um pico durante a Segunda Grande Guerra, porém com a abundância de matéria-prima e indústrias (em 1938 a única produtora era a Dow, com 2500 toneladas; em 1943, já eram 13 empresas, totalizando 190.000 toneladas [5]), pouca importância era dada à reciclagem. Com o fim da guerra, a indústria de magnésio colapsou, e criou-se um pequeno mercado de reciclagem (que também incluía a de alumínio), que se aproveitava de antigas máquinas bélicas e posteriormente (década de 70) de restos de produção da indústria automotiva alemã. O consumo (nos Estados Unidos) anual sofreu oscilações, e só voltou a aumentar organicamente a partir da metade da década de 80 (Figura 25).

Atualmente, o magnésio é usado principalmente como elemento de liga do alumínio, para aumento de dureza e resistência à corrosão e na fabricação de peças por fundição sob pressão para a indústria automotiva (uso que se vale principalmente da alta resistência e leveza do metal) [6]. Celulares e outros eletrônicos portáteis também são fabricados em magnésio pela sua alta leveza. A indústria aeroespacial e militar também explora as propriedades excepcionais fabricando partes de motores e caças por fundição. Por fim, é importante mencionar o uso do magnésio na metalurgia do ferro e do aço: no primeiro, ele é importante para a esferoidização da grafita na fabricação de ferros fundidos nodulares, e no segundo, como elemento dessulfurante.

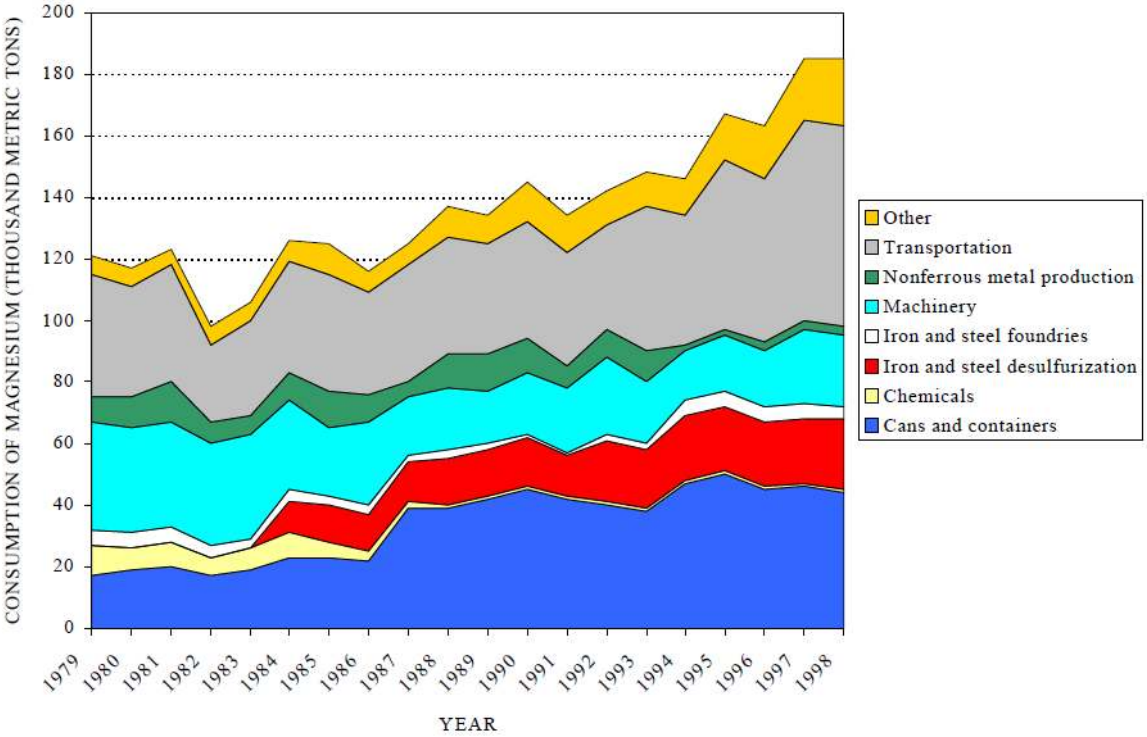

Figura 25: Evolução do consumo de magnésio nos Estados Unidos [6]

3.2 Classificação do reciclado

É esperado que, estando presente em diferentes indústrias e em diferentes processos de fabricação, os rejeitos de magnésio não possam ser reaproveitados da mesma maneira. O alto índice de reciclagem do alumínio, sobretudo para latinhas, faz com que o magnésio presente como elemento de liga seja também reaproveitado. Para os demais processos é necessário criar uma classificação. Esta é baseada tanto no tamanho quanto no grau de pureza do metal.

Existem diversas classificações dos rejeitos de magnésio (por exemplo, da Magnesium Elektron (MEL) e o da International Society of Recycling Industries (ISRI) [5]). A classificação da Hydro Magnesium [4] contém as seguintes classes:

- Classe 1: sucata de magnésio de alta qualidade, não contaminada com óleos ou tintas. Por exemplo, peças fundidas com defeito, restos do processo de fundição (massalotes e canais) sob pressão.
- Classe 2: sucata contendo insertos de outros metais que não o cobre.
- Classe 3: sucata contaminada com tinta, vernizes ou solventes orgânicos
- Classe 4: sucata sob forma de cavaco ou outras partes pequenas e divididas e secas
- Classe 5: sucata sob forma de cavaco ou partes pequenas e divididas e molhadas

- Classe 6: drosse livre de sal
- Classe 7: escória contendo sal
- Classe 8: restos de magnésio do fim do ciclo de vida de um produto

As três primeiras classes não requerem condições especiais de transporte e acondicionamento, e são também as mais nobres e caras (sobretudo a Classe 1) [4]. As classes 4 a 7 precisam seguir normas rigorosas pois são passíveis de reação e combustão violenta. Diferente das sete primeiras, que são restos da produção primária, a classe 8 contém partes pós-consumo, de produtos que já alcançaram o fim de seu ciclo de vida.

Pegando por exemplo o uso de lingotes para fundição sob pressão, o destino final dos lingotes é mostrado na Figura 26. Cerca de metade do total de material utilizado é descartado sob diversos tipos de sucatas, ressaltando a importância da reciclagem para que o ciclo de uso do metal seja fechado.

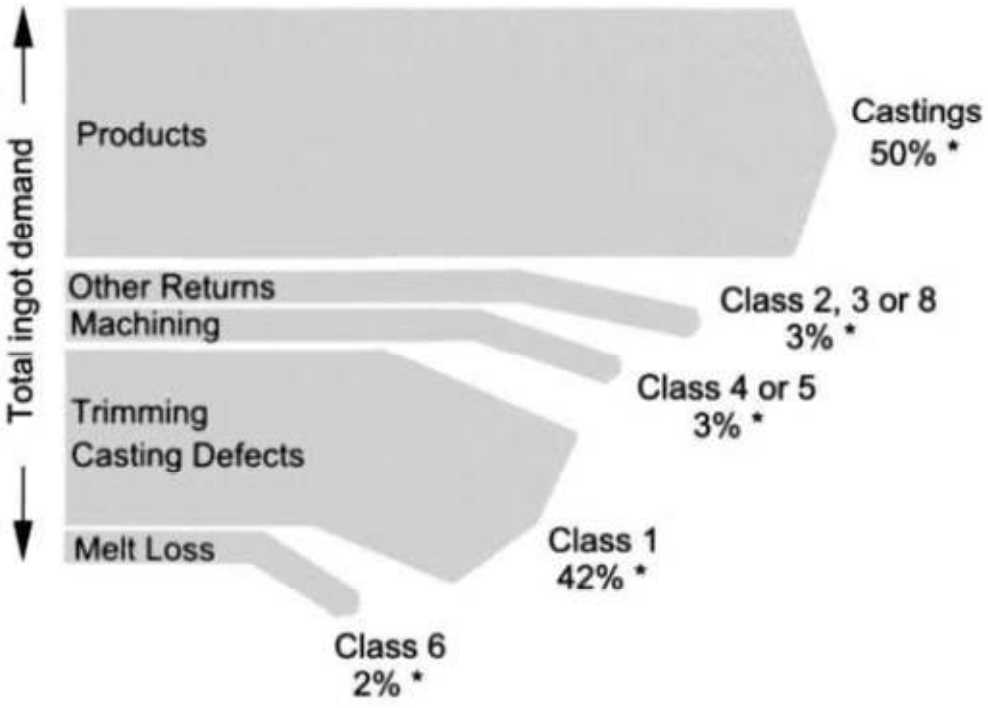

Figura 26 : Destino final do magnésio produzido por lingotamento [4]

3.3 Processo de reciclagem

Todas as classes mencionadas seguirão o flowchart representado na Figura 27. Dependendo do grau de pureza inicial, mais ou menos etapas serão necessárias. A reciclagem da sucata Classe 1, a mais importante, pode ser feita com ou sem o uso de fluxo salino.

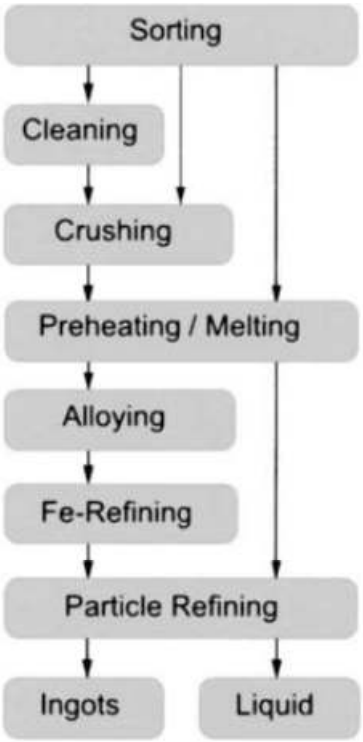

Figura 27 : Fluxograma de reciclagem do magnésio

3.3.1 Processos Com Fluxo

Os processos com fluxo foram desenvolvidos na Alemanha na década de 20 [4]. São aqueles que usam um fluxo de sais fundidos para proteger e refinar o magnésio. Em geral são realizado em panelas de aço e dois tipos de fluxos são empregados: um de baixa viscosidade e baixo ponto de fusão, cuja função é proteger o metal durante a fusão e também a panela; outro que além disso, devem conter agentes espalhadores que melhorem a separação do metal do fluxo [5].

Ao entrar em contato com o sal fundido, a camada de óxido que cobre a sucata é removida, deixando as gotículas de metal livres para coalescer. Para que isto ocorra com eficiência, dois fatores devem ser respeitados: o sal deve possuir a capacidade de dissolver a camada de óxido e quantidades suficientes de fluoretos devem estar presentes para garantir a formação de um ângulo de contato baixo entre o sal e o metal. Este segundo fator garante a ausência de molhamento entre eles e possibilita o coalescimento do metal [4].

A temperatura do processo também é um parâmetro importante: se muito baixa, a viscosidade não é reduzida o suficiente e uma quantidade de impurezas não será removida. Se alta demais, pode ocorrer oxidação excessiva do magnésio e desgaste da panela.

Após a etapa de refino, o metal é transferido para outra panela na qual o lingotamento é realizado. Pode ser utilizada apenas uma, porém o controle da temperatura é menor e a qualidade final do fundido também [4]. Os restos depositados e removidos ao fim de cada ciclo geram resíduos de classe 7.

A Hydro Magnesium possui um método que apresenta a vantagem de ser contínuo, representado esquematicamente na Figura 28.

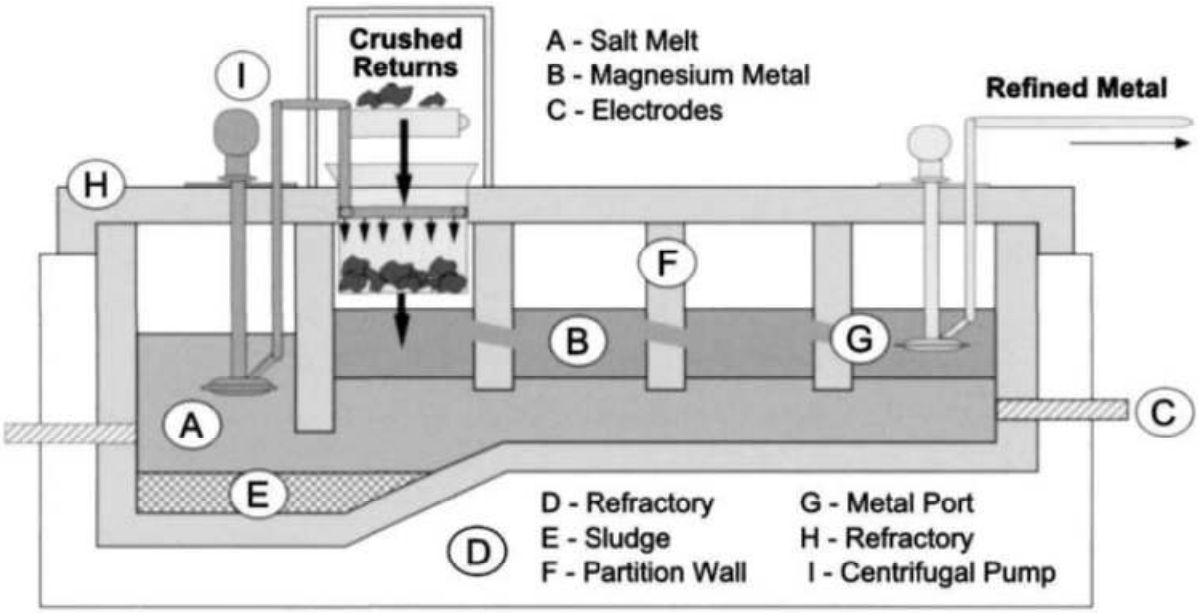

Figura 28: Forno multi-câmara para reciclagem de magnésio [4]

A sucata adicionada e fundida forma um banho de metal líquido (B) em contato com o banho de sal fundido abaixo (A). Este realiza o papel de purificador, removendo os óxidos e levando-os para o fundo do forno (E). Ao passar por diversas câmaras, o magnésio sofre sucessivos refinos até ser enviado para o lingotamento (G). Sais com 40 a 60 % de cloreto de cálcio e 3 a 7 % de fluoreto de cálcio são recomendados [4].

Boa parte dos fluxos contém cloreto de magnésio ($MgCl_2$). Isto limita a quantidade de ligas de magnésio que podem ser refinadas com este processo, pois certos elementos de liga possuem cloretos mais estáveis que o de magnésio (Figura 29). Por exemplo, ligas contendo Ca ou Sr perderão tais elementos se refinadas com fluxo de $MgCl_2$. Felizmente, os principais ligantes (Al, Zn e Mn) não passam por este problema [4].

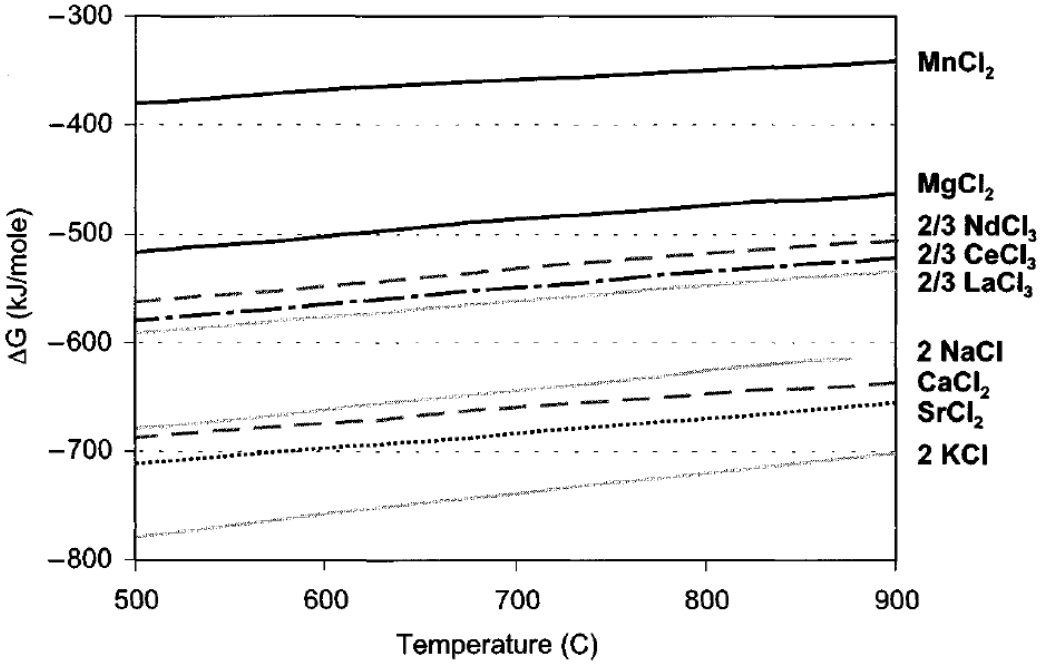

Figura 29 : Energia livre padrão para diversos cloretos [4]

3.3.2 Processos Sem Fluxo

A reciclagem com fluxo apresenta diversos problemas: criação de atmosfera corrosiva contendo HCl, formação de crosta de escória na parte de baixo da panela, possível presença de inclusões de sais no fundido. Para resolver tais inconvenientes, processos que dispensam o uso de fluxo foram desenvolvidos.

A proteção contra oxidação passa a ser feita por uma atmosfera protetora. Nos últimos 30 anos, SF_6 e ar seco (a umidade reage fortemente com o magnésio) sempre foi a mistura mais usada, porém recentemente com a preocupação com o aquecimento global, o SF_6 foi substituído pelo SO_2 (o ar misturado ainda precisa ser seco para evitar a formação de ácido sulfúrico) [4]. O refino é realizado por decantação das partículas e auxiliado em geral por um gás de purga. O óxido de magnésio removido e aglomerado na superfície do banho tem também atua como protetor do banho.

Para que as inclusões separem-se do metal, o banho deve ser mantido sem agitação, diferentemente dos processos com fluxo. O gás de purga injetado apresenta boa interação com as inclusões, arrastando-as para a superfície do banho (apesar da baixa densidade do magnésio) [4]. Deste modo, é recomendado que as bolhas sejam do menor tamanho possível, o que aumenta a área total de contato, aumenta seu tempo de residência no metal fundido e

causam pouca agitação da camada protetora de óxido na superfície do banho. Somente gás inerte pode ser empregado, caso contrário serão geradas impurezas salinas.

Um exemplo de processo de reciclagem sem fluxo é o desenvolvido pelas companhias Rauch e Schmitz & Apelt, mostrado na Figura 30 [4].

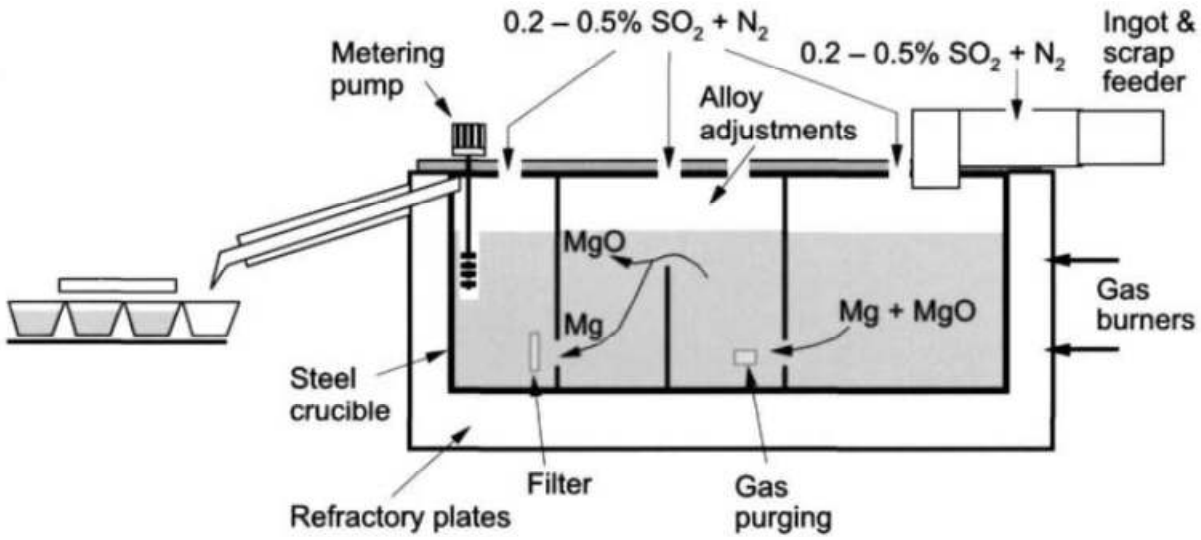

Figura 30 : Exemplo de um forno multi-câmara de reciclagem de magnésio sem fluxo [4]

A sucata é pré-aquecida para remoção de umidade e então colocada na primeira câmara do forno. Durante a passagem pelas as câmaras seguintes, o gás de purga é borbulhado e remove impurezas, que flotam enquanto o metal é faz o seu percurso por baixo. Uma etapa para adição de elementos de liga também é prevista. Ao final do processo, uma bomba centrífuga envia o magnésio para lingotamento.

3.3.3 Processos para as demais classes

Os processos descritos são diretamente aplicados em rejeitos da Classe 1, que precisam de pouco ou nenhum pré-tratamento, apenas triagem. Para os demais tipos de sucata, um série de pré-procedimentos é requerida.

Os rejeitos de Classe 2 diferem da Classe 1 apenas por apresentarem inserções de outros metais. Caso estes apresentem baixa solubilidade no magnésio fundido, não há problema em aplicar diretamente os processos com ou sem fluxo [4]. Contudo, se a solubilidade for elevada haverá alto teor deste contaminante no lingote final (os efeitos indesejados destes contaminantes serão explicados posteriormente), o que impossibilita certos usos como em fundições, porém não outros como dessulfuração do ferro.

A presença de tintas ou óleos é o principal ponto de atenção da Classe 3. Tais materiais podem ser facilmente retirados através de aquecimento e volatilização, porém precisam ser bem tratados posteriormente pois podem gerar gases tóxicos [4].

A sucata de Classe 4 apresenta grande perigo no acondicionamento e transporte devido à sua alta superfície exposta, porém sua reciclagem é simples e pode ser feita diretamente com a Classe 1. O uso de uma maior quantidade de fluxo salino (para os processos que o utilizam) é importante pois o material finamente dividido apresenta maior quantidade de óxido superficial [4].

O reaproveitamento dos rejeitos Classe 5 (magnésio finamente particulado contaminado com óleo ou umidade) é mais complicado. Como para toda reciclagem de magnésio, tais contaminantes devem ser removidos antes da entrada no forno. No caso da Classe 5, a remoção poucos processos conseguem reduzir o conteúdo de óleo a menos de 10 % [4], em troca de um alto custo de operação que pode inviabilizar economicamente a reciclagem.

A sucata de Classe 6 inclui drosse com teor de magnésio entre 70 e 90 % e escórias contendo intermetálicos e óxidos [4]. Ela pode ser refinada nos processos com fluxo, utilizando uma alta quantidade de sal e misturando vigorosamente para aumentar o contato do fluxo com a drosse fundida, absorvendo os contaminantes.

A classe 7 é extremamente heterogênea, contendo óxidos, sais e intermetálicos variando de menos de 100 µm até 10 cm [4]. Quando refinados no processo com fluxo, as partículas de intermetálicos tendem, devido às condições de molhabilidade, a se situar metálico da interface metal-sal. Deste modo, quando se atinge a condição de decantação, elas acabam levando consigo para o fundo do forno quantidades razoáveis de magnésio puro. Frações de 0 a 50 % de metal na escória de fundo de forno são reportados na literatura [4]. O metal desta escória pode ser recuperado posteriormente através de refino com fluxo contendo fluoreto de cálcio.

Em oposição a todas as classes anteriores (rejeitos de fabricação e conformação), a classe 8 inclui todos os rejeitos do fim do ciclo de vida dos produtos acabados como peças de veículos fundidas. A principal barreira à reciclagem deste magnésio é a quantidade de ligas presentes e consequente complicada separação quando do desmanche do veículo. Boa parte do metal é perdida pois é encaminhada junto a grandes quantidades de alumínio para a

reciclagem deste último. Contudo, legislações mais severas quanto ao reaproveitamento e reciclagem do material dos carros estão entrando em vigor, o que forçará as montadoras e toda a cadeia de produção envolvida a investir mais na separação e triagem correta do magnésio. A Europa, por exemplo, requer desde 2005 que 95 % da massa do veículo seja reutilizável e 85 %, reciclável [4].

3.4 Contaminantes

As impurezas no magnésio podem ser divididas em cinco categorias [4]:

- Elementos Voláteis: hidrogênio, por exemplo
- Elementos Reativos: para o magnésio fundido, podem-se citar cálcio e estrôncio, pois reagem com cloreto de magnésio gerando sais mais estáveis
- Elementos não-reativos: níquel, por exemplo
- Inclusões reativas: muito raras no caso do magnésio
- Inclusões não-reativas: no caso do magnésio, as mais importantes são óxidos, partículas intermetálicas e cloretos

Os principais contaminantes do magnésio são o níquel, o ferro e o cobre.

O níquel aumenta consideravelmente a corrosão de peças fundidas sob pressão ou em moldes permanentes [4]. A 650 °C, o magnésio líquido dissolve até 32 % em peso de níquel, como o indica o diagrama de fases da Figura 31. Mesmo com o resfriamento e redução desta solubilidade pela formação de compostos intermediários, as propriedades podem ainda não alcançar os padrões normatizados. Para isso, pode-se adicionar alumínio como elemento de liga, que por possuir alta afinidade como níquel (observado no diagrama de fases da Figura 32). A adição de apenas 3 % de alumínio reduz a solubilidade do níquel no magnésio para apenas 0,15 % na mesma temperatura. O manganês pode potencializar ainda mais esta redução [4]. O ferro também reduz a resistência à corrosão das ligas de magnésio. Possui baixa solubilidade, 0,018 % a 650 °C, e também pode ser removido usando manganês e alumínio.

O cobre possui um comportamento parecido com o níquel quando ligado ao magnésio, como indica seu diagrama de fases na Figura 33. Contudo, sua solubilidade é de mais de 70 % a 650 °C. Felizmente, seu efeito é menos nocivo que o dos dois elementos explicados anteriormente. A maior parte do cobre é retirada pela adição de zinco, que produz uma fase eutética $Mg(Zn,Cu)_2$ [4].

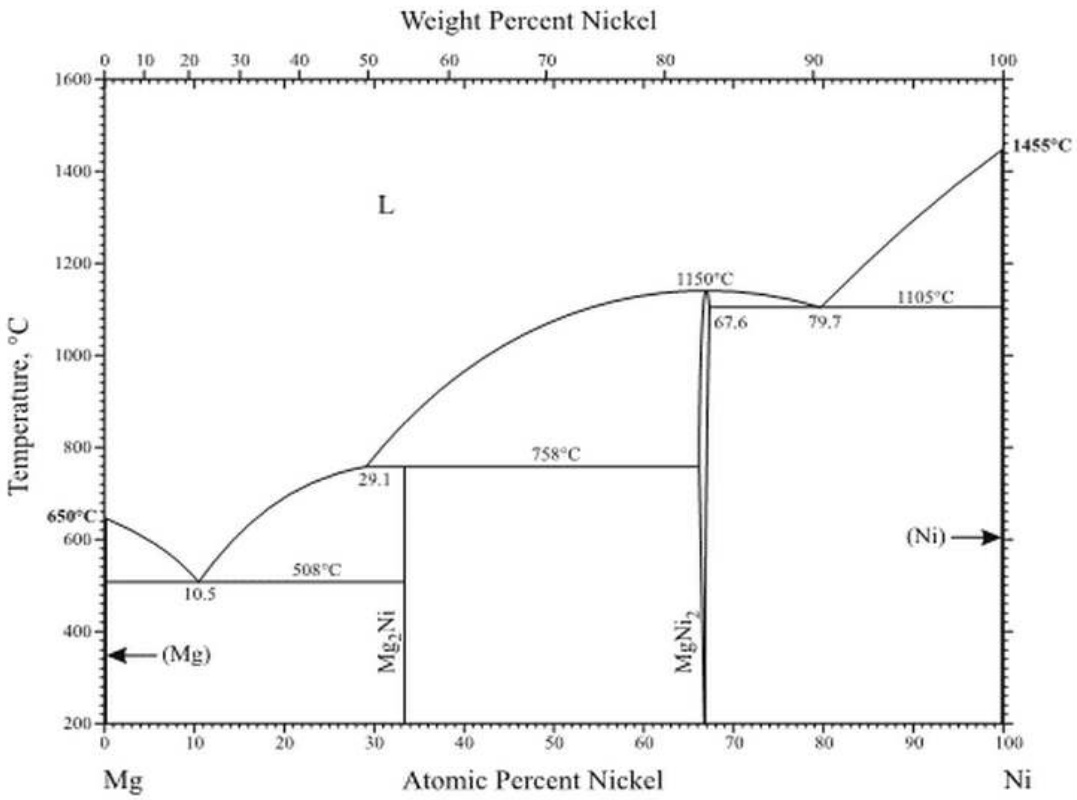

Figura 31: Diagrama de fases Mg-Ni [7]

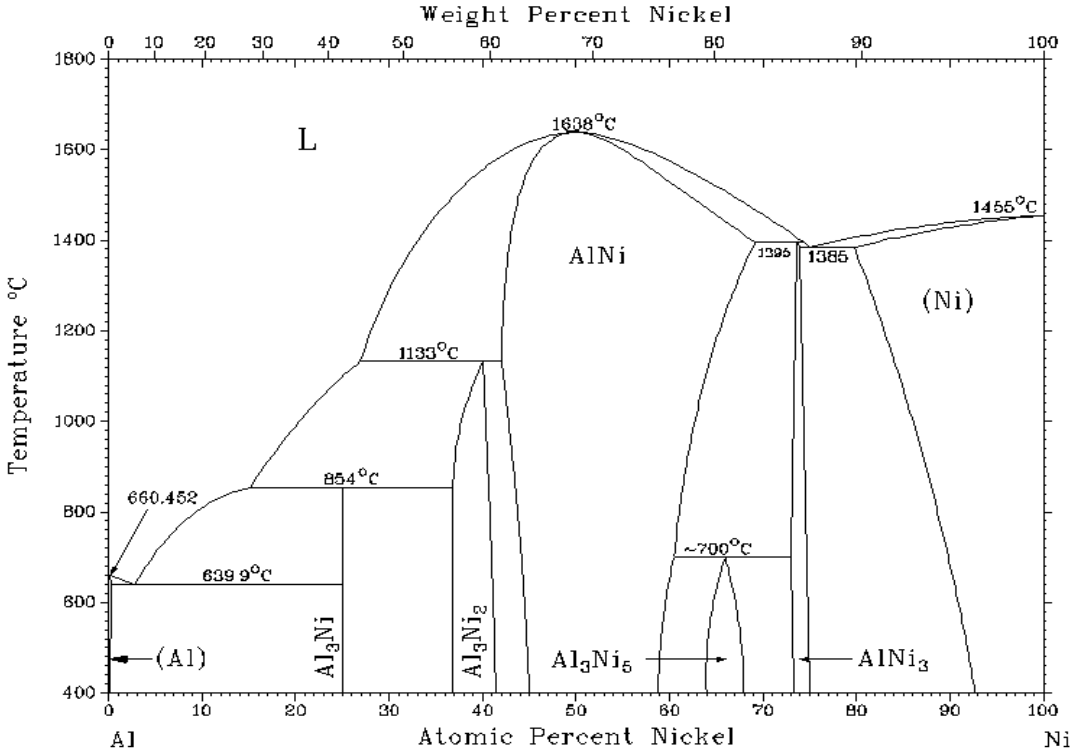

Figura 32: Diagrama de fases Al-Ni[1]

[1] Fonte : http://tptc.iit.edu/index.php?option=com_content&view=article&id=212:binary-phase-diagram-of-al-ni&catid=27:td-results&Itemid=33

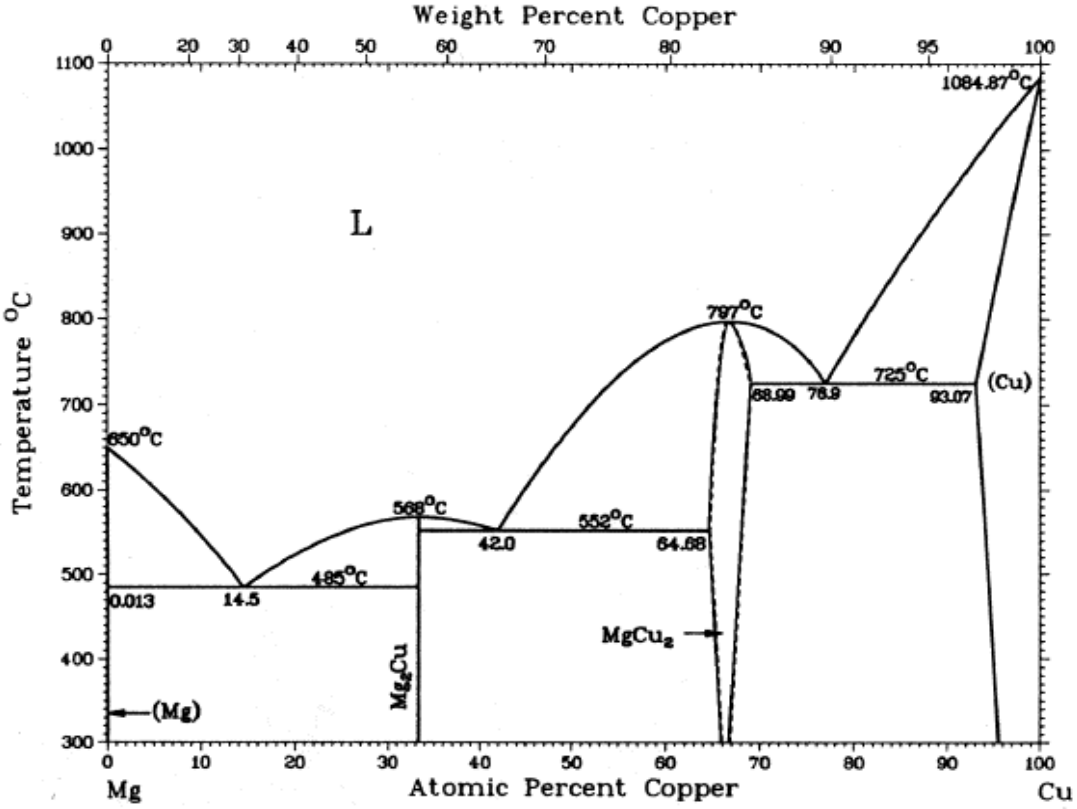

Figura 33: Diagrama de fases Mg-Cu[2]

A presença de inclusões, como para a maior parte dos materiais, piora as propriedades mecânicas da peça. No caso da fundição, há uma redução na escoabilidade e diversos defeitos podem ser formados como juntas frias e porosidades [8]. É difícil, contudo, isolar qual é a parcela de contribuição somente das inclusões, pois a redução das propriedades mecânicas é influenciada por diversos outros defeitos como poros. Estudos recentes mostram que a deterioração começa por volta de 500 ppm de óxido [4]. Diversas técnicas foram desenvolvidas para a avaliação da pureza do magnésio, as quais possuem um trade-off entre tempo de medida, limite de detecção e custo, como indicado na Figura 34.

[2] Fonte: http://oregonstate.edu/instruct/engr321/Exams/ExamsF04/ENGR321F04Final.html

Method	Equip-ment	Response time	Information	Detection limits	Sample size	Cost
HMIAM	OM/OM-IAS/SEM-EDS	Hrs/Days	Qualitative, Total content each type, NSD each type	1–2 µm/ ~ 4 ppm[a]	0.4–1.9 kg	Low/ Mod.[b]
DOW-method	Brighti-meter	seconds/ minutes	Total particle contents	0.2 %	Fractures	Low
Electrical resistivity		Min./Hrs	Total non-cond. particles	0.1%	1–10 g	Low
LECO		Min./Hrs	Total oxide	0.1–1 ppm	~ 1 g	High
GD-MS/ AES	Min./Hrs	Min./Hrs	Total oxide	0.1–1 ppm	~ 1 g	High
LiMCA	On-line		NSD, Total non-cond. particles	10–20 µm		High[d]

OM = Optical Microscopy, SEM = Scanning Electron Microscopy, EDS = Energy Dispersive Spectro-scopy, IAS = Image Analysis Systems, GD = Glow Discharge, MS = Mass Spectroscopy, AES = Atomic Emission Spectroscopy, NSD = Number Size Distributions.

[a] Detection limit 4 ppm refers to the Intersecting Lines Method. Lower detection limits can be achieved by other quantitative methods.

[b] Costs depend on which type of information wanted. Strictly, SEM-EDS is required for qualitative assessment. However, with some training, only an OM is needed to assess total contents of oxide particles, films, intermetallic particles and salts. NSD's requires an OM with IAS.

Figura 34: Métodos para avaliação da concentração de óxidos e pureza do metal [4]

4 Referências Bibliográficas

1. **Dennis, W.H.** *Metallurgy of the non-ferrous metals, 2nd edition.* London : Sir Issac Pitman & Sons Ltda.

2. Wikipedia. *Magnésio.* [En ligne] [Citation : 01 10 2011.] http://pt.wikipedia.org/wiki/Magnésio.

3. **Bray, J.L.** *Non-Ferrous Production Metallurgy.* pp. 1890-1952.

4. **Friedrich, Horst E. et Mordike, Barry L.** *Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications.* s.l. : Springer, 2006.

5. *Magnesium Recycling Yesterday, Today, Tomorrow.* **Brown, R.E.** Prattville : s.n.

6. *Magnesium Recycling in the United States in 1998.* **Kramer, D. A.** s.l. : Flow Studies for Recycling Metal Commodities in the United States.

7. **Okamoto, H.** Mg-Ni (Magnesium-Nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 2007, Vol. 28, 3.

8. **Martorano, M.A.** Slides de Aula - Fundição. *PMT2421.*