PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO

Ludy Margarita Cáceres Montero

Obtenção do TiO_2 a partir da cloração de uma ilmenita e caracterização sequencial dos materiais envolvidos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo Albuquerque. Brocchi

Co-Orientador: Prof.Ivan Guillermo Solórzano Naranjo

Rio de Janeiro

Março de 2016

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO

Ludy Margarita Cáceres Montero

Obtenção do TiO_2 a partir da cloração de uma ilmenita e caracterização sequencial dos materiais envolvidos.

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo Albuquerque Brocchi
Orientador e Presidente
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo
Co-Orientador
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Lino Rodrigues de Freitas
LRF Consultoria Ltda.

Prof. Danton Heleno Gameiro
UFOP

Dra. Ana Ester Bohé
CAB

Prof. Márcio da Silveira Carvalho
Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de Março de 2016.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Ludy Margarita Cáceres Montero

Engenheira Química e Magister em Engenharia de Materiais da Universidad Industrial de Santander onde desenvolveu trabalhos nas áreas de recobrimentos eletrolíticos e modificação orgânica de argilas para tratamento de efluentes industriais. Nos últimos 4 anos tem se focado na pesquisa das áreas da pirometalurgia e processos com redução do impacto ambiental.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Ficha Catalográfica

Cáceres Montero, Ludy Margarita

Obtenção do TiO_2 a partir da cloração de uma ilmenita e caracterização sequencial dos materiais envolvidos / Ludy Margarita Cáceres Montero ; orientador: Eduardo Albuquerque. Brocchi ; co-orientador: Ivan Guillermo Solórzano Naranjo. – 2016.

175 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de materiais – Teses. 3. Pirometalurgia. 4. Cloração. 5. Ilmenita. 6. Sais duplos. I. Brocchi, Eduardo A. II. Solórzano, Guillermo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Aos meus Pais, os meus irmãos e o Martin.

Agradecimentos

Às agências CAPES, CNPq pelo suporte financeiro ao longo do programa de Doutorado.

Á Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pela disponibilização de todos os recursos, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao meu Orientador, o Professor Eduardo A. Brocchi pela motivação e confiança e amizade em todo momento durante o processo de formação dentro do programa de Doutorado.

Ao meu Co-orientador, o Professor Guillermo Solórzano, pelo estímulo, exigência e desafios constantes na realização deste trabalho de pesquisa.

Ao Professor Francisco Moura por seus aportes para enriquecer os debates ao redor desta pesquisa.

Ao Professor Roberto Carvalho por seus ensinos e seu carisma, que falam por si sós e deixam lições de vida.

A todos os Professores de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, cada um de vocês deixa um ensino particular.

À Dra Natasha Midori, pelo suporte para a análise dos resultados de caracterização.

Ao Professor Roberto Avillez e sua equipe do Laboratório de Difração de Raios X, da PUC-Rio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

À Professora Maria Isabel Pais da Silva, e sua equipe de trabalho do laboratório de por sua ajuda com as análises de Fluorescência de Raios X, da PUC-Rio.

Ao Laboratório de Nanociências e Nanotecnologia LabNano do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF.

Ao Senhor Carlos A. Queiroz por toda sua ajuda e assistência técnica no laboratório.

Aos meus colegas Eliana Marin, Isabel Ramos, Tiphane Andrade e Ronal de la Cruz, que fizeram parte de toda esta jornada com seus aportes e que nutriram e enriqueceram toda a discussão de resultados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Resumo

Cáceres Montero, Ludy Margarita; Brocchi, Eduardo Albuquerque; Solorzano Naranjo, Ivan Guillermo. **Obtenção do TiO_2 a partir da cloração de uma ilmenita e caracterização sequencial dos materiais envolvidos**. Rio de Janeiro, 2016. 175p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Na indústria do titânio, a ilmenita ($FeOTiO_2$) é hoje a matéria prima com maior potencial para à obtenção de $TiCl_4$ via cloração, como precursor do TiO_2 e do Ti metálico. Neste processo, os cloretos de ferro formados podem ser materiais de partida para a formação de sais duplos com possíveis usos na armazenagem de energia térmica em usinas solares. Partindo destas premissas, o presente trabalho aborda o estudo da cloração de um material granulado rico em ilmenita, e a posterior separação dos produtos gasosos formados, através do uso de uma coluna de sal. Com a ajuda das avaliações físico-químicas (termodinâmica e cinética), na etapa de cloração foram estudados os efeitos das principais variáveis operacionais (vazão do cloro, temperatura, percentagem de agente redutor, pressão parcial do cloro) sobre a velocidade e rendimento da reação. No estudo dedicado a separação dos cloretos gasosos formados, foi aferido o comportamento e a eficiência de uma coluna de sal em leito fixo (de fórmula geral MCl_x), através da adsorção seletiva do cloreto de ferro e a provável formação do sal duplo $FeCl_3$-MCl_x. Para a neutralização dos gases residuais contendo o excesso de cloro do processo, foram usadas soluções alcalinas com o que conseguiu-se total controle dos gases liberados na atmosfera. A caracterizados sequencial dos materiais envolvidos no processo, foi realizada com o uso de técnicas de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX), e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados indicaram a viabilidade de formação do TiO_2 rutilo (via cloração direta) e TiO_2 anatasio (via carbocloração).

Palavras-chave

Pirometalurgia; cloração; ilmenita; sais duplos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Abstract

Cáceres Montero, Ludy Margarita; Brocchi, Eduardo Albuquerque (Advisor); Solorzano Naranjo, Ivan Guillermo (Co-advisor). **TiO_2 obtained through ilmenite chlorination and sequential characterization of the related materials.** Rio de Janeiro, 2016. 175p. Doctoral Thesis. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the titanium industry, ilmenite ($FeOTiO_2$) is to be used as an alternative raw material with potential for obtaining $TiCl_4$ by chlorination, and afterwards to be used as precursor of TiO_2 and metal Ti. Moreover, iron chlorides formed this process, can be used as starting material for the formation of double salts with potential applications in thermal energy storage in solar power plants. Starting from these premises, this work describes the study of chlorination of a granulated material rich in ilmenite, and the subsequent separation of gaseous products formed, through the use of a salt column. Physicochemical assessments (thermodynamics and kinetics) in the chlorination stage, was studied the effects of the main operating variables (chlorine flow, temperature, percentage of reducing agent partial pressure of chlorine) on the rate and yield of the reaction. In the study dedicated to separating the formed gaseous chlorides, was determined the behavior and efficiency of a salt column of fixed bed. (bed salt, with generic form MCl_x), through the selective adsorption of iron chloride and the likely formation of double salt $FeCl_3$-MCl_x. For the neutralization of the waste gases containing excess chlorine from the process, they were used with alkaline solutions that could be full control of the gases released into the atmosphere. The sequencial characterization of the materials involved was made using techniques of X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results indicated the feasibility of formation of TiO_2 rutile, when produced by direct chlorination), and TiO_2 anatase (when produced by carbochlorination).

Keywords

Pyrometallurgy; chlorination; ilmenite; double salts.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Sumário

1 Introdução 23

2 Objetivos 27
2.1. Objetivo Geral: 27
2.1.1. Objetivos Específicos: 27

3 Hipótese 28

4 Estado da arte 29
4.1. Os minérios na indústria do titânio 30
4.2. Processamento de minerais na indústria do titânio 31
4.3. Cloração de minérios de titânio: cloração direta, carbocloração 32
4.4. Aplicações do TiO_2 32
4.5. Sais duplos e armazenagem de energia 34

5 Considerações teóricas 37
5.1. Considerações termodinâmicas 37
5.1.1. Cloração direta e carbocloração de ilmenita 38
5.2. Separação de produtos 47
5.2.1. Adsorção 47
5.2.1.1. Parâmetros de adsorção em colunas de leito fixo 48
5.2.1.2. Modelos empíricos de adsorção: 50
5.2.1.3. Isotermas de Langmuir 50
5.2.1.4. Isotermas de Freundlich 51
5.3. Sistemas de Armazenagem de Energia 52
5.3.1. Sais duplos 53

6 Metodologia 56

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

6.1. Caracterização do material como recebido 56
6.1.1. Distribuição granulométrica 57
6.1.2. Difração de Raios X (DRX) 57
6.1.3. Fluorescência de Raios X (FRX) 57
6.1.4. Microscopia ótica 57
6.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 57
6.1.6. Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS) 58
6.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 58
6.2. Ensaios de cloração 58
6.2.1. Descrição da linha do processo 58
6.2.2. Ensaios de Cloração e carbocloração 62
6.2.2.1. Avaliação da influência da vazão de cloro gás: 62
6.2.2.2. Avaliação da influência das variáveis do processo na cinética: 63
6.3. Separação de Produtos 63
6.4. Caracterização de Produtos 64
6.4.1. Produtos da cloração direta: 64
6.4.2. Carga da coluna do sal após adsorção do $FeCl_3$ 64
6.4.3. Produto da carbocloração coletado após a coluna do sal: 64

7 Apresentação e discussão de resultados 66
7.1. Caracterização do concentrado como recebido 66
7.1.1. Distribuição granulométrica 66
7.1.2. Difração de Raios X (DRX) 67
7.1.3. Fluorescência de Raios X (FRX) 68
7.1.4. Microscopia ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Difração de Raios X (EDS) 69
7.2. Ensaios de Cloração 77
7.2.1. Cloração direta 77
Estudo do efeito das variáveis do processo 77
7.2.2. Caracterização de produtos da cloração direta 87
7.2.2.1. Difração de Raios X (DRX) 87
7.2.2.2. Fluorescência de Raios X (FRX) 88
7.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Difração de Raios X (EDS) 88
7.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 92
7.2.3. Carbocloração 93
Estudo do efeito das variáveis do processo 93
7.3. Separação de Produtos: Coluna do sal 140
7.3.1. Curvas de Ruptura dos sais usados como substrato adsorvente 141
7.3.2. Isotermas de adsorção 148
7.4. Caracterização do TiO_2 coletado após a separação de produtos da carbocloração na coluna do sal. 153
7.4.1. Difração de raios X (DRX) 154
7.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 155
7.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão: (MET) 158
7.5. Neutralização de resíduos do processo de Cloração e Carbocloração 160
7.5.1. Neutralização dos resíduos da Cloração Direta: 161
7.5.2. Neutralização dos resíduos da Carbocloração: 161

8 Conclusões 163
Caracterização do material como recebido: 163
Cloração direta: 163
Carbocloração: 164
Separação de Produtos: 165
Caracterização do TiO_2 coletado após a coluna do sal: 166
Neutralização de gases: 166

Sugestões para trabalhos posteriores 167

9 Referencias bibliográficas 168

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Lista de Figuras

Figura 1.1. Diagrama esquemático do processo via cloro usado para a produção de TiO_2 comercialmente. 26

Figura 4.1. Compendio das áreas que estão em torno do caso de estudo do presente trabalho 29

Figura 4.2. a. Reservas mundiais de TiO_2 contido nos concentrados de ilmenita e rutilo. b Distribuição por pais das reservas de TiO_2 contida nos concentrados de ilmenita 31

Figura 4.3. Representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos de TiO_2 a) anatasio e b) rutilo. 33

Figura 5.1. Variação da Energia livre de Gibbs padrão para a cloração direta da ilmenita 40

Figura 5.2. Variação da Energia livre de Gibbs padrão para a cloração direta dos óxidos constituintes do material como recebido 43

Figura 5.3. Variação da Energia livre de Gibbs padrão para a carbocloração dos óxidos constituintes do material como recebido. 44

Figura 5.4. Variação da constante de equilíbrio K_{eq} para a cloração e carbocloração da ilmenita como óxido complexo, e seus óxidos constituintes. 45

Figura 5.5. Diagrama de predominância para o sistema Fe-O-Cl a 1273 K 46

Figura 5.6. Diagrama de predominância para o sistema Ti-O-Cl a 1273 K 47

Figura 5.7. Diagrama de predominância combinado para os sistemas Fe- 47

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

O-Cl e Ti-O-Cl a 1273 K

Figura 5.8. Diagrama esquemático da curva de ruptura típica para o comportamento de um adsorvente em leito fixo 48

Figura 5.9. Diagrama de fases para o sistema $CaCl_2$- $FeCl_3$ 54

Figura 5.10. Diagrama de fases para o sistema $MnCl_2$-$FeCl_3$ 55

Figura 5.11. Diagrama de fases para o sistema NaCl-$FeCl_3$ 55

Figura 6.1. Diagrama esquemático do processo 60

Figura 6.2. Perfil de temperatura do forno I. 61

Figura 6.3. Diagrama geral da rota de estudo das variáveis do processo. 62

Figura 6.4. Diagrama esquemático da separação de produtos com uso da coluna do sal 63

Figura 6.5. Diagrama esquemático das etapas fundamentais a estudar. 65

Figura 7.1. Distribuição de tamanho do concentrado como recebido 67

Figura 7.2. Difração de Raios X do material como recebido 68

Figura 7.3a. Micrografia Eletrônica de Varredura, MEV, com elétrons secundários do material como recebido, com típica distribuição de tamanho e morfologia. 70

Figura 7.3b. Micrografia Eletrônica de Varredura, MEV, com elétrons secundários do material como recebido. Os números indicados assinalam os pontos analisados por EDS. 71

Figura 7.4. MEV do material como recebido destacando um grau com inclusões analisadas na Tabela 7.4 72

Figura 7.5. Microscopia Ótica (MO) do material como recebido assinalando regiões e partículas individuais nas que foram feitas analise EDS. 73

Figura 7.5a, e 7.5b Microscopia ótica do material como recebido dos pontos sinalados na Figura 7.5. 73

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Figura 7.6. . Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material como recebido assinalando as regiões e partículas individuais nas que foram feitas análises EDS. 74

Figura 7.6a. MEV do material como recebido da região 1 assinalada na Figura 7.6 75

Figura 7.6b. MEV do material como recebido da região 2 assinalada na Figura 7.6 75

Figura 7.6c. MEV do material como recebido da região 3 assinalada na Figura 7.6 76

Figura 7.6d. MEV do material como recebido da região 4 sinalisada na Figura 7.6 76

Figura 7.7. Influência da vazão de cloro gás no avanço da reação de cloração direta, associada à perda de peso total, a 1273 K. 78

Figura 7.8. MEV do concentrado após cloração direta: 79
a) 15 minutos de reação e b) 60 minutos de reação para $V_{Cl_{2(g)}} < 0{,}32$ L/min.c) 15 minutos de reação e d) 60 minutos de reação para $V_{Cl_{2(g)}} \geq 0{,}32$ L/min.

Figura 7.9. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo, na cloração direta do concentrado de Ilmenita. 81

Figura 7.10. . Correlação entre a Percentagem de Perda de peso Total (%PPT), o Ferro Total que reagiu ($\%Fe_{_TR}$) e o teor de TiO_2 no produto sólido ($\%TiO_{2_PS}$) no processo de cloração direta 82

Figura 7.11. Influência da temperatura na percentagem de ferro total que reagiu. ($\%Fe_{_TR}$) no processo de cloração direta. 83

Figura 7.12. Influência da temperatura no aumento do teor de TiO_2 no produto sólido (TiO_{2_ps}) resultante do processo de cloração direta. 84

Figura 7.13. Ajuste de dados cinéticos de acordo com o modelo para partículas de tamanho constante com núcleo minguante para cloração direta. 85

Figura 7.14. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de 86

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

ativação aparente no processo de cloração direta.

Figura 7.15. Difração de Raios X do produto sólido da cloração direta. 88

Figura 7.16. MEV do núcleo de uma partícula individual no produto da cloração direta (amostra embutida e polida até superfície espelhada) 89

Figura 7.17a e 7.17b. MEV do produto sólido da cloração direta 90

Figura 7.18. MEV pontual dos cristais aciculares formados na cloração direta. 91

Figura 7.19. MET a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Padrão de difração de um cristal de TiO_2 no produto sólido da cloração direta. 92

Figura 7.20. MET a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Padrão de difração de um cristal rico em silício, no produto sólido da cloração direta. 93

Figura 7.21 Influência da vazão de gás cloro no avance da reação de carbocloração associada à perda de peso total, a 1273 K. 95

Figura 7.22. Desenho esquemático do empacotamento ideal do material como recebido. 95

Figura 7.23. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo. Mistura do material como recebido com 19% de C (percentagem estequiométrico de C). 99

Figura 7.24. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo. Mistura do material como recebido com 25% de C. 99

Figura 7.25. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo. Mistura do material como recebido com 30% de C. 100

Figura 7.26. Correlação entre a percentagem de perda de peso total %PPT e a percentagem de material que reagiu %MR para o processo de carbocloração. 101

Figura 7.27. Correlação entre o a percentagem de material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de FeO que reagiu ($\%FeO_{_R}$). 102

Figura 7.28. Correlação entre o a percentagem de material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de Fe_2O_3 que reagiu 103

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

(%Fe2O$_{3_R}$).

Figura 7.29. Correlação entre o a percentagem de material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de ferro total que reagiu (%Fe$_{_TR}$). 103

Figura 7.30. Correlação entre o a percentagem material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de TiO_2 que reagiu (%TiO_{2_R}) 104

Figura 7.31. Comparação percentual dos óxidos que reagiram na carbocloração do material como recebido. Mistura de concentrado com 19%C. 105

Figura 7.32. Comparação percentual dos óxidos que na carbocloração do material como recebido. Mistura de concentrado com 25%C 106

Figura 7.33. Comparação percentual dos óxidos que na carbocloração do material como recebido. Mistura de concentrado com 30%C 107

Figura 7.34. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do Fe$_{_TR}$. T = 1273 K. 108

Figura 7.35. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do Fe$_{_TR}$. T = 1173 K 108

Figura 7.36. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do FeO$_{_R}$. T = 1073 K 109

Figura 7.37. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do FeO$_{_R}$. T = 973 K 109

Figura 7.38. Efeito conjunto da temperatura e a percentagem de agente redutor no avanço da reação de carbocloração do Fe$_{_TR}$. t = 20 minutos. 111

Figura 7.39a. Ajuste de dados ao modelo de núcleo minguante para o processo de Carbocloração. Mistura com 19% C. 113

Figura 7.39b. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente para o processo de carbocloração com 19%C. 113

Figura 7.40a. Ajuste de dados ao modelo de núcleo minguante para o processo de Carbocloração. Mistura com 25% C. 114

Figura 7.40b. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente para o processo de carbocloração com 25%C. 114

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Figura 7.41a. Ajuste de dados ao modelo de núcleo minguante para o processo de Carbocloração. Mistura com 30 % C. 115
Figura 7.41b. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente para o processo de carbocloração com 30%C. 115

Figura 7.42. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 1273 K. 116
Figura 7.43. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 1173 K. 117

Figura 7.44. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 1073 K. 117

Figura 7.45. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 973 K. 118

Figura 7.46. Avanço da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram, como função da %C. t = 20 min, T= 1173 K. 119
Figura 7.47. Avanço da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram, como função da %C. t = 20 min, T= 1173 K. 119
Figura 7.48. Avance da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram, como função da %C. t = 20 min, T= 1073 K. 120

Figura 7.49. Avance da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram como função da %C. t = 20 min, T= 973 K. 120
Figura 7.50. Correlação entre a área de partícula e o volume de amostra (cm^2/cm^3) para as diferentes percentagens estudadas de agente redutor. 122
Figura 7.51. Influência da área de contato no avance da reação de carbocloração de FeO, para 20 minutos de reação. 123
Figura 7.52. Influência da área de contato no avance da reação de carbocloração de Fe_2O_3, para 20 minutos de reação. 123
Figura 7.53. Influência da área de contato no avance da reação de 124

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

cloração de TiO_2, para 20 minutos de reação.
Figura 7.54. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,8 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 19%C. 126
Figura 7.55. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,5 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 19%C. 126
Figura 7.56. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,3 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 19%C. 127
Figura 7.57. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,8 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 25%C. 127
Figura 7.58. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,5 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 25%C. 128
Figura 7.59. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,3 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 25%C. 128
Figura 7.60. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,8 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 30%C. 129
Figura 7.61. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,5 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 30%C. 129
Figura 7.62. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,3 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 30%C. 130
Figura 7.63. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C e1273K. 130
Figura 7.64. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C e1173K. 131
Figura 7.65. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de 131

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C e1073K.
Figura 7.66. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C 973K. 132
Figura 7.67. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura de concentrado com 25%C 1273K. 132
Figura 7.68. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 25%C 1173K. 133
Figura 7.68. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 25%C 1173K. 133
Figura 7.70. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 25%C 973K. 134
Figura 7.71. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 30%C 1273K. 134
Figura 7.72. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 30%C 1173K. 135
Figura 7.73. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 30%C 1073K. 135
Figura 7.74. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura de concentrado com 30%C 973K. 136
Figura 7.75. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 1273 K. 137
Figura 7.76. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 1173 K. 138
Figura 7.77. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 1073 K. 138
Figura 7.78. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 973 K. 139
Figura 7.79. Curva de Ruptura $MnCl_2$-$FeCl_3$. Ci = 160 mg/L, h = 2cm 143
Figura 7.80. Curva de Ruptura $CaCl_2$-$FeCl_3$. Ci= 160 mg/L, h = 2cm. 144
Figura 7.81. Curva de Ruptura NaCl-$FeCl_3$. Ci = 160 mg/L, h = 2cm. 144
Figura 7.82. Dados experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$ sobre NaCl. 149
Figura 7.83. Ajuste dos resultados de Isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao 150

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

modelo de Langmuir.
Figura 7.84. Ajuste dos resultados de Isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Freundlich. 151
Figura 7.85. Mapeamento do sal duplo NaCl-$FeCl_3$. 152
Figura 7.86. Variação da Energia livre de Gibbs Padrão na formação do TiO_2, a partir do precursor $TiCl_{4(g)}$. 153
Figura 7.87. Difração de Raios X do TiO_2 obtido após precipitação. 154
Figura 7.88. MEV do TIO_2 produzido a) x3.0k. b) x30.0k. 156
Figura 7.89. Mapeamento do TiO_2 obtido. 157
Figura 7.90. MET a) Campo claro, b), Campo escuro, c) Padrão de difração correspondente. d) HR-MET de nanocristais de TiO_2, ricos em anatasio, do cluster assinalado em a) e b). 158
Figura 7.91. MET a) Campo claro, b), Campo escuro, c) Padrão de difração correspondente de nanoesfetas do alótropo formado TiO_2 anatasio. 159

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Lista de tabelas

Tabela 4.1. Minérios de Titânio 30

Tabela 5.1. . Constantes de equilíbrio para as possíveis reações na cloração direta da ilmenita. 41

Tabela 5.2. Principais propriedades dos materiais usados para armazenagem de energia na forma de calor. 53

Tabela 7.1. Resumo das percentagens retidas por peneira . 67

Tabela 7.2. Análise química via FRX do material como recebido. 69

Tabela 7.3. Quantificação elementar das regiões marcadas na Figura 7.3b. (%w). 71

Tabela 7.4. Quantificação pontual da partícula 1 na Figura 7.4. (%w) 72

Tabela 7.5a. Quantificação elementar da partícula 1 na Figura 7.6a. (%w) 75

Tabela 7.5b. Quantificação elementar da partícula 2 na Figura 7.6b. (%w) 75

Tabela 7.5c. Quantificação elementar da partícula 3 na Figura 7.6c. (%w) 76

Tabela 7.5d. Quantificação elementar da partícula 4 na Figura 7.6d. 76

Tabela 7.6. Condições operacionais para a avaliação da vazão de $Cl_{2(g)}$ no processo de cloração direta. 77

Tabela 7.7. Condições operacionais para a avaliação da influência da Temperatura. 80

Tabela 7.8. Analise FRX do produto sólido da de cloração direta 88

Tabela 7.9. Quantificação elementar do produto sólido da cloração direta dos pontos marcados na Figura 7.19. 92

Tabela 7.10. Condições operacionais para a avaliação da vazão de $Cl_{2(g)}$ no processo de carbocloração. 94

Tabela 7.11. Combinações operacionais para a o estudo da influência da Temperatura. 96

Tabela 7.12. Correlações entre %PPT e %MR para as diferentes percentagens de agente redutor. 100

Tabela 7.13. Condições operacionais para a avaliação da influência da 125

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Pressão.
Tabela 7.14. Ordens de reação em relação ao gás cloro. 139
Tabela 7.15. Sistemas avaliados para a separação de cloretos. 140
Tabela 7.16. Parâmetros e níveis avaliados para a determinação da curva de ruptura dos sais usados na coluna. 142
Tabela 7.17. Parâmetros da função sigmoide das curvas de ruptura para cada sistema do sal na coluna. 143
Tabela 7.18. Parâmetros de adsorção determinados a partir da sigmoide das curvas de ruptura para cada sistema do sal na coluna. 147
Tabela 7.19. Percentagem de $FeCl_3$ e TiO_2 adsorvido para cada sistema de sal avaliado. 148
Tabela 7.20. Resultados da adsorção do $FeCl_3$ sobre NaCl a 653 K. 148
Tabela 7.21. Resultados da adsorção do $FeCl_3$ sobre NaCl a 473 K. 149
Tabela 7.22. Parâmetros de ajuste dos resultados de experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Langmuir. 150
Tabela 7.23. Parâmetros de ajuste dos resultados de experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Freundlich. 151

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

1
Introdução

Os processos de extração de metais e compostos químicos a partir de minerais ao longo do tempo têm sido parte fundamental do avanço global das sociedades, promovendo a expansão das modelos econômicos em distintas regiões do mundo. [1]. O desenvolvimento de modelos sustentáveis, que satisfaçam o equilíbrio entre a demanda de bens e o uso adequado dos recursos naturais, é a principal motivação das pesquisas atuais no processamento de minerais, que propendem abastecer o ritmo de demanda atual de materiais e ao mesmo tempo estabelecer processos de manufatura com responsabilidade ambiental e social. [2]. Como consequência, nas convenções sobre desenvolvimento sustentável, começaram a ser aceitas, inquietudes sobre as ferramentas para a avaliação do desempenho das políticas públicas nesta matéria, como consta nas anais da Eco-92, Conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente e desenvolvimento, realizada no ano de 1992, na cidade do Rio de Janeiro. [3].

Neste contexto, surge o interesse em propor processos que integrem as rotas tradicionais de processamento, e que reportem bom desempenho quanto à eficiência e relação custo/beneficio, a rotas alternativas de processamento orientadas ao bom uso e disposição adequada de todos os subprodutos gerados, podendo assim, apontar ao avanço e a implementação de tecnologias limpas. No caso específico da indústria do titânio, os processos via sulfato e cloreto, são as rotas clássicas de processamento de minérios como a ilmenita o rutilo respectivamente, para a produção de precursores de TiO_2. [4] Porém nos últimos anos, dada a efetivação de normativas ambientais mais rigorosas comprometidas com a diminuição de efluentes poluidores, está-se promovendo a migração para a rota cloreto preferencialmente.

A cloração de minérios alternativos (em termos de teor de TiO_2) como a ilmenita ($FeOTiO_2$) para a produção de $TiCl_4$ como precursor de titânio metálico Ti e dióxido de titânio TiO_2, tem sido motivada pela diminuição das reservas de minérios de alto teor em TiO_2. Estima-se que atualmente o 92% da matéria prima

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

consumida para processamento nesta indústria, provem de minérios de ilmenita ($FeOTiO_2$) [5]. A ilmenita ($FeOTiO_2$) na natureza encontra-se associada normalmente a outros minérios como zircão, ($ZrSiO_4$), hematita (Fe_2O_3) e rutilo (TiO_2), e dadas sua densidade alta, usualmente se concentra na beira dos rios ou incluso do mar, em depósitos de areias pesadas denominados comumente como areias pretas [6]. De grande impotância são também as ocorrências das chamadas ilmenitas de rocha - *rock ilmenites* - normalmente associadas a rochas anortosíticas [7].

Normalmente, os processos de cloração na metalurgia extrativa visam à obtenção de um cloreto metálico que pode ser de natureza volátil ou não. Uma ampla variedade de trabalhos sobre o processo de cloração de minérios de titânio é reportada na literatura, estudando-se a sensibilidade do processo em função das variações dos parâmetros operacionais [8 - 10]. A ação direta do cloro sobre a ilmenita ($FeOTiO_2$) exibe um comportamento aparentemente seletivo, favorecendo a formação de cloretos de ferro, em tanto que a maior parte do titânio fica no produto sólido na forma de óxido [11]. Na cloração a presença de um agente redutor como o carbono, fornece uma maior força motriz ao sistema reacional, promovendo o avanço da reação no sentido dos produtos, tal processo é geralmente denominado carbocloração. No caso da carbocloração da ilmenita, cloretos voláteis de titânio e ferro são os produtos gerados.

O processamento de minérios de titânio, se foca na produção de titânio metálico Ti e dióxido de titânio TiO_2, porém, 95% das matérias primas titaníferas são utilizadas na produção de TiO_2 [5, 12]. O titânio metálico, por sua elevada resistência à corrosão e com densidade de 4,5 g/cm^3, além de elevados pontos de fusão (1941 K) e ebulição (3560 K), torna-se atraente para usos em indústrias como aeronáutica, naval, aeroespacial e de biomateriais principalmente. [13]. Por sua vez, o dióxido de titânio TiO_2, tem sido objeto de diversas pesquisas dada a versatilidade de suas propriedades óticas e fotoativas que fazem dele um material com aplicações que vão desde as áreas de pigmentos, semicondutores, fotocatalizadores, até agentes antimicrobianos. As aplicações do TiO_2 dependem da sua estrutura cristalina, das desolações dentro da rede na célula unitária e os padrões de empilhamento [14]. Dentre os alótropos do TiO_2, considera-se que o rutilo é o mais estável, enquanto ao anatasio atribuem-se estados metaestáveis com uma maior atividade fotocatalítica. [15]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Na Figura 1.1 apresenta-se o diagrama esquemático do processo via cloração de minérios de titaníferos para a produção de dióxido de titânio comercialmente usado. Industrialmente, só algumas plantas de produção aproveitam o $FeCl_3$ gerado para recuperar o cloro gasoso através da injeção de oxigênio que permite a liberação do cloro. Ainda quando o $FeCl_3$ é usado em tratamentos de águas municipais, usos alternativos para sua disposição final são atualmente objeto de pesquisa [16]. Por este motivo neste trabalho procuram-se propor opções para um melhor aproveitamento dos subprodutos desta rota de processamento. Nesta perspectiva, é aqui onde convergem vários pontos de interesse, de um lado o processamento de minérios de titânio de caráter alternativo (desde o ponto de vista do teor de TiO_2), e do outro o aproveitamento dos subprodutos da cloração, o que conduz finalmente a diminuição de rejeitos.

Os cloretos de ferro gerados no processo de cloração são potenciais candidatos para serem usados como possíveis precursores na formação de sais duplos, visando a obtenção de materiais com vocação na armazenagem de energia, aproveitando a presença de elétrons livres produto das ligações interatômicas características desde tipo de compostos, dada sua natureza metálica. Os elétrons livres promovem a boa condutividade de calor e eletricidade nos materiais. Em anos recentes, o uso de sais na armazenagem de energia tem ganhado força, dado o crescente interesse em fontes alternativas de energia. Neste campo, as pesquisas das usinas termosolares têm por objetivo a melhoria do rendimento mediante o uso de sistemas mais eficientes de armazenagem de energia. [17].

Atualmente, em sistemas de captação de energia solar é usado um sal duplo de sódio e potássio, ($NaNO_3$-KNO_3). Porém, visando diminuir a dependência em relação ao número de horas de sol por dia, as pesquisas nesta área continuam estudando combinações de materiais sólidos e líquidos para a construção das próximas gerações de usinas termosolares que com bom desempenho e com boa relação custo/beneficio. [19]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

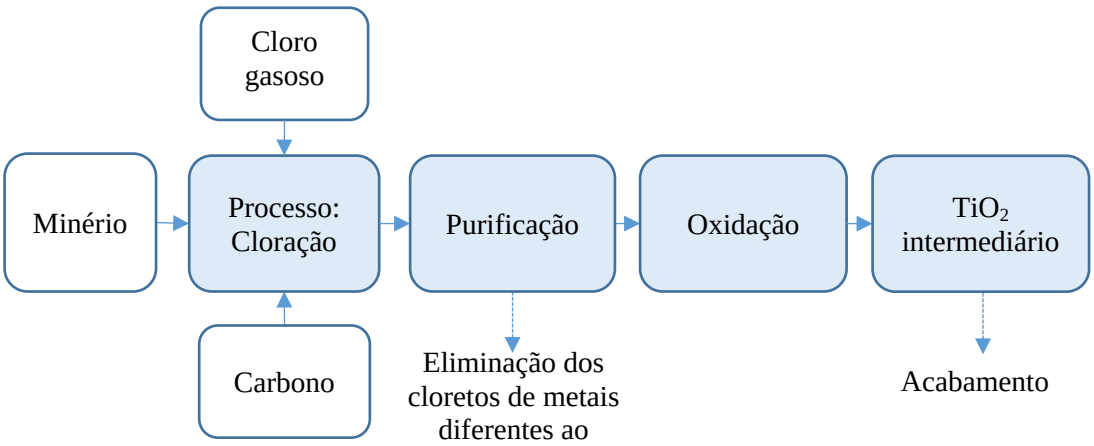


Figura 1.1. Diagrama esquemático do processo via cloro usado para a produção de TiO_2 comercialmente. [Adaptado da referência [18]]

Em suma, com o desenvolvimento desta tese pretende-se estudar o processo da cloração de um material rico em ilmenita, a separação dos produtos gerados, a possível formação de um sal duplo a partir do $FeCl_3$ e posteriormente a caracterização do produto principal TiO_2, e produtos intermediários. No caso da cloração, em particular foram levantados dados experimentais para avaliar a influencia de variáveis como vazão de cloro gás, pressão parcial de cloro, temperatura e percentagem de agente redutor na cinética do sistema reacional. Por sua parte, a eficiência na separação de produtos gerados na cloração e a possível formação do sal duplo, foi aferida com o uso de diferentes sistemas de sais, medindo a adsorção seletiva de $FeCl_3$ na coluna e a passagem de $TiCl_4$ através dela para seu posterior tratamento e coleta na forma TiO_2.

Resalta-se que, ao longo das diversas etapas de estudo, foi realizada de maneira sequencial a caracterização mineralógica, estrutural, química e física dos produtos obtidos, com o uso de técnicas de Difração de raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de dispersão de Energia (EDS) e Microscopia Eletrônica de transmissão (MET).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

2
Objetivos

Os desafios deste estudo se concentram na compreensão do efeito das variáveis do processo da cloração da ilmenita, assim como também na abordagem de possíveis opções para o uso dos subprodutos do processo, e a caraterização sequencial dos produtos. Neste contexto, listam-se a seguir se os objetivos geral e específicos do trabalho:

2.1.
Objetivo Geral:

Avaliar o comportamento de um material rico em ilmenita frente ao processo de cloração e carbocloração para a obtenção de TiO_2 e a provável separação dos produtos gasosos com o uso de uma coluna do sal visando a obtenção de sais duplos.

2.1.1.
Objetivos Específicos:

- ✓ Caracterização do material como recebido para avaliar seu conteúdo de ilmenita, seu teor de TiO_2 e sua relação ferro – titânio.
- ✓ Determinar as mudanças físico-químicas e estruturais do material de partida frente aos processos de cloração e carbocloração.
- ✓ Estabelecer a relevância dos parâmetros operacionais mais influentes diante das metodologias de cloração e carbocloração do material em estudo.
- ✓ Identificar as condições de operação do processo de cloração que promovem a obtenção seletiva de TiO_2.
- ✓ Avaliar o uso de uma coluna de sal em leito fixo para a separação dos produtos da carbocloração, e a possível formação de sais duplos.
- ✓ Caracterização sequencial dos produtos intermediários e finais obtidos tanto na cloração, como na carbocloração com o auxílio da coluna de sal em leito fixo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

3
Hipótese

O aumento da força motriz no sistema reacional da cloração de uma ilmenita, induzido pela presença de um agente redutor, conduz à geração de cloretos voláteis que podem ser separados com o uso da coluna de sal em leito fixo para dar lugar à formação de sais duplos e TiO_2 .

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

4
Estado da arte

A contextualização do caso de estudo suporta-se com o indagação do estado de desenvolvimento das pesquisas em áreas como os minérios de titânio, a cloração direta, carbocloração, as aplicações do TiO_2 e a laboração de sais duplos. Assim, a Figura 4.1 exibe o compendio dos principais itens objeto de pesquisa em cada área que faz parte do contorno e contextualização do tema de estudo do presente trabalho, e que serão comentadas nesta seção.

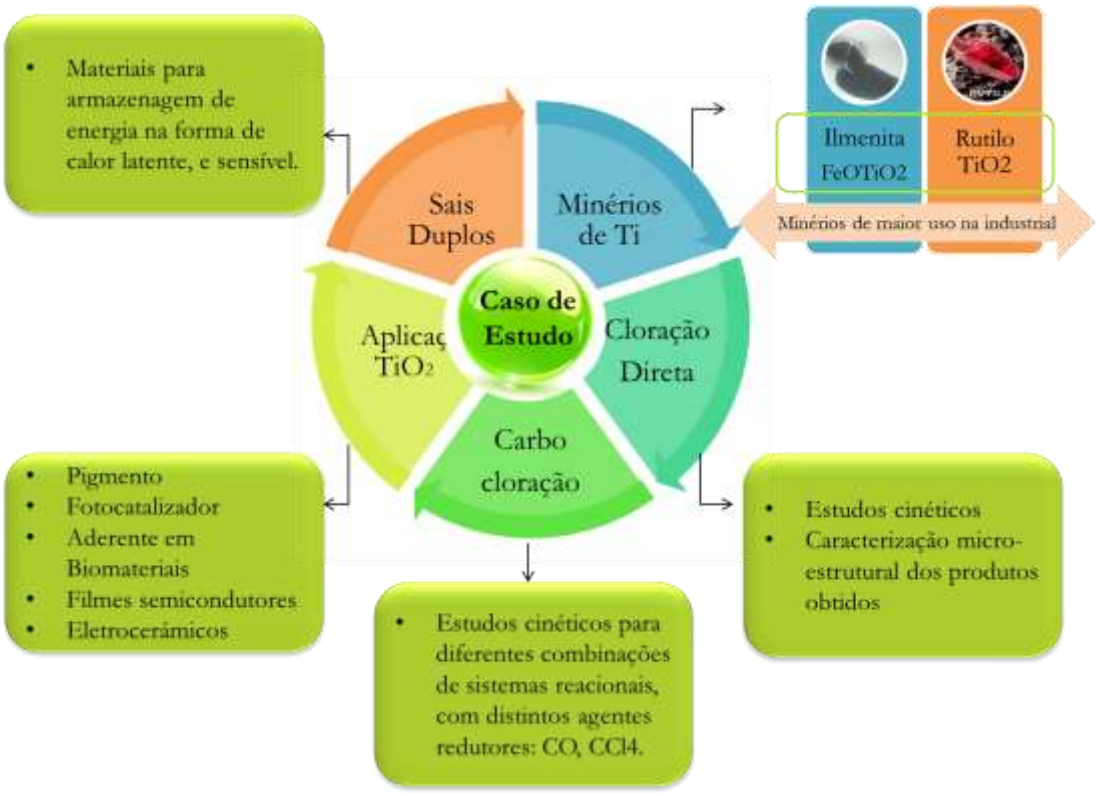


Figura 4.1. Compendio das áreas que estão em torno do caso de estudo do presente trabalho.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

4.1.
Os minérios na indústria do titânio

Embora o titânio seja considerado o nono metal de maior abundância na crosta terrestre, só são comercialmente explorados principalmente dois de seus minérios; rutilo e ilmenita [5]. A classificação dos minérios de titânio, se faz com base em seu conteúdo de TiO_2 e estrutura cristalina, como mostrado na Tabela 5.1

Tabela 5.1. Minérios de Titânio [4]

Mineral	Formula química	Conteúdo de TiO_2 (%)	Sistema Cristalino
Rutilo	TiO_2	92-98%	Tetragonal
Anatasio	TiO_2	90-95%	Tetragonal
Broquita	TiO_2	95%	Ortorrómbico
Ilmenita	$FeO.TiO_2$	40-64%	Hexagonal
Leucoxêno	$Fe2O3.nTiO_2$	60-90%	Hexagonal
Perovskite	$CaTiO_3$	40-60%	Ortorrómbico

As formas alotrópicas mais comuns do dióxido de titânio são rutilo e anatasio, ambas com sistema cristalino tetragonal, porém com propriedades que diferem entre sim, derivadas da distorção em suas células unitárias e o padrão de união de seus enlaces. O rutilo se destaca por ser a única fase termodinamicamente estável, mas o anatasio, mesmo sendo uma fase metaestável, resulta mais atraente para aplicações por sua maior atividade fotocatalítica [4]. Por sua vez, o anatasio pode ser transformado irreversivelmente a rutilo por aquecimento em altas temperaturas [15].

O interesse em matérias primas alternativas (com respeito ao teor de TiO_2) como a ilmenita se deriva do decréscimo de minérios tradicionalmente explorados como o rutilo que possui um alto teor de TiO_2. Segundo o departamento de Recursos Geológicos dos Estados Unidos em seu informe anual publicado em janeiro desde ano, o 92% do consumo mundial de produtos de titânio, é derivado do processamento de ilmenita. [5]. O referido informe também cita que dentre as reservas mundiais de minérios de titânio de interesse econômico, só o 7,29% são rutilo e o restante ilmenita. Sendo assim, as reservas de TiO_2 contidas nos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

concentrados de ilmenita se estimam ao redor de 740000 milhares de toneladas métricas (Figura 4.2a), distribuídas como se observa na Figura 4.2b [5].

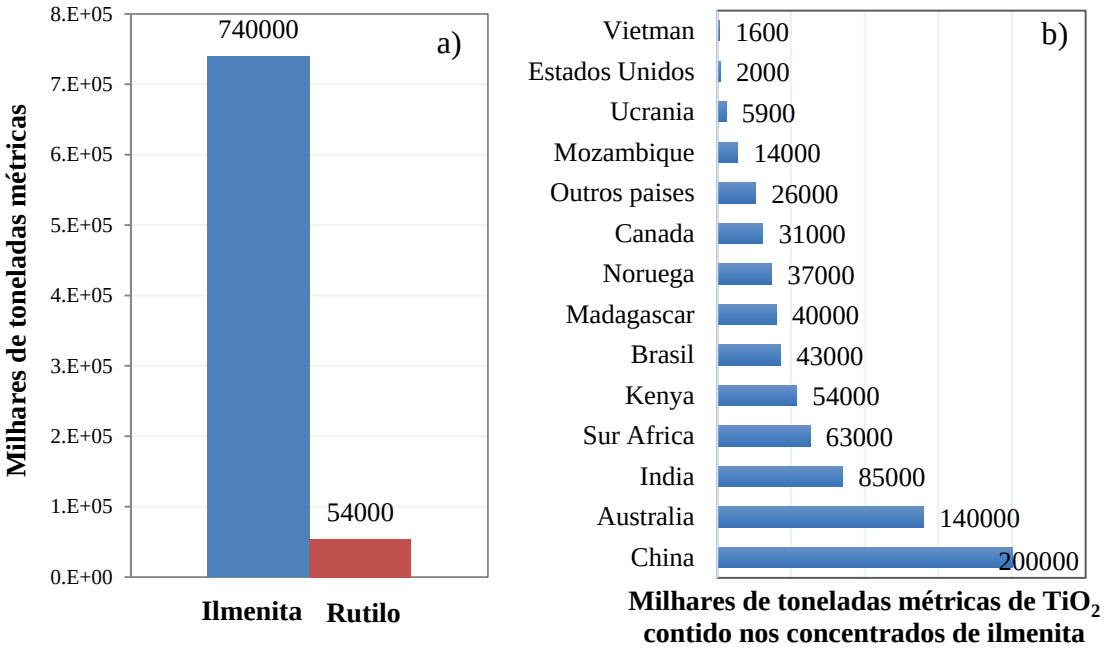


Figura 4.2. a. Reservas mundiais de TiO_2 contido nos concentrados de ilmenita e rutilo. b Distribuição por pais das reservas de TiO_2 contida nos concentrados de ilmenita

4.2. Processamento de minerais na indústria do titânio

No setor industrial, 95% do titânio é consumido na forma de óxido e o restante 5% na forma de titânio metálico [5, 12]. Aproveitando suas propriedades óticas e eletrônicas, as aplicações do TiO_2 abarcam diversas áreas como a fotocatálise, os semicondutores, e os pigmentos. Entretanto, a leveza e alta resistência do titânio metálico são as características fundamentais que fazem deste metal atraente para aplicações aeroespaciais e de biomateriais principalmente.

Industrialmente, são usadas duas rotas convencionais no processamento químico dos minerais de titânio; o processo via sulfato e o processo via cloreto. Porém os problemas ambientais suscitados pelos grandes volumes de rejeitos líquidos gerados no processamento via sulfato, tem motivado a migração de um grande número de produtores industriais para o uso do processo via cloreto. [16]. De modo geral, o processo via cloreto se define como uma operação pirometalúrgica que visa à obtenção de cloretos metálicos. A alta reatividade do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

cloro com óxidos metálicos assim como o baixo ponto de fusão junto à elevada volatilidade dos cloretos metálicos promoveram o uso deste processo a nível comercial [20].

4.3.
Cloração de minérios de titânio: cloração direta, carbocloração

A literatura reporta um amplo número de estudos sobre a cloração [21-35], em particular sobre a cloração de minérios de titânio. Tais estudos podem ser classificados em função do agente redutor empregado no sistema reacional: carbono [29 - 32], CO [33, 34] e coque [35], sendo estes os redutores com maior número de estudos. Assim, diversos autores concluem que a presença do carbono como redutor promove um maior avanço da reação quando comparado com o CO, sendo necessário garantir um adequado contato entre as partículas do material titanífero e o carbono, caso contrário a velocidade da reação diminui consideravelmente [32].

Com respeito à influência do ferro na cloração, segundo alguns autores os conteúdos relativamente altos de óxidos de ferro nos minérios de titânio, são os responsáveis nas mudanças na microestrutura e morfologia do sólido durante a cloração. Tal fato se deve à rápida cloração do ferro, após o que a superfície do sólido resultante torna-se com mais porosa o que contribui ao aumento da área superficial e consequentemente ao aumento de sítios disponíveis para a reação de cloração acontecer [20].

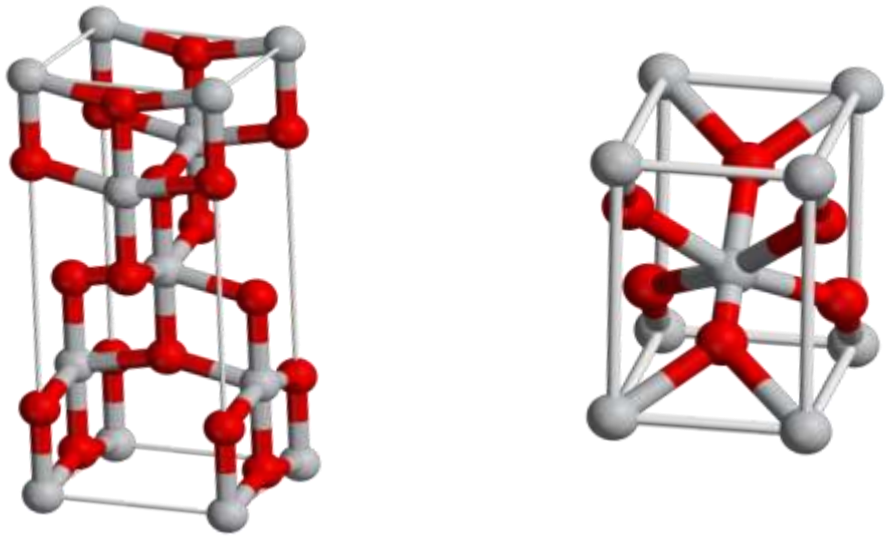
PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

4.4.
Aplicações do TiO_2

Os polimorfos de TiO_2 de maior atrativo para aplicações industriais são o rutilo e o anatasio, sendo que os dois e ainda quando possuem uma mesma estrutura cristalina tetragonal, diferem entre si dependendo dos padrões de empilhamento e as deslocações do átomos dentro da sua célula unitária. A Figura 5.3 apresenta o diagrama esquemático das estruturas destes polimorfos. A estrutura cristalina tanto o anatasio quanto o rutilo é representada por octaedros onde o átomo de titânio que faz ás vezes de cátion localizado no centro da célula, em tanto que os 6 átomos de oxigênio ficam em torno dele fazendo ás vezes de

ânion. As propriedades destes polimorfos variam essencialmente pelas distorções nos enlaces Ti-O, o que afeta os padrões de empilhamento [12].

Dado seu alto índice de refração o TiO_2, tem sido tradicionalmente usado como pigmento nas indústrias de tinta, borracha, plásticos, cosmética, e de alimentos [36]. Adicionalmente ao elevado grau de opacidade o dióxido de titânio é atraente como pigmento por sua boa resistência ao ataque químico, boa estabilidade térmica e resistência ao desgaste ocasionado pela exposição a raios ultravioleta. [37] O rutilo é considerado termodinamicamente com maior estabilidade que o anatasio, mas a este ultimo se atribui uma maior densidade de superfície ativa o favorece seu uso para aplicações em fotocatálise.



a) Anatasio
a = b= 3.782 Å, c = 9.502 Å

b) Rutilo
a = b= 4.584 Å. c = 2.953 Å

Figura 4.3. Representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos de TiO_2 a) anatasio e b) rutilo. [12, 38]

Suas propriedades elétricas conferem ao TiO_2 um amplo espectro de aplicações, desde transistores, até filmes semicondutores e materiais ferromagnéticos a temperatura ambiente [39]. Filmes finos de TiO_2 nanocristalinos, são também usados em dispositivos eletrocrômicos como espelhos e *displays* [40].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Somado a isto, o dióxido de titânio também tem aplicações na área dos biomateriais, na fase rutilo o TiO_2, é usado na osseointegração de implantes médicos de titânio. Além de apresentar boas propriedades mecânicas, sua alta estabilidade química, favorece a aderência e biocompatibilidade quando depositado sobre implantes em camadas ultrafinas [41 - 43].

4.5. Sais duplos e armazenagem de energia

Estudos sobre sais duplos se focam na possibilidade de obtenção de materiais (sólidos ou líquidos) com alta capacidade de calorífica, condutividade térmica, e estabilidade química. Diversos trabalhos reportam compêndios de materiais para armazenagem por calor latente [19, 44]. As principais propriedades avaliadas para materiais com este tipo de aplicações são, densidade, estabilidade térmica, condutividade térmica, temperatura e calor de fusão. [45]

No ano de 2006, foram publicados estudos que advertiam sobre o melhor desempenho na transferência de calor latente de sais constituídos por elementos com baixo número atômico. Misturas de sais de flúor tais como $LiF-BeF_2$, LiF-NaF, $NaF-BeF_2$ e $NaF-ZrF_4$ foram estudados [46, 47]. Outros estudos reportam que para melhorar a condutividade térmica dos materiais de transferência de calor latente, é necessária a formação de compósitos incorporando grafite, o que conduz a uma elevação da condutividade térmica de 0,2 – 0,8 W/m.K a 5-10 W/m.K, sendo tal incremento dependente da quantidade de grafite incorporado ao compósito.[48]

Além disso, materiais para armazenagem de energia na forma de calor sensível têm sido amplamente estudados. A literatura reporta que misturas binárias de nitratos e nitritos são usadas como fluidos de transferência de calor. A mistura de 60% $NaNO_3$ e 40% KNO_3 é a de maior uso e conhecida como sal solar. Possui boa estabilidade térmica abaixo de 873 K, e com ponto de fusão relativamente alto de 493 K [49]. Estudos posteriores tiveram por objetivo diminuir o ponto de congelamento do sal solar para ampliar sua faixa de temperatura de trabalho [50]. Em anos recentes, foi desenvolvida a mistura tripla de 53% KNO_3, 7% $NaNO_3$ e 40% $NaNO_2$, que supera as propriedades de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

transferência de calor e estabilidade térmica do sal solar, obtendo-se um ponto de congelamento a uma temperatura de 415 K. [51].

Posteriormente desenvolveu-se uma versão melhorada deste sal triplo, modificando-se sua composição para 48% $Ca(NO_3)_2$, 7% $NaNO_3$, 45%KNO_3. Como resultado, a temperatura de congelamento diminuiu para 406 K, tendo-se atingido estabilidade química por abaixo de 773 K. A literatura reporta vários trabalhos com informações sobre diagramas de fase para a formação deste sal.[52, 53].

A inserção a estas misturas de outros elementos com boas propriedades de condução térmica e elevado potencial eletroquímico como o lítio tem sido estudada, logrando-se obter diversas misturas com propriedades atraentes para aplicações específicas nesta área, assim, por exemplo, autores reportam que misturas com 25,9% $LiNO_3$, 20% $NaNO_3$ 54,1% KNO_3 exibem boa estabilidade química até 708 K e ponto de congelamento de 391 K [54 , 55].

Misturas quaternárias com composição de 9–18% de $NaNO_3$, 40–52% de KNO_3, 13–21% de $LiNO_3$ e 20–27% de $Ca(NO_3)_2$, apresentaram pontos de congelamento inferiores a 373 K, mas com uma estabilidade térmica limitada [56]. Misturas com distintas composições destes sais são encontradas na literatura com leves variações em suas propriedades térmicas. Misturas até com zinco espécies de sais conseguiram obter pontos de congelamento de 338 K, e estabilidade química abaixo de 834 K, com composição de 6% $NaNO_3$, 23% KNO_3, 8% $LiNO_3$ e 19% $Ca(NO_3)_2$ [57]. A partir de todos os estudos registrados sobre sais fundidos de nitratos, pode se concluir que acima dos 873 K, não apresentam boa estabilidade química.

Além de nitratos, diversas misturas de sais inorgânicos como carbonatos, fluoretos, hidróxidos, cloretos e outros sais, são listadas em trabalhos de revisão, os quais concluem que fluoretos e cloretos fundidos possuem boas prospectivas no campo da armazenagem de energia dadas suas boas propriedades para o transporte (densidade, viscosidade) e sua abundância [57].

Misturas de cloretos tais como $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, NaCl e KCl, são estudadas em várias universidades do estado de Arizona nos Estados Unidos, financiadas pelo departamento de Energia daquele pais. [57] Os pesquisadores

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

conseguiram identificar composições permitem um melhor despenho das propriedades térmicas das misturas. Os pontos de fusão relativamente baixos dos sais $AlCl_3$, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, contribuem a formação de misturas iônicas com baixos pontos de congelação, no entanto as pressões de vapor relativamente elevadas dl $AlCl_3$ e do $FeCl_3$ são tema de discussão já que podem dar lugar à formação de misturas eutéticas com altas pressões de vapor. De toda forma, foi possível obterem-se misturas binárias com viscosidades adequadas para o transporte e que permitem uma eficiente transferência de energia na forma de calor.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

5
Considerações teóricas

5.1.
Considerações termodinâmicas

Com o uso dos recursos que a termodinâmica oferece é possível prever os estados de equilíbrio de um sistema reacional, além de identificar os possíveis cenários nos quais as reações avançam no sentido desejado. [58]

A viabilidade termodinâmica de uma reação pode ser prevista com o uso do conceito da energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio, como se apresenta nas equações 5.1 a 5.6.

$$\Delta G = \Delta G^{o} + \Delta G' \qquad 5.1$$

$$\Delta G^{o} = G_{Eq} - G^{0} \qquad 5.2$$

$$\Delta G' = G^{0} - G_{imp} \qquad 5.3$$

$$\Delta G = G_{Eq} - G^{0} + G^{0} - G_{imp} \qquad 5.4$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Sendo;

ΔG: Variação da energia livre de Gibbs do sistema reacional.

ΔG^{o}: Variação da energia livre de Gibbs entre um estado definido como padrão (G^{0}) e o estado de equilíbrio (G_{Eq}).

$\Delta G'$: Variação da energia livre de Gibbs entre um estado imposto (G_{imp}) e o estado padrão (G^{0}).

A equação 5.1 pode ser expressa também em termos da constante de equilíbrio (K_{eq}) e o coeficiente reacional Q:

$$\Delta G = -RTln\ k_{eq} + RT \ln Q \qquad 5.5$$

Onde;

k_{eq}: Constante de equilíbrio, representação numérica do estado de equilíbrio.

Q: Coeficiente reacional, representação numérica do estado imposto.

No equilíbrio de uma reação, a energia livre de Gibbs deve ser zero, pelo que rearranjando a equação 5.5:

$$RTln\ k_{eq} = RT \ln Q \qquad 5.6$$

Valores da constante de equilíbrio maiores do que um indicam maior concentração de produtos do que de reagentes, o que torna o processo viável sob o ponto de vista termodinâmico.

Sendo assim, a avaliação termodinâmica prévia realizada no presente estudo, foi baseada no conceito de energia livre de Gibbs padrão e constante de equilíbrio, que também pode ser expressa como se indica na equação 5.7, onde se relacionam as variações no estado padrão das funções de estado entalpia ΔH^0 e entropia ΔH^0.

$$\Delta G^o = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad 5.7$$

5.1.1.
Cloração direta e carbocloração de ilmenita

O objetivo da cloração é o aproveitamento da alta reatividade do cloro com uma matriz para a formação de cloretos de interesse. Uma variante no processo da cloração é introduzida com a presença de agentes redutores com a finalidade de incrementar a força motriz do sistema reacional e assim, deslocar o equilíbrio para promover o avanço da reação no sentido dos produtos, o carbono é o redutor de maior uso neste tipo de processos. Qualquer processo que desta natureza que envolva compostos de carbono recebe o nome de processo de carbocloração ou

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

cloração redutora. No caso particular da carbocloração de minérios de titânio, o objetivo é a obtenção de tetracloreto de titânio, $TiCl_4$ precursor de TiO_2 e Ti metálico, quando oxidado ou reduzido respectivamente.

Para o caso de estudo, os sistemas reacionais para a cloração direta e carbocloração, foram escolhidos com a ajuda de ferramentas como os diagramas de energia livre de Gibbs padrão e as constantes de equilíbrio, que fornecem uma ideia da viabilidade termodinâmica do processo. Na Figura 5.1 mostra a representação gráfica destas avaliações para o caso da cloração direta da ilmenita, onde foram plotadas as reações que se presume são as mais representativas do sistema dai posteriormente foi escolhido o possível cenário que se da no processo de estudo.

Com o uso da base de dados do software HSC 6.0, foram coletados os dados para a elaboração de gráficos que relacionam as variações de energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura [59]. Os cálculos do software baseados na equação 5.7, oferecem informação sobre as funções de estado, entalpia e entropia do sistema reacional no estado padrão ao longo da temperatura como se apresenta na Figura 5.1.

Segundo as previsões termodinâmicas evidenciadas na Figura 5.1, a cloração direta exibe certa seletividade pela cloração do ferro quando comparada com a cloração do titânio. Na Tabela 5.1 apresenta o resumo dos valores das constantes de equilíbrio para as reações plotadas nesta Figura, e onde é possível observar que a reação i), possui uma maior viabilidade termodinâmica frente as outras reações propostas.

Juntando os conceitos de variação de energia livre de Gibbs e constante de equilíbrio, como se indica em na Figura 5.1 e na Tabela 5.1, planteia-se a teoria de que os produtos formados na cloração direta do material objeto de estudo serão preferencialmente cloretos de ferro ($FeCl_{3(g)}$) e dióxido de titânio ($TiO_{2(s)}$).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

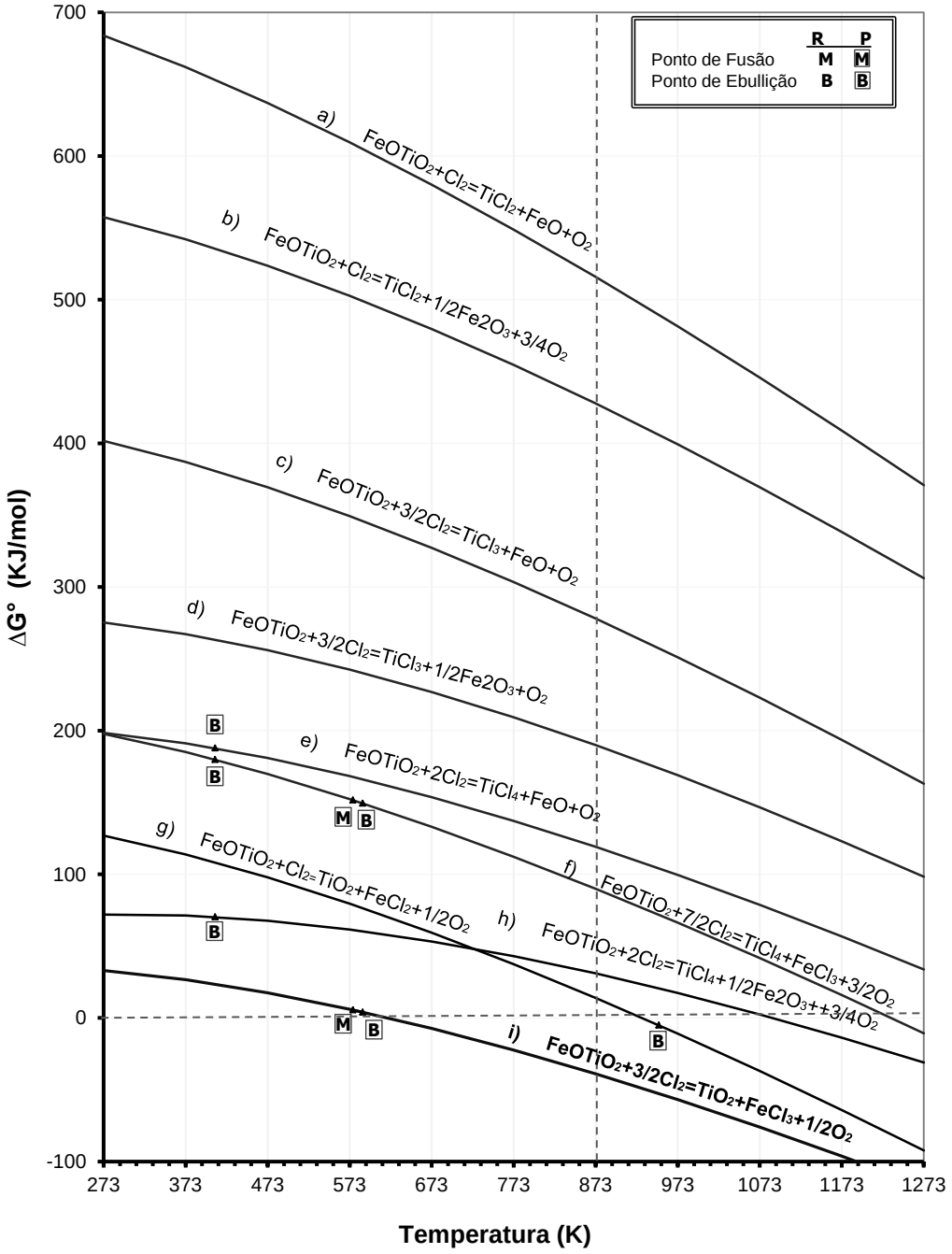


Figura 5.1. Variação da Energia livre de Gibbs padrão para a cloração direta da ilmenita

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 5.1. Constantes de equilíbrio para as possíveis reações na cloração direta da ilmenita. [Dados extraídos da referência: 59]

Reação \ Temperatura	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
a)	1.4E-31	1.4E-26	2.0E-22	6.2E-19	6.1E-16
b)	2.6E-26	3.7E-22	1.0E-18	8.6E-16	2.8E-13
c)	2.6E-26	3.7E-22	1.0E-18	8.6E-16	2.8E-13
d)	4.4E-12	8.5E-10	7.3E-08	3.3E-06	9.2E-05
e)	7.5E-08	4.5E-06	1.5E-04	3.0E-03	4.1E-02
f)	4.2E-06	2.8E-04	9.4E-03	2.0E-01	2.8E+00
g)	1.5E-01	3.9E+00	6.3E+01	7.2E+02	6.1E+03
h)	1.4E-02	1.2E-01	7.6E-01	4.1E+00	1.9E+01
i)	2.1E+02	1.1E+03	5.0E+03	1.9E+04	6.6E+04

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Nas Figuras 5.2 e 5.3 se apresentam a representação gráfica dos valores da variação da energia livre de Gibbs padrão na cloração direta da ilmenita e na carbocloração, ao longo das mudanças da temperatura. Sendo a ilmenita um óxido duplo de ferro e titânio ($FeOTiO_2$), as previsões termodinâmicas são indicadas de acordo com o comportamento de seus óxidos constituintes FeO e TiO_2 separadamente, além do comportamento das impurezas do material como recebido. No caso da carbocloração da ilmenita, a presença de carbono como agente redutor no sistema reacional, aumenta a força motriz dentro do sistema, o que promove a formação de cloretos tanto de ferro, quanto de titânio. As equações 5.8 a 5.10 representam teoricamente tanto as reações da cloração direta da ilmenita como óxido duplo e dos óxidos constituintes separadamente, em quanto que as equações 5.11 a 5.13 representam as reações análogas para a carbocloração, para todos os casos adotou-se como referência uma mol de material a clorar, já que para o caso este será o reagente limitante da reação. O conjunto de reações presume a formação dos cloretos de maior estabilidade tanto de ferro, quanto de titânio.

$$FeOTiO_2 + 3/2Cl_{2(g)} = TiO_{2(g)} + FeCl_{3(g)} + 1/2O_{2(g)} \quad 5.8$$
$$\Delta H^0 > 0$$

$$TiO_{2(s)} + 2Cl_{2(g)} = TiCl_{4(g)} + O_{2(g)} \quad 5.9$$
$$\Delta H^0 > 0$$

$$FeO_{(s)} + 3/2Cl_{2(g)} = FeCl_{3(g)} + 1/2O_{2(g)} \quad 5.10$$
$$\Delta H^0 > 0$$

$$FeOTiO_2 + 7/2Cl_{2(g)} + 3C = FeCl_{3(g)} + TiCl_{4(g)} + 3CO_{(g)} \quad 5.11$$
$$\Delta H^0 < 0$$

$$TiO_{2(s)} + 2Cl_{2(g)} + 2C = TiCl_{4(g)} + 2CO_{(g)} \quad 5.12$$
$$\Delta H^0 < 0$$

$$FeO_{(s)} + 3/2Cl_{2(g)} + C = FeCl_{3(g)} + CO_{(g)} \quad 5.13$$
$$\Delta H^0 < 0$$

A representação gráfica dos valores das constantes de equilíbrio das reações dadas pelas equações 5.8 a 5.13 são apresentadas na Figura 5.4, onde queda em evidencia que para altas temperaturas a cloração direta da ilmenita apresenta caráter seletivo, favorecendo a formação de cloreto de ferro. Por sua vez, a presença de agente redutor – carbocloração – no processo confere maior na força motriz do sistema o que pode ser quantificado em termos de maiores valores da constante de equilíbrio para estas reações, e que no processo se traduz na volatilização tanto do ferro quanto do titânio na forma de cloretos metálicos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

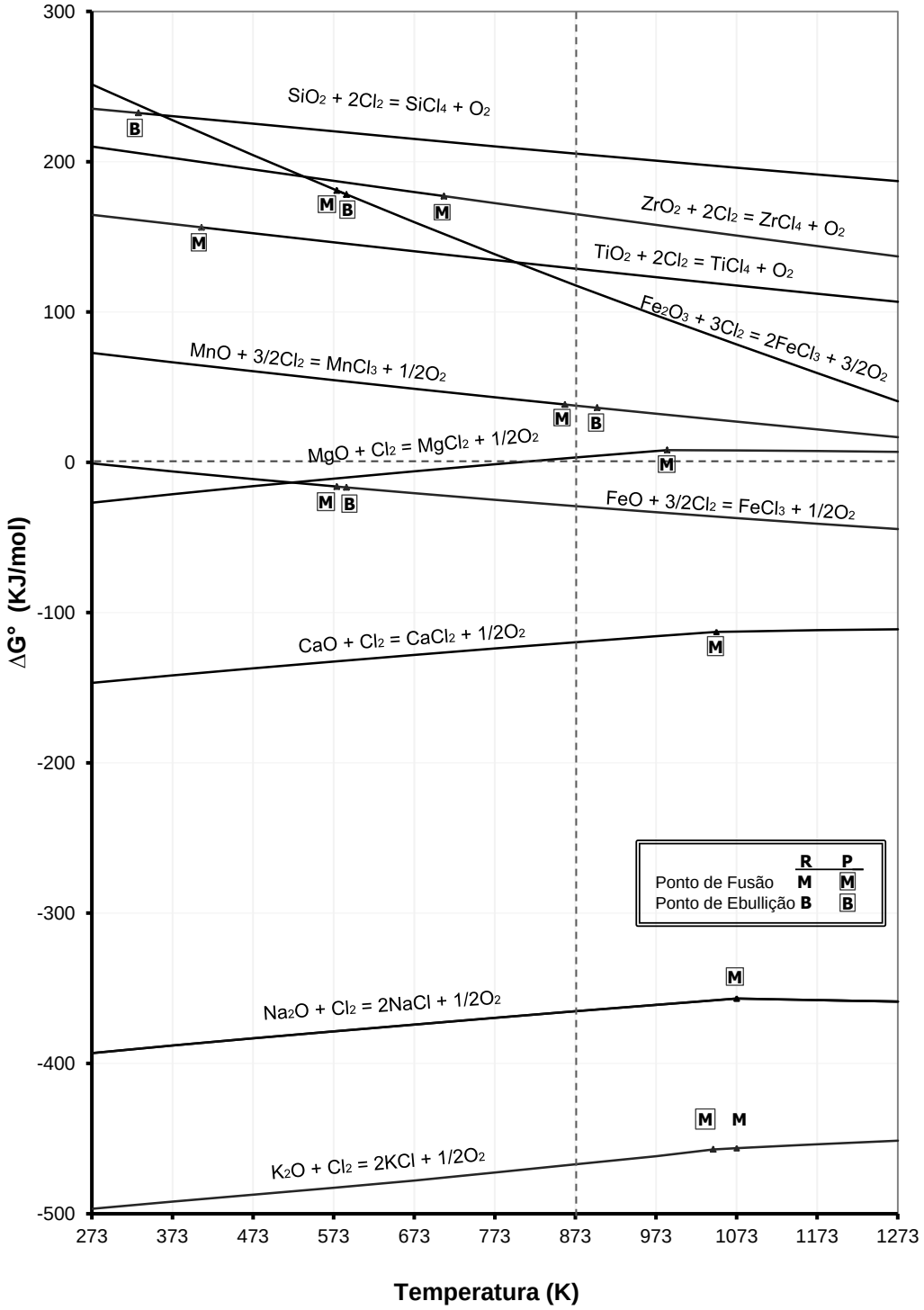


Figura 5.2. Variação da Energia livre de Gibbs padrão para a cloração direta dos óxidos constituintes do material como recebido

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

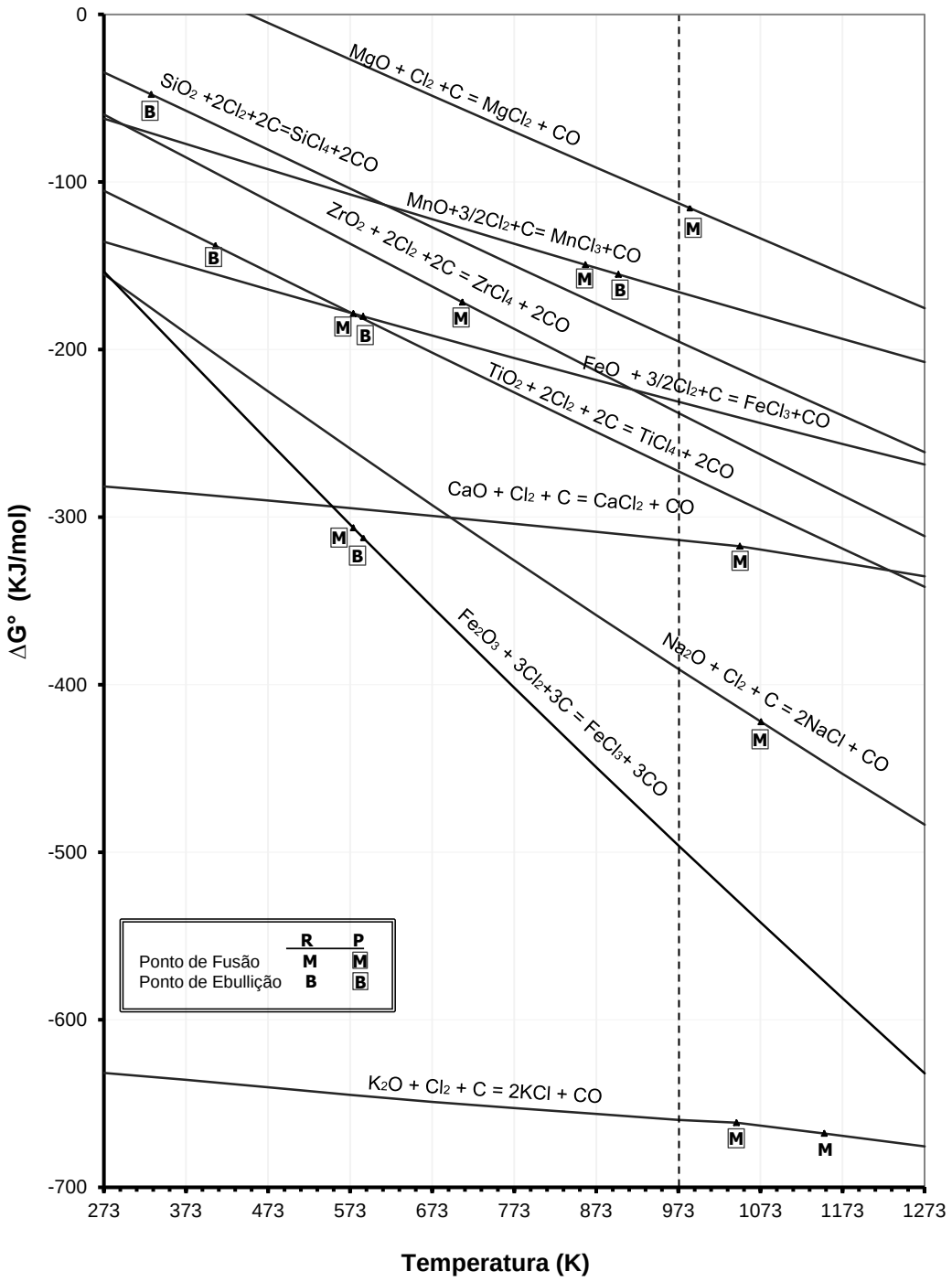


Figura 5.3. Variação da Energia livre de Gibbs padrão para a carbocloração dos óxidos constituintes do material como recebido.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

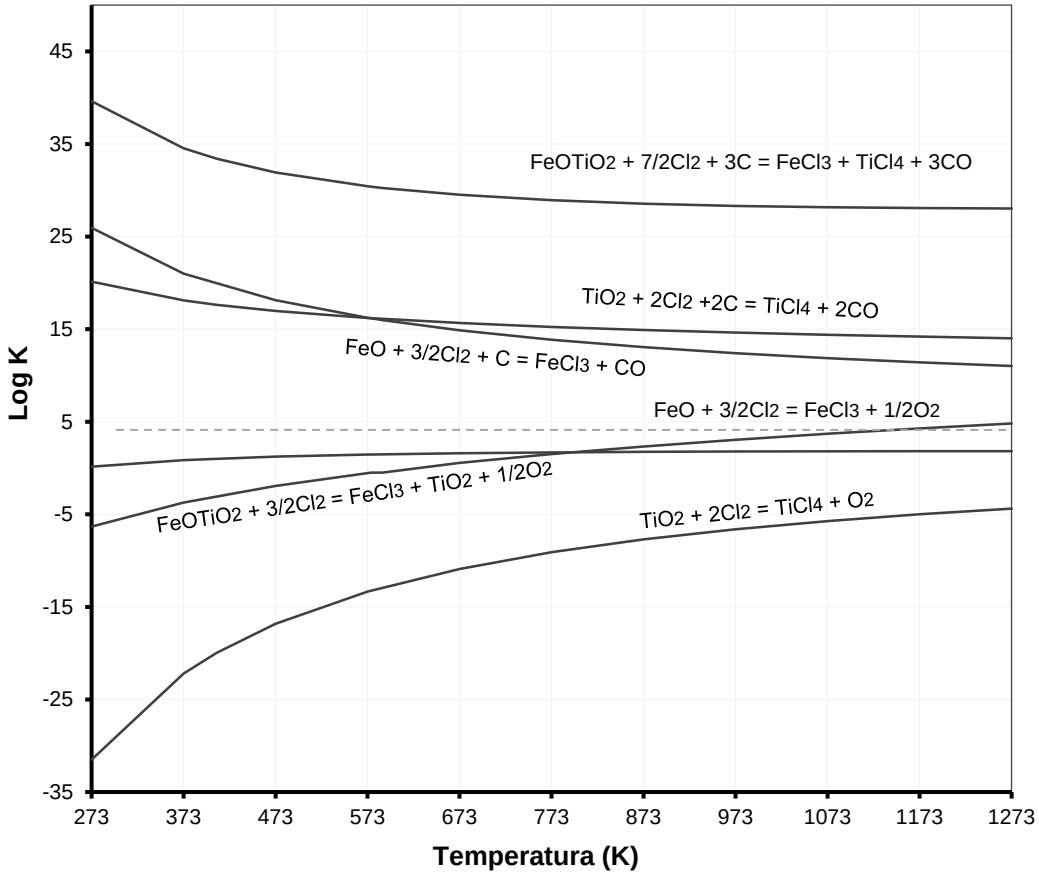


Figura 5.4. Variação da constante de equilíbrio K_{eq} para a cloração e carbocloração da ilmenita como óxido complexo, e seus óxidos constituintes**.**

O uso dos conceitos de energia livre de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio para prever a viabilidade termodinâmica do sistema em estudo podem ser complementados com o uso dos diagramas de predominância, que relacionam as espécies existentes em cada situação do sistema no equilíbrio. Assumindo que todos os sólidos envolvidos nas reações se comportam como substâncias puras, a constante de equilíbrio pode ser expressa em termos das pressões parciais dos gases no sistema, assim:

$$K_p = \mathbf{f}\ \left[\frac{\text{Pressões parciais dos produtos PP}}{\text{Pressões parciais dos regentes PR}}\right] \qquad 5.8$$

Nas Figuras 5.5 a 5.6 estão apresentados os diagramas de predominância para o sistema Fe-Cl-O e Ti-Cl-O respectivamente. Ressaltam-se as zonas dos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

produtos de interesse, para a cloração direta ($TiO_{2(s)}$ e $FeCl_{3(g)}$) e carbocloração ($TiCl_{4(g)}$ e $FeCl_{3(g)}$), podendo-se assim determinar previamente as possíveis condições operacionais nas quais sua formação é favorecida, porém deve se ter em conta que a informação que oferecem estes diagramas está limitada ao equilíbrio, mas permitem vislumbrar um panorama referencial do que pode acontecer no sistema reacional de cada caso. Já na Figura 5.7 é apresentado o diagrama combinado dos sistemas Fe-Cl-O e Ti-Cl-O, sinalando as prováveis janelas operacionais nas quais se favorece a formação dos produtos de interesse no equilíbrio.

Depois de estudadas as previsões termodinâmicas do processo que favorecem a formação dos produtos desejados, seja na cloração direta ou na carbocloração, procedeu-se à revisão dos conceitos que governam a separação dos produtos gerados na carbocloração, onde são formados como produtos principais os cloretos voláteis de ferro e titânio. Dado a natureza da separação de produtos mediante o uso de uma coluna de sal em leito fixo, determinou-se que a adsorção é o principio teórico que rege a etapa deste processo, sendo o sal da coluna o agente adsorvente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

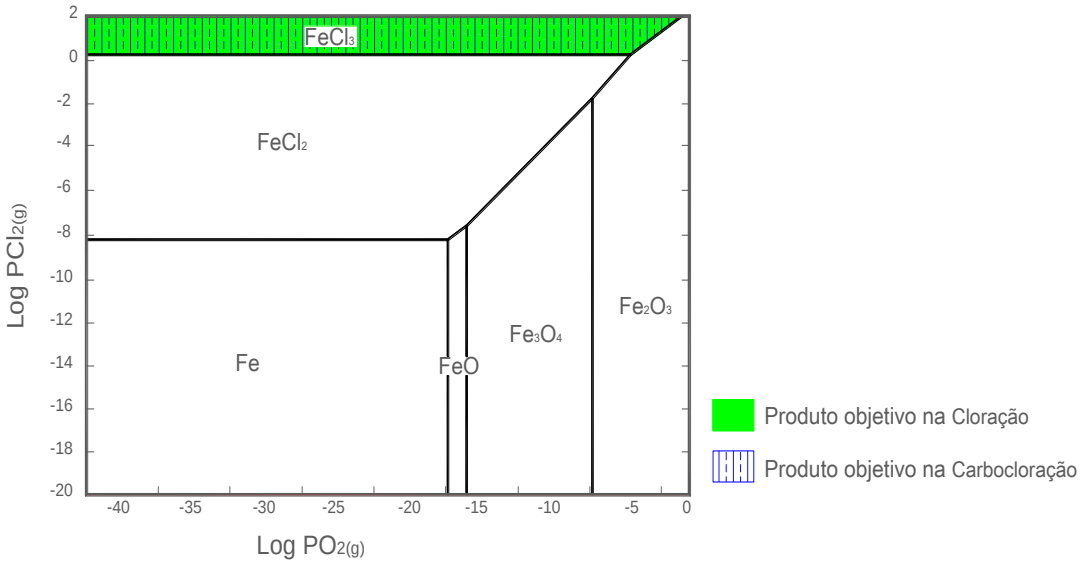


Figura 5.5. Diagrama de predominância para o sistema Fe-O-Cl a 1273 K

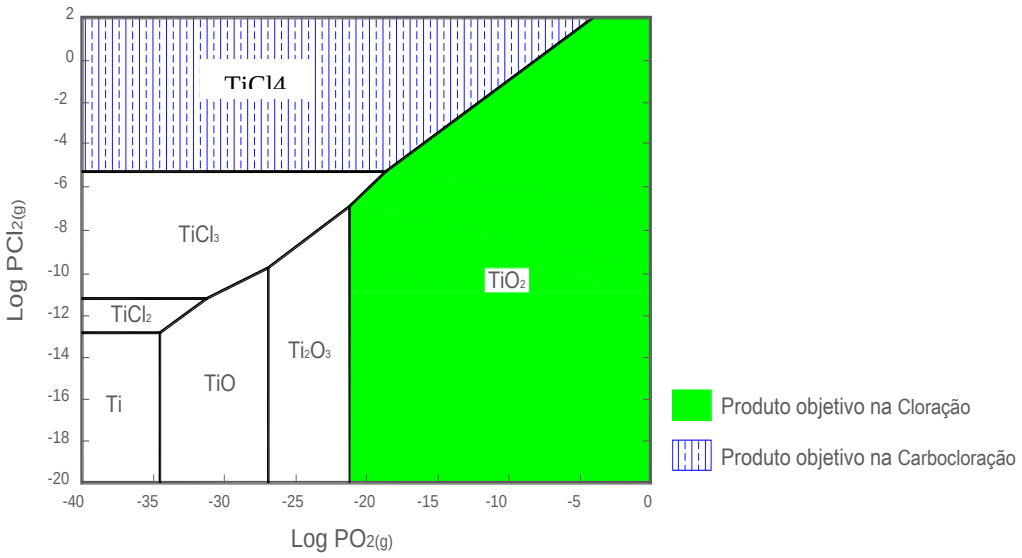


Figura 5.6. Diagrama de predominância para o sistema Ti-O-Cl a 1273 K

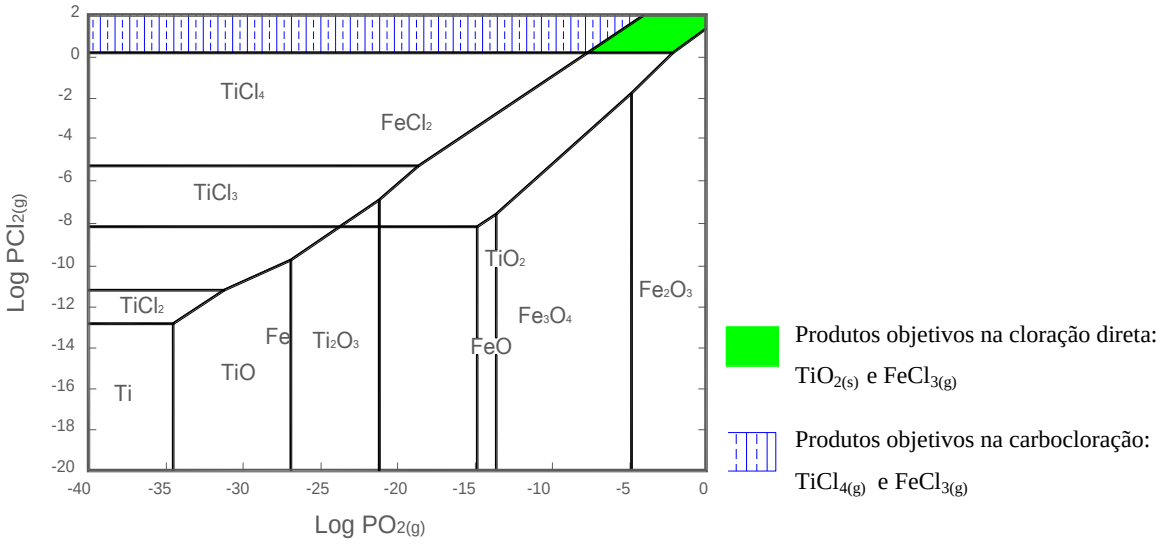


Figura 5.7. Diagrama de predominância combinado para os sistemas Fe-O-Cl e Ti-O-Cl a 1273 K

5.2. Separação de produtos

5.2.1. Adsorção

A adsorção se classifica como uma operação de transferência de massa, orientada à separação de materiais de interesse. Esta operação de separação pode

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

ser definida como um processo de migração de uma substância (adsorvato) num fluído há superfície de um substrato sólido (adsorvente) [60].

A natureza de forças atrativas entre adsorvato e adsorvente determinará o tipo de interação entre eles, o que por sua vez definirá o tipo de adsorção que se apresenta, podendo ser de caráter físico ou químico. A adsorção física é governada por forças intermoleculares fracas e na adsorção química se apresenta predomínio de forças covalentes o que dá lugar a uma ligação mais forte quando comparada com a adsorção física [60].

Embora se faça diferença entre um tipo de adsorção e outro, os processo entre si não são eventos que se excluem mutuamente, podendo acontecer simultaneamente num mesmo sistema, contribuindo á somatória de forcas que por sua vez se traduz na eficiência do processo da adsorção [61].

5.2.1.1.
Parâmetros de adsorção em colunas de leito fixo

Nos processos de separação de gases, é de vital importância conhecer e determinar a influência dos parâmetros que influenciam o processo de adsorção. Requer-se que o adsorvente apresente uma maior afinidade com um dos elementos contidos na matriz do fluido para que se consiga uma separação [62].

Na adsorção em colunas de leito fixo, o adsorvente é saturado progressivamente. A saturação obedece à transferência de massa entre o meio fluido e a superfície do substrato sólido. Na medida em que o tempo avança, a zona de transferência de massa se desloca ao longo do leito. O comportamento deste deslocamento vai depender tanto da vazão na entrada da coluna, da concentração do adsorvato e da capacidade máxima de adsorção do substrato [63].

Quando a concentração do adsorvato na saída de uma coluna em leito fixo é igual à concentração de entrada, se diz que a saturação do adsorvente foi atingida. Com o acompanhamento da concentração na saída de um leito é possível a construção das curvas de adsorção, que permitem identificar as zonas de transferência de massa ao longo do tempo, e constituem uma ferramenta útil para determinar os tempos de ruptura e os tempos de saturação. [62, 64].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Na Figura 5.8 se apresenta um diagrama esquemático das curvas de ruptura. Na hora de se definir um sistema de adsorção é importante verificar fatores como capacidade de adsorção, estabilidade química assim como seletividade do substrato usado como adsorvente, o uso destas curvas permite a demarcação destes parâmetros para o bom funcionamento de um sistema de adsorção. [64]. Nesta Figura, Ci representa à concentração na entrada da coluna, do mesmo modo, o ponto t_1 indica o tempo onde ainda todo o adsorvato esta sendo adsorvido pelo substrato, já o t_{Rup} (tempo de ruptura), sinala o momento em que começa a se detectar presença do adsorvato na saída da coluna. O t_{sat} é o tempo de saturação da coluna, neste ponto a concentração do adsorvato na saída C, será igual à concentração do adsorvato na entrada da coluna C_i. Considera-se que o sistema de adsorção será um sistema robusto, na medida em que o tempo de ruptura seja maior. [64]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

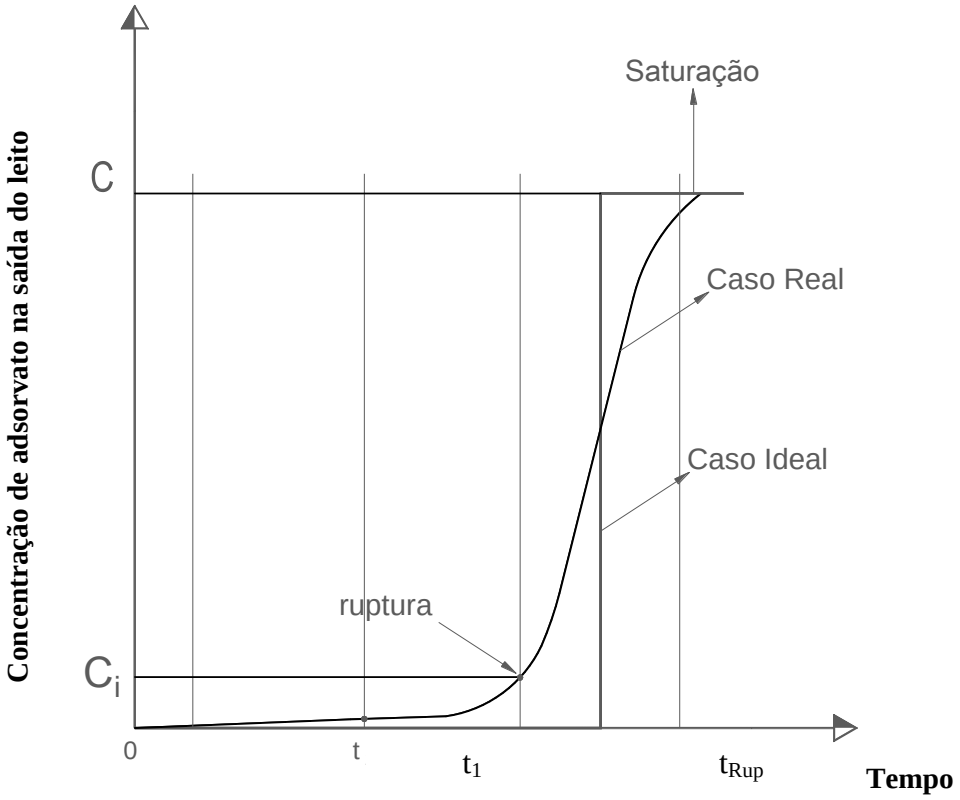


Figura 5.8. Diagrama esquemático da curva de ruptura típica para o comportamento de um adsorvente em leito fixo [Adaptado da referência 64]

5.2.1.2.
Modelos empíricos de adsorção:

Dependendo da natureza do fenômeno de adsorção, seja química ou física os dados experimentais podem ser ajustados a modelos empíricos que descrevem o processo de recuperação de um único componente. Os modelos propostos por Langmuir e Freundlich são os mais amplamente conhecidos, descrevendo o comportamento de sistemas de adsorção química e física, respectivamente. Estes modelos são válidos unicamente sob as condições que foram propostos e os resultados não podem ser extrapolados quando as condições do meio variam.

5.2.1.3. Isotermas de Langmuir

Este modelo foi desenvolvido originalmente para sistemas de adsorção gás-sólido, do carvão ativado. O modelo supõe unicamente as interações adsorvente-adsorvato, deixando de lado as interações adsorvato-adsorvato. As hipóteses desde modelo se descrevem a seguir [65]:

- O adsorvato forma uma única camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente.
- A energia de adsorção é constante
- A superfície do adsorvato é homogênea, por tanto a afinidade de cada possível sítio ativo pelo adsorvato é a mesma.
- As interações entre adsorvato- adsorvato não são levadas em conta.
- Uma vez adsorvidas, as moléculas ficam fixas sobre a superfície do adsorvato, não existe migração das moléculas sobre a superfície do substrato.

A representação matemática desde modelo se apresenta na equação 5.14

$$C_{ads} = (C'_{ads}).\frac{bC}{1+bC} \qquad 5.14$$

Sendo;

C_{ads}: capacidade de adsorção do adsorvente na monocamada formada

C'_{ads}: capacidade máxima de adsorção do adsorvente

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

b: constante de Langmuir associada com a energia de adsorção. Quantifica a afinidade entre adsorvente-adsorvato

C: concentração do adsorvato no equilíbrio.

5.2.1.4. Isotermas de Freundlich

Este modelo descreve principalmente processos onde a adsorção obedece em maior grau às interações fracas, e leva em consideração a possibilidade de formação de varias camadas de adsorvato sobre a superfície do substrato adsorvente, levando a um comportamento definido por uma função exponencial como se apresenta na equação 5.15. Este modelo supõe [65]:

- Adsorção governada por fenômenos físicos.
- Não existe associação ou dissociação das moléculas após serem adsorvidas sobre o substrato.

$$C_{ads} = k_f C^{1/n} \qquad 5.15$$

Sendo;

C_{ads}: capacidade de adsorção do adsorvente.

k_f: constante de Freundlich.

n: afinidade entre o adsorvente-adsorvato. Parâmetro empírico.

C: concentração do adsorvato no equilíbrio.

Uma vez estudados os princípios básicos do processo da separação dos produtos da carbocloração, - cloretos voláteis de ferro e titânio-, com o uso de uma coluna do sal, procedeu-se à revisão das principais propriedades dos sais e assim propor possíveis aplicações em sistemas de armazenagem de energia alternativa, mas advertindo que o alcance desde trabalho se foca no estudo da cloração de um material rico em ilmenita, a separação dos produtos formados e a caracterização dos materiais envolvidos, quis-se propor uma alternativa para o uso do subproduto formado na separação que se espera tenha um caráter de sal duplo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

5.3.
Sistemas de Armazenagem de Energia

Neste estudo, além do interesse pelo desenvolvimento de processos que abranjam o aproveitamento dos subprodutos visando a minimização de rejeitos, se soma o interesse por contribuir ao desenvolvimento de materiais com potencial para serem usados no campo das energias sustentáveis.

A melhora de sistemas de armazenagem de energia, hoje representa um dos grandes desafios para fazer das fontes alternativas de energia sistemas eficientes e sustentáveis. Tecnologias que envolvem o uso de supercondutores magnéticos, supercondensadores, baterias e armazenagem térmica são os principais focos de estudo neste campo [66].

A armazenagem térmica de energia pode ser classificada de duas formas:

- Armazenagem de calor sensível.
- Armazenagem de calor latente.

A armazenagem de calor sensível por sua vez, pode ser subdividida em armazenagem em meio líquido e armazenagem em meio sólido. Em meio líquido, tem sido usados água pressurizada e certo tipo de óleos, além de sais inorgânicos, sendo estes últimos objeto de um maior número de estudos dada sua versatilidade e ampla área ainda por explorar. A armazenagem de energia na forma de calor sensível, também pode ser feita em meio sólido, com o uso do principio de trocadores de calor, neste caso o material sólido constitui a matriz que serve de estrutura ao trocador. Este tipo de sistemas encontra-se ainda em desenvolvimento. Os estudos nesta área visam melhoras da condutividade térmica, aumento da densidade dos materiais, resistência térmica cíclica a longo prazo e diminuição da dilatação térmica.

Já no caso da armazenagem de calor latente, o funcionamento destes sistemas baseia-se em sistemas de transição sólido-liquido, e atualmente os estudos nesta área focam em melhoras da condutividade térmica. Na Tabela 5.2 se apresenta um quadro comparativo das propriedades mais relevantes dos materiais usados para armazenar grandes quantidades de energia [67].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 5.2. Principais propriedades dos materiais usados para armazenagem de energia na forma de calor. [Adaptado da referência 67]

Tipo	Material	Temperatura de cambio de fase (K)	Densidade media (kg/m^3)	Calor latente (KJ/Kg)
Orgânicos	Parafinas	273-343	750-830	150-200
	Gelo	273	917	334
	Ácidos grassos	289-375	800-900	100-250
	Açucares	333-483	750-850	200-420
Inorgânicos	Sais hidratados	287-390	1300	50-300
	Hidróxidos	393-673	-	450-680
	Cloretos	673-1023	-	550-820
	Carbonatos	673-1073	-	580-1200
	Metais	303-423	-	25-90
	Nitratos	412-623	-	75-375

5.3.1. Sais duplos

Em geral, um sal pode ser definido como um composto iônico cristalino o que lhe confere boas propriedades na condução da eletricidade. Por sua vez sais duplos, são aqueles com mais de um cátion ou ânion.

Nos sistemas de concentração de energia das usinas solares, são usados atualmente sais duplos resultantes da mistura de nitratos de sódio ($NaNO_3$) e potássio (KNO_3). As pesquisas para melhorar o desempenho destes fluidos na armazenagem de energia encontra-se em pleno desenvolvimento. Propriedades como estabilidade química, ponto de fusão, estabilidade térmica, capacidade calorífica e condutividade elétrica são objeto de estudos atuais nesta matéria [66].

Os sais duplos se perfilam como materiais com possíveis usos no campo do aproveitamento da energia solar. Isto se deve à sua grande disponibilidade, relação custo⁄benefício, e boas propriedades térmicas, o que incentiva o interesse e o acréscimo nas pesquisas focadas no estudo de materiais com propriedades para a armazenagem de energia térmica nos coletores deste tipo de sistemas. Líquidos iônicos assim como sais fundidos são testados neste tipo de aplicações.

De modo geral o funcionamento dos sistemas atuais de usinas solares, pode-se descrever como o aproveitamento de energia térmica com o uso de coletores. Os concentradores solares são um tipo de coletor que capta e concentra a energia térmica do sol, aumentando sua intensidade energética, esta energia é transmitida

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

a um fluido o que produz o aumento de sua temperatura. Os fluidos de transferência de calor, por sua vez são alimentados aos trocadores de calor para transferir sua energia e promover a formação de vapor de água com alta temperatura e pressão. O vapor é usado para impulsar turbinas e finalmente gerar eletricidade. Para isto, se deseja que os materiais obtidos possuam boa estabilidade química, viscosidade e alta capacidade calorífica [66].

Visando o uso do $FeCl_3$ como possível precursor para a formação de sais duplos com prováveis usos na armazenagem de energia, no presente trabalho foram escolhidos três cloretos com a fórmula geral MCl_x, os quais já são testados individualmente na área de armazenagem de energia, sendo eles $MnCl_2$, $CaCl_2$ e NaCl. Nas Figuras 5.9 e 5.11 se apresenta os diagramas de fases entre o $FeCl_3$ e o sal da forma MCl_x correspondente [68, 69]. Com base nestes diagramas foras escolhidas as faixas de temperaturas e carga da coluna de leito fixo para a adsorção de $FeCl_3$ visando a formação do sal duplo MCl_x - $FeCl_3$,embora ensaios preliminares permitiram refinar as faixas a serem avaliadas. Nos diagramas se ressalta as temperaturas e composições molares de trabalho neste estudo, que visam a separação dos cloretos de ferro e titânio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

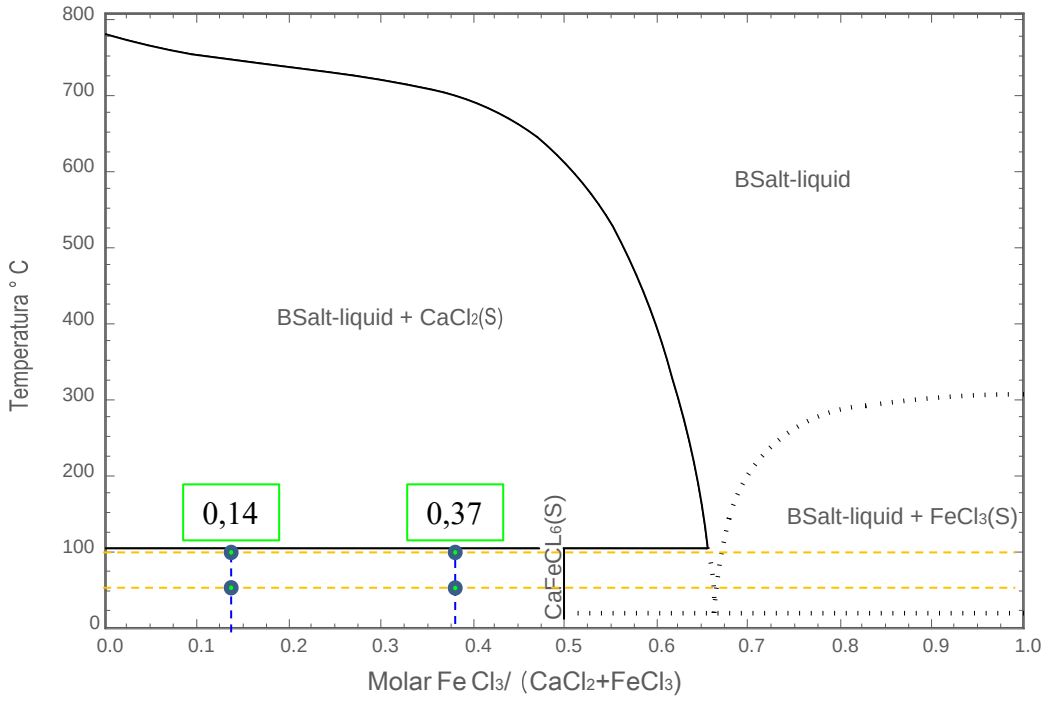


Figura 5.9. Diagrama de fases para o sistema $CaCl_2$- $FeCl_3$

[Adaptado da referência [68]]

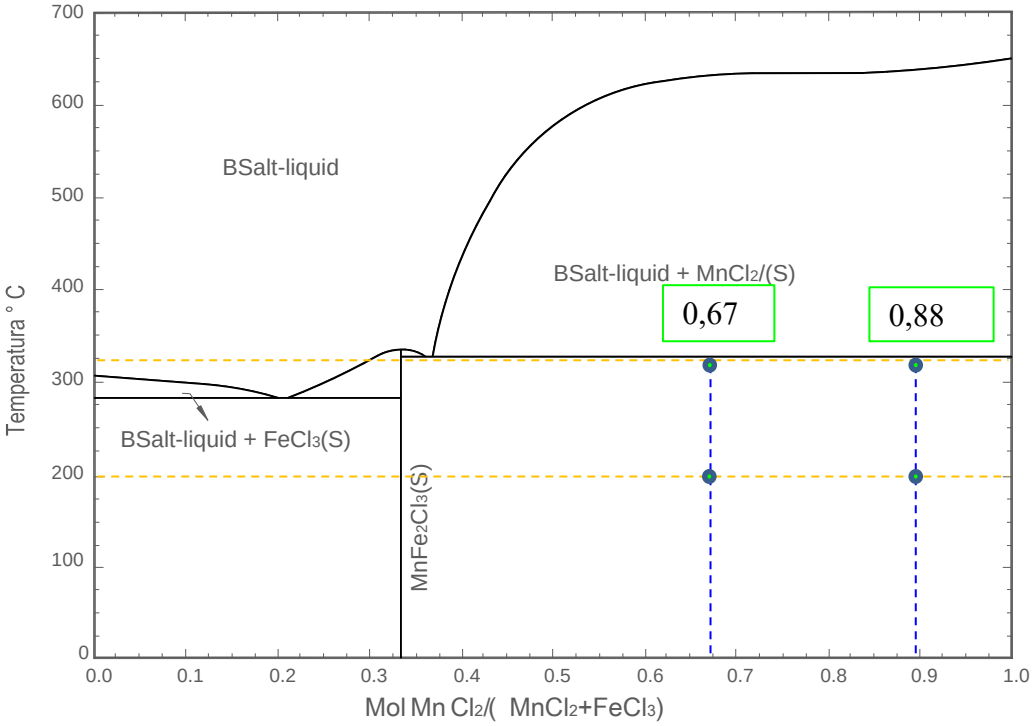


Figura 5.10. Diagrama de fases para o sistema $MnCl_2$- $FeCl_3$

[Adaptado da referência [68]]

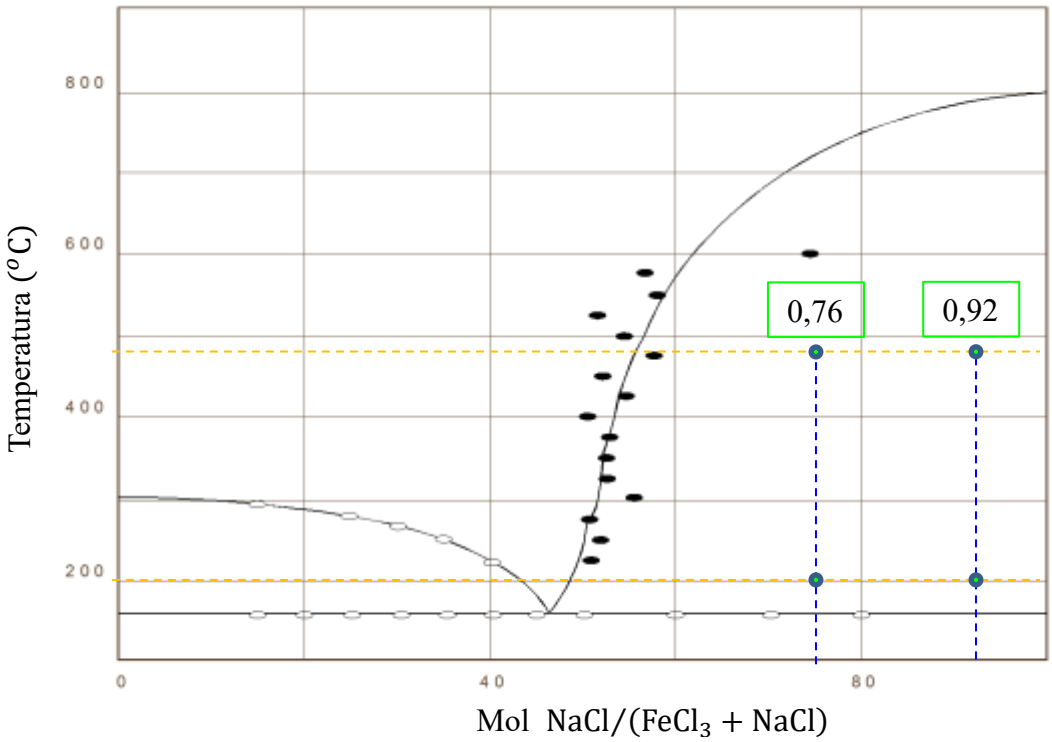


Figura 5.11. Diagrama de fases para o sistema NaCl-$FeCl_3$

Adaptado da referência [69]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

6
Metodologia

Neste capítulo é apresentada as etapas operacionais da metodologia experimental, sendo possível identificar quatro etapas fundamentais:

- Caracterização do material como recebido
- Ensaios de cloração direta e carbocloração.
- Separação de produtos com o uso de uma coluna do sal.
- Caracterização dos produtos obtidos.

É bem sabido que a cloração é uma rota clássica de processamento de minerais quando se pretende a separação de materiais de interesse via volatilização. Como complemento a esta fase o presente trabalho abrange a probabilidade do aproveitamento integral dos produtos voláteis formados em escala de laboratório visando o possível uso de todos os subprodutos do processo.

Adicionalmente, o presente trabalho procurou desenvolver um processo no nível de laboratório com um bom controle na neutralização dos resíduos gerados, contribuindo assim desde a etapa laboratorial com a evolução das pesquisas de perspectivas alternativas que visam à diminuição do impacto ambiental provocado pelos setores industriais. Deste modo, a abordagem do caso de estudo encaixa nas tendências do desenvolvimento de processos responsáveis como setor ambiental.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

6.1.
Caracterização do material como recebido

O objetivo desta etapa é o início do conhecimento das características tanto morfológicas, como físicas, químicas e mineralógicas do material como recebido, que é um material granulado (areia preta), proveniente da costa norte do Equador. Para isto, recorreu-se ao o uso de técnicas de laboratório como se descreve a seguir:

6.1.1.
Distribuição granulométrica

Sendo o material objeto de estudo uma areia de praia, procedeu-se à determinação da classificação de tamanho de partícula, para isto foi utilizada a série de peneiras Tyler padrão de 35 a 100.

6.1.2.
Difração de Raios X (DRX)

Com o objetivo de identificar o tipo de estrutura cristalina e as fases presentes do material tal como recebido, realizou-se a análise de Difração de Raios-X nas amostras em pó, com o uso de um difratômetro *Bruker AXS*, modelo D8-Discover, com radiação CuKα, varredura 2θ de 10 a 90°, com passo de 0,02^o e tempo de aquisição de 50s por passo, no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio

6.1.1.
Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química do material tal como recebido foi realizada com o uso da técnica de FRX, levada a cabo no laboratório de fluorescência de raios-X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, com uso do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva 800 HS da marca Shimadzu.

6.1.2.
Microscopia ótica

A análise visual do material como recebido, foram realizadas no laboratório de Análise Metalógraficas usando o microscópio Zeiss Axiouscope, operando nas modalidades de campo claro, campo escuro e contraste por interferência diferencial.

6.1.5.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O mapeamento da morfologia e homogeneidade das partículas da amostra foi realizado usando alternadamente dois equipamentos. Um deles foi o Microscópio Eletrônico de Varredura marca Toshiba do Laboratório de Processamento de Minerais do Departamento de Engenharia Química e de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Materiais da PUC-Rio, e o Microscópio JEOL do LabNano no Centro Brasileriro de Pesquisas Físicas CBPF do Rio de Janeiro.

6.1.6.
Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

Complementando as análises de FRX, tanto o material como recebido, como os produtos intermediários e o produto final da cloração e carbocloração, foram analisados por Espectroscopia de dispersão de energia características de raios-X, EDS, acoplados aos equipamentos do MEV referidos no item anterior.

6.1.7.
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Uma análise mais apurada da escala manométrica dos produtos da cloração e carbocloração foram realizadas com o uso do microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM2012 do Laboratório de Microscopia Eletrônica da PUC-Rio. Segundo as características das amostras os modos de operação foram microscopia eletrônica de transmissão convencional, microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura nos modos campo claro e campo escuro, e alta resolução por contraste de fase.

6.2.
Ensaios de cloração

6.2.1.
Descrição da linha do processo

A aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de cloração é mostrada de forma esquemática na Figura 6.1. O abastecimento de cloro gasoso e nitrogênio da linha foram monitorados por um sistema de válvulas, reguladores e manômetros acoplados a cada cilindro contendo gás. Na entrada da linha as vazões foram monitoradas com rotâmetros. Para cada ensaio, as amostras acondicionadas em um cadinho de alumina (diâmetro interno de 1 cm). Os cadinhos eram suspensos dentro de um tubo de quartzo esmerilado (diâmetro interno de 2,7 cm) usado como reator, no centro da zona isotérmica de um forno tubular vertical - forno I – de aquecimento elétrico. O perfil de temperatura deste forno é sua zona isotérmica se apresenta na Figura 6.2. O controle de temperatura foi realizado por um termopar tipo K. Nos ensaios onde foi estudada a influencia

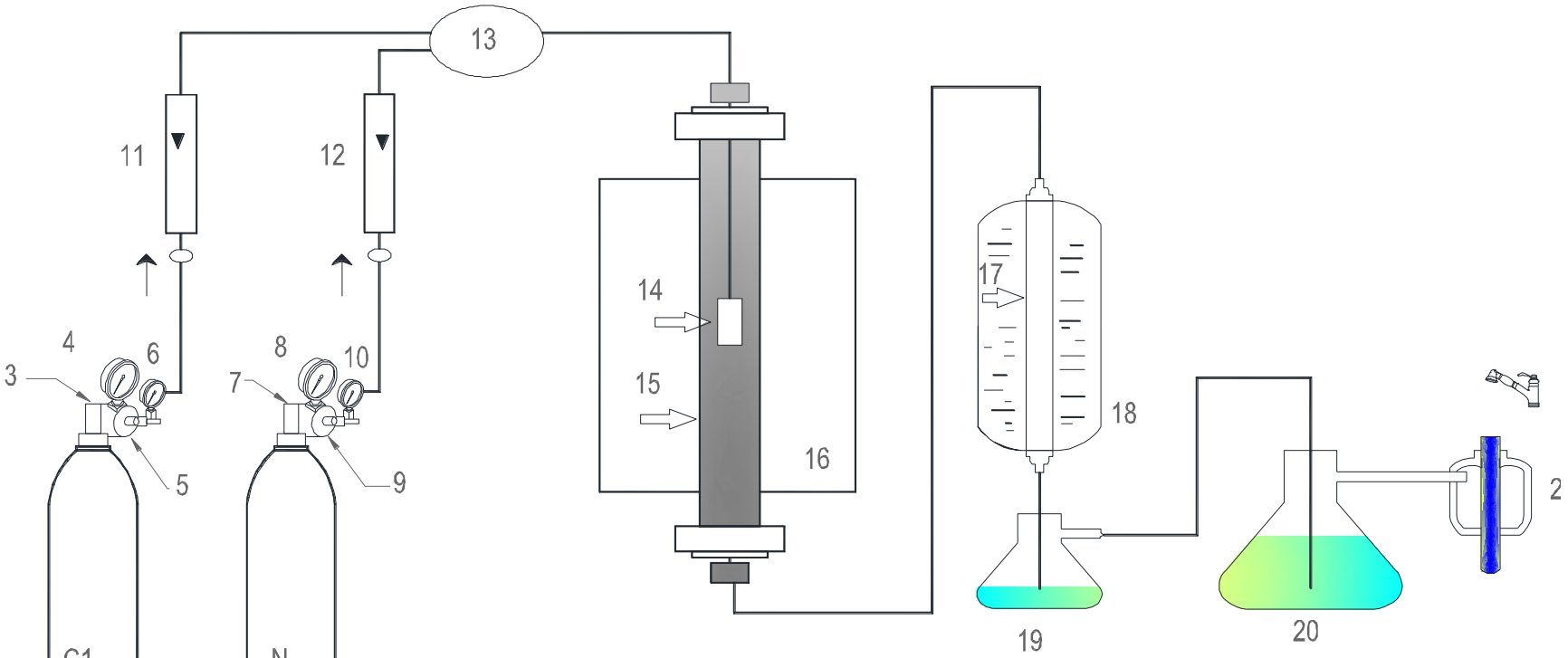
PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

da pressão parcial de cloro, usou-se nitrogênio para atingir às pressões parciais desejadas a serem avaliadas.

Os produtos gasosos resultantes da cloração fluíam até a coluna do sal granulado contidos num tubo de vidro borossilicato com diâmetro interno de 1,2 cm, sendo tal coluna mantida no interior de outro forno vertical de aquecimento elétrico – forno II -. Para evitar qualquer condensação prematura e indesejada de cloretos voláteis na passagem desde o forno I até o forno II, a tubulação de vidro que interliga os dois fornos foi mantida com temperaturas acima de 623 K com o uso de uma fita aquecedora. A temperatura na coluna do sal foi monitorada por um termopar tipo K. Na saída da coluna do sal encontra-se um sistema de precipitação e coleta do TiO_2, após que o $TiCl_4$ gasoso que sai da coluna do sal reage com uma solução a alcalina contida no kitasato marcado como 19 no diagrama da Figura 6.1. O gás cloro em excesso assim como outros possíveis cloretos voláteis formados das impurezas do material tal como recebido, foram neutralizados numa solução aquosa de $Ca(OH)_2$. Ao final da linha do processo, uma trompa de água causava a formação de um leve vácuo permitindo o transporte dos gases através de todo o duto da linha sem pressurizar o sistema.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA



1. Cilindro de gás cloro.
2. Cilindro do gás nitrogênio.
3. Válvula do $Cl_{2(g)}$
4. Manómetro de pressão do $Cl_{2(g)}$
5. Regulador de pressão.
6. Manómetro de pressão da linha
7. Válvula do $N_{2(g)}$.
8. Manômetro de pressão do $N_{2(g)}$
9. Regulador de pressão.
10. Manômetro de pressão na linha
11. Rotâmetro de $Cl_{2(g)}$
12. Rotâmetro de $N_{2(g)}$
13. Misturador de gases
14. Cadinho com amostra.
15. Reator de quartzo
16. Forno I.
17. Coluna do sal
18. Forno II.
19. Coletor de $TiO_{2(s)}$
20. Neutralização de gases
21. Trompa de vácuo.

Figura 6.1. Diagrama esquemático do processo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

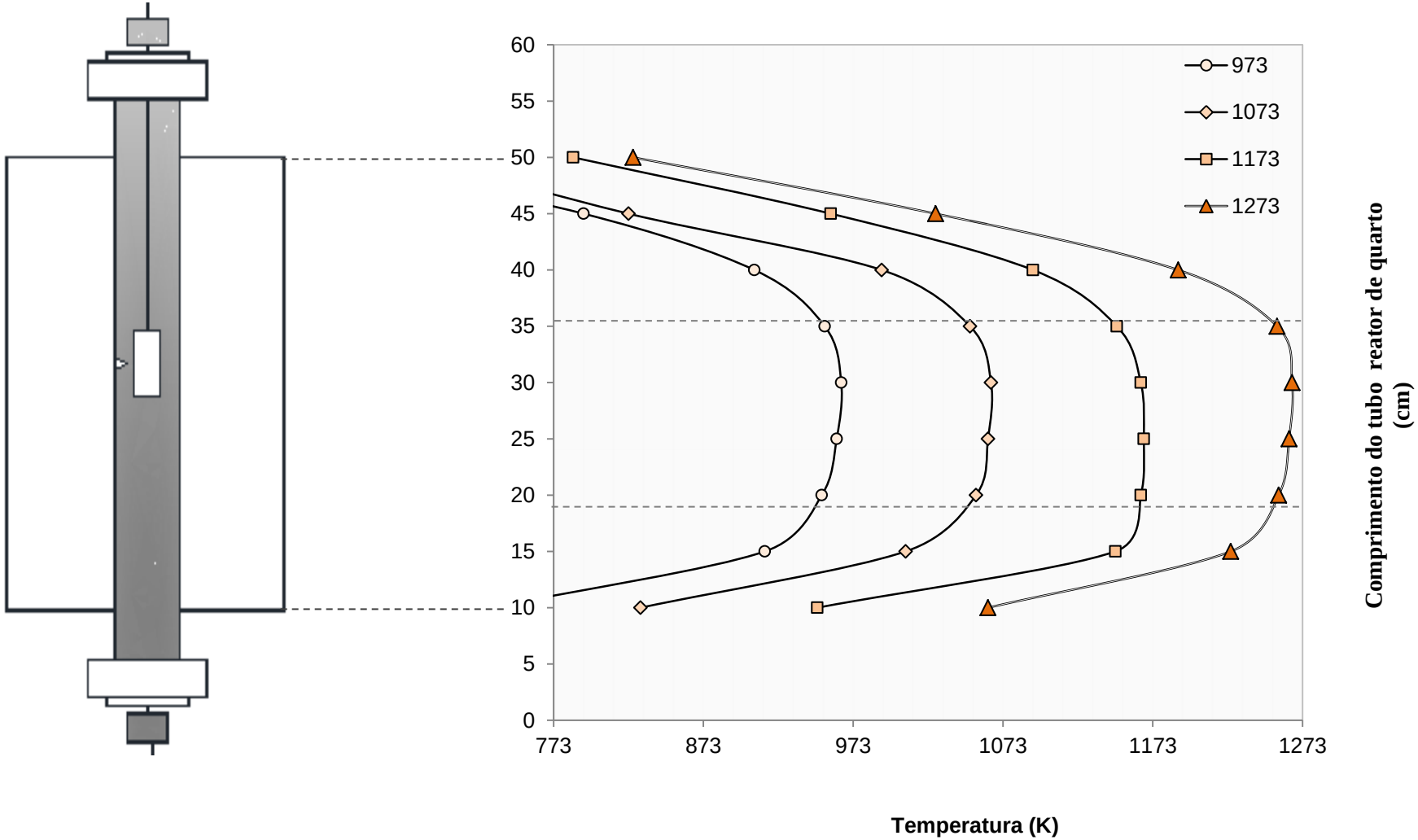


Figura 6.2. Perfil de temperatura do forno I.

6.2.2.
Ensaios de Cloração e carbocloração

Nos ensaios de cloração foi avaliada a influência de variáveis como vazão gasosa, temperatura, percentagem de agente redutor e área de contato efetiva, sobre a cinética do processo. Na carbocloração, o agente redutor usado é carbono grafite de pureza analítica (99,9%C), com tamanho meio de partícula de 43 µm Na Figura 6.3 se apresenta um diagrama esquemático da rota de estudo e as variáveis analisadas.

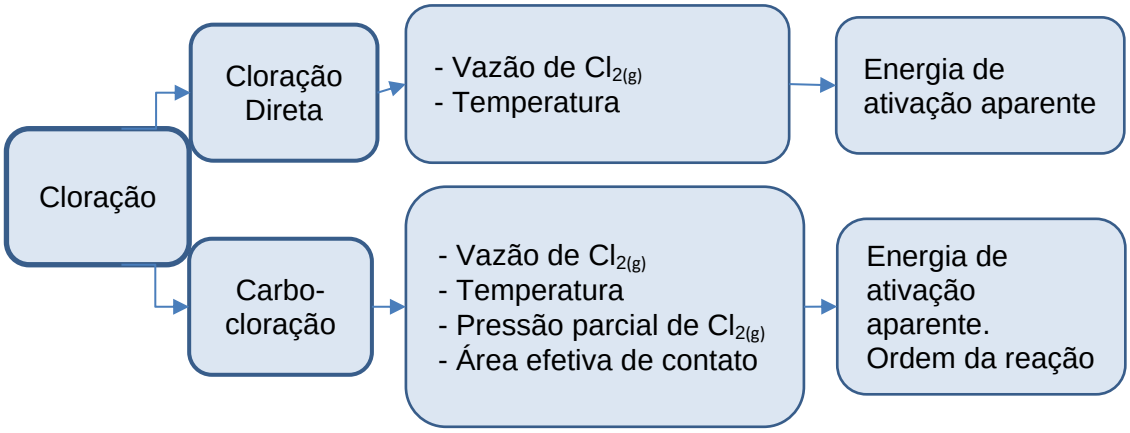


Figura 6.3. Diagrama geral da rota de estudo das variáveis do processo.

Tanto para os ensaios de cloração direta como para os ensaios da carbocloração foram seguidas a sequência das etapas enunciadas a seguir:

6.2.2.1.
Avaliação da influência da vazão de cloro gás:

Uma vez que o forno I foi aquecido até a temperatura de trabalho, a amostra era suspendida dentro do reator de quarto, com atmosfera circulante de nitrogênio por um tempo de 5 minutos. Posteriormente a atmosfera foi substituída por gás cloro. Levou-se um registro da perda de peso da amostra para tempos preestabelecidos, para a pesagem da amostra, a atmosfera de cloro foi interrompida, e trocada por atmosfera de nitrogênio [70]. No final de cada experiência as amostras eram devidamente rotuladas e armazenadas para seu posterior análises.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Ensaios adicionais, com retiradas para pesagem das amostras e retorno das mesmas ao reator até o término da experiência, foram realizados para estimar da reprodutibilidade dos resultados com e sem retiradas das amostras.

6.2.2.2.
Avaliação da influência das variáveis do processo na cinética:

Para a determinação da influência da temperatura, da pressão parcial de cloro e da área efetiva de contato, foi seguido o procedimento igual ao mencionado para a avaliação da vazão de gás cloro, porém com a exceção que o fluxo de gás cloro apenas foi suspenso enquanto o reator era aberto para a retirada ou recolocação das amostras dentro dele, além deste pequeno intervalo de tempo o fluxo de cloro era mantido constante. [70]

6.3.
Separação de Produtos

Os produtos gasosos da cloração, que são basicamente $FeCl_{3(g)}$ e $TiCl_{4(g)}$, foram separados com o uso de uma coluna do sal. Para isto foram avaliados três sais da forma MClx, (qualidade analítica), visando a possível formação de um sal duplo entre o $FeCl_3$ e o sal MClx.

Para a determinação da capacidade de adsorção dos sais avaliados MClx, foram realizados ensaios com diferentes cargas e para diferentes concentrações iniciais de gases na entrada da Coluna. A temperatura e concentração de adsorvente (carga) foram parâmetros avaliados no processo de separação. Na Figura 6.4 se apresenta um diagrama esquemático desta etapa.

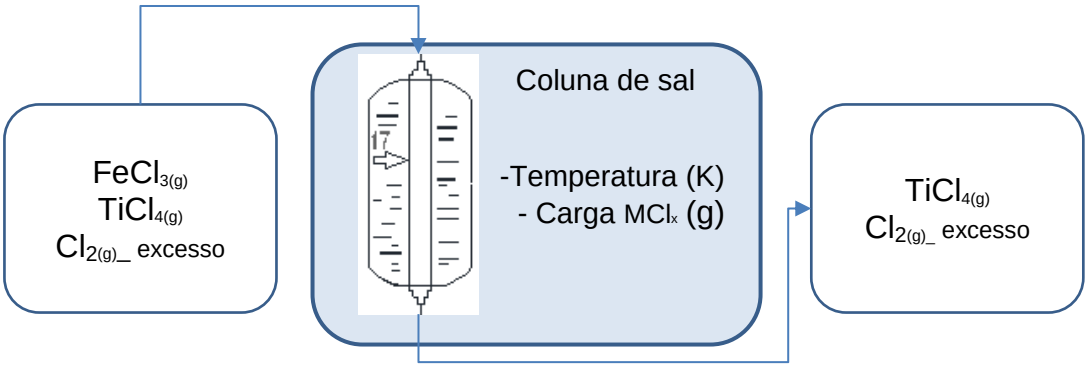


Figura 6.4. Diagrama esquemático da separação de produtos com uso da coluna de sal

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

O tetracloreto de titânio $TiCl_{4(g)}$ que atravessa a coluna do sal é coletado após sua precipitação ao contato com uma solução alcalina de KOH. A determinação do $FeCl_3$ adsorvido, realizada por gravimetria. A análise composicional do produto precipitado e coletado na solução de KOH foi complementaria para respaldar o resultado da gravimetria. A capacidade de adsorção, assim como o tempo de ruptura e saturação dos sais na coluna foram avaliados com as análises composicionais dos produtos coletados como precipitado na solução de KOH a cada 15 minutos. O tempo de ruptura foi estabelecido como aquele onde se detectou a presença de ferro na saída da coluna.

6.4. Caracterização de Produtos

As técnicas usadas a seguir foram usadas para a caracterização estrutural e composicional dos produtos intermediários e finais do processo.

6.4.1. Produtos da cloração direta:

- Difração de Raios X (DRX)
- Fluorescência de Raios X (FRX)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Espectroscopia de Difração de Raios X (EDS)
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

6.4.2. Carga da coluna do sal após adsorção do $FeCl_3$

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Espectroscopia de Difração de Raios X (EDS)

6.4.3. Produto da carbocloração coletado após a coluna do sal:

- Difração de Raios X (DRX)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Espectroscopia de Difração de Raios X (EDS)
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Diversas soluções alcalinas foram testadas para a neutralização do cloro em excesso e outros cloretos gerados a partir das impurezas do material de partida. Na Figura 6.5 se apresenta um resumem esquemático das etapas fundamentais a estudada.

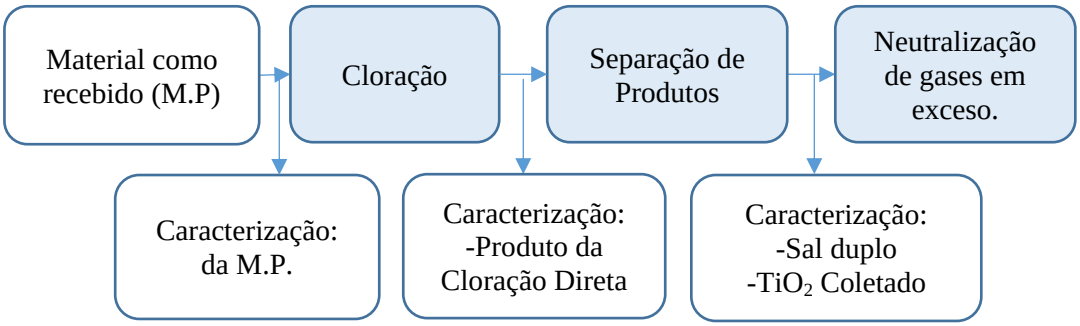


Figura 6.5. Diagrama esquemático das etapas fundamentais a estudar.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7
Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados seguindo a mesma sequência proposta para a metodologia experimental, podendo-se destacar as quatro (4) seções principais. A primeira parte faz ênfase na caracterização do concentrado como recebido, seguido de uma segunda seção onde são expostos os resultados dos ensaios de cloração direta e carbocloração e a respectiva discussão sobre os mesmos. Logo após, a terceira parte, apresenta o observado nos ensaios de adsorção da separação de produtos gasosos na coluna do sal para as diferentes cargas usadas e a provável formação de sais duplos. A última seção é dedicada à caracterização de produtos obtidos ao longo das etapas do processo. Propõe-se no final um possível cenário para a neutralização de resíduos gasosos em excesso na linha de cloração.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.1.
Caracterização do concentrado como recebido

O material objeto de estudo neste trabalho é uma areia de praia proveniente do oceano pacífico na costa norte do Equador. O material como recebido, foi submetido à avaliação de suas propriedades fisioquímicas e mineralógicas visando à identificação tanto de sua composição química e morfologia, sendo assim o porto de referência para estabelecer as mudanças resultantes após o processo de cloração direta e carbocloração.

7.1.1.
Distribuição granulométrica

Uma vez determinada a densidade do material como recebido (4,82 g/cm^3), a determinação da distribuição de tamanho de partícula do concentrado foi feita por peneiramento. Os resultados se apresentam na Tabela 7.1 e na Figura 7.1. Segundo o apresentado na Figura 7.1, a distribuição de tamanhos obtida, evidencia que 95,34% da amostra está na faixa de tamanho de partícula entre +60

e +100 malha Tyler, o que traduzido em micrômetros equivale a uma faixa entre 250 µm e 149 µm. Os dados obtidos sugerem que a média ponderada do diâmetro das partículas do concentrado está em torno dos 190 micrômetros.

Tabela 7.1. Resumo das percentagens retidas por peneira

Tyler	+35	+42	+60	+65	+100	-100
% Retido	0,33	2,92	13,13	34,27	47,94	0,28

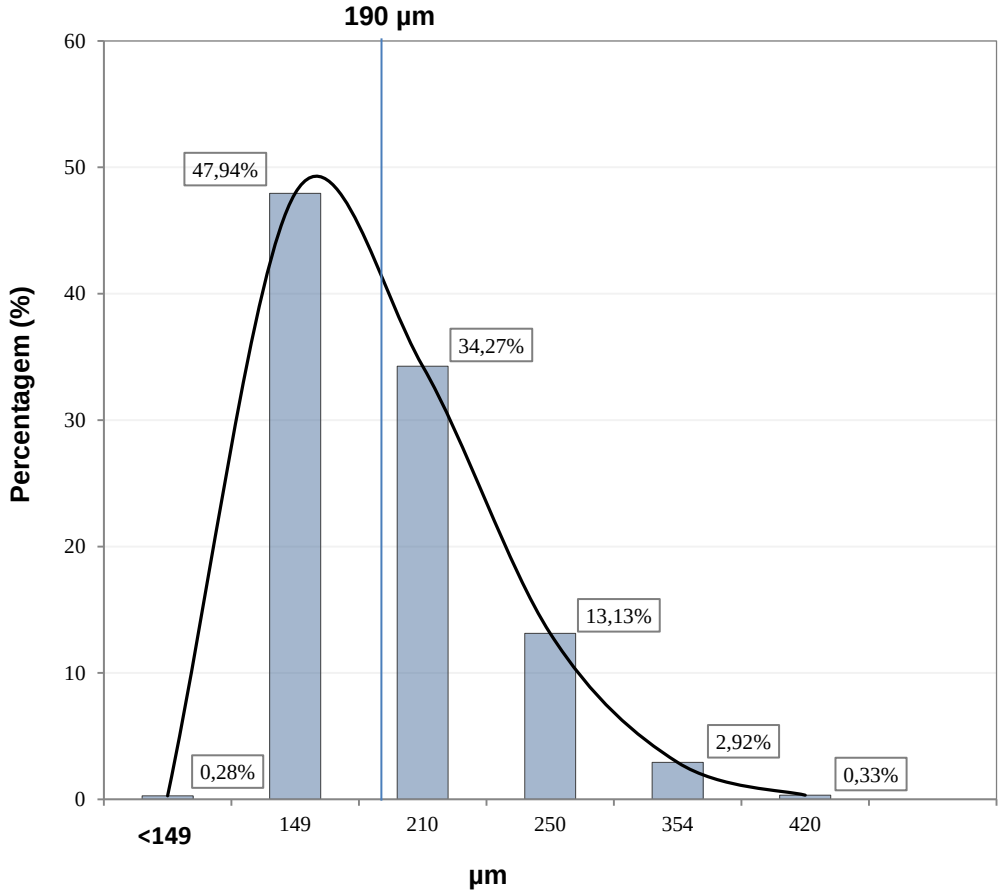


Figura 7.1. Distribuição de tamanho do concentrado como recebido

7.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Na análise por Difração de Raios X (DRX), o refinamentos através do método de Rietveld, permitiu identificar que a amostra objeto de estudo é um material natural rico em ilmenita, com presença de hematita, como observa na

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Figura 7.2. Os principais picos correspondem em um 89,57% à ilmenita $FeOTiO_2$, em tanto que a maior parte das impurezas identificados correspondem às estruturas cristalinas de hematita Fe_2O_3 e sílica SiO_2.

O valor do GOF (*Goodness of fit*) do refinamento segundo o método de Rietveld é de 1,48, parâmetro que quantifica a qualidade do ajuste. Valores aceitáveis para este parâmetro estão entre 1 a 5, sendo 1 o valor de um ajuste perfeito. O ajuste também indicou que o tamanho médio de cristalito é de 209,5 nm para a ilmenita, e para a hematita foram reportados valores de 60,8 nm.

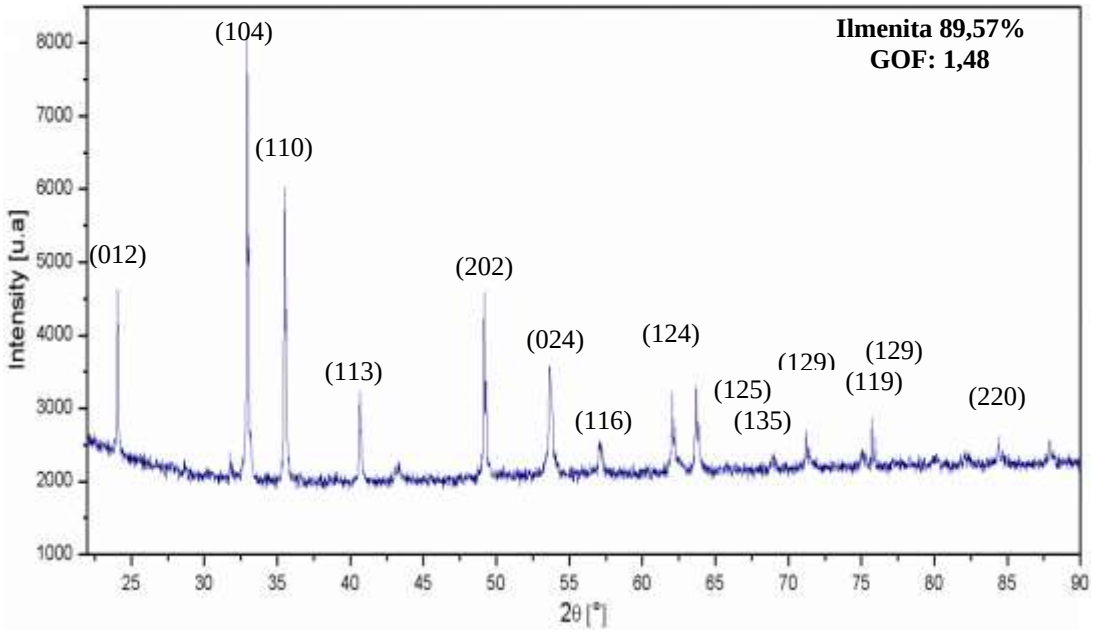


Figura 7.2. Difração de Raios X do material como recebido

7.1.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises por Fluorescência de Raios X (FRX) revelaram que os principais elementos constituintes do material como recebido são ferro e titânio, (totalizando 63,9% e 28.8 respectivamente). Na Tabela 7.2, apresentam-se os resultados via FRX, na forma de óxidos onde fica em evidencia que o material como recebido é uma areia preta rica em ilmenita, o que se corrobora com as percentagens de óxidos de ferro e titânio reportados. O ferro da amostra encontrasse distribuído entre a ilmenita e a hematita.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.2. Análise química via FRX do material como recebido

Concentrado Como recebido	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	MgO	CaO	ZrO_2	Na_2O	MnO	K_2O
	%		%	%	%	%	%	%	%	%
	58,57		32,66	5,14	1,8	0,90	0,35	0,31	0,17	0,07

7.1.4. Microscopia ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Difração de Raios X (EDS)

A seguir, é apresentado um conjunto completo de imagens do material como recebido onde é possível apreciar em maior detalhe a morfologia do material. Na Figura 7.3a e 7.3b apresenta diferentes magnificações de uma mesma área do material como recebido que junto com a tabela 7.3, oferecem informação da morfologia e composição das partículas depositadas sobre a superfície da ilmenita. Denotasse que estas, correspondem principalmente à presença do sal o que se atribui ao fato de ser uma amostra proveniente da beira do mar. A voltagem usada nestas análises foi de 30 kV, pelo que a área atingida por esta energia supera a espessura das partículas do sal o que faz que parte da composição da superfície da partículas de ilmenita sejam lidas na analise do EDS da Tabela 7.3, onde se expressam a composição elementar em percentagem em peso. Na Figura 7.4, apresenta-se também outro tipo de inclusões, desta vez ricas em Fe e Ti.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

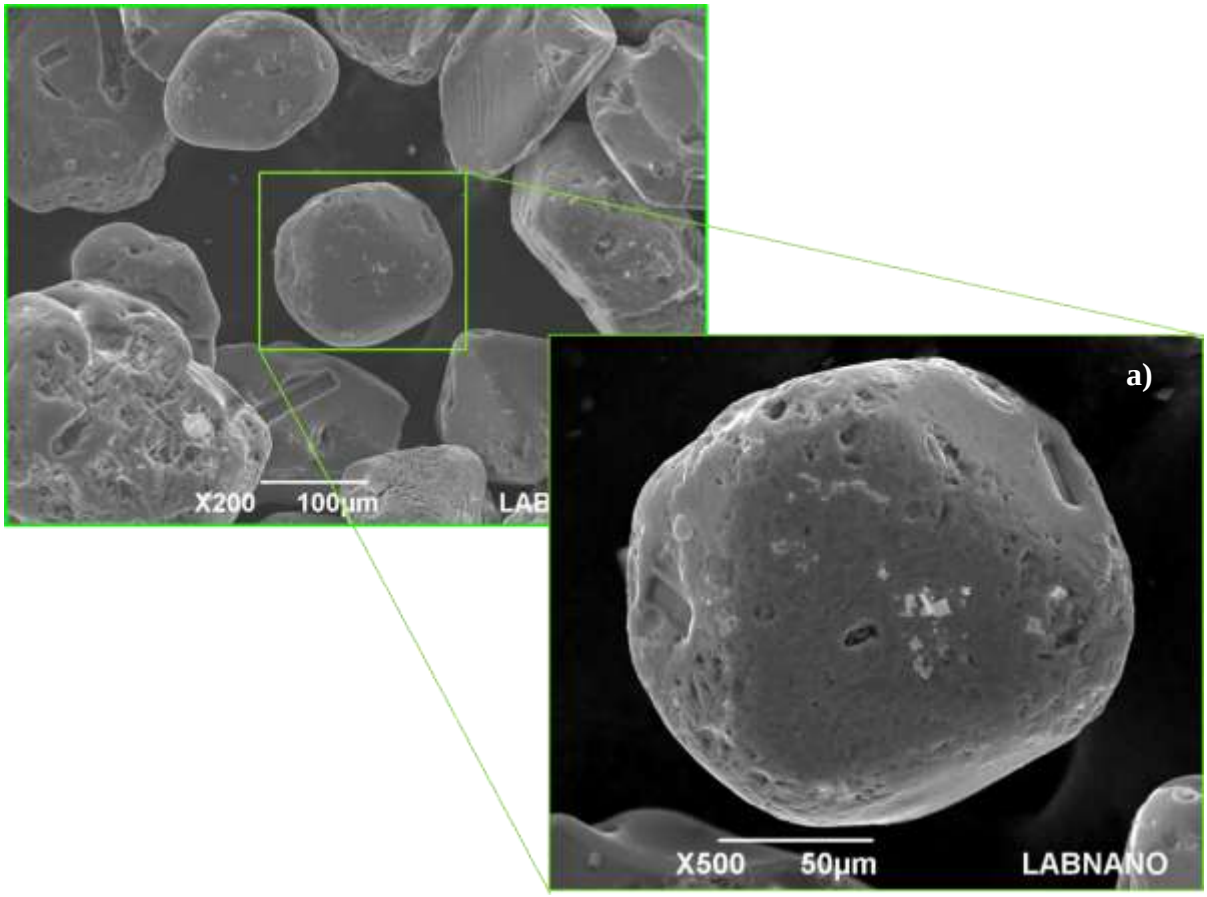


Figura 7.3a. Micrografia Eletrônica de Varredura, MEV, com elétrons secundários do material como recebido, com típica distribuição de tamanho e morfologia.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

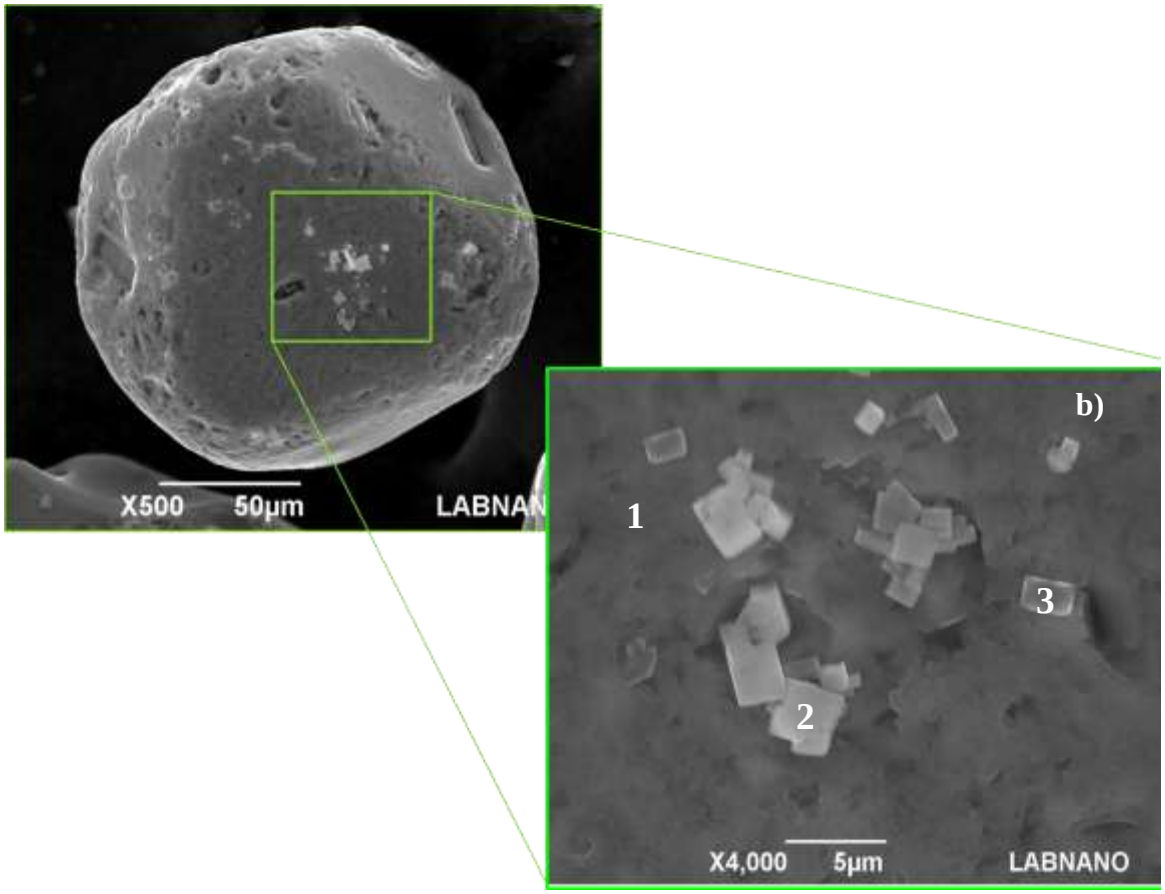


Figura 7.3b. Micrografia Eletrônica de Varredura, MEV, com elétrons secundários do material como recebido. Os números indicados assinalam os pontos analisados por EDS.

Tabela 7.3. Quantificação elementar das regiões marcadas na Figura 7.3b. (%w)

Regiões	**O %**	**Na %**	**Cl %**	**Ti %**	**Fe %**
1	24,26	1,74	--	21,00	53,00
2	11,62	30,09	20,17	11,70	26,42
3	14,64	19,45	6,17	17,75	41,98

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Figura 7.4. MEV do material como recebido destacando um grau com inclusões analisadas na Tabela 7.4

Tabela 7.4. Quantificação pontual da partícula 1 na Figura 7.4. (%w)

O %	Na %	Mg %	Cl %	Ti %	Fe %
27,9	0,83	0,56	0,5	16,6	51,7

Com o objetivo de realizar uma análise microscópica mais apurada do interior dos graus do material como recebido procedeu-se a preparar amostras por técnicas de metalografía convencional que envolvem embutimento e polimento até a superfície espelhada. Posteriormente, as amostras foram sequencialmente observadas por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), assim como a análise de Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDS). As observações respectivas se apresentam nas Figuras 7.5 à 7.7.

A partir das observações do material como recebido da Figura 7.5, que apresentam as analises via microscopia ótica (MO), advertem a presença de um conjunto bastante homogéneo de partículas, e também se ressaltam dois (2) subconjuntos de partículas marcadas vistas em maior detalhe nas Figuras 7.5a, e 7.5b que foram analisadas posteriormente via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDS).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Figura 7.5. Microscopia Ótica (MO) do material como recebido assinalando regiões e partículas individuais nas que foram feitas analise EDS.

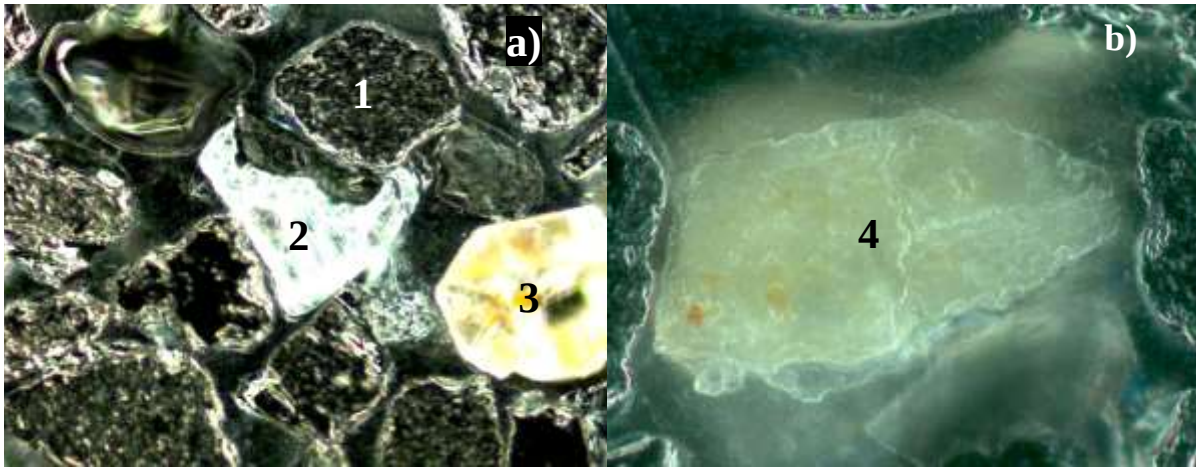


Figura 7.5a, e 7.5b Microscopia ótica do material como recebido dos pontos sinalados na Figura 7.5.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

De modo análogo ao apreciado na MO, a Figura 7.6, mostra a micrografia via MEV e EDS da mesma área do material como recebido. Confirmou-se que a maior parte da amostra corresponde a partículas ricas em ferro e titânio (partículas número 1 na Figura 7.6) como corresponde ao esperado em materiais ricos em ilmenita.

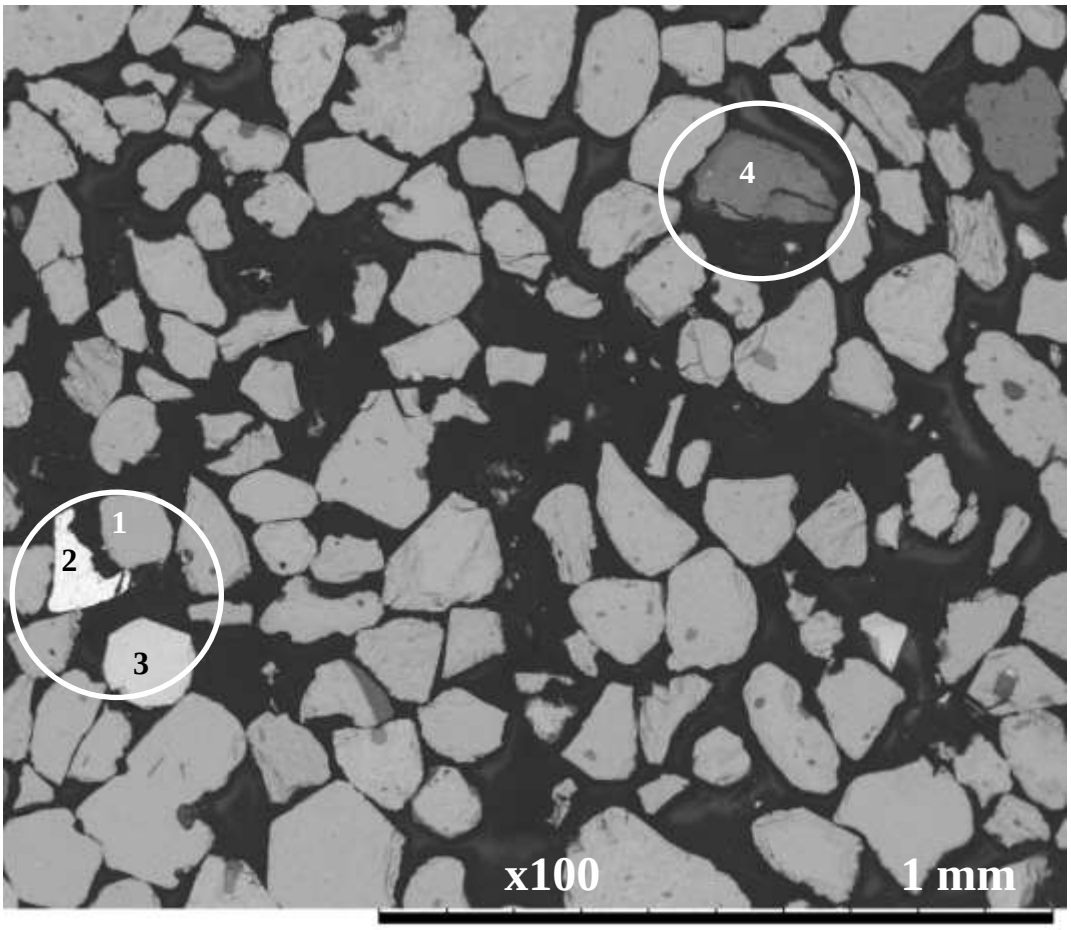


Figura 7.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material como recebido assinalando as regiões e partículas individuais nas que foram feitas análises EDS.

Em virtude do conjunto das análises de MO, MEV e EDS, pode-se afirmar que o material como recebido possui Fe e Ti como elementos maioritários, e que a maior quantidade de partículas corresponde a partículas ricas nestes elementos. Contudo, outros elementos próprios de terras raras, como Ba, Zr foram

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

identificados. Nas Figuras 7.6a à 7.6d são apresentadas as imagens via MEV e as correspondentes análises do EDS para as partículas ressaltadas na Figura 7.6.

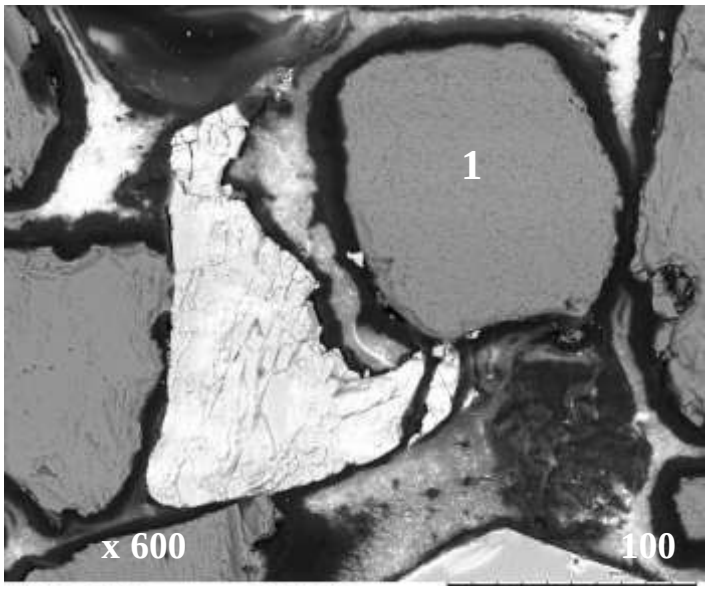


Figura 7.6a. MEV do material como recebido da região 1 assinalada na Figura 7.6

Tabela 7.5a. Quantificação elementar da partícula 1 na Figura 7.6a. (%w)

C %	O %	Mg %	Al %	Ti %	Fe %
5,9	34,4	0,6	0,2	15,2	43,7

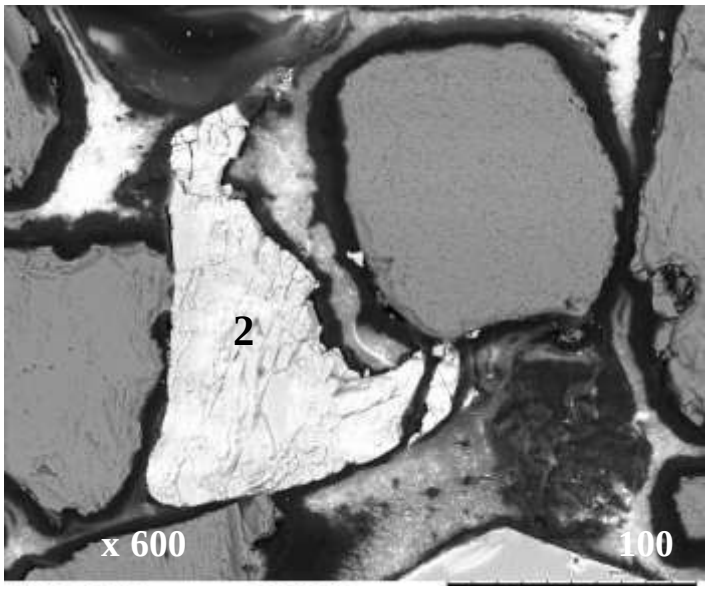


Figura 7.6b. MEV do material como recebido da região 2 assinalada na Figura 7.6

Tabela 7.5b. Quantificação elementar da partícula 2 na Figura 7.6b. (%w)

C %	O %	S %	Fe %	Ba %
6,3	34,7	11,4	0,2	43,7

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

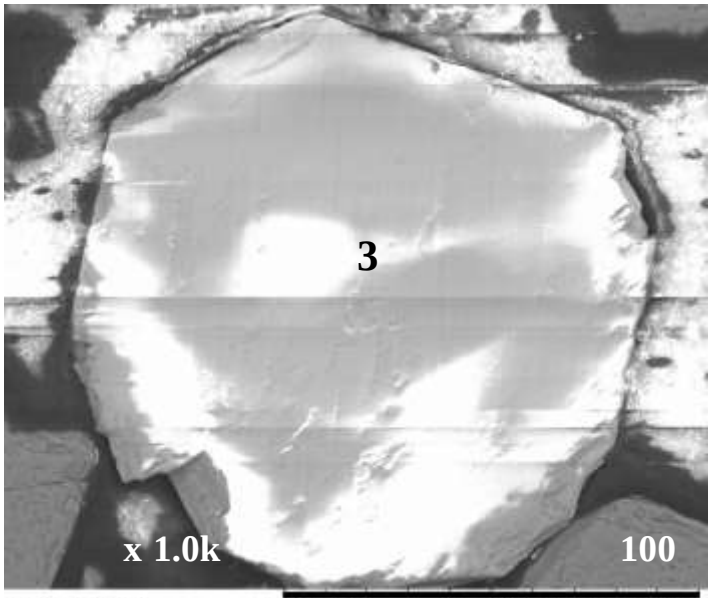


Figura 7.6c. MEV do material como recebido da região 3 assinalada na Figura 7.6

Tabela 7.5c. Quantificação elementar da partícula 3 na Figura 7.6c. (%w)

C %	O %	Si %	Ti %	Fe %	Zr %
11,3	49,1	9,0	0,3	0,7	29,7

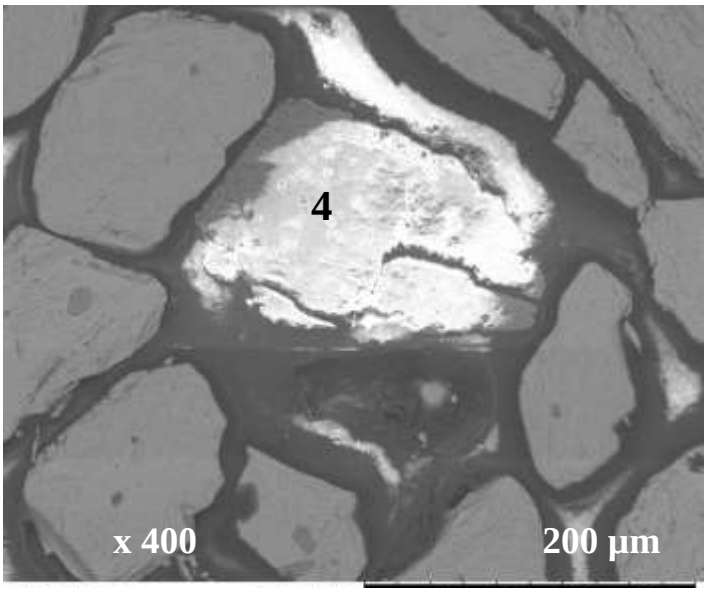


Figura 7.6d. MEV do material como recebido da região 4 sinalisada na Figura 7.6

Tabela 7.5d. Quantificação elementar da partícula 4 na Figura 7.6d.

O %	Na %	Al %	Si %	Ti %	Fe %
62	8,6	7,2	21	0,3	0,8

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.2. Ensaios de Cloração

Uma vez conhecida a composição do material como recebido, e baseados nas avaliações termodinâmicas previas da energia livre de Gibbs padrão, junto à informação fornecida pelos diagramas de predominância – cientes de suas restrições fora do equilíbrio –, procedeu-se ao inicio dos ensaios da cloração direta do material, conforme o procedimento descrito na metodologia. Em cada teste de cloração direta e carbocloração foram usadas 1,0107 gramas de amostra total.

7.2.1. Cloração direta

Para o estudo da cloração direta foi avaliada a influência das variáveis do processo e determinada a importância no avanço da reação de cloração seletiva do ferro.

Estudo do efeito das variáveis do processo

7.2.1.1. Efeito da Vazão de gás cloro ($V_{Cl_{2(g)}}$)

O efeito da vazão de gás cloro foi estudado sob condições que garantam a avaliação dos efeitos difusionais da camada limite no avanço da reação de cloração do material tal como recebido. Para isto foram escolhidas altas temperaturas de operação, já que favorecem o aumento das velocidades da reação, e promovem condições onde os efeitos decorrentes da camada limite podem ser estudados. [71]. Na Tabela 7.6 se resume as condições estudadas. Espera-se que nas condições propostas para a avaliação do efeito da vazão de gás cloro, seja identificada a vazão de trabalho que possa eliminar os efeitos decorrentes da camada limite [72].

Tabela 7.6. Condições operacionais para a avaliação da vazão de $Cl_{2(g)}$ no processo de cloração direta.

Temperatura	1273 K
Tempo	60 min
Vazão de $Cl_{2(g)}$	0,1 – 0,64 L/min

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

A influência da vazão sobre as perdas de peso total permitem identificar os valores para os quais a vazão consegue abater os efeitos da camada limite. Os resultados desta análise se observam na Figura 7.7 onde é possível identificar duas zonas bem definidas no comportamento da perda de peso total. Inicialmente se adverte uma relação direta entre o acréscimo da vazão de gás cloro ($V_{Cl_{2(g)}}$) e o aumento do avanço da reação expressada em termos de perda de peso total (%PPT) até um valor máximo atingido quando a vazão é de 0,32 L/min, o que indica que acima deste valor o avanço da reação de cloração direta é independente dos efeitos associados á difusão do gás através da camada limite, pelo que na segunda zona a perda de peso total mantém-se constante. O aumento da vazão promove a diminuição da espessura da camada limite entre a corrente gasosa e a superfície da amostra, o que por sua favorece a difusão do $Cl_{2(g)}$.

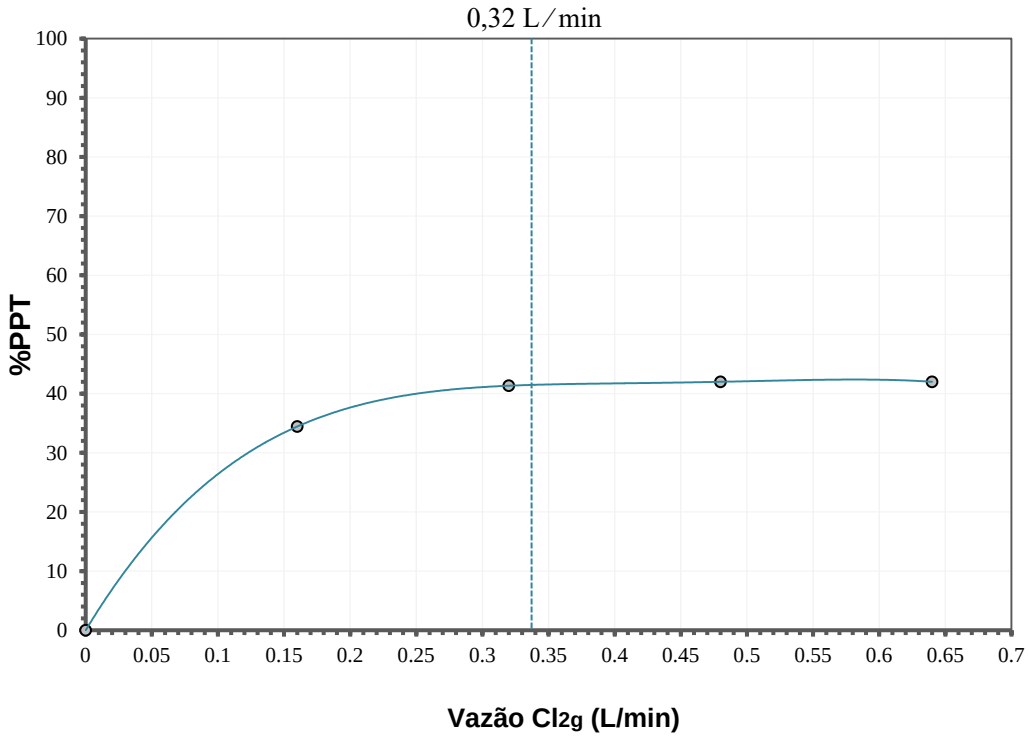


Figura 7.7. Influência da vazão de cloro gás no avanço da reação de cloração direta, associada à perda de peso total, a 1273 K.

As micrografias da Figura 7.8, mostram o efeito de vazões acima e abaixo do valor limite de 0,32 L/min de cloro gasoso nas mudanças da superfície do concentrado, como consequência do avanço da reação de cloração direta. Foram

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

escolhidos como pontos de referência o início e fim da reação pelo que amostras nestas condições foram observadas via MEV para conferir a influência do aumento da vazão de gás cloro em tempos diferentes da reação (15 e 60 min). Para valores abaixo de 0,32 L⁄min (Figura 7.8a e 7.8b.) foram observadas leves modificações leves na morfologia da superfície da amostra, inclusive no final da reação.

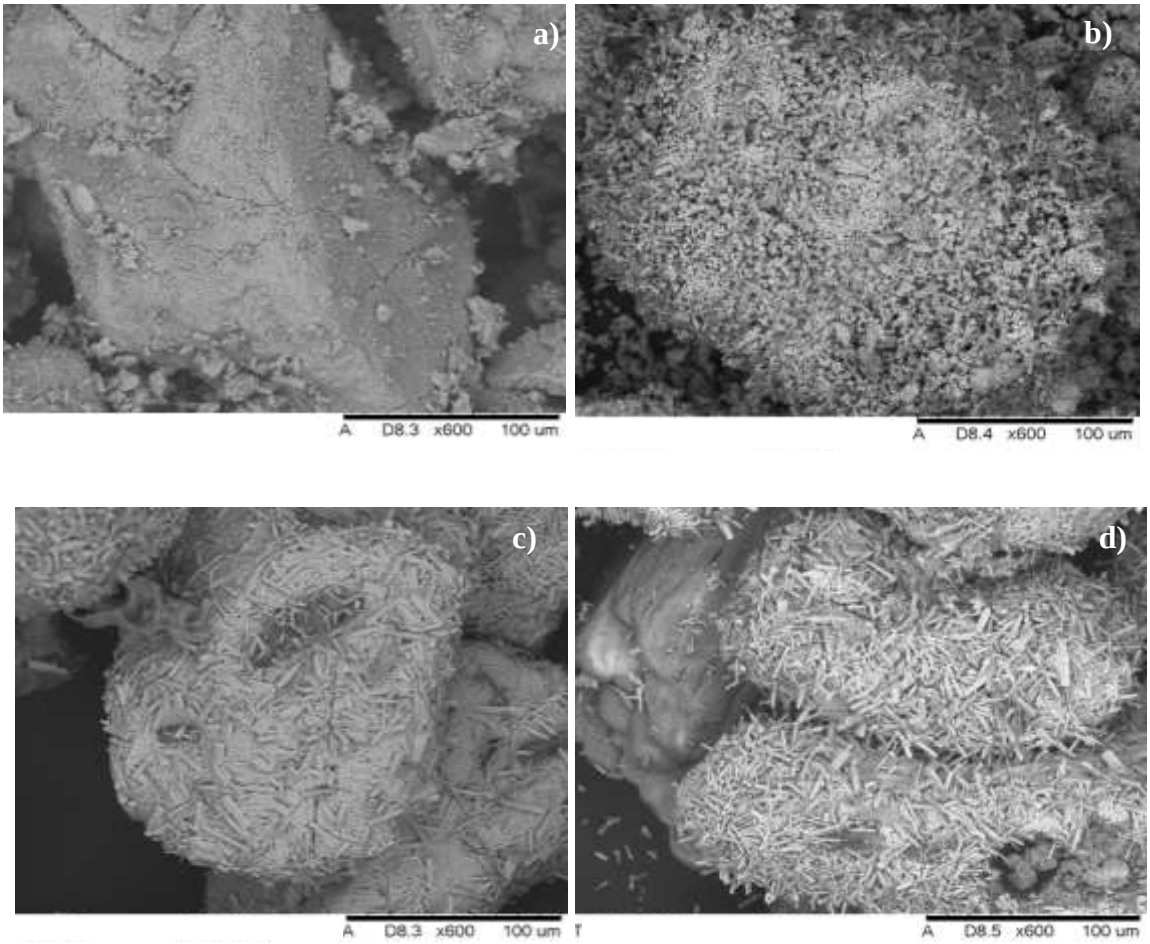


Figura 7.8. MEV do concentrado após cloração direta:

a) 15 minutos de reação e b) 60 minutos de reação para $V_{Cl_{2(g)}}$ < 0,32 L⁄min.

c) 15 minutos de reação e d) 60 minutos de reação para $V_{Cl_{2(g)}}$ ≥ 0,32 L⁄min.

No caso das Figuras 7.8c e 7.8d, observa-se que as vazões acima de 0,32 L⁄min, permitem a formação de pequenos cristais aciculares enriquecidos em TiO_2 (como confirmado em análises posteriores de MEV, EDS e DRX).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Lembrando que segundo o repassado no capítulo 5, a cloração direta para o caso de estudo segue o proposto pela reação expressa na equação 5.8, formando principalmente cloretos de ferro em tanto que o titânio fica na forma de óxido em estado sólido, serão necessários $9{,}8^{-3}$ moles de $Cl_{2(g)}$ por cada grama de $FeOTiO_2$, sendo assim a vazão de 0,32 L / min oferece ao sistema reacional, 0,85 moles de $Cl_{2(g)}$, pelo que em todo o transcurso da reação estase garantindo a presença de excesso de cloro gasoso, sendo o material como recebido rico em ilmenita, $FeOTiO_2$ o reativo limite do sistema.

7.2.1.2. Efeito da Temperatura

Uma vez definida a vazão de trabalho como 0,32 L / min, foi avaliada a influência da temperatura sobre a taxa da reação de cloração direta do concentrado da ilmenita. Após cloração, as amostras foram lavadas, filtradas e calcinadas para a eliminação de possíveis cloretos não voláteis no produto sólido, e posteriormente procedeu-se à determinação do concentrado de reagido. Na Tabela 7.7 estão apresentados os parâmetros operacionais e as faixas avaliadas para a quantificação da influência da temperatura no processo de cloração direta.

Tabela 7.7. Condições operacionais para a avaliação da influência da Temperatura.

$V_{Cl_{2(g)}}$	0,32 L / mim				
Tempo	0 – 180 min				
Pressão de $Cl_{2(g)}$	1 atm				
Temperatura	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K

Na Figura 7.9 são apresentados os resultados em termos de perda de peso total (%PPT) com o tempo. Pode-se apreciar que a cloração direta é sensível aos aumentos de temperatura acima dos 1173 K. Segundo as previsões termodinâmicas esperava-se que o processo de cloração direta exibisse cloração seletiva do ferro, sendo este liberado na forma de cloreto volátil, e o produto sólido da reação fica-se enriquecido em teor de TiO_2, em proporção direta ao avanço da reação. Temperaturas abaixo destes valores (1173 K), não conseguem

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

atingir a força motriz suficiente para promover o avanço da reação considerável no sentido dos produtos. Os cálculos termodinâmicos prévios para a reação da equação 5.8, apresentam constantes de equilíbrio da ordem de 10^2 a 10^4 para a faixa de temperaturas estudada, o que sugere a existência da viabilidade da reação, mas a cinética do processo é lenta para apreciar variações significativas nos tempos de reação avaliados, em temperaturas inferiores a 1273 K.

Considera-se que outro fato que promove o avanço do processo da cloração direta, na faixa de temperaturas estudadas é a natureza endotérmica do sistema reacional, o aumento de temperatura favorece o avanço da reação no sentido da formação de cloretos voláteis de ferro. Sendo que o material como recebido é rico principalmente em ferro e titânio, será a cloração destes metais quantificada para a determinação da influência dos parâmetros operacionais no avanço da reação de cloração.

Na Figura 7.10, exibe a correlação estabelecida experimentalmente entre a perda de peso total (%PPT) e percentagem de ferro total reagido ($\%Fe_{_TR}$). Paralelamente, no eixo da direita da mesma Figura expõe o comportamento do teor de TiO_2 resultante no produto sólido ($\%TiO_{2_PS}$).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

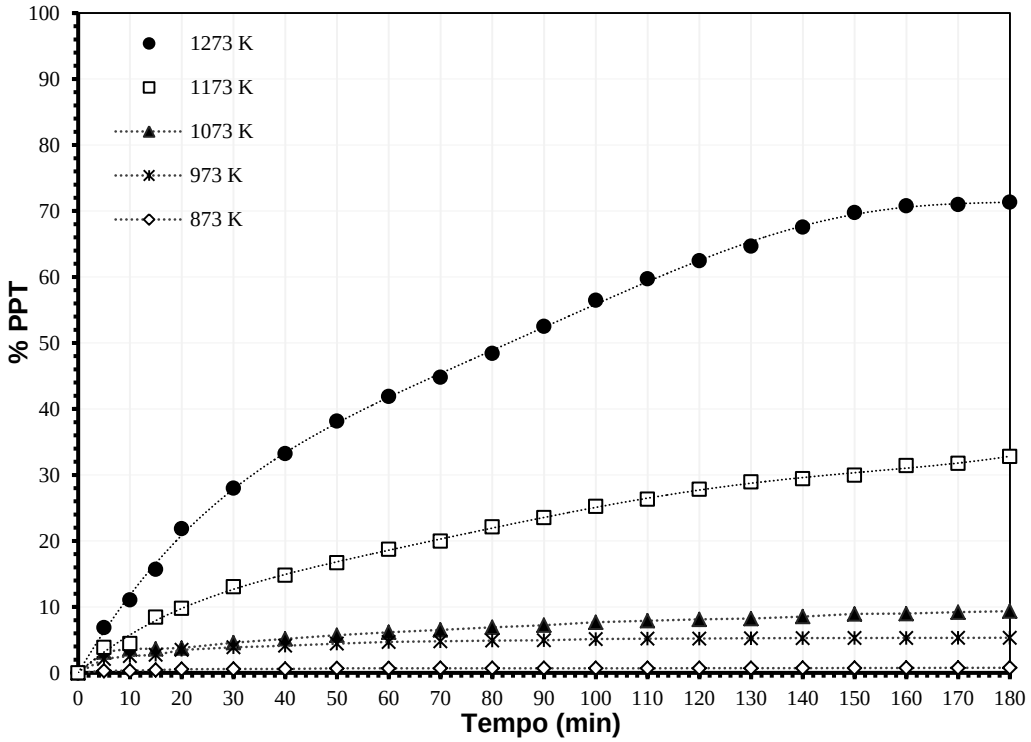


Figura 7.9. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo, na cloração direta do material como recebido.

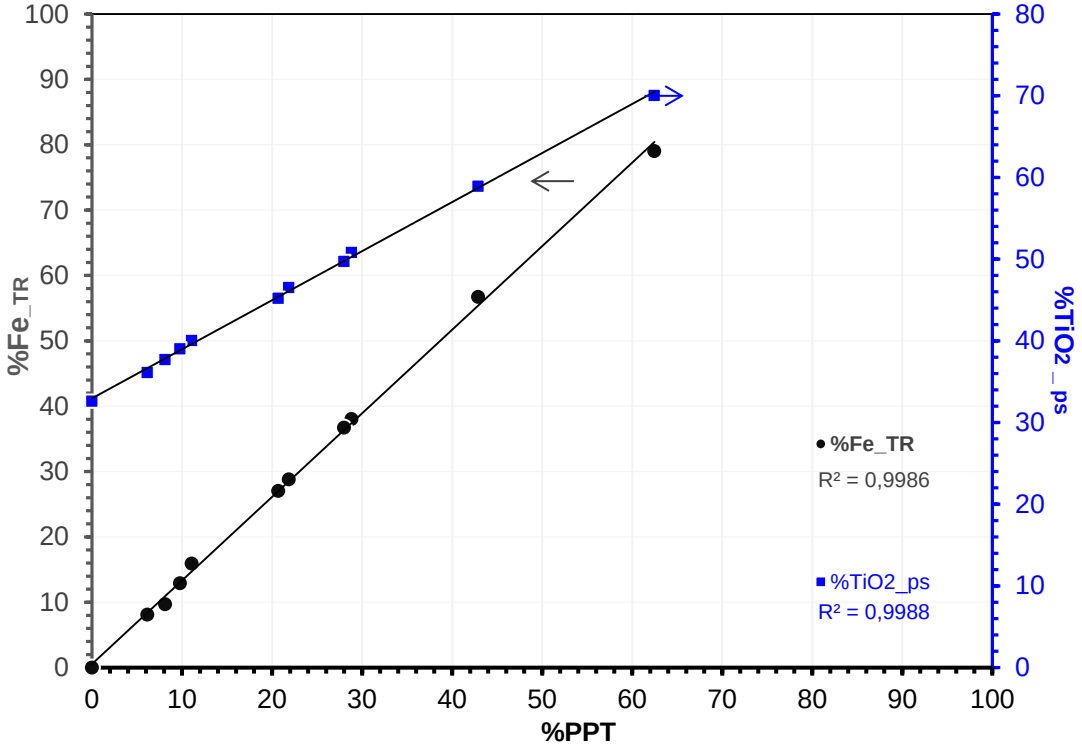


Figura 7.10. Correlação entre a Percentagem de Perda de peso Total (%PPT), o Ferro Total que reagiu ($\%Fe_{_TR}$) e o teor de TiO_2 no produto sólido ($\%TiO_{2_PS}$) no processo de cloração direta.

Como se observa na Figura 7.10 existe por um lado, uma correlação linear entre a percentagem de perda de peso total %PPT, e a percentagem de ferro total que reagiu $\%Fe_{_TR}$, e de outro lado, existe uma outra correlação entre a %PPT e o aumento na percentagem de dióxido de titânio no produto sólido da reação $\%TiO_{2_PS}$. As equações 7.1 e 7.2 exibem a representação matemática destas correlações.

$$\%Fe_{_TR} = 1{,}279\%PPT + 0{,}556 \qquad 7.1$$

$$\%TiO_{2_PS} = 0.591\%PPT + 33{,}092 \qquad 7.2$$

Uma vez estabelecidas as correlações apresentadas nas equações 7.1 e 7.2 procedeu-se à determinação da influência do aumento da temperatura no comportamento da liberação do ferro total e o acréscimo do teor de dióxido de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

titânio no produto sólido, para isto foram levantados dados experimentais das reações durante um tempo de até 180 minutos. Nas Figuras 7.11 e 7.12, se apresentam estes resultados.

Como se observa na Figura 7.11, a cloração do ferro total é sensível ao aumento de temperaturas, e só em temperaturas acima dos 1173 K os níveis de conversão encontrados são apreciáveis. Entretanto, temperaturas abaixo deste valor, não favoreceram a ocorrência e o avanço da reação de cloração, fato evidenciado nas baixas percentagens de perda de peso total que se reportam em torno dos 10%. Porém, para temperaturas de 1273 K, foi possível conseguir até um 91,2% de $Fe_{_TR}$, após de 180 minutos de reação.

Paralelamente na Figura 7.12, se observa o comportamento do titânio quando a amostra é clorada diretamente, aqui as temperaturas altas permitiram obter um produto sólido enriquecido em teor de TiO_2 , indo de 32% no material como recebido e atingindo teores em torno dos 74%.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

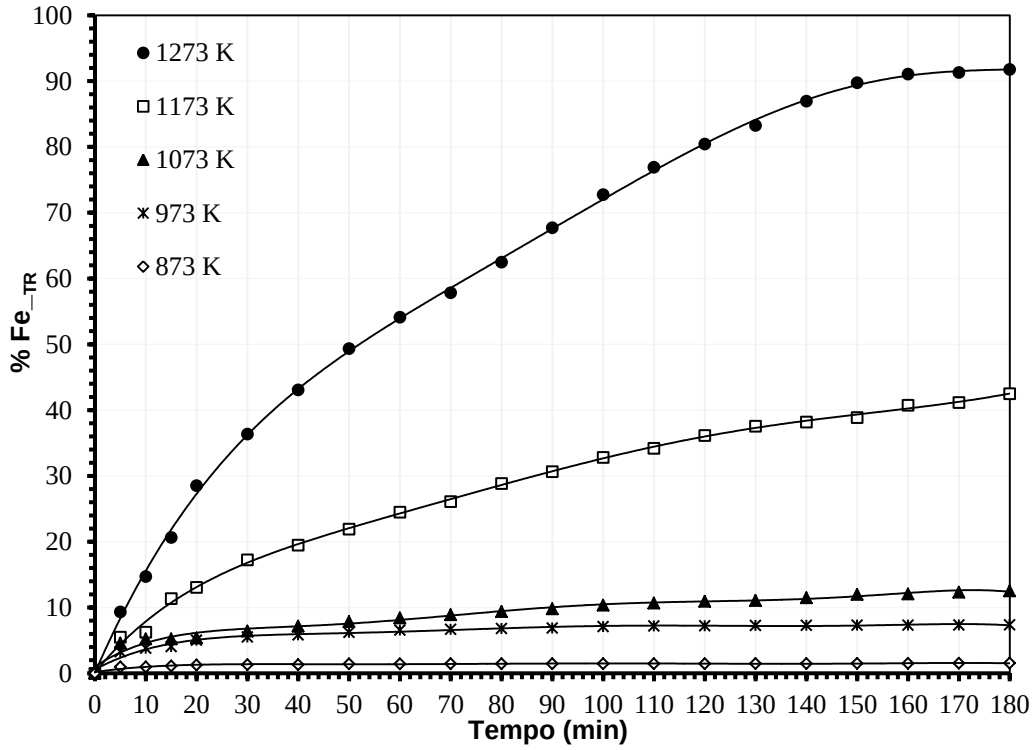


Figura 7.11. Influência da temperatura na percentagem de ferro total que reagiu. ($\%Fe_{_TR}$) no processo de cloração direta.

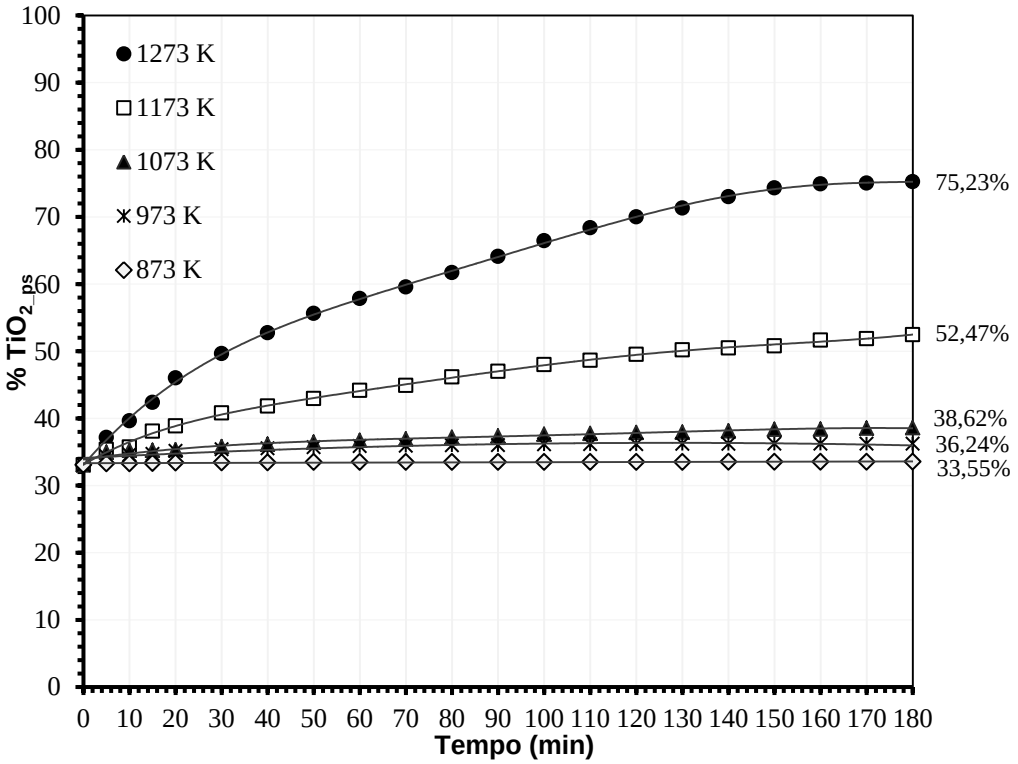


Figura 7.12. Influência da temperatura no aumento do teor de TiO_2 no produto sólido (TiO_{2_ps}) resultante do processo de cloração direta.

Nas Figuras 7.13 e 7.14 são apresentados os resultados do ajuste das curvas cinéticas para o processo de cloração direta. Para estes cálculos o avanço da reação foi determinado baseado na conversão do ferro total. Os dados experimentais tiveram um ajuste mais próximo ao modelo para partículas de tamanho constante com núcleo minguante com controle químico. A representação matemática se resume na equação um 7.3, sendo *x* definida como a conversão.

$$f(x) = \frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x)^{1/3} \qquad 7.3$$

Sendo;

x: conversão

t: tempo da reação

τ: tempo para conversão completa de uma partícula.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Neste tipo de processos se considera que a reação acontece inicialmente na superfície, e avança a traves da partícula sem reagir, deixando por trás material reagido e inerte, deslocando assim a zona de reação ao interior do sólido [72]. Esta hipótese poderá ser confirmada na secção de caracterização de produtos da cloração direta, com as micrografias de MEV de secções transversais das partículas, o que permitem observar o núcleo de material sem reagir. (Ver Figura 7.16)

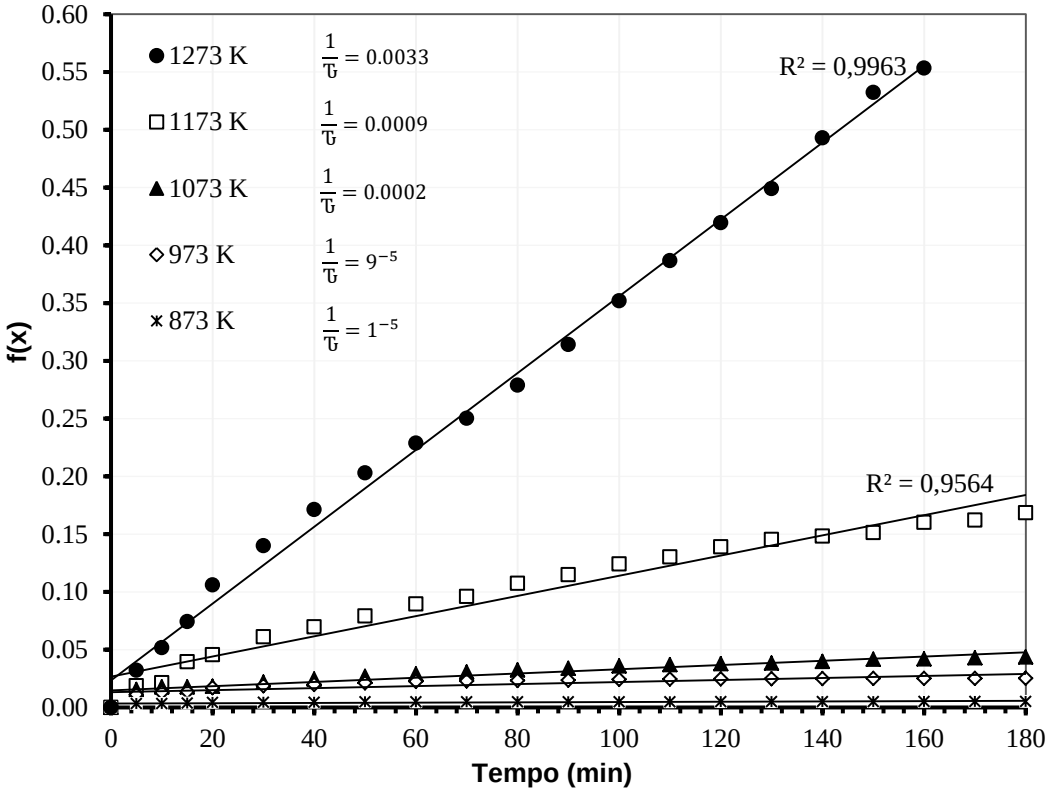


Figura 7.13. Ajuste de dados cinéticos de acordo com o modelo para partículas de tamanho constante com núcleo minguante para cloração direta.

Por definição para reações desta natureza o tempo para atingir conversão completa (τ) é função da densidade molar (ρ_m), o radio inicial da partícula (R_p), a concentração do reagente em fase gasosa ($C_{Cl2(g)}$), o coeficiente estequiométrico da fase sólida (b), e a constante cinética de primeira ordem para a reação superficial (k) [72], como indicado na equação 7.4.

$$\tau = \frac{\rho_m R}{b\ k\ C_{Cl_{2(g)}}} \qquad 7.4$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Combinando as equações 7.3 e 7.4, é possível a construção da Figura 7.14 que expõe a relação da equação de Arrehenius (equação 7.5) e os dados experimentais plotados na Figura 7.14, para a determinação da energia de ativação aparente.

$$\text{Ln k} = -\frac{E_a}{R}.\frac{1}{T} + \text{Ln A} \qquad 7.5$$

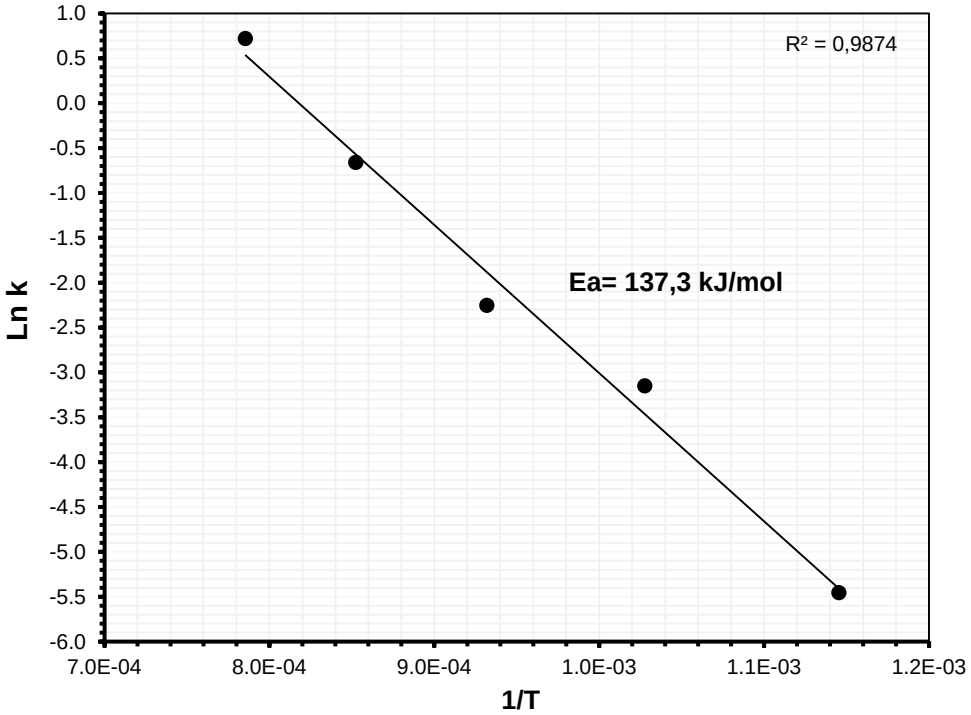


Figura 7.14. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente no processo de cloração direta.

Para o caso de estudo, o ajuste dos dados experimentais à equação de Arrenius, toma a forma da equação 7.6, onde se quântica a energia de ativação aparente e E_a e o fator de frequência.

$$\text{Ln k} = -16511\frac{1}{T} + 13{,}503 \qquad 7.6$$

De aqui, foi plausível determinar que para a reação de cloração direta da ilmenita, na faixa de temperaturas estudada a energia de ativação aparente está em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

torno dos 137 kJ⁄mol, sugerindo um controle químico da reação, como acontece normalmente neste tipo de processos. [74]

Como alude o valor da energia de ativação aparente dado na Figura 7.14, a cloração direta é um processo que obedece a um controle químico. Dado que a formação da camada de cinza não interfere no avance da reação, e lembrando que esta depende do grau de concentração de reativos pode-se dizer que a velocidade da reação é proporcional à superfície do núcleo disponível [72]

7.2.2.
Caracterização de produtos da cloração direta

Para análises subsequentes foram selecionadas as amostras após cloração e sob condições operacionais extremas de fatores como temperatura e tempo estudado, sendo assim escolhidas e analisadas as amostras sometidas a 180 minutos de cloração a temperaturas de 1273 K.

7.2.2.1.
Difração de Raios X (DRX)

Como esperado, a analise por Difração de Raios X, confirmou que o produto da cloração direta é um produto sólido enriquecido em teor de TiO_2. Foi possível estabelecer que tratasse de um óxido de titânio na forma de rutilo, que corresponde à estrutura cristalina tetragonal, e com tamanho meio de cristalito de 613,5 nm. O parâmetro GOF para esta análise foi de 1,88, e como se aprecia na Figura 7.15. Adicionalmente na analise foram detectadas estruturas de sílica, zircônia e manganosite.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

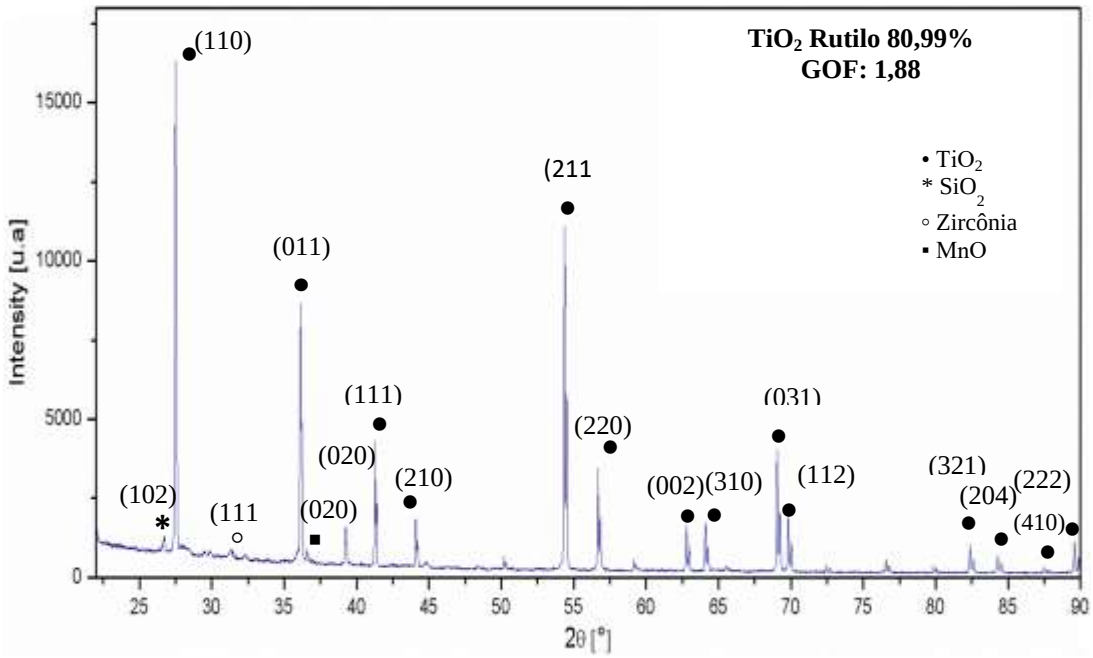


Figura 7.15. Difração de Raios X do produto sólido da cloração direta.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.2.2.2.
Fluorescência de Raios X (FRX)

A tabela 7.8 apresenta resultados da analise de FRX. Observa-se a presença de ferro remanente no produto sólido, junto a algumas impurezas que não foram cloradas, do mesmo modo aprecia-se que o teor de TiO_2, aumentou significativamente deixando como resultado um produto sólido enriquecido até em percentagens por volta de 74% de TiO_2, o que confirma a representatividade das equações 7.3 e 7.4

Tabela 7.8. Analise FRX do produto sólido da de cloração direta

Produto sólido	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	MgO	CaO	ZrO_2	Na_2O	MnO	K_2O
	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	17,45		74,10	7,23	0,021	0,087	0,29	0,085	0,69	0,028

7.2.2.3.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Difração de Raios X (EDS)

De modo geral, pode se observar na Figura 7.16 o núcleo sem reagir de uma partícula (região a), rodeado de uma película de cinza (região b) confirmando

assim a hipótese de que o processo de cloração direta do material como recebido rico em ilmenita se ajusta ao modelo de núcleo minguante, pelo que a superfície reacional vá se deslocando na medida da ocorrência da reação.

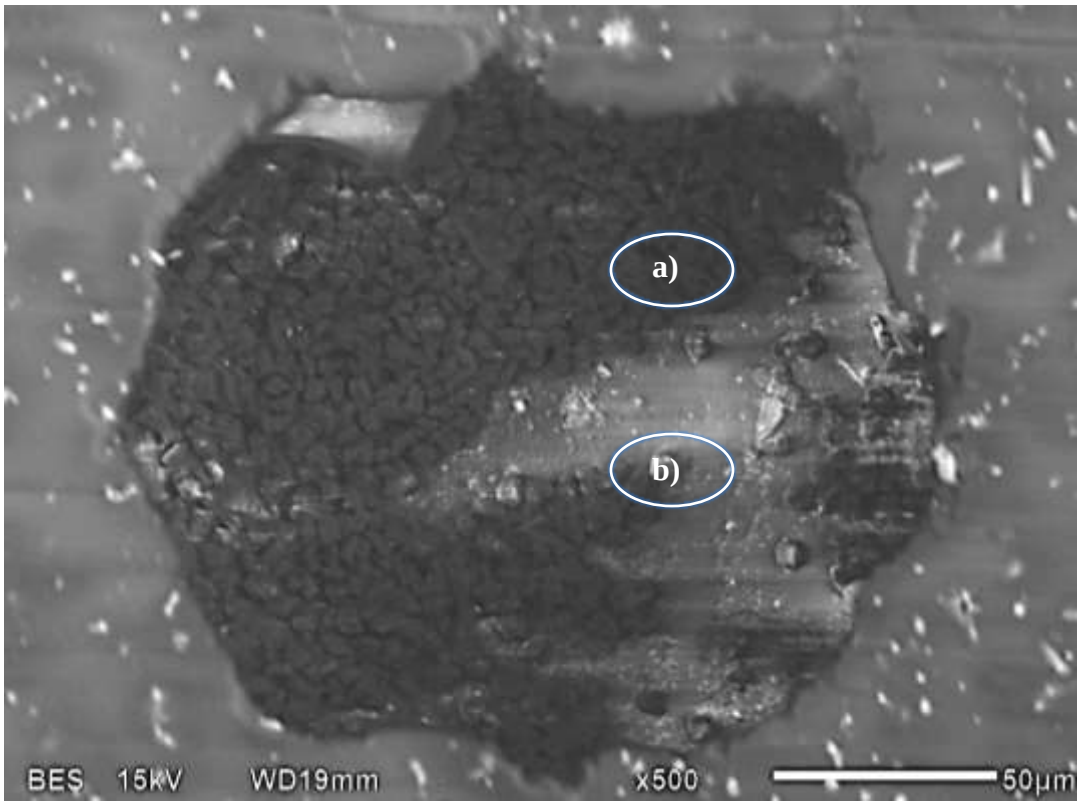


Figura 7.16. MEV do núcleo de uma partícula individual no produto da cloração direta (amostra embutida e polida até superfície espelhada)

Um panorama mais global do que acontece com a morfologia das amostras cloradas que ficam enriquecidas em teor de TiO_2 é apresentado na Figura 7.17a. Aprecia-se a formação de cristais aciculares constituídos principalmente de TiO_2 na fase rutilo. Observou-se que a superficie das partículas é atacada homogeneamente pelo cloro gás, e que o tamanho dos cristais pode ser controlado com o tempo e a temperatura de cloração. Já na Figura 7.17b, exibe-se uma magnificação maior de uma partícula que permite observar em melhor detalhe a morfologia da superfície clorada.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

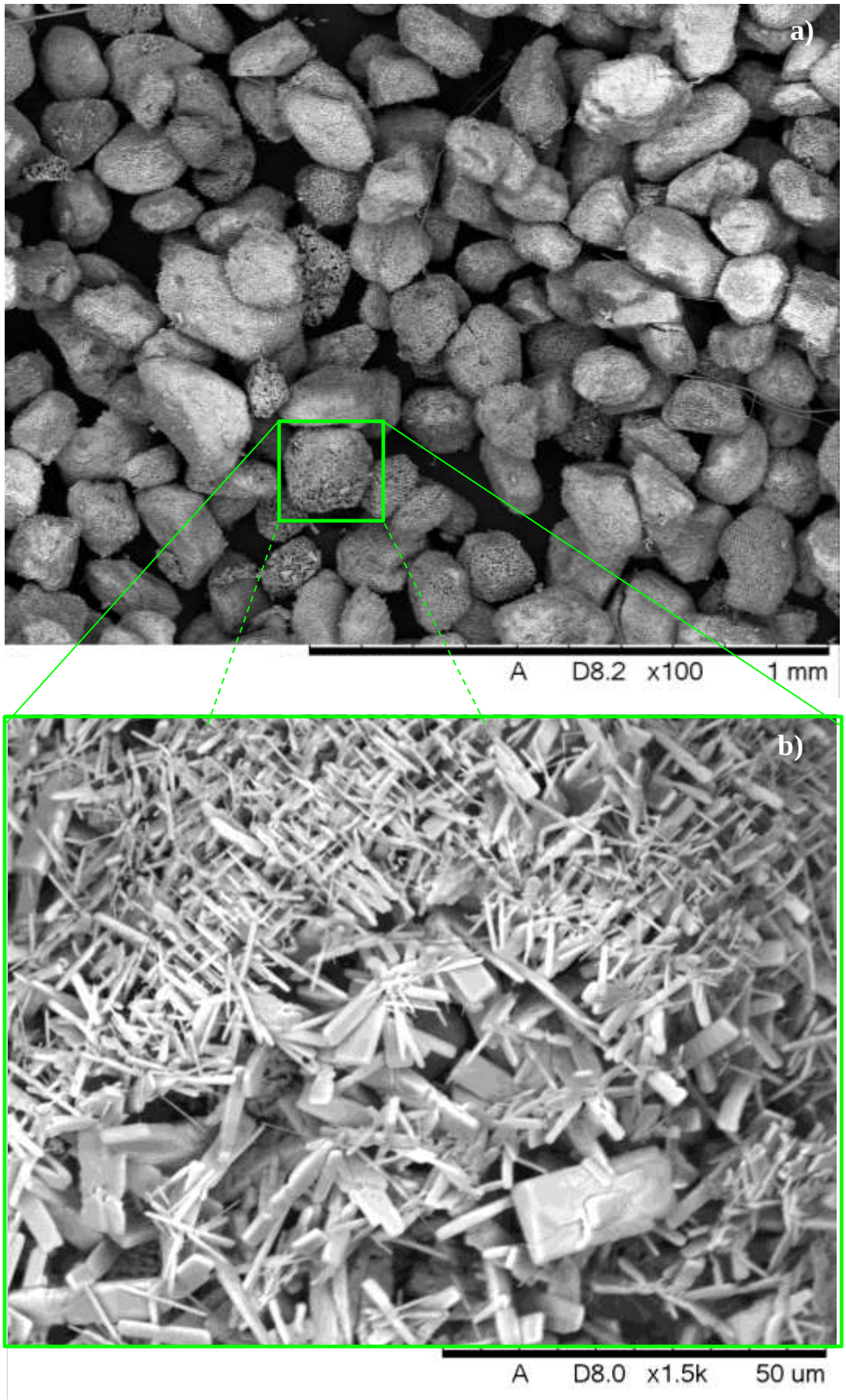


Figura 7.17a e 7.17b. MEV do produto sólido da cloração direta

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Na Figura 7.18, apresenta-se a micrografia de um set de cristais aciculares do produto sólido, acompanhadas da quantificação elementar via EDS (Tabela 7.9) dos pontos marcados como 1 a 4 na imagem onde se evidencia que os cristais aciculares formados são todos enriquecidos em teor de $TiO_{2,}$ – o que concorda com o reportado na literatura [73] -. Como o anunciado pelas previsões termodinâmicas do sistema da cloração direta do óxidos constituintes da ilmenita, apresenta-se uma tendência à cloração preferencial do ferro sobre o titânio, reações que para temperaturas entre os 875 K aos 1273 K reportaram constantes de equilíbrio da ordem de 10^1 para a cloração do ferro, em tanto que para a cloração do titânio reportaram-se valores entre 10^{-8} a 10^{-5} [59].

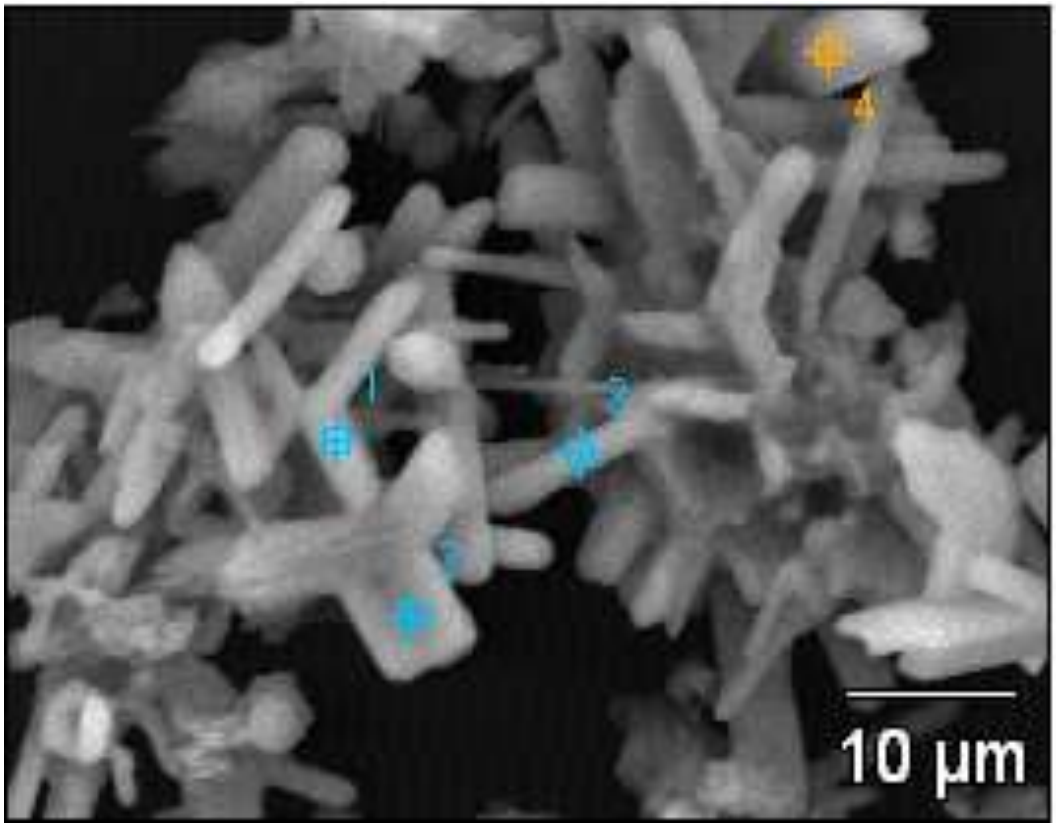


Figura 7.18. MEV pontual dos cristais aciculares formados na cloração direta.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.9. Quantificação elementar do produto sólido da cloração direta dos pontos marcados na Figura 7.19

Ponto	**O (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**	**Ti (%)**
1	45,46	0,88	0,47	53,19
2	40,25	0,58	0,16	59,01
3	46,96	1,82	0,66	50,57
4	16,55	0,62	0,55	82,28

7.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na analises MET do produto sólido na Figura 7.20, mostra-se partículas típicas de TiO_2 rutilo, em campo claro e campo escuro e o padrão de difração correspondente, com planos característicos deste tipo de estrutura cristalina.

Paralelamente, o produto sólido também apresenta partículas de impurezas não cloradas como se observa na Figura 7.21 que exibe a analises de MET de um cristal rico em silício, que segundo as previsões termodinâmicas, seria uma das impurezas dificilmente cloráveis com constantes de equilíbrio em torno de 10^{-13} a 10^{-08} na faixa de temperaturas estudada [59].

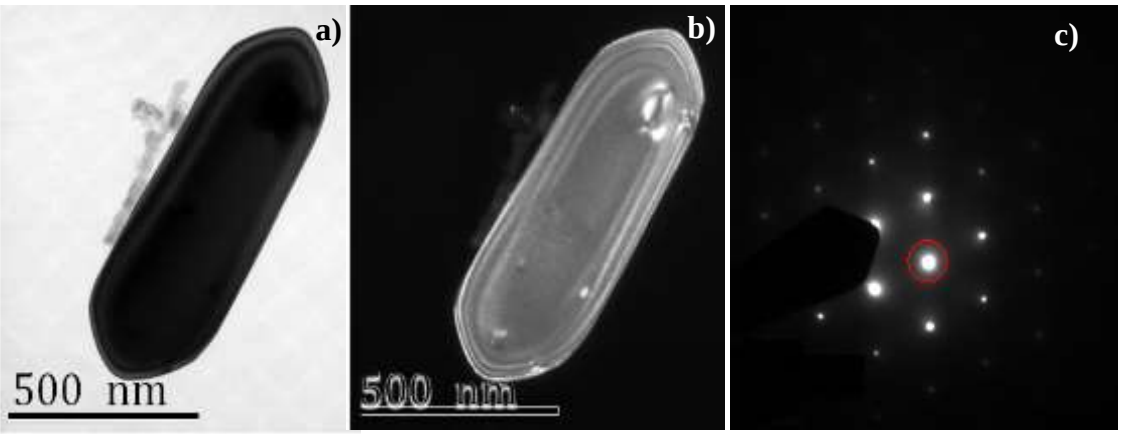


Figura 7.19. MET a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Padrão de difração de um cristal de TiO_2 no produto sólido da cloração direta.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

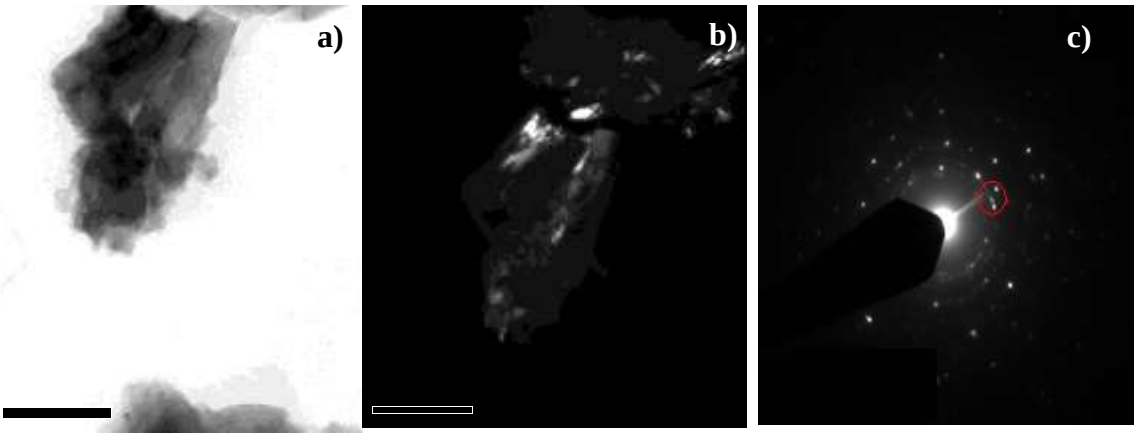


Figura 7.20. MET a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Padrão de difração de um cristal rico em silício, no produto sólido da cloração direta.

7.2.3. Carbocloração

De modo análogo ao estudo da cloração direta do concentrado, foi avaliada a influência de variáveis de processo, mas desta vez, na presença de carbono como agente redutor, o que anula o caráter seletivo da reação e confere uma maior força motriz ao sistema, fazendo com que tanto o titânio e o ferro, componentes maioritários do concentrado, sejam clorados. O carbono usado como agente redutor, é tipo grafite em pó (pureza analítica com 99,9 %C).

Estudo do efeito das variáveis do processo

7.2.3.1. Efeito da vazão de gás cloro: $\left[V_{Cl_{2(g)}}\right]_{cc}$

Com a premissa de manter sob controle o sistema de modo sejam avaliados preferencialmente os efeitos difusionais no sistema, foi avaliado o efeito da vazão de gás cloro no processo de carbocloração $\left[V_{Cl_{2(g)}}\right]_{cc}$ com as condições experimentais que se resumem na Tabela 7.10.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.10. Condições operacionais para a avaliação da vazão de $Cl_{2(g)}$ no processo de carbocloração

%C	**30**
Temperatura	**1273 K**
Tempo	**60 min**
Vazão de $Cl_{2(g)}$	**0 – 0,64 L/min**

Do mesmo modo que na cloração direta, o avance da reação de carbocloração guarda uma relação direta com o aumento da vazão de gás cloro. Na Figura 7.21, se observa que valores acima de 0,16 L/min, garantem a neutralização dos efeitos associados à camada limite.

Repare-se que adicionalmente a Figura 7.21, apresenta a comparação entre o comportamento da cloração direta e a carbocloração. No caso da carbocloração, a força motriz da reação faz com que a grau de conversão aumente pelo que os requerimentos de gás cloro diminuem. Também vale a pena lembrar que se presume que a presença de carbono na mistura melhora o empacotamento global das partículas na mistura, consequentemente a superfície de contato entre gás e os sítios ativos das misturas aumentam, o promove o avance da reação, no sentido dos produtos. Na Figura 7.22, se mostra um diagrama esquemático do que seria uma mistura ideal do material como recebido na presença de carbono.

O diâmetro das partículas de carbono está ao redor de 43 µm, entanto que as partículas do concentrado possuem diâmetro meio em torno das 190 µm, o que permite que sejam ocupados lugares vazios existentes no arranjo empacotado do material como recebido.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

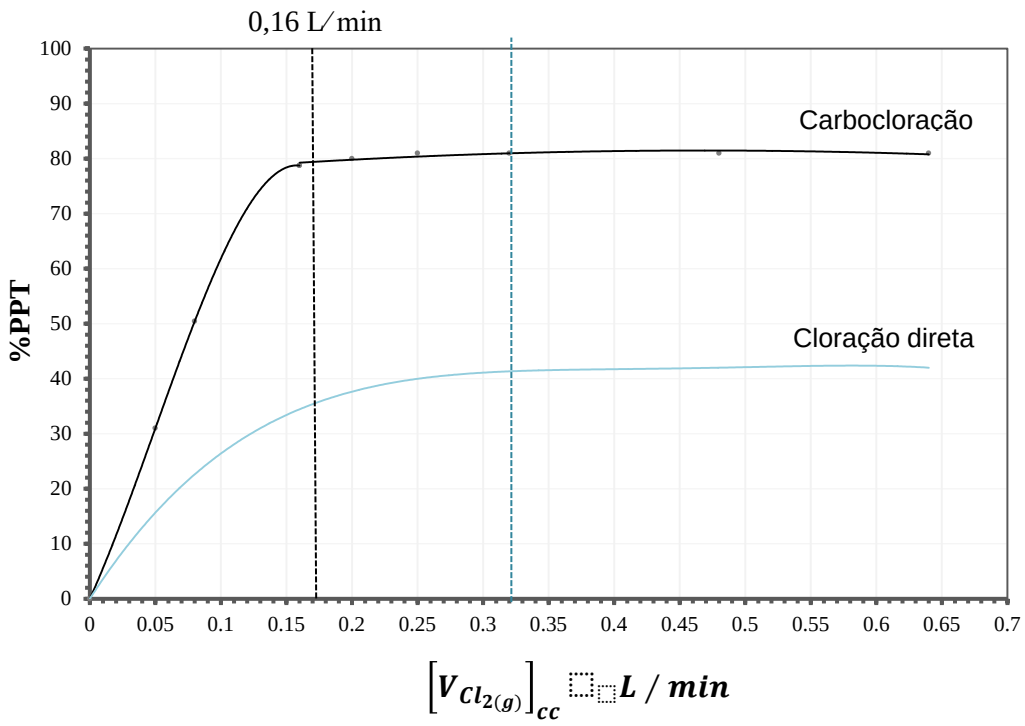
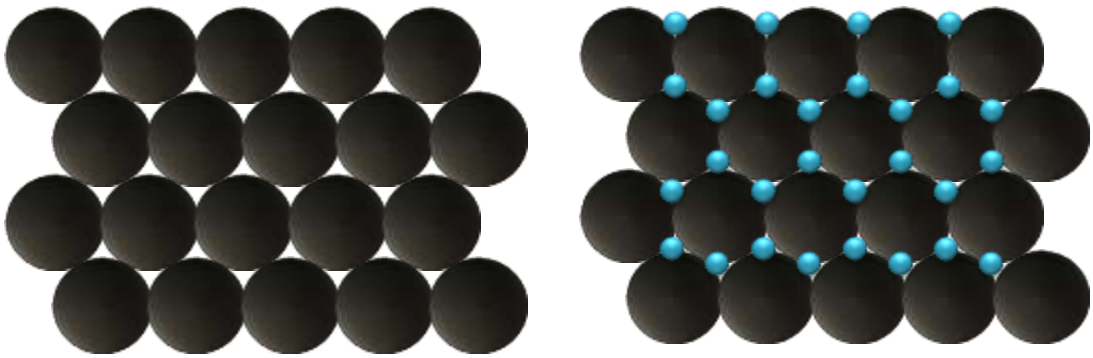


Figura 7.21 Influência da vazão de gás cloro no avance da reação de carbocloração associada à perda de peso total, a 1273 K.



a) Material como recebido b) Material como recebido com a presença de agente redutor

Figura 7.22. Desenho esquemático do empacotamento ideal do material como recebido.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.2.3.2.
Efeito da Temperatura

Estabelecida a vazão de 0,16 L⁄min de gás cloro procedeu-se a aferir a influência da temperatura na carbocloração do material como recebido rico em ilmenita. A Tabela 7.11 apresenta o compendio das condições avaliadas para esta finalidade.

Tabela 7.11. Combinações operacionais para a o estudo da influência da Temperatura.

$V_{Cl_{2(g)}}$ (L⁄min)	**0,16 L⁄mim**			
Tempo (min)	**0 – 120 min**			
Pressão de $Cl_{2(g)}$ (atm)	**1 atm**			
Agente Redutor (%)	**19**	**25**		**30**
Temperatura (K)	**973**	**1073**	**1173**	**1273**

Todas as experiências de carbocloração foram acompanhadas até um tempo de 120 minutos, porém as Figuras descrevem o comportamento das experiências até tempos inferiores a este, pelo fato que a conversão total foi atingida antes deste tempo. As percentagens de agente redutor foram estabelecidas baseadas na estequiometria das reações propostas como as mais prováveis para a carbocloração do material como recebido (equações 5.11 a 5.13), sendo avaliada a percentagem estequiométrica (19%C), mais dois valores acima deste (25 e 30%), para determinar a influencia da percentagem de agente redutor, sobre o avanço da reação de carbocloração do concentrado.

A partir dos resultados experimentais e as analises da composição química de cada amostra, foram determinadas as percentagens ferro total Fe_{TR}, óxidos de ferro FeO_{R} e $Fe_2O_{3_R}$, assim com também as percentagens de dióxido de titânio TiO_{2_R} que reagiram, como se resume de modo geral nas equações 7.7 a 7.12.

$$\%PPT = \mathbf{f}\,(t) \qquad 7.7$$

$$\%MR = \mathbf{f}\,(\%PPT) \qquad 7.8$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

$$\%Fe_{_TR} = \mathbf{f}\ (\%MR) \qquad 7.9$$

$$\%FeO_{_R} = \mathbf{f}\ (\%MR) \qquad 7.10$$

$$\%Fe_2O_{3_R} = \mathbf{f}\ (\%MR) \qquad 7.11$$

$$\%TiO_{2_R} = \mathbf{f}\ (\%MR) \qquad 7.12$$

Sendo:

%PPT: percentagem de perda de peso total.
t: Tempo.
%MR: percentagem do material que reagiu.
%Fe$_{_TR}$: percentagem de ferro total que reagiu.
%FeO$_{_R}$: percentagem de FeO que reagiu.
%Fe$_2$O$_{3_R}$: percentagem de Fe_2O_3 que reagiu.
%TiO$_{2_R}$: percentagem de TiO_2 que reagiu.

Sendo que a perda de peso total é uma função do tempo de reação, e por sua vez a percentagem de material reagido é função da perda de peso total, é possível estabelecer uma relação entre as percentagens das espécies de interesse que reagiram e a perda de peso total, por tanto:

$$\%Fe_{_TR} = \mathbf{f}\ (\%PPT) \qquad 7.13$$

$$\%FeO_{_R} = \mathbf{f}\ (\%PPT) \qquad 7.14$$

$$\%Fe_2O_{3_R} = \mathbf{f}\ (\%PPT) \qquad 7.15$$

$$\%TiO_{2_R} = \mathbf{f}\ (\%PPT) \qquad 7.16$$

Das Figuras 7.23 à 7.25, apresentam-se os resultados de perda de peso total (%PPT) no tempo para as diferentes percentagens avaliadas de agente redutor.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Quando comparadas estas três Figuras, pode se reparar que em relação à perda de peso total, quanto maior a percentagem de carbono na mistura, menor será a perda de peso total, o que é atribuído à presença de carbono sem reagir para valores superiores à percentagem estequiométrica (19%C). Sendo assim, na temperatura de trabalho mais alta (1273K), a perda de peso total das misturas com 19, 25 e 30 % de C, foram 80%, 87% e 94% respectivamente.

Para todos os casos, o processo de carbocloração foi sensível às variações de temperatura, na faixa de temperaturas estudada. E no caso da mistura estequiométrica (19%C), quando a temperatura vá dos 973 a 1273 K, a perda de peso total apresenta uma variação liquida de em torno de 16%. Mudanças de 8%PPT e 21%PPT para as misturas com 25%C e 30% respectivamente foram achadas.

Reparasse que no início da reação se registra um incremento no ganho de massa, o que se atribui a formação de cloretos não voláteis, provenientes da carbocloração das impurezas dos óxidos tais como Ca, e Mn principalmente, que são as impurezas que potencialmente poderiam formar este tipo de cloretos, adicionalmente, dada a grandeza da constante de equilíbrio para estes óxidos (da ordem de 10^{16} e 10^{08} respectivamente) a ocorrência das reações de cloração destas impurezas é alta.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

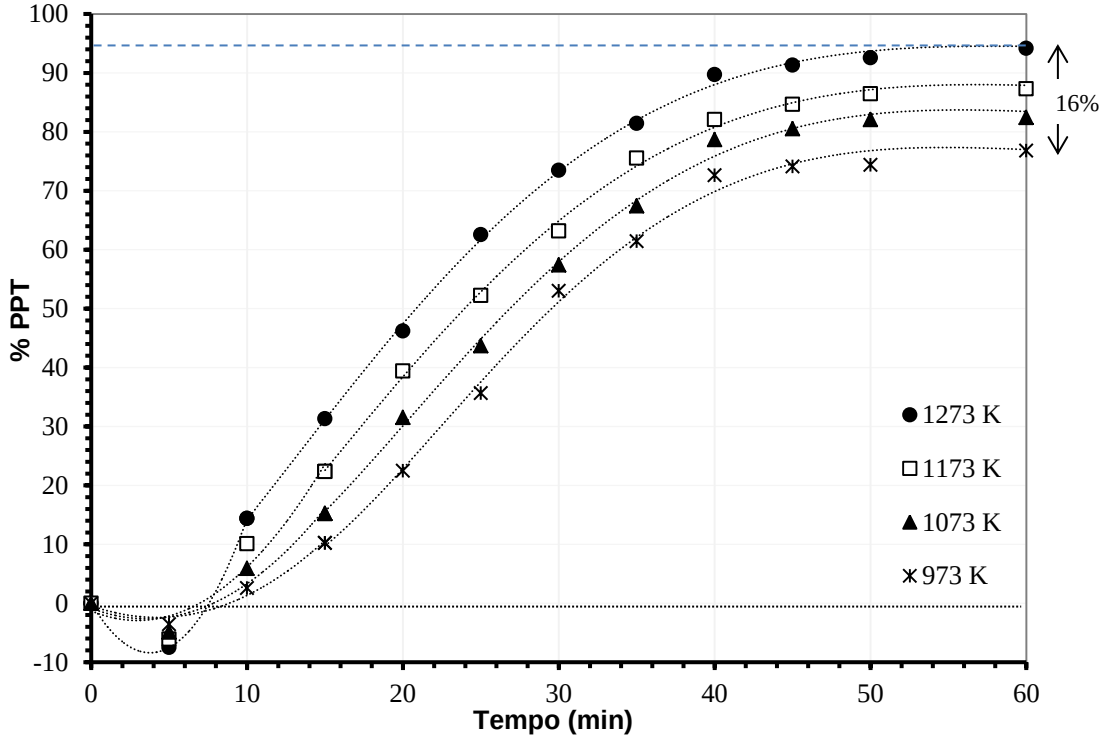


Figura 7.23. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo. Mistura do material como recebido com 19% de C (percentagem estequiométrico de C).

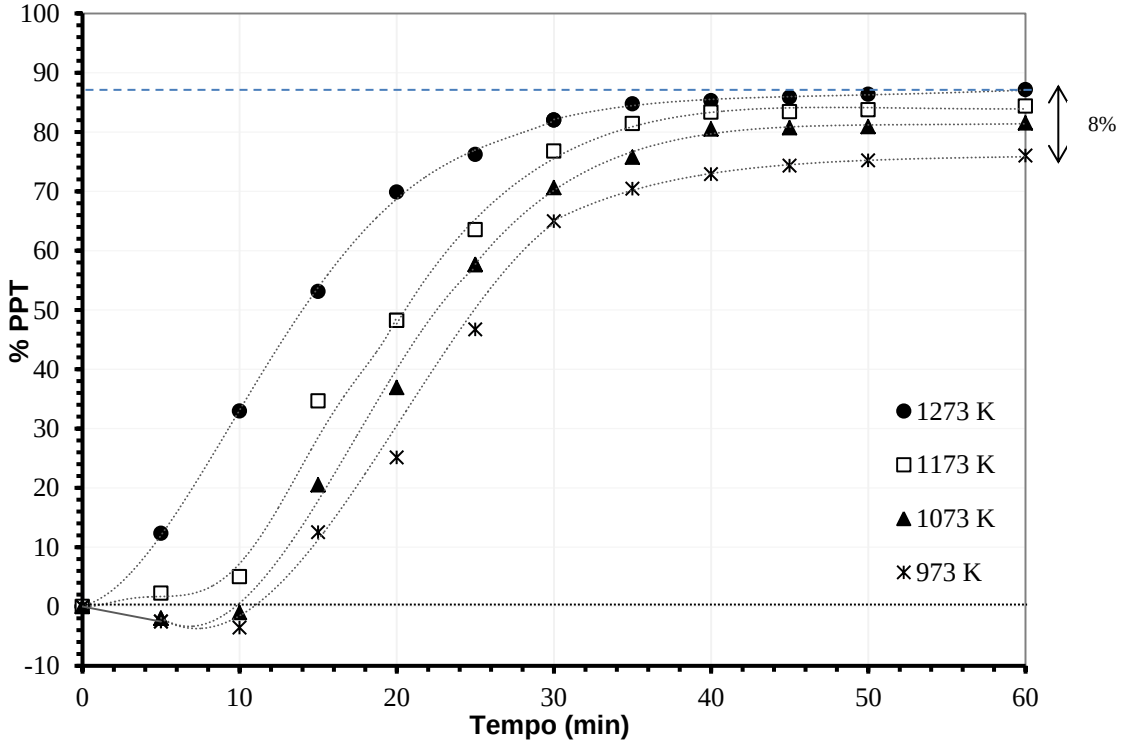


Figura 7.24. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo. Mistura do material como recebido com 25% de C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

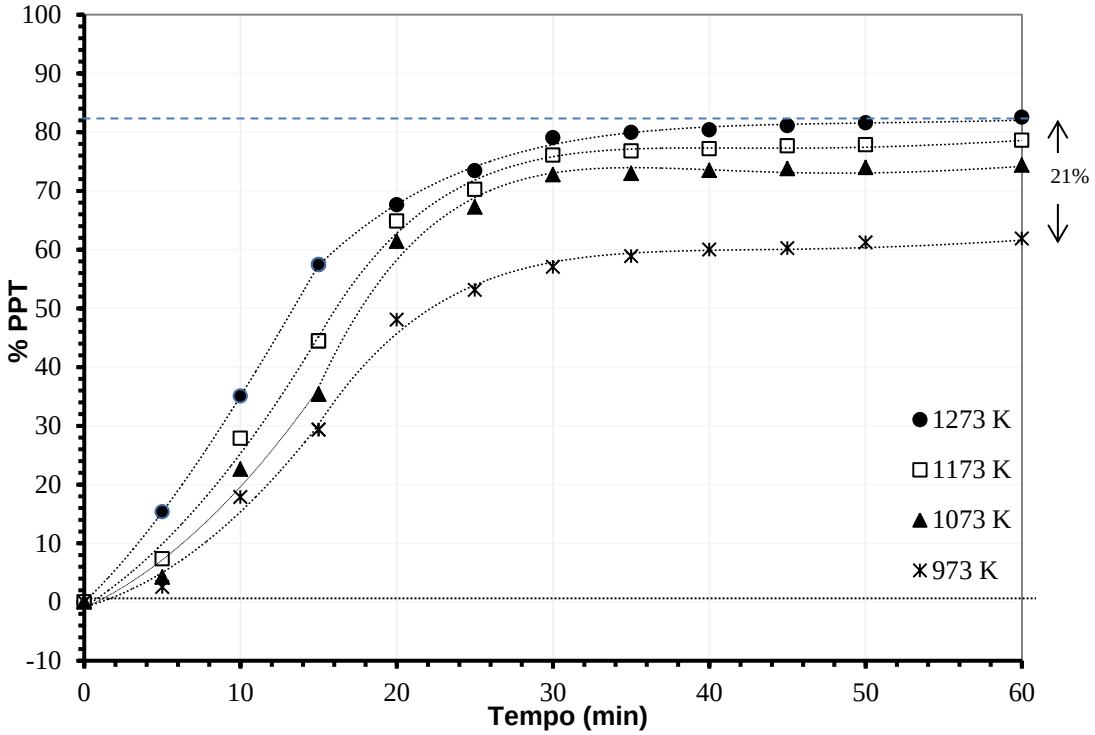


Figura 7.25. Percentagem de Perda de peso Total (%PPT) em função do tempo. Mistura do material como recebido com 30% de C.

Após de serem sometidas ao processo de carbocloração, todas as amostras foram lavadas, filtradas e calcinadas, seguidamente foi estabelecida a correlação entre a percentagem de perda de peso total (%PPT) e a percentagem de material que reagiu (%MR), como se apresenta na Figura 7.26. Observou-se que para um tempo determinado, quanto maior a percentagem de carbono na mistura, menores perda de peso total registrada e por sua vez, maior a percentagem de material que reagiu.

As expressões matemáticas que relacionam a percentagem de perda de peso total %PPT, e o material reagido %MR, para cada percentagem avaliada de agente redutor, são apresentadas na Tabela 7.12.

Tabela 7.12. Correlações entre %PPT e %MR para as diferentes percentagens de agente redutor.

30 %C	$\%\mathrm{MR} = 1{,}151\ [\%PPT] + 0{,}5345$	7.17
25 %C	$\%\mathrm{MR} = 1{,}0228\ [\%PPT] + 1{,}588$	7.18
19 %C	$\%\mathrm{MR} = 0{,}8613\ [\%PPT] + 3{,}3901$	7.19

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

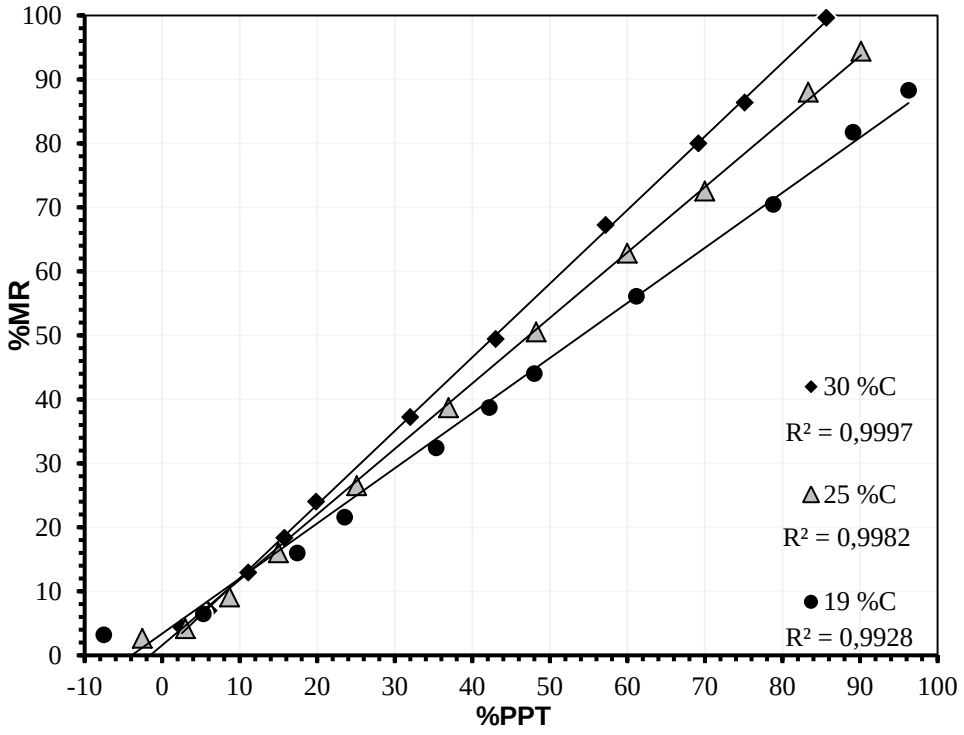


Figura 7.26. Correlação entre a percentagem de perda de peso total %PPT e a percentagem de material que reagiu %MR para o processo de carbocloração.

Derivado das correlações apresentadas na Figura 7.26, foi estabelecida outra correlação entre a percentagem do material que reagiu %MR e a percentagem dos minerais de interesse ferro e titânio que reagiram. Dado que para o caso da carbocloração se apresenta a volatilização dos cloretos de ferro e titânio formados, é possível quantificar por diferencia as percentagens tanto do ferro reagido na ilmenita, como do ferro reagido da hematita. Sendo assim, foram estabelecidas correlações entre a percentagem de FeO ($\%FeO_{_R}$) e Fe_2O_3 ($Fe_2O_{3_R}$) e ferro total ($\%Fe_{_TR}$) que reagiram e percentagem de material reagido %MR separadamente. Analogamente foi estabelecida a correlação para o TiO_2 que reagiu ($\%TiO_{2_R}$) e a percentagem de material de reagido %MR. Como se observa na Figuras 7.27 à 7.30. As equações 7.20 e 7.23 exibem a representação matemática destas correlações.

$$\%\mathrm{FeO}_{_R} = 1{,}1401\,[\%MR] - 0{,}9096 \qquad 7.20$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

$$\%Fe_2O_{3_R} = 1{,}0271\ \ [\%MR] + 0{,}104 \qquad 7.21$$

$$\%Fe_{_TR} = 1{,}0351\ \ [\%MR] + 3{,}9245 \qquad 7.22$$

$$\%TiO_{2_R} = 1{,}1261\ [\%MR] + 0{,}4287 \qquad 7.23$$

Como se observa nas Figuras 7.27 à 7.30, conseguiu-se estabelecer uma correlação linear entre a percentagem de material que reagiu %MR e as percentagens de FeO, Fe_2O_3, $Fe_{_T}$ e TiO_2 que reagiram, de modo separado. As correlações determinadas são independentes da percentagem de agente redutor e a temperatura de trabalho.

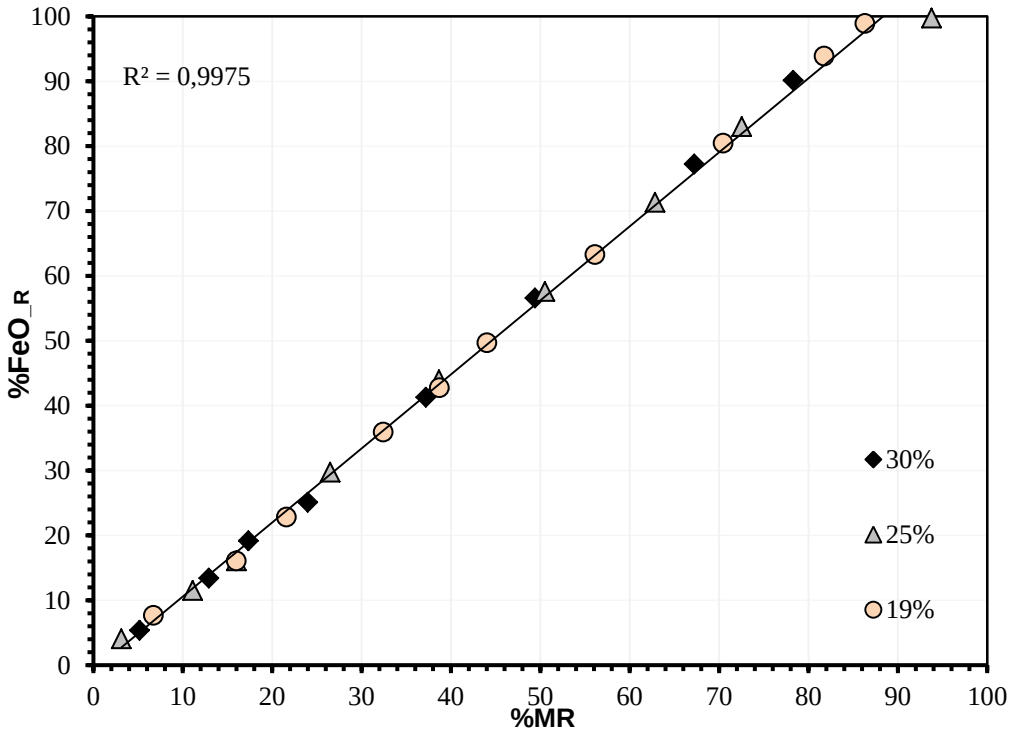


Figura 7.27. Correlação entre o a percentagem de material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de FeO que reagiu (%$FeO_{_R}$).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

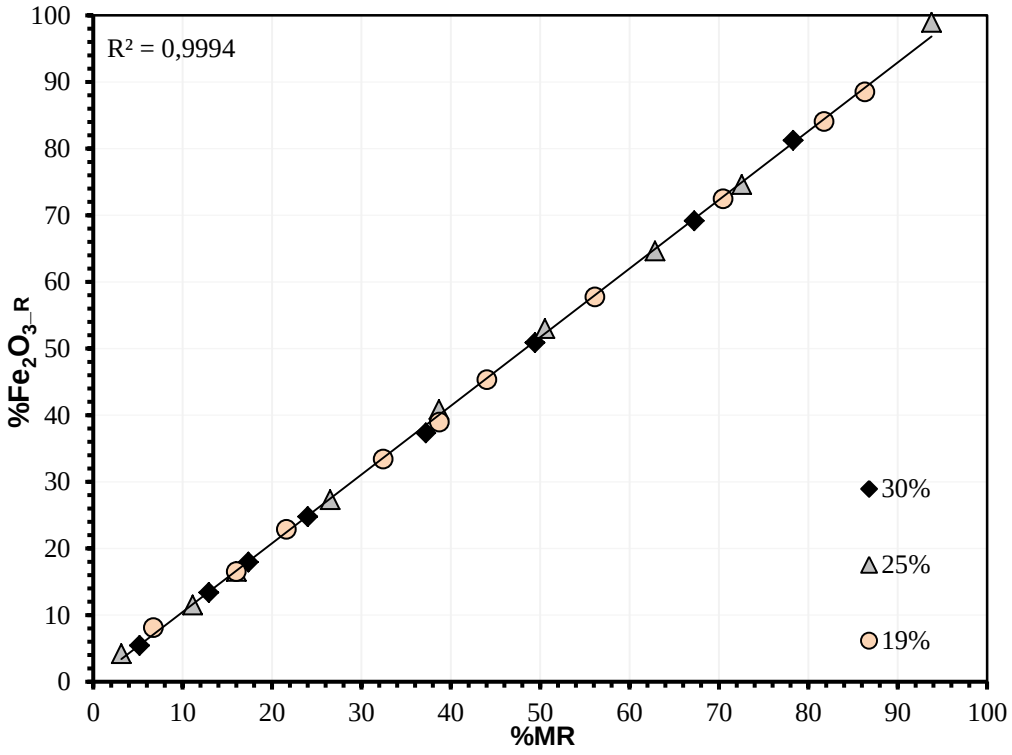


Figura 7.28. Correlação entre o a percentagem de material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de Fe_2O_3 que reagiu (%Fe2O$_{3_R}$).

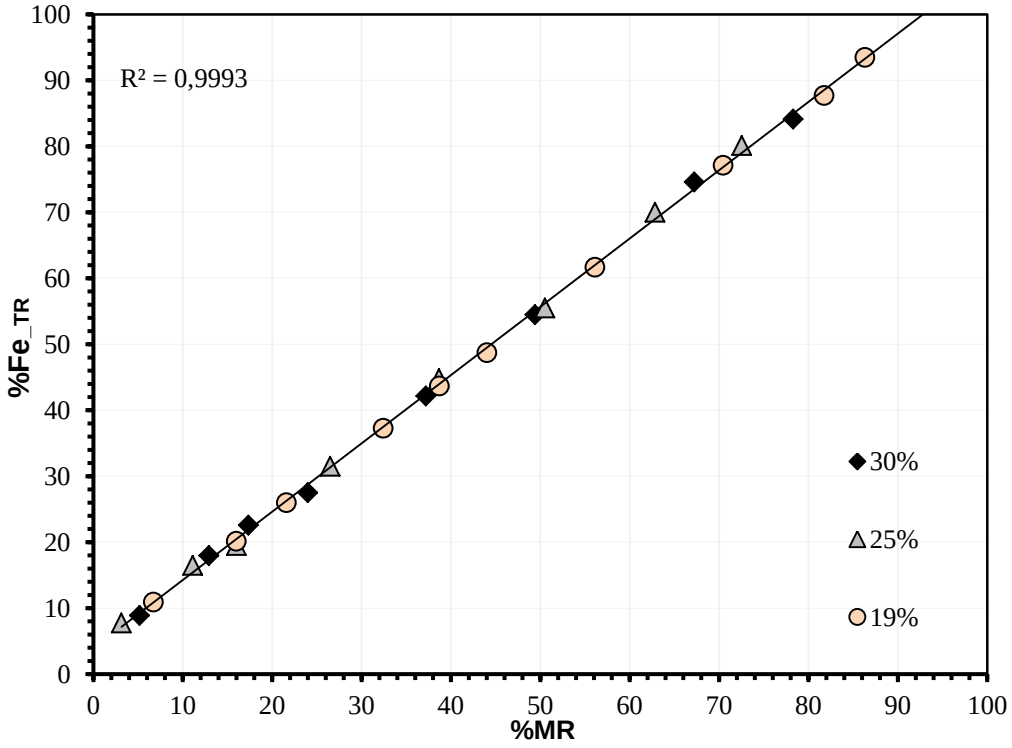


Figura 7.29. Correlação entre o a percentagem de material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de ferro total que reagiu (%Fe$_{_TR}$).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

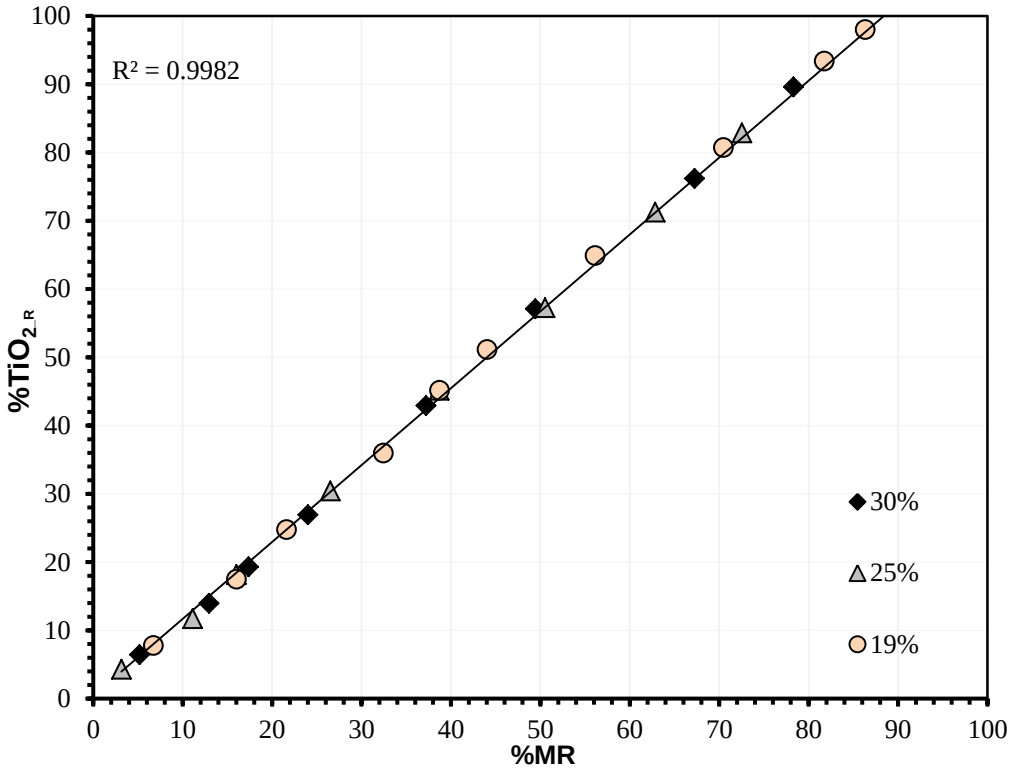


Figura 7.30. Correlação entre o a percentagem material como recebido que reagiu (%MR) e a percentagem de TiO_2 que reagiu ($\%TiO_{2_R}$)

As correlações que apresentam as Figuras 7.27 à 7.30, junto às equações 7.20 à 7.23, serão usadas como base para a análise e determinação de percentagens de materiais de interesse reagidos (óxidos de ferro titânio). A seguir, nas Figuras 7.31 à 7.33 apresenta-se graficamente a comparação percentual dos óxidos de ferro ($FeO_{_R}$ e $Fe_2O_{3_R}$), ferro total ($Fe_{_TR}$) e dióxido de titânio (TiO_{2_R}) que reagiram nas diferentes condições de agente redutor aferidas . Esta comparação é feita uma temperatura de 1273 K sendo esta o máximo valor da faixa de temperaturas avaliada, já que como esperado [73, 74], em todos os sistemas estudados nesta condição de temperatura foram atingidas os maiores graus de conversão do sistema reacional.

Pode-se observar a partir destas Figuras, que a carbocloração do FeO e do TiO_2 (óxidos constituintes da ilmenita), são em termos percentuais muito próximas para todos os sistemas reacionais objeto de estudo, e na medida que a percentagem de agente redutor aumenta nas misturas, sua conversão total é atingida em tempos menores, (35 e 28 minutos para misturas de 25% e 30%

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

respectivamente) podendo-se perceber que para altas temperaturas o aumento de agente redutor favorece a cinética da reação no sentido dos produtos. O comportamento do Fe_2O_3 apresenta a mesma tendência.

Todas as experiências foram acompanhadas até os 120 minutos de reação, mas o comportamento das reações é apresentado graficamente só até os 50 minutos, tempo em que é possível fazer uma analise comparativa das percentagens que reagiram no processo de carbocloração, tempos superiores atingiram conversão completa. A maior estabilidade do óxido Fe_2O_3 (com constante de equilíbrio da ordem de 10^{25} para 1273 K) foi evidenciado nas menores conversões deste frente às reportadas do FeO contido na ilmenita, em todos os casos o FeO teve maiores graus de conversão, lembre-se que a ilmenita é constituída pelos óxidos de ferro e titânio ($FeOTiO_2$) e para uma temperatura de 1273 K registra constantes de equilíbrio da ordem de 10^{28} [59].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

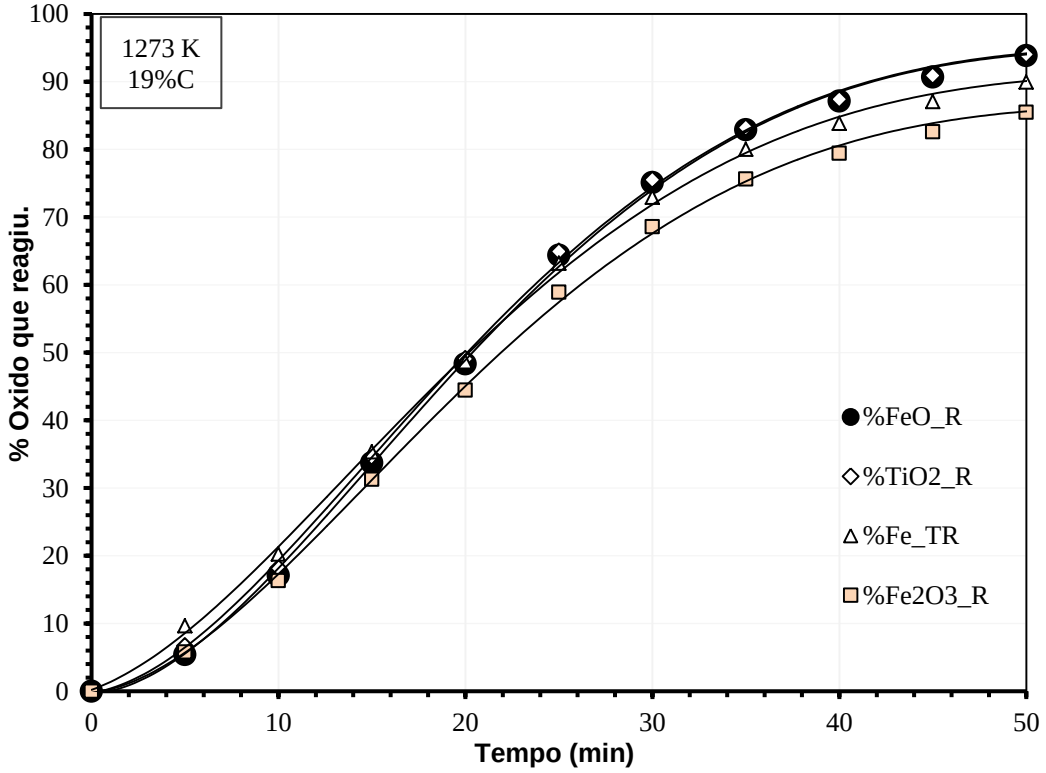


Figura 7.31. Comparação percentual dos óxidos que reagiram na carbocloração do material como recebido. Mistura de concentrado com 19%C

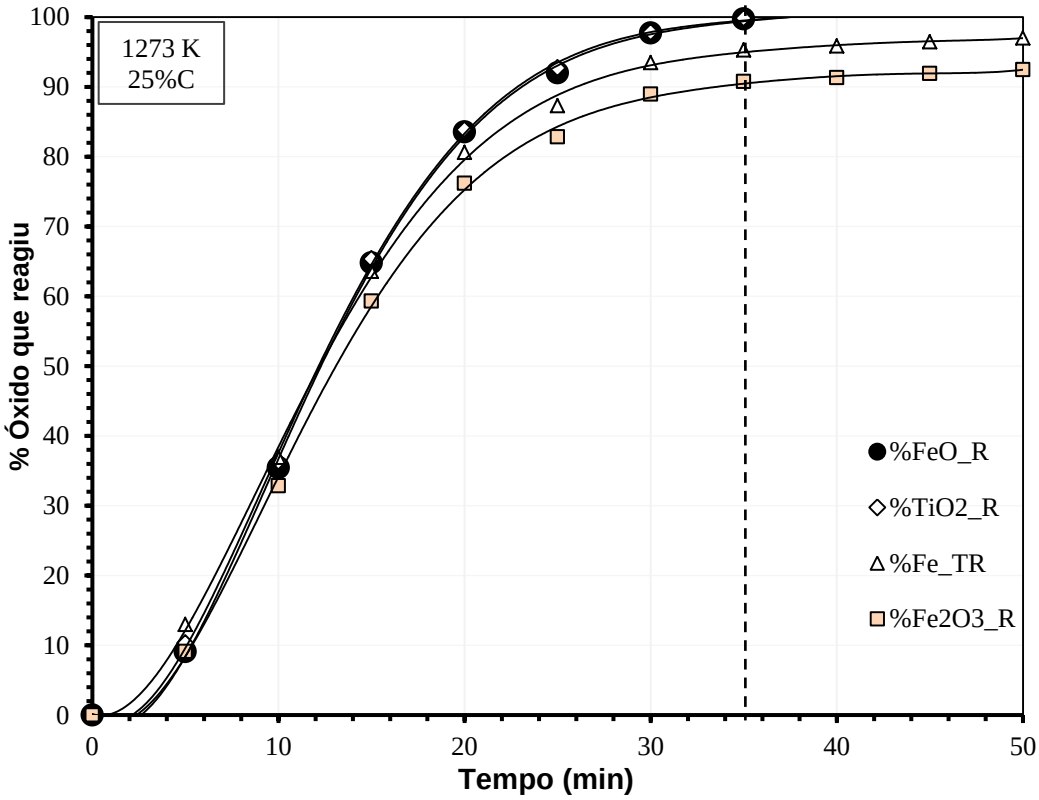


Figura 7.32. Comparação percentual dos óxidos que na carbocloração do material como recebido. Mistura de concentrado com 25%C

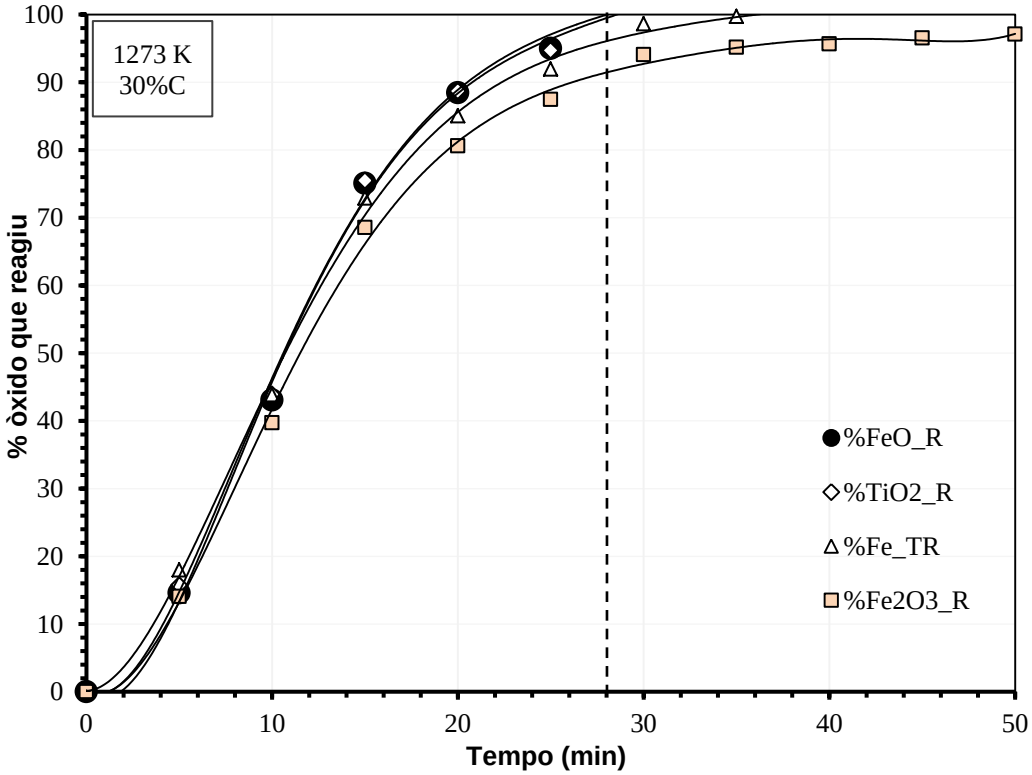


Figura 7.33. Comparação percentual dos óxidos que na carbocloração do material como recebido. Mistura de concentrado com 30%C

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Quando comparados os resultados para o ferro total que reagiu $Fe_{_TR}$, da cloração direta (Figura 7.11) e na carbocloração (Figuras 7.31 à 7.33), pode se apreciar que para altas temperaturas (1273 K) a conversão completa do ferro total é influenciada pela presença do agente redutor nas misturas sendo que para um tempo arbitrário de referencia de 50 minutos de reação atinge-se conversões entorno dos 49%, 89%, 97% e conversão completa para 0%, 19%, 25% e 30% de carbono como agente redutor respectivamente.

Para análises subsequentes da carbocloração do material como recebido escolheu-se o ferro total, como elemento representativo do sistema reacional, dado que é o elemento presente em maior percentagem no material como recebido e o comportamento dos principais óxidos constituintes segue o mesmo padrão de comportamento frente à carbocloração.

7.2.3.3. Efeito da Percentagem de agente redutor

Para as subsequentes análises e gráficas se apresenta os resultados de uma abordagem combinada dos efeitos da e temperatura e da percentagem do agente redutor nas misturas. Avalia-se sua influencia na carbocloração do ferro total que reagiu $Fe_{_TR,}$ elemento escolhido para representar o sistema reacional objeto de estudo. (Figuras 7.34 à 7.37)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

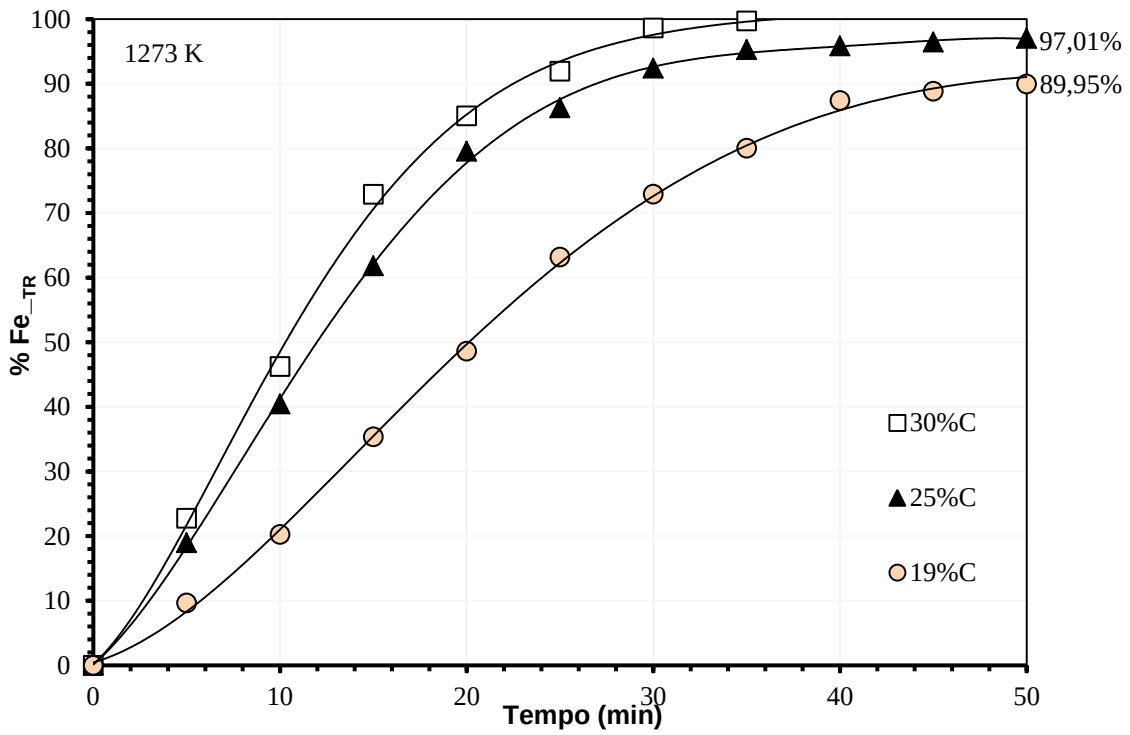


Figura 7.34. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$. T = 1273 K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

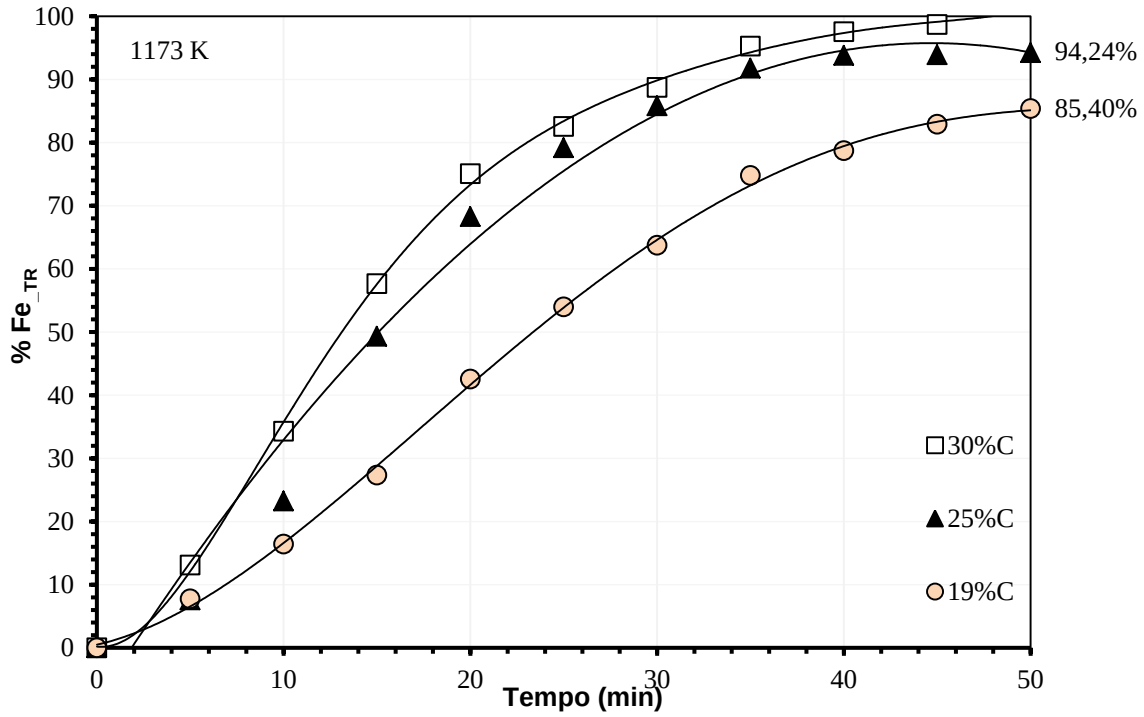


Figura 7.35. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$. T = 1173 K

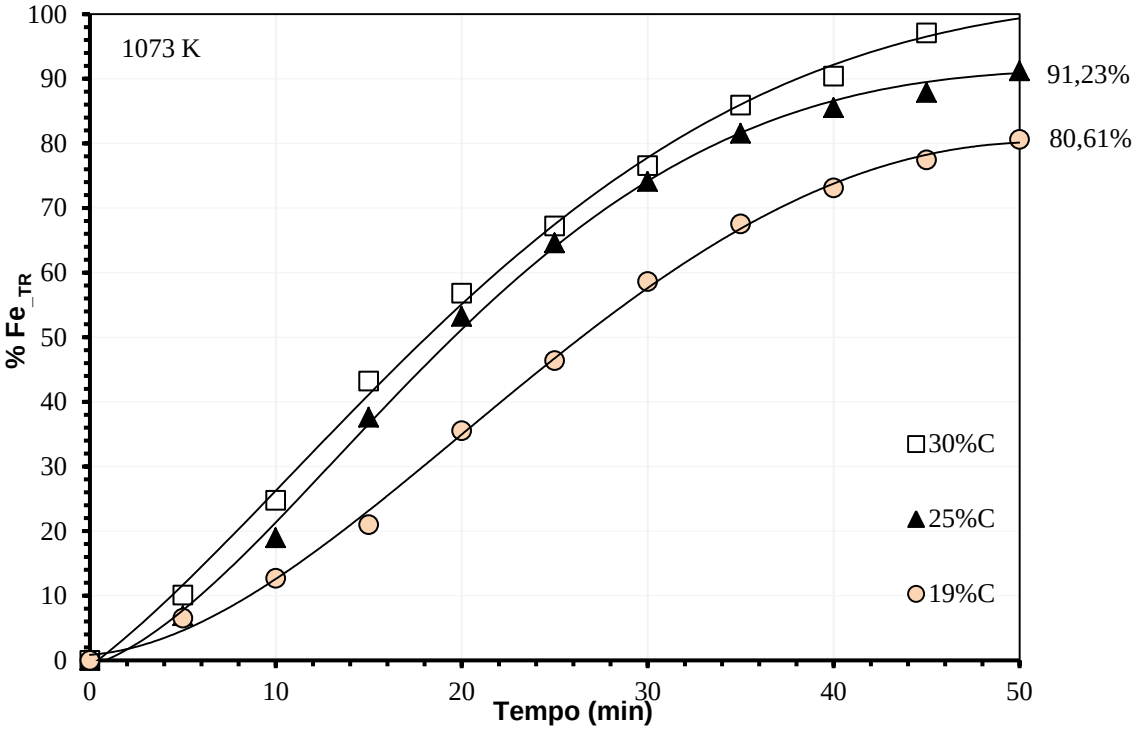


Figura 7.36. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do $FeO_{_R}$. T = 1073 K

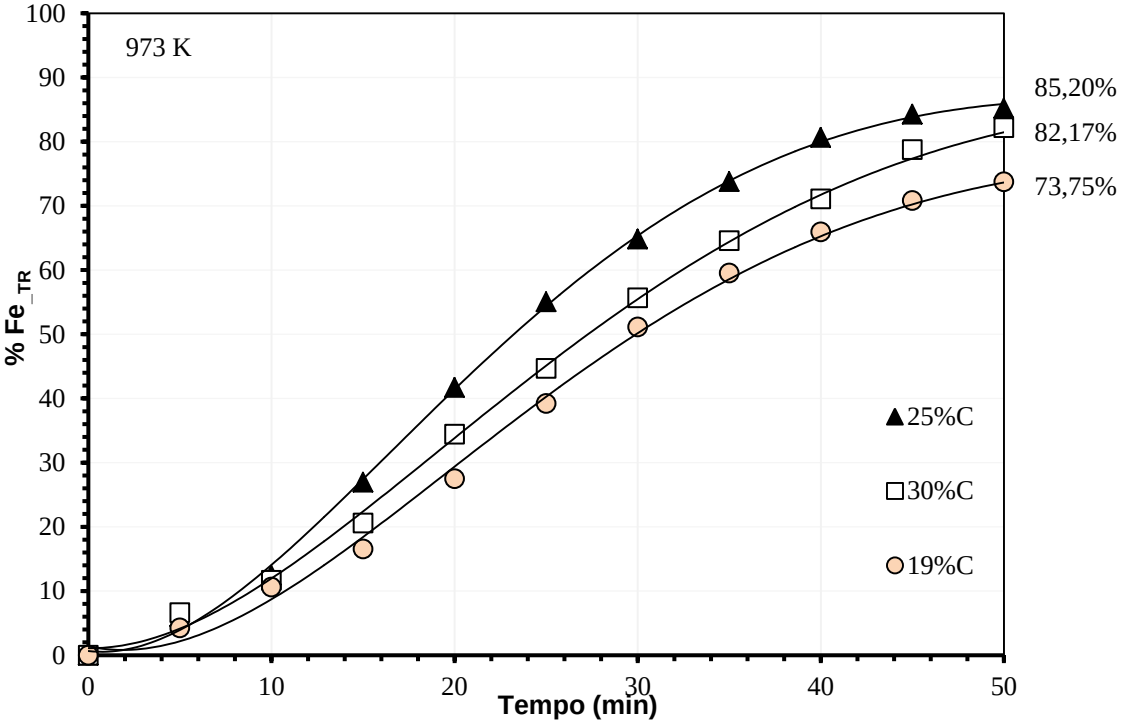


Figura 7.37. Efeito da percentagem de agente redutor no avance da reação de carbocloração do $FeO_{_R}$. T = 973 K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Pode-se reparar que em altas temperaturas, (Figuras 7.34 à 7.36) sempre se apresentaram acréscimos no avanço da reação ($Fe_{_TR}$ que reagiu) de maneira progressiva e direta na medida em que a percentagem de agente redutor aumenta. Porém, para baixas temperaturas (Figura 7.37) o comportamento do sistema reacional muda, assim o aumento da percentagem de agente redutor apresentam um comportamento atípico acima de 25%. Os maiores valores de $\%Fe_{_TR}$ se registraram para misturas com 25%C, evidenciando que em baixas temperaturas (973 K) existe um possível valor limite na percentagem de agente redutor que promove o avanço da reação no sentido dos produtos. A área superficial das misturas aumenta quando o conteúdo de carbono aumenta, mas o contato efetivo entre partículas ilmenita-carbono para o sistema em estudo atinge seu valor ótimo em 25%C.

Numa mistura ideal o contato entre as partículas de material como recebido e o carbono seguiriam o exposto no desenho esquemático da Figura 7.22, mas no caso em estudo fatores como a diferencia de densidade entre o material como recebido (4,82 g/cm^3) e o carbono (2,01 g/cm^3) contribuem com que arranjo real diste do caso ideal. Já para temperaturas altas, a energia cinética do sistema faz com que esta barreira física do excesso de carbono seja abatida, por tanto esse efeito não tem uma contribuição notória no avanço da reação.

Com o objetivo de observar com maior detalhe o exposto no parágrafo anterior, a Figura 7.38 apresenta um analise comparativo do que acontece na medida em que a temperatura aumenta nas misturas, para isto escolheu-se um tempo fixo de reação de 20 minutos, tempo onde ainda não é atingida a conversão completa para os sistemas reacionais estudados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

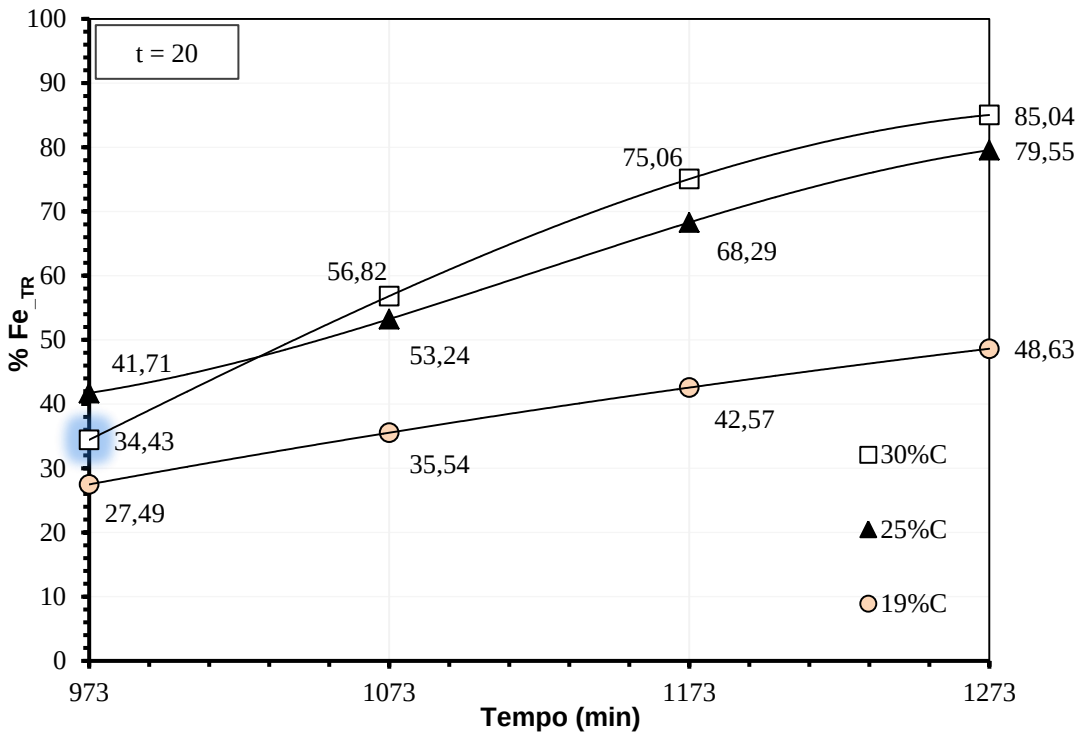


Figura 7.38. Efeito conjunto da temperatura e a percentagem de agente redutor no avanço da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$. t = 20 minutos.

Uma vez coletados os dados da influência da temperatura e percentagem de agente redutor no tempo de reação, realizou-se o estudo cinético do processo da carbocloração do material como recebido baseados nos dados do ferro total que reagiu $Fe_{_TR}$, como se apresenta nas Figuras 7.39a à 7.41b .

As análises dos dados experimentais revelaram que o processo da carbocloração do material como recebido nas distintas combinações estudadas de temperatura e agente redutor, apresentaram um ajuste mais próximo ao modelo de núcleo minguante. Os valores de energia de ativação aparente encontrados sugerem que o sistema reacional possui tendência ao controle misto-químico. Neste caso, a análise do comportamento fenológico do sistema é idêntico ao discutido para a cloração direta, assumindo que para cada instante de tempo dado, o comportamento pontual das partículas é análogo ao caso de partículas de tamanho constante, pelo que se apresenta um deslocamento da zona de reação na medida em que o tempo da reação avança. Assim, a representação matemática do modelo para a carbocloração do material como recebido rico em ilmenita é dada pela equação 7.3.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Observando a informação que oferecem os tempos de conversão completa das partículas (Ʈ), para cada caso pode se ver um comportamento congruente com o discutido e apresentado nas Figuras 7.34 à 7.37. Para temperaturas altas como esperado, na medida em que a percentagem de agente redutor aumenta, os tempos de conversão completa diminuem. Porém, para baixas temperaturas (973 K) o comportamento não segue o mesmo padrão, e os valores de Ʈ reportados foram 125, 92,5 e 100 minutos para as misturas com 19, 25 e 30%C respectivamente, desta maneira quantificando em termos de tempo de conversão completa (Ʈ) a influência do contato efetivo no avanço da reação, e evidenciando a existência de um limite de agente redutor que favorece a maior ocorrência da reação no sentido dos produtos.

Tal como exibido nas Figuras 7.39b, 7.40b e 7.41b, as energias de ativação aparente aumenta com o aumento da percentagem de agente redutor presente nas misturas, reportando 21,9 kJ/mol, 29,4 kJ/mol e 41 kJ/mol para as misturas com 19%, 25% e 30% de C respectivamente. Fato atribuído ao aumento da tortuosidade no caminho do cloro gasoso aos sítios de contato efetivo. Por tanto a área de contato efetiva entre as partículas de material como recebido e o carbono entra a ser mais uma variável que influencia no avanço da reação de cloração.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

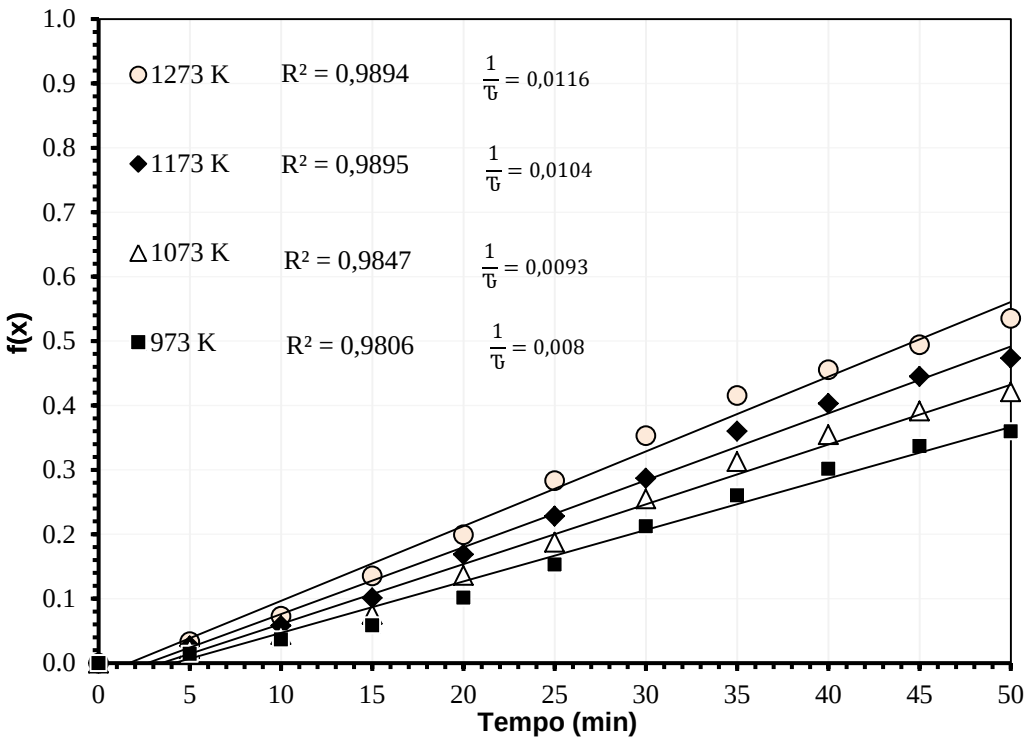


Figura 7.39a. Ajuste de dados ao modelo de núcleo minguante para o processo de Carbocloração. Mistura com 19% C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

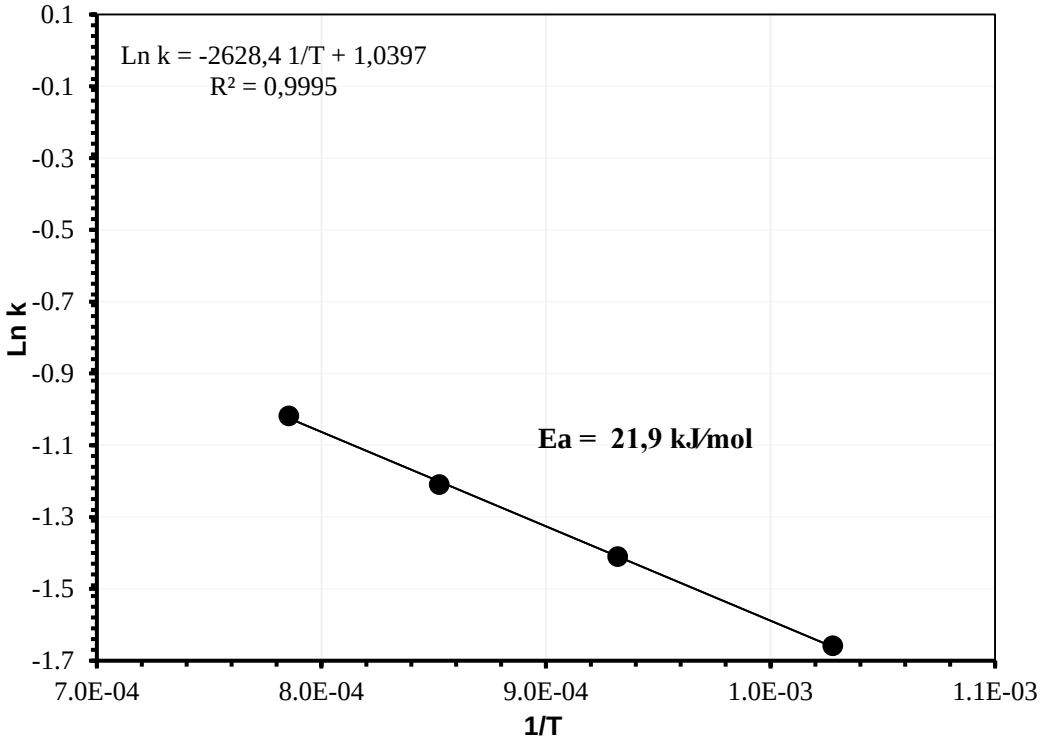


Figura 7.39b. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente para o processo de carbocloração com 19%C.

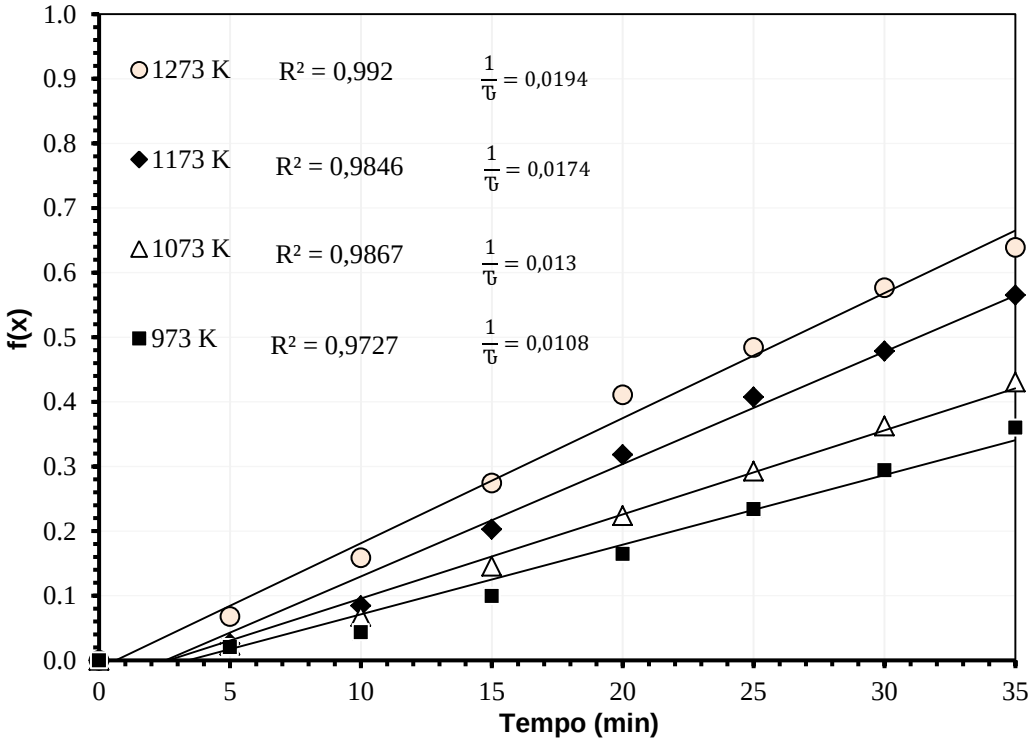


Figura 7.40a. Ajuste de dados ao modelo de núcleo minguante para o processo de Carbocloração. Mistura com 25% C.

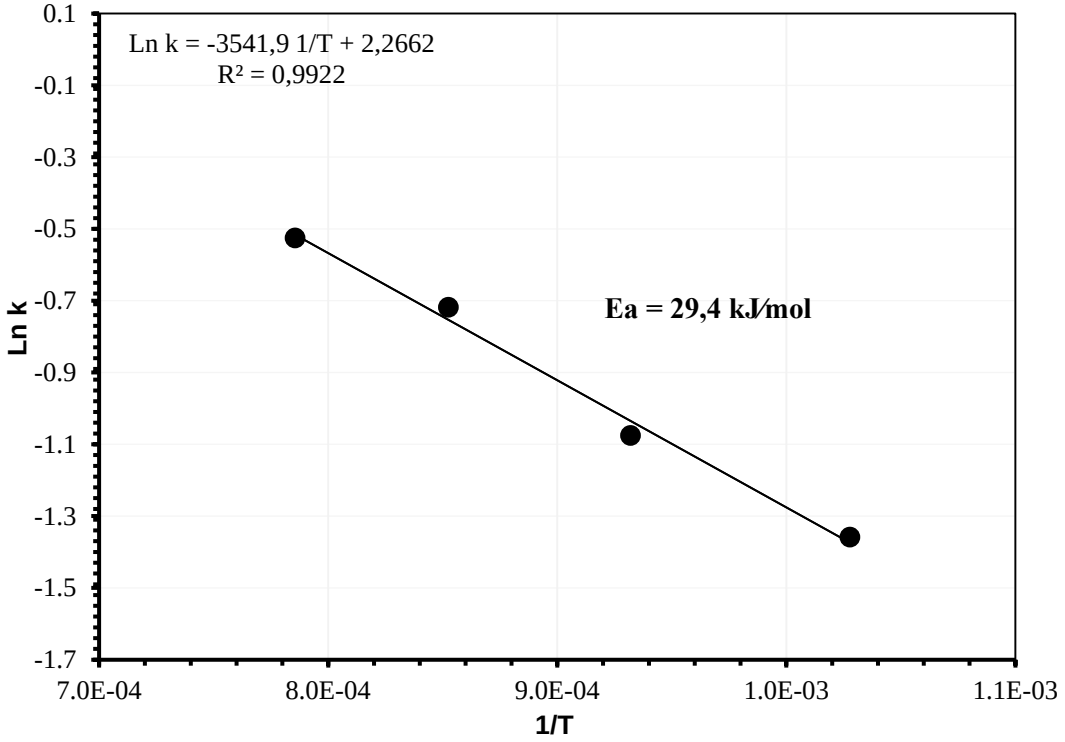


Figura 7.40b. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente para o processo de carbocloração com 25%C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

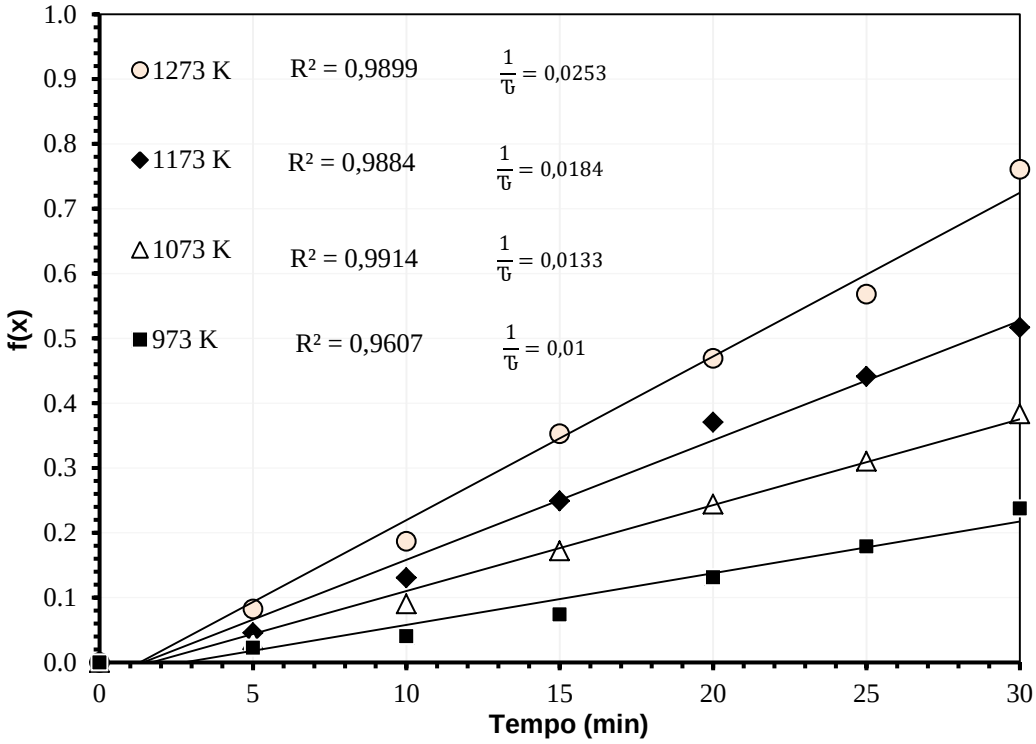


Figura 7.41a. Ajuste de dados ao modelo de núcleo minguante para o processo de Carbocloração. Mistura com 30 % C.

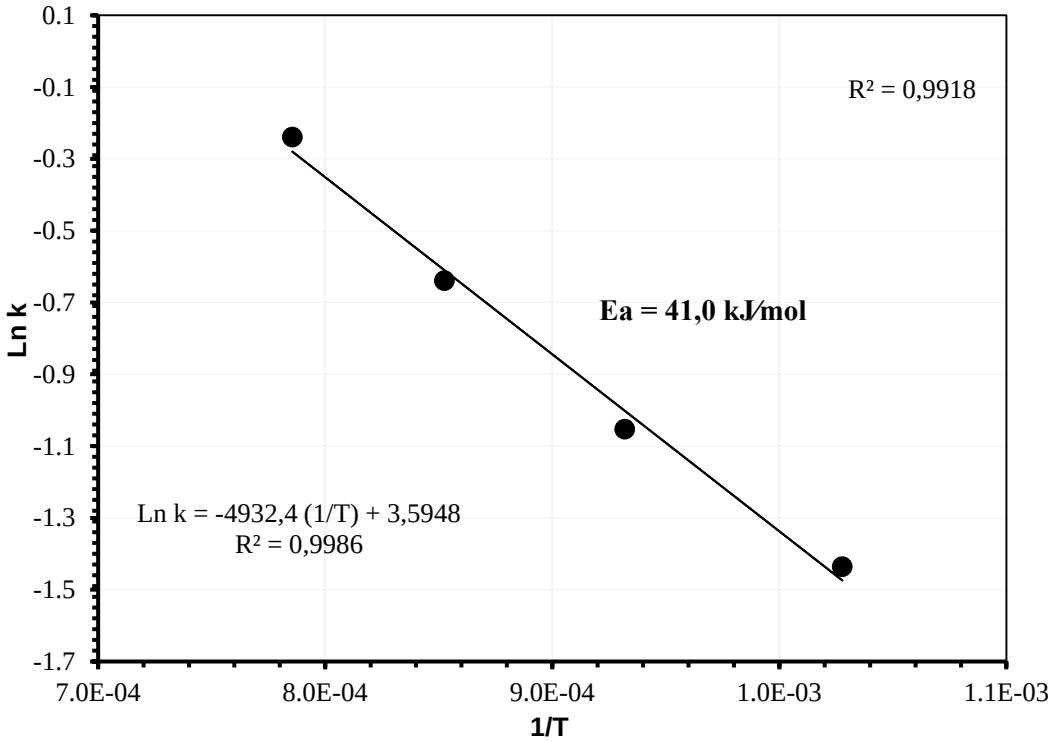


Figura 7.41b. Relação de Arrenhius para a determinação da energia de ativação aparente para o processo de carbocloração com 30%C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Uma vez estudado a influencia dos parâmetros operacionais (vazão de gás cloro, temperatura, e percentagem de agente redutor) no processo da carbocloração do material como recebido rico em ilmenita, quis-se realizar uma analise comparativa das quantidades de óxidos de ferro (FeO e Fe_2O_3) e dióxido de titânio (TiO_2) que reagiram para casa sistema avaliado, lembre-se que o ferro e o titânio são os principais constituintes do material estudado. (Figuras 7.42 à 7.45). Escolheu-se um tempo arbitrário e de referencia (t = 20 min) onde possam ser comparadas as percentagens reagidas, antes da conversão total de alguma das espécies envolvidas.

Estes diagramas de barras permitem observar o comportamento que já se vem advertindo para altas temperaturas, onde os sistemas são bem comportados, alcançando conversões de até 88,4% de FeO, 88,7% de TiO_2 e 80,6% de Fe_2O_3 para as misturas com 30% de carbono. Já em temperaturas baixas as maiores percentagens de óxidos que reagiram foram registradas para as misturas com 25% de carbono, atingindo conversões de até 40,7% de FeO, 41,5% de TiO_2 e 37,6% de Fe_2O_3.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

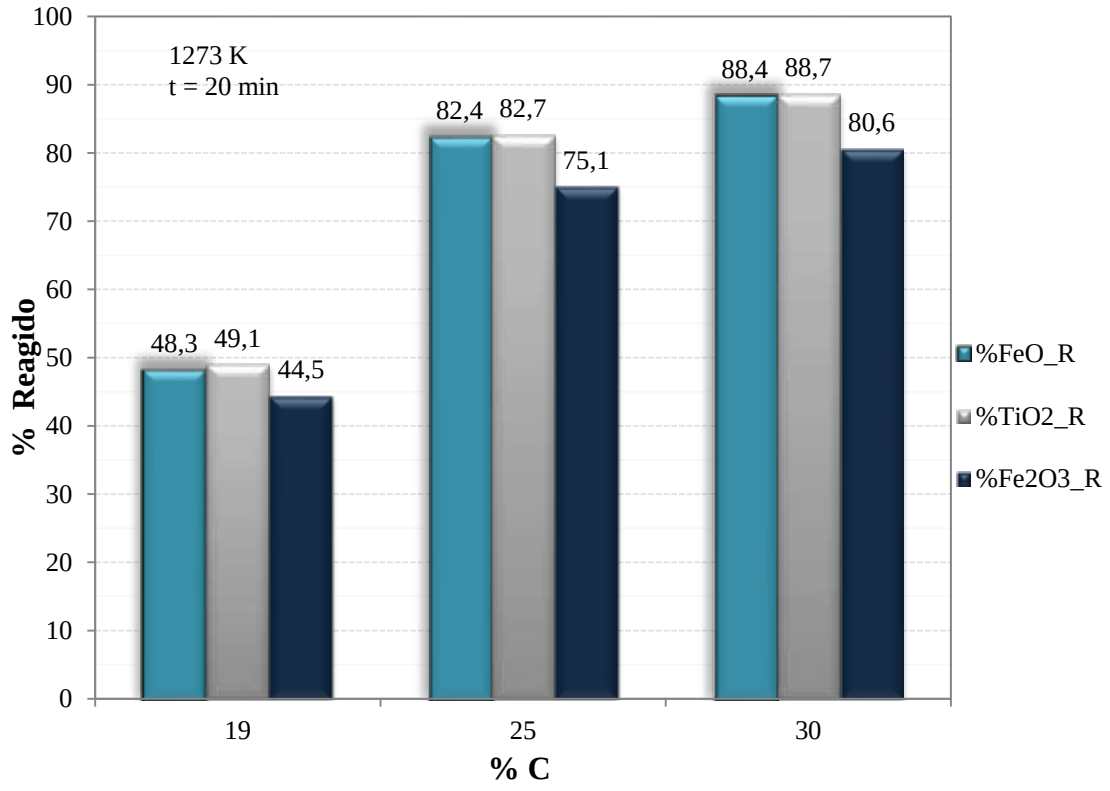


Figura 7.42. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 1273 K.

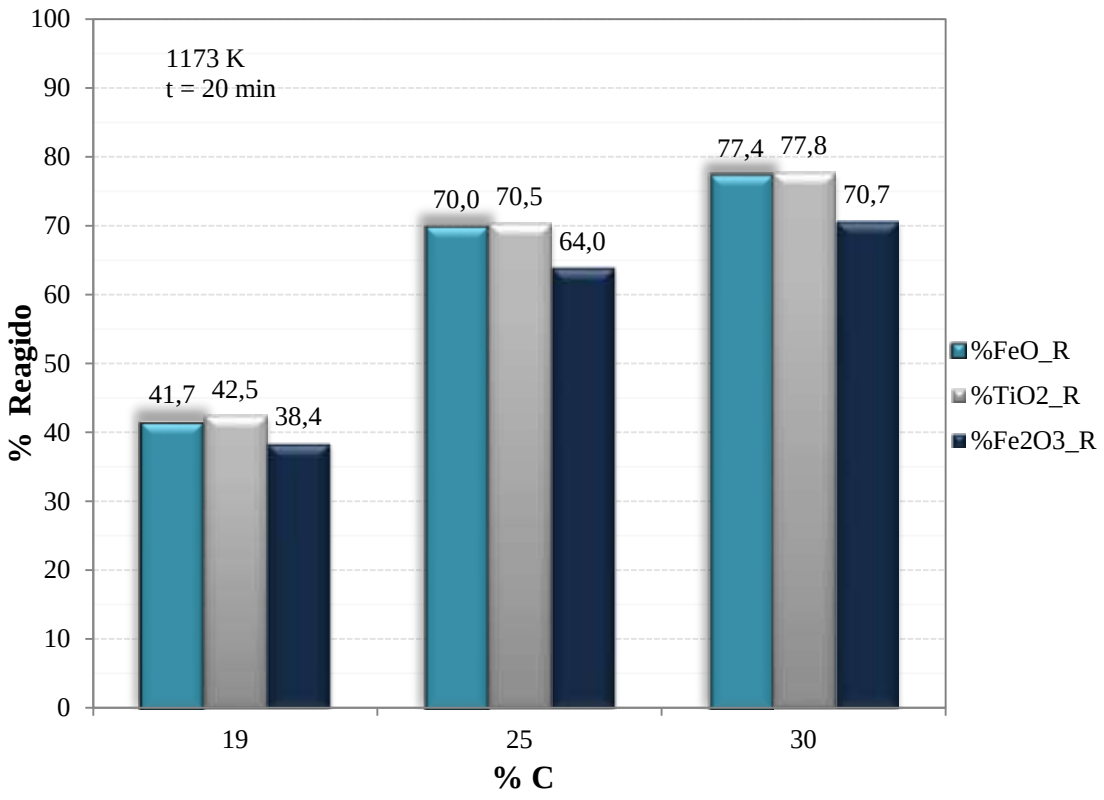


Figura 7.43. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 1173 K.

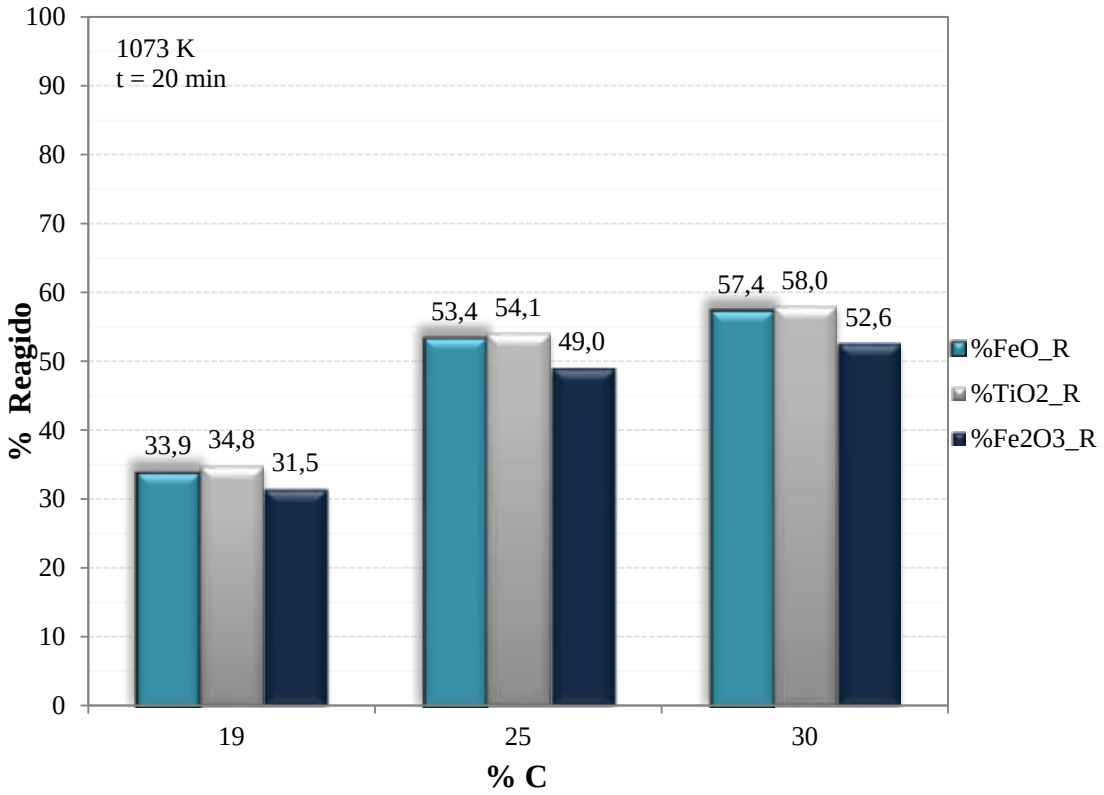


Figura 7.44. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 1073 K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

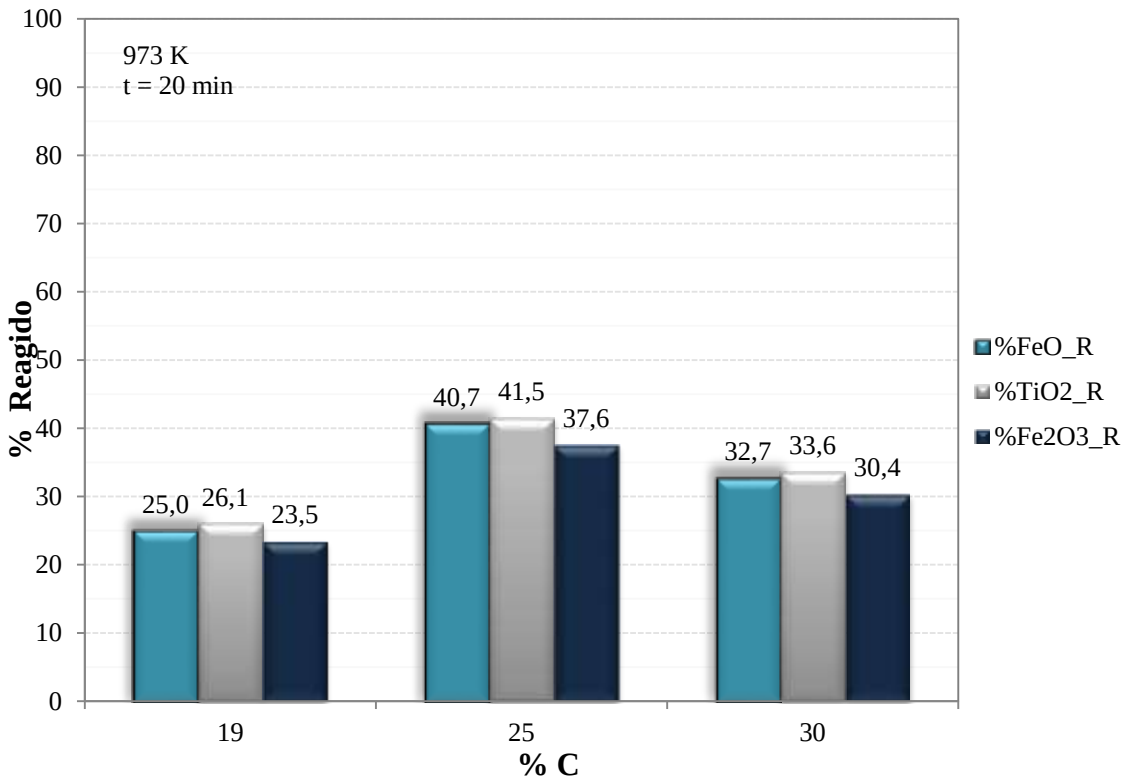


Figura 7.45. Influência da percentagem de agente redutor na carbocloração de FeO, Fe_2O_3 e TiO_2. t = 20 min, T= 973 K.

.

Como complemento às analises percentuais apresentadas nas Figuras 7.42 à 7.45, a seguir se exibe a relação em gramas para cada óxido que reagiu no mesmo tempo de referência de 20 minutos. (Figuras 7.46 à 7.47). Repare-se que aumentos percentuais, não sempre representam aumentos nas gramas que reagiram, isso é plausível para temperaturas entre 1273 a 1073 K, onde se aprecia uma relação direta entre o aumento da percentagem de agente redutor e o aumento em termos percentuais de FeO, Fe_2O_3 e TiO2 que reagiram. Por outra parte, em termos de massa (gramas) de óxido que reagiu, se apresentam aumentos entre 19 e 25%C. Já para o passo de 25 a 30%C não apresenta acréscimos significativos nas quantidades que reagiram. Para temperatura baixa (973 K), a relação entre percentagem e massa que reagiram guarda o mesma tendência de aumentos até 25%C, logo após disso apresenta-se diminuição das percentagens e as quantidades em gramas que reagiram, como se observa na Figura 7.47.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

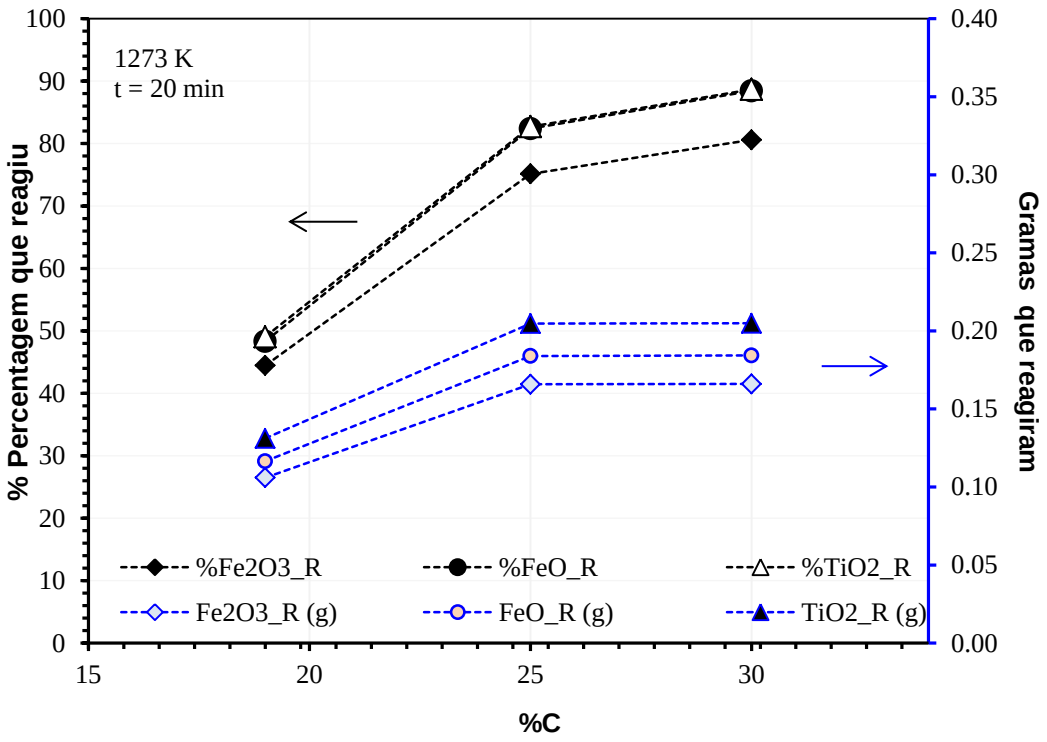


Figura 7.46. Avanço da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram, como função da %C. t = 20 min, T= 1173 K

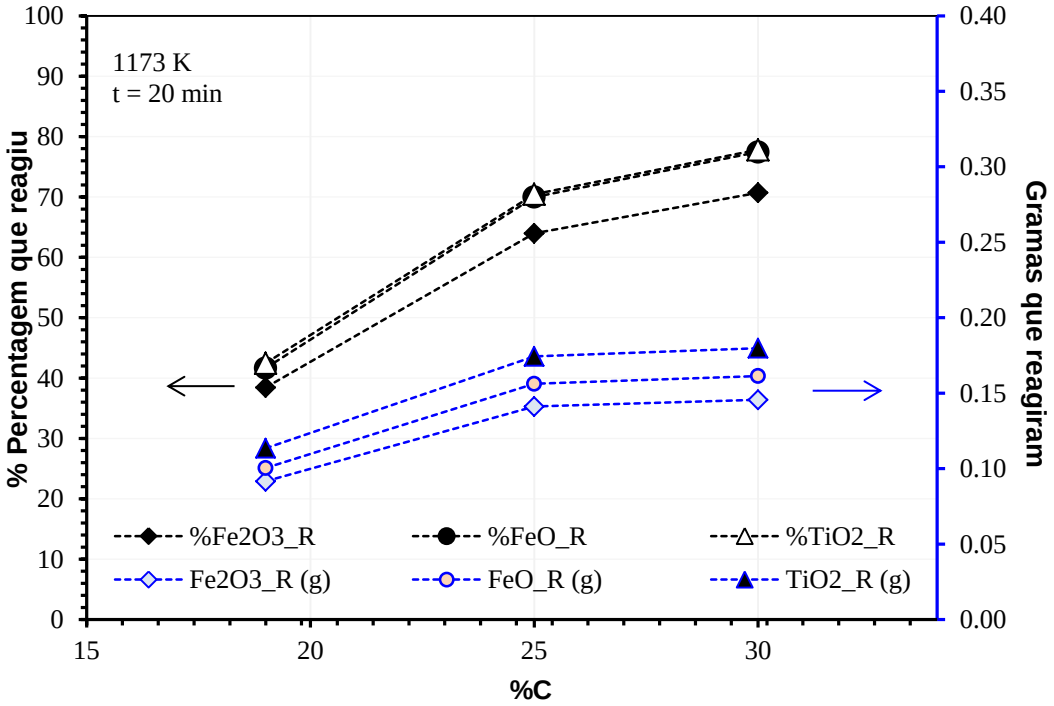


Figura 7.47. Avanço da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram, como função da %C. t = 20 min, T= 1173 K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

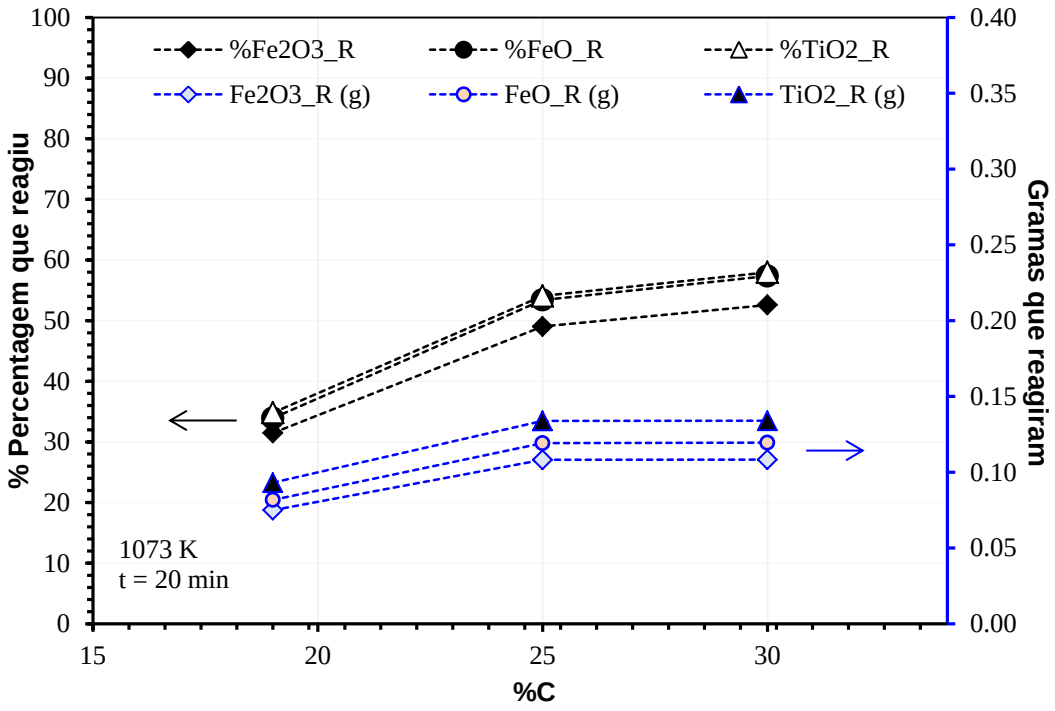


Figura 7.48. Avance da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram, como função da %C. t = 20 min, T= 1073 K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

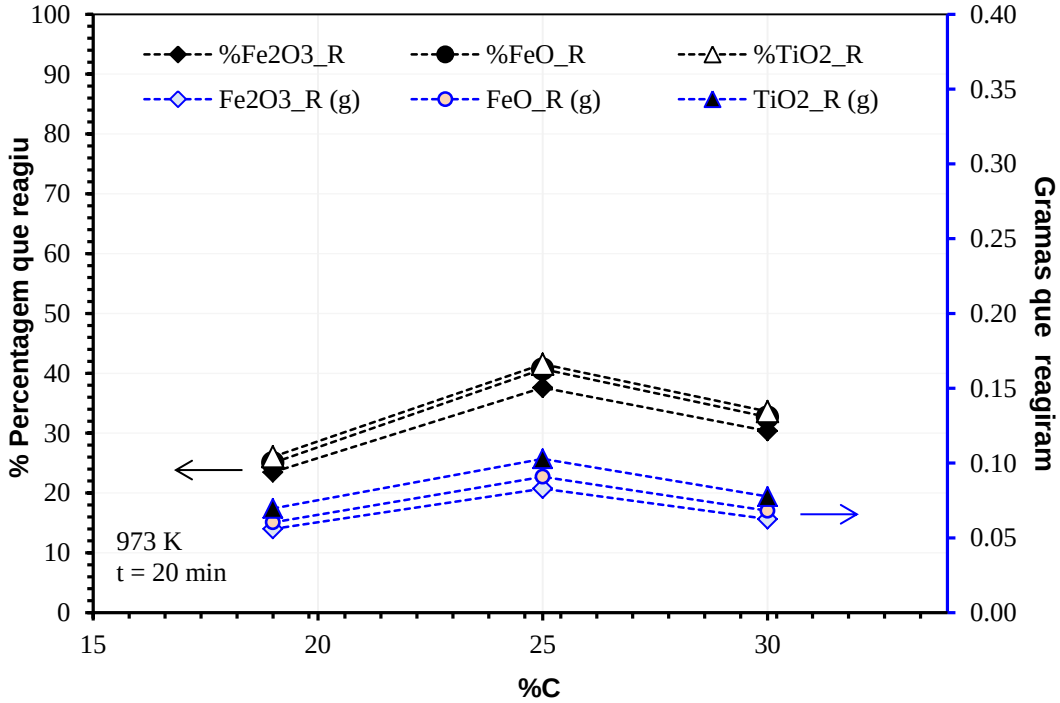


Figura 7.49. Avance da reação de cloração expressado em percentagem e gramas dos principais óxidos que reagiram como função da %C. t = 20 min, T= 973 K.

7.2.3.4. Efeito da área de contato efetiva entre partículas

É bem sabido que o aumento da área exposta influencia a velocidade da ocorrência das reações, sendo assim quis-se quantificar a área disponível em cada mistura estudada. A partir dos dados de analise de tamanho de partícula junto as analises de MEV é possível estabelecer o diâmetro meio das partículas do material como recebido (190 µm) e do carbono (43 µm), e assim apreciar a relação entre a área estimada de partícula e o volume total de cada amostra (cm^2/cm^3), como se exibe na Figura 7.50.

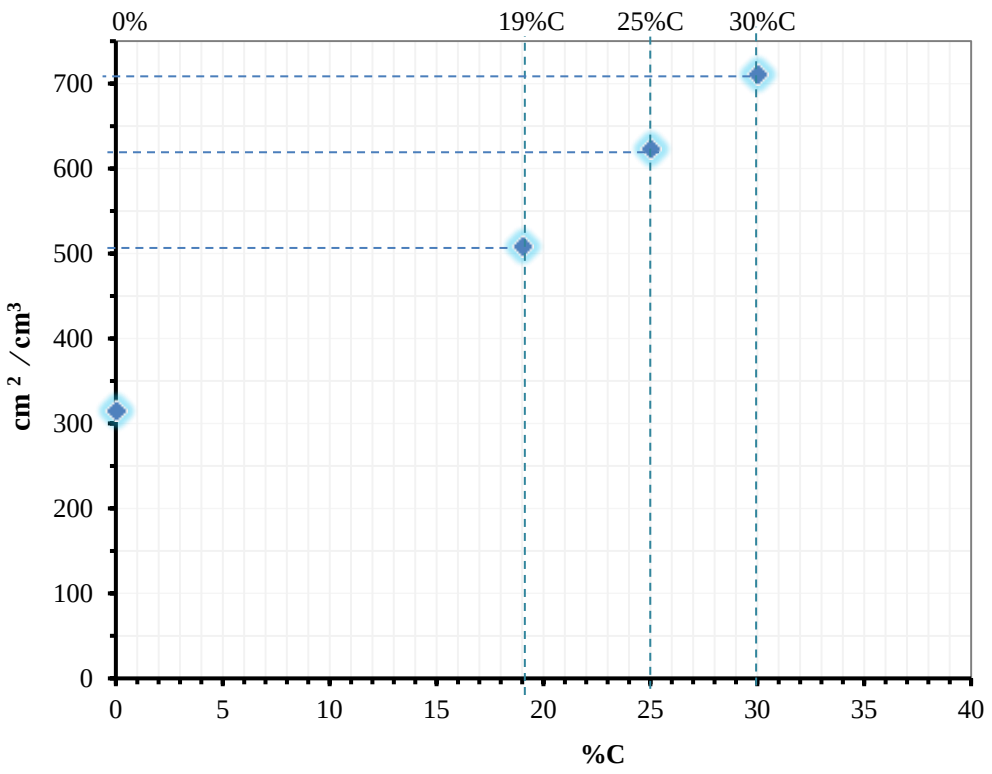


Figura 7.50. Correlação entre a área de partícula e o volume de amostra (cm^2/cm^3) para as diferentes percentagens estudadas de agente redutor.

Na medida em que a percentagem de carbono aumenta nas misturas, a densidade total diminui, já que o carbono possui uma menor densidade em comparação com a densidade do material como recebido, o que consequentemente faz com que o volume total das misturas aumente em relação direta à percentagem de agente redutor. A área total das misturas terá também um acréscimo quando a percentagem de agente redutor aumenta. Porém em baixas temperaturas uma

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

maior área exposta nas misturas não garantiu uma maior ocorrência da reação de carbocloração dos óxidos de interesse (ferro e titânio), apresentando-se uma redução em torno de 9% na percentagem de cada óxido que reagiu (Figura 7.49), neste caso, o avanço da reação diminuiu quando a percentagem de agente redutor aumentou de 25 para 30% de carbono.

Pode-se concluir que existe um estado limite entre a correlação das áreas de material como recebido e agente redutor que propiciam um melhor contato entre partículas das duas espécies o que consequentemente contribuirá ao avanço na reação no sentido dos produtos. Este limite terá maior influencia no sistema reacional quando a temperatura do processo é baixa, já que nestas condições a reação evolui mais lentamente e os efeitos difusionais cobram maior força na ocorrência da reação. Adicionalmente, lembrando que em baixas temperaturas registrasse um comportamento atípico para as misturas com 30% de agente redutor (Figuras 7.38, 7.45 e 7.49), pode-se dizer que tal tendência estaria também relacionada com o fato de que a maiores percentagens de carbono, maior serão as barreiras físicas que o reagente gasoso terá que vencer para atingir as áreas ativas das amostras.

Com o objetivo de apreciar a influência da área de contato efetiva na carbocloração dos óxidos FeO, Fe_2O_3 e TiO_2 nas misturas, as Figuras 7.51 à 7.53 o apresentam os resultados registrados da conversão nos sistemas em um tempo arbitrário de 20 minutos (tempo onde nenhum dos óxidos de interesse tem atingido conversão completa). Repare-se que para baixas temperaturas (973 K) a conversão de cada óxido atinge um máximo de conversão nas misturas com 25%C. Por outro lado, como esperado, altas temperaturas favorecem as condições para o rápido avanço da reação química, pelo que o acréscimo da percentagem de carbono nas misturas contribui ao aumento da força motriz do sistema e consequentemente ao aumento do avance da reação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

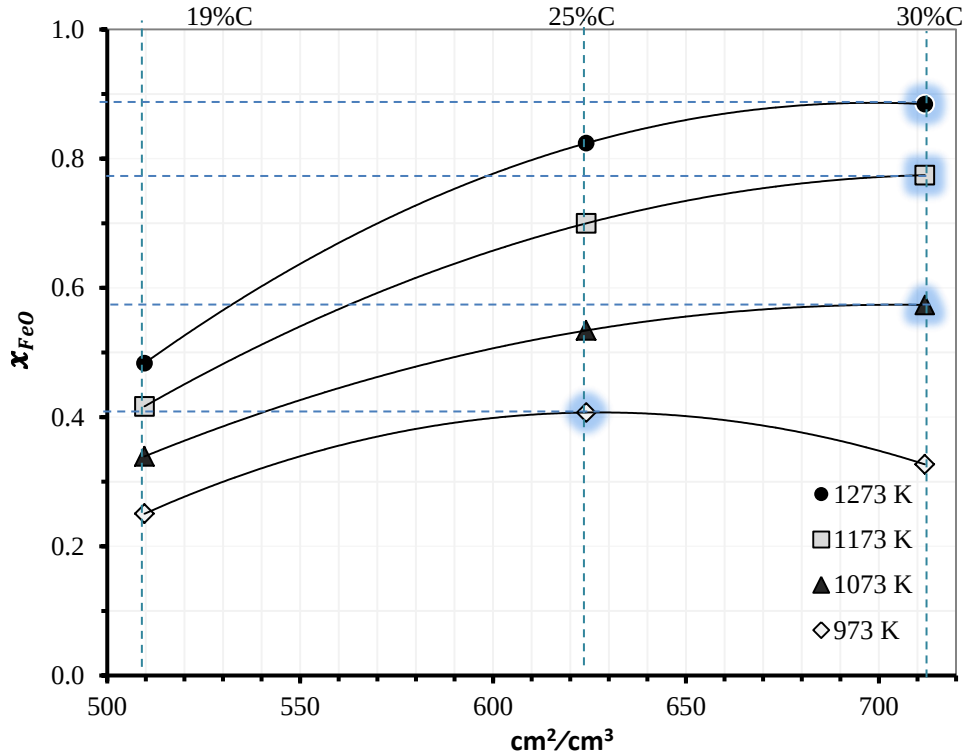


Figura 7.51. Influência da área de contato no avance da reação de carbocloração de FeO, para 20 minutos de reação.

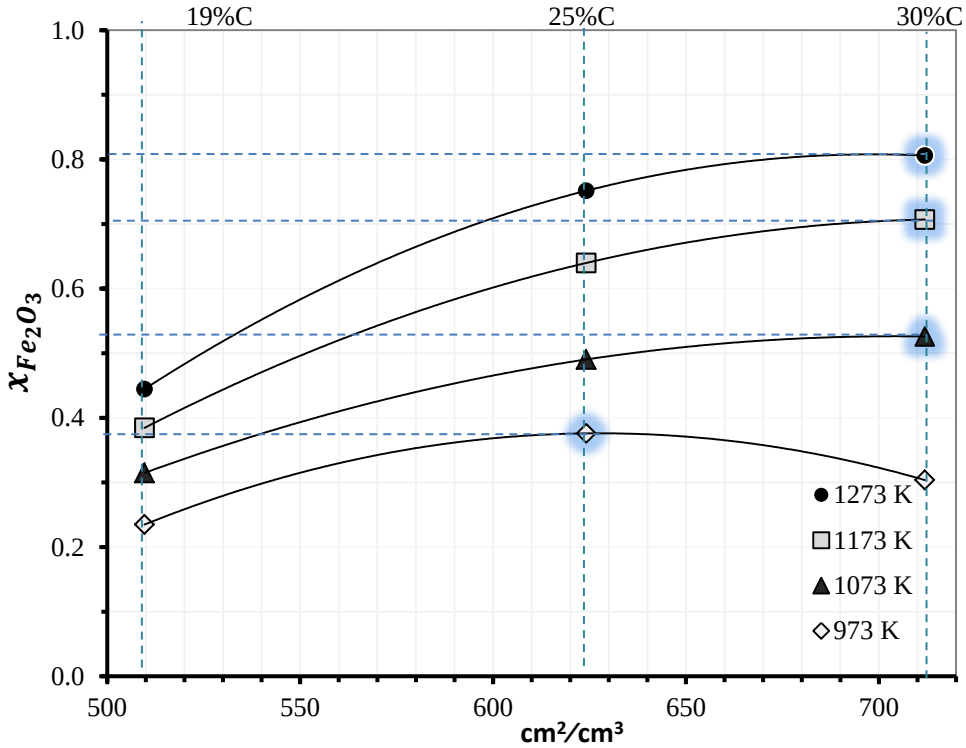


Figura 7.52. Influência da área de contato no avance da reação de carbocloração de Fe_2O_3, para 20 minutos de reação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

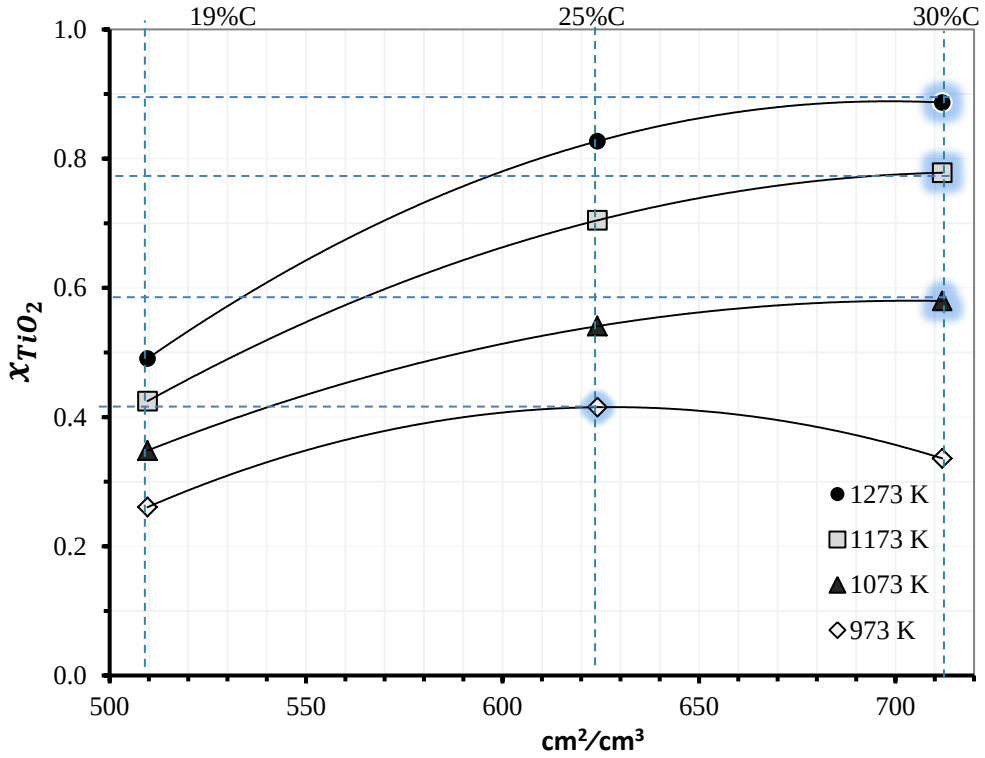


Figura 7.53. Influência da área de contato no avance da reação de cloração de TiO_2, para 20 minutos de reação.

7.2.3.5. Efeito da pressão

Com o objetivo de avaliar o efeito da pressão parcial do gás cloro na carbocloração do material como recebido, foram medidas as combinações dos fatores operacionais que se resumem na Tabela 7.13 no avanço da reação, sendo assim possível, confirmar a ordem da reação com respeito ao gás cloro. Já que o ferro é o elemento maioritário do material como recebido, e de modo análogo nos incisos 7.2.2.2 e 7.2.2.3 onde foi estudada a influência da temperatura, e percentagem de agente redutor nas misturas, nesta seção as analises serão expostas baseados na conversão do ferro total. As reações foram acompanhadas até 120 minutos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.13. Condições operacionais para a avaliação da influência da Pressão.

$V_{Cl_{2(g)}}$ (L/min)	**0,16 L/mim**			
Tempo (min)	**0 – 120 min**			
Agente Redutor (%C)	**19**		**25**	**30**
Temperatura (K)	**973**	**1073**	**1173**	**1273**
Pressão (atm)	**0,3**	**0,5**	**0,8**	**1**

Para a avaliação da influência da pressão na carbocloração os resultados são apresentados em duas fases. Primeiramente das Figuras 7.54 à 7.62 se expõem os resultados conjuntos das variações de temperatura avaliadas para percentagens de carbono e pressões parciais fixas em cada gráfica. Seguidamente, das Figuras 7.63 à 7.74 se exibem os efeitos da pressão parcial de cloro, para temperaturas e percentagens de carbono fixas em cada gráfica.

Como esperado, no primeiro conjunto de Figuras (7.54 à 7.62), se aprecia que para cada percentagem de agente redutor estudado, na medida em que a pressão parcial de cloro e a temperatura do processo diminui, a carbocloração do ferro total decresce. As percentagens mais altas registradas de ferro total que reagiu em cada caso foram 81, 89 e 90%, para 19, 25 e e 30% C respectivamente quando a temperatura do processo foi de 1273 K. O efeito da área de contato efetiva também ficou em evidencia quando se observou que para baixas temperaturas independentemente da pressão parcial de gás cloro usada, atingiu suas melhores taxas de conversão em 25%C, já para percentagens de 30%, apresentou-se uma diminuição leve nas percentagens de ferro total que reagiram.

Após expostos os efeitos da pressão parcial de gás cloro em cada mistura para a faixa de temperaturas estudada, uma outra perspectiva destes resultados se apresenta nas Figuras 7.63 à 7.74, onde se observa a modo de comparação os efeitos conjugados da pressão parcial de cloro, para temperaturas e percentagens de carbono fixas em cada gráfica. A partir destas figuras será possível estabelecer a ordem da reação com respeito ao cloro gás.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

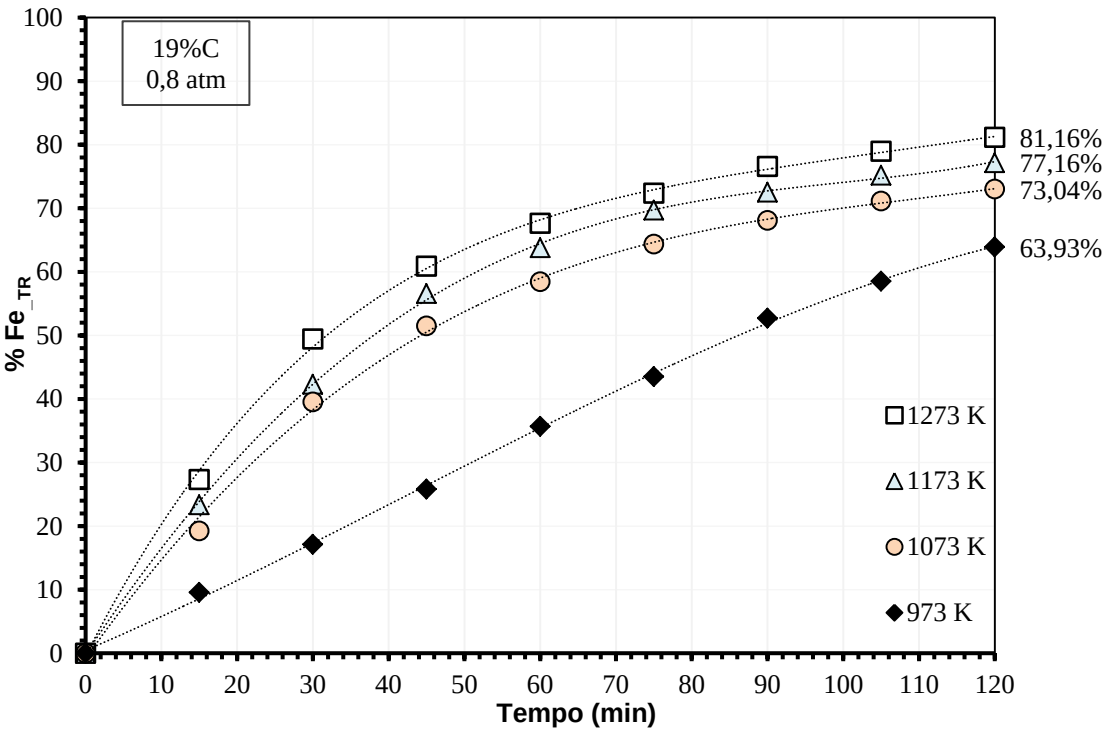


Figura 7.54. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,8 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 19%C.

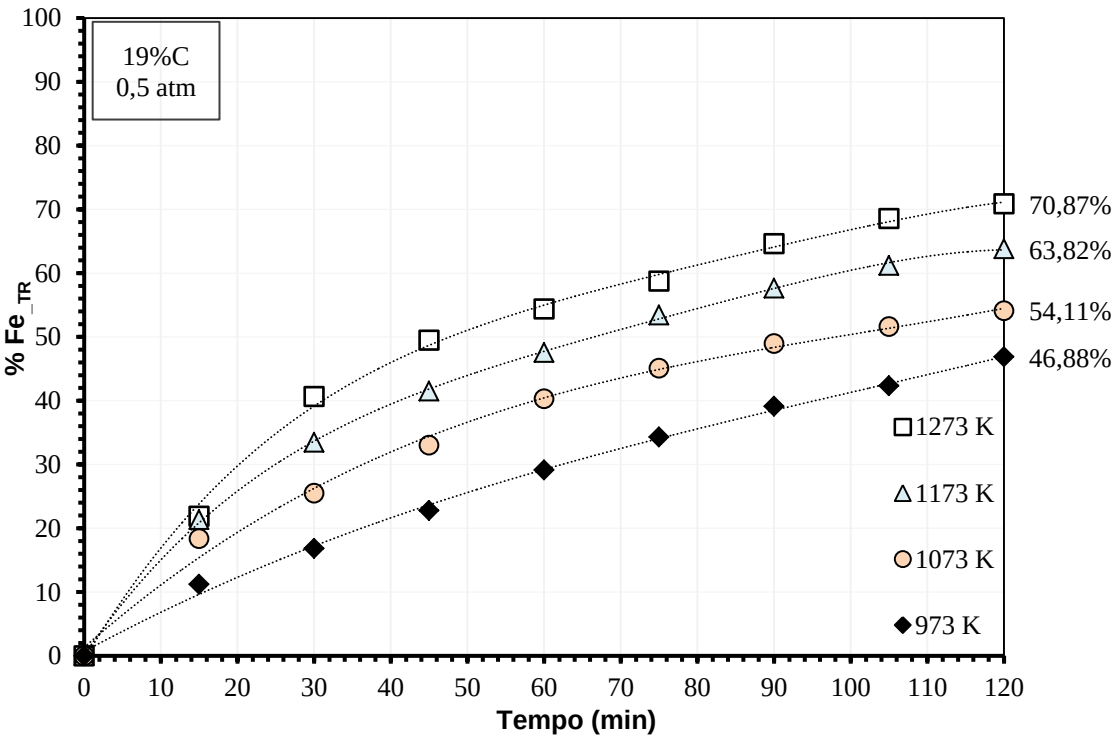


Figura 7.55. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,5 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 19%C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

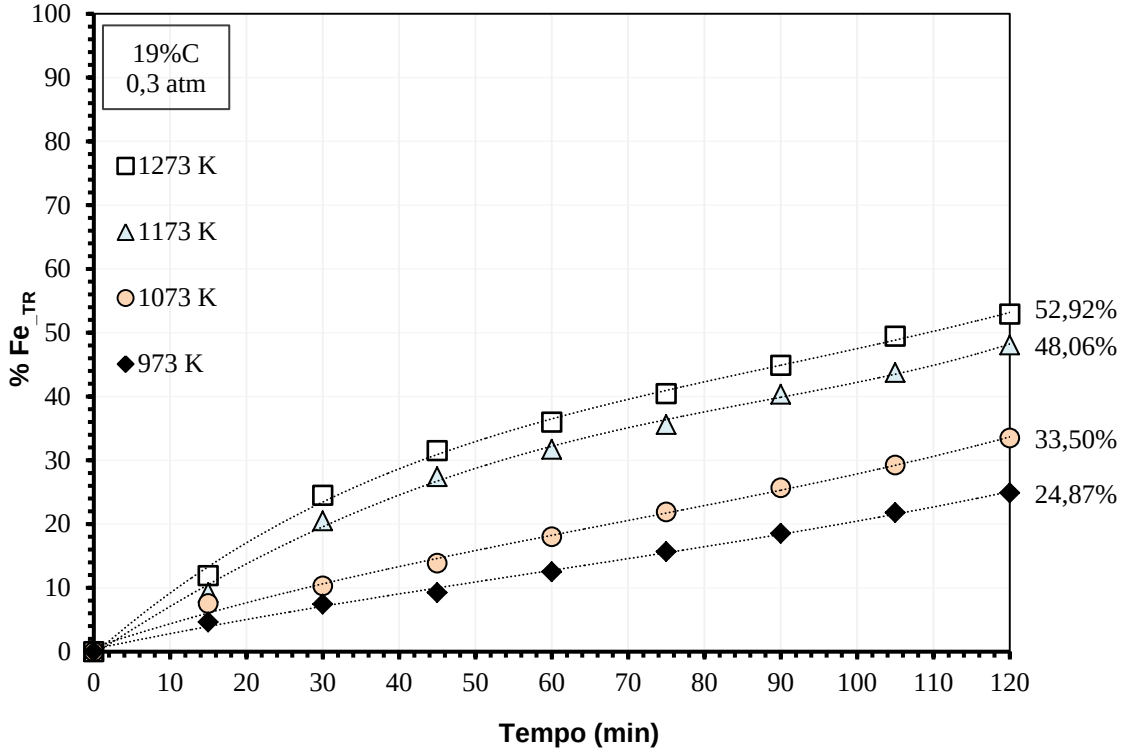


Figura 7.56. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,3 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 19%C.

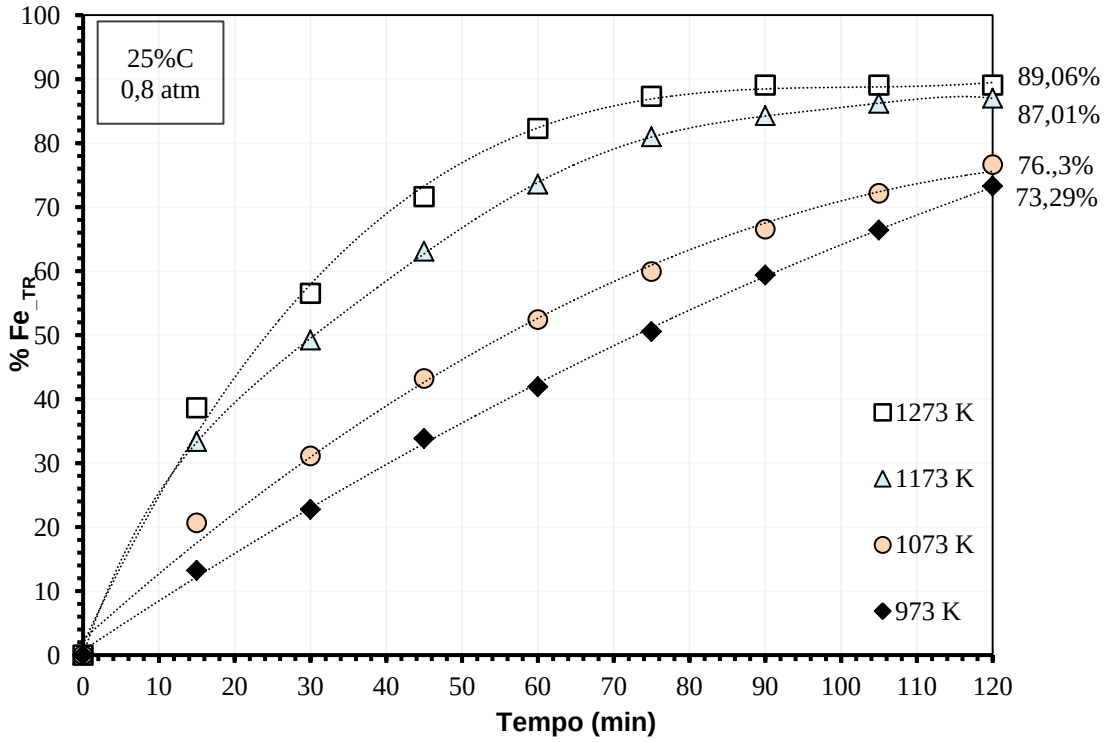


Figura 7.57. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,8 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 25%C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

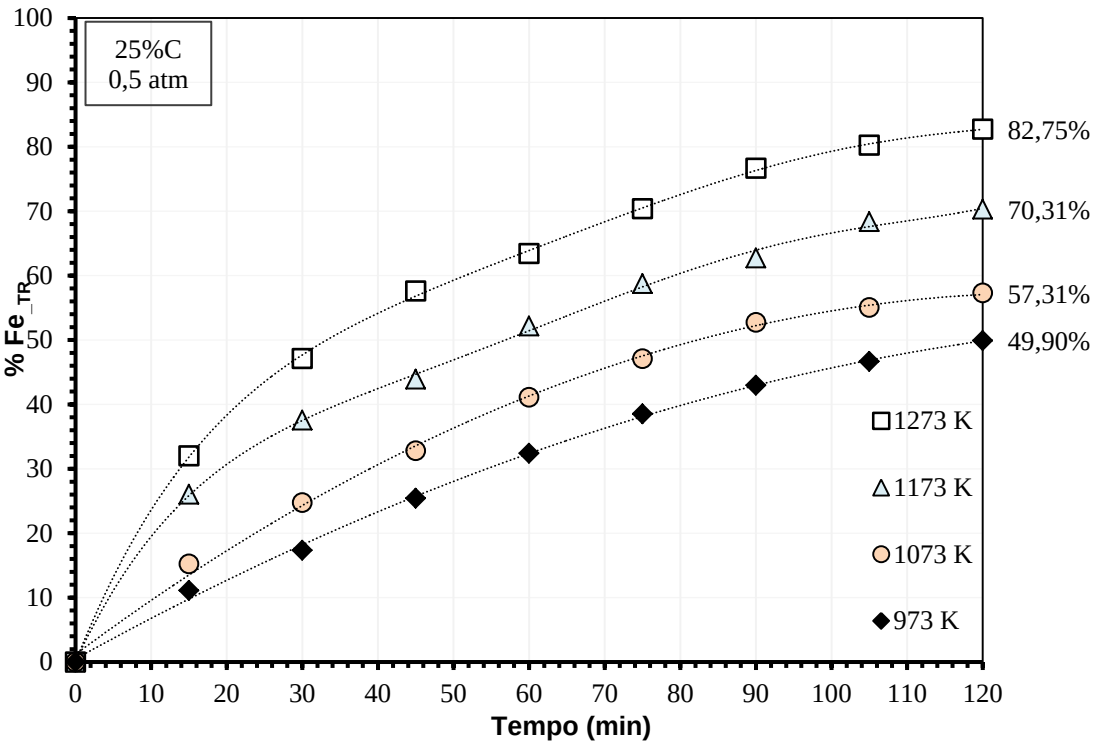


Figura 7.58. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,5 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 25%C.

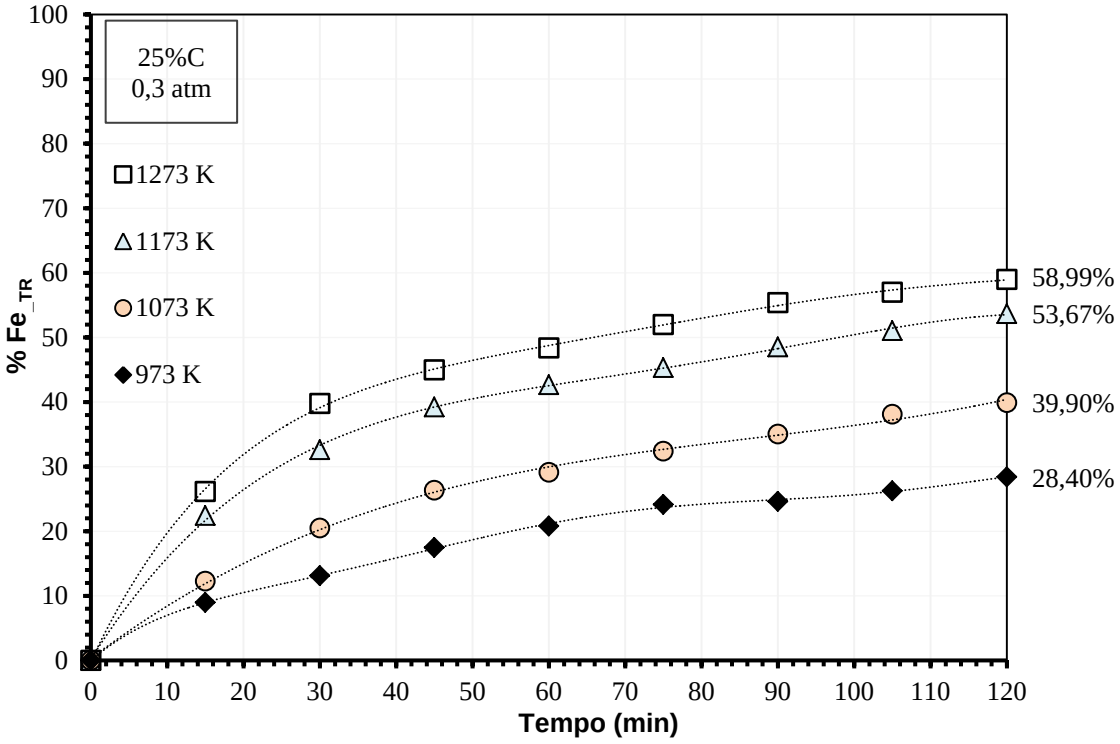


Figura 7.59. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,3 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 25%C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

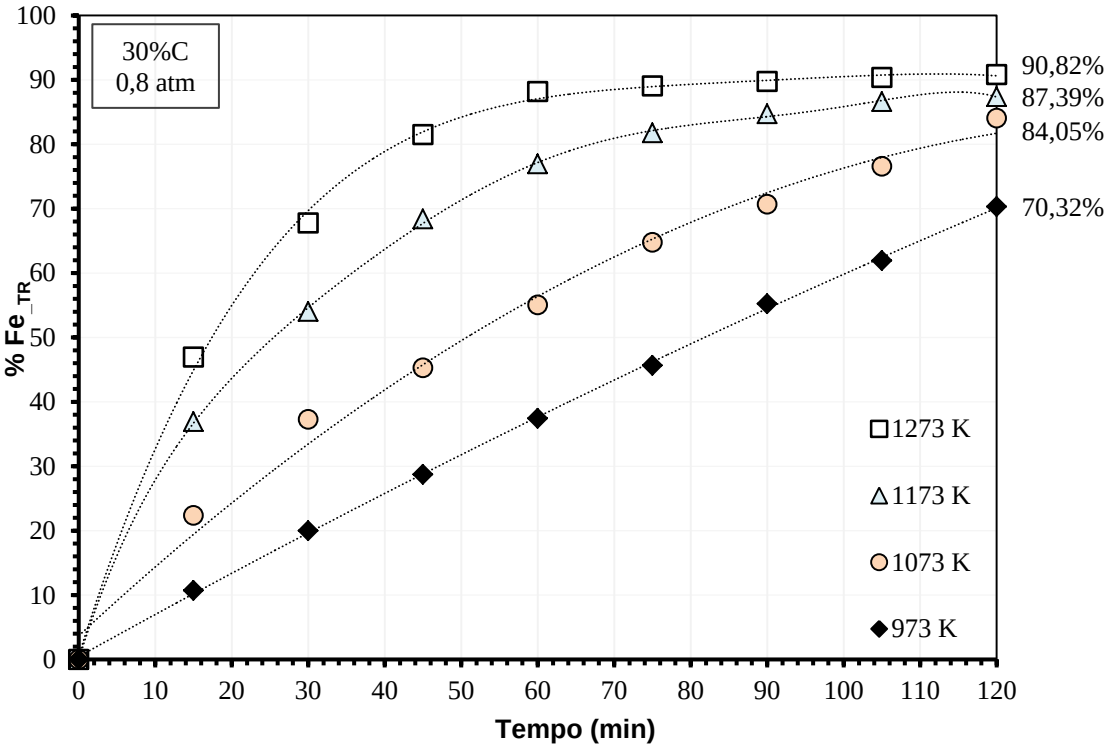


Figura 7.60. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,8 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 30%C.

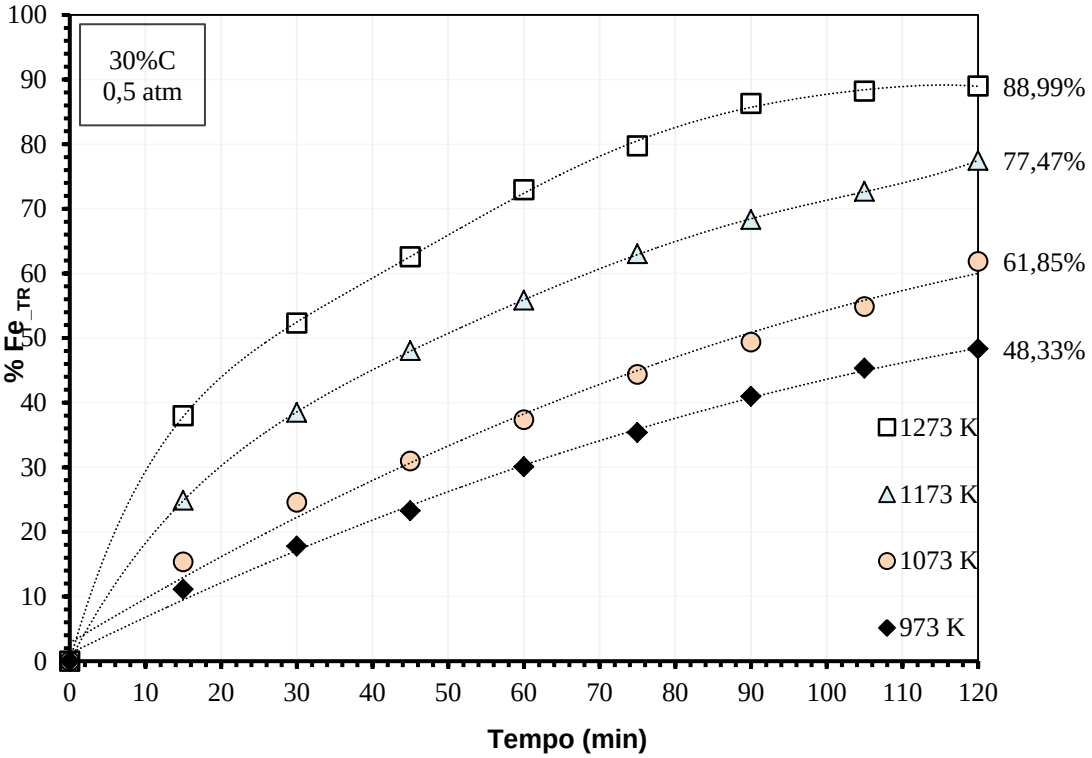


Figura 7.61. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,5 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 30%C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

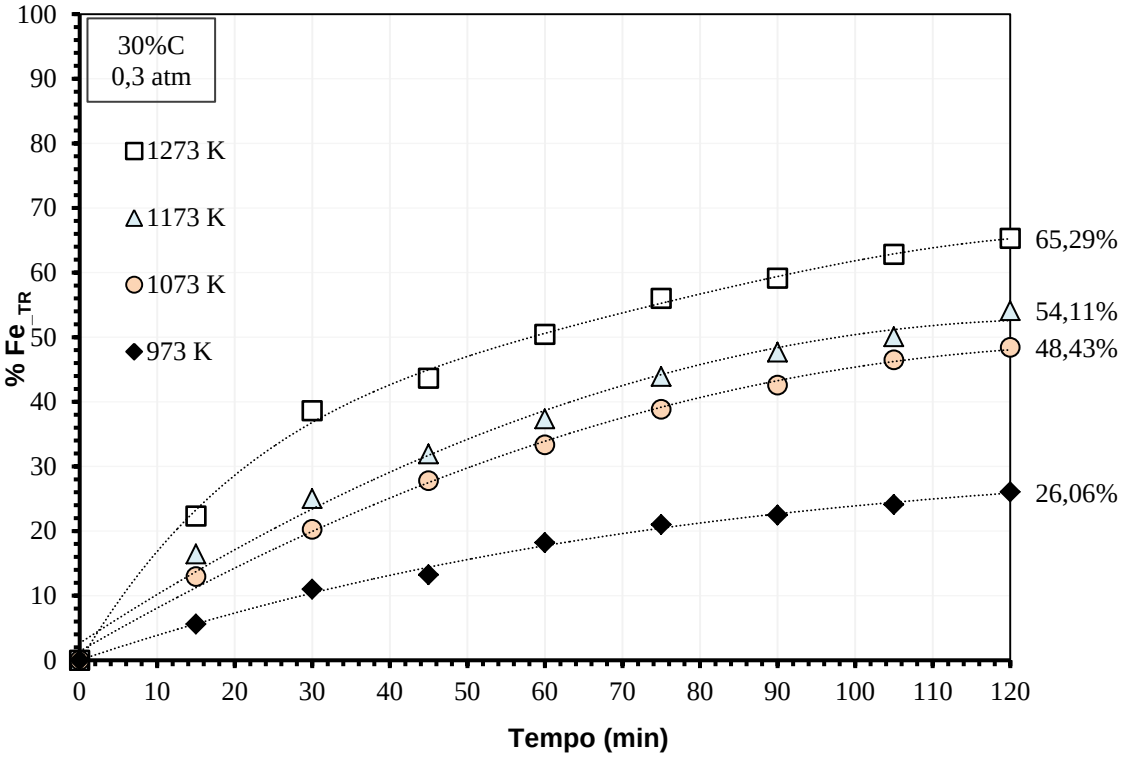


Figura 7.62. Efeito da $P_{Cl2(g)}$ = 0,3 atm no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_RT}$, para diferentes temperaturas. Mistura com 30%C.

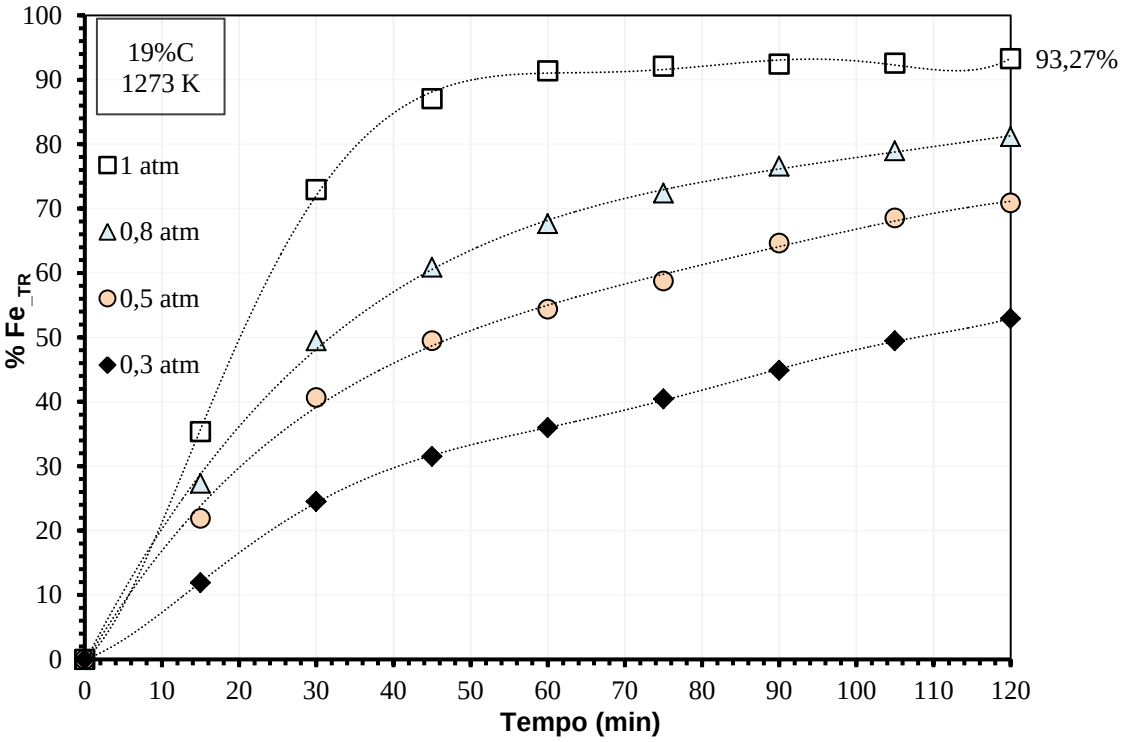


Figura 7.63. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C e1273K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

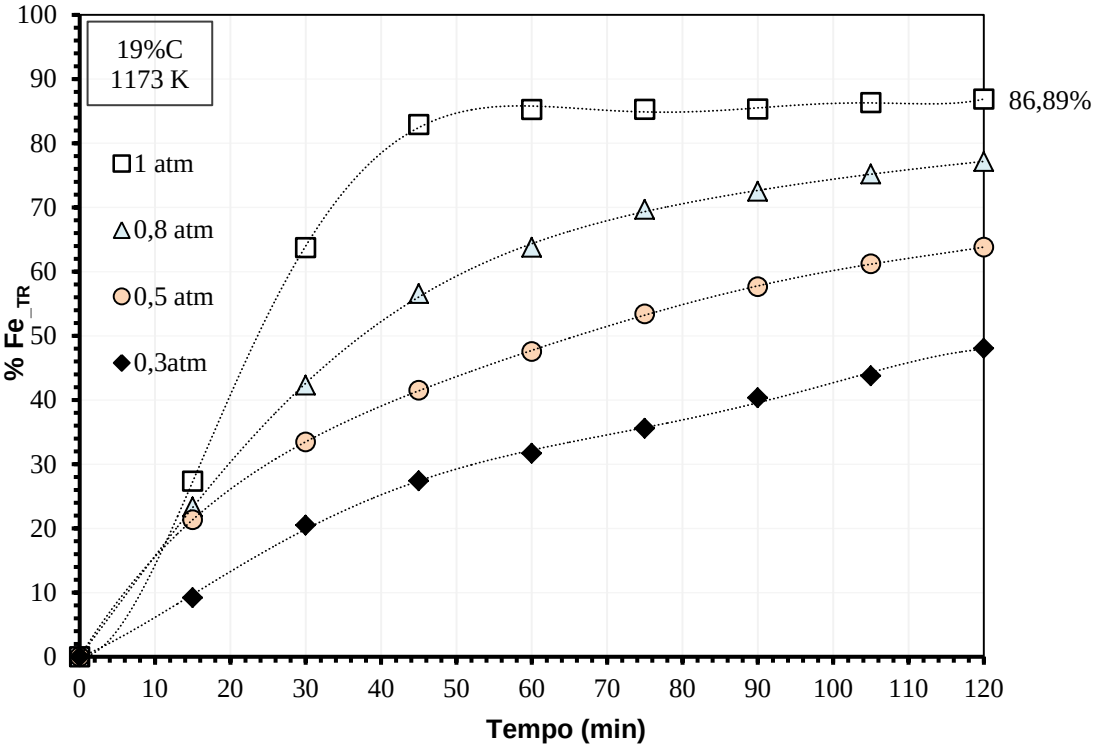


Figura 7.64. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C e1173K

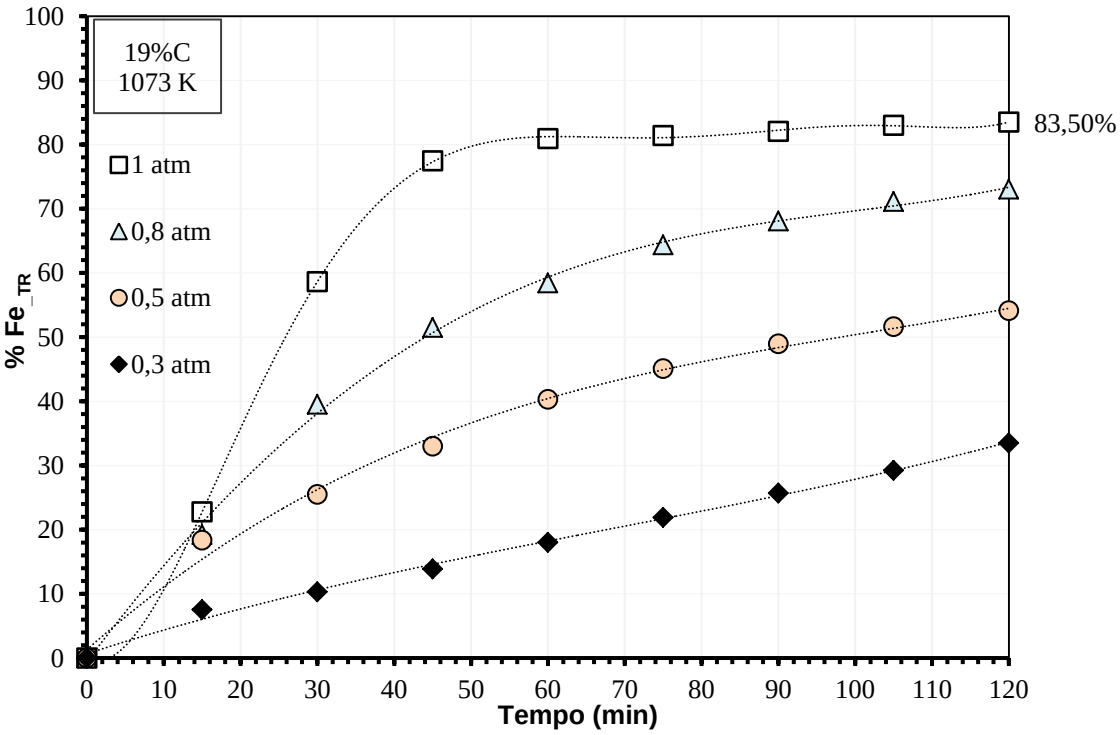


Figura 7.65. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C e1073K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

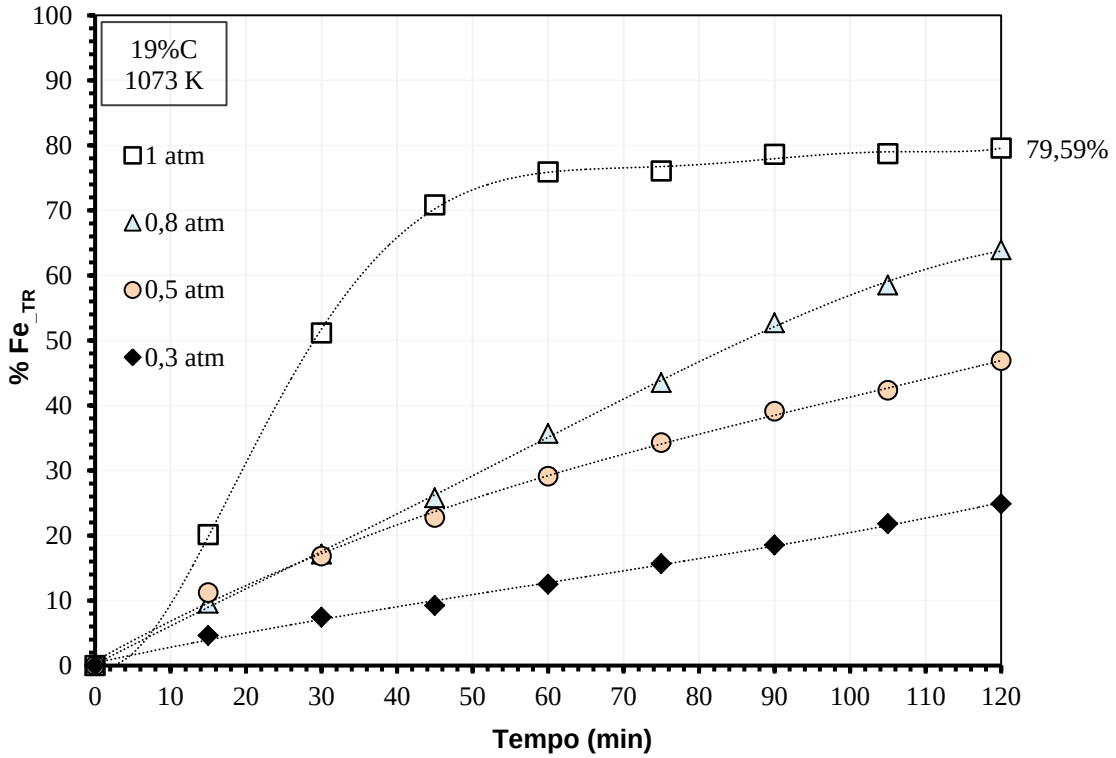


Figura 7.66. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 19%C 973K

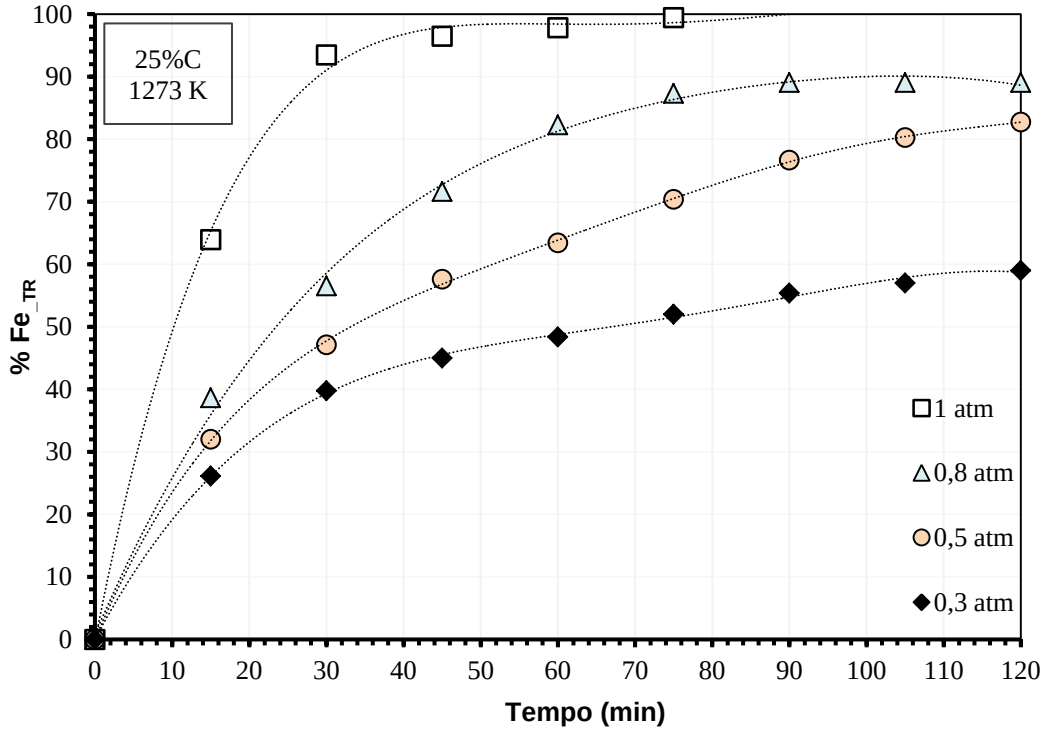


Figura 7.67. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura de concentrado com 25%C 1273K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

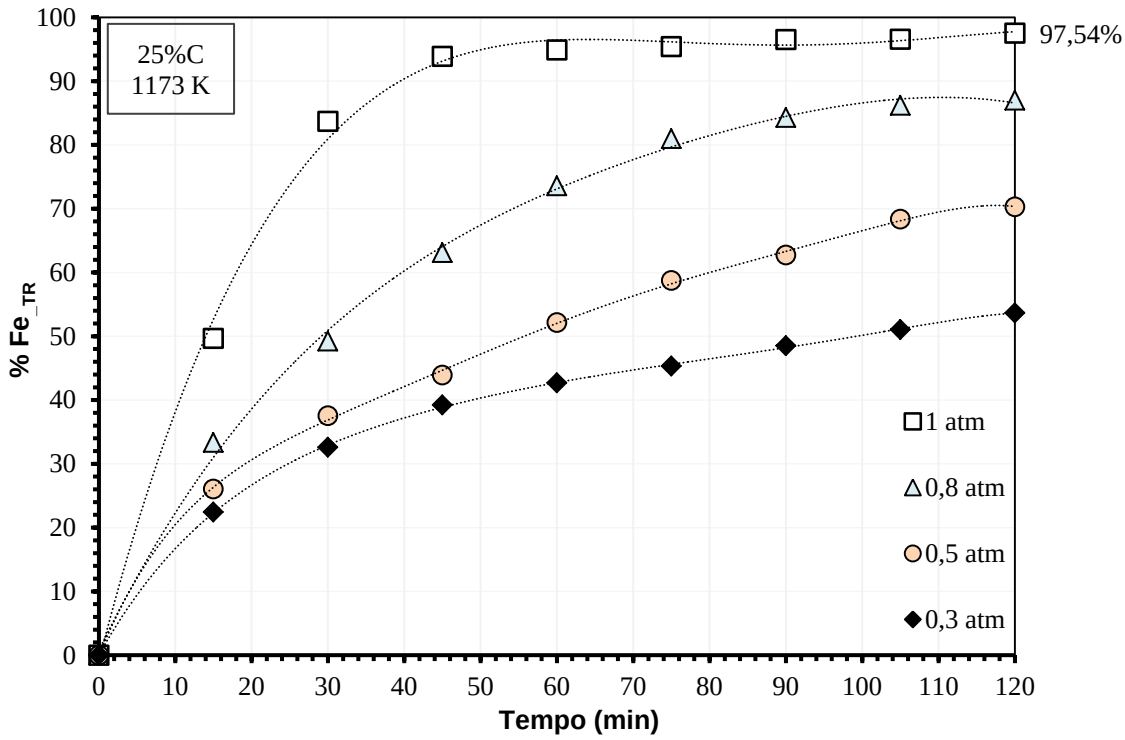


Figura 7.68. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 25%C 1173K

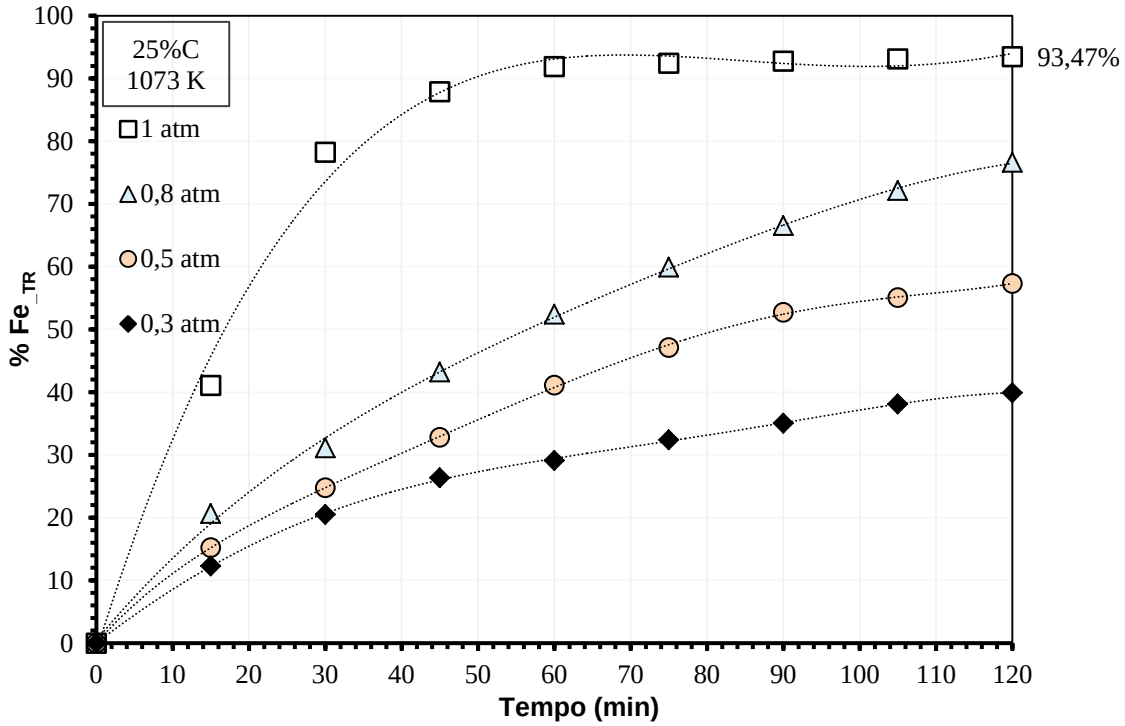


Figura 7.68. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 25%C 1173K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

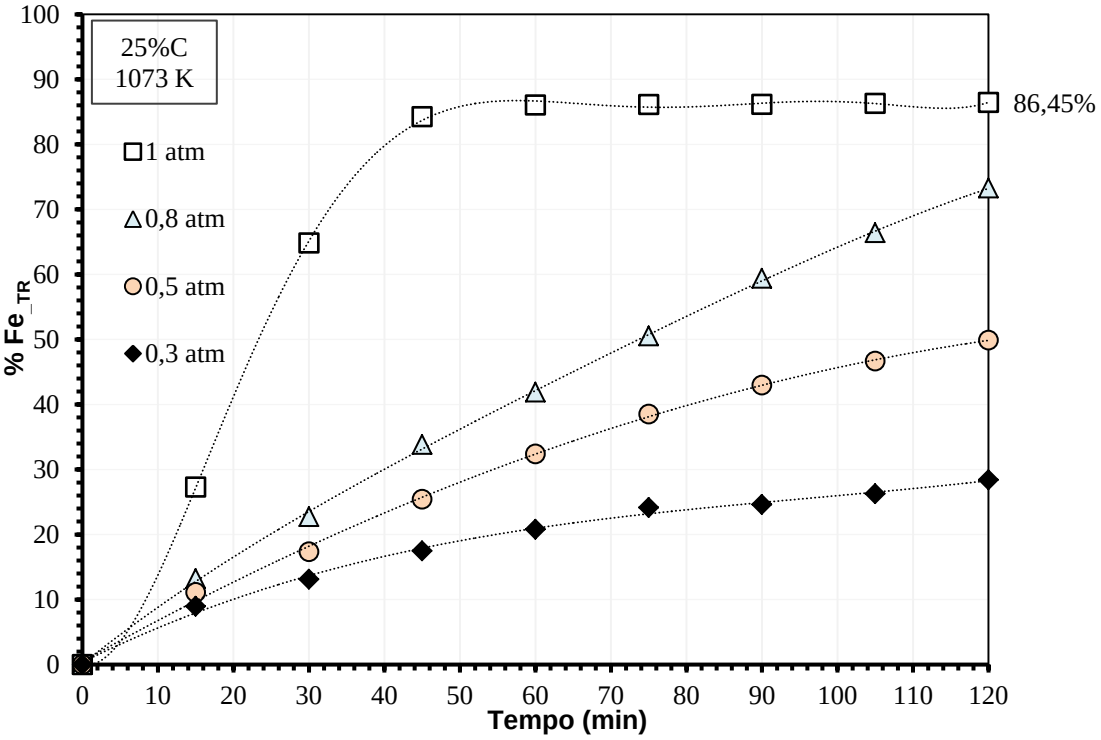


Figura 7.70. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 25%C 973K

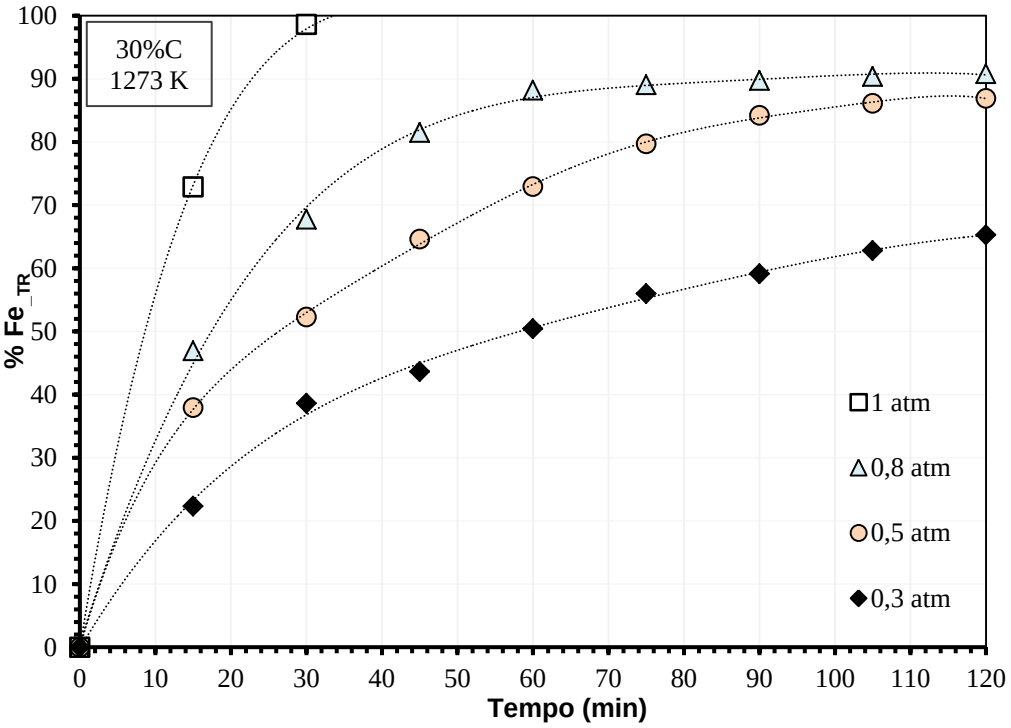


Figura 7.71. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 30%C 1273K

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

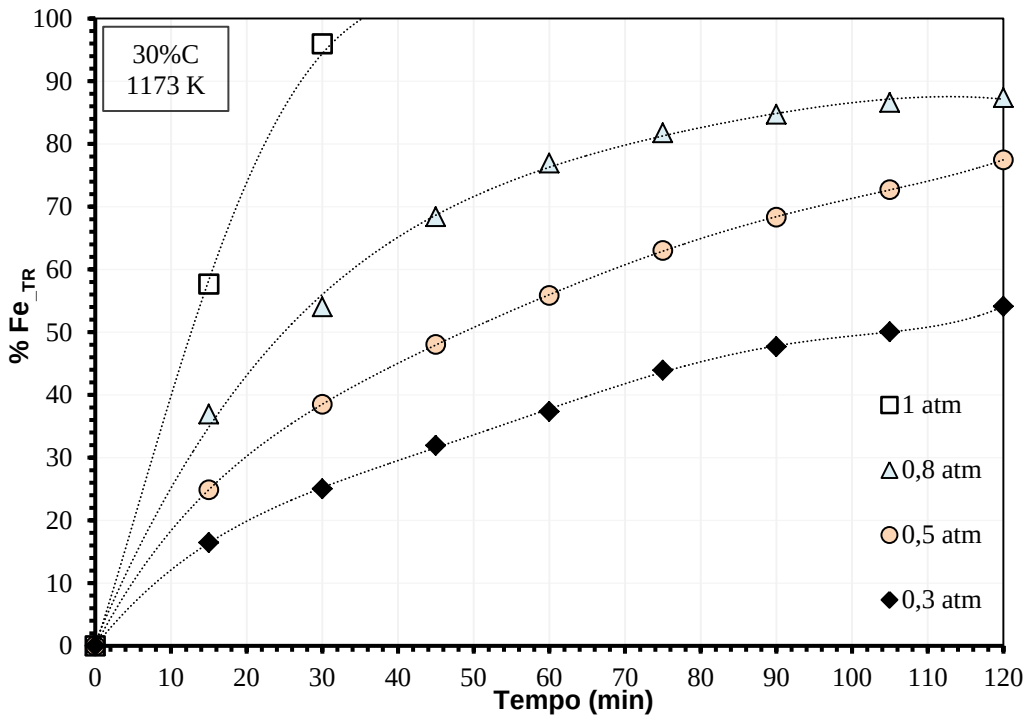


Figura 7.72. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 30%C 1173K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

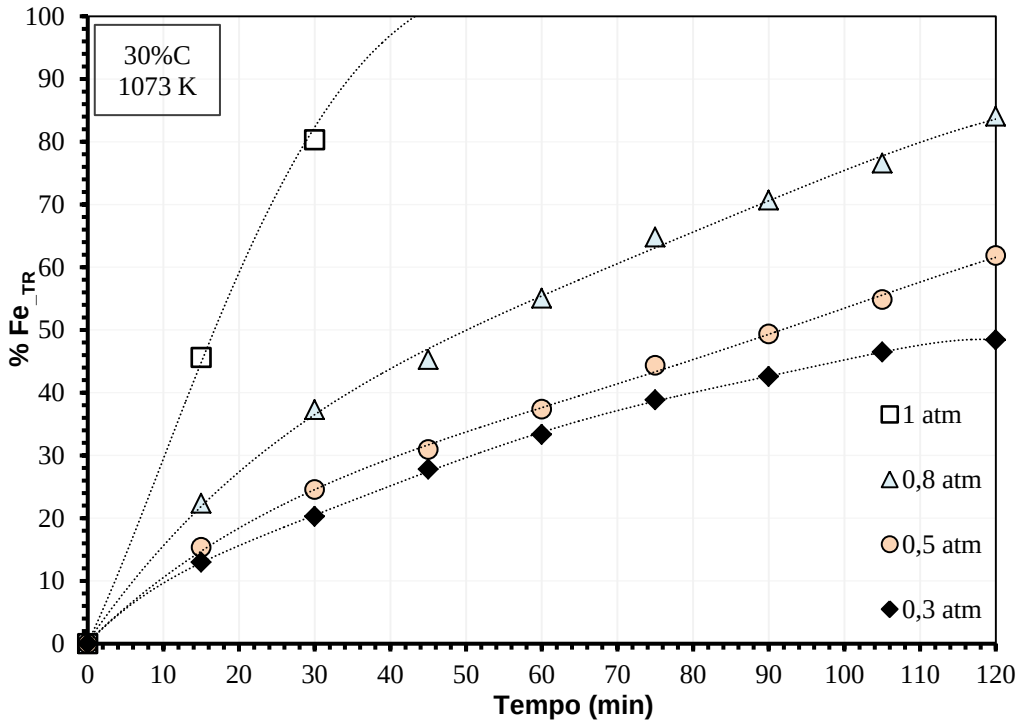


Figura 7.73. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura com 30%C 1073K.

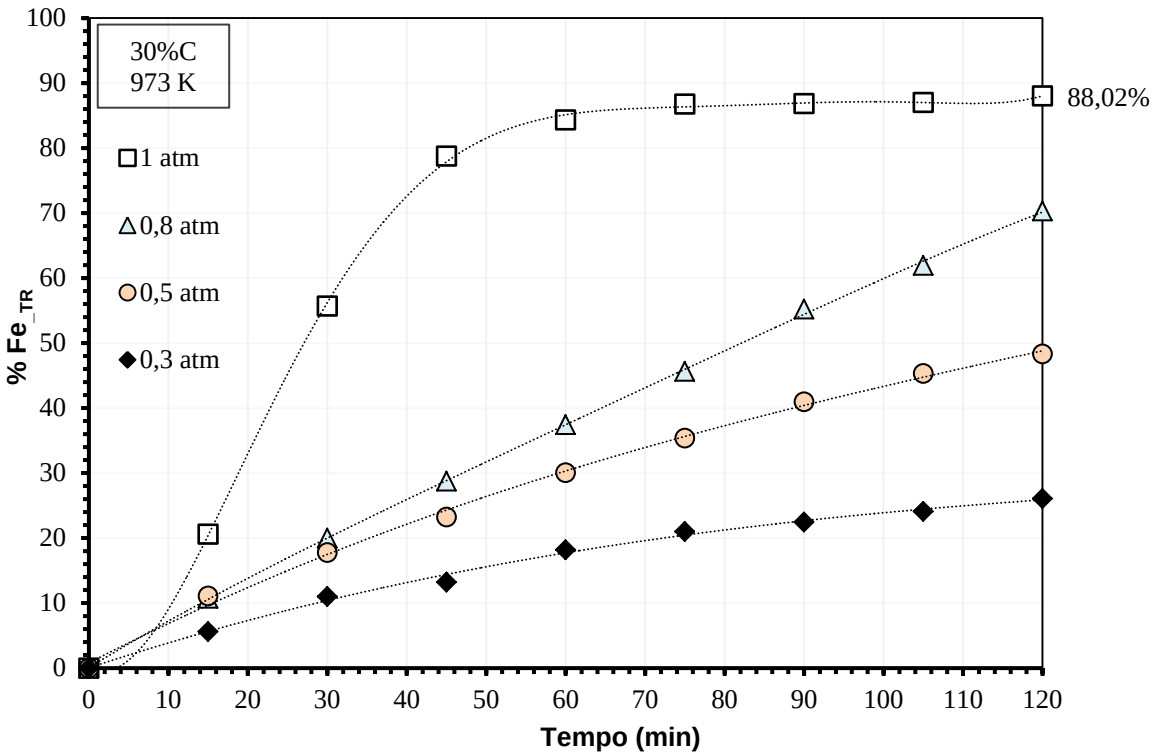


Figura 7.74. Efeito da pressão parcial de $Cl_{2(g)}$ no avance da reação de carbocloração do $Fe_{_TR}$ no tempo. Mistura de concentrado com 30%C 973K

Com o objetivo de se adentrar mais sobre a natureza da reação de carbocloração do das misturas do material como recebido, e baseados nos dados das Figuras 7.54 à 7.74, foram estabelecidas as correlações entre a taxa inicial de reação e a concentração do gás cloro, que para o caso pode ser avaliada como a pressão parcial em cada experiência. Esta análise permite o estudo conjugado da influência da temperatura e a avaliação da dependência do avanço da reação quando a concentração de cloro é limitada, pudendo ser estabelecidas as ordens de reação com respeito ao cloro.

A dependência da velocidade da reação com a concentração do gás cloro pode ser determinada com o analise do efeito das pressões parciais do cloro gasoso na taxa inicial da reação. Esta relação pode ser representada pelas equações 7.24 e 7.25 [70]. As Figuras 7.75 à 7.78 foram plotadas baseadas na expressão da equação 7.17 que relaciona a taxa inicial de reação (ri) com a pressão parcial de cloro ($P_{Cl2(g)}$), e a ordem da reação.

$$r_i = k.\left(PCl_{2(g)}\right)^{\propto} \qquad 7.24$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Rearranjando:

$$Ln\, r_i = Ln\, k + \alpha . Ln\left(PCl_{2(g)}\right) \qquad 7.25$$

Sendo **α**, é a ordem da reação, em relação ao gás cloro.

Nas Figuras 7.75 à 7.78, pode-se observar que a ordem de reação (**α**) não apresenta variações significativas quando as condições de percentagem de agente redutor nas misturas do sistema mudam. Note-se que existe uma pequena relação inversa entre o aumento de temperatura e a ordem da reação para cada percentagem de agente redutor estudada. Assim por exemplo, no caso da mistura com 19%C, a ordem da reação foi de 0.96 a 0.98 quando a temperatura diminui de 1273 K a 973 K. Este tendência associa-se ao fato de que para temperaturas baixas, a reação química passa a ser a etapa mais lenta do processo pelo que existe uma maior dependência com a concentração dos reativos. [62]. Na Tabela 7.14, se apresenta o resumo das ordens de reação em relação ao cloro gás. As ordens da reação em estão em torno de 1, o que é congruente com o esperado para sistemas que se ajustem ao modelo cinético de núcleo minguante (Figuras 7.39a à 7.41b).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

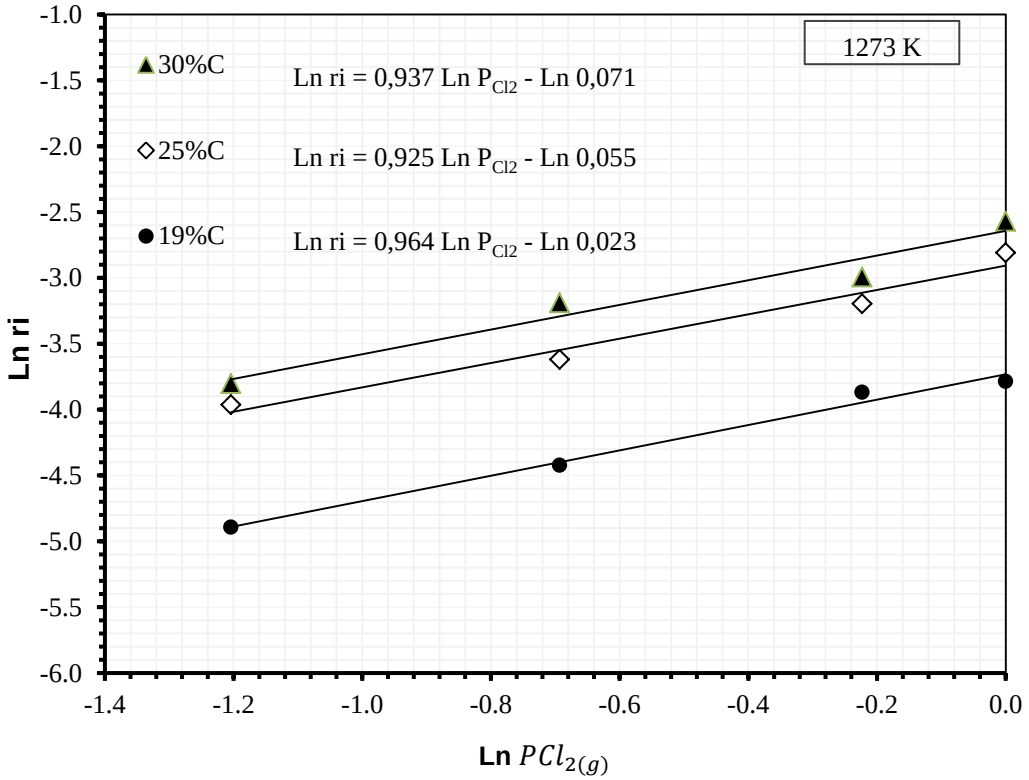


Figura 7.75. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 1273 K.

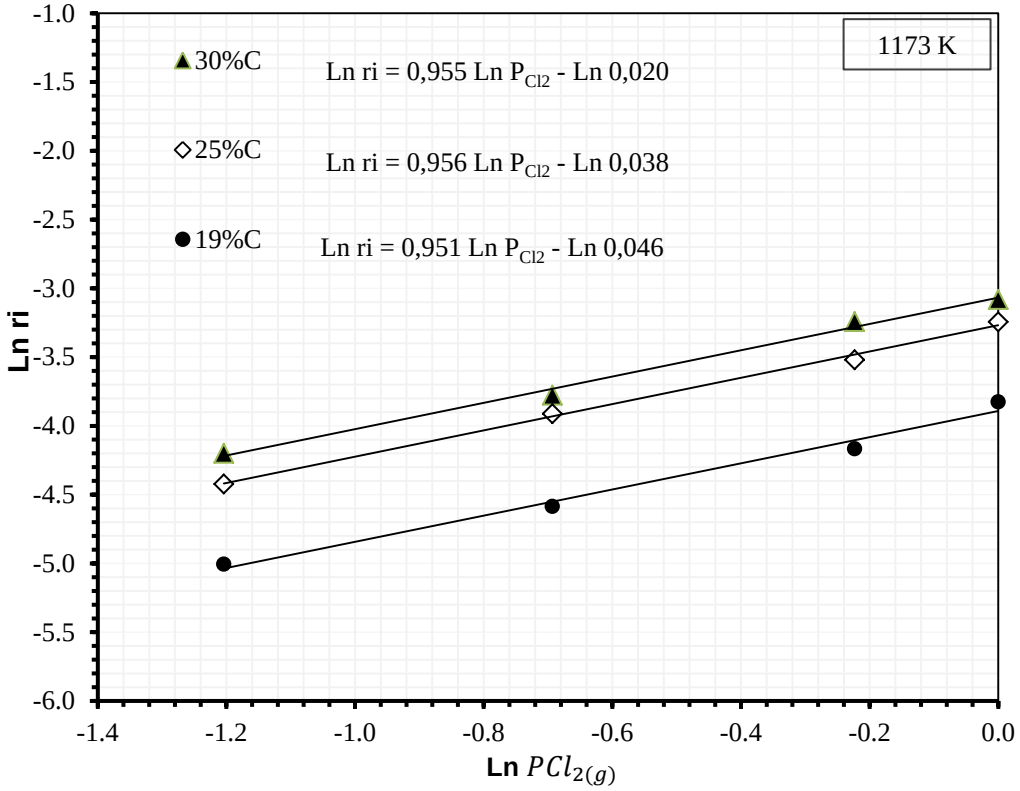


Figura 7.76. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 1173 K.

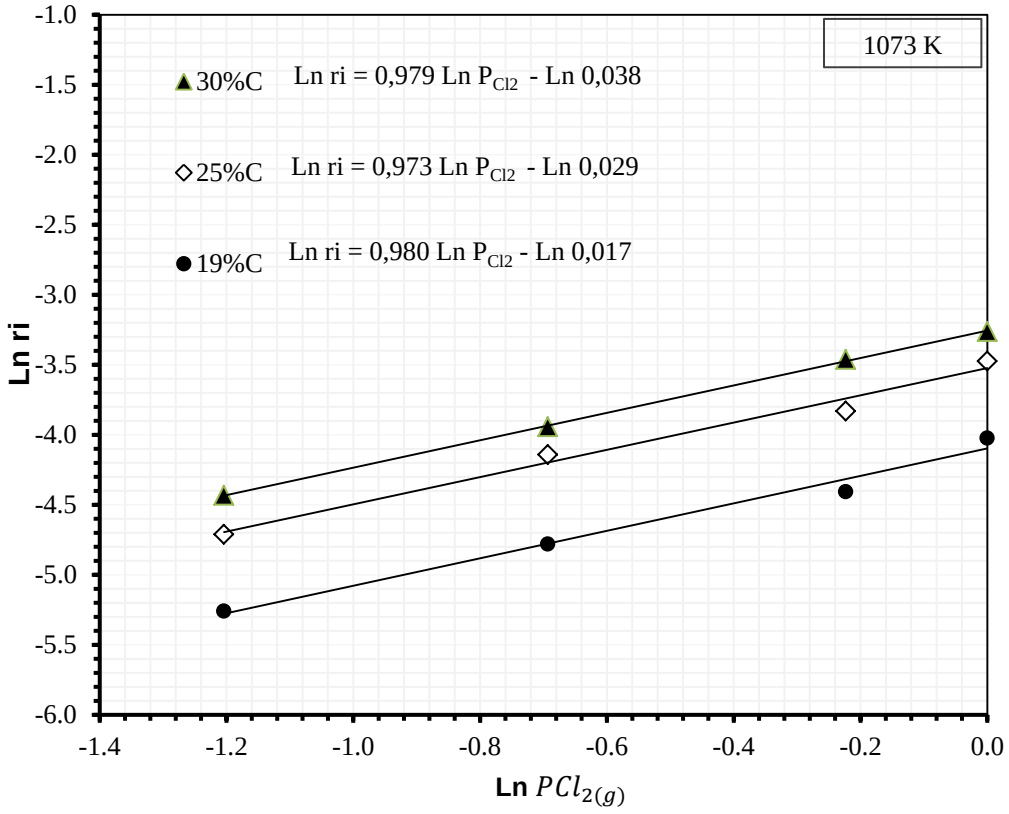


Figura 7.77. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 1073 K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

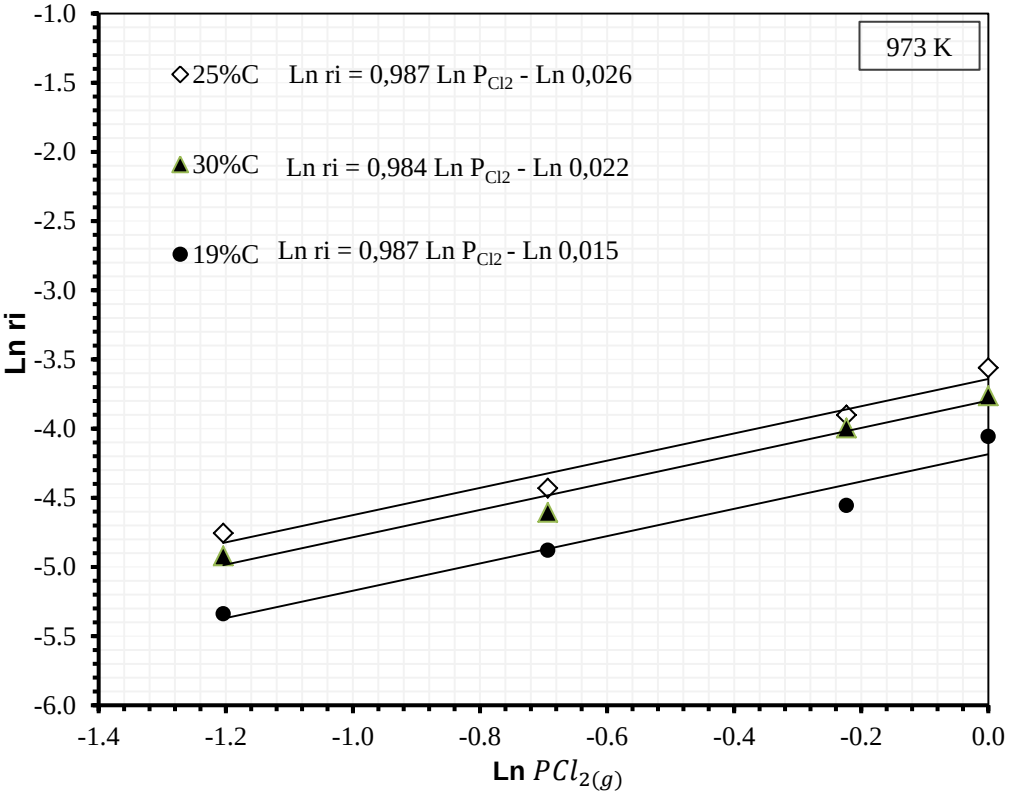


Figura 7.78. Ordem de reação com respeito ao gás cloro a 973 K.

Tabela 7.14. Ordens de reação em relação ao gás cloro

Temperatura (K)	Agente Redutor (%)	Ordem da reação α	Coeficiente de linearização R^2
1273	30	0,94	0,95
	25	0,93	0,97
	19	0,96	0,99
1173	30	0,96	0,99
	25	0,96	0,99
	19	0,95	0,99
1073	30	0,98	0,99
	25	0,97	0,98
	19	0,98	0,98
973	30	0,98	0,98
	25	0,99	0,97
	19	0,98	0,95

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.3.
Separação de Produtos: Coluna do sal

Uma terceira etapa do processo em estudo, inicia com o fluxo de saída do forno de carbocloração, ali os cloretos voláteis produzidos são encaminhados para a coluna do sal visando a possível separação dos cloretos de interesse $FeCl_3$ e $TiCl_4$. Quis-se formar sais duplas entre o sal contido na coluna e o $FeCl_3$, entanto que se deseja que os cloretos de titânio atravessem a coluna do sal para serem coletados e precipitados numa solução alcalina, segundo se indica no diagrama esquemático do processo da Figura 6.4. Para tal fim, foram avaliados 3 sistemas de sais diferentes na coluna, com diferentes combinações de condições de carga da coluna e temperatura. O desempenho de cada sistema foi aferido tendo como objetivo adsorção seletiva do $FeCl_3$ para a formação de um sal duplo da forma $FeCl_3$-MCl_x, com propriedades físicas estáveis. Para a determinação das curvas de ruptura, se coletaram dados experimentais segundo o sugerido pela literatura [75, 76].

Sendo que os sais a serem avaliados como adsorvente do $FeCl_3$, possuem propriedades físicas diferentes tais como a densidade, foram definidas duas alturas do leito fixo a fim de comparar o desempenho dos sais na separação de cloretos de ferro e titânio. Na Tabela 7.15, se apresenta o resumo dos valores de temperatura e altura do leito, avaliados para a determinação da viabilidade do uso de sais para adsorção seletiva no sistema de estudo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.15. Sistemas avaliados para a separação de cloretos.

Sal MCl_x	Temperatura (K)		Altura do leito da coluna		Volume do leito	
	T_1	T_2	$h_{1\ (cm)}$	$h_{2\ (cm)}$	$V_1(cm^3)$	$V_2(cm^3)$
$MnCl_2$	473	593	2	7	2,262	7,917
$CaCl_2$	323	373	2	7	2,262	7,917
NaCl	473	653	2	7	2,262	7,917

7.3.1.
Curvas de Ruptura dos sais usados como substrato adsorvente

Foram avaliados três (3) sistemas de sais diferentes na coluna. Em cada caso, testaram-se diferentes combinações de condições de carga e temperatura da coluna de leito fixo. O desempenho de cada sistema foi aferido tendo como objetivo a adsorção seletiva do $FeCl_3$ para a formação de um sal duplo da forma MCl_x-$FeCl_3$, com propriedades físicas estáveis, que possa ser potencial candidato para ser usado na armazenagem de energia [77-78]. Para a determinação do tempo de saturação do sal contido na coluna (tempo em que a concentração do adsorvato na saída da coluna é igual à concentração na entrada), assim como a identificação do tempo de ruptura (tempo em que começa a se detectar presença de adsorvato na saída da coluna), foram coletados dados experimentais para a construção das curvas de ruptura. Na Tabela 7.16, são listadas as condições estudadas para cada sistema de sal. As condições de temperatura foram escolhidas baseados nos diagramas de fases apresentados nas Figuras 5.9 à 5.11 do capitulo de fundamentos teóricos, prevendo a possível formação de uma sal dupla estável. Em todos os casos, as faixas dos fatores a serem avaliadas foram estabelecidas após testes preliminares.

Dada as propriedades físicas particulares de cada sal avaliado, foram usadas diferentes quantidades de carga em gramas do sal adsorvente para atingir a altura do leito fixo definido para a coluna (2 e 7 cm). Por outra parte, no tramo compreendido entre a saída do forno I e a entrada no forno II, apresentou-se uma perda de 7% do $FeCl_3$ produzido, pelo que esta perda foi tida em conta na hora de estabelecer as quantidades desejadas na entrada da coluna.

Para a determinação da capacidade de adsorção $(q_{_ads})$ de cada sal foram identificadas as curvas de ruptura para cada temperatura. Em cada um destes testes, foram fornecidos à coluna $2{,}6E^{-2}$ moles de $FeCl_3$. Para isso 6 amostras de 0,8670 gramas de mistura al 30% de carbono foram carboclorados sucessivamente, assim um total de 5,2021 gramas. Com o ajuste adequado no formo I de variáveis como tempo (180 minutos), temperatura (1273 K))e percentagem de agente redutor (30%) se manteve o controle do $FeCl_3$ entra na coluna, isto foi possível uma vez finalizada a etapa anterior do estudo da carbocloração do material como recebido.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.16. Parâmetros e níveis avaliados para a determinação da curva de ruptura dos sais usados na coluna.

Sal / **Variável**	$MnCl_2$		$CaCl_2$		NaCl	
Concentração de adsorvato na entrada da coluna: $\boldsymbol{C_i}$ (mg/L)	160		160		160	
Massa do sal usado na coluna: $\boldsymbol{m_{MCl_x}}$ (g)	6,73	23,57	4,86	17,02	4,90	17,14
Temperatura: T (K)	473	593	323	373	473	653

$\boldsymbol{m_{MCl_x}}$**:** Massa do sal usado para a carga da coluna.

Para cada sistema do sal avaliado, quando a altura do leito da aumentou de h_1 para h_2, apresentou-se um retraso no tempo da curva de ruptura, mas o comportamento é análogo nos dois casos (h_1 e h_2), pelo que serão apresentados graficamente só os resultados da altura h_1 do leito, com a maior concentração do $FeCl_3$ na entrada da coluna, para determinar assim a capacidade máxima de adsorção $(\boldsymbol{q'_{_ads}})$ nas condições estudadas, e a representação matemática da evolução da saturação do material adsorvente no tempo. Nas Figuras 7.79 à 7.81 exibem as curvas representativas para cada sistema.

As curvas de ruptura obtidas apresentam um comportamento sigmoide, que pode ser representado pela equação 7.26, e que apenas depende do tempo, e de parâmetros próprios de cada sistema denotados A, B e C e cujos valores se listam na Tabela 7.17.

$$\frac{C}{C_i} = \frac{t}{t + A\, e^{B-Ct}} \qquad 7.26$$

Sendo;

C: concentração do adsorvato $FeCl_3$ na saída da coluna (mg/L)

Ci: concentração do adsorvato $FeCl_3$ na entrada da coluna. (mg/L)

t: tempo (min)

A, B e C: parâmetros particulares de cada equação sigmoidal.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.17. Parâmetros da função sigmoide das curvas de ruptura para cada sistema do sal na coluna.

Sistema	T (K)	A	B	C	R^2
$MnCl_2$-$FeCl_3$	603	249,99	4,76	$7,22E^{-2}$	0,98
	473	199,99	0,40	$5,38E^{-2}$	0,99
$CaCl_2$-$FeCl_3$	373	18,99	2,74	$5,9E^{-2}$	0,98
	323	80,01	1,35	$7,39E^{-2}$	0,98
NaCl-$FeCl_3$	653	9195,47	5,14	$7,47E^{-2}$	0,99
	473	229,99	1,44	$7,19E^{-2}$	0,99

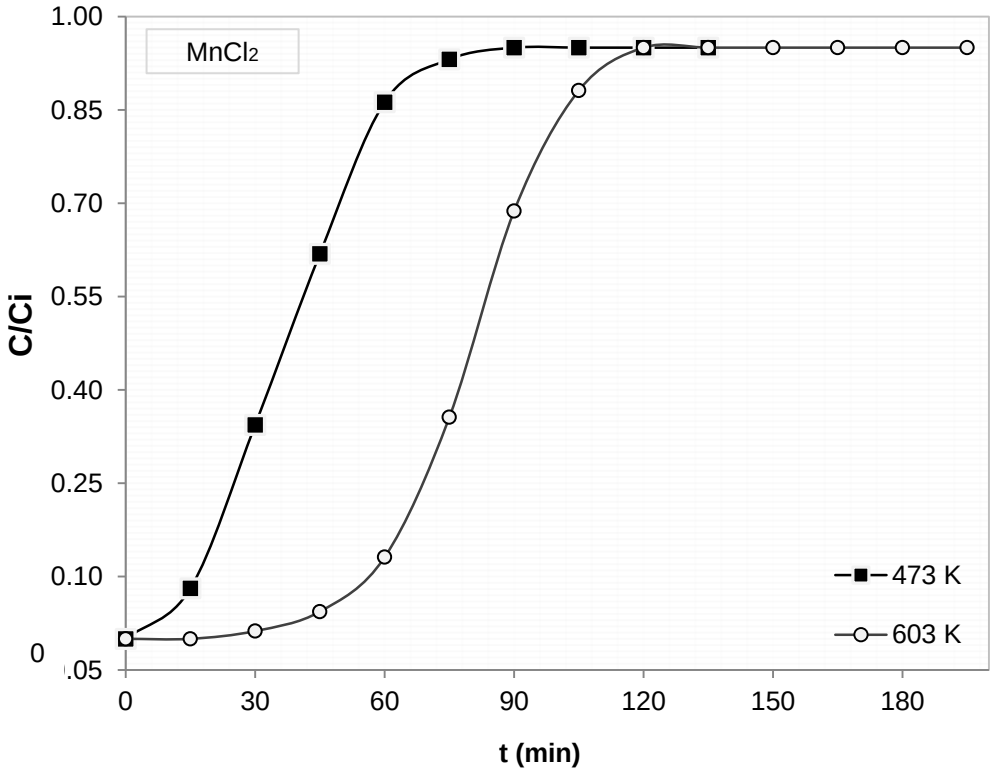


Figura 7.79. Curva de Ruptura $MnCl_2$-$FeCl_3$. Ci = 160 mg/L, h = 2cm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

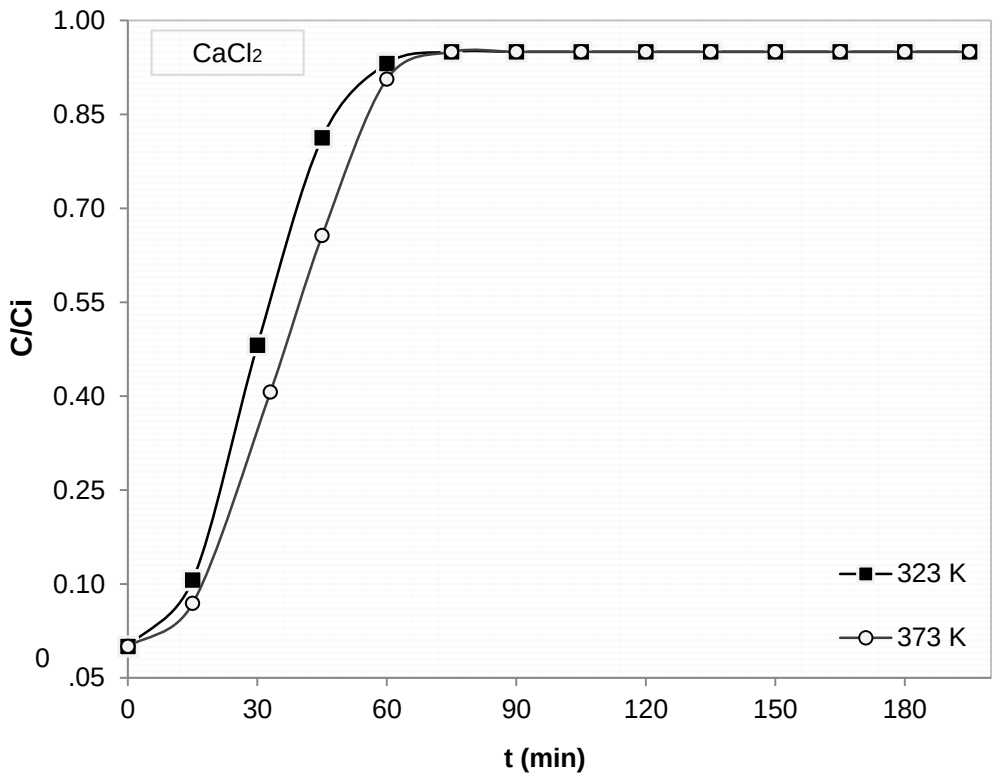


Figura 7.80. Curva de Ruptura $CaCl_2$-$FeCl_3$. Ci= 160 mg/L, h = 2cm.

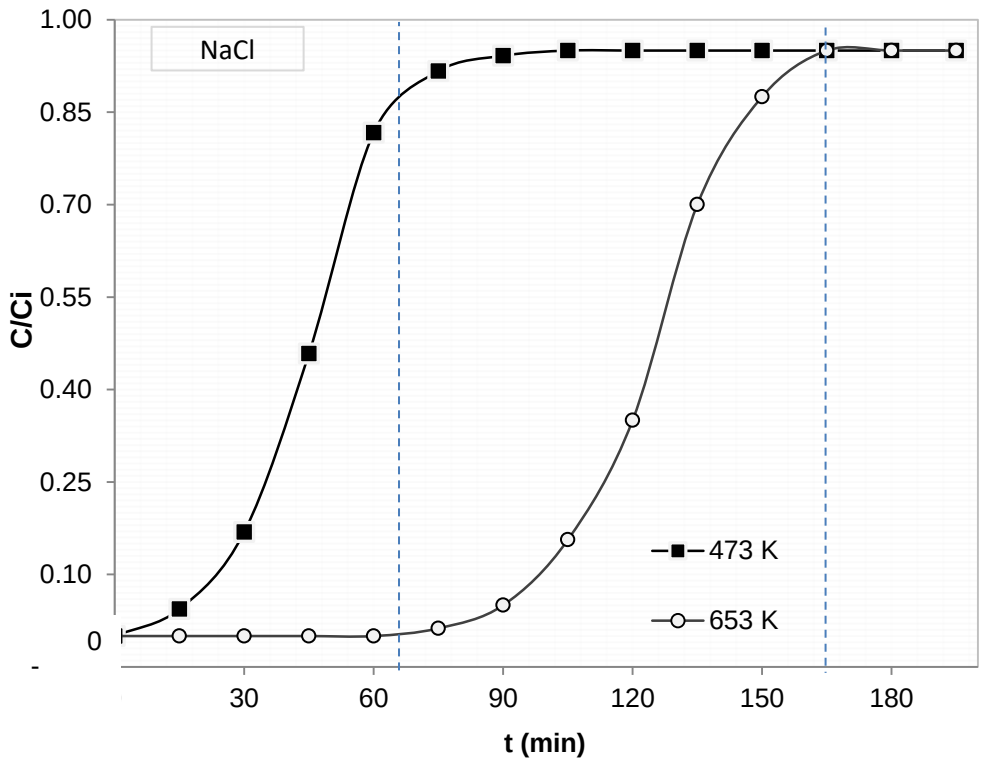


Figura 7.81. Curva de Ruptura NaCl-$FeCl_3$. Ci = 160 mg/L, h = 2cm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Em todos os casos, se considera que a condição de saturação do material se alcança quando a concentração na saída da coluna C, atinge o 95% da concentração na entrada da coluna Ci, pelo que a relação entre C e Ci fica assim: C/Ci:0,95. Como se observa nas curvas de ruptura, para todos os sistemas de sal avaliados apresentou-se adsorção do $FeCl_3$, favorecida pelo aumento da temperatura, o que permite intuir que a reação química que da lugar à provável formação de um sal duplo obedece a um processo de natureza endotérmica, assim é necessário fornecer a energia suficiente ao sistema para a reação se deslocar no sentido dos produtos.

Uma vez concluído o processo de adsorção para cada sistema estudado, o produto obtido dentro da coluna apresentou propriedades físicas diferentes em cada caso, sendo o NaCl-$FeCl_3$ formado na temperatura de 653 K, o produto que exibiu uma melhor estabilidade física, não exibe nenhuma sinal de liberação resíduos de cloretos sem reagir e cuia ligação como o sal formado poderia ser fraca, liberando gases permanentemente até sua liquefação. Adicionalmente, este sistema reportou um maior tempo de ruptura e saturação sendo estes 68 e 165 minutos respectivamente. O sal formado $CaCl_2$-$FeCl_3$ apresentou liquefação às poucos dias de ser obtido, em tanto que o sal $MnCl_2$-$FeCl_3$, manteve boa estabilidade física, mas a adsorção de $FeCl_3$ foi inferior à obtida com NaCl.

Baseados nos dados das curvas de ruptura, junto com o uso da equação 7.26 e o balanço de massa ao redeador da coluna do sal, foi possível estabelecer a massa do $FeCl_3$ adsorvida em cada particular, como se mostra nas equações 7.27 à 7.29.

$$(C_i V)\Delta t = \Delta m_{_ads} + (CV)\Delta t \qquad 7.27$$

Sendo;

Ci: concentração do adsorvato $FeCl_3$ na entrada da coluna. (mg/L)

V: vazão (L/min).

$m_{_ads}$: massa de $FeCl_3$ adsorvida (mg)

C: concentração do adsorvato $FeCl_3$ na saída da coluna. (mg/L)

Assim;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

$$\Delta m_{_ads} = C_i V \left(1 - \frac{C}{C_i}\right) \Delta t \qquad 7.28$$

$$m_{_ads} = C_i V \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_i}\right) dt \qquad 7.29$$

Uma vez determinada a massa de $FeCl_3$ adsorvida, é possível calcular a capacidade de adsorção $(q_{_ads})$ que no caso é definida como a relação entre a massa adsorvida de $FeCl_3$ e a massa do leito da coluna do sal *MClx* (m_{MClx}), como se exibe na equação 7.30.

$$q_{_ads} = \frac{m_{T_ads}}{m_{MClx}} \qquad 7.30$$

Adicionalmente é possível estabelecer a eficiência de cada coluna, com a relação entre a massa total de $FeCl_3$ que entra na coluna ($\boldsymbol{m_{i_T}}$), e a massa de total de $FeCl_3$ que se adsorve $\boldsymbol{m_{T_abs}}$, como apresenta a equação 7.31

$$\eta = \frac{C_i V \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_i}\right) dt}{C_i V t} * 100 \qquad 7.31$$

Sendo;

η: eficiencia da adsorção expressa em percentagem.

A Tabela 7.19, apresenta um compêndio das informações obtidas a partir das curvas de ruptura e os balanços de massa para cada leito estudado. Dado que o que se deseja é a separação dos principais produtos gasosos obtidos da cloração de modo que o $FeCl_3$ seja adsorvido na coluna do sal em tanto que o $TiCl_4$, atravesse a coluna e continue gasoso na saída para sua posterior recuperação na forma de $TiO_{2(s)}$, foi requerida a determinação da eficiência da separação, medida em percentagem de $FeCl_3$ adsorvido. Para isto, foi medido o desempenho da coluna tomando como referencia o maior tempo ruptura t_{Rup} identificado nos sistemas estudados, que para o caso foi o sistema NaCl-$FeCl_3$. Os sais coletados

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

foram analisados via MEV-EDS para a determinação das percentagens de $FeCl_3$ e $TiCl_4$ adsorvido, os resultados obtidos se reportam na Tabela 7.18.

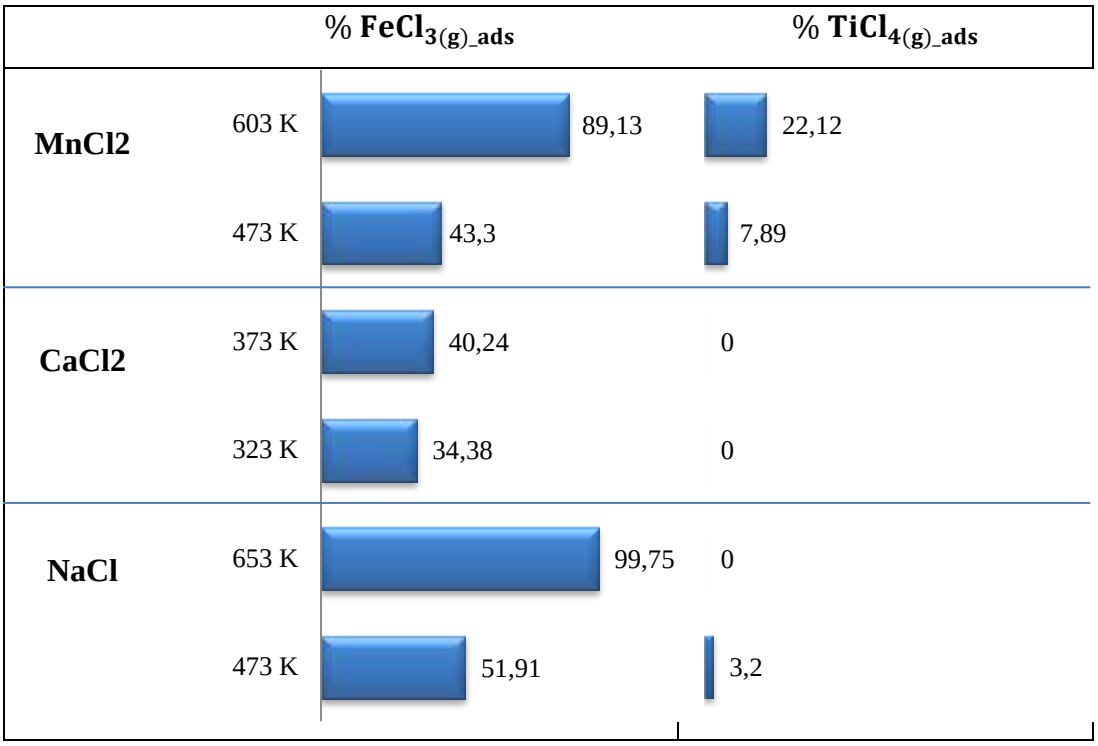
Tabela 7.18. Parâmetros de adsorção determinados a partir da sigmoide das curvas de ruptura para cada sistema do sal na coluna.

Sistema	m_{MCl_x} (g)	**T** (K)	m_{i_T} (mg)	m_{T_abs} (mg)	q_{-abs} (mg_{FeCl_3}/g_{MClx})	t_{Rup} (min)	t_{Sat} (min)	**η** (%)
$MnCl_2$-$FeCl_3$	6,73	603	4224	1953,6	653,37	28	120	46,25
	6,73	473	4224	945,6	316,25	0	74	22,38
$CaCl_2$-$FeCl_3$	4,86	373	4224	888	411,11	1	75	21,02
	4,86	323	4224	775,2	358,89	0	60	8,49
NaCl-$FeCl_3$	4,90	653	4224	3009,03	1426,08	68	165	71,23
	4,90	473	4224	1025,13	485,85	3	76	24,27

Dentre dos sistemas estudados, o NaCl-$FeCl_3$ apresentou a melhor comportamento em termos de percentagens de $FeCl_3$ adsorvido, eficiência na separação e estabilidade física, pelo que foi o sistema escolhido para as posteriores analises das isotermas de adsorção de $FeCl_3$ nas temperaturas de 653 K e 473 K. Nas Tabelas 7.19 a 7.21 são exibidos os resultados destas análises.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Tabela 7.19. Percentagem de $FeCl_3$ e TiO_2 adsorvido para cada sistema de sal avaliado.



Note-se que ainda quando nos três sistemas se reportaram quantidades significativas de $FeCl_3$ adsorvido, escolheu-se o NaCl como o sistema que apresenta uma maior seletividade em termos da separação dos cloretos de ferro e titânio, sendo que para temperaturas de 653 K as percentagens de adsorção de cloretos de ferro estão em torno de 99% e 0% de $TiCl_4$, tendo em conta os desvios próprios do método de quantificação MEV-EDS.

7.3.2. Isotermas de adsorção

Tabela 7.20. Resultados da adsorção do $FeCl_3$ sobre NaCl a 653 K.

Sistema	T	Ci	m_{i_T}	m_{T_abs}	$q_{_abs}$	η
	(K)	(mg/L)	(mg)	(mg)	(mg_{FeCl_3}/g_{NaCl})	(%)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

NaCl-$FeCl_3$	653 K	40	1056	1054,17	499,6	99,82
		80	2112	1910,28	905,34	90,44
		120	3168	2568,93	1217,50	81,09
		160	4224	3009,03	1426,08	71,23

Tabela 7.21. Resultados da adsorção do $FeCl_3$ sobre NaCl a 473 K.

Sistema	**T** (K)	**Ci** $\left({}^{mg}/_{L}\right)$	$\boldsymbol{m_{i_T}}$ (mg)	$\boldsymbol{m_{T_abs}}$ (mg)	$\boldsymbol{q_{-abs}}$ $\left(mg_{FeCl_3}/g_{NaCl}\right)$	**η** (%)
NaCl-$FeCl_3$	473 K	40	1056	585,14	277,32	55,41
		80	2112	834,17	395,34	39,50
		120	3168	999,16	473,54	31,54
		160	4224	1025,13	485,85	24,27

Na Figura 7.82 exibe de forma gráfica os resultados experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$, evidenciando a notável influencia da temperatura na capacidade de adsorção do NaCl, este comportamento é se atribui as ligações químicas entre adsorvato e adsorvente, próprias deste tipo de processos [74, 75]. Pode-se dizer então, que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio do sistema contribuindo ao aumento da adsorção do gás sobre o sólido [58].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

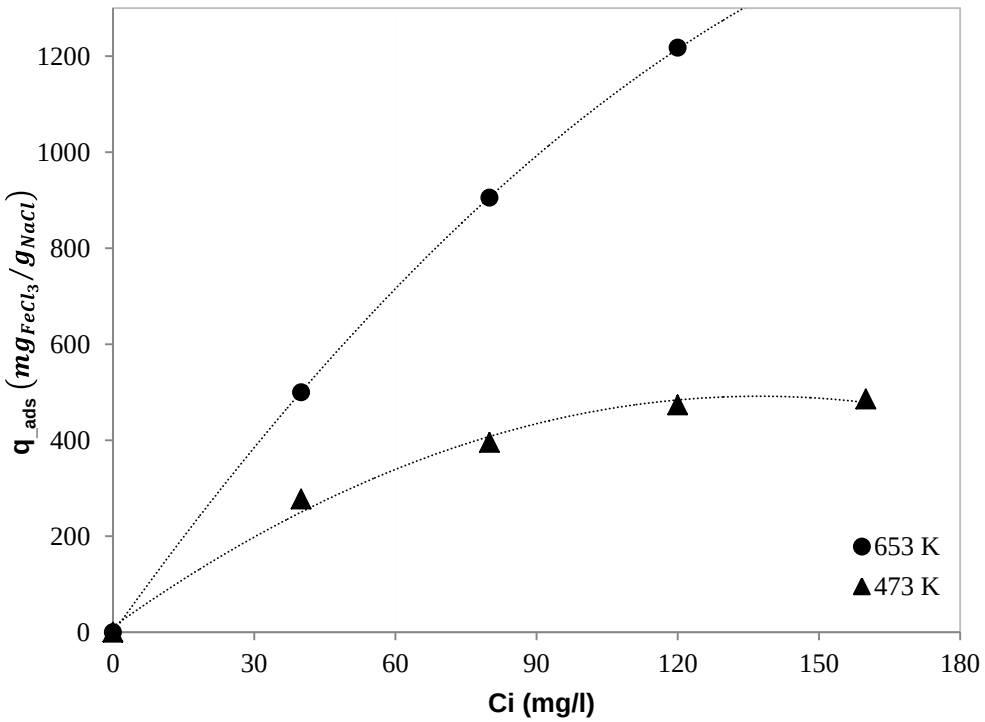


Figura 7.82. Dados experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$ sobre NaCl.

Nas Figuras 7.83 e 7.84, são apresentados os ajustes dos resultados experimentais aos modelos de Languir e Freundlich. É possível apreciar que os dados se aproximam mais ao comportamento proposto por Langmuir que descreve processos de quimisorção em concordância com o esperado para este tipo de processos de adsorção segundo a literatura [63, 75]. Nas Tabelas 7.22 e 7.23 expõem os parâmetros dos ajustes dos dados experimentais aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

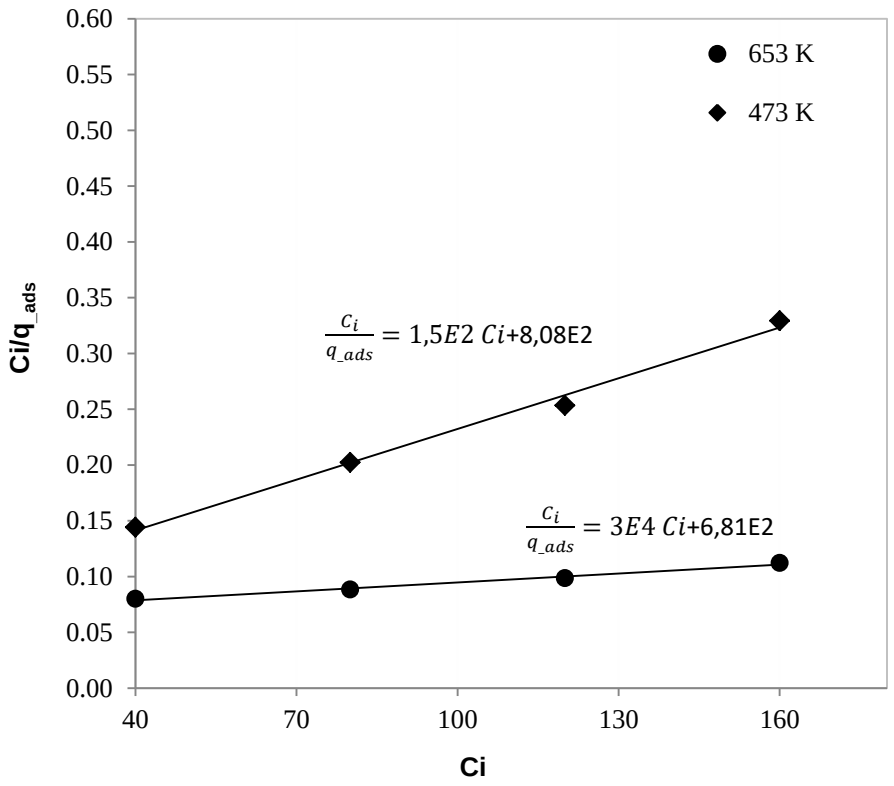


Figura 7.83. Ajuste dos resultados de Isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Langmuir.

Tabela 7.22. Parâmetros de ajuste dos resultados de experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Langmuir.

Sistema	**Linearização do modelo de Langmuir**	**T**	$q'_{_ads}$	***b***	**R^2**
		(K)	mg_{FeCl_3}/g_{NaCl}	$(mg/L)^{-1}$	
NaCl-$FeCl_3$	$\frac{C_i}{q_ads} = \frac{1}{b * q'_{_ads}} + \frac{C_i}{q'_{_ads}}$	673	$3{,}3E^3$	$4{,}66E^{-3}$	0,99
		473	667	$1{,}21E^{-4}$	0,99

Segundo o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção do NaCl $(q'_{_ads})$, nas condições operacionais avaliadas, é da ordem $3.3E^3$ mg de $FeCl_3$ por grama de NaCl, o que indica que é provável obter um sal duplo com elevados teores de $FeCl_3$ em sua matriz, o que incrementaria no material as propriedades elétricas e de transferência de calor.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

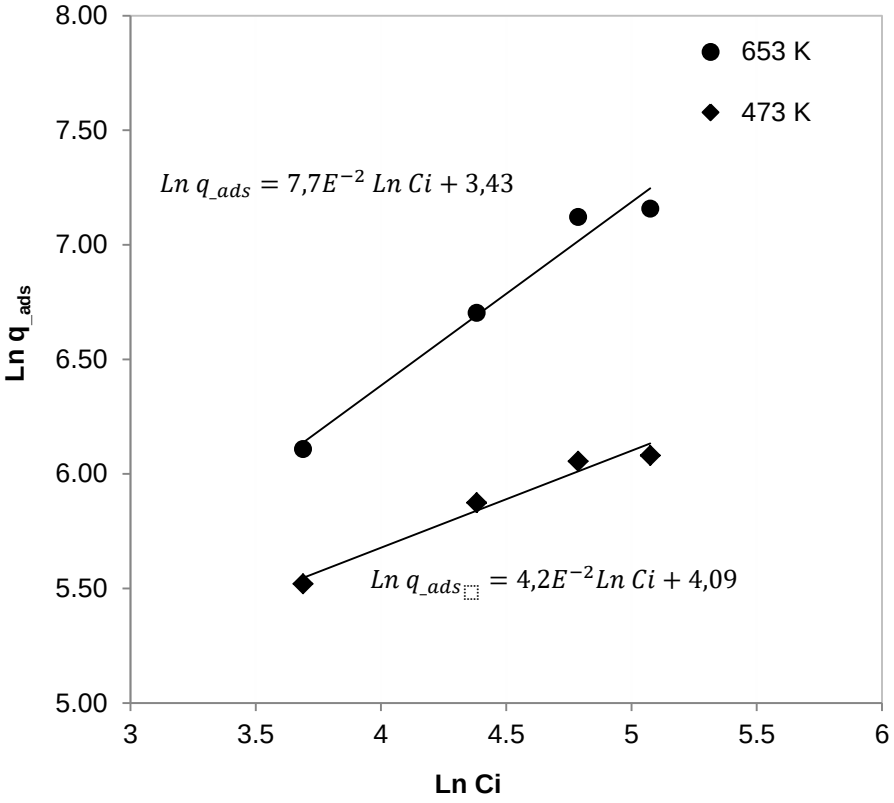


Figura 7.84. Ajuste dos resultados de Isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Freundlich.

Tabela 7.23. Parâmetros de ajuste dos resultados de experimentais das isotermas de adsorção do $FeCl_3$ ao modelo de Freundlich.

Sistema	**Linearização do modelo de Freundlich**	**T (K)**	k_f	$\boldsymbol{n}$	$\mathbf{R^2}$
NaCl-$FeCl_3$	$Ln\ q_{_ads} = Ln\ k_f + \frac{1}{n}.Ln\ C_i$	673	24,08	1,25	0,97
		473	53,83	2,36	0,96

A modo de ilustração, a Figura 7.85 apresenta o mapeamento do produto da coluna NaCl-$FeCl_3$ onde é possível observar o inicio da adsorção do cloreto de ferro e sua distribuição sobre a superfície do NaCl.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

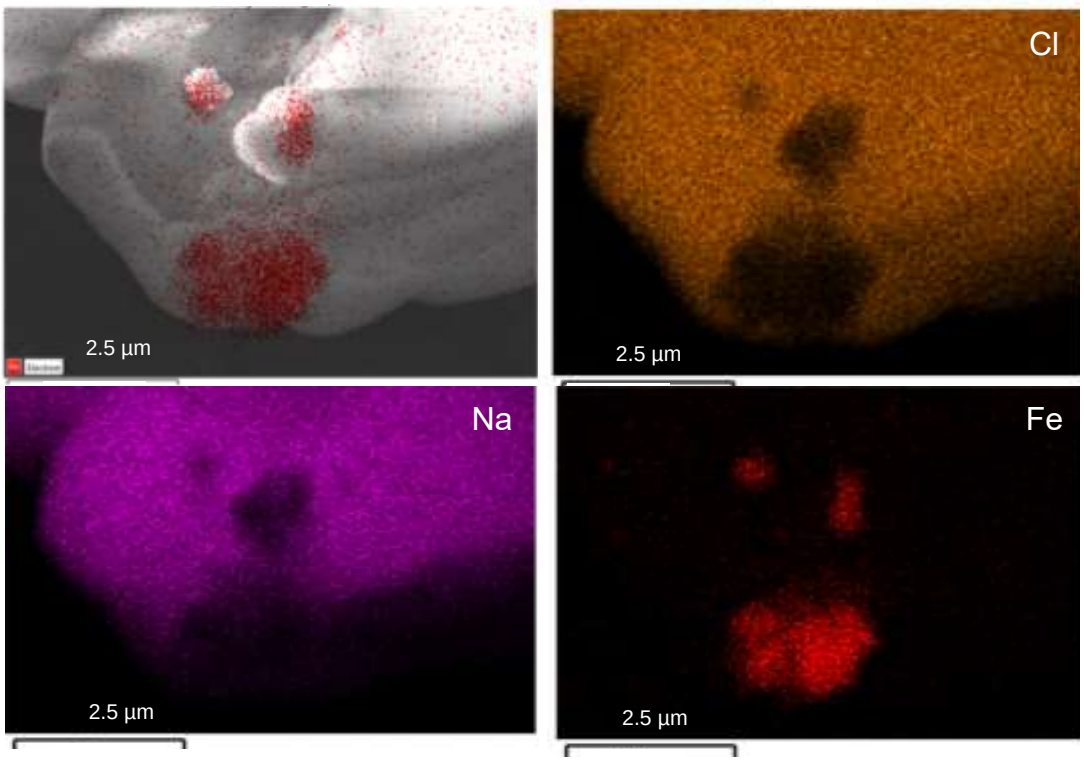


Figura 7.85. Mapeamento do sal duplo NaCl-$FeCl_3$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.4. Caracterização do TiO_2 coletado após a separação de produtos da carbocloração na coluna do sal.

Uma vez estudados os processo de carbocloração, e a separação dos cloretos voláteis de interesse $FeCl_3$ e $TiCl_4$, procedeu-se à caracterização do produtos gerado na saída da coluna do sal, sendo que este fluxo gasoso está composto basicamente por cloretos de titânio, que são posteriormente precipitados numa solução de caráter básico. Teoricamente é esperado que a precipitação do titânio na forma oxidada, obedeça à seguinte reação:

$$TiCl_{4(g)} + 4KOH_{(a)} = 4KCl_{(a)} + TiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \qquad 7.32$$

A constante de equilíbrio para esta reação em temperaturas entre 273 a 373 K, é da ordem dos 10^{+140} a 10^{+100} respectivamente [59], pelo que desde o ponto de

vista termodinâmico a reação de precipitação do TiO_2, acontece. Na saída da coluna do sal o controle de temperatura garantiu a formação do TiO_2 sólido. Na Figura 7.86, apresenta-se o diagrama da energia livre padrão para a formação do TiO_2, como sugere a reação indicada na equação 7.24, onde é possível apreciar a preferencia por se formar TiO_2 em estado sólido.

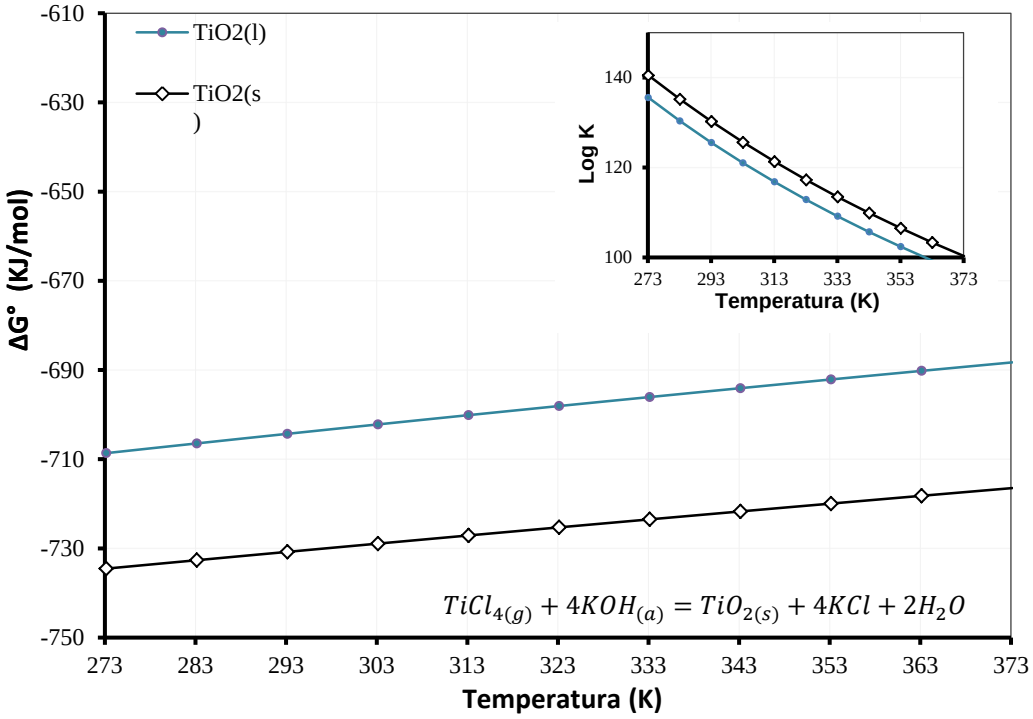


Figura 7.86. Variação da Energia livre de Gibbs Padrão na formação do TiO_2, a partir do precursor $TiCl_{4(g)}$

Posteriormente, e com o objetivo de ter uma analise mais aprimorada da natureza do TiO_2 coletado, este foi analisado com o uso de técnicas como a Difração de Raios X DRX, Microscopia Electrónica de Varredura MEV, Espectroscopia de Difração de raios X EDS, e Microscopia eletrônica de transmissão MET.

7.4.1.
Difração de raios X (DRX)

Como a finalidade de conseguir uma cristalinidade mais definida, o TiO_2 obtido foi sometido a calcinação. Nitrogênio e ar foram usados como duas atmosferas diferentes na calcinação. A Figura 7.87, apresenta os resultados destas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

análises com o ajuste pelo método Rietveld. A estrutura cristalina do TiO_2 obtido corresponde a estrutura cristalina tetragonal na forma do polimorfo anatasio, presente num 89%, na Figura se sinalam os picos e os planos correspondentes a esta estrutura. As impurezas obedecem à presença de KCl, como resíduo da processo de precipitação em solução alcalina. O GOF destas análises foi de 1,23. Entretanto, o tamanho meio de cristalino do TiO_2 foi estimado em 19 nm.

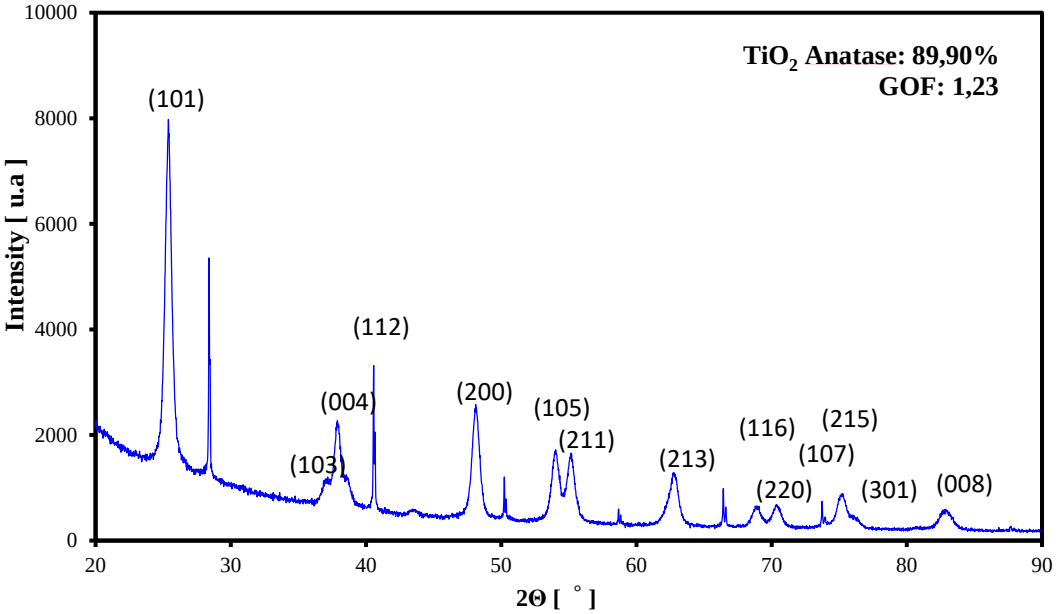


Figura 7.87. Difração de Raios X do TiO_2 obtido após precipitação.

7.4.2.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O set de micrografias do TiO_2 apresentadas na Figura 7.88 e 7.89 permitem observar a formação de um TiO_2 de tamanho nanométrico e com agregados de geometria nanoesférica, atribuída ao processo de nucleação homogénea e ao fato da formação de morfologias de mínima energia livre de Gibbs (esferas).

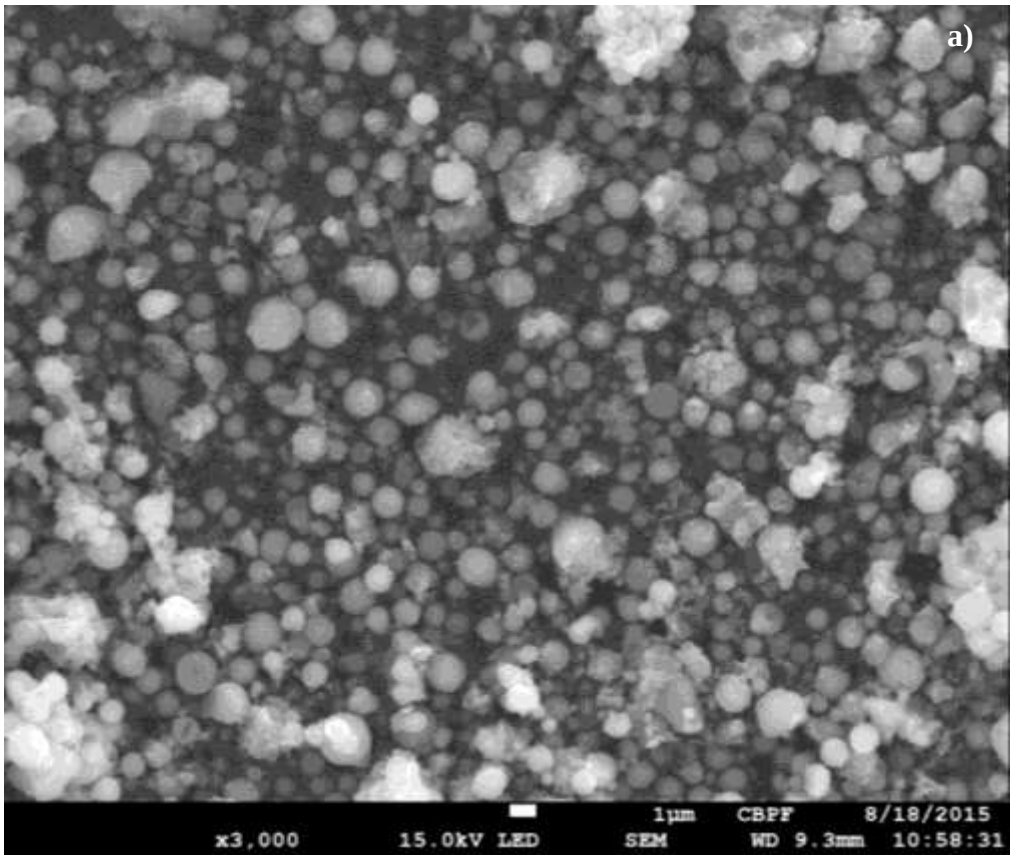
O estado energético de um sistema encontrasse em equilíbrio quando a energia livre de Gibbs é mínima. A nucleação tem lugar quando se dão as condições para que o estado de energia livre de Gibbs seja mais favorável, isso pode ser garantido com um controle de temperatura adequado, de modo que seja atingido o estado de mínima energia e se inicie o processo de nucleação [76]. A variação da energia livre de Gibss na nucleação obedece à diferencia entre as duas fases envolvidas liquido e sólido como se expressa na equação 7.33

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

$$\Delta G = G_{sol} - G_{Liq} \qquad 7.33$$

Sabe-se de modo geral que esta variação possui tanto a contribuição da transformação de fase, quanta outra contribuição associada á formação da interfase da energia superficial da partícula que se está formando [79]. No TiO_2 obtido as esferas apresentam diferentes dimensões, indo de raios de 10 nm até 1000 nm. Na Figura 7.88 com o uso do MEV, pode apreciar uma geometria esférica das partículas em diferentes magnificações (a - x3k e b – 30 k). Observam-se agregados com diferentes diâmetros fato atribuído ao estagio da nucleação e formação da geometria de mínima energia. A Figura 7.89, exibe o mapeamento onde se apreciam a distribuição elementar dos componentes do produto precipitado, ressaltando ao titânio e o oxigênio como componentes principais. Adicionalmente algumas impurezas provenientes de resíduos do KCl formado são apreciadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA



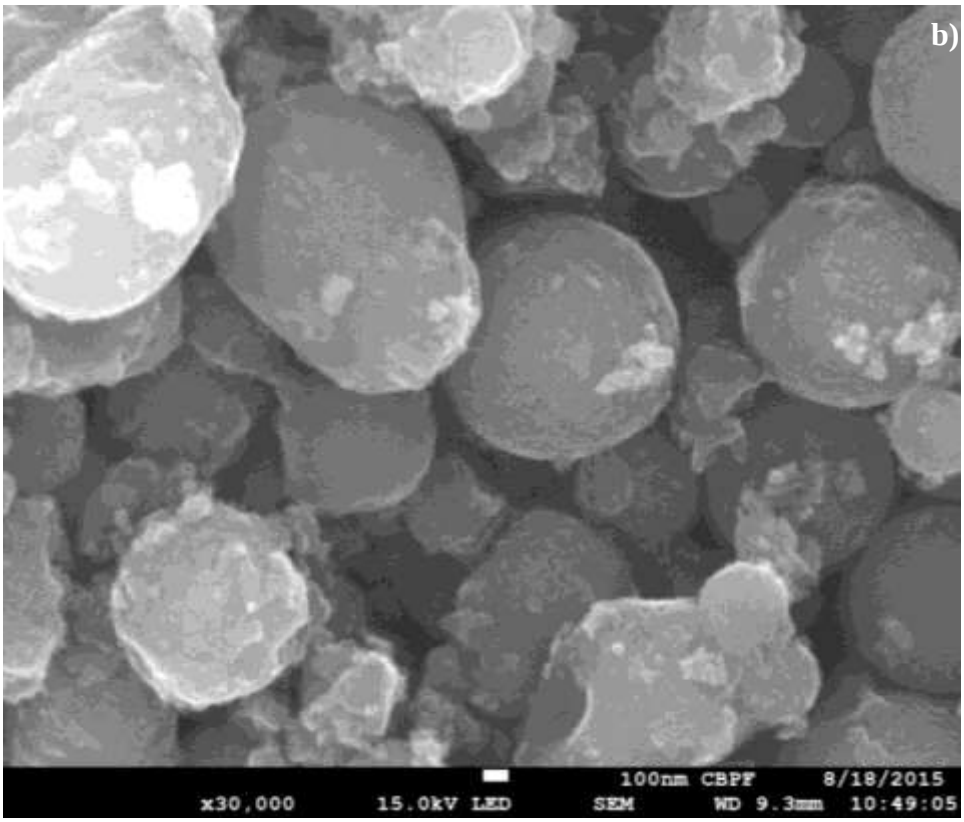
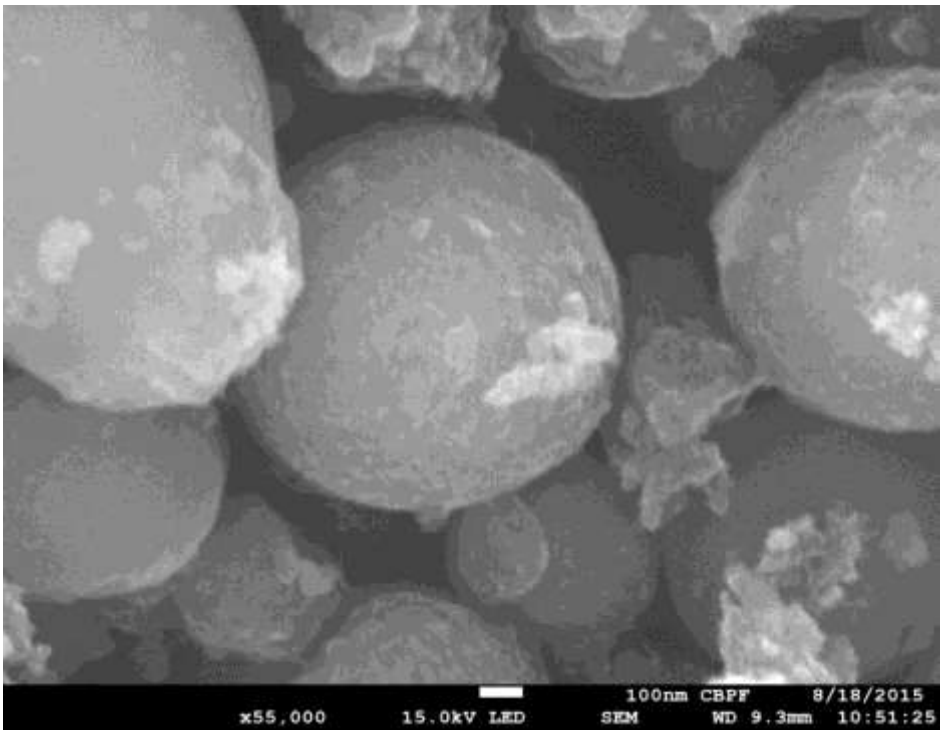


Figura 7.88. MEV do TIO_2 produzido a) x3.0k. b) x30.0k



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

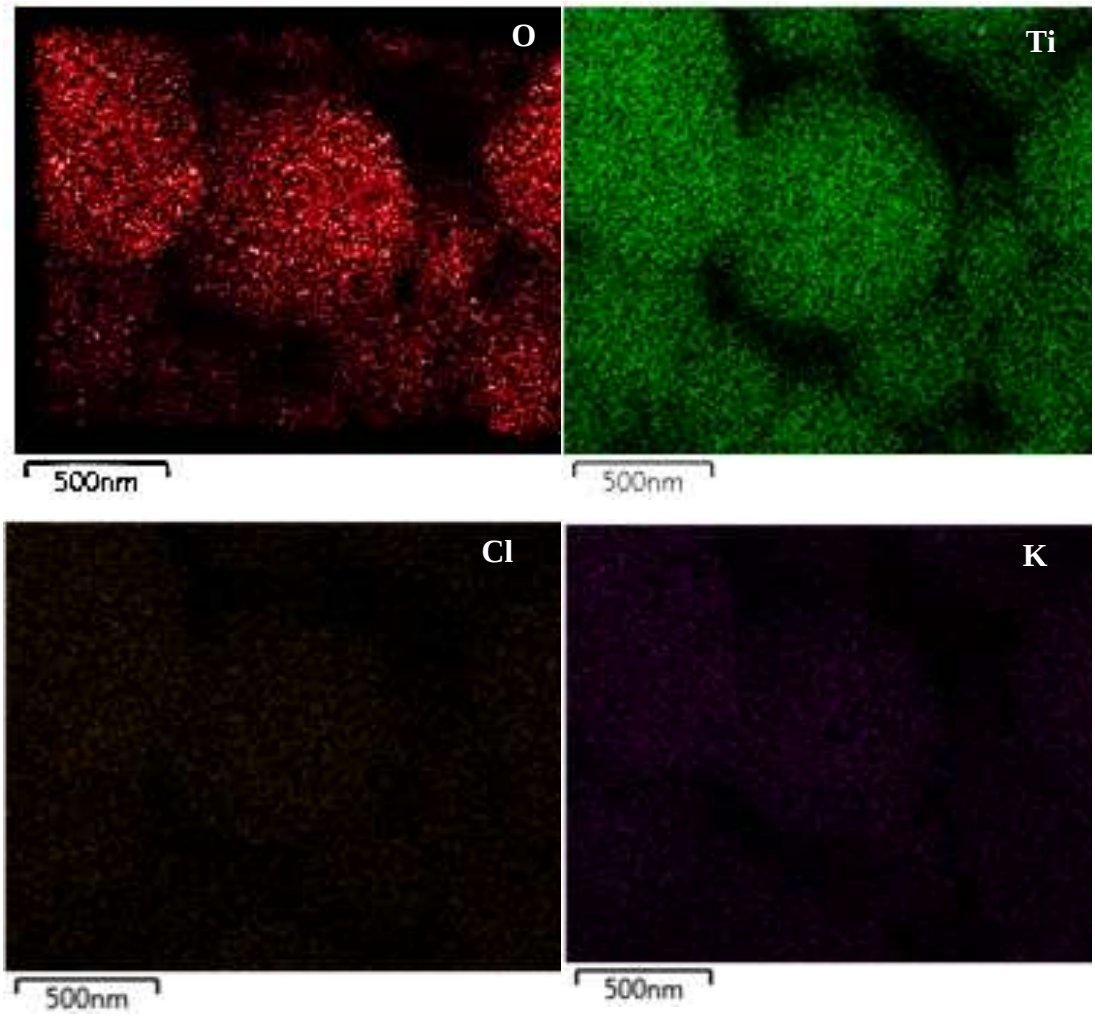


Figura 7.89. Mapeamento do TiO_2 obtido.

7.4.3.
Microscopia Eletrônica de Transmissão: (MET)

Mediante o uso de microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar que dentro dos clusters formados, coexistem nanopartículas cristalinas de TiO_2. Na Figura 7.90 se observam o campo claro, campo escuro e o correspondente padrão de difração. Adicionalmente, no inciso d) da Figura, se observa a micrografia de a região sinalada em a) e b) onde se apreciam a presença de planos do polimorfo anastásio. Note-se que neste set de micrografias se observam agregados em torno de 10 nm, o que indica que ainda estão em fases iniciais do processo de nucleação e formação de geometrias esféricas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

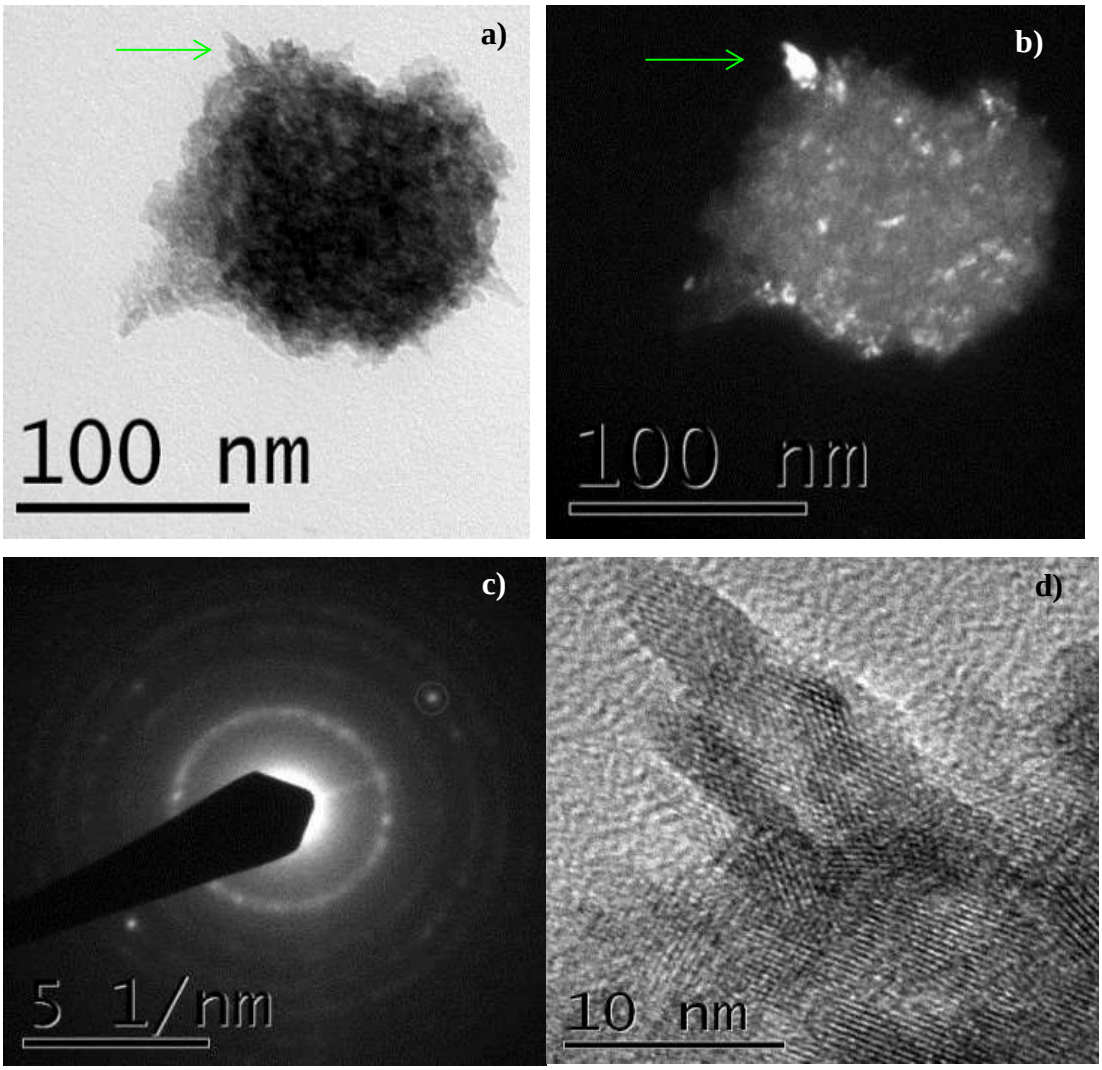


Figura 7.90. MET a) Campo claro, b), Campo escuro, c) Padrão de difração correspondente. d) HR-MET de nanocristais de TiO_2, ricos em anatasio, do cluster assinalado em a) e b).

Nas micrografias apresentadas na Figura 7.91, se apresenta o campo claro, campo escuro e o correspondente padrão de difração da etapa seguinte na evolução dos agregados da Figura 7.90, que formão geometrias esféricas mais definidas como produto do avanço da nucleação no tempo, e a fim de minimizar a energia superficial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

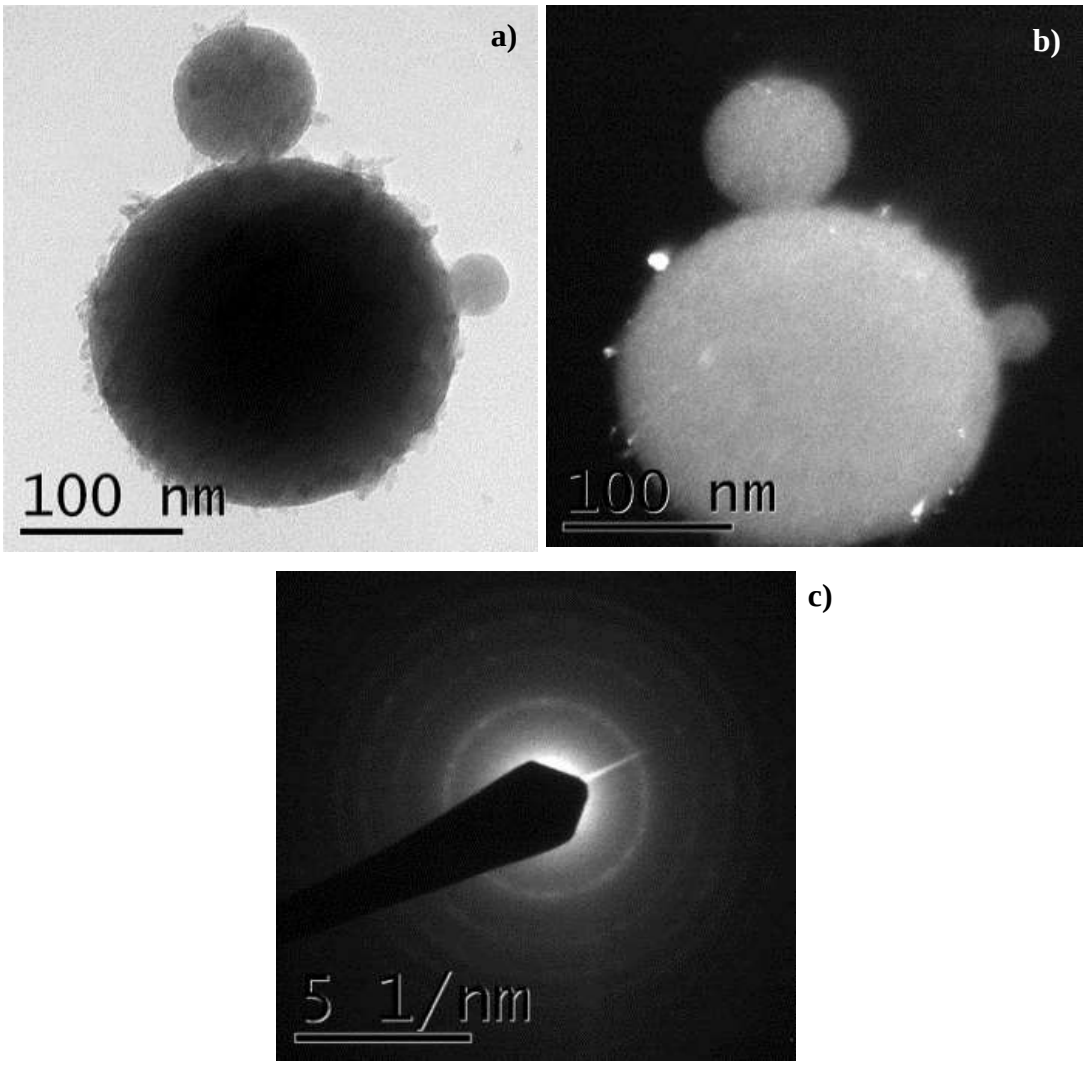


Figura 7.91. MET a) Campo claro, b), Campo escuro, c) Padrão de difração correspondente de nanoesfetas do alótropo formado TiO_2 anatasio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

7.5. Neutralização de resíduos do processo de Cloração e Carbocloração

Motivados com o objetivo de minimizar os rejeitos da linha de cloração e obter um ambiente controlado no nível de laboratório em quanto a liberação de gases, foram estudados diferentes sistemas visando a neutralização do cloro em excesso e a presença de outros cloretos voláteis formados. Sendo assim conseguiu-se uma total neutralização com o uso de uma solução de hidróxido de cálcio.

O panorama que se planteia para o sistema de neutralização difiere quando existe presencia de agente redutor no processo de cloração. Pelo que são

apresentados dois possíveis senários com o objetivo de recrear o que acontece no processo mesmo da neutralização, numa faixa de temperatura de 298 K a 353 K.

7.5.1.
Neutralização dos resíduos da Cloração Direta:

Neste caso, e segundo o proposto para a cloração direta, na saída da linha será maioritariamente cloro gasoso em excesso, e algumas traças dos cloretos voláteis gerados a partir das impurezas do material inicial. As constantes de equilíbrio sugerem uma ampla possibilidade para a ocorrência da reação de neutralização desde o ponto de vista termodinâmico.

$$\mathrm{CaO} + H_2\mathrm{O} = \mathrm{Ca(OH)}_2 \qquad 7.34$$

$$10^{127} < K_{eq} < 10^{36}$$

$$6\mathrm{Ca(OH)}_{2(aq)} + 6Cl_{2(g)} = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O \qquad 7.35$$

$$10^{308} < K_{eq} < 10^{298}$$

7.5.2.
Neutralização dos resíduos da Carbocloração:

Já no caso da carbocloração os gases na saída da linha, serão ricos em cloro em excesso, cloretos voláteis das impurezas e adicionalmente o monóxido de carbono formado pela presença do agente redutor no sistema reacional. A presença de CO na saída dos gases favorece a formação de carbonato de cálcio $CaCO_3$, o que por sua vez neutraliza o HCl formado no sistema. A seguir se apresenta a sequencia que se propõe como rota para a neutralização dos gases.

$$6\mathrm{Ca(OH)}_{2(aq)} + 6Cl_{2(g)} = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O \qquad 7.36$$

$$10^{308} < K_{eq} < 10^{298}$$

$$2\mathrm{CO} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} \qquad 7.37$$

$$10^{308} < K_{eq} < 10^{308}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

$$\mathrm{Ca(OH)}_{2(aq)} + \mathrm{CO}_{2(g)} = \mathrm{CaC}O_3 + H_2O \qquad 7.38$$

$$10^{182} < K_{eq} < 10^{69}$$

$$2H_2\mathrm{O} + 2\mathrm{Cl}_{2(g)} = 4\mathrm{HC}l_{(aq)} + O_{2(g)} \qquad 7.39$$

$$10^{111} < K_{eq} < 10^{37}$$

$$\mathrm{HC}l_{(aq)} + CaCO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_{2(g)} \qquad 7.40$$

$$10^{-02} < K_{eq} < 10^{0}$$

Bem vale a pena ressaltar que com o uso deste sistema de neutralização se garantiu um ambiente de trabalho em segurança no laboratório, já que a neutralização de gases em excesso foi de 100%. Adicionalmente qualitativamente se apreciou uma diminuição notável nas quantidades de rejeitos gerados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

8
Conclusões

O presente trabalho compreendeu a sequencia completa desde a caracterização do material como recebido, passando pelo estudou da dependência do processo de cloração e carbocloração com as variáveis operacionais: vazão de cloro, temperatura, percentagem de agente redutor, pressão parcial de gás cloro, até a separação e caracterização dos produtos, e finalmente a neutralização dos resíduos. As conclusões de cada etapa se apresentam a seguir:

Caracterização do material como recebido:

- A amostra como recebida corresponde a um material granulado com tamanho meio de 190 µm. A distribuição mineralógica do deste material reporta em torno de 89% de ilmenita $FeOTiO_2$, em tanto que a maior parte do restante, correspondem às estruturas cristalinas de hematita Fe_2O_3 e sílica SiO_2, e alguns sinais de terras raras. O teor total de TiO2, foi reportado em torno de 32%.

Cloração direta:

- A Cloração direta da ilmenita apresentou um caráter seletivo, produzindo um sólido que aumentou seu teor de TiO_2 indo de 33% para 75% em peso. O produto sólido obtido corresponde ao polimorfo rutilo, que possui uma estrutura cristalina tetragonal.

- A morfologia final do produto sólido da cloração direta apresenta a formação de uma serie de cristais aciculares que evidenciam a saída do ferro na forma de cloreto volátil, e a seletividade do ataque do cloro sobre a amostra. Todos os cristais aciculares formados são enriquecidos em TiO_2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

- A cinética da cloração direta se aproxima, em boa medida, ao proposto pelo modelo do núcleo minguante. O diâmetro da partícula se manteve, mas a estrutura interna mudou de maneira direta com o avanço da reação que acontece inicialmente na superfície, e avança a traves da partícula sem reagir, deixando por trás material reagido e inerte, deslocando assim a zona de reação ao interior do sólido.

- A energia de ativação aparente da cloração direta de 137 KJ sugere que este processo apresenta um controle químico.

Carbocloração:

- A presença de carbono nas misturas confere ao sistema uma maior força motriz o que faz com que se atingem valores de quase a totalidade do material reagido, em torno de (99%).

- Na carbocloração da ilmenita o aumento da temperatura apresentou acréscimos nas taxas de conversão dos principais óxidos FeO, Fe_2O_3 e TiO_2 para todas as percentagens de carbono estudadas.

- Com o aumento da percentagem de agente redutor nas misturas a reação ganha velocidade para alcançar a conversão completa. Isto se apresenta para altas temperaturas sem restrição nenhuma, porém para baixas temperaturas (973 K), encontrou-se que a percentagem de agente redutor favorece a conversão da reação só até certo limite (25%C). Valores acima deste fazem com que os efeitos difussionais obstruam o avanço da reação da cloração.

- A energia de ativação aparente apresenta um acréscimo na medida em que a percentagem de agente redutor aumenta nas misturas, indo de 21 KJ para 29 KJ e 41 KJ, (em misturas com 19%, 25% e 30% C respectivamente). Isto é atribuído ao fato de que ainda quando aumenta a energia motriz induzida pela presença do agente redutor o que por sua vez aumenta a área

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

exposta em cada mistura, não se garante que a área de contato efetiva aumente de maneira direta.

- Os ensaios com variações da pressão parcial de gás cloro, permitiram concluir que a reação de carbocloração é uma reação de primeira ordem com respeito ao cloro, com significativa sensibilidade ás variações de temperatura.

Separação de Produtos:

- Com o uso da coluna do sal, foi possível separar os cloretos de ferro dos cloretos de titânio, mediante adsorção seletiva do $FeCl_3$, sobre a superfície dos substratos sólidos (NaCl, $MnCl_2$ e $CaCl_2$).

- Para todos os sistemas de carga da coluna do sal, apresentou-se adsorção, mas reportaram-se tempos de ruptura e saturação maiores para o sistema NaCl-$FeCl_3$, o que faz deste o sistema mais robusto dos três (3) sistemas estudados. A ruptura desde sistema começou aos 68 minutos e se atingiu adsorção de até 99% dos cloretos de ferro.

- A adsorção do $FeCl_3$ sobre o NaCl, exibe um comportamento que se ajusta ao modelo de Langmuir, o que sugere que o fenómeno que se apresenta, se aproxima à uma adsorção química com a formação de monocamadas sobre a superfície do substrato adsorvente.

- Com o uso do ajuste da isoterma de Langmuir, estabeleceu-se que a capacidade máxima de adsorção do NaCl (mg_{FeCl_3}/g_{NaCl}) permitiria a obtenção de sais com um maior conteúdo de $FeCl_3$, em proporções de até 3,3E^3 mg_{FeCl_3}/g_{NaCl}. Nas condições estudadas conseguiu-se chegar a capacidades de adsorção em torno de 1426 mg_{FeCl_3}/g_{NaCl}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

Caracterização do TiO_2 coletado após a coluna do sal:

- Após a separação de produtos, o $TiCl_4$ foi usado como precursor para a obtenção de TiO_2, o que conduziu à formação de um produto homogéneo, de aspecto totalmente branco e com 90% do polimorfo TiO_2 anatasio, e um tamanho de cristalito de 19 nm. As analises de MEV evidenciaram uma morfologia esferoidal, que dependendo do estagio da nucleação, pode-se observar desde a constituição de pequenos claustres e agregados de nanopartículas de TiO_2 (em torno dos 10 nm o que indica que ainda estão em fases iniciais do processo de nucleação), até a formação de esferas mais definidas como produto do avanço da nucleação no tempo (geometria de mínima energia superficial)

Neutralização de gases:

- No nível de laboratório com o uso de soluções de $Ca(OH)_2$ foi possível um controle total do cloro em excesso, assim como de outros possíveis cloretos formados durante o processo, o que garantiu um ambiente de trabalho em segurança no laboratório e uma diminuição significativa nas quantidades de rejeitos gerados no abatimento de gases. Os processos de cloração podem ser adaptados a processos de ciclos fechados com o total aproveitamento de todos os subprodutos gerados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

8.1.
Sugestões para trabalhos posteriores

Apontando à ampliação da compreensão dos senários nos que acontece a cloração de minérios da indústria do titânio e o aproveitamento dos produtos e subprodutos gerados, propõe-se o desenvolvimento destas das iniciativas a seguir:

- No caso do produto obtido na cloração direta (sólido enriquecido no polimorfo TiO_2 rutilo), sugere-se complementar sua caracterização visando seu uso como possível fotocatalizador dopado com ferro.
- Para avaliar a viabilidade dos sais formados como materiais para armazenagem de energia se aconselha a caracterização das propriedades térmicas dos produtos obtidos na coluna do sal.
- Alternativamente, poderia se conferir o desempenho de outros sais na carga da coluna, para isto a seleção destes materiais deve se basear nas propriedades térmicas individuais visando sua melhora como resultado da formação de sais complexos (duplos, triplos, etc.)
- Avaliar as propriedades óticas e elétricas do polimorfo TiO_2 anatasio obtido, para propor aplicações especificas deste material.
- Os sistemas de sais duplos $MnCl_2$-$FeCl_3$ e $CaCl_2$-$FeCl_3$ estudados no presente trabalho, poderiam ser avaliados numa faixa de temperaturas mais ampla, para determinar se é possível a obtenção de materiais quimicamente estáveis e com boa adsorção de $FeCl_3$, com potencial para serem usados como materiais de armazenagem de energia térmica.
- Outros minérios cujos cloretos formados sejam virtuais candidatos para a armazenagem de energia, poderiam ser testados com a rota de processamento integral proposta neste estudo.
- Sugere-se a caracterização quantitativa do resíduo aquoso da neutralização e seu possível uso na área agrícola como provável agente controlador de fungos, e corretor do pH de solos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

9.
Referências bibliográficas

1. WAGNER, L. **Materials in the Economy - Material Flows, Scarcity, and the Environment.** U.S. Geological Survey Circular 1221. February 2002.

2. OSBORN D., CUTTER A.M, and ULLAH F., **Universal Sustainable Development Goals, Understanding the Transformational Challenge for Developed Countries**. Report of a study by stakeholder forum. May 2015.

3. ECO-92**.** **Rio Declaration on Environment and Development, United Nations of Environment Programe**. Rio de Janeiro, June 1992.

4. WENSHENG Z, ZHAOWU Z, CHU Y. **A literature review of titanium metallurgical processes**. Hydrometallurgy 108, 177-188; 2011.

5. **Mineral Commodity Summaries 2016**. U.S. Department of Interior. U.S. Geological Survey, January 2016.

6. SOLEDISPA B., VILLACRES J., **Estudio composicional de las arenas ferrotitaniferas del sector comprendido entre el estero data de Posorja y el Monaterios Santa Teresa, provincia de Guayas, Ecuador**. Acta Oceanográfica del Pacífico. INOCAR, Ecuador, 6 (1), 1990.

7. CHARTIER et. at. **Origin of the giant Allard Lake ilmenite ore deposit (Canada) by fractional crystallization, multiple magna pulses and mixing**. Lithos 117, 119-134. 2010.

8. FOUGA G, PASQUEVICH D, AND BOHE A. **The kinetics and mechanism of selective iron chlorination of an ilmenite ore.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Mell. C) Vol 116 No 4. 2007

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

9. MOURA F. **Estudo cinético da cloração redutora dos óxidos de nióbio, tântalo e titânio contidos em uma escória proveniente da metalurgia do estanho**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia universidade católica do Rio de Janeiro, 1986.

10. MOODLEY S, HURMAN R, CEVAT K, KALE A, **Chlorination of titania feedstocks**, 3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 2012.

11. MATSUOKA R, AND OKABE T, **Iron removal from titanium ore using selective chlorination and effective utilization of chloride wastes**. EPD Congress Edited by M.E. Schlesinger TMS *(*The Minerals, Metals & Society); 2005.

12. GARCIA, H., **Diseño de una Planta de Producción de 90 000 ton/año de Dióxido de Titanio**. Proyecto de fin de carrera. Universidad de Valladolid. 2012.

13. GAMARTA, B., GULYANITSKIY S., et al. **The Metallurgy of Titanium.** Foreign Technology Division. National Technical Service. 1970

14. MEDINA, J. C. **Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO_2.** Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Maestria. 2014.

15. JUNG, K.Y.; PARK, S.; B.; JANG, H., D. **Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl4.** Catalysis Communications 5, 491-497. 2004.

16. **Titanium tetrachloride production by the chloride ilmenite process.** Oficce of Solid Waste. U.S. Environmental Protection Agency. 1995.

17. **Guia Técnica de la Energía Solar Termoeléctrica**, Dirección General de Industria, Energia y Minas de Madrid DGIEM. Pg 27. 2012.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

18. **Polymers light & Science of TiO_2.** DuPont Titanium Technologies.

19. FERNANDEZ DIAZ-CARRALERO A., **Estudios Físico-químicos y de corrosión a elevada temperatura para el diseño de nuevos fluidos almacenadores de energía en centrales solares de concentración**. Tesis Doctora. Universidad Complutense de Madrid. 2013.

20. ZHANG, W., ZHU, Z. and CHENG, C.Y. **A Literature Review of Titanium Metallurgical Processes.** Hidrometallurgy, 108, 177-188. 2011.

21. SATOSHI E. **Estudo da obtenção de tetracloreto de Zirconio, por cloração do óxido de zircônio**. Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares. 1983.

22. DOS REIS M. **Cinética da Cloração de Óxido de Zirconio. Dissertação de Mestrado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 1991

23. FERREIRA T. **Cinética da Cloração de Zirconio utilizando tetracloreto de Carbono.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 1993

24. IORIO R. **Estudo cinético da cloração redutora de pentóxido de nióbio a baixas temperaturas via tetracloreto de carbono**. Dissertação de Mestrado. 1994.

25. SATOSHI E**. Estudo cinético da cloração do Silício**. Instituto de Pesquisa Energéticas e nucleares. 1997.

26. ALMEIDA M.P. **Cinética da cloração do pentóxido de tântalo com tetracloreto de carbono**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2000.

27. ROMERO G. **Cloração aplicada ao tratamento de resíduo industrial.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2000.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

28. ALVAREZ F.; BOHE A.; PASQUEVISCH D. **Estudio de la separativa de los cloruros de hierro y aluminio, por cloración directa de los metales y de la aleación binaria**. Congreso CONAMET-SAM 2004.

29. BROCCHI., E.A. **Reduction chlorination reactions of Niobium and Tantalum oxide containing materials**. Imperial Collegue, 1983.

30. NIU L.; ZHANG T.; NI P.; LU P.; OUYANG K. **Fluidized-bed chlorination thermodynamics and kinetics of Kenya natural rutile ore**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 23 3448 – 3455. 2013.

31. ALE A.; BISAKA K. **Fluid bed chlorination pilot plant at Mintek**. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Light Metals Conference. 2010.

32. MOODLEY S. **A study of the chlorination behaviour of various titania feedstocks.** Requirements for the degree of Master of Science in Engineering. University of the Witwatersrand. 2011.

33. ZHOU L.; SOHN H., Y. **Microstructural changes in several Titaniferous Materials during chlorination reactions**. Americal Chemical Society. *Ind. Eng. Chem. Res. 35,* 954-962. 1996.

34. RHEE K., I.; SOHN H., Y. **The Selective Chlorination of Iron from Iimenite ore by CO-Cl2 Mixtures.** Metallurgical Transactions B. Volume 21B – 32, 1990.

35. KALE A.; BISAKA K. **Effect of carbon particle size on chlorination of natural rutile.** Heavy Minerals conference. 2013.

36. ALLEN, A. and GERGELY, J.S. **Reaction of Titanium Chloride with Aluminum Compound**, **Oxygen and Boron**. 1998.

37. ALBERTIN K. A; VALLE M. A., and PEREYRA I. **Study Of MOS Capacitors With TiO2 And SiO2/TiO2 Gate dielectric.** Journal Integrated Circuits and Systems. Volume 2 numero.2:89-93l. 2007

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

38. YANG, S.; et. al. **Crystal shape engineering of anatase TiO_2 and its biomedical applications.** Royal Society of Chemistry. Crystal Engineering Comm. 17, 6617-6631. 2015.

39. HSU H. H; CHANG C. Y; CHENG C.H. **High performance IGZO/TiO_2 thin film transistors using Y_2O_3 buffer layers on polycarbonate substrate.** Applied Physics A (2013) 112:817–820 .2013.

40. SORAR, I., PEHLIVAN, E., NIKLASSON, G., GRANQVIST, C. **Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO_2 thin films: Role of deposition parameters.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115: 172-180. 2013

41. ERLI, et. al. **The effect of surface modification of a porous TiO_2/perlite composite on the ingrowth of bone tissue in vivo**. Biomaterials 27 1270–1276. 2006.

42. VON WALTER. et. at. **In vitro behavior of a porous TiO_2/perlite composite and its surface modification with fibronectin**. Biomaterials 26 2813–2826. 2005.

43. SEUNGHAN O. et. al. **Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO_2 nanotubes.** University of California at San Diego. Wiley Interscience. 2005.

44. ZALBA, B.; MARIN, J.; CABEZA L. **Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications.** Applied Thermal Engineering 23 251-283. 2003.

45. WILLIAMS, D. F. **Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop**. Report from Oak Ridge National Laboratory for the U.S. Department of Energy (DE-AC05-00OR22725), June 2006.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

46. GIL A.; et. at. **State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 – Concepts, materials and modelization**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 31–55. 2010

47. TAMME R. **The DISTOR project consortium–objective–achievements.** DISTOR dissemination workshop Energy Storage for Direct Steam Solar Power Plants, PSA Almerı´a, Spain; 2007

48. **Guia Técnica de la Energía Solar Termoeléctrica**, Consejería de Economía y Hacienda CEH, Madrid. 2012.

49. CABEDO P. **Mejora de las propiedades térmicas de la sal solar mediante la adición de nanopartículas.** Proyecto del Máster Eficiencia Energética y Sostenibilidad. Univertidad Jaume I. 2014.

50. CABRERA D. **Almacenamiento térmico en aplicaciones solares de concentración de alta temperatura**. Proyecto fin de carrera. Universidad de Sevilla. 2012.

51. BAUER T. LAING R. TAMME R. **Recent Progress in Alkali Nitrate/Nitrite Developments for Solar Thermal Power Applications**. Molten Salts Chemistry and Technology, MS9, 2011.

52. RAMANA G. **Novel Molten Salts Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Generation**. Report of The University of Alabama and U.S. Department of Energy. 2013.

53. TAO W.; MANTHA D.; RAMANA G. **Thermal stability of the eutectic composition in LiNO3–NaNO3–KNO3 ternary system used for thermal energy storage**. Solar Energy Materials & Solar Cells 100 162- 168. 2012.

54. RAADE J., W.; PADOWITZ D; VAUGHN J. **Low melting point molten salt heat transfer fluid with reduced cost. Halotechnics**, Inc. 2012.

55. MATHUR A. et. al. **Heat Transfer and Latent Heat Storage in Inorganic Molten Salts for Concentrating Solar Power Plants**. Final Report. U.S. Department of Energy. 2012.

56. HELLER L. **Literature Review on Heat Transfer Fluids and Thermal Energy Storage Systems in CSP Plants.** Solar Thermal Energy Research Group, Stellenbosch University. 2013

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

57. CHAO-JEN L; et. al**. Survey of Properties of Key Single and Mixture Halide Salts for Potential Application as High Temperature Heat Transfer Fluids for Concentrated Solar Thermal Power Systems.** AIMS Energy. Volume 2, Issue 2, 133-157. 2014.

58. MISHRA D., K. **Metallurgical Thermodynamics & Kinetics.** Department of Metallurgy & Materials Engineering. University of Technology, Burla, Sambalpur, Odisha. 2002

59. **Outokumpu HSC-Chemistry** for Windows, 06120-ORC-T, Versão 6.0, Outokumpu Research Oy, Information Service, Pori, Finlândia, 2006.

60. DABROWSKI A. **Adsorption – from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science 93 135 -224. 2001

61. CHENG A. L.; HUANG W. L. **Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter.** Organic Gerochemistry 35 413-423. 2004.

62. GEANKOPOLIS, C.J. **Transport processes and Unit Operations, 3ª edição**, New Jersey: Prentice-Hall, 1993.

63. BARBOSA J. G, FIGUEREDO C. H.J, PEREIRA A. K. A, NETO J. R. B, OSTROSKI I. C. J.G. **Adsorção do íon cádmio em colunas de leito fixo utilizando o carvão de osso**. X Encontro Brasileiro sobre adsorção. 2014.

64. PORTO T. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Universidade federal de santa catarina. 2009.

65. SANTANA Y. et. at. **Estudo da Capacidade de adsorção de CO_2 em Zeólita 13x para a separação de gases industriais.** 4º PDPETRO, Campinas, SP. 2007.

66. MÍREZ J**. Sistemas de Almacenamiento de Energia. Universidad Nacional de Lima.** XIX Simposio Peruano de Energia Solar y del Ambiente. (XIX – SPES), 2012.

67. ALMAGRO D. **Almacenamiento térmico en aplicaciones solares de concentración de alta temperatura. Proyecto fin de carrera**. Universidad de Sevilla. 2012.

68. **Center for Research in Computational Thermochemistry**. CRCT http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA

69. JOHNSTONE, H., F.; WEINGARTNER H. C.; WARREN E. W. **The System Ferric Chloride-Sodium Chloride.** Contribuition from the division of Chemical Engineering, Noves Chemical Laboratory, University of Illinois. 1942

70. HELENO D. **A cinética da carbocloração do dióxido de titânio.** Tese Doutoral. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1994

71. BIRD R.; STEWART W.; LIGHTFOOT E. **Transport phenomena. 2a. ed.** Limusa Wiley, 2006.

72. LEVENSPIEL O, **Chemical Reactions Engineering**, 2nd ed., Wiley, New York, 1972.

73. KANG J.; and OKABE T. **Production of Titanium Dioxide Directly from Titanium Ore through Selective Chlorination Using Titanium Tetrachloride**. Materials Transactions, Vol. 55, No. 3 pp. 591 to 598. 2014.

74. GÁSQUEZ Manuel J., BOLIVAR Juan P., GARCIA-TENORIO R., VACA F. A **Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment**. Materials Science and Applications, 5, 441. 2014.

75. YANG. R. **Gas Separation by Adsorption Process**. Butterworth Publishers 1987.

76. ADAMPSON A. W.; and GAST A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6a Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1967.

77. KENISARIN M. M. **High-temperature phase change materials for thermal energy storage**. *Renew Sust Energ Rev* 14: 955-70. 2010

78. MENZIES A., W., C.; DUTT N. **The liquids surface of the ternary system composed of the nitrates of potassium, sodium and calcium**. General physical and inorganic. 1911.

79. PASQUA, N. H. **Sobre o Fenômeno da nucleação**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2003.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212427/CA