

# **Estudo da viabilidade de utilização do tetracloroetileno ( $C_2Cl_4$ ) como reagente em processos de cloração envolvendo óxidos metálicos**

**Aluno: Bernardo Vitral Ferreira**

**Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi**

**Co-orientação: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza**

## **1 Introdução**

O presente relatório faz parte de um estudo, ainda em andamento, voltado para a avaliação do comportamento de sistemas reacionais envolvendo reações de cloração utilizando reagentes alternativos.

Os processos de cloração fazem parte de um conjunto de reações em altas temperaturas que tem por objetivo separar elementos presentes em uma determinada fonte de matéria prima (ex: concentrados minerais e rejeitos industriais) através da formação de cloretos, normalmente gasosos. Esses processos se consolidaram ao longo do tempo como uma importante etapa de obtenção de produtos intermediários, necessários em algumas rotas de produção industrial (ex: obtenção de  $TiO_2$  e extração de Zr).

Dentre os agentes cloretantes mais conhecidos estão o gás cloro ( $Cl_2$ ), o ácido clorídrico (HCl), o tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) e os cloretos de sódio e cálcio ( $NaCl$  e  $CaCl_2$ ). O uso do tetracloroetileno ( $C_2Cl_4$ ) pode se constituir em um método alternativo já que não existem informações disponíveis sobre a reação deste com, por exemplo, óxidos metálicos, salvo o trabalho de Bertóti et al.<sup>[1]</sup>

## **2 Objetivos**

Dentro desse contexto, os objetivos do presente trabalho estão relacionados com a avaliação termodinâmica da utilização do  $C_2Cl_4$  em reações de cloração assim como a realização de testes experimentais a fim de aprimorar o conhecimento do comportamento desse sistema reacional.

## **3 Fundamentação Teórica: Apreciação Termodinâmica**

A partir de um software de cálculos termodinâmicos específicos construíram-se gráficos de variação da energia livre padrão de Gibbs, diagramas de predominância e de distribuição de espécies no equilíbrio a fim de se estudar alguns aspectos relacionados com a utilização do tetracloroetileno como reagente em reações de cloração de óxidos metálicos.

### **3.1 Avaliação da reação do $C_2Cl_4$ com diferentes óxidos**

Uma primeira abordagem pode ser conduzida a partir da análise da variação da energia livre padrão de Gibbs para diferentes reações envolvendo alguns óxidos e o tetracloroetileno, apresentada na Figura 1.

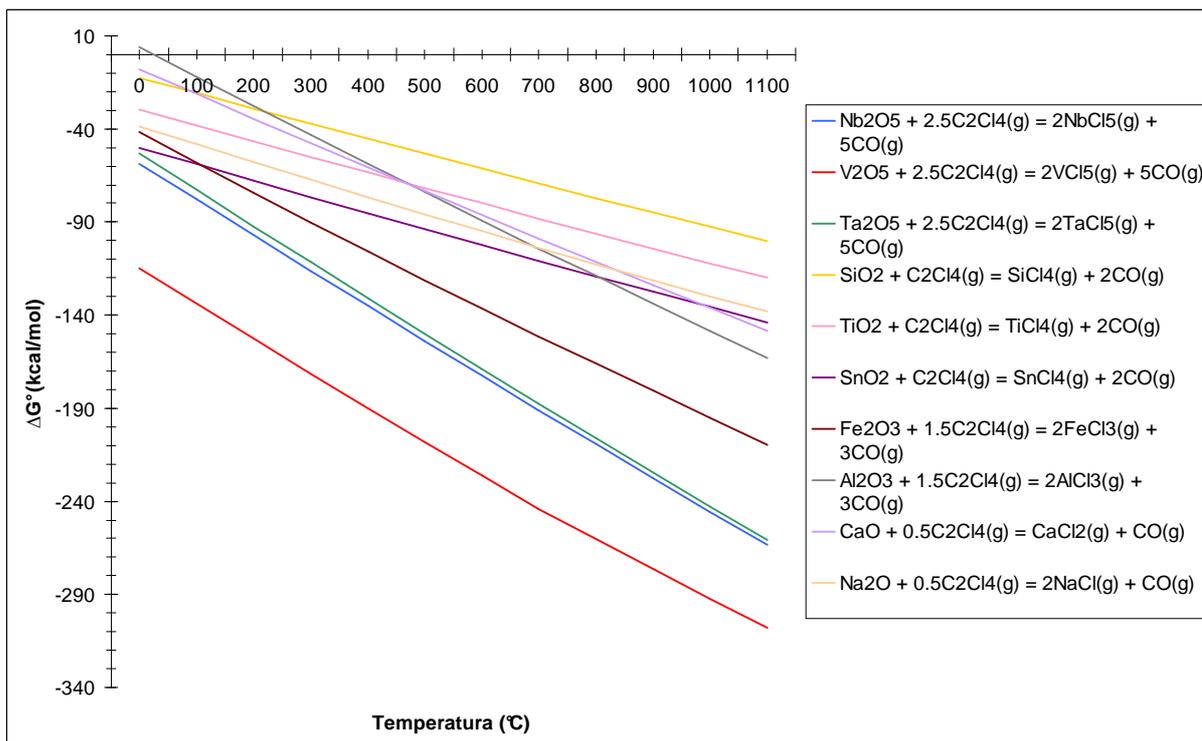


Figura 1–  $\Delta G^\circ$  de algumas reações envolvendo o  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  e óxidos

É possível observar que existe uma tendência termodinâmica favorável para todas as reações apresentadas, na faixa de temperatura estudada. Nota-se ainda que os óxidos que possuem uma variação mais negativa são, em ordem crescente,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Embora essa abordagem seja válida no que diz respeito às possíveis clorações envolvendo o tetracloreto de carbono, é interessante também apreciar a esse reagente de forma mais específica, considerando um único sistema reacional. Dessa forma, optou-se pela utilização do óxido de ferro nas análises subsequentes, uma vez que este material de fácil acesso se encontra entre os óxidos que possuem uma reação de cloração com  $\Delta G^\circ$  mais negativo.

### 3.2 Estudo do sistema reacional Fe-O-Cl

#### i) Comparação entre os possíveis reagentes utilizados

Esta avaliação foi realizada considerando que o cloreto de ferro formado seria o  $\text{FeCl}_2$  visto que este possui uma marcante estabilidade, segundo o diagrama de predominância do sistema Fe-O-Cl apresentado na Figura 2. A avaliação comparativa entre os métodos de cloração mais empregados e aquele empregando o  $\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  foi conduzida graficamente após o cálculo das respectivas variações da energia livre padrão de Gibbs dessas reações, conforme apresentado na Figura 3.

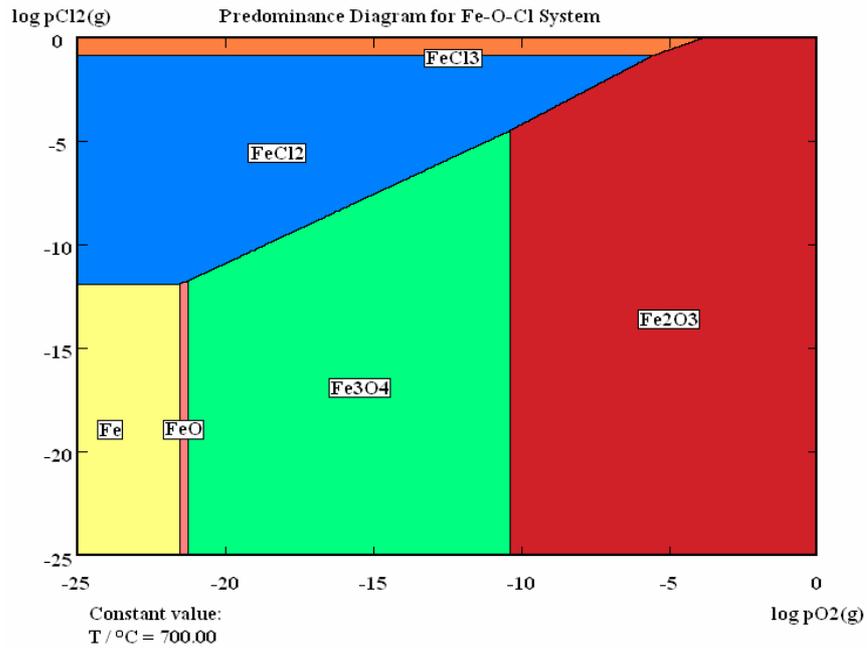


Figura 2 – Diagrama de predominância a 700°C do Ferro

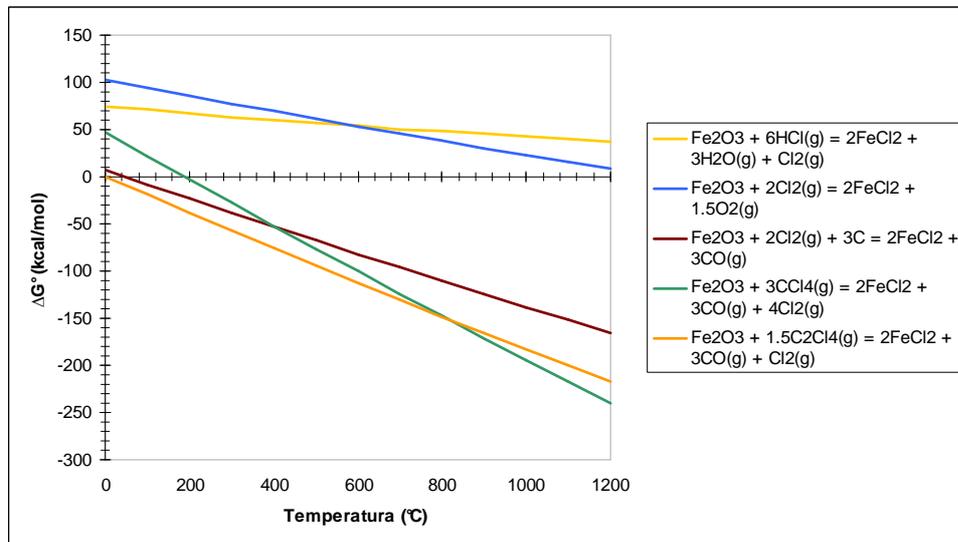


Figura 3 –  $\Delta G^\circ$  dos diferentes métodos de cloração aplicados ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Observa-se que as reações com o ácido clorídrico e de ação direta do cloro apresentam uma tendência termodinâmica desfavorável, na faixa de temperatura apresentada. Verifica-se, também, que as demais reações são viáveis, sendo a cloração com C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(g) àquela que viabiliza um  $\Delta G^\circ$  mais negativo em temperaturas mais baixas, até aproximadamente 800°C. No entanto, para temperaturas mais elevadas, o CCl<sub>4</sub>(g) se apresenta como o reagente cloretante termodinamicamente mais efetivo.

## ii) Distribuição de espécies em equilíbrio de uma cloração com $C_2Cl_4$

Essa segunda abordagem do sistema reacional Fe-O-Cl foi feita a partir da construção de um diagrama de distribuição de espécies em equilíbrio em função da temperatura de uma reação entre 1 mol de  $Fe_2O_3$  e 5 mols de  $C_2Cl_4(g)$ , conforme ilustrado na Figura 4.

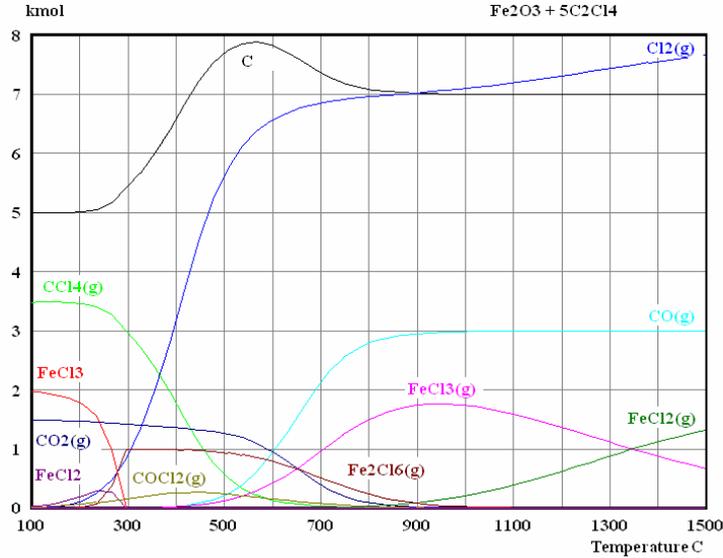


Figura 4 – Composição de equilíbrio de uma reação do  $Fe_2O_3$  com  $C_2Cl_4(g)$  em excesso

Observa-se que até  $300^\circ C$  o principal cloreto formado como produto dessa reação é o  $FeCl_3$ , ao passo que em temperaturas maiores do que esta existe uma tendência a formarem-se cloretos gasosos. Nota-se que o  $Fe_2Cl_6(g)$  se consolida como o cloreto gasoso produzido em temperaturas mais baixas enquanto o  $FeCl_3(g)$  é o mais estável em temperaturas intermediárias, entre  $700$  e  $1300^\circ C$ , assim como em temperaturas mais elevadas existe uma tendência mais favorável à produção do  $FeCl_2(g)$ , como pode ser observado na Figura 5.

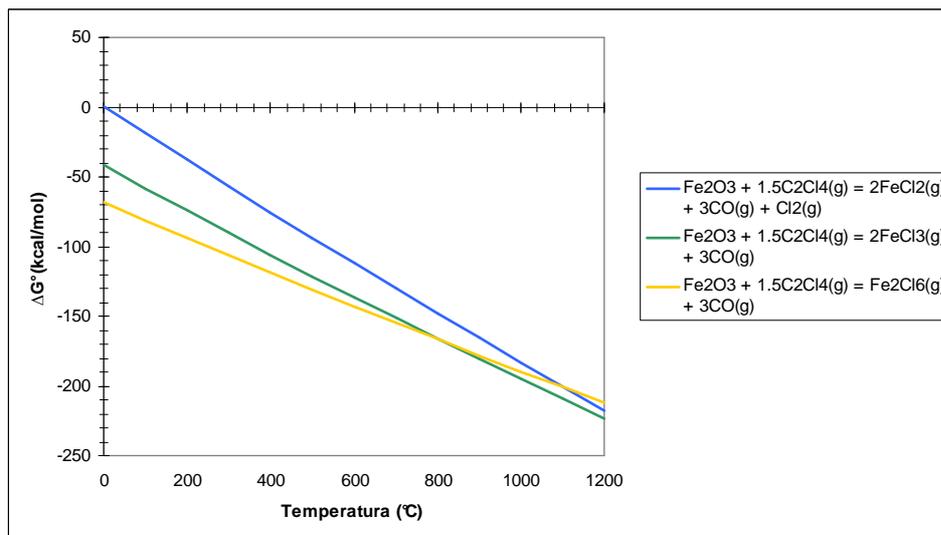


Figura 5 –  $\Delta G^\circ$  de formação de cloretos de ferro a partir de uma reação com  $C_2Cl_4$

### 3.3 Comportamento térmico do tetracloreto de carbono

A fim de aprimorar o conhecimento de um sistema reacional que utiliza o tetracloreto de carbono gasoso como agente cloretante, realizou-se um estudo da dissociação de 1 mol desse reagente, a partir do diagrama de distribuição de espécies em equilíbrio apresentado na Figura 6.

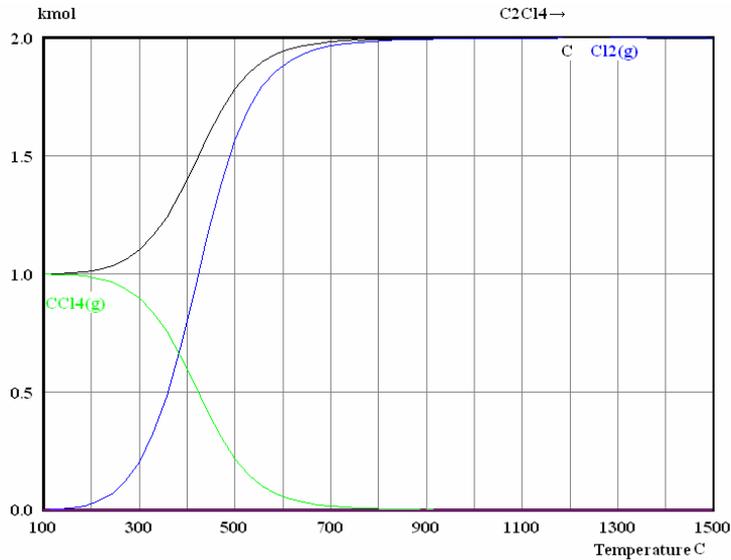


Figura 6 – Gráfico da dissociação (composição de equilíbrio)

É possível notar que o  $C_2Cl_4(g)$  tende a se dissociar em toda a faixa de temperatura, produzindo certa quantidade de carbono e um composto gasoso contendo cloro. Para temperaturas inferiores a  $400^\circ C$  existe uma maior formação do tetracloreto de carbono que, por sua vez, se dissocia produzindo o  $CCl_2(g)$  e uma maior quantidade de carbono. Esse comportamento do tetracloreto de carbono também pode ser observado a partir de uma análise da variação da energia livre padrão de Gibbs das respectivas reações de dissociação, apresentada na Figura 7.

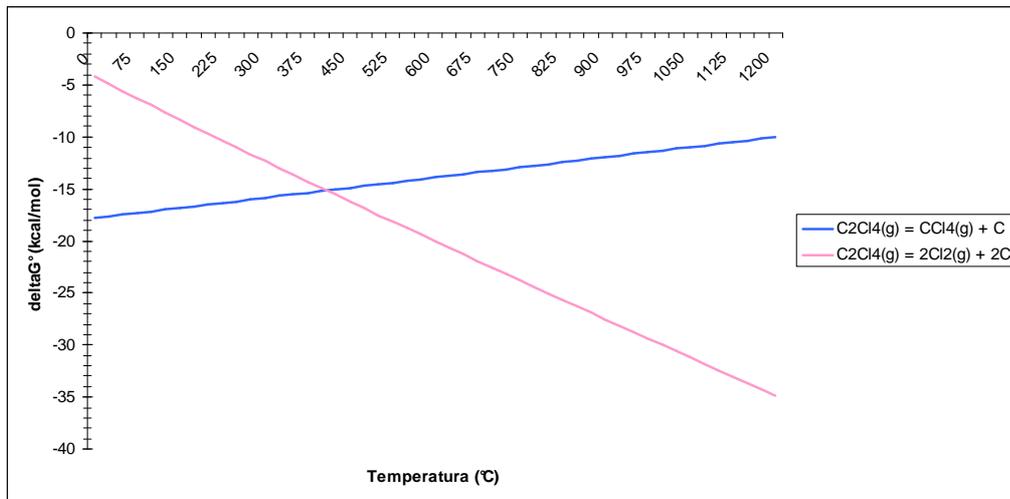


Figura 7 – Possíveis reações de dissociação do  $C_2Cl_4(g)$

#### 4 Metodologia Experimental

Os ensaios de cloração estão sendo realizados em uma linha experimental, apresentada na Figura 8, constituída por um banho ultratermostatzado com controle de temperatura variável (entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ ) onde um recipiente contendo  $\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{l})$  é aquecido de forma controlada. O  $\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  oriundo desse aquecimento é, por sua vez, arrastado por um fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  proveniente de um cilindro para dentro de um forno tubular ( $T_{\text{máx}} = 1000^{\circ}\text{C}$ ), contendo uma barquete de alumina onde se encontra acomodado 1g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintético, pré-aquecido em atmosfera inerte, entre 250 e 325 mesh. A Figura 9 ilustra de forma esquemática a montagem da linha experimental utilizada nesse estudo.

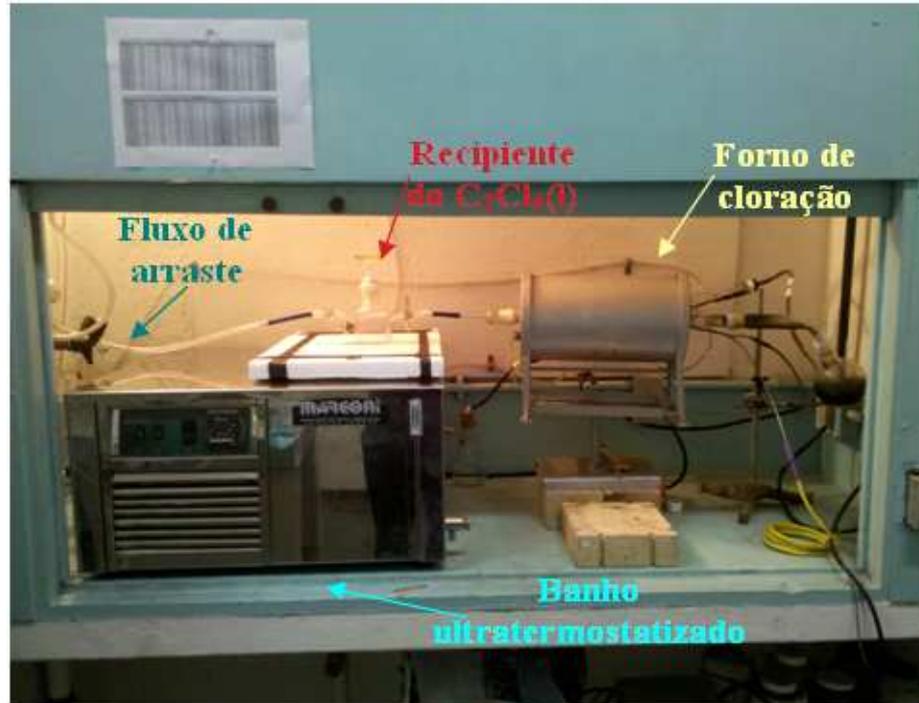


Figura 8 – Linha experimental de cloração com  $\text{C}_2\text{Cl}_4$

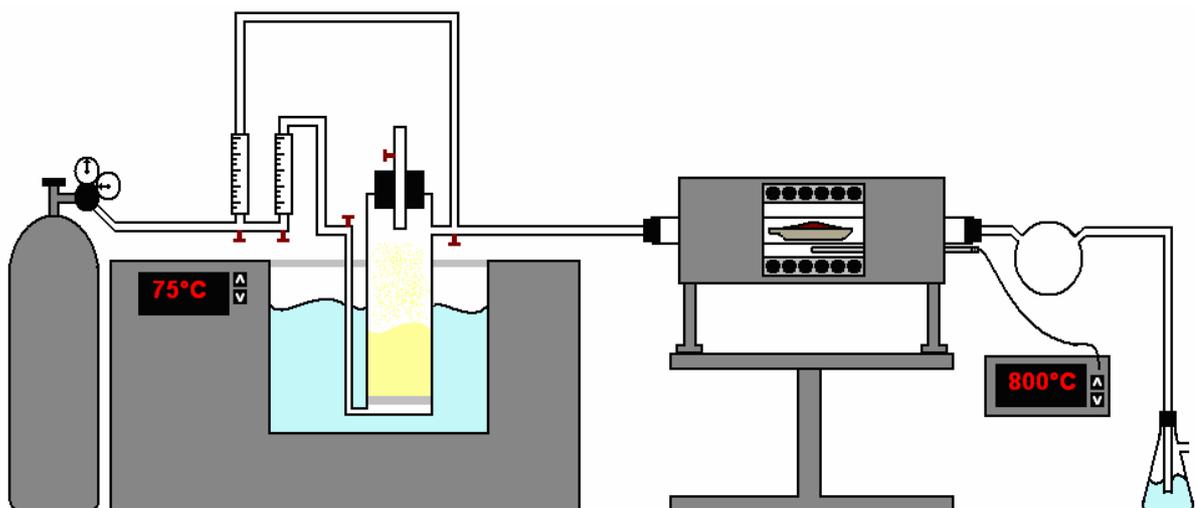


Figura 9 – Desenho esquemático da linha experimental de cloração com  $\text{C}_2\text{Cl}_4$

## 5 Resultados e Discussões

Foram realizados ensaios experimentais a fim de se aperfeiçoar a metodologia empregada com o intuito de se definir alguns parâmetros operacionais como as temperaturas do banho e do forno tubular assim como a vazão de  $N_2(g)$  empregada.

Para um ensaio realizado a  $900^\circ C$  com um aquecimento do banho de  $90^\circ C$ , obteve-se uma conversão insignificante. Neste ensaio também foi observada a formação de um material fino de cor escura por todo o tubo de quartzo assim como sobre a barquete contendo a amostra a ser reagida. Esse episódio possivelmente está associado com uma eventual dissociação excessiva do  $C_2Cl_4(g)$  em um gás contendo cloro e carbono sólido, conforme abordado na apreciação termodinâmica. Essa possível geração de carbono foi constatada pela fácil remoção desse material aderido ao tubo após a passagem de um fluxo de ar a uma temperatura de  $900^\circ C$ .

Por outro lado, em um ensaio realizado em condições similares para uma temperatura do banho de  $60^\circ C$ , obteve-se uma conversão mássica de 87%, indicando que parte do  $Fe_2O_3$  acomodado sobre a barquete foi transformado em um composto volátil nessa temperatura, por exemplo  $FeCl_3$  ( $T_{ebulição} \approx 316^\circ C$ ). Após a condução de mais alguns ensaios, verificou-se que na extremidade posterior do tubo de quartzo a formação de um depósito de material condensado possivelmente associado à geração desse composto volátil, conforme apresentado na Figura 10.



Figura 10 – Material coletado nas paredes internas do tubo de quartzo

Os resultados apresentados indicam que a conversão do óxido de ferro em um composto volátil está associada com a manutenção de uma atmosfera reacional adequada, a partir do controle da temperatura do banho, visto que esta é determinante no que diz respeito à estabilidade do  $C_2Cl_4(g)$ . Por se tratar de um método de cloração com poucos registros na literatura, o presente projeto se encontra em andamento e prevê a realização de mais ensaios experimentais em diversas condições operacionais a fim de se determinar as mais adequadas.

## 6 Conclusões Preliminares

Verificou-se que, termodinamicamente, a reação de cloração de óxidos metálicos pelo  $C_2Cl_4(g)$  possui uma tendência favorável para os óxidos de V, Nb, Ta, Si, Ti, Sn, Fe, Al, Ca e Na. Comparando a utilização do tetracloroetileno com os demais agentes cloretantes, verificou-se que este possui uma maior viabilidade termodinâmica até, aproximadamente,  $800^\circ C$ . Em uma análise da distribuição das espécies em equilíbrio de uma cloração com  $C_2Cl_4(g)$ , constatou-se que os três cloretos de ferro podem ser formados dependendo da temperatura estabelecida no processo. No que diz respeito ao comportamento térmico do tetracloroetileno, notou-se que, mesmo em baixas temperaturas, o  $C_2Cl_4(g)$  tende a se dissociar em um composto gasoso contendo cloro e carbono sólido.

Estabeleceu-se uma metodologia que viabiliza a condução de testes experimentais utilizando o  $C_2Cl_4(l)$  como reagente. Constatou-se a importância do controle da temperatura do banho, conforme a apreciação termodinâmica realizada. Para um ensaio experimental conduzido a  $T_{\text{forno}} = 900^\circ C$  e  $T_{\text{banho}} = 60^\circ C$ , observou-se uma conversão de 87%, indicando que parte da matéria oxidada foi convertida em um material volátil (ex:  $FeCl_3$ ). Foi coletado, nas paredes internas do tubo de quartzo, um material condensado, possivelmente associado com a conversão do  $Fe_2O_3$  em um composto gasoso nas regiões mais quentes do forno. Mais ensaios experimentais estão sendo projetados a fim de aprimorar o conhecimento desse sistema.

## 7 Referências Bibliográficas

- [1] Bertóti, I., Pap, I.S., Tóth, A., Székely, T., Kinetics of  $\gamma$ -Alumina chlorination by tetrachloethylene, **Thermochimica Acta**, v.44, p.333-336, 1981.