

## ESTUDO CINÉTICO DA CARBOCLORAÇÃO DO Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Aluno: Manoela Lacombe**

**Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi**

**Co-orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira**

### Introdução

O processo de cloração tem se mostrado ao longo do tempo como uma rota interessante na obtenção de metais com elevado valor econômico. Neste processo, a reação do gás cloro (Cl<sub>2</sub>) com óxidos, permite a formação de cloretos voláteis, os quais podem ser então separados por condensação seletiva. O processo, se controlado de forma apropriada, não é danoso ao meio ambiente, apresentando ainda considerável versatilidade, pois permite o tratamento desde concentrados minerais a resíduos industriais, como catalisadores ou mesmo rejeitos provenientes do beneficiamento mineral. Estudos voltados para a cloração de óxidos apontam para a necessidade de se introduzir no reator um agente redutor, que, promovendo a força motriz do processo, desloca o equilíbrio no sentido de formação dos cloretos de interesse. Diversos agentes têm sido testados, como, por exemplo, o coque verde do petróleo, substância com elevado teor de carbono. No entanto, alternativas podem ser pensadas, como a admissão de carbono grafítico, ou ainda a injeção de CO gasoso na atmosfera do reator.

O tântalo consiste em um metal de considerável valor econômico, sendo aplicado em sua forma oxidada mais estável nas condições ambientes (pentóxido de tântalo - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), principalmente, na construção de dispositivos eletrônicos. Rejeitos destes dispositivos contêm significativas concentrações de tântalo, constituindo uma fonte interessante para a recuperação deste elemento. A cloração redutora pode ser aplicada com este fim.

### Objetivo

O presente trabalho possui como objetivo inicial, uma apreciação da viabilidade termodinâmica do processo de cloração do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, em presença de grafite, através da ação do Cl<sub>2</sub> gasoso. Em seguida, foi realizado um estudo cinético do processo, que explorando os efeitos da temperatura, pressão parcial de Cl<sub>2</sub> e percentual de grafite presente sobre a taxa reacional.

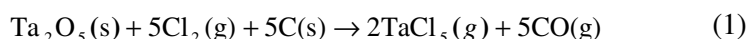
### Metodologia

Misturas contendo proporções definidas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e carbono na forma de grafite são inseridas em cadinhos da alumina, os quais são posicionados no centro de um forno tubular vertical. Nitrogênio puro flui para o interior do sistema, mantendo a atmosfera inerte, até que a amostra alcance a temperatura do reator. Após o período de estabilização permite-se que Cl<sub>2</sub> puro flua para o interior do sistema, estabelecendo um valor de pressão parcial específico. A cloração se inicia, e a massa do conjunto (amostra + cadinho) é monitorada como função do tempo. O efeito da temperatura foi estudado, empregando-se Cl<sub>2</sub> puro e fixando-se o percentual de grafite em 10 %. A temperatura foi variada na faixa entre 750°C e 850°C. Como resultado, tem-se gráficos que expressam a conversão em função do tempo para as diferentes temperaturas escolhidas. O efeito da pressão parcial de Cl<sub>2</sub> ( $P(\text{Cl}_2)$ ) foi estudado da seguinte forma. Escolheram-se três temperaturas distintas: 750°C, 800°C e 850°C, fixando-se novamente a concentração de grafite em 10%, variando-se a pressão parcial de Cl<sub>2</sub> na faixa entre 0.66 e 1 atm. Em cada temperatura, curvas que expressam a conversão como função do tempo são construídas para cada pressão investigada. Finalmente, fixando-se  $P(\text{Cl}_2)$  em 1 atm estudou-se o efeito do aumento do percentual de grafite sobre as taxas reacionais em duas

temperaturas distintas: 750°C e 850°C. Neste sentido, misturas contendo 20% e 30% de grafite foram investigadas, mantendo-se em cada caso o tempo reacional constante.

### Resultados e discussões

A reação global do processo pode ser representada pela Eq. (1). Para temperaturas variando na faixa entre 500°C e 1200°C, o equilíbrio químico se encontra deslocado no sentido de formação do cloreto TaCl<sub>5</sub>, indicando que o processo de cloração é termodinamicamente viável (Tab. 1)



T(°C)	K
500	1.02.10 <sup>30</sup>
1200	2.73.10 <sup>28</sup>

Tab. 1 Constante de equilíbrio (K) calculada em 500°C e 1200°C

Os efeitos da pressão parcial de Cl<sub>2</sub> a 750°C e da temperatura quando P(Cl<sub>2</sub>) = 1atm podem ser observados nas curvas apresentadas na Figura (1).

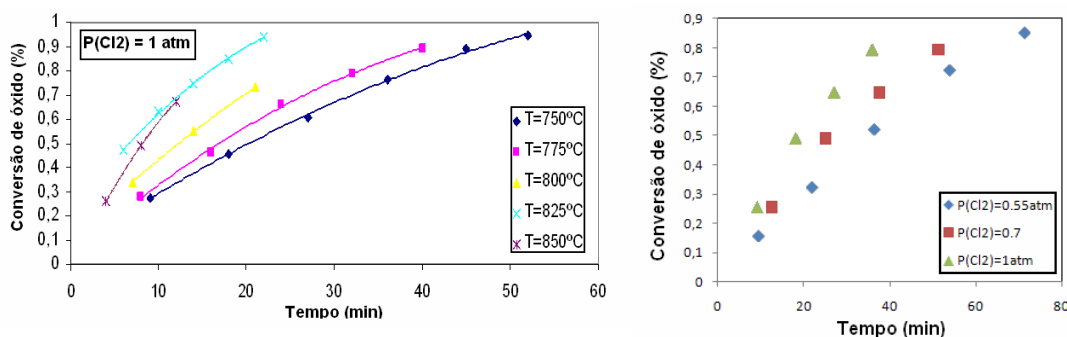


Fig. 1 Efeito da temperatura e pressão parcial de Cl<sub>2</sub> sobre a conversão de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O estudo do efeito da temperatura evidenciou um valor de energia de ativação aparente igual a 47.743 KJ/mol, sendo o mesmo constante na faixa de temperatura investigada. O valor encontrado sugere a influência de efeitos físicos (processos difusionais) no mecanismo do sistema reacional em estudo. A ordem da reação em relação ao Cl<sub>2</sub> experimenta uma redução progressiva à medida que a temperatura se eleva (Tabela 2). Tal fato sugere uma alteração no mecanismo da etapa química do sistema reacional e deve ser melhor investigado.

Ordem	T (°C)
0.84	750
0.34	800
≈ 0	850

Tab. 2 Ordem reacional como função da temperatura

### Conclusões

A reação de cloração do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com Cl<sub>2</sub> gasoso em presença de grafite apresenta força motriz favorável à formação do cloreto gasoso TaCl<sub>5</sub>. Os estudos relacionados com os efeitos da temperatura e da pressão parcial de Cl<sub>2</sub> indicam a influência de fatores físicos e uma possível modificação do mecanismo da etapa química, ambos no que diz respeito ao comportamento do sistema reacional estudado.