

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO POR
CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO**

EMÍLIA SATOSHI MIYAMARU SEO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear".**

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

**São Paulo
1983**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO POR
CLORAÇÃO DO ÓXIDO

Emília Satoshi Miyamaru Seo

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO

1983



Ao

Makoto

meus pais e irmãos

INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
1980

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial, ao Dr. SURINDER PALL SODD, pela ajuda científica e orientação recebida,

Ao Dr. ALCÍDIO ABRÃO, Chefe do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP, pelo interesse demonstrado e pela valiosa colaboração na conclusão deste trabalho,

Ao Eng^o DURVALDO GONÇALVES, Superintendente do IPEN-CNEN/SP, pela oportunidade concedida para realizar este trabalho,

À Dra. LUDMILA FEDERGRUM, Chefe do Laboratório Analítico do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP, pela prestimosa colaboração,

À Equipe do Departamento de Metalurgia Nuclear pela prensagem das pastilhas e pelas medidas da área superficial e do diâmetro médio das partículas de óxido de zircônio,

A todos os colegas da Divisão de Outros Materiais de Interesse Nuclear (MQI) do Departamento de Engenharia Química, por todo apoio recebido em todas as circunstâncias,

A todos aqueles que me ajudaram e incentivaram na execução deste trabalho,

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo apoio financeiro para o projeto e a bolsa de estudo.

SUMÁRIO

	página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
OBJETIVO	iii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
II.1. HISTÓRICO DO ELEMENTO ZIRCÔNIO	4
II.2. COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO	7
II.3. ESTUDO DAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO	12
II.3.1. CLORAÇÃO DIRETA DO METAL	12
II.3.2. CLORAÇÃO DOS ÓXIDOS	13
II.3.3. AGENTES REDUTORES E CLORADORES	13
II.3.4. MECANISMO DA CLORAÇÃO DOS ÓXIDOS NA PRESENÇA DE CARBONO	15
II.4. MÉTODOS PARA PREPARAÇÃO DO TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO	17
II.4.1. CLORAÇÃO DO CARBETO OU NITRETO DE ZIRCÔNIO	17
II.4.2. CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO PURO NA PRESENÇA DE CARBONO	19

II.4.3. CLORAÇÃO DE ZIRCÃO OU BADDELEYITA NA PRESENÇA DE CARBONO	21
II.5. ESTUDO TERMODINÂMICO DAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO	24
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	31
III.1. MATERIAIS E APARELHAGENS	31
III.1.1. REATOR DE QUARTZO	31
III.1.2. NAVÍCULA	34
III.1.3. PRENSA HIDRÁULICA MANUAL	34
III.1.4. FORNO ELÉTRICO	36
III.1.5. CONTROLADOR DE TEMPERATURA	36
III.1.6. MULTÍMETRO DIGITAL	36
III.2. MONTAGEM DOS SISTEMAS DE CLORAÇÃO	37
III.2.1. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRACLO RETO DE CARBONO	37
III.2.2. ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NA PRESENÇA DE CARBONO	40
III.3. REAGENTES	45
III.3.1. ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	45
III.3.2. GRAFITA	46
III.3.3. MELAÇO	46
III.3.4. GASES CLORO E NITROGÊNIO	47

	página
III.3.5. OUTROS REAGENTES	47
III.4. PROCEDIMENTOS	47
III.4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CLORA ÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRA CLORETO DE CARBONO	47
III.4.2. CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NA PRE SENÇA DE CARBONO	49
III.4.2.1. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS	50
III.4.2.2. CALCINAÇÃO DAS PASTILHAS NA PRESENÇA DO NITROGÊNIO	51
III.4.2.3. CLORAÇÃO DA PASTILHA CALCINADA	52
III.5. DETERMINAÇÃO DA MASSA DE ZrO_2 RESIDUAL APÓS A CLORAÇÃO, NA PRESENÇA DE CARBO NO (GRAFITA)	53
III.6. DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE CLORAÇÃO	53
III.6.1. CÁLCULO DAS MASSAS DE ZrO_2 REAGIDA E NÃO REAGIDA, SEGUNDO A ESTEQUIOME TRIA DE REAÇÃO	55
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 56
IV.1. OBTENÇÃO DO TETRA-CLORETO DE ZIRCÔNIO	56
IV.1.1. CLORAÇÃO DO ZrO_2 UTILIZANDO CCl_4	56

IV.1.1.1.	EFEITO DA VARIAÇÃO DA VAZÃO DO VAPOR TETRACLORETO DE CARBONO NA CLORAÇÃO DO ZrO_2	57
IV.1.1.2.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 COM CCl_4	60
IV.1.1.3.	ESTUDO DA CLORAÇÃO DO ZrO_2 COM CCl_4 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO	60
IV.1.1.4.	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4	64
IV.1.1.5.	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DE CCl_4 NA VELOCIDADE DE CLORAÇÃO	69
IV.1.2.	CLORAÇÃO DO ZrO_2 - CARBONO COM GÁS CLORO	74
IV.1.2.1.	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA PASTILHA E DA ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE CLORAÇÃO	74
IV.1.2.2.	ESTUDO DA CLORAÇÃO DA PASTILHA DE ZrO_2 - GRAFITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO	75
IV.1.2.3.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VELOCIDADE DE CLORAÇÃO DO ZrO_2 - GRAFITA	82
IV.1.2.4.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO GÁS CLORO NA VELOCIDADE DE REAÇÃO	84
IV.1.2.5.	INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO NA VELOCIDADE DE CLORAÇÃO	88

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	96
APÊNDICE I	
DADOS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NO CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DAS REAÇÕES DE CLOR RAÇÃO DE ZrO_2	99
APÊNDICE II	
LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS USADOS NESTE TRABALHO	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
TABELAS	
II.1. VALORES DE ΔG_T PARA A CLORAÇÃO DO ZrO_2	28
III.1. PREPARAÇÃO DE PASTILHAS DE ZrO_2 COM GRAFITA	50
IV.1. RENDIMENTO DA CLORAÇÃO DO ZrO_2 EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA VAZÃO DE CCl_4 VAPOR	58
IV.2. RENDIMENTO DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	61
IV.3. RESULTADOS OBTIDOS NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 , EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORA	

	ÇÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS	65
IV.4.	RESULTADOS OBTIDOS NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 , EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES DO VAPOR	71
IV.5.	DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE CLORAÇÃO	76
IV.6.	RESULTADOS OBTIDOS NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 -GRA FITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA DI FERENTES TEMPERATURAS	80
IV.7.	RESULTADOS DA CLORAÇÃO DO ZrO_2 -GRAFITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO PARA DIFEREN TES FRAÇÕES MOLARES DO GÁS CLORO	85
IV.8.	RESULTADOS DA CLORAÇÃO DO ZrO_2 COM CLORO GASOSO A $700^\circ C$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REA ÇÃO PARA DIFERENTES TEORES DE CARBONO	90
IV.9.	RESULTADOS DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CLORO GASOSO A $800^\circ C$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REA ÇÃO PARA DIFERENTES TEORES DE CARBONO	91

FIGURAS

II.1.	VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA T, PARA AS REAÇÕES DE CLORAÇÃO DO ZrO_2	30
III.1.	ESQUEMA DO REATOR DE QUARTZO	32

III.1.a.	FOTOGRAFIA DOS COMPONENTES DO REATOR DE QUARTZO	33
IV.2.	NAVÍCULA	35
III.3.	ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRACLORETO DE CARBONO	38
III.3.a.	FOTOGRAFIA DA MONTAGEM DO SISTEMA DE CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRACLORETO DE CARBONO	39
III.3.b.	SISTEMA PARA GERAÇÃO DO CCl_4 VAPOR USADO NA CLORAÇÃO DE ZrO_2	41
III.4.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA CLORAÇÃO DA MISTURA ÓXIDO DE ZIRCÔNIO-CARBONO COM CLORO	42
III.4.a.	FOTOGRAFIA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DA CLORAÇÃO DA MISTURA ZrO_2 -CARBONO COM GÁS CLORO	43
III.4.b.	SISTEMA PARA GÁS CLORO	44
IV.1.	RENDIMENTO DA CLORAÇÃO DO ZrO_2 EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA VAZÃO DE CCl_4 VAPOR	59
IV.2.	RENDIMENTO DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	62
IV.3.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 COM CCl_4 PARA DIFERENTES TEMPERA TURAS	66
IV.4.	GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DETERMINAÇÃO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE	68

IV.5.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES DO VAPOR	72
IV.6.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CCl_4 NA VE LOCIDADE DE REAÇÃO DE CLORAÇÃO DO ZrO_2	73
IV.7.	VARIAÇÃO DA MASSA DE ZrO_2 NÃO REAGIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO	78
IV.8.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 -GRAFITA, PARA DIFERENTES TEMPERA TURAS	81
IV.9.	GRÁFICO DE ARRHENIUS: $\log K$ EM FUNÇÃO DE $\frac{1}{T}$	83
IV.10.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 -GRAFITA, PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES DO GÁS CLORO	86
IV.11.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO GÁS CLORO NA VELOCIDADE DE REAÇÃO	87
IV.12.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 a $700^\circ C$ PARA DIFERENTES TEORES DE CARBONO	92
IV.13.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA CLORAÇÃO DO ZrO_2 a $800^\circ C$ PARA DIFERENTES TEORES DE CARBONO	93
IV.14.	INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO NA VELOCIDA DE DE CLORAÇÃO	94

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO POR
CLORAÇÃO DO ÓXIDO

Emília Satoshi Miyamaru Seo

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, os estudos realizados para a obtenção de tetracloreto de zircônio, por meio da cloração do óxido de zircônio puro usando tetracloreto de carbono e por cloração de pastilhas de misturas óxido de zircônio com carbono.

Para o desenvolvimento deste trabalho usou-se óxido de zircônio apresentando diâmetro médio de $5,8\mu$ e área superficial de $4,66 \text{ m}^2/\text{g}$ e estudaram-se os vários fatores que influem na cloração.

Com o uso de tetracloreto de carbono verificou-se que o rendimento da cloração aumenta com a elevação da temperatura no intervalo de 450 a 750°C . A vazão do tetracloreto de carbono vapor escolhida foi de $1,50\text{L}/\text{min}$.

Para a cloração da mistura óxido de zircônio-carbono, o estudo foi realizado em temperaturas mais elevadas, de 700 a 850°C , e a vazão do gás cloro foi de $0,50\text{L}/\text{min}$.

1930/11

Tanto para óxido de zircônio puro como para a mistura óxido de zircônio-carbono foi estudada a cloração em função do tempo de reação para diferentes temperaturas e foram determinadas as constantes de velocidade de cloração, as energias de ativação, a ordem de reação em relação à concentração dos gases (CCl_4 e Cl_2) e ao teor de carbono na pastilha.

STUDY OF THE PRODUCTION OF ZIRCONIUM TETRACHLORIDE
BY CHLORINATION OF ITS OXIDE

Emilia Satoshi Miyamaru Seo

ABSTRACT

This work describes the studies carried out on the production of zirconium tetrachloride by chlorination of pure zirconium oxide with (a) carbon tetrachloride and (b) chlorine in the presence of carbon.

Zirconium oxide with an average diameter of 5.8μ and a surface area of $4.66\text{ m}^2/\text{g}$ has been used in this research work and several factors affecting chlorination have been examined.

In the process of chlorination with carbon tetrachloride it has been determined that chlorination efficiency increases with the rise in temperature at intervals between 450 and 750°C . The flow of the carbon tetrachloride vapour was $1.50\text{L}/\text{min}$.

For the zirconium oxide chlorination in the presence of carbon, the study has been carried out at higher temperatures of 700 to 850°C and the flowrate of the chlorine gas used in the process was $0.50\text{L}/\text{min}$.

Pure zirconium oxide chlorination as well as zirconium oxide-carbon mixture chlorination have been studied in connection with the time of reaction at different temperatures and the apparent rate constant, the activation energies, the order of reaction in relation to the concentration of the gases (CCl_4 and Cl_2) and the content of carbon in the pellet have all been determined.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de cloração do óxido de zircônio puro e de sua mistura com carbono, usando-se CCl_4 e Cl_2 como agentes de cloração. Procurar-se-á fazer a comparação dos resultados para todas as variáveis na obtenção do tetracloreto de zircônio anidro.

Faz parte ainda do objetivo o dimensionamento e a construção do equipamento de cloração, em escala laboratorial.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os processos para obtenção de zircônio e de seus compostos têm sido amplamente explorados, mas continuam sendo objeto de grande interesse devido às dificuldades para a produção de zircônio puro dada a grande semelhança de comportamento com o háfnio, bem como devido às suas aplicações cujo interesse está em crescente desenvolvimento.

A maior aplicação do zircônio e de suas ligas está na tecnologia nuclear onde são usados como material de revestimento e como suporte de elementos combustíveis, tubos de pressão e suportes do núcleo do reator.

Outra aplicação do zircônio está na indústria química, nos trocadores de calor e nos reatores químicos.

A aplicação do óxido de zircônio é também importante nas manufaturas de materiais cerâmicos e refratários.

Uma revisão bastante detalhada sobre as principais aplicações de zircônio e de seus compostos é apresentada

nos trabalhos de IHA⁽¹⁴⁾ e de OKADA⁽²⁶⁾.

Na tecnologia nuclear, por ser exigido zircônio em grau de pureza sempre maior, em vista dos fins a que se destina, os métodos para purificação desse elemento foram se aprimorando no sentido de obtenção do metal de elevada pureza, com a eliminação dos elementos de elevada seção de choque para absorção de nêutrons. Inclui-se aí o háfnio, ($\sigma_a = 103b$)⁽¹⁷⁾, cujo teor no zircônio não deve ultrapassar 100ppm⁽²⁾.

Resolveu-se estudar neste trabalho a primeira fase do processo para produção do zircônio, que é a cloração de óxido para obtenção do tetracloreto de zircônio.

Esse estudo consistiu em desenvolver o processo de cloração de óxido de zircônio puro e de sua mistura com carbono, usando como agentes de cloração, o tetracloreto de carbono e cloro.

Vários trabalhos são apresentados para a cloração do óxido de zircônio bem como de seus minérios. O'REILLY e colaboradores⁽²⁵⁾ estudaram a cloração do óxido de zircônio na presença de carbono com cloro, em função de vários parâmetros, tais como temperatura, tempo de cloração e vazão do gás cloro. LANDSBERG e colaboradores⁽¹⁶⁾ também estudaram a cloração de óxido de zircônio na presença de carbono e de monóxido de carbono e concluíram que com o monóxido de carbono pode-se operar em temperaturas mais baixas do que com o carbono. Mais recentemente BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾ verificaram a influência da temperatura, da

concentração do gás cloro, do teor de carbono e do tempo na cloração do óxido de zircônio na presença de carbono.

Relativamente à obtenção de tetracloreto de zircônio a partir de minerais merecem ser citados os trabalhos de MANIEH e colaboradores ⁽²⁰⁾ e MANIEH e SPINK ⁽²¹⁾. Esses pesquisadores estudaram as condições ótimas para a cloração da zirconita. Outro trabalho bastante interessante sobre o aproveitamento do zircônio contido no caldasito foi apresentado por CAMPOS ⁽⁷⁾.

Nos trabalhos mencionados foi verificado que vários fatores influem na cloração e um estudo crítico dos métodos empregados através dos resultados obtidos é muito difícil. Diante desse fato julgou-se extremamente importante examinar aqui essas variáveis inerentes à obtenção do tetracloreto de zircônio, visando estabelecer as condições adequadas para operação do processo.

No caso, as condições de temperatura, tempo de cloração e concentração dos reagentes adequadas para a cloração foram estudadas em escala laboratorial usando um forno clorador horizontal. Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados no Capítulo IV.

Serão apresentadas no Capítulo II algumas considerações sobre os processos de cloração e sobre o elemento zircônio e seus compostos.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. HISTÓRICO DO ELEMENTO ZIRCÔNIO

A descoberta do elemento zircônio, pertencente à classe dos elementos de transição do subgrupo IV-B, na classificação periódica, deve-se a KLAPROTH^(*) em 1789.

KLAPROTH analisando o mineral zircão proveniente do Ceilão pôde isolar cerca de 68% do óxido de zircônio que se diferencia essencialmente quanto às propriedades de outros óxidos conhecidos, o qual foi denominado de terra zircônia.

Mais tarde, KLAPROTH verificou também nos minérios da França, a presença de um óxido idêntico ao de zircônio já isolado, quando foi estabelecida a identidade do mineral analisado de zircão (conhecido como zirconita) ou seja, silicato de zircônio, $ZrSiO_4$.

BERZELIUS^(*) obteve, pela primeira vez em 1824, o zircônio metálico, provavelmente bastante impurificado,

fazendo a redução de fluorzirconato de potássio com sódio.

BERZELIUS julgara inicialmente ser o zircônio um elemento trivalente, pela semelhança de seu óxido com a alumina atribuindo-lhe a fórmula Zr_2O_3 ⁽³⁾. Em 1826, determinou-se a massa atômica do zircônio encontrando o valor 89,46.

A tetra valência do zircônio foi mais tarde verificada por DEVILLE e TROOST (1857) por meio da medida de densidade de vapor do $ZrCl_4$, e por ROSE (1859), pela verificação do isomorfismo dos dióxidos de titânio, de silício e de zircônio⁽³⁾.

Em 1865, TROOST⁽²³⁾ fazendo a redução de cloreto de zircônio com sódio, magnésio e fluoretos duplos, obteve também um metal impuro que não possuía propriedades de maleabilidade ou ductilidade e resistência à corrosão.

Somente em 1914, LELY e HAMBURGER, na Alemanha, obtiveram pela primeira vez, zircônio razoavelmente puro e dúctil pela redução de cloreto de zircônio com sódio^(4, 23).

Em 1925, a tecnologia do zircônio teve avanço bastante significativo. Isto se deve aos trabalhos de VAN ARKEL e de BOER que obtiveram zircônio pela dissociação térmica do iodeto de zircônio no estado vapor, por meio do experimento realizado a vácuo com um filamento incandescente de tungstênio^(10, 19).

HEVESY e COSTER⁽¹¹⁾, em 1922, descobriram por espectroscopia de raios-x do zircão, novas linhas características do elemento de número atômico 72. Um ano depois, esses pesquisadores anunciaram esse elemento de número atômico 72, identificando-o como sendo o háfnio.

Após a descoberta do háfnio e a verificação da enorme similaridade de comportamento desse elemento com o zircônio foram efetuados muitos estudos visando estabelecer métodos de separação destes dois metais e purificação dos respectivos compostos.

VON ZEPPELIN⁽²³⁾, aperfeiçoando o método desenvolvido por TROOST, produziu zircônio pela redução da mistura de cloreto de zircônio e de cloreto de sódio por magnésio. Esse processo apresentou um rendimento elevado, porém o metal produzido era frágil por conter alto teor de oxigênio, resultante da hidrólise do cloreto de zircônio.

Em 1945, ALNUTT e SCHEER⁽¹⁾ apresentaram um trabalho resumido sobre a produção de zircônio metálico pela redução de seu óxido por cálcio e posterior refinamento do metal pelo processo VAN ARKEL e DE BOER.

Não sendo possível obter zircônio por via úmida com menos de 1% de oxigênio, que tornam o metal quebradiço, KROLL e colaboradores⁽¹⁵⁾ apresentaram uma alternativa de empregar apenas o cloreto de zircônio no estado de vapor em contacto com o redutor em atmosfera neutra. Nesse processo o vapor

de cloreto de zircônio reage exotermicamente com magnésio fundido, em atmosfera de hélio ou argônio puro, segundo a reação⁽¹⁰⁾.



$$\Delta H^0_{1150\text{K}} = -78,6 \text{ Kcal.}$$

onde os índices g, l e s significam, respectivamente, os compostos nos estados gasoso, líquido e sólido. O ΔH^0 é o calor de reação.

Os resultados obtidos por KROLL e colaboradores foram tão interessantes que o processo foi depois testado em escala relativamente grande, de cerca de 40kg de zircônio por ciclo.

O processo KROLL para obtenção de zircônio metálico acha-se descrito pormenorizadamente no trabalho de Santos⁽²⁹⁾.

II.2. COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO

Os compostos de zircônio tetravalente são de maior importância prática. Os compostos de zircônio com valências menores são instáveis e não foram estudados adequadamente.

Dióxido de Zircônio: A literatura⁽²²⁾ indica a existência de cinco tipos de óxidos de zircônio (ZrO , Zr_2O_3 , ZrO_2 , Zr_2O_5 e ZrO_3), porém, destes, somente o dióxido de zircônio (zircônia) se encontra sob forma estável.

O dióxido de zircônio é encontrado em três modificações cristalinas: monoclínica (baddeleyita) que é estável acima de $1000^{\circ}C$; tetragonal cuja estabilidade está entre 1000 e $1900^{\circ}C$ e cúbica que é estável acima de $1900^{\circ}C$. O óxido puro funde em aproximadamente $2900^{\circ}C$ e entra em ebulição próximo de $4300^{\circ}C$ ⁽⁴⁾. Ocorre na natureza como baddeleyita, na qual cerca de 95,2% são de uma mistura de óxidos de zircônio e de háfnio⁽¹¹⁾.

O dióxido de zircônio é preparado em larga escala pelas indústrias para aplicação como óxido ou como composto intermediário na preparação da esponja de zircônio metálico. Comumente, na indústria, o óxido de zircônio é preparado por decomposição do zircão, por aquecimento com carbono a $1400^{\circ}C$ em um forno elétrico ou por calcinação do sulfato de zircônio $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ⁽³⁹⁾. Em escala laboratorial tanto dióxido de zircônio como o dióxido de háfnio são produzidos pela calcinação de seus hidróxidos ou de seus sais, como sulfatos, nitratos e oxicloretos⁽³⁹⁾.

O óxido de zircônio e de háfnio apresentam as seguintes propriedades físicas⁽¹⁰⁾:

Propriedades	ZrO ₂	HfO ₂
Ponto de fusão (K)	2670	2800
Ponto de ebulição (K)	4548	5400
Calor de formação (Kcal/mol)	-262,3	-273,6
Índice de Refração		
Monoclínico	2,15	—
Tetragonal	>2,15	—
Coeficiente de expansão (°C ⁻¹)		
Monoclínico	7x10 ⁻⁶	5,8x10 ⁻⁶
Tetragonal	12,8x10 ⁻⁶	—

O alto ponto de fusão e alto índice de refração, bem como baixo coeficiente de expansão tornam o ZrO₂ um importante material refratário, usado como opacificante e isolante cerâmico.

Haletos de Zircônio

a) Tetracloroeto de Zircônio: O tetracloroeto de zircônio, de especial interesse para nós, pode ser preparado pela cloração da mistura de zircão (ZrSiO₄) com carbono, cloração do carbeto de zircônio (ZrC) ou pela cloração direta do dióxido de zircônio na presença de carbono. Os métodos de preparação de tetracloroeto de zircônio serão descritos detalhadamente neste Capítulo em II.4.

O tetracloroeto de zircônio é um sólido branco que sublima em baixa temperatura. É um sal muito higroscópico

que pode ser hidrolizado em soluções aquosas, formando-se oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$). Reage com metais alcalinos e alcalino-terrosos a $800^\circ C$ reduzindo-se ao zircônio metálico⁽¹¹⁾.

Algumas propriedades do $ZrCl_4$ são apresentadas a seguir:⁽⁴⁾

Propriedades

Massa molecular	233,05
Ponto de fusão ($^\circ C$)	437
Ponto de Sublimação ($^\circ C$)	331
Calor de formação (Kcal/mol)	231,9
Energia livre de formação a $25^\circ C$ (Kcal/mol)	-209
Calor de Sublimação (Kcal/mol)	25,1
Entropia de Sublimação (Kcal/mol)	41,9

O $ZrCl_4$ é insolúvel em solventes covalentes que não contêm átomos de oxigênio ou átomos de nitrogênio tais como benzeno, tetracloreto de carbono e dissulfeto de carbono e solúvel em água, álcool, éter, formaldeído, acetona, piridina, oxicloreto fosforoso e dióxido de enxofre⁽⁴⁾.

b) Tetracloreto de Háfênio: O tetracloreto de háfênio ($HfCl_4$) pode ser preparado de modo análogo à obtenção do $ZrCl_4$, por exemplo, por aquecimento de carbeto de háfênio com vapores de cloro a $250^\circ C$ ⁽³⁹⁾.

c) São conhecidos também os tetrabrometos, tetraiodetos e tetrafluoretos de zircônio e háfênio^(10, 39).

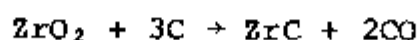
Hidróxidos: O hidróxido de zircônio pode ser obtido por meio da precipitação das soluções de zircônio, com hidróxido de amônio. Esse hidróxido apresenta aspecto gelatinoso e a presença de complexantes como tartarato ou citrato previne a precipitação.

O hidróxido de háfnio é análogo ao do zircônio, em suas propriedades e pode ser obtido da mesma maneira.

Zirconatos: Os zirconatos são insolúveis em água e podem ser preparados por meio da fusão de óxido de zircônio com hidróxidos alcalinos ou carbonatos de sódio ou potássio⁽³⁹⁾.

Carbetos e Nitretos de Zircônio: Os carbetos de zircônio são substâncias refratárias com propriedades metálicas. O ponto de fusão do carbeto de zircônio é 3530°C e o do nitreto é 2930°C⁽³⁹⁾.

O carbeto é produzido por aquecimento do dióxido de zircônio com carbono, de 1900 a 2000°C, segundo a reação⁽³⁹⁾:



O nitreto de zircônio é formado pela reação do nitrogênio com o zircônio em pó entre 800 e 1000°C, ou ainda, reagindo gás amônia com tetracloreto de zircônio⁽³⁹⁾.

Outros sais de Zircônio: O sulfato de zircônio, uma substância cristalina branca, é formado quando o óxido de zircônio é aquecido com ácido sulfúrico concentrado.

O tetranitrato de zircônio hidratado é obtido em soluções de ácido nítrico concentrado em temperatura abaixo de 15°C (⁴).

II.3. ESTUDO DAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO

De um modo geral as reações de cloração podem ser efetuadas de duas maneiras (⁸):

- a) cloração direta do metal;
- b) cloração dos óxidos.

II.3.1. CLORAÇÃO DIRETA DO METAL

A cloração direta do metal é, sem dúvida, o método mais usado para preparar cloretos binários. O cloreto obtido é geralmente o mais estável e somente alguns elementos da primeira série de transição formam cloretos no estado mais elevado de oxidação.

São conhecidos vários cloretos obtidos pela cloração direta dos metais tais como tetracloretos de zircônio e háfnio, pentacloretos de molibdênio, tântalo e nióbio, bem como os cloretos dos metais do grupo de platina.

II.3.2. CLORAÇÃO DOS ÓXIDOS

A cloração dos óxidos tem sido estudada de talhadamente para os metais de transição dos grupos IV-B a VII-B inclusive, porém são pouco estudados para os elementos dos de mais grupos.

É interessante observar que a cloração dos óxidos dos elementos dos primeiros grupos (ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5), forma cloretos binários e a cloração dos óxidos dos últimos grupos (MoO_2 , WO_2 , OsO_2) forma os oxicloretos correspondentes.

A obtenção dos cloretos é feita na presença de um agente redutor e do gás cloro ou outro agente de cloração, como o tetracloreto de carbono. O agente redutor carbono é usado para remover o oxigênio proveniente do ZrO_2 , sob a forma de CO ou CO_2 . O estudo termodinâmico sobre a necessidade de se utilizar o agente redutor é apresentado no trabalho de VASILENKO e colaboradores⁽³⁵⁾.

II.3.3. AGENTES REDUTORES E CLORADORES

Vários materiais carboníferos tais como coque, negro de fumo, grafita, bem como o monóxido de carbono, podem ser utilizados no processo de cloração como agentes redutores.

Conforme BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾, para a cloração do óxido de zircônio, os agentes redutores coque e o negro de fumo não apresentam resultados satisfatórios devido à sua dureza. A grafita devido a sua propriedade lubrificante melhora a compactação das partículas de dióxido de zircônio.

Os agentes redutores convenientes para a cloração não devem conter hidrogênio para evitar a formação da água, como subproduto, que por sua vez reagiria com o produto final ($ZrCl_4$) no próprio equipamento de cloração.

O carbono para essa finalidade é utilizado na sua forma pura e é facilmente manuseável, sendo por isso, muito usado nas aplicações industriais.

O monóxido de carbono requer cuidados especiais no seu manuseio dada a sua toxicidade, e além disso, devido à sua baixa temperatura crítica, ele deve ser transportado como gás.

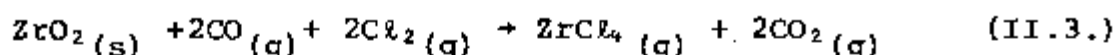
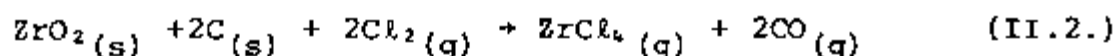
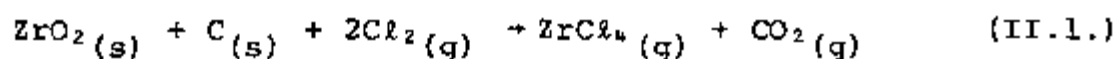
São também conhecidos vários compostos que funcionam como agentes cloradores. Exemplos são o tetracloreto de carbono e o cloreto de tionila. O cloreto de alumínio anidro pode ser usado também como agente clorador.

O tetracloreto de carbono, em elevadas temperaturas, é um agente clorador muito poderoso para os óxidos dos metais de transição. Frequentemente tem-se a formação do fosgênio ($COCl_2$) como produto intermediário.

O cloreto de tionila é um agente clorador moderado e, freqüentemente, o produto final é um oxiclreto. Uma vantagem importante do uso do cloreto de tionila é a não necessidade de se eliminar a umidade, pois o cloreto de tionila reage com a água e os produtos da reação, sendo voláteis, são facilmente removidos.

II.3.4. MECANISMO DE CLORAÇÃO DE ÓXIDOS NA PRESENÇA DE CARBONO

As reações que ocorrem na cloração do ZrO_2 na presença de carbono são⁽³⁵⁾:



onde os índices s e g representam os compostos nas formas sólida e gasosa, respectivamente.

A reação (II.3.) é a soma das reações (II.1) e (II.2).

Essas reações são heterogêneas do tipo sólido-gás e portanto, podem ocorrer os seguintes passos:

- 1) Difusão dos reagentes gasosos na superfície do sólido;
- 2) Adsorção dos gases na superfície do sólido;

- 3) Reação química na superfície sólida;
- 4) Dessorção dos produtos gasosos da superfície do sólido reagente;
- 5) Difusão do produto liberado da superfície para a fase gasosa.

A fase mais lenta é a que determina a velocidade total da reação.

O'REILLY e colaboradores⁽²⁵⁾ e O'REILLY⁽²⁴⁾ estudaram a cinética de cloração de dióxido de zircônio na presença de carbono, para estudar o mecanismo das reações.

O'REILLY⁽²⁴⁾ apresenta os seguintes mecanismos:

- 1) O óxido do metal primeiro reage com o cloro, formando cloreto do metal e oxigênio, sendo o oxigênio gerado consumido pelo carbono;
- 2) O óxido do metal é primeiro reduzido pelo carbono formando os carbetos correspondentes, ou o óxido de menor estado de oxidação, o qual reage rapidamente com o cloro;
- 3) O cloro forma primeiro um composto clorador com o carbono, o qual reage com o óxido do metal;
- 4) O cloro é primeiro quimissorvido sobre a superfície do óxido e a energia liberada pela formação da ligação metal-cloro é suficiente para permitir que os átomos de oxigênio escapem e sejam consumidos pelas partículas de carbono. O cloreto do metal e o monóxido de carbono são, portanto, formados simultaneamente.

II.4. MÉTODOS PARA PREPARAÇÃO DO TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO

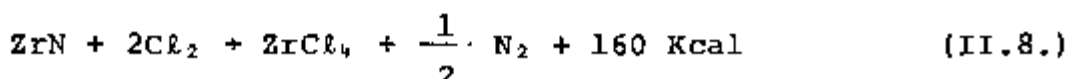
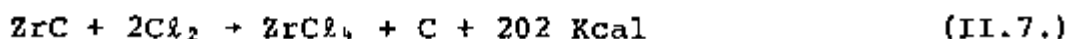
O tetracloreto de zircônio pode ser preparado de duas maneiras: por cloração do carbeto ou do nitreto e por cloração do óxido de zircônio puro na presença de carbono. A cloração de minerais como o zircão e a baddeleyita ou a sua cloração na presença de carbono leva à produção de tetracloreto de zircônio de grau técnico.

II.4.1. CLORAÇÃO DO CARBETO OU NITRETO DE ZIRCÔNIO

O carbeto e o nitreto de zircônio podem ser produzidos em forno elétrico, fazendo a redução do mineral zircão ou do óxido de zircônio com o carbono, segundo as reações⁽³⁹⁾:



A seguir a cloração do carbeto é realizada em um forno aquecido por meio de uma resistência a uma temperatura entre 350 e 450°C, conforme as reações⁽³⁹⁾:



O cloreto de zircônio é separado dos outros produtos como SiCl_4 e TiCl_4 por volatilização.

O custo do zircônio produzido por cloração do carbeto é maior que aquele produzido pela cloração da mistura zircão-carvão. Contudo o processo apresenta vantagens da baixa temperatura de cloração, simplicidade de operação e produção do cloreto de alta pureza.

STEPHENS e MORRISON⁽³⁴⁾ descrevem resumidamente o processo de cloração de carbeto ou nitreto a partir do mineral zircão.

Outro trabalho sobre a cloração do carbeto de zircônio é apresentado por OREKHOV e colaboradores⁽²⁷⁾. Nele os pesquisadores examinaram a cinética da cloração do carbeto de zircônio e observaram que a velocidade de reação era controlada pela reação química na superfície externa do ZrC e por difusão do cloro através dos microporos de ZrC em temperaturas entre 450 e 550°C.

No processo KROLL-USBM⁽²³⁾, o tetracloreto de zircônio obtido por cloração de carbeto é reduzido por magnésio. Em seguida é feita uma destilação seletiva para eliminar o cloreto de magnésio e magnésio metálico, para obtenção do zircônio poroso de forma esponjosa.

II.4.2. CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO PURO EM PRESENÇA DE CARBONO

As principais reações envolvidas na cloração do ZrO_2 compactado com carbono são as (II.1), (II.2) e (II.3) apresentadas no item II.3.4.

O estudo termodinâmico para a ocorrência das reações (II.1) a (II.3) será apresentado no item II.5.

A cloração é realizada num forno de câmara de reação vertical carregado com pastilhas de óxido de zircônio misturado com o carbono.

A carga geralmente contém 81% de ZrO_2 , 14,5% carbono e 4,5% de dextrina, que serve como material aglutinante⁽¹⁹⁾.

A cloração é feita no intervalo de 600 a 800°C⁽¹⁹⁾.

Recentemente esse método tem sido usado para produzir grandes quantidades de cloreto de zircônio, a partir do óxido de zircônio quimicamente puro, transformado em seguida no metal.

A cloração direta do óxido puro apresenta menor dificuldade que a cloração do zircão ou da baddeleyita. O óxido é facilmente levado a uma granulometria de 200"mesh", e a

ausência da sílica evita o grande consumo de cloro e a contaminação do produto⁽³³⁾.

STEPHENS e GILBERT⁽³³⁾ apresentam a teoria e o estudo termodinâmico das reações que ocorrem na produção de tetracloreto de zircônio anidro pela cloração direta de uma mistura de óxido de zircônio com carbono. Apresentam também a descrição e a operação dos equipamentos para produção deste composto.

LANDSBERG e colaboradores⁽¹⁶⁾ estudaram a cloração do dióxido de zircônio com cloro na ausência de carbono a uma temperatura de 1000°C e também usando carbono e monóxido de carbono como redutores. A reação entre cloro, monóxido de carbono e dióxido de zircônio para produzir tetracloreto de zircônio pode ser realizada a uma temperatura mais baixa que aquela requerida pela reação entre cloro, carbono e dióxido de zircônio. Estes pesquisadores explicam que usando o monóxido de carbono gasoso, em vez de carbono sólido, a superfície do dióxido de zircônio susceptível à reação é aumentada porque o reagente gasoso entra em contacto com todas as porções do óxido sólido.

Vários trabalhos sobre o estudo cinético da cloração do dióxido de zircônio são descritos na literatura. O'REILLY e colaboradores⁽²⁵⁾ estudaram a cinética da cloração do óxido de zircônio em um leito estático na presença de carbono e, mais recentemente, BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾ estudaram a cinética da cloração das pastilhas compactadas de dióxido de zircônio e carbono, numa temperatura entre 1400 a 1950K. Seus resultados expe

rimentais permitiram selecionar as condições ótimas com respeito ao tipo de reator, temperatura e teor de carbono para um processo industrial.

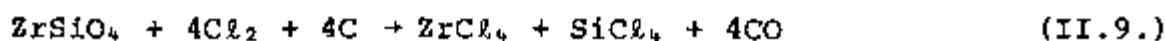
Além dos dois métodos para a cloração com cloro já mencionados existe o método de cloração do óxido com tetracloreto de carbono. Esse método apresenta algumas possibilidades teóricas atraentes, embora trabalhos de aplicação prática sejam muito escassos. O problema de intimizar tetracloreto de carbono com dióxido de zircônio a um temperatura de reação de aproximadamente 550°C sem a transformação e decomposição térmica do CCl_4 a COCl_2 , C , Cl_2 , C_2Cl_6 e outros compostos, é o maior obstáculo deste processo⁽¹⁹⁾.

Na cloração direta de ZrO_2 com CCl_4 a 550°C tem-se como produto o ZrCl_4 de cor cinza escura, com odor orgânico característico devido a decomposição extensiva do CCl_4 ⁽⁴⁾.

II.4.3. CLORAÇÃO DE ZIRCÃO OU BADDELEYITA NA PRESENÇA DE CARBONO

A cloração do mineral zircão ou baddeleyita pode ser feita no intervalo de temperatura entre 900 e 1000°C , com velocidade de reação relativamente alta.

A reação principal é⁽³⁹⁾:



Neste processo inicialmente são confeccionadas as pastilhas a partir de uma mistura de minério pulverizado, carbono e material aglomerante (melão).

Estas pastilhas são aquecidas em um forno de tijolos refratários a uma temperatura entre 800 e 900°C. Após este tratamento, as pastilhas são transferidas para outro reator a uma temperatura de 800 a 1000°C para a cloração propriamente dita.

A diferença entre a temperatura de volatilização do tetracloreto de zircônio (330°C) e a temperatura de ebulição de SiCl_4 (58°C) permite a condensação do cloreto de zircônio nos condensadores primários que são mantidos a uma temperatura de 150 a 180°C e a condensação do cloreto de silício nos condensadores secundários que são mantidos a uma temperatura de -10°C.

Entretanto, o cloreto de zircônio produzido por este processo é contaminado com sílica que se forma pela interação do SiCl_4 com a umidade e com o oxigênio que pode estar presente no forno. Do mesmo modo o cloreto de zircônio pode conter algum oxicloreto de zircônio (ZrOCl_2)⁽³⁹⁾.

A cloração do zircão em presença do carbono tem sido usada industrialmente.

Este processo apresenta a desvantagem de requerer altas temperaturas, porém apresenta vantagens porque

evita o pré-tratamento do concentrado de minério e além disso se obtém o tetracloreto de silício (SiCl_4) como um sub-produto.

MANIEH e SPINK⁽²¹⁾ estudaram as condições adequadas para a cloração do zircão na presença de carbono em um reator estático horizontal e também num reator eletrotérmico de leito fluidizado. Foram estudados os seguintes parâmetros: temperatura, concentração do cloro, vazão do cloro, relação carbono/zircão e profundidade do leito.

Num outro trabalho MANIEH e colaboradores⁽²⁰⁾ concluíram que o reator do leito fluidizado aquecido eletrotérmicamente é mais versátil e eficiente para a cloração do zircão. Estudando a cinética da cloração eles concluíram que a reação de cloração é de ordem de zero com respeito à concentração de cloro, indicando que o gás cloro é fortemente adsorvido nas partículas sólidas e a concentração do cloro na fase gasosa não afeta a velocidade da reação.

STEFANYUK e MOROZOV⁽²²⁾ estudaram a cloração de vários minerais: loparita, pirocloro, zircão e euxinita na presença de carbono. Estes pesquisadores estudaram a variação no tamanho dos cristais do minério durante a cloração, bem como a dependência da velocidade de cloração sobre a pressão parcial do gás cloro. Eles indicam também que o cloro reage com monóxido de carbono para formar fosgênio (COCl_2), que é o principal agente clorador intermediário.

CAMPOS e colaboradores⁽⁷⁾ realizando pesquisas na Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial - CTA, São José dos Campos, SP, sobre o aproveitamento do mineral Caldasito proveniente de Poços de Caldas, concluíram que sua abertura por cloração é viável e vantajosa para a produção de tetracloreto de zircônio.

II.5. ESTUDO TERMODINÂMICO DAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO

Uma das aplicações da termodinâmica é prever a viabilidade de uma reação química com base nos valores da variação de energia livre para todas as reações envolvidas. O valor negativo para a variação de energia livre (ΔG) indica que a reação tende a ocorrer.

A energia livre de GIBBS é uma função termodinâmica definida por⁽⁸⁾:

$$G = H - TS \quad (II.10.)$$

onde G, H e S são as funções energia livre, entalpia e entropia. T é a temperatura absoluta.

Para uma temperatura T constante pode-se ter:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (II.11.)$$

onde ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T representam respectivamente a variação da energia livre, variação de entalpia e de entropia a uma temperatura T .

Na prática ΔH_T e ΔS_T são calculados em relação a uma temperatura de referência igual a 298 K.

Cálculo de ΔH_T

ΔH_T pode ser calculada de acordo com a equação de KIRCHHOFF^(9, 37).

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT \quad (\text{II.12.})$$

onde ΔC_p é a diferença entre a capacidade calorífica à pressão constante dos produtos e dos reagentes.

O valor de ΔH^0_{298} pode ser calculado pela equação:

$$\Delta H^0_{298} = \sum \Delta H^0_{298 \text{ prod.}} - \sum \Delta H^0_{298 \text{ reag.}} \quad (\text{II.13.})$$

onde $\Delta H^0_{298 \text{ prod.}}$ é a entalpia do sistema no estado final

$\Delta H^0_{298 \text{ reag.}}$ é a entalpia do sistema no estado inicial

ΔH^0_{298} é o calor de reação

A capacidade calorífica, C_p , depende da temperatura e a sua determinação experimental conduz a expressões

ajustadas freqüentemente para a forma:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{II.14.})$$

onde a, b e c são as constantes.

Os valores de ΔH°_{298} dos compostos bem como os valores de a, b e c, são tabelados.

Usando-se as equações (II.12.), (II.13.) e (II.14.), os valores de ΔH_T podem ser calculados.

Cálculo de ΔS_T

A variação da entropia ΔS_T , a uma temperatura T, pode ser calculada pela relação⁽¹²⁾:

$$\Delta S_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{(\Delta C_p)}{T} dT \quad (\text{II.15.})$$

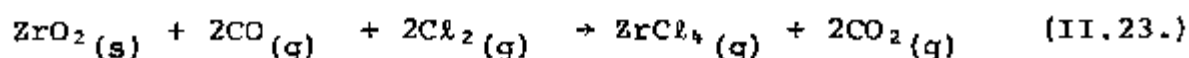
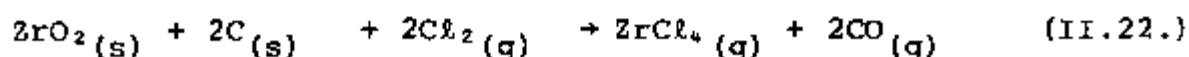
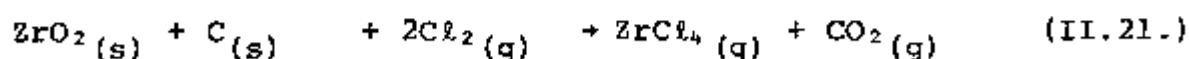
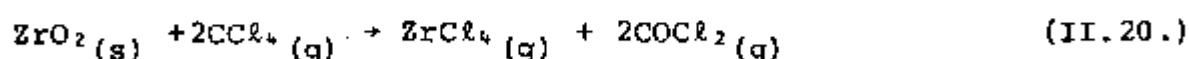
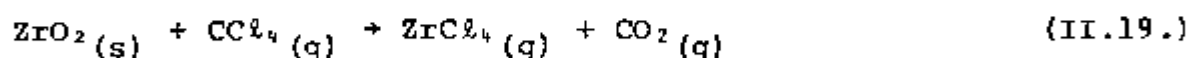
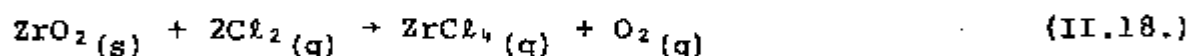
$$\text{onde } \Delta S^{\circ}_{298} = \sum \Delta S^{\circ}_{298, \text{prod.}} - \sum \Delta S^{\circ}_{298, \text{reag.}} \quad (\text{II.16.})$$

ΔS°_{298} é a variação da entropia dos compostos, cujos valores são tabelados.

Substituindo as equações (II.12.) e (II.15.) na equação (II.11.) tem-se:

$$\Delta G_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT - T \Delta S^{\circ}_{298} - T \int_{298}^T \frac{(\Delta C_p)}{T} dT \quad (\text{II.17.})$$

Utilizando-se os dados termodinâmicos das substâncias e as equações acima mencionadas foram calculados os valores da variação da energia livre para as seguintes reações de cloração do óxido de zircônio:



onde os índices s e g representam os compostos nas formas sólida e gasosa, respectivamente.

Os dados termodinâmicos das substâncias utilizados no cálculo da energia livre estão no Apêndice I.

Os resultados de ΔG_T obtidos para diferentes temperaturas estão na Tabela II.1. e representados na Figura II.1.

Os resultados da Tabela II.1. e Figura II.1. mostram que a reação (II.18.) é termodinamicamente impossível de se realizar, pois os valores de ΔG_T são positivos em toda faixa de temperatura considerada.

Portanto, isto indica que a cloração do ZrO_2 com gás cloro é impossível na ausência de um agente redutor.

TABELA II.1

VALORES DE ΔG_T PARA A CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

CLORAÇÃO DO ZrO_2	REAÇÕES	ΔG_T (Kcal/mol)			
		600K	800K	1000K	1100K
sem agente reductor	$ZrO_2 (s) + 2Cl_2 (g) \rightarrow ZrCl_4 (g) + O_2 (g)$	+45,90	+42,40	+38,61	+36,50
com CCl_4	$ZrO_2 (s) + CCl_4 (g) \rightarrow ZrCl_4 (g) + CO_2 (g)$ $ZrO_2 (s) + 2CCl_4 (g) \rightarrow ZrCl_4 (g) + 2COCl_2 (g)$	-46,48 -40,50	-54,60 -48,20	-62,85 -56,98	-67,10 -60,09
com agente reductor	$ZrO_2 (s) + C (s) + 2Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 (g) + CO_2 (g)$ $ZrO_2 (s) + 2C (s) + 2Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 (g) + 2CO (g)$ $ZrO_2 + 2CO + 2Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 (g) + 2CO_2 (g)$	-52,11 -34,64 -69,20	-54,10 -46,10 -62,20	-56,01 -58,24 -54,90	-57,90 -64,20 -51,40

As demais reações podem ocorrer, como mostram os valores de ΔG_T da Tabela II.1. ou Figura II.1. Donde pode-se concluir que é possível realizar a cloração do ZrO_2 na presença de carbono ou usando o tetracloreto de carbono como agente clorador.

Observando-se as reações (II.19.) e (II.20.) para a cloração com CCl_4 , pode-se concluir que a reação (II.19.) é mais favorável em relação à reação (II.20.), uma vez que na primeira se obtém o CO_2 e na segunda $COCl_2$, que ainda tem o poder de prosseguir a cloração.

Os resultados da Figura II.1. mostram que à temperatura de 970K as reações (II.21.), (II.22.) e (II.23.) são competitivas, isto é, apresentam o mesmo valor para o ΔG_T . ($\Delta G_{970} \cong -52 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$)

Ainda os resultados da Figura II.1. mostram que a reação (II.21.) com a formação de CO_2 , predomina em baixas temperaturas ($T < 970K$), comparada com a reação (II.22.), na qual ocorre a formação de CO . Para temperaturas maiores do que 970K ocorre o inverso, isto é, a reação (II.22.) é a predominante.

Os resultados dos cálculos de ΔG_T , obtidos neste trabalho, são concordantes com aqueles apresentados por O'REILLY e colaboradores⁽²⁵⁾, e por VASILENKO e VOL'SKII⁽³⁵⁾.

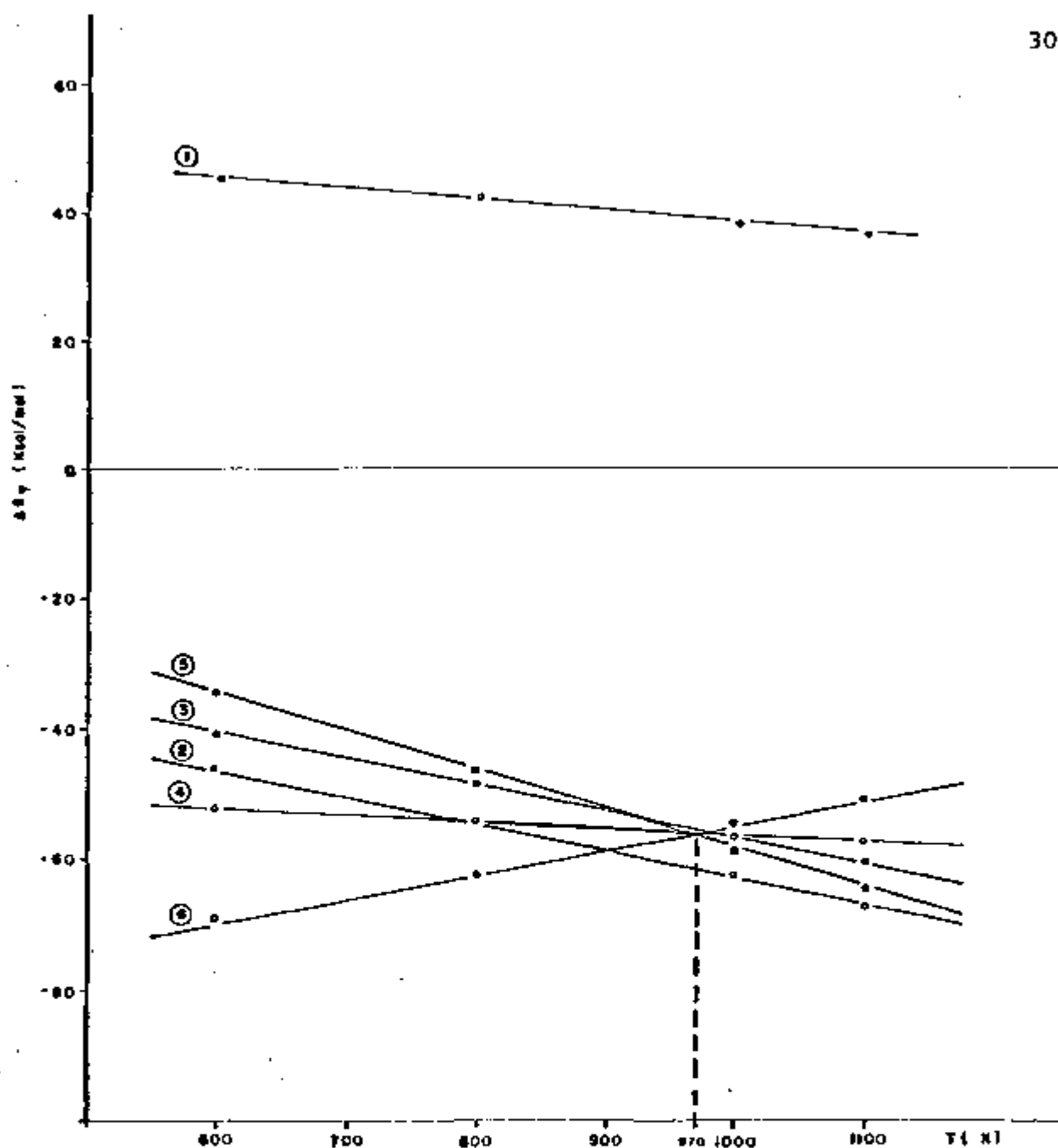
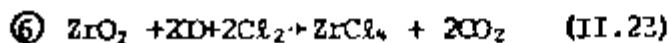
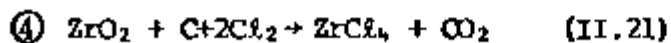
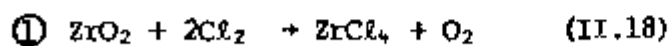


Figura II. 1 - Variação da energia livre em função da temperatura T, para as reações de cloração de ZrO_2 .



CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. MATERIAIS E APARELHAGENS

III.1.1. REATOR DE QUARTZO

Para a cloração do óxido de zircônio utili zou-se um reator de quartzo confeccionado, de acordo com dese nhos fornecidos por nós, pela Firma Ultra-Vidro Comércio e Indús tria de Vidros e Acessórios para Laboratório Ltda. - SP.

Esse reator consiste das seguintes partes, como mostram as Figuras III.1. e III.1.a.

- Um tubo cilíndrico de quartzo de 500mm de comprimento e 48mm de diâmetro, com uma das extremidades fechada e outra aberta, com uma junta esmerilhada do tipo B50/50;
- Um tubo de reação de quartzo de 500mm de comprimento e 29mm de diâmetro, com duas

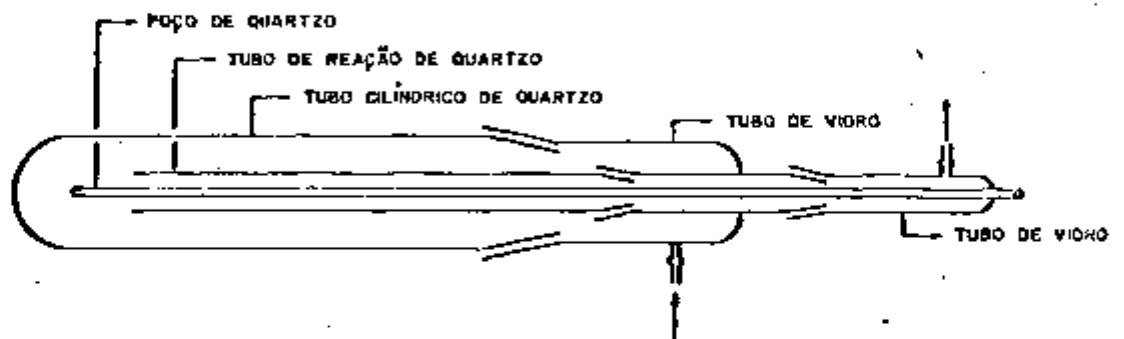


Figura III.1 - Esquema do reator de quartzo

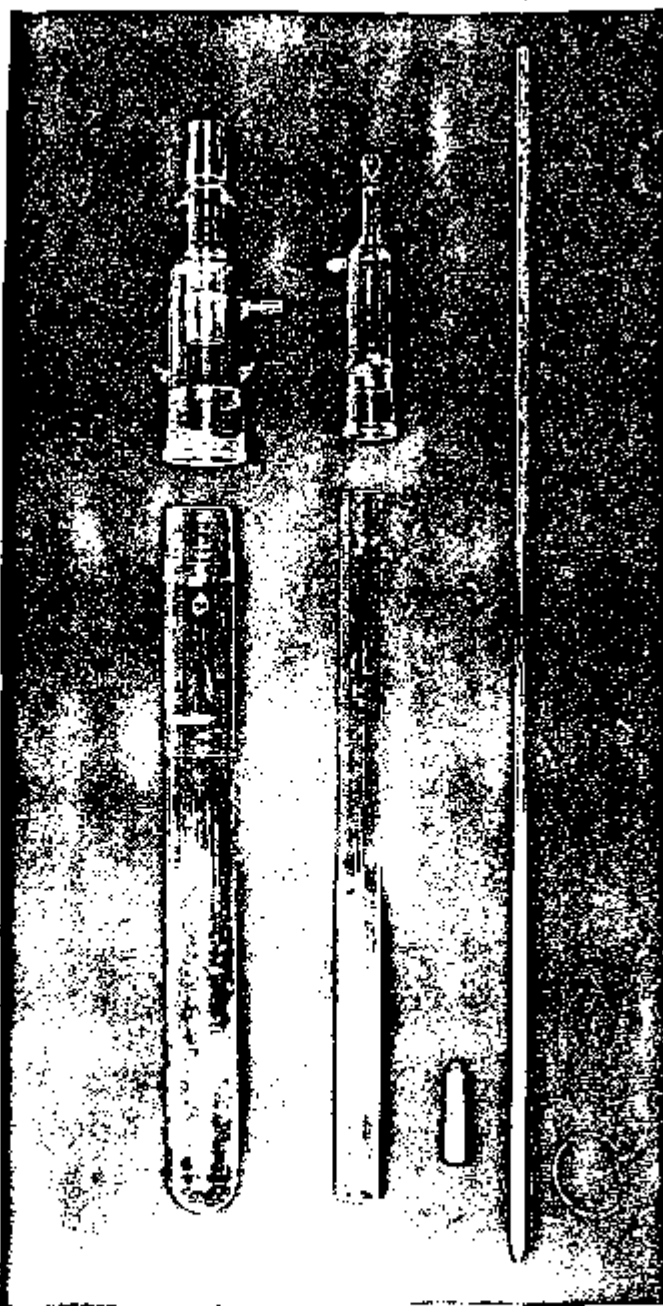


Figura III.1.a - Fotografia dos componentes do reator de quartzo .

Escala 1:5

extremidades abertas, tendo em uma delas uma junta esmerilhada do tipo B29/32.

Esses tubos de quartzo estão acoplados a tubos de vidro que permitem a entrada e a saída de gases.

Na parte central desse reator está um poço (tubo fechado em uma das extremidades) de quartzo, pelo qual é introduzido um termopar de Cromel-Alumel da marca Omega, tipo K, para a medida de temperatura em várias posições desse reator.

III.1.2. NAVÍCULA

Utilizou-se uma navícula de quartzo de 60mm de comprimento e 15mm de largura, como recipiente para introduzir a amostra a ser clorada. Essa navícula com capacidade de cerca de 1,0g de ZrO_2 , possui um aro de quartzo numa das extremidades, de modo a ser introduzido e retirado do reator com o auxílio de um gancho. A Figura III.2 mostra o desenho da navícula.

III.1.3. PRENSA HIDRÁULICA MANUAL

Usou-se a prensa hidráulica manual fabricada pela Indústria Farex, tipo PF-25 instalada no Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN-CNEN/S.P., para a preparação das pastilhas de ZrO_2 compactadas com carbono.

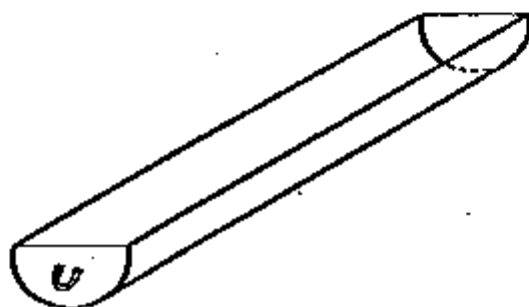


Figura III. 2 - Novículo

Escala 1:1

O sistema é composto de uma matriz flutuante contendo um molde de aço inox de diâmetro 10mm, fabricado pela Indústria Vigorelli.

III.1.4. FORNO ELÉTRICO

Para a calcinação das pastilhas de ZrO_2 compactadas com carbono e para os experimentos de cloração utilizou-se um forno elétrico de forma cilíndrica, da marca Fel, cuja potência é 2Kw/220V. É um forno de 300mm de comprimento e 76mm de diâmetro, ligado a um Variador de Voltagem da marca Varivolt, tipo VM-230, com capacidade de 12,5 ampêres e 3KVA.

III.1.5. CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Usou-se um controlador de temperatura para 25 a 1200°C, da marca Engro, série 6000.

Esse controlador é ligado a um Variador de Voltagem e a um termopar Cromel-Alumel para medir a temperatura no forno.

III.1.6. MULTÍMETRO DIGITAL

Para a leitura da temperatura de trabalho no reator, utilizou-se um multímetro digital da marca Simpson, mode

lo 461, com precisão de 0,1mV. Esse multímetro mede a diferença de potencial entre as extremidades do termopar. O resultado obtido em mV é convertido em °C por intermédio de uma tabela^(2*).

III.2. MONTAGEM DOS SISTEMAS DE CLORAÇÃO

III.2.1. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRACLORETO DE CARBONO

Para a cloração do ZrO_2 com CCl_4 foi montado um arranjo experimental constituído de:

- Reator de quartzo
- Forno
- Multímetro digital
- Controlador de temperatura
- Cilindro de gás nitrogênio
- Saturador de vapor CCl_4
- Medidor de vazão do gás N_2 (tubo manométrico de Hg)

No esquema da Figura III.3 e na Fotografia da Figura III.3.a. está representado o arranjo experimental montado dentro de uma capela com exaustão, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

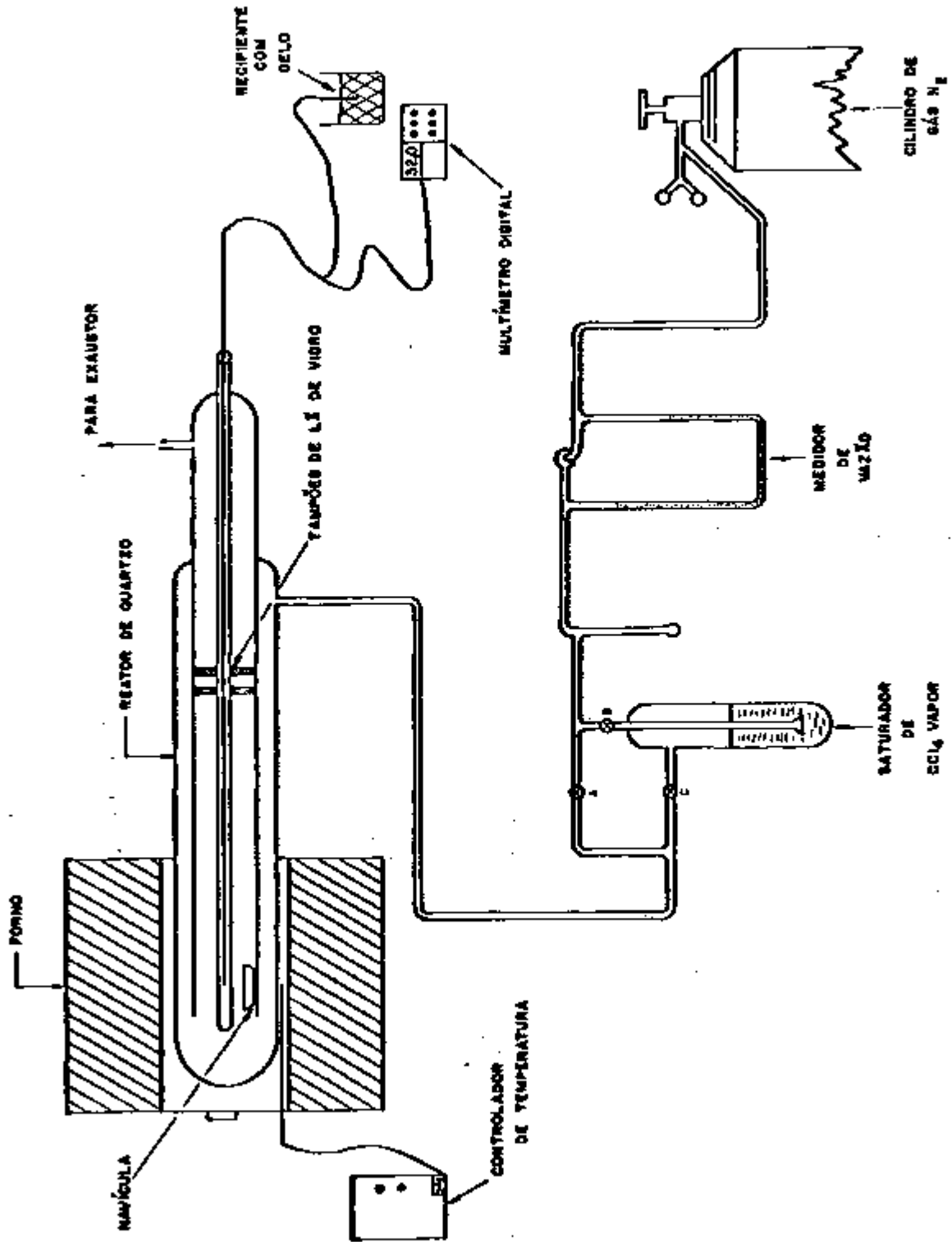


Figura III.5 - Esquema do arranjo experimental para cloração do óxido de zinco com nitrocarboneto de carbono.

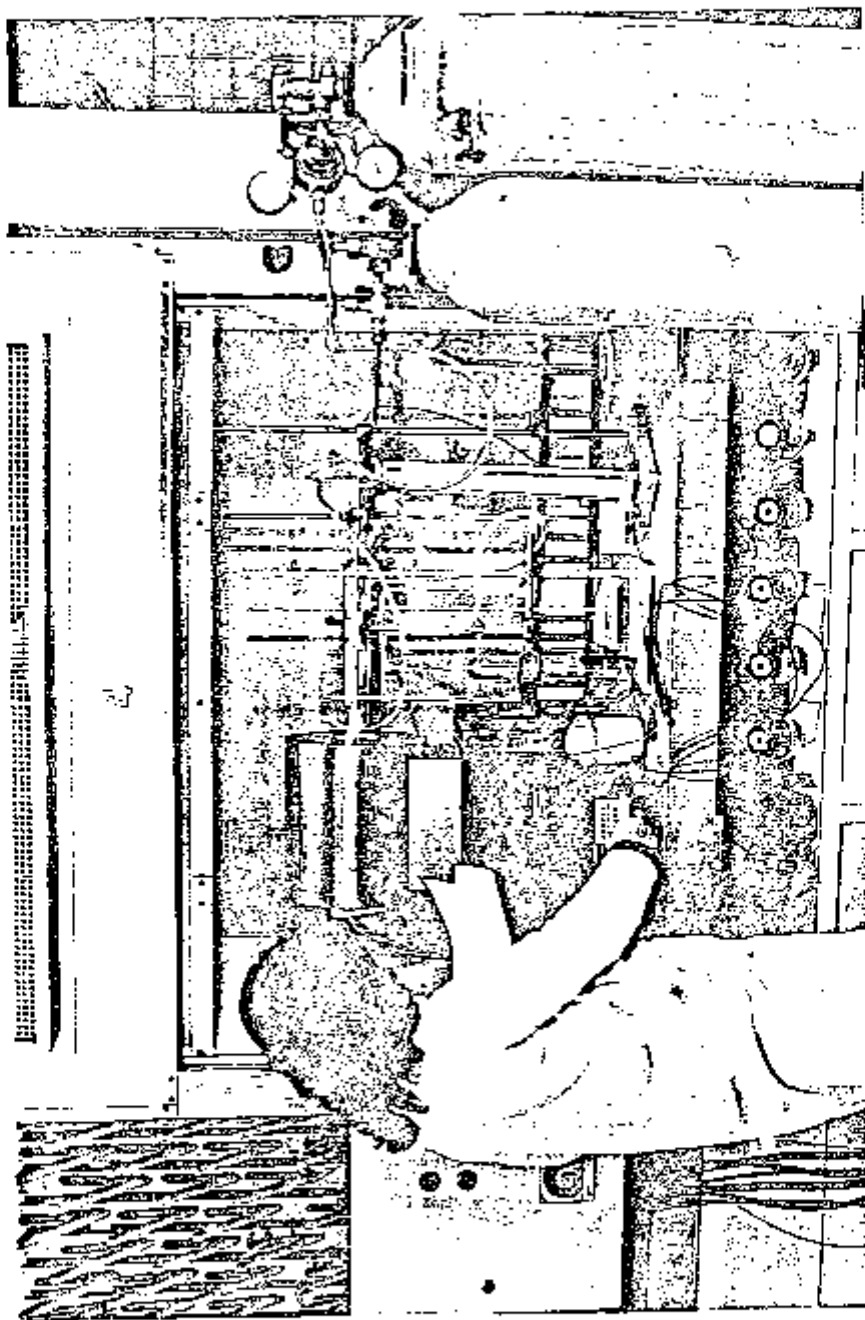


Figura III 3 a - Fotografia da montagem do sistema de cloração do ZrO_2 com CCl_4

O sistema para cloração com CCl_4 gasoso é composto de um cilindro de gás nitrogênio, um medidor de vazão e um saturador de tetracloreto de carbono vapor, conforme mostra a Figura III.3.b. Esses equipamentos estão ligados entre si e ao reator de quartzo por tubos flexíveis de borracha.

O nitrogênio gasoso é usado como carregador do CCl_4 (vapor) entre o saturador e o reator.

III.2.2. ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NA PRESENÇA DE CARBONO

O arranjo experimental para a cloração do ZrO_2 na presença de carbono está representado nas Figuras III.4 e III.4.a. Na Figura III.4 mostra-se o esquema do arranjo experimental e na Figura III.4.a está a fotografia dos equipamentos montados no interior de uma capela com exaustão, no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

O esquema da Figura III.4 difere da Figura III.3, apenas no sistema de entrada do gás clorador. Conforme a Figura III.4.b esse sistema consiste de:

- cilindro de gás cloro
- cilindro de gás nitrogênio
- medidor de vazão de gás cloro contendo "fluorlub"
- medidor de vazão de gás nitrogênio

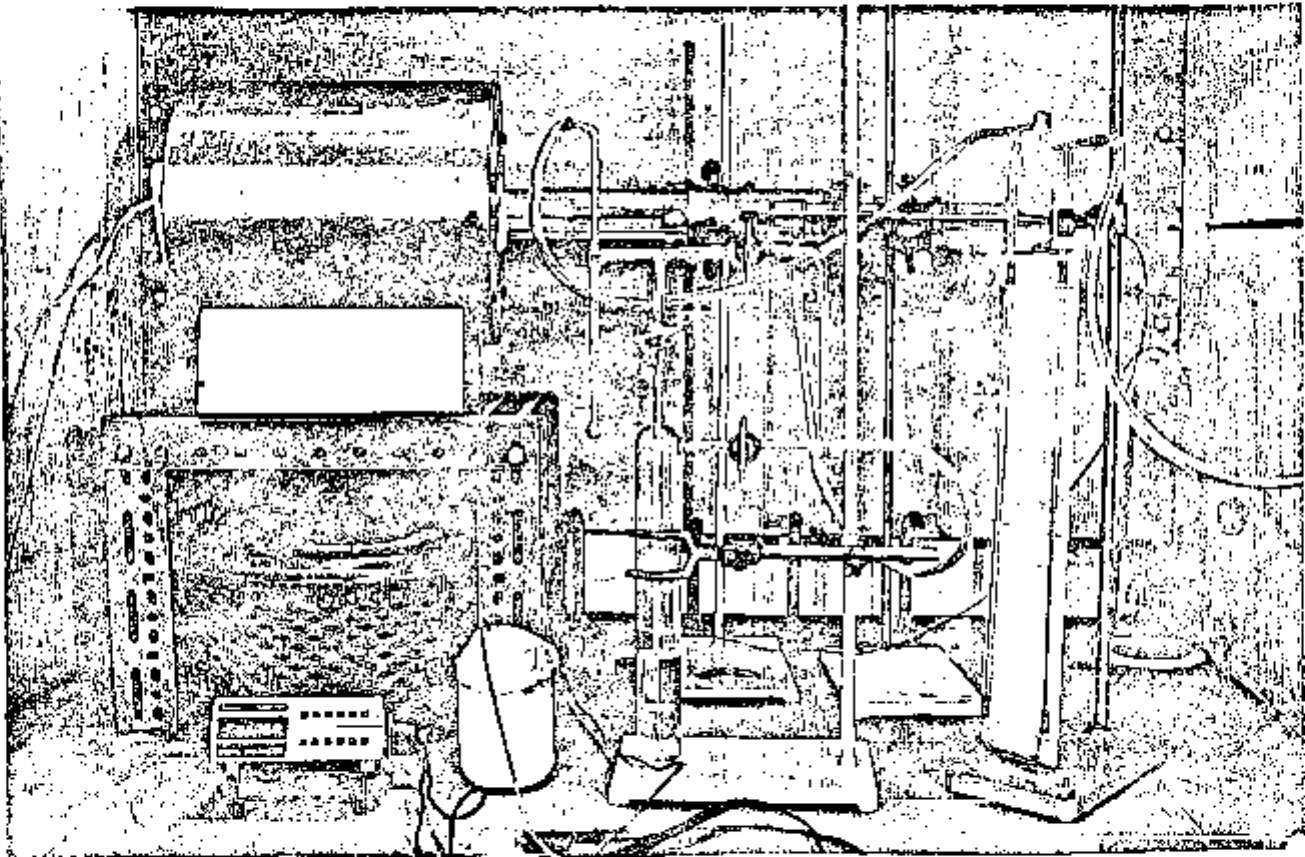


Figura III. 3.b - Sistema para geração de CCl_4 vapor usado na cloração de ZrO_2

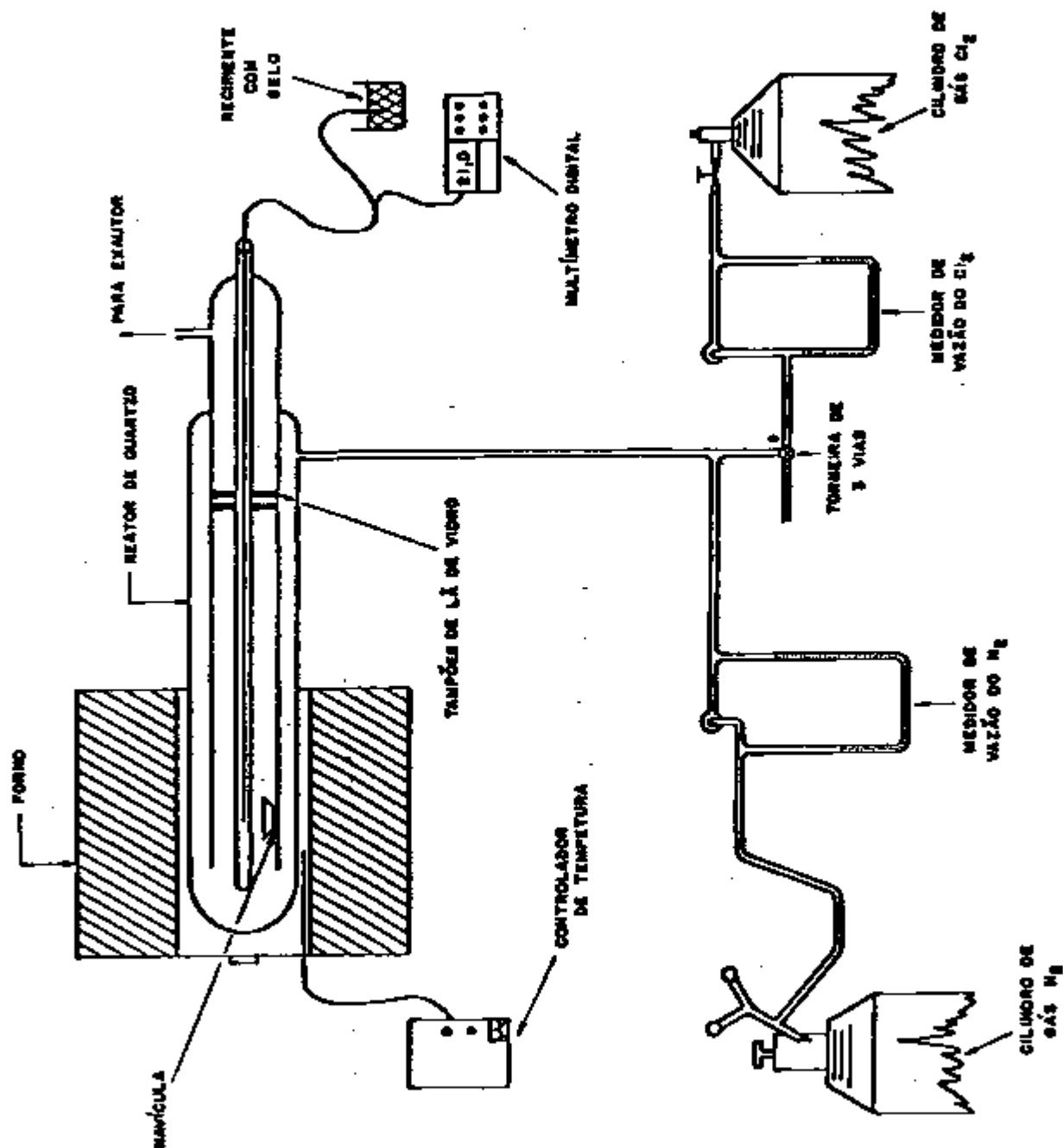


Figura III. 4 - Representação esquemática do arranjo experimental para cloração da mistura ZrO_2 - carbono com gás cloro.

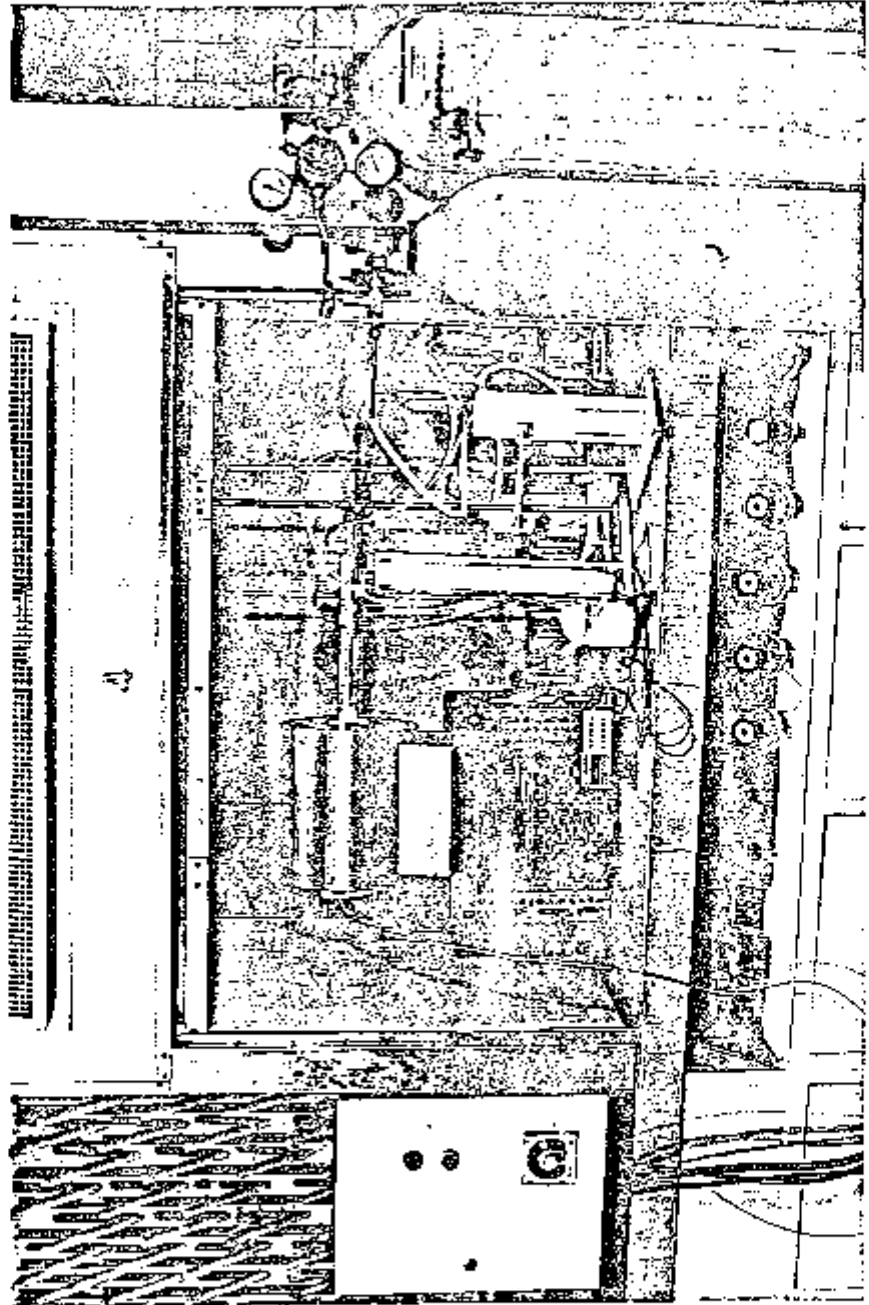


Figura III 4.a - Fotografia da instalação experimental da cloração da mistura ZrO_2 -carvão com gás cloro.

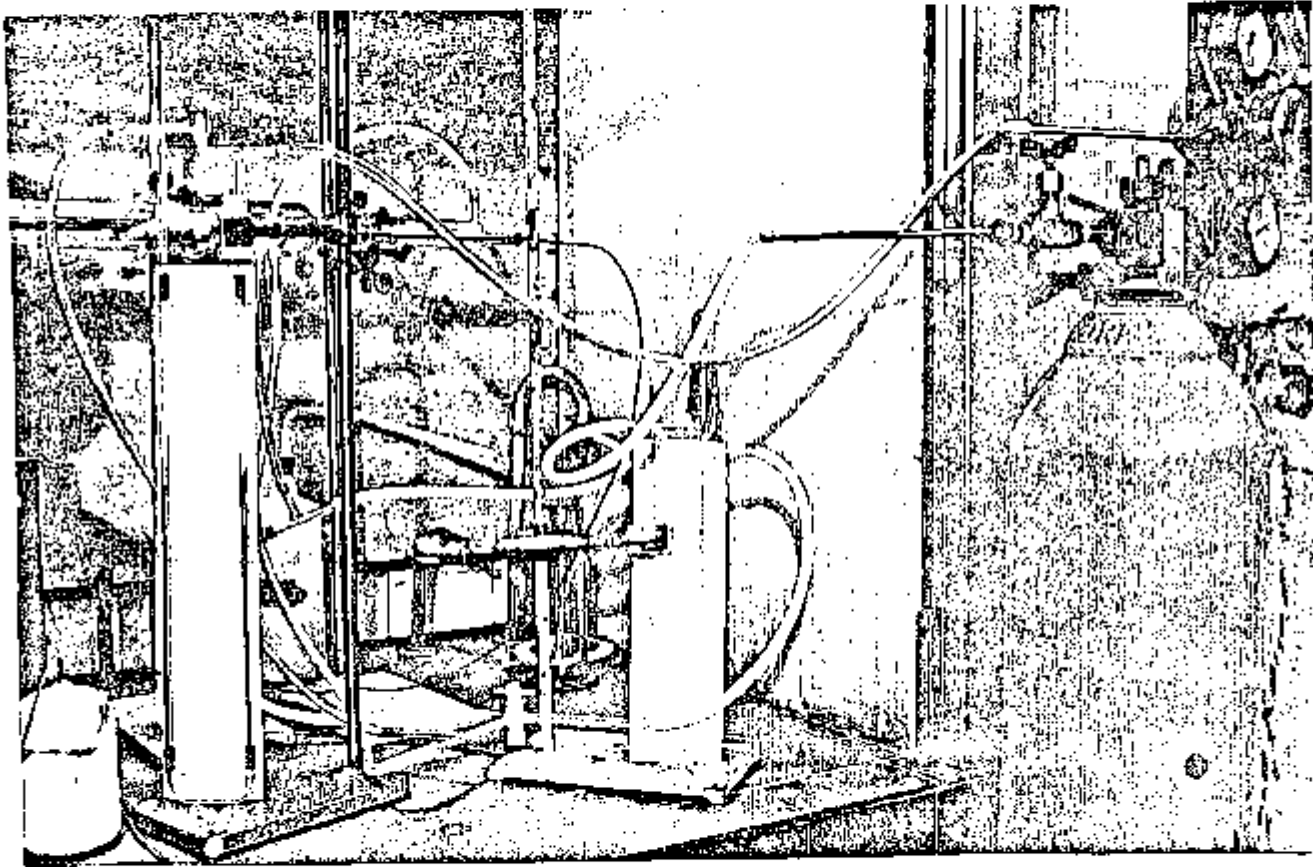


Figura III. 4 b - Sistema para gás claro .

= uma válvula de teflon de três vias

III.3. REAGENTES

III.3.1. ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Prepararam-se manualmente esferas maçicas de aproximadamente 20mm de diâmetro de hidróxido de zircônio, as quais foram calcinadas a 800°C para obtenção do óxido.

Usando-se essas amostras de óxido de zircônio, os rendimentos de cloração não foram reprodutíveis devido, provavelmente, à presença de umidade na amostra e às características das partículas de ZrO_2 , que não foram uniformes.

Assim, preparou-se óxido de zircônio a partir da solução de oxiclreto de zircônio, fornecido pela NUCLEMON. Purificou-se uma solução de oxiclreto de zircônio de 500g/L pelo método de cristalização^(4, 23, 39, 6, 36) em ácido clorídrico concentrado. Após várias recristalizações, solubilizaram-se os cristais de $ZrOCl_2$ em água destilada. Adicionou-se solução de sulfato de amônio de 300g/L para precipitação do sulfato de zircônio, a uma temperatura de 70 a 80°C. Os cristais de sulfato de zircônio foram digeridos, a quente, com hidróxido de amônio, para sua transformação em hidróxido de zircônio. Este foi calcinado a 1000°C durante 2 a 3 horas, obtendo-se ZrO_2 na forma de pó fino.

Quando se utilizou o ZrO_2 preparado dessa forma, os resultados foram reprodutíveis para o desenvolvimento do trabalho.

O óxido de zircônio utilizado no processo de cloração apresentou as seguintes características:

- diâmetro médio da partícula de ZrO_2 igual a $5,8\mu$
- área superficial do pó de ZrO_2 igual a $4,66\text{ m}^2/\text{g}$

As determinações do diâmetro médio e da área superficial do ZrO_2 foram realizadas no Departamento da Metalurgia Nuclear do IPEN-CNEN/SP, usando a Balança de Sedimentação Sartorius e o Medidor de Área Superficial CG2000, respectivamente.

III.3.2. GRAFITA

A grafita foi fornecida pela Gracil, de São Paulo, de pureza igual a 98% de carbono e granulometria de 70 a 200mesh (0,186 a 0,074mm).

III.3.3. MELAÇO

Preparou-se o melaço, aquecendo uma solução

aquosa de açúcar a 70% durante cerca de 30 minutos. Obteve-se o caramelo de açúcar de cor amarela.

III.3.4. GASES

CLORO - de 99,90% de pureza, 0,001% de umidade, fornecido pela Indústria Sabará, contido em um cilindro de 50kg.

NITROGÊNIO - de 99,95% de pureza e 5ppm de umidade, procedência White Martins S.A.

III.3.5. OUTROS REAGENTES

Os demais reagentes utilizados foram todos de grau analítico.

III.4. PROCEDIMENTOS

III.4.1. PROCEDIMENTO PARA CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRACLORETO DE CARBONO

Tomou-se cerca de 1,0g de ZrO_2 em uma navícula e calcinou-se a $1000^\circ C$ em mufla por duas horas, até obter

massa constante.

A seguir acoplaram-se os componentes do reator de quartzo (exceto o tubo externo cilíndrico) e colocaram-se, no interior do tubo de reação, tampões de lã de vidro e entre eles uma camada de cloreto de sódio de aproximadamente um centímetro, funcionando como um filtro para gases.

Colocou-se a navícula contendo amostras de ZrO_2 calcinado no interior do tubo de reação e adaptou-se o tubo externo. Uma vez montado o reator, levou a amostra ao forno de maneira que a navícula se localizasse no centro do mesmo (Figura III.3).

Para medir a temperatura de reação com o multímetro digital, uma das extremidades do termopar Cromel-Alumel é introduzida no poço de quartzo até ao centro da navícula e a outra extremidade deste termopar em um recipiente contendo gelo. Adaptou-se o sistema do gás clorador ao reator de quartzo.

Fez-se um pré-aquecimento do sistema com a passagem do gás nitrogênio com válvula A aberta e B e C fechadas (Figura III.3) durante uma hora, para remoção do ar e a secagem de todo o sistema.

Aqueceu-se o sistema até atingir a temperatura de trabalho. Estabilizou-se essa temperatura por meio de um variador de voltagem e de um controlador de temperatura. A temperatura foi mantida constante, com um erro de $\pm 3^\circ C$ durante toda

a operação de cloração, por meio de um variador de voltagem. Após atingir a temperatura requerida fechou-se a válvula A e abriram-se as válvulas B e C (Figura III.3), dando-se o início à reação de cloração.

Variou-se o tempo de cloração de 5 a 60 minutos.

O tetracloreto de zircônio formado foi depositado nas paredes do tubo de reação.

Decorrido o tempo estabelecido para a cloração, fecharam-se as válvulas B e C e em seguida a amostra foi resfriada sob um fluxo de gás nitrogênio (válvula A aberta).

Pesou-se a navícula após a reação e determinou-se a massa de ZrO_2 não reagida. A massa de ZrO_2 reagida (ΔW) foi calculada pela diferença entre massa de ZrO_2 inicial (W_{0ZrO_2}) e a massa de ZrO_2 residual (W'_{ZrO_2}). O rendimento da cloração foi calculado pela relação:

$$X\% = \frac{\Delta W}{W_{0ZrO_2}} \quad (III.1)$$

III.4.2. CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NA PRESENÇA DE CARBONO

A parte experimental do processo de cloração de óxido de zircônio na presença de carbono (grafita) constou essencialmente de três fases:

III.4.2.1. 1ª FASE: PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS

As pastilhas foram preparadas misturando-se óxido de zircônio com grafita e material aglutinante. Usou-se mistura de melão de açúcar com álcool etílico como aglutinante.

Para preparação dessas pastilhas foram usadas as quantidades de óxido de zircônio e de grafita nas seguintes relações molares: 1:2, 1:4, 1:6 e 1:8.

A composição das misturas e as massas de ZrO_2 e de grafita utilizadas no preparo das pastilhas estão na Tabela III.1.

TABELA III.1

Preparação de Pastilhas de ZrO_2 com Grafita

MISTURA	1	2	3	4
Relação Molar (Teórica) (ZrO_2 :Graf.)	1:2	1:4	1:6	1:8
Massa de ZrO_2 (g) *	40,000	4,000	4,000	4,000
Massa de Grafita (g) *	7,600	1,520	2,320	3,080
Nº de Pastilhas Preparadas	40	4	4	4

(*) As massas de ZrO_2 e de grafita foram calculadas levando em consideração que o óxido utilizado apresenta 1,6% de háfnio, visto que, em geral, as ocorrências de minerais zirconíferos contêm pequenas quantidades de Hf. A proporção de Hf/Zr situa-se em geral na faixa de 1 a 2%⁽¹⁰⁾.

Após a pesagem dos sólidos, estes foram colocados em um almofariz de porcelana e misturados cuidadosamente com 4 a 5 gotas de melão e com 1 a 2 gotas de álcool etílico absoluto.

Fez-se a prensagem das pastilhas com uma pressão de duas toneladas utilizando a prensa hidráulica manual.

III.4.2.2. 2ª FASE: CALCINAÇÃO DAS PASTILHAS NA PRESENÇA DE NITROGÊNIO

As pastilhas, de cerca de 1,0g, colocadas numa navícula foram pesadas e a seguir calcinadas no reator de quartzo. Calcinou-se a pastilha para eliminar a água proveniente do melão e para lhe dar maior resistência.

Fez-se a calcinação passando o gás nitrogênio no sistema, a fim de evitar a oxidação do carbono da amostra.

Utilizou-se uma vazão de 0,50 L/min de nitrogênio. A calcinação da pastilha ocorreu à temperatura de 800°C e o tempo variou de 3 a 4 horas. Transcorrido este tempo, desligou-se o forno e retirou-se a navícula com auxílio de um gancho.

Resfriou-se a pastilha em um dessecador. Essa operação de calcinação foi realizada até obter massa constante da pastilha.

III.4.2.3. 3ª FASE: CLORAÇÃO DA PASTILHA CALCINADA

Após a calcinação, a navícula contendo a pastilha foi introduzida no reator de quartzo seguida da montagem da aparelhagem, conforme a Figura III.4.

Durante o aquecimento do sistema, fez-se passar nitrogênio com vazão de 0,50 L/min, de maneira que a torneira D (Figura III.4) estivesse aberta para o fluxo de gás nitrogênio e fechada para o fluxo de gás cloro.

Ao atingir a temperatura de trabalho, foi a mesma estabilizada por meio de um variador de voltagem e de um controlador de temperatura.

Após a estabilização da temperatura, dentro de um erro de $\pm 3^\circ\text{C}$, abriu-se a torneira D (Figura III.4) para a passagem do cloro a uma vazão previamente determinada e deixando-a também aberta para o fluxo de nitrogênio.

As vazões de cloro e de nitrogênio variaram de 0,15 a 0,85 L/min. O tempo de cloração variou entre 5 e 30 minutos.

O ZrCl_4 formado depositou-se nas paredes de tubo de reação.

Decorrido o tempo de cloração, retirou-se do reator o material residual e pesou-se a massa de ZrO_2 mais

carbono não reagida.

III.5. DETERMINAÇÃO DA MASSA DE ZrO_2 RESIDUAL APÓS A CLORAÇÃO NA PRESENÇA DE CARBONO (GRAFITA)

No final do processo de cloração de pastilhas de ZrO_2 mais grafita, restou na navícula a massa residual de ZrO_2 mais grafita. Portanto, a massa de ZrO_2 que não reagiu não pôde ser determinada diretamente, apenas por uma simples pesagem.

Obteve-se a massa de ZrO_2 residual após a cloração (W'_{ZrO_2}) fazendo a queima do resíduo no reator de quartzo a $900^\circ C$, durante quatro horas, com a passagem de fluxo de ar, através do sistema. Com este tratamento elimina-se o carbono como CO_2 , ficando apenas o ZrO_2 residual, o qual é pesado.

III.6. DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE CLORAÇÃO

Fez-se, inicialmente a calcinação e a queima com ar de uma amostra da pastilha em torno de 300mg de ZrO_2 mais carbono não submetida à cloração, para determinação do teor inicial de ZrO_2 nas pastilhas.

O teor de ZrO_2 inicial na pastilha pode ser calculado aplicando a fórmula:

$$(\%) t_{\text{ZrO}_2} = \frac{\text{massa de ZrO}_2 \text{ residual na navícula após a queima}}{\text{massa de (ZrO}_2 + \text{C}_{\text{graf.}}) \text{ inicial}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

A seguir, calculou-se a massa de ZrO_2 inicial na pastilha (W_{ZrO_2}) utilizando a seguinte equação:

$$W_{\text{ZrO}_2} = W_{\text{P}_0} \times t_{\text{ZrO}_2} \quad (\text{III.3})$$

W_{P_0} = massa inicial da pastilha

Da pastilha calcinada, após a cloração, de terminaram-se também experimentalmente as massas de ZrO_2 e de Carbono (W'_{ZrO_2} e W'_C) que não foram transformadas pela cloração.

Por diferença calcularam-se as massas de ZrO_2 e de C reagidas.

Com os valores das massas de ZrO_2 e de carbono reagidas, determinou-se a estequiometria da reação de cloração.

III.6.1. CÁLCULOS DAS MASSAS DE ZrO_2 REAGIDA E NÃO REAGIDA, SE- GUNDO A ESTEQUIOMETRIA DE REAÇÃO

De posse dos valores da estequiometria das reações para as pastilhas de diferentes teores de carbono, a massa de ZrO_2 reagida durante a reação de cloração (ΔW) foi calculada pela diminuição de massa (destilação de tetracloreto de zircônio mais a remoção de carbono como dióxido ou monóxido de carbono).

Aplicou-se a relação:

$$\Delta W = \Delta W_{\text{exp}} \cdot \frac{M_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2} + p M_C} \quad (\text{III.4})$$

ΔW_{exp} é a massa de ZrO_2 mais carbono reagida durante a cloração, sendo

$$\Delta W_{\text{exp}} = W_{p_0} - W_{\text{exp}} \quad (\text{III.5})$$

W_{exp} = massa de ZrO_2 mais carbono não reagida no tempo t , obtido experimentalmente

M_{ZrO_2} , M_C são as massas moleculares de ZrO_2 e de carbono, respectivamente

p é a relação estequiométrica entre carbono e ZrO_2 em número de moles.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. OBTENÇÃO DO TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO

Estudaram-se dois métodos para a preparação do tetracloreto de zircônio, a partir de ZrO_2 :

- Cloração do óxido de zircônio puro com tetracloreto de carbono
- Cloração do óxido de zircônio na presença de carbono, com cloro elementar.

Para escolher as condições adequadas para obtenção do $ZrCl_4$, vários fatores que influem na cloração serão examinados a seguir.

IV.1.1. CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRACLORETO DE CARBONO

IV.1.1.1. EFEITO DA VARIAÇÃO DA VAZÃO DO VAPOR TETRACLORETO DE CARBONO NA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Cerca de 1,0g de ZrO_2 foi utilizado para cloração com CCl_4 a $527^\circ C$ (800K), durante 60 minutos e variando-se a vazão do gás reagente entre 0,04 e 1,5 L/min.

Os resultados de rendimento de reação do ZrO_2 em função da vazão de CCl_4 vapor estão na Tabela IV.1. e representados na Figura IV.1.

Os resultados da Figura IV.1. mostraram um aumento do rendimento da reação com o aumento da vazão do CCl_4 até 0,20 L/min, indicando que a velocidade de cloração é controlada pela difusão, isto é, o CCl_4 vapor difunde através da camada limite na superfície das partículas sólidas de ZrO_2 para a reação. Acima de 0,20 L/min, não houve um aumento significativo no valor de rendimento da reação, mostrando que a velocidade de difusão de CCl_4 através da camada limite não é mais limitante, sendo esta provavelmente controlada pela reação química.

Para se obter maior rendimento escolheu-se uma vazão máxima possível de ser aplicada no sistema, isto é, 1,50 L/min, para todos os experimentos posteriores, visto que para os estudos correspondentes, foram empregados tempos de cloração menores que 60 minutos. Usando essa vazão, o excesso de CCl_4 adicionado foi de 28 vezes maior que o valor teórico.

TABELA IV.1

RENDIMENTO DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 EM FUNÇÃO DA
VARIAÇÃO DA VAZÃO DO CCl_4 (VAPOR)

VAZÃO DE CCl_4 (L/min)	RENDIMENTO DA CLORAÇÃO (%)
0,04	20
0,10	40
0,20	48
0,30	49
0,50	50
1,00	51
1,50	52

TEMPERATURA: $527^{\circ}C$

TEMPO DE CLORAÇÃO: 60min.

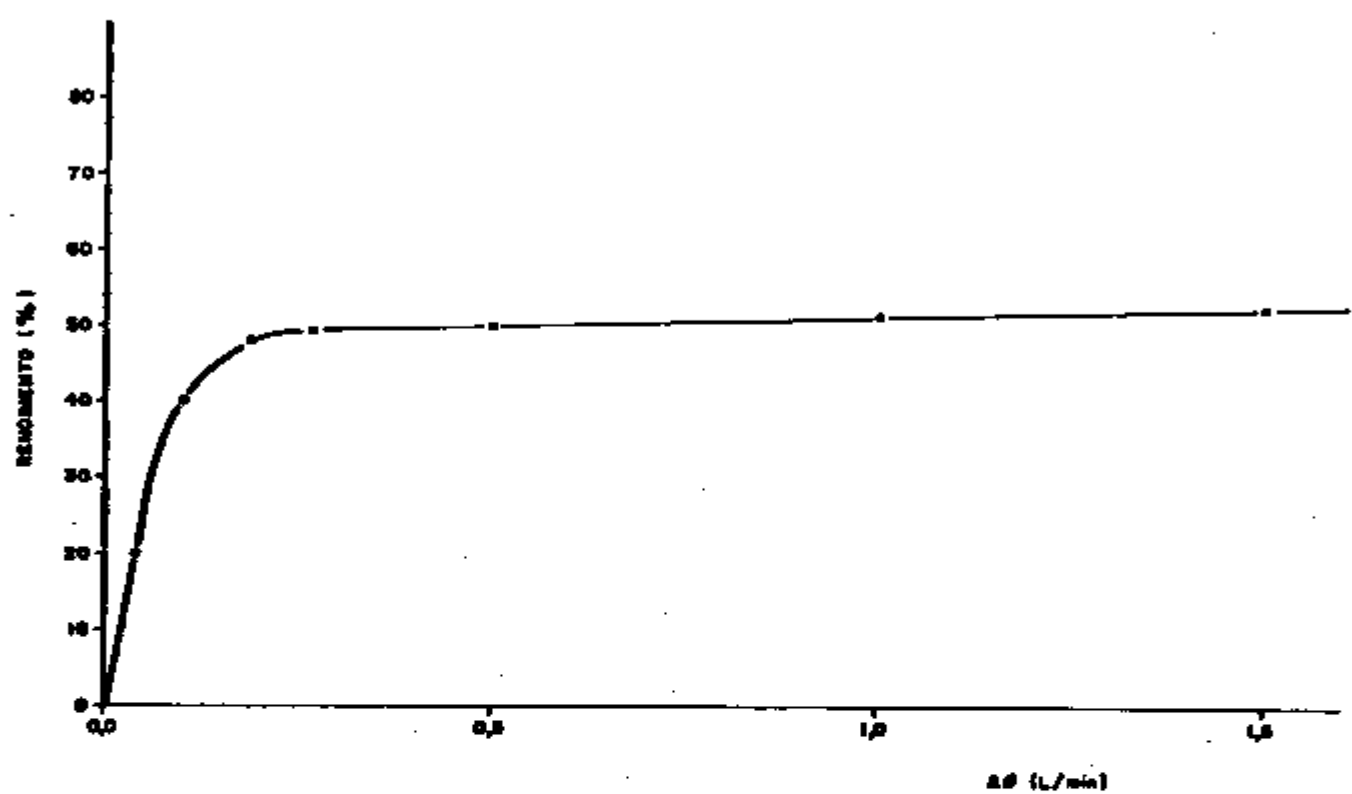


Figura IV.1 - Rendimento da cloração de ZrO_2 em função da variação da vazão de vapor CCl_4 .

Temperatura : $527^{\circ}C$

Tempo de cloração : 60 min.

IV.1.1.2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCONIO COM TETRACLORETO DE CARBONO

Esse estudo foi realizado utilizando 1,0g de ZrO_2 , numa vazão de 1,50 L/min de CCl_4 durante 60 minutos de cloração. Variou-se a temperatura de trabalho de 427 (700K) a 727°C (1000K).

Os resultados obtidos estão na Tabela IV.2 e representados na Figura IV.2.

Pela Figura IV.2 observa-se que o rendimento da cloração aumenta com a temperatura, atingindo um rendimento de 100% a aproximadamente a 1000K.

Os resultados da cloração com CCl_4 em função da temperatura de reação (Figura IV.2) permitiram concluir que abaixo de 427°C (700K) praticamente não ocorre a cloração e que a 527°C (800K), a eficiência de cloração atinge aproximadamente 50%. Para temperaturas ao redor de 727°C (1000K), a cloração do ZrO_2 é completa, isto é, verificou-se que todo o material da na vícula havia reagido após 60 minutos de reação.

IV.1.1.3. ESTUDO DA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO

A fração de ZrO_2 convertida a $ZrCl_4$ foi de terminada em função de tempo de cloração para as temperaturas de

TABELA IV.2

RENDIMENTO DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 EM
FUNÇÃO DA TEMPERATURA

TEMPERATURA (K)	RENDIMENTO DA CLORAÇÃO (%)
700	3
750	20
800	52
850	83
900	92
1000	100

VAZÃO DE CCl_4 : 1,50 L/min.

TEMPO DE CLORAÇÃO: 60min.

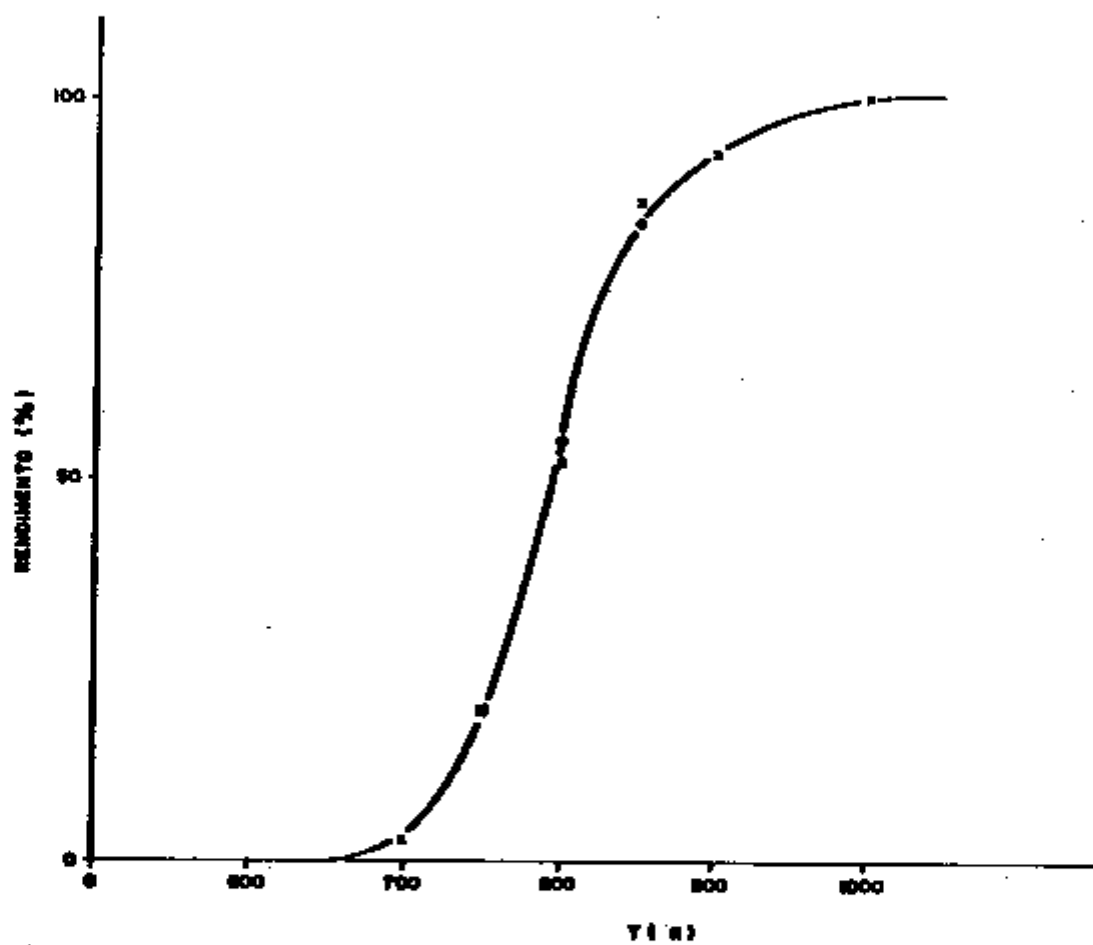


Figura IV. 2 - Rendimento da cloração de ZrO_2 com CCl_4 em função da temperatura

Vazão de CCl_4 : 1,50 L/min.

Tempo de cloração : 60 min.

450, 500, 550 e 600°C. Utilizou-se uma massa de cerca de 1,0g de ZrO_2 e vazão de CCl_4 (vapor) de 1,5 L/min. O tempo de cloração variou entre 5 e 30 minutos.

Decorrido o tempo de cloração, pesou-se a návícula e determinou-se, pela diferença entre as massas inicial e final, o consumo de ZrO_2 durante a cloração, que corresponde ã massa de ZrO_2 transformada em $ZrCl_4$.

Os resultados obtidos nesse estudo foram interpretados baseando-se no modelo proposto por BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾. Matematicamente a equação da velocidade de cloração pode ser expressa como:

$$\frac{-dW}{dt} = K W f(Y_{CCl_4}) \quad (IV.1.)$$

onde W = massa de ZrO_2 não reagida no tempo
 t

$f(Y_{CCl_4})$ = função da concentração de CCl_4

Fazendo $K = k f(Y_{CCl_4})$ e integrando a equa
ção IV.1 tem-se:

$$\ln(1-X) = -Kt \quad (IV.2.)$$

onde K = constante de velocidade aparente

$$X = \frac{W_0 ZrO_2 - W}{W_0 ZrO_2} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta W}{W_0 ZrO_2} \quad (IV.3.)$$

sendo W_{0ZrO_2} = massa de ZrO_2 inicial

ΔW = massa de ZrO_2 reagida no tempo t

Os dados experimentais obtidos no estudo da cloração do ZrO_2 em função do tempo para diferentes temperaturas estão na Tabela IV.3 e representados na Figura IV.3.

Os gráficos da Figura IV.3 indicam que os dados experimentais obedecem à equação IV.2. Portanto, determinando os coeficientes angulares das retas apresentadas nessa Figura IV.3, pôde-se calcular os valores das constantes de velocidade aparente (K). Estes encontram-se na Tabela IV.3.

IV.1.1.4. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM TETRA-CLORETO DE CARBONO

A partir dos valores das constantes de velocidade aparente (K) obtidos para diferentes temperaturas, apresentadas na Tabela IV.3, estudou-se a influência da temperatura na velocidade de cloração e determinou-se a energia de ativação.

Usualmente a influência da temperatura sobre a velocidade da reação ou seja da constante de velocidade, é definida pela equação de ARRHENIUS, dada por⁽¹⁸⁾:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (IV.4.)$$

TABELA IV.3.

RESULTADOS OBTIDOS NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 , EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

TEMPERATURA (°C)	W_0 ZrO_2 (g)	TEMPO (min)	ΔW (g)	$X = \frac{\Delta W}{W_0 ZrO_2}$	1-X	$K \times 10^3$ (min ⁻¹)
450	0,982	5	0,008	0,008	0,992	2,06
		10	0,014	0,015	0,985	
		15	0,020	0,020	0,980	
		20	0,025	0,025	0,975	
		25	0,029	0,030	0,970	
		30	0,033	0,034	0,966	
500	0,928	5	0,048	0,052	0,948	7,23
		10	0,091	0,098	0,902	
		15	0,116	0,125	0,875	
		20	0,139	0,150	0,850	
		25	0,160	0,173	0,827	
		30	0,180	0,194	0,806	
550	0,916	5	0,088	0,096	0,904	21,37
		10	0,171	0,187	0,813	
		15	0,252	0,275	0,725	
		20	0,333	0,364	0,636	
		25	0,398	0,434	0,566	
		30	0,456	0,498	0,502	
600	0,965	5	0,171	0,177	0,823	49,18
		10	0,342	0,354	0,646	
		15	0,483	0,501	0,499	
		20	0,604	0,626	0,374	
		25	0,666	0,690	0,310	
		30	0,715	0,741	0,259	

VAZÃO DE CCl_4 : 1,50 L/min

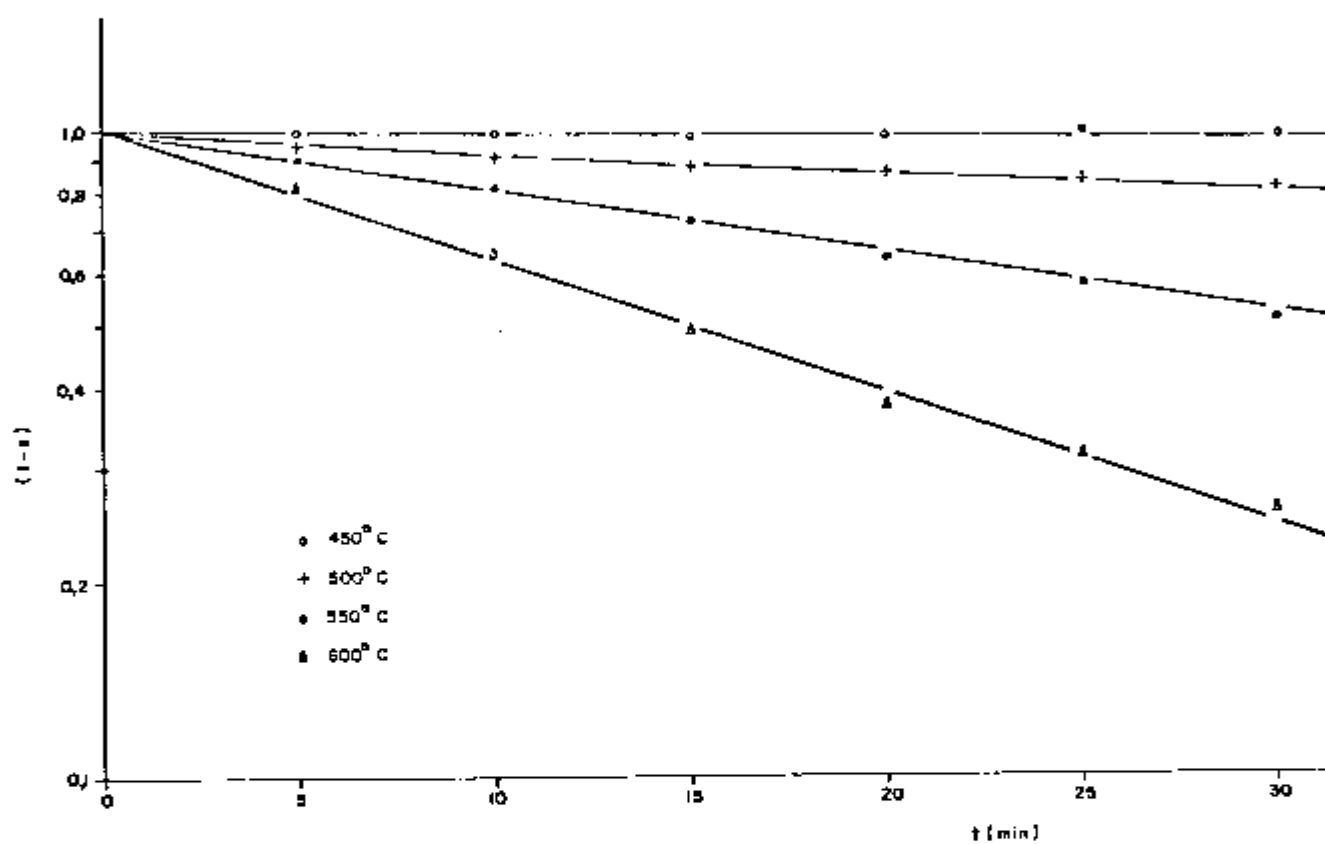


Figura IV.3 - Influência do tempo de reação na cloração de ZrO_2 com CCl_4 para diferentes temperaturas.

Vazão de CCl_4 : 1,50 L/min.

e na forma logarítmica tem-se

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.5.})$$

K_0 = fator de frequência, dada nas mesmas unidades de K

E_a = energia de ativação aparente

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

Na Figura IV.4, do gráfico de ARRHENIUS obteve-se uma dependência linear do logaritmo da constante de velocidade aparente com o inverso da temperatura absoluta. Aos pontos experimentais da Figura IV.4 foi ajustada uma reta, cujo coeficiente angular, de acordo com a equação IV.4, dá o valor de $\frac{-E_a}{R}$.

Obteve-se para $\frac{E_a}{R}$ um valor igual a $1,32853 \times 10^4$. Sendo R igual 1,987 cal K/mol, tem-se E_a igual a 26,40 Kcal/mol de ZrO_2 .

Segundo CAVALANTE e colaboradores⁽³⁾, este valor de energia de ativação obtido experimentalmente (>10Kcal/mol) indica que a velocidade de cloração é controlada pela reação química.

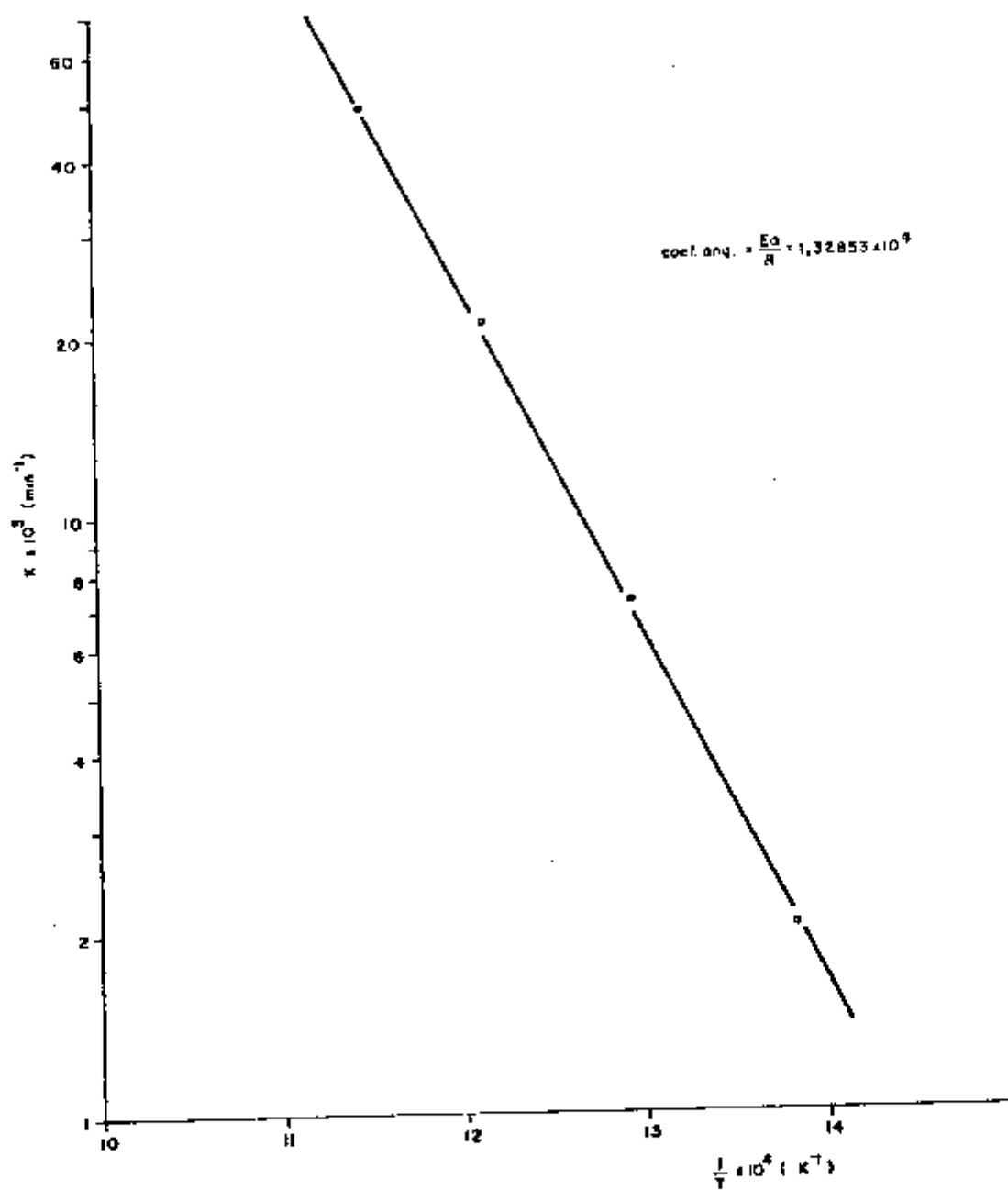


Figura IV. 4 - Gráfico de Arrhenius para determinação de energia de ativação aparente .

Vazão de CCl_4 : 1,50 L/min.
Tempo de cloração : 30 min

IV.1.1.5. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DE TETRA-CLORETO DE CARBONO NA VELOCIDADE DE CLORAÇÃO

Para esse estudo utilizou-se cerca de 1,0g de ZrO_2 e mantiveram-se constantes a temperatura de $600^\circ C$ e a vazão do CCl_4 em 1,5 L/min. O tempo de cloração variou de 5 a 25 minutos.

Diferentes frações molares de CCl_4 foram utilizadas variando-se a temperatura no saturador de gás de 0, 10 e $20^\circ C$. Para essas diferentes temperaturas, determinaram-se as frações molares de CCl_4 , conhecendo-se seus valores de pressão de vapor.

Utilizou-se para esses cálculos a seguinte expressão⁽²⁰⁾.

$$\log P = (-0,2185 A/K) + B \quad (IV.6.)$$

P = pressão de vapor do CCl_4 (torr)

K = temperatura absoluta (K)

A = calor de vaporização molar do CCl_4 , igual a 762,8 cal/mol para temperaturas de -50 a $276^\circ C$

B = 7,586045

Conhecendo a pressão do gás CCl_4 (P) aplicando do (IV.6) pôde-se calcular a sua fração molar aplicando a fórmula⁽¹³⁾:

$$Y_{\text{CCl}_4} = \frac{P}{P_{\text{total}}} \quad (\text{IV.7.})$$

P_{total} é pressão atmosférica igual a 740mmHg medida no barômetro do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN-CNEN/SP

As frações molares do vapor CCl_4 para temperaturas de 0, 10 e 20°C foram 0,041, 0,067 e 0,107, respectivamente.

Os resultados obtidos no estudo do efeito da variação da concentração do CCl_4 na cloração são apresentados na Tabela IV.4 e representados na Figura IV.5.

Com estes resultados calcularam-se os valores das constantes de velocidade aparente para diferentes frações molares de CCl_4 , também apresentados na Tabela IV.4.

Aumentando a concentração do vapor CCl_4 , para um determinado tempo, houve um aumento do rendimento da reação como mostra a Tabela IV.4.

Além disso, aumentando a concentração do vapor CCl_4 , há um aumento nos valores de constantes de velocidade, tornando a reação mais rápida.

Traçando-se o gráfico do logaritmo da constante de velocidade em função do logaritmo da fração molar do CCl_4 , apresentado na Figura IV.6, encontrou-se, para a inclinação da reta, o valor 0,82. De acordo com a equação da velocidade

TABELA IV.4.

RESULTADOS OBTIDOS NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CCl_4 , EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES DO VAPOR

TEMPERATURA (°C)	Y_{CCl_4}	$W_0 ZrO_2$ (g)	TEMPO (min)	ΔW (g)	$X = \frac{\Delta W}{W_0 ZrO_2}$	1-X	$K \times 10^2$ (min ⁻¹)
0	0,041	0,959	5	0,081	0,084	0,916	1,86
			10	0,162	0,169	0,831	
			15	0,241	0,251	0,749	
			20	0,301	0,314	0,686	
			25	0,352	0,367	0,633	
10	0,067	0,951	5	0,117	0,123	0,877	2,88
			10	0,227	0,239	0,761	
			15	0,335	0,352	0,648	
			20	0,417	0,438	0,562	
			25	0,500	0,526	0,474	
20	0,107	0,939	5	0,142	0,151	0,849	4,10
			10	0,281	0,299	0,701	
			15	0,417	0,444	0,556	
			20	0,520	0,554	0,446	
			25	0,574	0,611	0,389	

VAZÃO DO CCl_4 : 1,50 L/min

TEMPERATURA DE CLORAÇÃO: 600°C

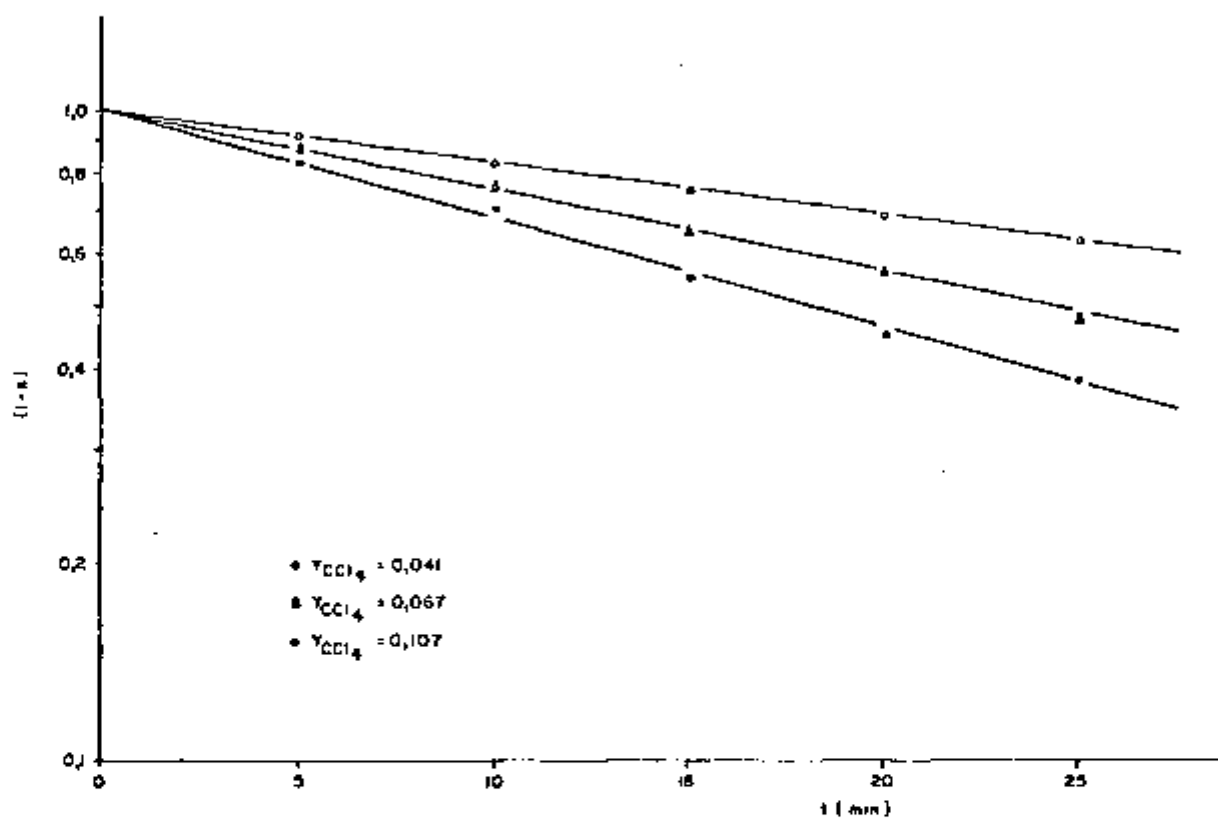


Figura IV. 5 - Influência do tempo de reação na cloração de ZrO_2 com CCl_4 para diferentes frações molares do vapor .

Vazão de CCl_4 : 1,50 L/min

Temperatura de cloração : 600 °C

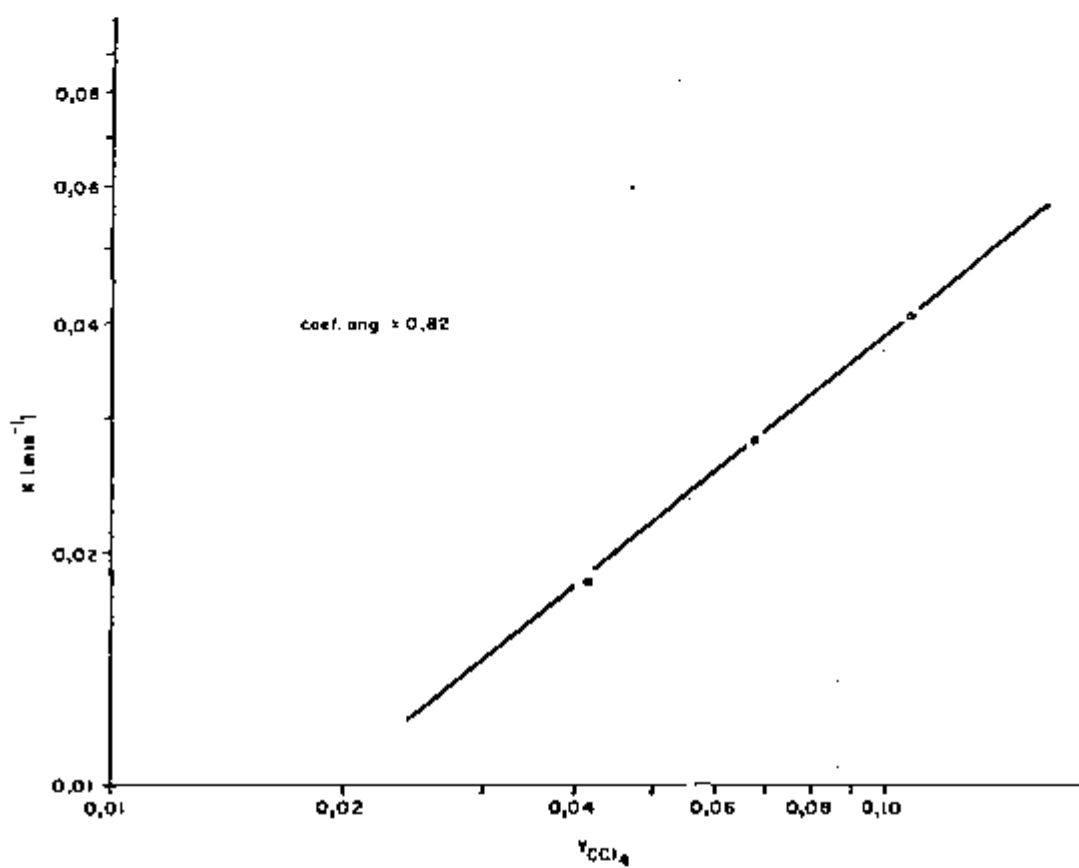


Figura IV.6 - Influência da concentração da CCl_4 na velocidade da reação de cloração de ZrO_2 .

Temperatura de cloração : 600°C

Tempo de cloração : 25 min.

Vazão de CCl_4 : 1,50 L/min.

(IV.1) a inclinação da reta indica a ordem da reação em relação à concentração do vapor CCl_4 .

IV.1.2. CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO-CARBONO COM GÁS CLORO

IV.1.2.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA PASTILHA E DA ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE CLORAÇÃO

O teor de ZrO_2 foi analisado para as pastilhas preparadas com diferentes teores de carbono. Nas pastilhas não submetidas à cloração, obteve-se, conforme III.6. os seguintes resultados para o teor de óxido de zircônio:

Relação ZrO_2 :Graf.	teor _{ZrO_2} (%)
1:2	84,43
1:4	72,51
1:6	63,19
1:8	56,84

A estequiometria da reação foi determinada para os experimentos de cloração realizados a 700 e 800°C.

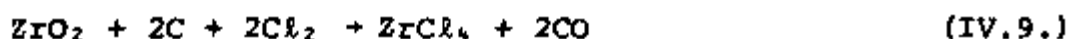
Na Tabela IV.5 estão os resultados da determinação da estequiometria da reação, onde se vê que usando pastilhas preparadas com a relação molar de ZrO_2 :Graf. igual a 1:2 a

cloração se processa com a formação de CO_2 conforme a reação:



visto que, experimentalmente, obteve-se para relação estequiométrica $\text{ZrO}_2:\text{C}$ o valor 1:1.

A Tabela IV.5 mostra que aumentando a temperatura e o teor de carbono na pastilha ocorre um aumento na estequiometria de 1:1 para 1:1,5 a 800°C . Isto se deve, provavelmente à formação também de CO além de CO_2 , conforme a reação:



IV.1.2.2. ESTUDO DA CLORAÇÃO DA PASTILHA DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO- -GRAFITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO

A fração de ZrO_2 convertida foi determinada em função de tempo de reação para as temperaturas de 700, 750, 800 e 850°C , usando-se pastilhas de cerca de 1,0g com relação de $\text{ZrO}_2:\text{Graf.}$ igual a 1:2. Utilizou-se uma vazão de 0,50 L/min de gás cloro e o tempo variou entre 5 e 30 minutos.

Após a cloração pesou-se a navícula e determinou-se a massa de ZrO_2 não reagida.

TABELA IV.5

DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE CLORAÇÃO

RELAÇÃO MOLAR (TEÓRICA) $ZrO_2:C$	% TEÓRICA DE CARBONO NA PASTILHA (*)	RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DETERMINADA $ZrO_2:C$	
		700°C	800°C
1:2	15,97	1:1,00	1:1,00
1:4	27,54	1:1,01	1:1,20
1:6	36,71	1:1,04	1:1,30
1:8	43,50	1:1,11	1:1,50

TEMPO DE CLORAÇÃO: 5min.

VAZÃO DE Cl_2 : 0,50 L/min.

(*) CONFORME A TABELA III.1.

Os resultados obtidos da massa de ZrO_2 não reagida (W) em função do tempo de cloração são apresentados na Figura IV.7.

A forma das curvas da Figura IV.7 mostra que, inicialmente, a massa de ZrO_2 não reagida (W) diminui com o aumento do tempo de cloração e depois torna-se praticamente constante, o que indica que a reação de cloração não foi completa.

Denominou-se de W_{-ZrO_2} essa massa de ZrO_2 que não reagiu.

Analisaram-se esses resultados a partir de um modelo matemático escolhido, baseando-se nos modelos propostos por BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾ e de SERYAKOV e colaboradores⁽³¹⁾.

A equação da velocidade de cloração segundo esses pesquisadores pode ser expressa como:

$$\frac{-dW}{dt} = kW \cdot f_1(x_C) \cdot f_2(Y_{Cl_2}) \quad (IV.10.)$$

onde $f_1(x_C)$ = função do teor de carbono

$f_2(Y_{Cl_2})$ = função da concentração do cloro

Fazendo-se $K = kf_1(x_C) \cdot f_2(Y_{Cl_2})$ e substituindo na equação IV.10 obtém-se:

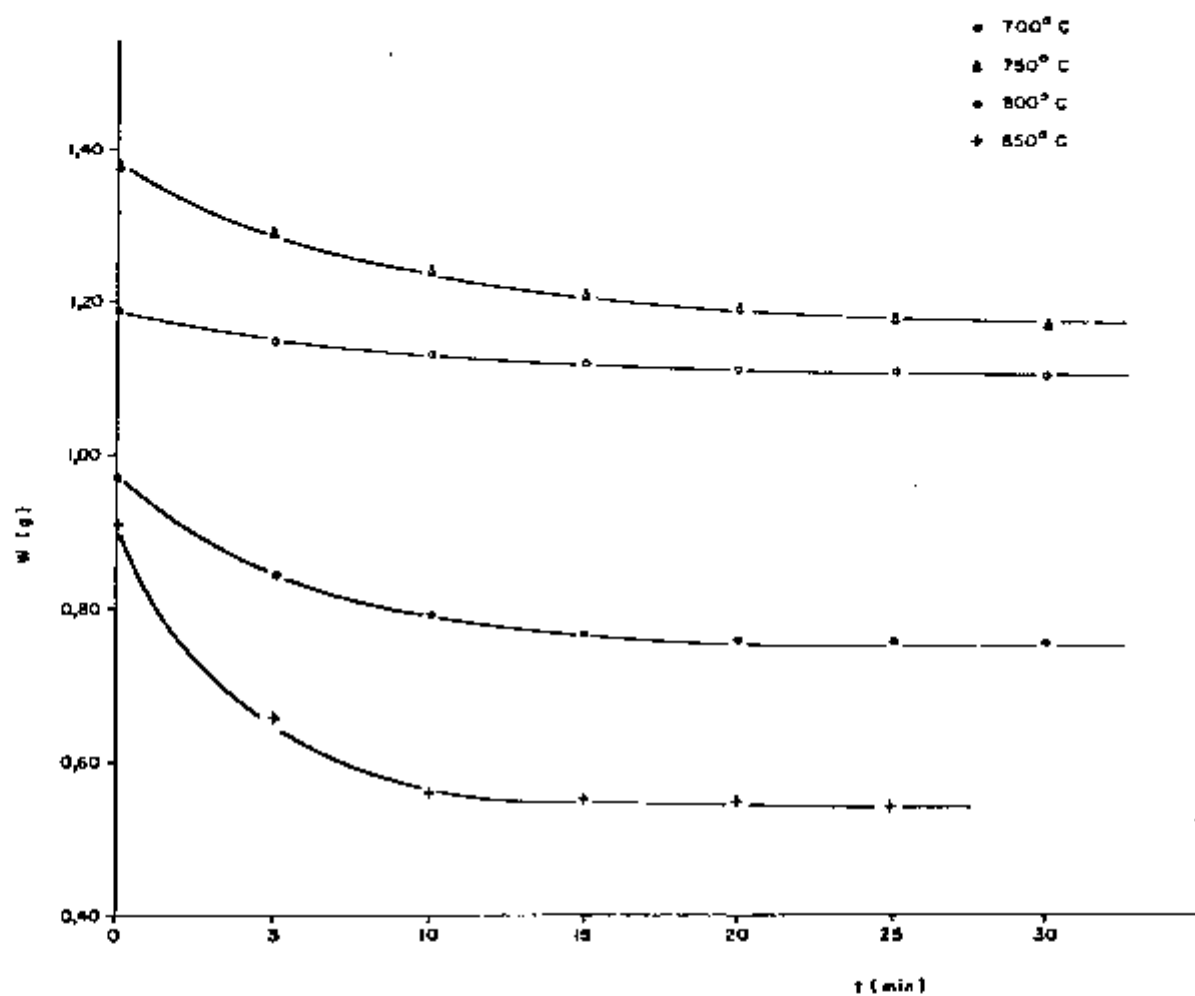


Figura IV.7 - Variação da massa de ZrO_2 não reagida em função do tempo de cloração.

Vazão de Cl_2 : 0,50 L/min.
(ZrO_2 : Graf) = 1 : 2

$$\frac{-dW}{W} = K dt \quad (\text{IV.11.})$$

Levando em consideração que a reação não foi completa resulta:

- Para $t = 0$, a massa de ZrO_2 inicial será igual $W_0 - W_\infty$ e
- Para um tempo t , tem-se, $W - W_\infty$.

Integrando a equação (IV.11) vem:

$$\ln \frac{W - W_\infty}{W_0 - W_\infty} = -Kt \quad (\text{IV.12.})$$

$$\text{Chamando de } X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (\text{IV.13.})$$

Obtem-se:

$$\ln (1-X) = -Kt \quad (\text{IV.14.})$$

Para calcular os valores das constantes de velocidade aparente para diferentes temperaturas foram determinadas os valores de $(1-X)$ em função do tempo de cloração e foram apresentados na Tabela IV.6. Na Figura IV.8 estão os gráficos utilizados no cálculo das constantes de velocidade K cujos valores obtidos são apresentados na Tabela IV.6.

Na Figura IV.8 verifica-se que para as temperaturas de 800 a 850°C foram obtidos alguns pontos não perten

TABELA IV.6.

RESULTADOS OBTIDOS NA CLORAÇÃO DE ZrO_2 -GRAFITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

TEMPERATURA (°C)	W_0 ZrO_2 (g)	W_∞ (g)	TEMPO (min)	ΔW_{exp} (g)	$X = \frac{\Delta W}{W_0 ZrO_2 - W_0}$	1-X	$K \times 10^2$ (min ⁻¹)
700	1,196	1,100	5	0,043	0,406	0,594	6,57
			10	0,061	0,583	0,417	
			15	0,077	0,739	0,261	
			20	0,086	0,813	0,187	
			25	0,093	0,885	0,115	
			30	0,096	0,915	0,083	
750	1,383	1,167	5	0,099	0,419	0,581	10,48
			10	0,153	0,644	0,356	
			15	0,187	0,792	0,208	
			20	0,207	0,875	0,125	
			25	0,221	0,931	0,069	
			30	0,232	0,978	0,022	
800	0,975	0,755	5	0,132	0,545	0,455	15,40
			10	0,197	0,818	0,182	
			15	0,222	0,920	0,080	
			20	0,230	0,955	0,045	
			25	0,235	0,973	0,027	
			30	0,239	0,993	0,007	
850	0,912	0,548	5	0,275	0,689	0,311	22,20
			10	0,379	0,951	0,049	
			15	0,388	0,973	0,027	
			20	0,395	0,989	0,011	
			25	0,398	0,996	0,004	

VAZÃO DE Cl_2 : 0,50 L/min

(ZrO_2 :Graf.) 1:2

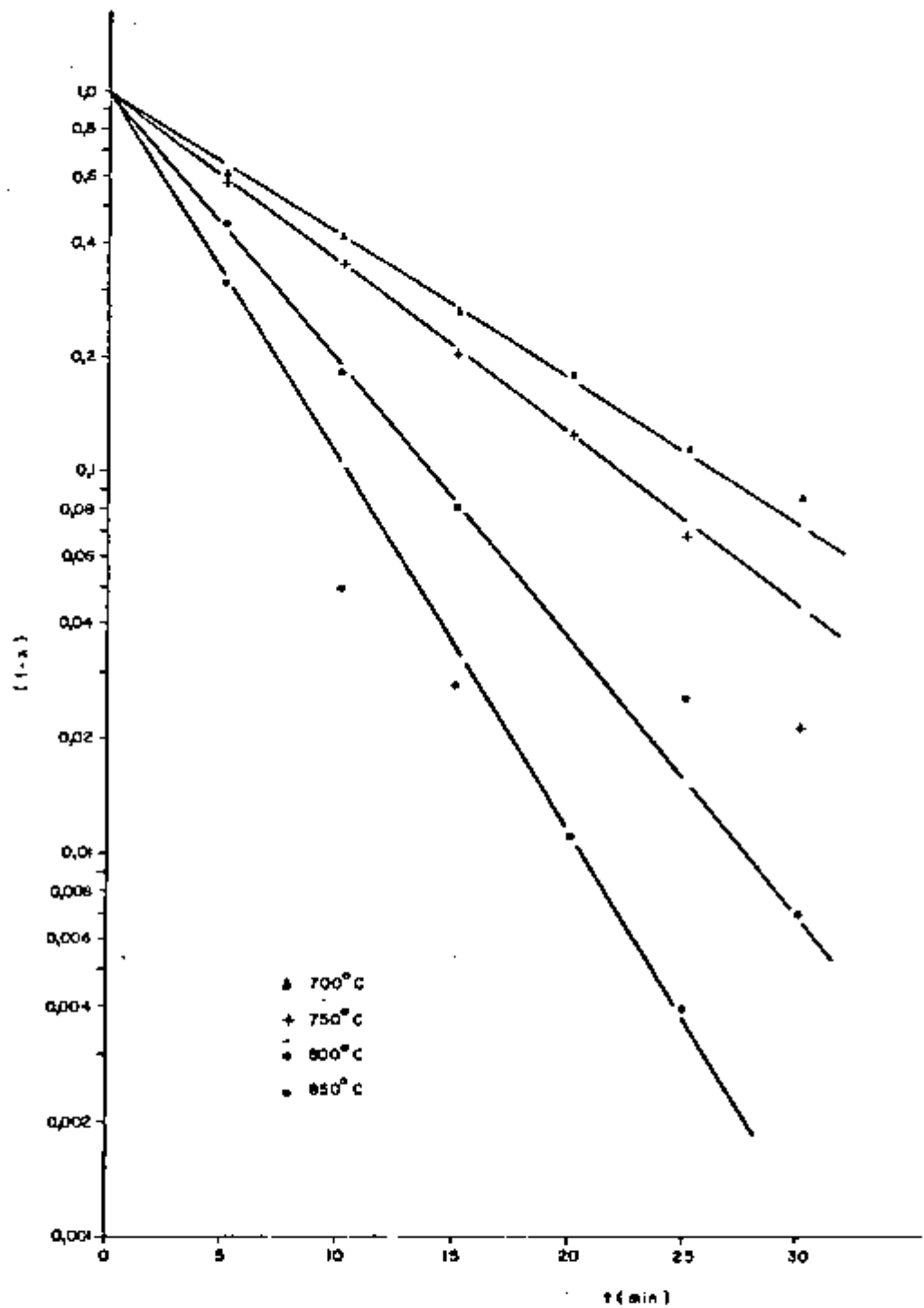


Figura IV. B - Influência do tempo de reação na cloração de ZrO_2 na presença de carbono para diferentes temperaturas .

Vazão de cloro : 0,50 L/min.

(ZrO_2 : Graf.) = 1 : 2

centes às retas traçadas. SERYAKOV e colaboradores⁽³¹⁾ também obtiveram alguns pontos fora da reta e esses autores concluíram que esses erros são devidos à falta de exatidão na determinação de W_{∞} .

IV.1.2.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VELOCIDADE DE CLORAÇÃO DE ZrO_2 -GRAFITA

Estudou-se a influência da temperatura na velocidade de cloração, em pastilhas contendo 15,97% de carbono e usando gás cloro numa vazão de 0,50 L/min. A temperatura variou entre 700 e 850°C.

Na Figura IV.9, pelo gráfico do logaritmo dos valores das constantes de velocidade da reação de cloração em função do inverso da temperatura absoluta, item IV.2.2.2, verificou-se que esses resultados obedecem à equação de ARRHENIUS (Equação IV.5).

Do gráfico da Figura IV.9 obteve-se para o coeficiente angular da reta o valor $0,96465 \times 10^4$ e para a energia de ativação aparente 19,17 Kcal/mol de ZrO_2 . Valor esse, que mostra que as velocidades de reação com Cl_2 gasoso, também são limitadas pelo processo químico, segundo CAVALANTE e colaboradores⁽³⁾.

BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾, estudando a cloração de ZrO_2 na presença de carbono entre 1400 e 1700K, determinaram

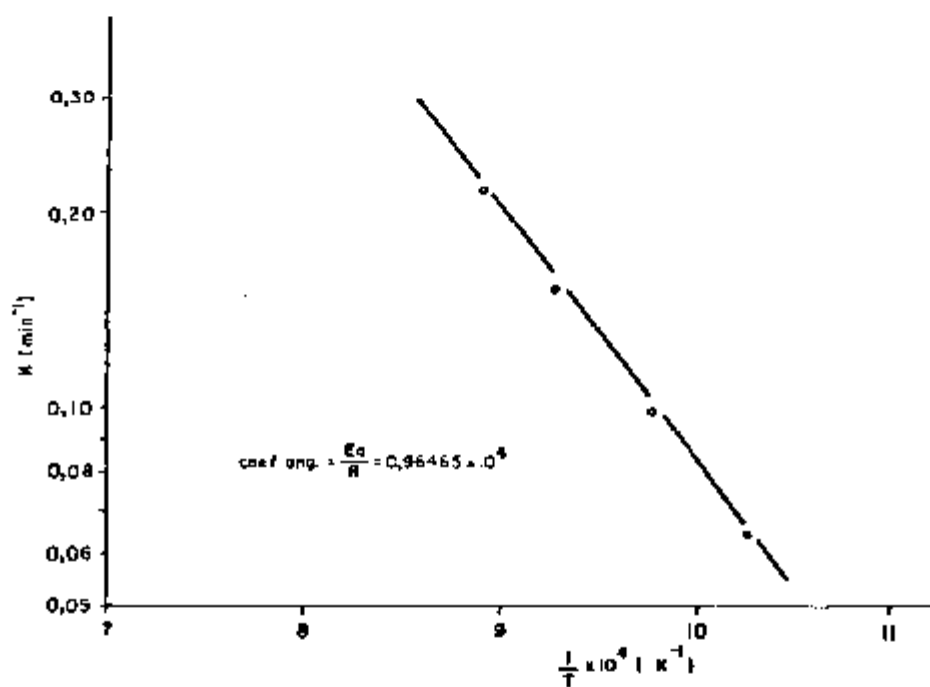


Figura IV. 9 - Gráfico de Arrhenius : $\log K$ em função de $\frac{1}{T}$

Vazão de Cl_2 : 0,50 L/min

Tempo de cloração : 30 min.

(ZrO_2 : Graf.) = 1:2

para a energia de ativação o valor 22,30 Kcal/mol, valor esse bastante próximo ao obtido nesse trabalho.

IV.1.2.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO GÁS CLORO NA VELOCIDADE DE REAÇÃO

Os experimentos para esse estudo foram realizados usando pastilhas de cerca de 1,0g contendo 15,97% em massa de carbono (grafita). A temperatura de cloração manteve-se constante em 800°C.

Variou-se a concentração do gás cloro fazendo-se sua diluição com nitrogênio. A vazão do gás cloro foi de 0,15 a 0,85 L/min.

Os resultados obtidos na cloração para diferentes frações molares de Cl_2 em função do tempo de cloração estão na Tabela IV.7 e representados na Figura IV.10. Com os dados dessa Figura determinaram-se as constantes de velocidade de cloração. Estes resultados indicam que as constantes aumentam com o aumento da vazão do cloro, ou seja, da concentração do gás cloro.

Tomando os valores do logaritmo das constantes de velocidade em função do logaritmo da fração molar do gás cloro, construiu-se o gráfico da Figura IV.11. Por meio dessa Figura determinou-se o valor 0,36 para a ordem da reação em relação à concentração do gás cloro.

TABELA IV.7.

RESULTADOS DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 -GRAFITA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO PARA DIFERENTES FRAÇÕES MOLARES DO GÁS CLORO

Y_{Cl_2}	$W_0 ZrO_2$ (g)	W_∞ (g)	TEMPO (min)	ΔW_{exp} (g)	$K = \frac{\Delta W}{W_0 ZrO_2 - W_\infty}$	1-X	$K \times 10^2$ (min^{-1})
0,15	0,838	0,580	5	0,114	0,403	0,597	9,79
			10	0,204	0,721	0,279	
			15	0,235	0,829	0,171	
			20	0,259	0,915	0,085	
			25	0,273	0,965	0,035	
0,30	1,005	0,780	5	0,122	0,493	0,507	13,48
			10	0,186	0,751	0,247	
			15	0,213	0,862	0,138	
			20	0,229	0,929	0,071	
			25	0,236	0,956	0,044	
0,50	0,975	0,755	5	0,132	0,545	0,455	15,40
			10	0,197	0,818	0,182	
			15	0,222	0,920	0,080	
			20	0,230	0,955	0,045	
			25	0,235	0,973	0,027	
			30	0,239	0,993	0,007	
0,85	0,977	0,690	5	0,192	0,610	0,390	18,38
			10	0,267	0,850	0,150	
			15	0,296	0,941	0,059	
			20	0,307	0,976	0,024	
			25	0,311	0,990	0,010	

TEMPERATURA DE CLORAÇÃO: 800°C

(ZrO_2 :Graf.) = 1:2

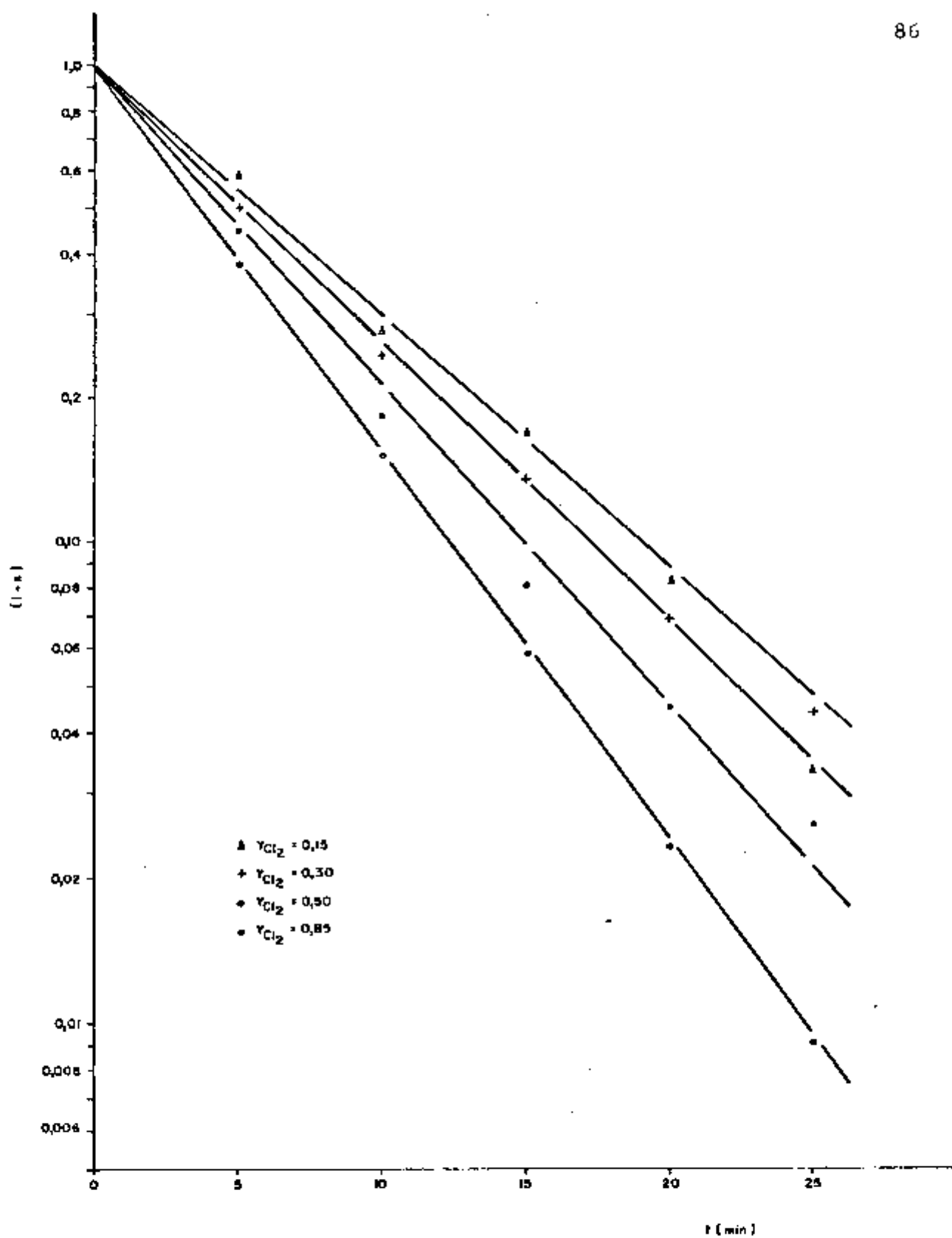


Figura IV.10 - Influência do tempo de reação na cloração do ZrO_2 - grafita para diferentes frações molares de gás cloro .

Temperatura : $800^\circ C$
 $(ZrO_2 : Graf.) = 1:2$

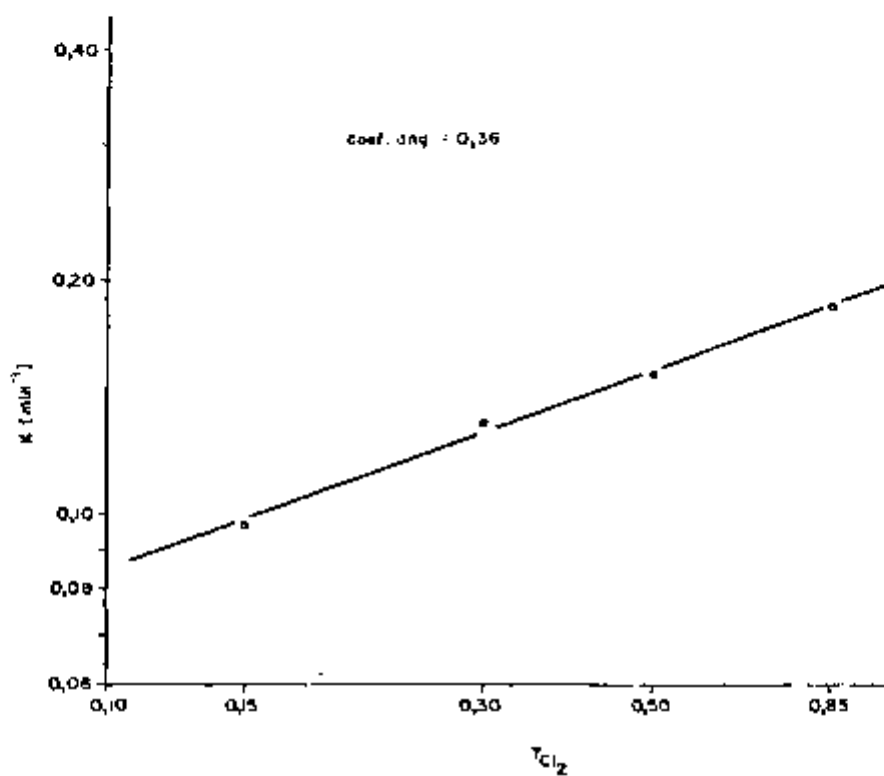


Figura IV. 11 - Influência da concentração de gás cloro na velocidade de reação .

Temperatura : 800°C .

Tempo de cloração : 25 min.

(ZrO_2 : Graf.) = 1:2

O conhecimento da ordem de reação com respeito ao gás cloro é importante no projeto de um clorador industrial. O valor da ordem da reação pode indicar a variação da velocidade de reação no reator, quando o gás cloro é diluído com os produtos gasosos da reação, que são $ZrCl_4$, CO e CO_2 .

BICEROLU e GAUVIN⁽⁵⁾ obtiveram o valor 0,79 para a ordem da reação com respeito à concentração do gás cloro. O'REILLY e colaboradores⁽²⁵⁾ obtiveram uma ordem de 0,64 e MANIEH e SPINK⁽²¹⁾ encontraram uma ordem de 0,32.

Na literatura não foi encontrado um estudo detalhado sobre os resultados obtidos na determinação da ordem da reação com respeito à concentração do gás cloro.

SERYAKOV e colaboradores⁽³⁶⁾, que estudaram a cloração do dióxido de titânio, somente afirmam que a ordem de 0,6 obtida, indica que na cloração ocorre a dissociação da molécula do gás cloro na superfície, sem dar uma explicação pormenorizada. WEN⁽³⁶⁾ afirma que a ordem da reação com respeito ao gás reagente pode variar de 0 a 2, dependendo da facilidade de adsorção dos gases sobre a superfície dos reagentes sólidos.

IV.1.2.5. INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO NA VELOCIDADE DE CLORAÇÃO

Foram usadas pastilhas contendo os seguintes teores de carbono (x_C): 15,97, 27,54, 36,71 e 43,50% em massa,

em cada pastilha.

O estudo foi realizado para 700°C e 800°C e mantendo-se constante a vazão do gás cloro em 0,50 L/min.

Os resultados obtidos nesse estudo, a 700°C e 800°C, estão, respectivamente, nas Tabelas IV.8 e IV.9 e representados nos gráficos das Figuras IV.12 e IV.13. Determinaram-se os valores das constantes de velocidade de cloração, os quais estão nas Tabelas IV.8 e IV.9.

Esses valores aumentam com o aumento do teor de carbono na pastilha.

Pelo gráfico do logaritmo das constantes de velocidade em função do logaritmo das relações molares entre C e ZrO₂, Figura IV.14, determinou-se a ordem da reação em relação ao teor de carbono sobre a velocidade de reação.

Para as temperaturas de 700 e 800°C, obteve-se o valor 0,60 para a ordem da reação relativa ao teor de carbono.

MANIEH e SPINK⁽²⁰⁾ usando misturas de carbono e zircão para relações molares de C:ZrSiO₄ iguais a 4:1, 8:1 e 12:1, obtiveram um expoente igual a 0,15.

A não concordância no valor da ordem de reação obtido neste trabalho com o de MANIEH e SPINK⁽²⁰⁾ se deve,

TABELA IV.8.

RESULTADOS DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CLORO GASOSO A $700^\circ C$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA DIFERENTES TEORES DE CARBONO

x_C (%)	$W_0 ZrO_2$ (g)	W_∞ (g)	TEMPO (min)	ΔW_{exp} (g)	$X = \frac{\Delta W}{W_0 ZrO_2 - W_\infty}$	$1-X$	$K \times 10^2$ (min^{-1})
15,97	1,196	1,100	5	0,043	0,406	0,594	6,57
			10	0,061	0,583	0,417	
			15	0,077	0,739	0,261	
			20	0,086	0,813	0,187	
			25	0,093	0,885	0,115	
			30	0,096	0,917	0,083	
27,54	0,801	0,690	5	0,053	0,432	0,568	11,42
			10	0,085	0,694	0,306	
			15	0,100	0,820	0,180	
			20	0,111	0,909	0,091	
			25	0,116	0,955	0,045	
36,71	0,766	0,541	5	0,119	0,480	0,520	13,62
			10	0,182	0,733	0,267	
			15	0,217	0,876	0,124	
			20	0,234	0,947	0,053	
			25	0,243	0,982	0,018	
43,50	0,875	0,530	5	0,210	0,551	0,449	15,28
			10	0,300	0,786	0,214	
			15	0,345	0,904	0,096	
			20	0,370	0,968	0,032	

VAZÃO DE Cl_2 : 0,50 L/min

TABELA IV.9.

RESULTADOS DA CLORAÇÃO DE ZrO_2 COM CLORO GASOSO a $800^\circ C$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA DIFERENTES TEORES DE CARBONO

x_C (%)	W_0 ZrO_2 (g)	W_∞ (g)	TEMPO (min)	ΔW_{exp} (g)	$X = \frac{\Delta W}{W_0 - W_\infty}$	$1-X$	$K \times 10^2$ (min^{-1})
15,97	0,975	0,755	5	0,132	0,545	0,455	15,40
			10	0,197	0,818	0,182	
			15	0,222	0,920	0,080	
			20	0,230	0,955	0,045	
			25	0,235	0,973	0,027	
			30	0,239	0,993	0,007	
27,54	0,909	0,420	5	0,365	0,669	0,331	21,44
			10	0,472	0,867	0,133	
			15	0,524	0,961	0,039	
			20	0,535	0,981	0,019	
			25	0,540	0,989	0,011	
36,71	0,952	0,420	5	0,439	0,733	0,267	24,31
			10	0,538	0,898	0,102	
			15	0,584	0,976	0,024	
			20	0,592	0,989	0,011	
			25	0,596	0,994	0,006	
43,50	0,931	0,370	5	0,527	0,822	0,178	34,66
			10	0,612	0,954	0,046	
			15	0,638	0,995	0,005	
			20	0,641	0,998	0,002	

VAZÃO DE Cl_2 : 0,50 L/min

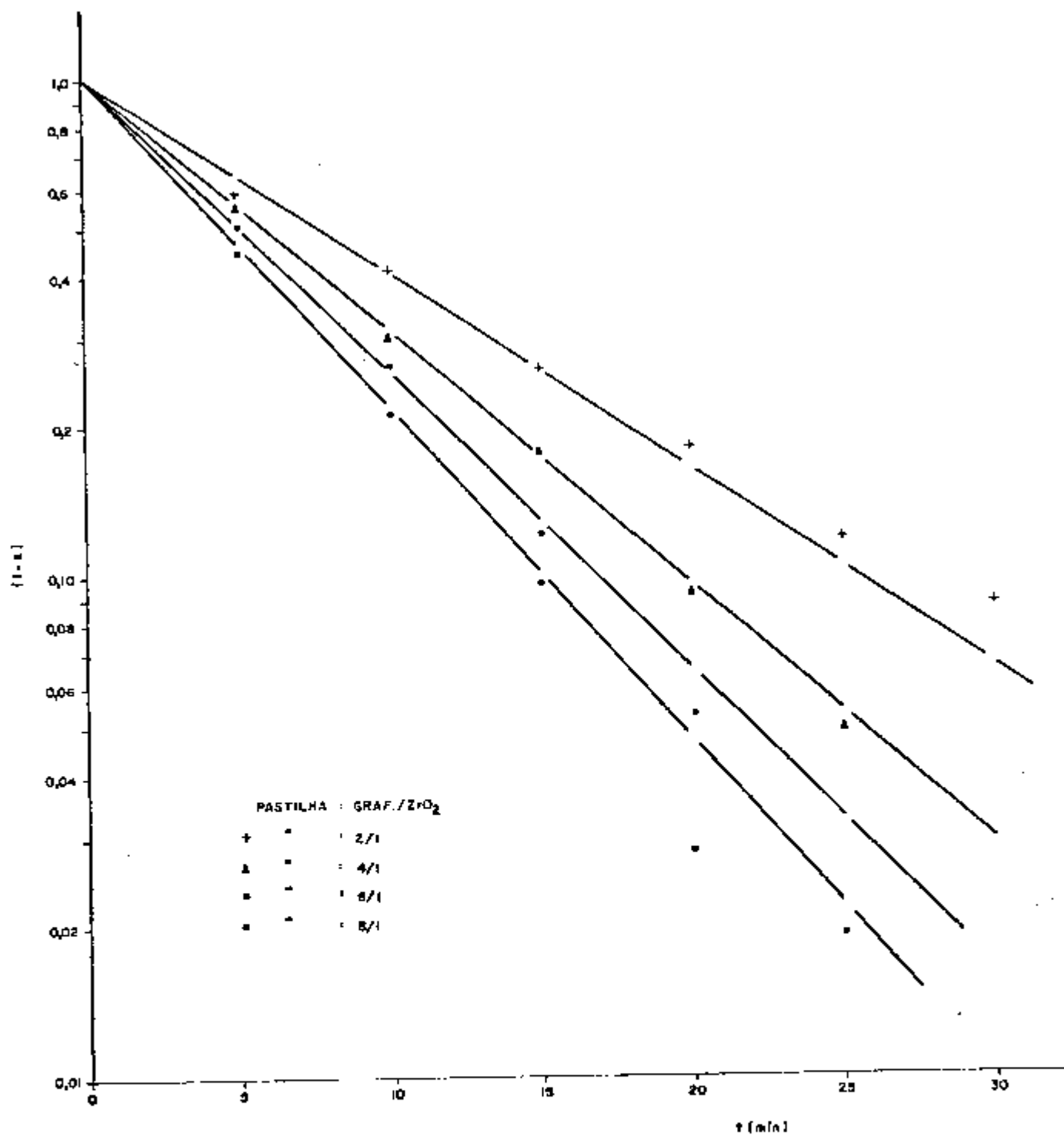


Figura IV.12 - Influência do tempo de reação na clarificação de ZrO_2 a $700^\circ C$ para diferentes teores de carbono.

Vazão de Cl_2 : 0,50 L/min.

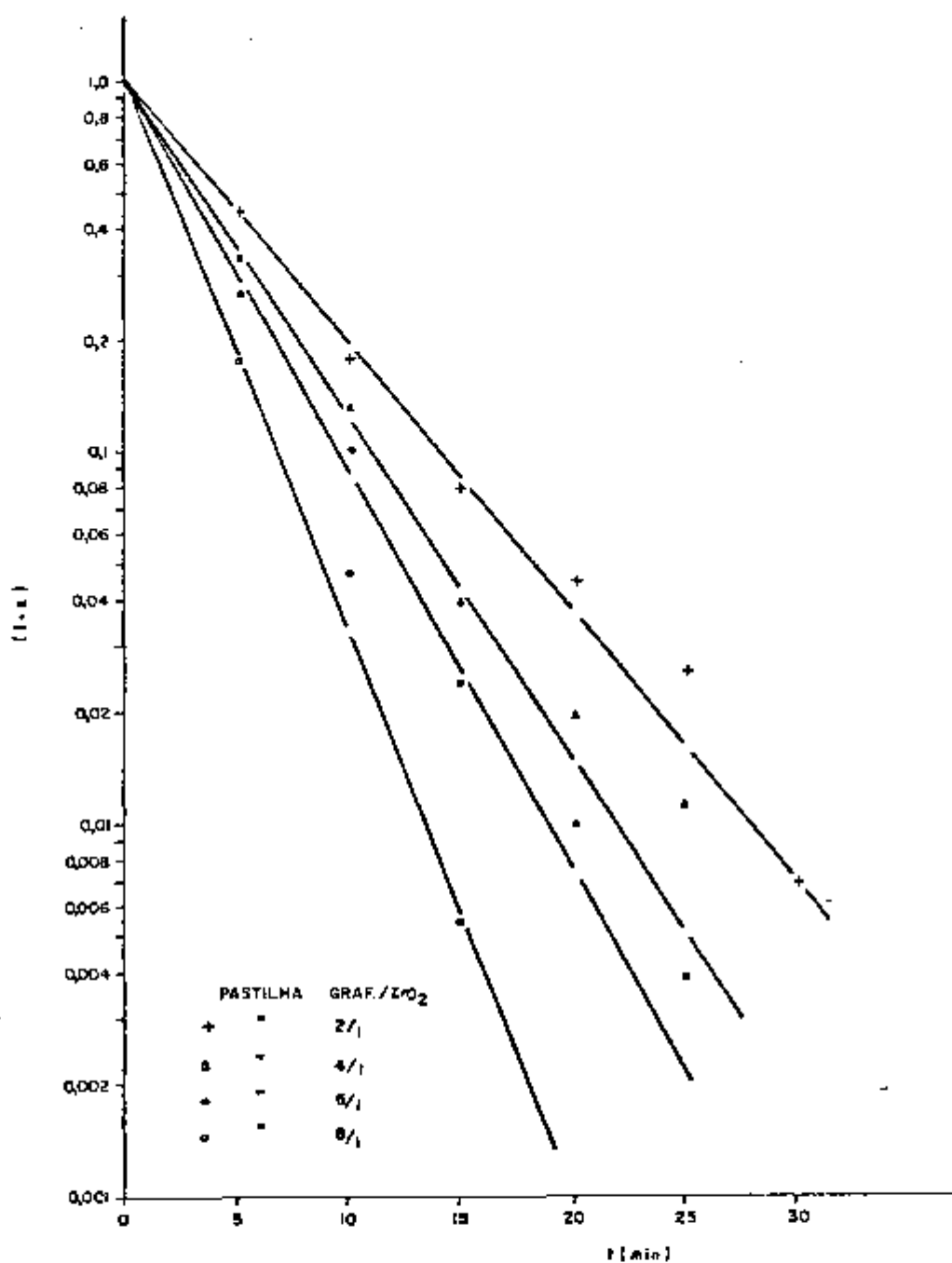


Figura IV.13 - Influência do tempo de reação na cloração de ZrO_2 a $800^\circ C$ para diferentes teores de carbono.

Vazão de Cl_2 : 0,50 L/min.

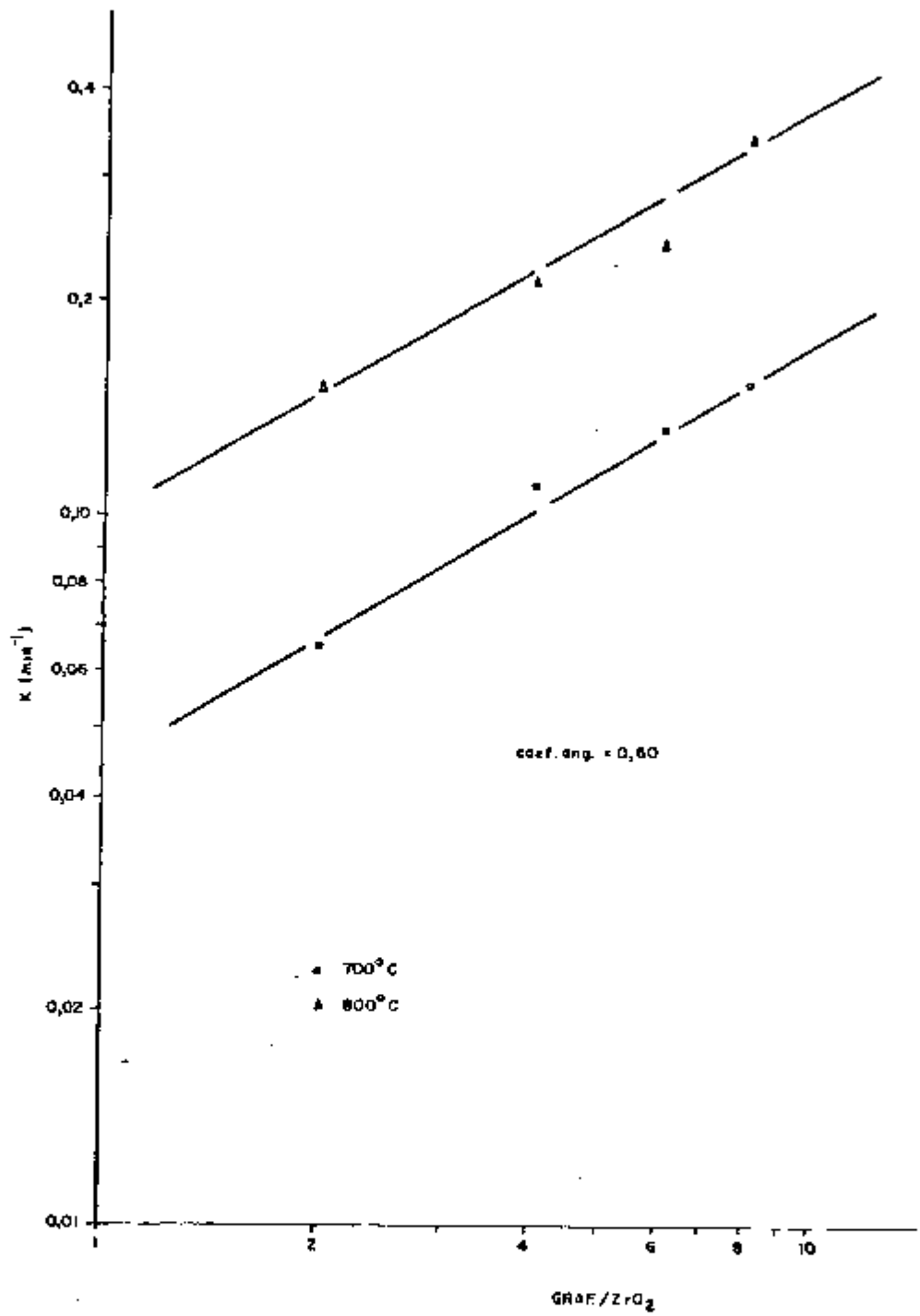


Figura IV.14 - Influência do teor de carbono na velocidade de cloração .

Vazão de Cl₂ : 0,50 L/min.

Tempo de cloração - 25 min.

provavelmente, à diferença na preparação das amostras de ZrO_2 com carbono (coque).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados permitiram concluir que é possível obter tetracloreto de zircônio nas condições experimentais escolhidas para o sistema de cloração instalado no laboratório do Departamento de Engenharia Química (M.Q.).

A otimização das condições de operação, neste sistema de cloração, é tarefa demorada e difícil, pois tantas são as variáveis envolvidas. Dos experimentos realizados e do exame dos resultados obtidos pode-se concluir que as condições otimizadas para as variáveis dos dois processos foram as seguintes:

a) Cloração de ZrO_2 com CCl_4

tempo de cloração: 60 min.

vazão de CCl_4 (vapor): 1,50 L/min

temperatura de cloração: 427 a 727°C

energia de ativação: 26,40 Kcal/mol

ordem de reação em relação à concentração de CCl_4 (vapor): 0,82

ZrO_2 : 1,0g

A cloração de ZrO_2 com CCl_4 vapor é viável sob as condições dadas acima, sendo possível a obtenção de $ZrCl_4$ de cerca de 100% à temperatura de $727^\circ C$.

b) Cloração de ZrO_2 com Cl_2

pastilha: relação (ZrO_2 :Grafita) = 1:2

tempo de cloração: 30 min

vazão do gás Cl_2 : 0,50 L/min

temperatura de cloração: 700 a $850^\circ C$

energia de ativação: 19,17 Kcal/mol

ordem de reação em relação à concentração de Cl_2 : 0,36

ordem de reação em relação ao teor de C: 0,60

O rendimento de cloração de ZrO_2 com Cl_2 gasoso à temperatura entre 700 e $850^\circ C$ foi de 8 e 45%. A $700^\circ C$, quando a relação ZrO_2 :grafita variou de 1:2 para 1:8, o rendimento aumentou de 7% para 42% (Tabela IV.8.). A $800^\circ C$, para a relação ZrO_2 :grafita iguais 1:2 e 1:8 obtiveram-se rendimentos de 23% e 70% respectivamente (Tabela IV.9.). Verificou-se assim que o aumento da proporção de grafita na pastilha aumenta o rendimento de reação de cloração. Conclui-se que a adição de grafita melhora bastante a cloração de ZrO_2 , sendo o rendimento em torno de 70% a $800^\circ C$ e 30 minutos de reação.

Em ambos os processos pode-se concluir que o rendimento de cloração aumenta com a elevação de temperatura de reação.

Verificando as constantes de velocidade de reação, Figuras IV.3. e IV.8. de ambos processos estudados, obteve-se para cloração de ZrO_2 com Cl_2 valores maiores que os obtidos no processo com o CCl_4 vapor. Portanto, a velocidade de cloração com Cl_2 é mais rápida, sendo este, o método mais eficiente para a cloração de ZrO_2 .

Em vista do aspecto da dificuldade de intimizar CCl_4 com ZrO_2 , sem a transformação do CCl_4 a $COCl_2$, C , Cl_2 , C_2Cl_6 e a outros compostos, a cloração de ZrO_2 com gás cloro é ainda a melhor opção.

Uma análise econômica preliminar indica que o gás cloro, embora altamente tóxico, corrosivo e de difícil manuseio, é mais barato que CCl_4 .

Analisando os resultados obtidos neste trabalho conclui-se que a cloração de ZrO_2 -grafita com Cl_2 gasoso é mais vantajosa, considerando-se a facilidade de intimização de Cl_2 com ZrO_2 , o custo inferior do cloro e sua pronta disponibilidade na indústria local.

APÊNDICE I

DADOS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NO CÁLCULO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DAS REAÇÕES DE CLORAÇÃO DE ZrO_2

COMPOSTO	$-\Delta H^0_{298}$ (Kcal/mol)	S^0_{298} (cal/°mol)	$C_p = a + bT + cT^{-2}$ (cal/°mol)			
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	ΔT (K)
ZrO_2 (s)	261,50 ^a ₁	12,12 ^a ₁	11,62 ^e ₁	10,46 ^e ₁	-1,777 ^e ₁	298-1100
$ZrCl_4$ (g)	210,0 ^a ₁	93,60 ^a ₁	26 ^b ₁	0	0	298-2500
C_{grafita}	0 ^c ₁	1,36 ^c ₁	4,10 ^a ₁	1,02 ^a ₁	-2,10 ^a ₁	298-2300
Cl_2 (g)	0 ^c ₁	53,30 ^c ₁	8,82 ^a ₁	0,06 ^a ₁	-0,68 ^a ₁	298-3000
CO (g)	26,40 ^d ₁	47,30 ^d ₁	6,79 ^a ₁	0,98 ^a ₁	-0,11 ^a ₁	298-2500
CO_2 (g)	94,05 ^d ₁	51,10 ^d ₁	10,55 ^a ₁	2,16 ^a ₁	-2,04 ^a ₁	298-2500
$COCl_4$ (g)	25,50 ^d ₁	73,95 ^d ₁	23,34 ^a ₁	2,30 ^a ₁	-3,60 ^a ₁	298-1000
$COCl_2$ (g)	53,30 ^d ₁	69,10 ^a ₁	15,60 ^a ₁	3,46 ^a ₁	-1,91 ^a ₁	298-1000
O_2 (g)	0 ^c ₁	49,003 ^c ₁	7,16 ^a ₁	1,00 ^a ₁	-0,40 ^a ₁	298-1000

(a₁) KELLEY, K.K. Contributions to the data on theoretical metallurgy x high temperature heat content, heat capacity and entropy. Data for inorganic compounds. Bull. U.S. Bur. Mines, 542, 1954; 477, 1950; 476, 1949.

- (b₁) GLASSNER, A. The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides, and Chlorides to 2500K. Argonne I.11. Argonne National Lab., s. d. (ANL-5750).
- (c₁) KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E.L. La thermochemie in metallurgie. Paris, Gauthier-Villars, 1964.
- (d₁) WALL, T.F. Chemical Thermodynamics, London, W.F. Freeman, 1965.
- (e₁) CLARK, R.J.H.; BRADLEY & THORNTON P. The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium. Toronto Pergamon Press 1973.

APÊNDICE II

LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS USADOS NESTE TRABALHO

C_p	= capacidade calorífica a pressão constante
E_a	= energia de ativação aparente
$f_{(Y_{CCl_4})}$	= função da concentração de CCl_4
$f_1(x_C)$	= função do teor de carbono
$f_2(Y_{Cl_2})$	= função da concentração do cloro
ΔG	= variação da energia livre da reação
ΔH	= variação da entalpia
K	= constante de velocidade aparente
K_0	= fator de frequência
M_C	= massa atômica de C
M_{ZrO_2}	= massa molecular de ZrO_2
p	= relação estequiométrica entre carbono e ZrO_2 , em número de moles
R	= constante universal dos gases
ΔS	= variação de entropia
t	= tempo de cloração
T	= temperatura absoluta
$teor_{ZrO_2}$	= teor inicial de ZrO_2 na pastilha
X	= fração de ZrO_2 convertida ou rendimento da cloração
x_C	= teor de carbono na pastilha
W'_C	= massa de C residual após a cloração
W'_{ZrO_2}	= massa de ZrO_2 residual após a cloração
W_{P_0}	= massa inicial da pastilha ZrO_2 -carbono
W_{OZrO_2}	= massa de ZrO_2 inicial na pastilha
W_{OC}	= massa de C inicial na pastilha

- ΔW = massa de ZrO_2 reagida no tempo t
- ΔW_{exp} = massa de ZrO_2+C reagida no tempo t
- W_{exp} = massa de ZrO_2+C não reagida no tempo t , obtido experimentalmente
- $W_{\infty ZrO_2}$ = massa de ZrO_2 que não reagiu para que a reação seja completa, num tempo $t \rightarrow \infty$
- Y_{Cl_2} = fração molar do gás Cl_2
- Y_{CCl_4} = fração molar do gás CCl_4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - ALNUTT, D.B. & SCHEER, C.L. Zirconium metal. Its manufacture, fabrication and properties. Electrochem. Soc., 88(30) 1945, preprint apud SANTOS, T.D.S. Um apanhado sobre o estado atual da metalurgia do zircônio. Bol. Ass. Bras. Metais., 5(15):123-5, 1949.
- 02 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application. In: 1980 ANNUAL book of ASTM Standards, part 45: nuclear standards. p.121-3. (ANSI/ASTM B 349-73).
- 03 - BERGSTRÖM, L.O. Contribuição à química do zircônio. São Paulo, 1955. (Tese de concurso à cadeira de complementos de química inorgânica, Escola Politécnica da USP).
- 04 - BLUMENTAL, W.B. The chemical behavior of zirconium. Princenton, N.J., Van Nostrand, 1958.
- 05 - BICEROLU, O. & GAUVIN, W.H. The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon. Can. J. Chem. Eng., 58:357-66, 1980.
- 06 - BRANCO, R.V.B.; CAMPOS, T.P. Hidrometalurgia do Tetracloreto de zircônio. São José dos Campos, S.P. CTA/IPP/PMR, 1971.
- 07 - CAMPOS, T.P.; LAKSCHEVITZ JR, A.; RADINO, H.L. Extração de zircônio do caldasito por processo de cloração. São José dos Campos, S.P. CTA/IPP/PMR, 1970.
- 08 - CANTERSORD, J.H. & COLTON, R. Halides of transition metals. London, Wiley 1968. p.28-39, 111-25.
- 09 - CAVALANTE, F.L.; LUCIO, A. Físico-química metalúrgica. São Paulo, ABM, 1977. p.71.

- 10 - CLARK, R.J.H.; BRADLEY, D.C.; THORNTON, P. The chemistry of titanium, zirconium and hafnium. Toronto, Pergamon, 1973. p.420-22.
- 11 - ELINSON, S.V. & PETROV, K.J. The analytical chemistry of zirconium and hafnium. Moscou, Izd. Nauka, 1965. p.5-12.
- 12 - GLASSNER, A. The thermochemical properties of the oxides, fluorides, and chlorides to 2500K. Argonne, Ill. Argonne National Lab., s.d. (ANL-5750).
- 13 - GOMIDE, R. Estequiometria industrial. São Paulo, EDUSP, 1968. p.134-41.
- 14 - IHA, C. Controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981. (M.S. Thesis).
- 15 - KROLL, W.J.; SCHLECHTEN, A.W., VERKES, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. J. Electrochem. Soc., 91(16):123-34, 1947.
- 16 - LANDSBERG, A.; HOATSON, C.L.; BLOCK, F.E. The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon and carbon monoxide. Met. Trans., 3:517-23, 1972.
- 17 - LARSEN, E.M. Recent advances in the chemistry of zirconium and hafnium, J. Chem. Educ., 28:529-35, 1951.
- 18 - LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. New York, Wiley, 1962. Cap. 12.
- 19 - LUSTMAN, B. & KERSE JR., F. The metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955. p.1-16.
- 20 - MANIEH, A.A.; SCOTT, D.S.; SPINK, D.R. Electrothermal fluidized bed chlorination of zircon. Can. J. Chem. Eng., 52:507-14, 1974.

- 21 - MANIEH, A.A. & SPINK, D.R. Chlorination of zircon sand.
 Can. Metall. Q., 12(3):331-40, 1973.
- 22 - MELLOR, J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Longmans, Green and Co., Londres, 1947. p.98-165.
- 23 - MILLER, G.I. Metallurgy of the rarer metals - 2 zirconium. London, Butter-worths, 1957.
- 24 - O'REILLY, A.S. Studies of the chlorination of ZrO₂ in the presence of carbon. New South Wales, 1972. (Ph. D. Thesis, University of New South Wales).
- 25 - O'REILLY, A.J.; DOIG, I.D.; RATCLIFF, J.S. The Kinetics of the chlorination of zirconium dioxide in a static bed with carbon and chlorine. J. Inorg. Nucl. Chem., 32:2487-95, 1972.
- 26 - OKADA, A.T. Estudos de extração de tiocinatos de hâfnio em meio clorídrico pelo solvente CH₃COCH₂CH(CH₃)₂-HSCN. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, 1981. (M.S. Thesis).
- 27 - OREKHOV, V.P., SERVAKOV, G.V.; ZELIKMAN, A.M.; STAROLINA, T.M.; KAHZANOVA, T.I.; PETROVA, K.V.; SVERCHKOV, P.M. Kinetics of chlorination of zirconium carbide briquets. J. Appl. Chem. USSR, 42(1):230-7, 1969.
- 28 - ROBERT, C.W. CRC handbook of chemistry and physics. 58 ed. Cleveland, Ohio, CRC 1977-1978. p.D.151-E.107.
- 29 - SANTOS, T.D.S. Um apanhado sobre o estado atual da metalurgia do zircônio. Bol. Assoc. Bras. Met., 5(15):123-5, 1949.

- 30 - SERVAKOV, G.V.; BAKS, S.A.; STRASHUN, E.P.; TULYAKOV, N.V. Kinetics of the chlorination of briquettes from a mixture of titanium concentrate and a carbonaceous reducing agent. J. Appl. Chem., 12(1):125-31, 1969.
- 31 - SERVAKOV, G.V.; BAKS, S.A.; ZHELTOVA, V.V.; STRASHUN, E.P. Mechanism of the chlorination of titanium dioxide by chlorine in the presence of carbon. Russ. J. Inorg. Chem., 12(1):3-7, 1967.
- 32 - STEFANYUK, S.I. & MOROZOV, I.S. Kinetics and mechanism of chlorination of minerals (loparite, phrochlore, zircon and euxenite). J. Appl. Chem., 38(4):729-35, 1965.
- 33 - STEPHENS, W.W. & GILBERT, H.L. Chlorination of zirconium oxide. Trans. AIME. J. Met., 194:733-7, 1952.
- 34 - STEPHENS, W.W. & MORRISON, C.A. Zr and production tailored to yield three products. J. Met., 8:334-5, 1956.
- 35 - VASILENKO, B.D.; VOL'SKI, A.N. The thermodynamics of reactions of chlorination of zirconium dioxide by gaseous chlorine. J. Inorg. Chem. USSR, 3(7):32-40, 1958.
- 36 - VENABLE, F.P. Zirconium its compounds. The Chemical Catalogue Company. Inc. N.Y., 1922.
- 37 - WALL, T.F. Chemical thermodynamics. London, Freeman, 1965. p.67-8.
- 38 - WEN, C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. Ind. Eng. Chem., 60(9):34-54, 1968.
- 39 - ZELIKMAN, A.N.; KREIN, D.E.; SANSONOV, G.H. Metallurgy of rare metals. Jerusalem IPST, 1966. p.213-38.