

INIS-ml-370/13

***III Interamerican Conference  
on Materials Technology***

***III Conferencia Inter-Americana  
en Tecnología de Materiales***

***III Conferência Inter-Americana  
de Tecnologia de Materiais***



*Presented at the*

III Interamerican  
Conference on Materials Technology  
August 14-17, 1972  
Hotel Gloria  
Rio de Janeiro, Brasil

*Organized by*

Southwest Research Institute  
San Antonio, Texas

*General Manager, R. D. Wylie*

*Symposium Coordinator, David L. Black*



Published on behalf of Southwest Research Institute by  
**CENTRO REGIONAL DE AYUDA TECNICA**  
**AGENCIA PARA EL DESARROLLO INTERNACIONAL (A.I.D.)**  
Mexico / Buenos Aires

ORE TREATMENT BY CHLORINATION AT THE  
MATERIALS DEPARTMENT OF IPD

Nelson Novaes de Almeida  
Tárazio Pimentel Campos

Work was done aiming at demonstrating the behavior of several types of Brazilian ores in the presence of chlorine gas, for the obtention of intermediate products, high purity oxides or the production of metals. The process is based on the Oersted reaction, in which the chlorine gas acts on the ores in the presence of a reducing agent, forming the different types of chlorides. The use of this technique permitted the treatment of different types of ores, such as: Titanium, Zirconium, Niobium and Nickel. The several phases of this process are discussed, including the treatment and the purification of the chlorides formed and intermediate products obtained.

TRATAMIENTOS DE MINERALES POR CLORACION EN EL  
DEPARTAMENTO DE MATERIALES DEL IPD

Nelson Novaes de Almeida  
y Tarzio Pimentel Campos

Se llevaron a cabo investigaciones tendiéndose a demostrar el comportamiento de distintos tipos de minerales brasileños frente al cloro gaseoso, objetivándose la obtención de productos intermedios, óxidos de alta pureza, o la producción de metales. El proceso se basa en la reacción de Oersted, en la que el cloro gaseoso actúa sobre los minerales en presencia de un reductor, formándose diversos tipos de cloruros. La adopción de esta técnica posibilitó el tratamiento de diferentes tipos de minerales tales como: titanio, zirconio, niobio, níquel, etc. También son analizadas diversas fases de este proceso, incluyendo el tratamiento y la purificación de los cloruros formados y los productos intermedios obtenidos.

TRATAMENTOS DE MINÉRIOS POR CLORAÇÃO  
NO DEPARTAMENTO DE MATERIAIS DO IPD

Nelson Novaes de Almeida  
Tárzio Pimentel Campos  
Centro Técnico Aeroespacial  
Instituto De Pesquisas e Desenvolvimento  
Departamento de Materiais  
São José dos Campos, S.P.  
Brasil

RESUMO

Pesquisas conduzidas visando-se demonstrar o comportamento de diversos tipos de minérios brasileiros frente ao cloro gasoso, objetivando a obtenção de produtos intermediários, óxidos de alta pureza, ou a produção de metais. O processo baseia-se na reação de Oersted, em que o cloro gasoso atua sobre os minérios em presença de redutor, dando formação aos diversos tipos de cloretos. A adoção desta técnica possibilitou o tratamento de diferentes tipos de minérios como: Titânio, Zircônio, Nióbio e Níquel, etc; são analisados ainda as diversas fases desse processo.

INTRODUÇÃO

Entre os processos químicos empregados para abertura de minérios oxidados, de metais refratários, são três os mais conhecidos: digestão com ácido sulfúrico, fusão alcalina e ataque com cloro. Todos os três apresentam vantagens e desvantagens e, na escolha de um deles, deve-se considerar também as condições nacionais.

O processo de digestão do minério com ácido sulfúrico apresenta o inconveniente de um elevado consumo de ácido além do fato bastante conhecido que o sulfúrico, no Brasil, é produzido com enxofre, em sua maior parte, importado.

Por outro lado, o processo de fusão alcalina que exige soda sólida, igualmente torna-se desinteressante em virtude desta não ser produzida em quantidades significativas no País, de forma que também haveria necessidade de importação; a soda cáustica produzida no Brasil apresenta um preço elevado e uma das razões é o cloro, que sendo um subproduto, não possui ainda um mercado estável. Nos últimos anos é que o consumo de cloro tem aumentado por exigência da implantação de indústrias de plásticos.

Não temos a menor dúvida de que a partir do instante em que houver um mercado estável de cloro no País, os investimentos para implantação de indústrias de soda cáustica aumentarão consideravelmente.

Sob o ponto de vista econômico, o processo de cloração torna-se portanto viável e as dificuldades do ponto de vista operacional, acarretadas pelo cloro, são

perfeitamente contornáveis, não se justificando portanto o abandono dessa técnica na abertura de minérios oxidados.

O Departamento de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento, dentro de sua Doutrina de Trabalho, vem se empenhando em estudos e pesquisas, visando o aproveitamento dos recursos naturais brasileiros, os quais praticamente jazem ainda inexplorados, aguardando a obtenção de tecnologias especiais, pelo fato de possuírem características próprias. Como uma das fontes de ataque, optou-se pela utilização do cloro gasoso, uma vez que as técnicas de cloração usadas em metalurgia extrativa, tem sido um fator marcante no desenvolvimento de processos metalúrgicos, principalmente na produção dos chamados metais refratários, tais como Zircônio, Hafnio e Titânio, etc (1). As reações de cloração são usadas na abertura de minérios, dando formação aos respectivos cloretos, os quais constituem matéria prima intermediária dos processos de obtenção do metal.

A vantagem principal da interpolação de uma etapa de cloretos no processo de extração do metal, deve-se ao fato de que os agentes de cloração apresentam alta reatividade possibilitando reações a temperaturas muito mais baixa do que aquelas empregadas nas técnicas usuais de fusão. Por outro lado a alta pressão de vapor apresentada pelos cloretos metálicos, e sua grande solubilidade em água, permitem melhor separação da ganga residual.

HISTÓRICO

Por volta de 1963 o Departamento de Materiais deu início ao seu programa de cloração, com o tratamento de um concentrado de Nióbio, visando a obtenção de um óxido de alta pureza. Este concentrado apresentando 57% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, era misturado com coque de petróleo, sinterizado e clorado a 800°C. Os cloretos obtidos eram em seguida separados em condensadores e hidrolizados, dando origem aos óxidos dos respectivos metais. Desta forma conseguiu-se obter um óxido de Nióbio contendo 97% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O material usado nos ensaios apresentava a seguinte composição:

COMPONENTE	%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57,80
FeO	2,40
BaO	15,10
TiO <sub>2</sub>	4,31
ThO <sub>2</sub>	1,97
CeO <sub>2</sub>	3,01
SiO <sub>2</sub>	6,25
SO <sub>3</sub>	0,408
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,204
H <sub>2</sub> O	5,47
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20
ZrO <sub>2</sub>	0,22

Fig. 1 - Composição química do concentrado de Nióbio

Ainda dentro do programa de cloração, o Departamento de Materiais fixou interesse no aproveitamento dos minérios de níquel existentes no Brasil, procurando estudar um processo de obtenção do metal, sem contudo deixar de levar em consideração as condições brasileiras.

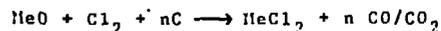
A extração de níquel elementar dos minérios oxidados de baixo teor, os quais não são susceptíveis de serem concentrados por processos físicos conhecidos, é feita por algumas empresas em outros Países, empregando processos hidro e pirometalúrgicos.

Os estudos realizados para extração de níquel de minérios silicatados, envolveram uma fase de redução por meio de carvão com o objetivo de reduzir seletivamente o níquel a níquel metálico seguido de cloração, para transformar o níquel a cloreto de níquel e, finalmente, sua lixiviação com água. Os resultados obtidos em laboratório apresentaram rendimento de extração superiores a 80%, o que pode ser considerado satisfatório para processos de cloração, tratando tais tipos de minério.

#### CLORAÇÃO DE MINÉRIOS DE TITÂNIO

**Fundamentos do Processo** - A produção de Titânio metálico é um exemplo bastante marcante da necessidade da interposição de uma fase de cloratos no desenvolvimento do processo metalúrgico. A redução de minérios de titânio (1), é tecnicamente impossível em virtude da alta temperatura envolvida, enquanto que a utilização do cloro em presença de carbono, de compostos oxidados a temperaturas mais baixas, da ordem de 400°C.

A obtenção do TiCl<sub>4</sub> a partir da cloração de minérios de Titânio, fundamenta-se na reação clássica de Oerstedt, representada pela equação:



em que a proporção entre CO e CO<sub>2</sub> é função da temperatura de cloração.

Nos trabalhos efetuados no Departamento de Materiais, foram estudados os comportamentos da Ilmenita, do Rutilo e do Anatásio frente ao cloro gasoso. Destes minérios, a Ilmenita foi quem apresentou maior complexidade em seu tratamento, em virtude da elevada quantidade de óxido de ferro presente. A composição química dos materiais ensaiados foi a seguinte:

ILMENITA		ANATÁSIO	
COMPONENTES	%	COMPONENTES	%
TiO <sub>2</sub>	56,00	TiO <sub>2</sub>	86,74
FeO	36,00	FeO	4,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,82
MnO <sub>2</sub>	0,80	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,22
SiO <sub>2</sub>	0,20	P.F.	3,60
P.F.	2,00		

RUTILO	
COMPONENTES	%
TiO <sub>2</sub>	95,00
FeO	2,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,64
P.F.	1,24

Fig. 2 - Composição química dos minérios de Titânio

Analisando os diagramas de Ellingham, apresentados na figura 3,

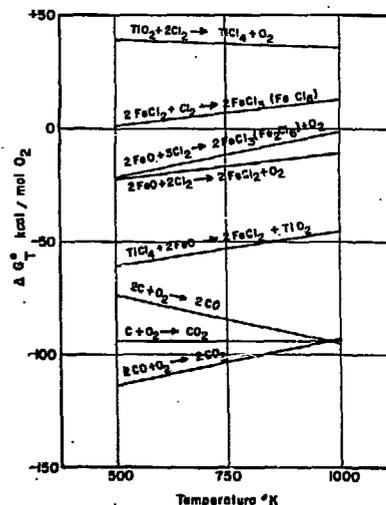
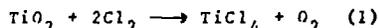


Fig. 3 - Diagramas da energia livre das reações de cloração em ausência de redutor

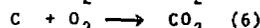
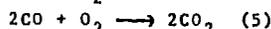
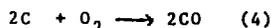
vemos que é impraticável a cloração direta do  $TiO_2$  na ausência de redutor, segundo a reação:



em virtude do elevado valor positivo da respectiva energia livre. Já para a cloração do óxido de ferro, a situação é bem mais favorável, segundo as reações:



O oxigênio formado nas reações (1), (2) e (3) pode ser removido por uma das reações abaixo:



as quais apresentam elevados valores negativos de energia livre.

As reações resultantes da soma de (1) e (2) com (4), (5) e (6), ou seja, exemplificando para (1):



apresenta agora energias livres resultantes na zona negativa, como pode ser visto na figura 4.

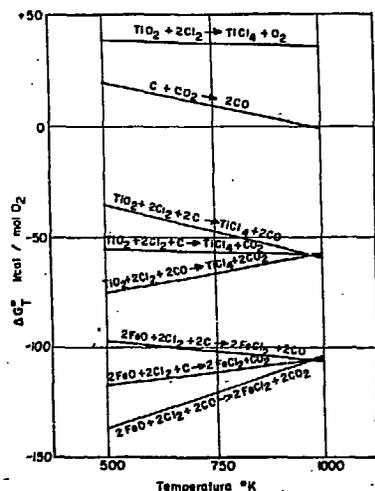
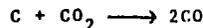


Fig. 4 - Diagramas de energia livre das reações de cloração em presença de redutor

Para a formação de  $FeCl_3$  também se aplica o que foi dito acima. Entretanto, em condições de equilíbrio e nas temperaturas por nós utilizadas, só deverá se formar o  $FeCl_2$ , o que também constatamos na prática. O cruzamento dos diagramas das

reações (4), (5) e (6), assim como das reações de cloração em presença de C, CO e  $CO_2$ , na temperatura de aproximadamente  $9700^{\circ}K$ , corresponde à temperatura em que a conhecida reação de Boudouard,



apresenta valor nulo de energia livre e, portanto, um valor unitário da constante de equilíbrio,

$$K_p = \frac{P^2 CO}{P CO_2}$$

Nessa temperatura, portanto, as reações (7), (8) e (9) são competitivas entre si, da mesma forma que as de formação de  $FeCl_2$ . Interessante é observar os correspondentes valores do calor de reação,  $\Delta H_T^0$ , apresentados na figura 5.

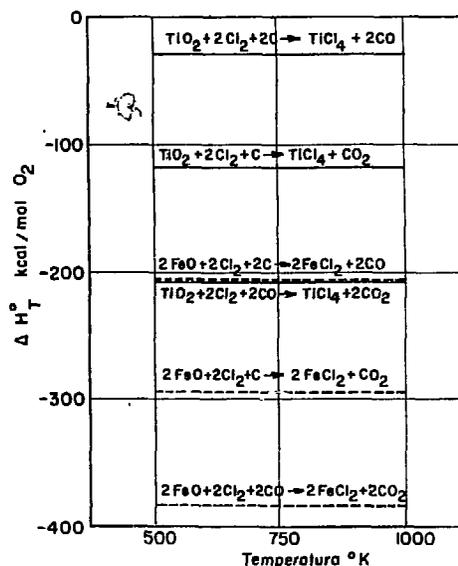


Fig. 5 - Diagramas de calor de reação das reações de cloração

**Procedimento** - Os ensaios de cloração foram efetuados sobre briquetes dos diferentes minérios, contendo carvão de madeira como redutor e açúcar como aglutinante. Antes do início da cloração, estes briquetes eram aquecidos a  $800^{\circ}C$  em atmosfera protegida, de modo que se pudesse eliminar os componentes voláteis, além de adquirir a necessária resistência mecânica. O tempo de cloração era calculado de tal modo que, a uma vazão constante de cloro, se consumisse aproximadamente 50% da carga de briquetes. Após uma série sucessiva de quatro experiências, o material era retirado do forno clorador e separados os briquetes não consumidos do resíduo de cloração. Em seguida era feita as análises químicas necessárias de modo que se pudesse efetuar o balanço material e o cálculo dos rendimentos.

Aparelhagem Utilizada - A figura 6, é uma fotografia de conjunto da instalação experimental usada nos ensaios de cloração. Essencialmente consta de um forno clorador, um condensador para cloreto férrico, sistema de condensação de tetracloreto de titânio e sistema de abatimento de gases residuais.

O forno clorador é constituído de um tubo de quartzo, tendo as extremidades fechadas por flange de níquel, os quais são apertados de encontro às extremidades do tubo por meio de tirantes, fixados nas pontas de duas estrelas. Esse tubo fica encaixado no centro de um forno tubular, aquecido por resistências elétricas controladas por variador de tensão.

O condensador para cloreto férrico é constituído de um tubo de aço inoxidável AISI 316, onde, por controle adequado de temperatura, são condensados os cloretos de ferro, nióbio e zircônio. A ligação entre forno clorador e condensador de cloreto férrico é feita por meio de tubo horizontal também em aço inoxidável. Estes tubos são aquecidos por resistências elétricas nêles enroladas, sendo as temperaturas controladas por pirômetros.

O sistema de condensação de tetracloreto de titânio é formado por condensadores de vidro de laboratório e balões de fundo redondo funcionando como recebedores. Os finos de cloreto férrico arrastados pelos gases e outros cloretos sólidos à temperatura ambiente, são retidos nos balões recebedores de tetracloreto de titânio, e dêste separados por decantação.

O sistema de abatimento de gases residuais é constituído por um conjunto de frascos lavadores, onde os gases efluentes são purificados em solução de soda cáustica, antes de serem lançados à atmosfera.

No final da instalação, existe uma bomba de vácuo, destinada a compensar as perdas de carga no sistema, de modo que o forno clorador opere à pressão atmosférica.

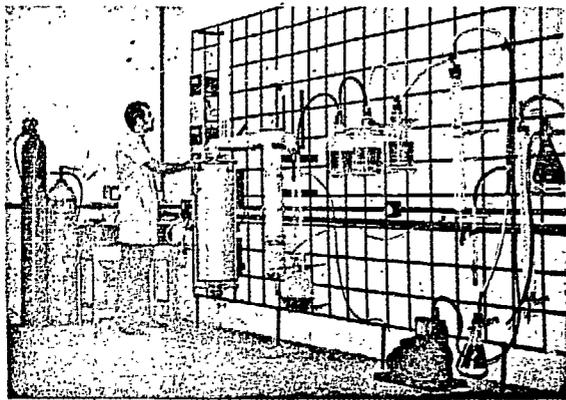


Fig. 6 - Fotografia de conjunto da instalação experimental de cloração.

## RESULTADOS OBTIDOS

Segundo o procedimento adotado, a apresentado anteriormente, foram feitas cerca de 60 experiências de cloração para cada tipo de minério de titânio estudado. Com relação à Ilmenita, o seu comportamento foi um pouco diferente dos demais, em virtude do elevado teor de ferro presente. Foram necessários cuidados especiais no sistema de condensadores, devido a formação dos cloretos ferroso e férrico, o mesmo não acontecendo com relação ao Rutilo e ao Anatásio, em virtude do baixo teor de ferro nêles presente.

Os rendimentos globais no processo de cloração foram em média de 96% no que tange à extração de Titânio, e de 98% em média no que diz respeito ao aproveitamento do cloro empregado nos ensaios.

## CLORAÇÃO DE MINÉRIOS DE ZIRCÔNIO

Fundamentos do Processo - O Zircônio é um elemento metálico do grupo IV-B na tabela periódica e, pertence à família dos metais refratários, juntamente com Titânio, Háfnio, Tório, Nióbio, Tântalo, e Tungstênio, todos apresentando propriedades em comum. Trata-se de um metal imprevisível no setor nuclear, sendo ainda as suas ligas de grande valia para a indústria química pela notável resistência a corrosão.

A ocorrência de minério de Zircônio no Brasil foi revelada no século passado nas areias monazíticas, sob a forma de Zirconita e no início do século foi anunciada a existência de um minério misto, o chamado Caldasito, no planalto de Poços de Caldas.

A Zirconita que é um silicato, contém geralmente 65% de óxido de zircônio, enquanto o Caldasito que é um minério uranífero é constituído de 75% de silicato de zircônio e, aproximadamente, 25% de óxido de zircônio. No Brasil ainda são desconhecidas reservas de badeleíta.

Uma composição típica aproximada do Caldasito pode ser observada na figura 7.

COMPONENTE	%
ZrO <sub>2</sub>	16
ZrSiO <sub>4</sub>	68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
TiO <sub>2</sub>	0,7
HfO <sub>2</sub>	0,5
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,3
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
TnO <sub>2</sub>	0,2

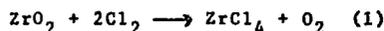
Fig. 7 - Composição química do Caldasito

O processo de cloração para abertura de minérios de Zircônio pode ser conduzido por dois caminhos diferentes, onde um deles consiste na produção prévia de carboneto de zircônio por aquecimento direto do minério, misturado com carvão, em forno a arco, em temperaturas da ordem de 1500°C quando então consegue-se eliminar a sílica que se volatiliza; o material obtido é clorado em temperaturas entre 400 e 500°C.

O outro caminho consiste na preparação, inicialmente, de briquetes de uma mistura minério, carvão e um aglutinante; os briquetes são tratados termicamente para adquirirem resistência mecânica e posteriormente clorados a aproximadamente, 800°C.

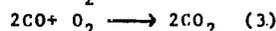
O processo do carboneto apresenta diversas vantagens quando comparado ao processo de cloração, todavia não é recomendado segundo May, Henderson e Tews (2) para minérios uraníferos em virtude do aparecimento de um nível exagerado de contaminação do ambiente por partículas radioativas quando se processa o aquecimento da mistura minério-carvão em forno a arco, em temperaturas acima de 1000°C.

Podemos verificar pelo diagrama de Ellingham, figura 8, a impraticabilidade da cloração direta do  $ZrO_2$ , segundo a reação:



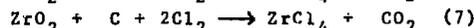
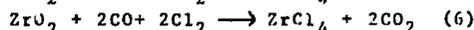
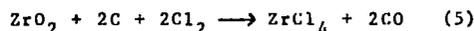
em virtude do elevado valor positivo da respectiva energia livre.

O oxigênio formado na reação (1), todavia, pode ser removido por uma das reações abaixo:

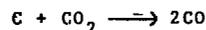


que apresentam elevados valores negativos de energia livre.

As reações resultantes da soma de (1) com (2), (3) ou (4), respectivamente:



passam a apresentar energias livres resultantes na faixa negativa. O cruzamento dos diagramas das reações (2), (3) e (4), assim como das reações (5), (6) e (7) na temperatura de aproximadamente 970°K, corresponde a temperatura em que a reação de Boudouard:



apresenta um valor nulo de energia livre e, conseqüentemente, um valor unitário da constante de equilíbrio:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

Nessa temperatura as reações (5), (6) e (7) são competitivas.

Na figura 9 pode ser observado os correspondentes valores do calor de reação,  $\Delta H_T$ .

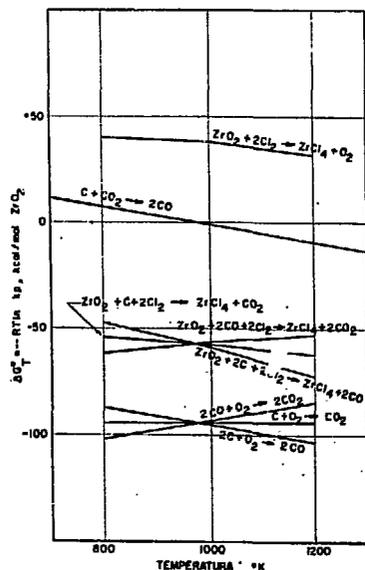


Fig. 8 - Diagramas de energia livre das reações de cloração em presença do redutor

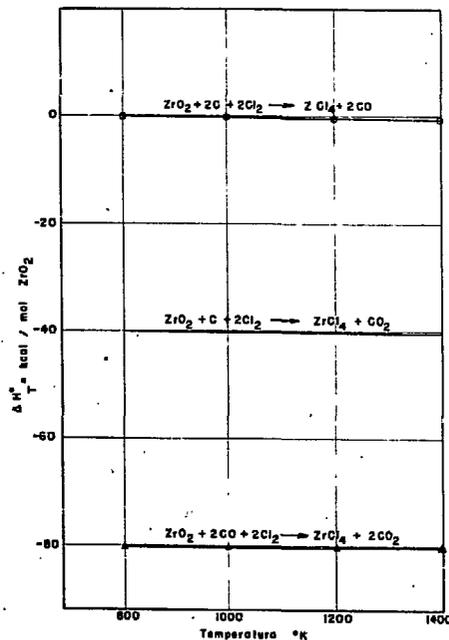


Fig. 9 - Diagramas de calor de reação das reações de cloração

Os outros óxidos contidos no minério, também são clorados, sendo voláteis os respectivos cloretos na temperatura de operação, exceção feita aos de Manganês e Ítrio.

Os vapores de  $\text{FeCl}_3$  são removidos por absorção numa coluna de sal, segundo Horrigan(3), que por complexamento do mesmo em mistura fundida de  $\text{KCl}$  e  $\text{NaCl}$  conseguiu purificar  $\text{ZrCl}_4$ . May, Henderson e Tews(2) utilizaram uma coluna de  $\text{NaCl}$  para remover o ferro e o urânio dos vapores produzidos na cloração de minério de zircônio uranífero; o  $\text{FeCl}_3$  forma eutético não volátil de baixo ponto de fusão. Uma parte do  $\text{ZrCl}_4$ , que passa pela coluna de sal, é também retida sob a forma de eutético, dependendo a sua composição da temperatura de operação da coluna, conforme pode ser observado na figura 10, onde apresentamos o diagrama binário  $\text{NaCl-ZrCl}_4$  segundo Horrigan;

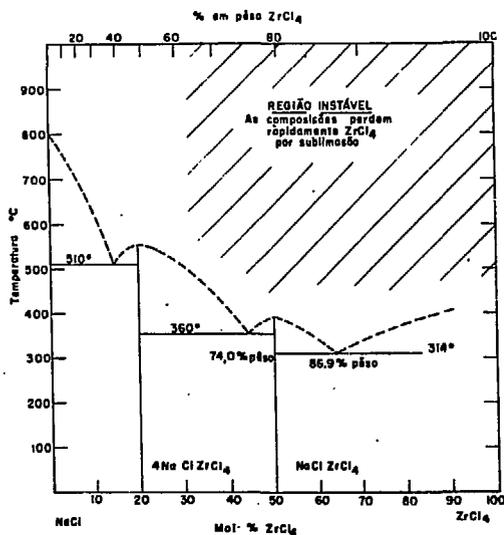


Fig. 10 - Diagrama binário  $\text{NaCl-ZrCl}_4$

A superfície do sal da coluna é continuamente lavada pelos vapores oriundos do forno clorador, propiciando a formação dos eutéticos, que escorrem e são recolhidos na base da coluna.

Os cloretos voláteis que não ficam retidos na coluna, são recolhidos em condensadores de paredes aquecidas afim de se obter um material não contaminado por  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{SiCl}_4$ .

Tanto o eutético como o material do condensador podem ser tratados quimicamente com a finalidade de separação do  $\text{ZrCl}_4$  das impurezas; o  $\text{ZrCl}_4$  reage com a água para formar o cloreto de zirconila que pode ser cristalizado a frio de uma solução 8M de  $\text{HCl}$  pela adição de acetona, ou então, precipitado a quente, pela adição de ácido sulfúrico, em proporções es

tequiométricas, na forma de sulfato básico de zircônio.

O cloreto de zirconila e o sulfato básico de zircônio, por calcinação a  $1000^\circ\text{C}$ , se transformam em óxido de zircônio.

**Procedimento (4)** - Os briquetes foram preparados a partir de uma mistura constituída de 75 partes de minério a 200 mesh, 25 partes de um tipo de carbon black, 10 partes de açúcar e 10 partes de água, sendo essa mistura briquetada. A razão do uso do carbon black é que no forno clorador da usina-piloto que estamos montando, o aquecimento da carga será conseguido pela resistência a passagem de corrente elétrica dos briquetes em contato entre si e com eletrodos de grafite adequadamente dispostos no forno. O açúcar funciona como aglomerante e a água permite uma melhor compactação do pó, o qual quando seco apresenta um peso específico aparente de apenas  $0,5 \text{ g/cm}^3$ .

Após a operação de briquetamento, os briquetes foram secados em estufa a  $100^\circ\text{C}$  e tratados termicamente, em atmosfera inerte, a  $400^\circ\text{C}$ , afim de adquirirem resistência mecânica. Em seguida foram postos em um forno vertical de 60 mm de diâmetro interno constituindo assim um leito de briquetes de 400 mm de altura e a coluna de sal, carregada com cloreto de sódio fundido e britado.

Todos os aquecimentos, elétricos, e, controlados por variadores de tensão; durante o aquecimento, - forno clorador a  $800^\circ\text{C}$ , coluna de sal a  $500^\circ\text{C}$  e o condensador a  $180^\circ\text{C}$ , foi passado nitrogênio na instalação com a finalidade de eliminar todo o oxigênio em seu interior; ao serem atingidas as temperaturas de operação, foi iniciada a passagem de cloro gasoso e seco, numa vazão de 10 g por minuto, controlado por rotômetro.

A instalação operou em bateladas de 1 kg de briquetes e o controle analítico foi realizado por espectrografia de Raios-X.

Na figura 11 pode ser observado a ma fotografia da instalação utilizada.

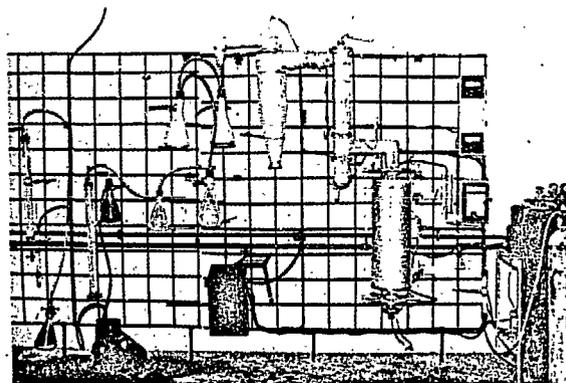


Fig. 11 - Fotografia da instalação de cloração de minério de zircônio

## RESULTADOS OBTIDOS

As experiências realizadas mostraram que o zircônio bem como todos os demais elementos contidos no minério, saem do forno como cloretos voláteis, exceção feita ao manganês e ítrio; análises procedidas no resíduo da cloração mostraram apenas traços de zircônio, silício, ferro, alumínio, titânio e urânio.

A coluna de sal reteve aproximadamente 94% do  $\text{FeCl}_3$ , 96% do  $\text{AlCl}_3$  e 95% do  $\text{UCl}_5$  produzidos.

Como era de se esperar a produção do forno e o aproveitamento do cloro aumentaram à medida que se elevou a temperatura de cloração. O uso de temperaturas mais elevadas, no entanto, tendem a acentuar não só os problemas de corrosão, mas igualmente o problema do aquecimento da carga, porquanto tenderá a prevalecer a formação de CO na reação de cloração e, em consequência, valores mais baixos do calor de reação, como se pode concluir da interpretação dos gráficos das figuras 8 e 9, havendo necessidade portanto de um maior suprimento de calor ao sistema.

Os eutéticos obtidos encerram aproximadamente 2% de  $\text{UCl}_5$  e o produto condensado cerca de 95% de  $\text{ZrCl}_4$ .

## CONCLUSÕES

Analisando os trabalhos desenvolvidos julgamos ser bastante viável e oportuno para o País, as técnicas de cloração objetivando a abertura de minérios oxidados de metais refratários. Nessa abertura pelo cloro, ficam definidas convenientes separações dos componentes dos minérios, que se agrupam seletivamente e de forma a permitir a hidrometalurgia mais adequada a cada grupo.

Assim é que para o caso do zircônio, por exemplo, teremos necessariamente que partir para a produção de  $\text{ZrCl}_4$  por cloração de  $\text{ZrO}_2$  puro. Essa cloração será realizada em instalação praticamente semelhante a do tratamento do minério. Em se tratando de titânio metálico, também há necessidade de produção do  $\text{TiCl}_4$  o qual somente pode ser obtido por cloração do minério.

Estudos realizados com respeito a economia do processo de cloração, permitem considerá-lo como rentável, ressaltando-se, contudo, determinadas injunções de mercado, até certo ponto influentes, e alguns problemas na área de engenharia de materiais.

## BIBLIOGRAFIA

1. Hohn, H., Jangg, G., Putz, L., e Schmiedé, E., "Investigations on the Chlorination of Non-ferrous Metal Ores", International Mineral Dressing Congress, Stockholm, 1957.
2. May, S.L., Henderson, O.W., Tew, J.L., "Extraction of Zirconium from Nigerian High - Hafnium Concentrate", U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation nº 5747, 1961.
3. Horrigan, R.V., "Preparation of High Purity  $\text{ZrCl}_4$  from Alkali Chlorination", Journal of Metal, Vol. 7, 1935.
4. Campos, T.P., Lakschevitz, A., Radino, L.H., "Extração de Zircônio do Calcão por Processo de Cloração", Ministério da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, IPD-PNR, Vol. 13, nº 7, 1970.