

4 Fundamentação Teórica^(27,28,29)

Com base no levantamento bibliográfico percebeu-se que o uso de agentes cloretantes é uma alternativa pouco explorada e com pouca apreciação teórica.

Para realizar um estudo teórico sobre as alternativas de processamento químico do resíduo é necessário saber quais as características composicionais do material em questão, pois tal estudo envolve, normalmente, os aspectos termodinâmicos relativos às reações de interesse.

Através da análise termodinâmica é possível verificar a viabilidade de uma determinada reação química. Com efeito, a Termodinâmica possibilita prever as conversões de uma reação química, indicando a tendência e as condições que devem ser impostas ao sistema (temperatura e/ou concentração/ pressão parcial de reagentes e produtos), para gerar um potencial químico que viabilize as reações desejáveis. A Termodinâmica estabelece a conversão máxima, mas os mecanismos das reações químicas não são definidos. Tampouco, ela oferece informação sobre o tempo necessário para se atingir à conversão desejada, que é um parâmetro relevante na viabilização do processo.

Desta forma, a análise teórica dos aspectos termodinâmicos deve ser acompanhada dos dados cinéticos de um sistema de maneira a se estabelecer sob que circunstâncias a reação é viável seletivamente e ainda sob quais condições operacionais o tratamento é mais efetivo.

Termodinamicamente, a viabilidade ou não de uma dada reação pode ser inicialmente apreciada pela análise da sua variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), considerando, portanto, que as substâncias iniciais e os gases, quando no equilíbrio, estejam no estado padrão.

Dentro desse contexto e com base nos resultados obtidos na caracterização do material, objeto do presente estudo, foi realizada então, uma apreciação termodinâmica de um conjunto de possíveis reações de quebra da estrutura cristalina da ferrita de zinco identificada previamente, utilizando o programa de banco de dados HSC Chemistry for Windows, versão 5.

Dentre estas foram, então, analisadas termodinamicamente: cloração com $\text{HCl}_{(g)}$, ação direta do cloro, cloração redutora, lixiviação com HCl , ustulação com CaCl_2 e com NaCl . Tendo em vista uma abordagem comparativa, esta se baseou tanto na reação dos óxidos isolados de ferro e zinco como na reação da

própria ferrita de zinco.

4.1. Sistema de cloração com HCl(g)

A Figura 1 mostra a variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para a reação dos óxidos de ferro e zinco. É interessante observar a nítida favorabilidade pela formação do cloreto de zinco. No que tange à ustulação com HCl(g) da franklinita a mesma Figura indica que, pelo menos teoricamente, a seletividade seria possível. Estudos experimentais preliminares já foram realizados com este sistema no Laboratório de Pirometalurgia do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio, na qual se constatou que seu alto poder corrosivo seria um grande inconveniente para a sua aplicação em larga escala.

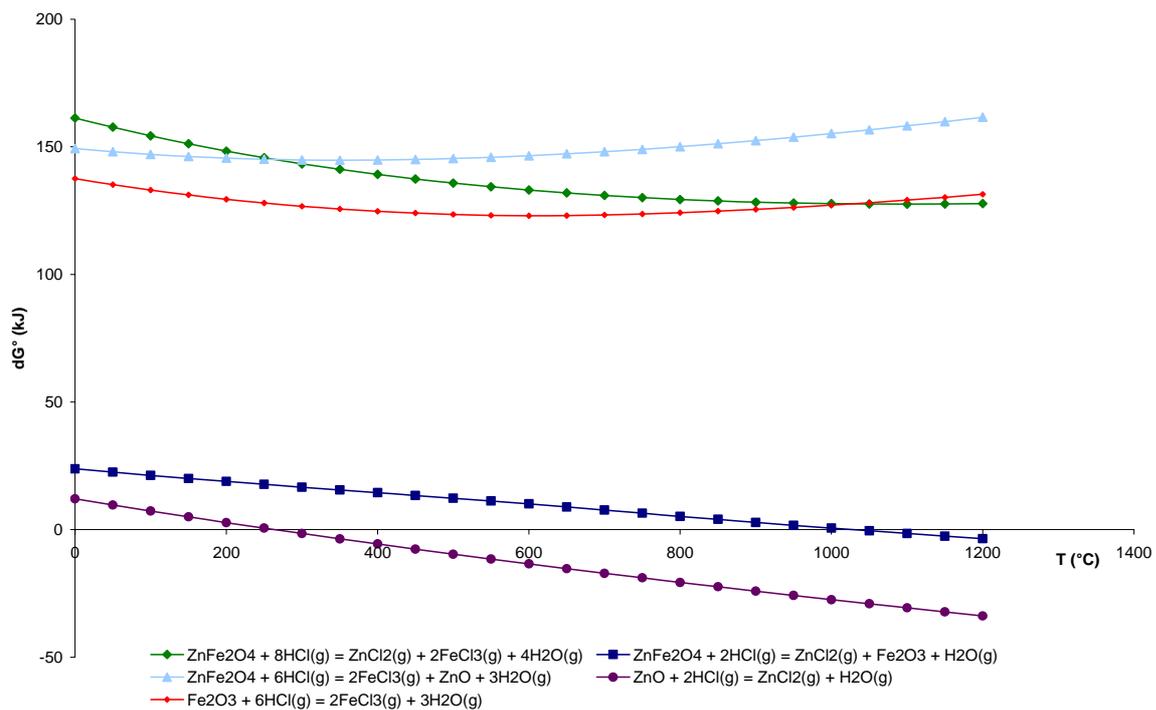


Figura 1 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para o sistema HCl(g), fonte: HSC 5.0

4.2. Ação direta do cloro

A variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para a ação direta do cloro abordando os materiais mencionados é ilustrada na Figura 2.

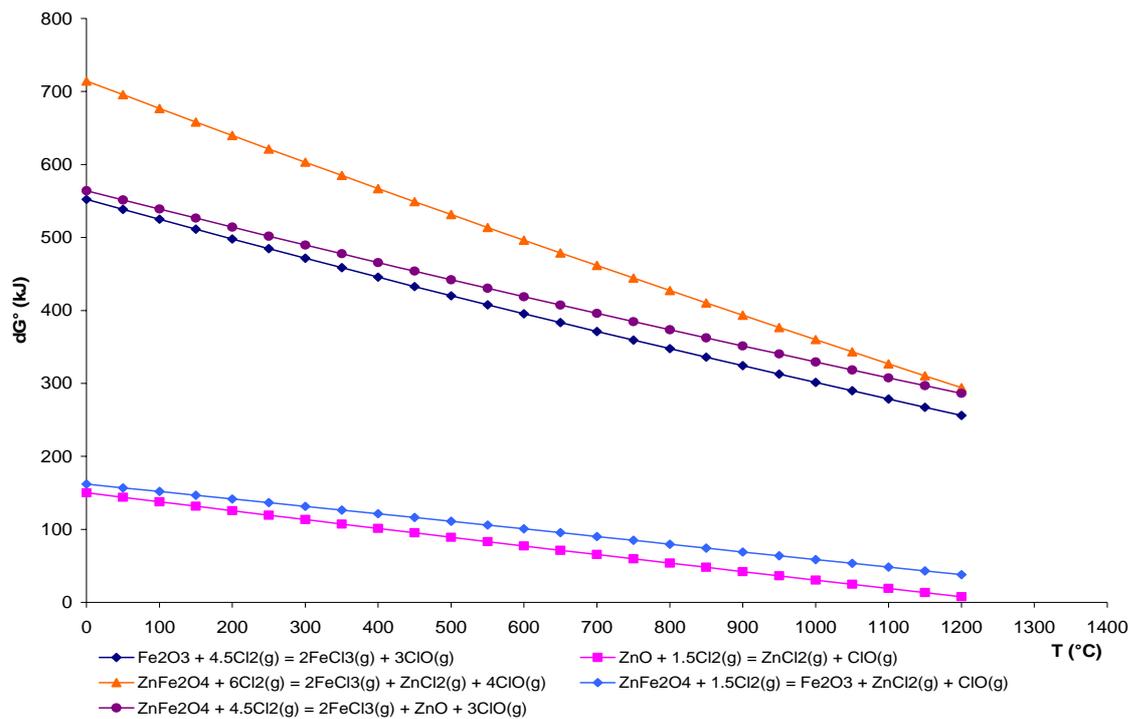


Figura 2 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para a ação direta do cloro, fonte: HSC 5.0.

Pode-se observar que, ao longo de toda a faixa de temperatura analisada, a ação direta do cloro não se mostra eficaz na geração dos cloretos de ferro e zinco. Todavia, existe uma certa possibilidade de formação do cloreto de zinco na forma gasosa, em temperaturas próximas de 1200 °C, devido aos valores das constantes de equilíbrio reacionais estarem observados nesta faixa de temperatura, como menciona a Tabela 1. Tal fato é decorrente da maior eficácia da ação do cloro sobre o óxido de zinco em comparação ao óxido de ferro (reações B e A, respectivamente), o que poderia viabilizar uma seletividade a partir da formação do cloreto de zinco volátil e a manutenção do ferro na forma de óxido. Para que isso possa vir ocorrer é necessário impor condições ao sistema como, por exemplo, manter o mesmo aberto, favorecendo então a contínua renovação do produto gasoso.

T	Reações				
	A	B	C	D	E
°C	K	K	K	K	K
900	3,61E-15	1,33E-02	3,02E-18	8,37E-04	2,28E-16
950	4,38E-14	2,80E-02	8,19E-17	1,87E-03	2,93E-15
1.000	4,33E-13	5,55E-02	1,70E-15	3,92E-03	3,06E-14
1.050	3,58E-12	1,04E-01	2,78E-14	7,76E-03	2,66E-13
1.100	2,53E-11	1,87E-01	3,69E-13	1,46E-02	1,97E-12
1.150	1,55E-10	3,21E-01	4,04E-12	2,62E-02	1,26E-11
1.200	8,32E-10	5,31E-01	3,75E-11	4,50E-02	7,06E-11
1.250	3,99E-09	8,48E-01	2,98E-10	7,47E-02	3,52E-10
1.300	1,73E-08	1,31E+00	2,07E-09	1,20E-01	1,58E-09
1.350	6,79E-08	1,97E+00	1,27E-08	1,86E-01	6,41E-09
1.400	2,45E-07	2,89E+00	6,91E-08	2,82E-01	2,39E-08
1.450	8,18E-07	4,13E+00	3,40E-07	4,16E-01	8,23E-08
1.500	2,54E-06	5,79E+00	1,52E-06	6,00E-01	2,63E-07
A	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4,5\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{ClO}(\text{g})$				
B	$\text{ZnO} + 1,5\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{ClO}(\text{g})$				
C	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 4\text{ClO}(\text{g})$				
D	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 1,5\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{ClO}(\text{g})$				
E	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4,5\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnO} + 3\text{ClO}(\text{g})$				

Tabela 1 - Valores das constantes de equilíbrio das reações para a ação direta do cloro em diferentes faixas de temperaturas, fonte: HSC, versão 5.0

4.3. Cloração redutora (carbocloração)

A Figura 3 representa a variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para a cloração redutora, ou seja, na presença de um agente redutor, sendo este o carbono, a qual novamente se partiu dos óxidos isolados e da ferrita de zinco.

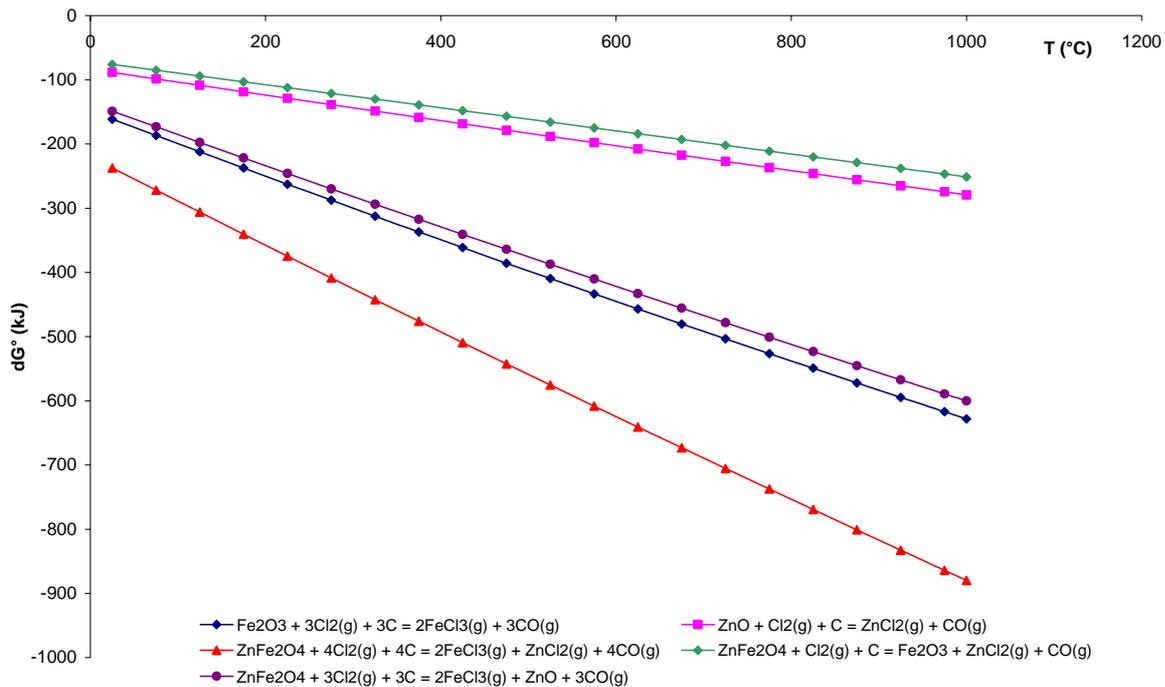


Figura 3 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em diferentes temperaturas para a cloração redutora, *fonte*: HSC versão 5.0

Pode-se observar, que em toda a faixa de temperatura abordada a cloração redutora viabiliza a formação dos dois cloretos, portanto não identificando seletividade. Analisando as Figuras 2 e 3 se observa que o óxido de zinco é menos sensível à presença do agente redutor quando comparado ao óxido de ferro.

4.4. Lixiviação com ácido clorídrico

Dados termodinâmicos foram levantados para o sistema com elementos químicos distintos (Fe e Zn) na presença de ácido clorídrico, diferentemente dos trabalhos existentes na literatura, como a lixiviação alcalina^(18,19), lixiviação com agitação por ultrassom⁽³⁾, lixiviação sobre pressão, ustulação ou fusão alcalina seguida de lixiviação⁽⁴⁾ e lixiviação do zinco a partir da ferrita de zinco⁽³⁰⁾ cujos os resultados não se mostraram satisfatórios. O diagrama Eh-pH do sistema Fe-H₂O é apresentado na Figura 4, e na Figura 5 tem-se o mesmo diagrama porém para o sistema Zn-H₂O.

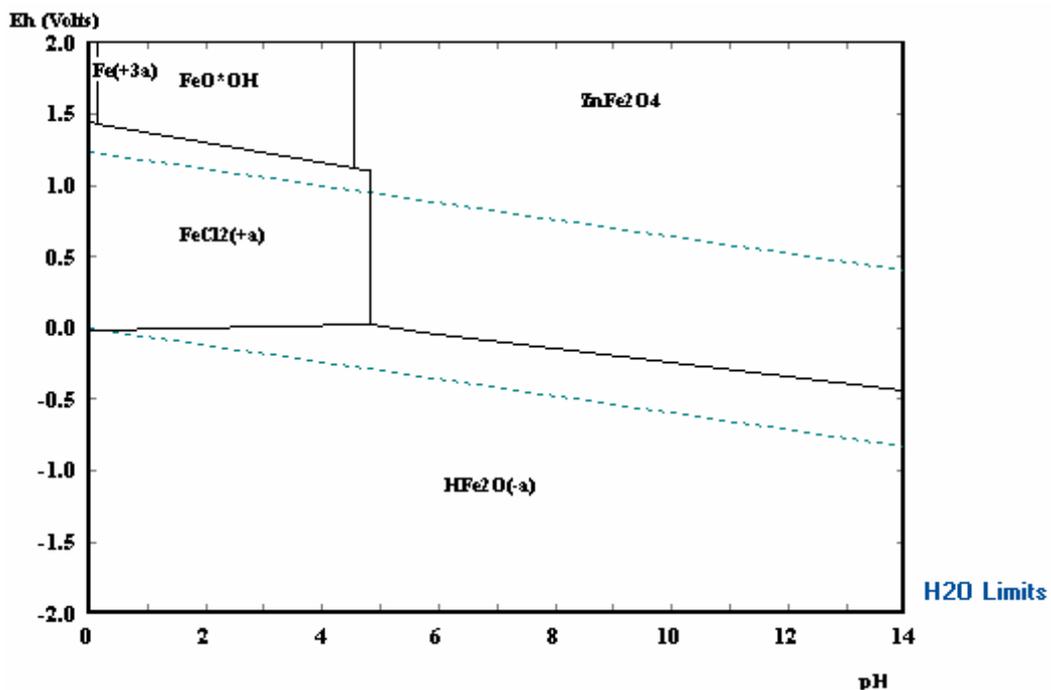


Figura 4 – Diagrama Eh x pH para o sistema Fe-H₂O a 298,15K e a_{Fe} = 1 molal

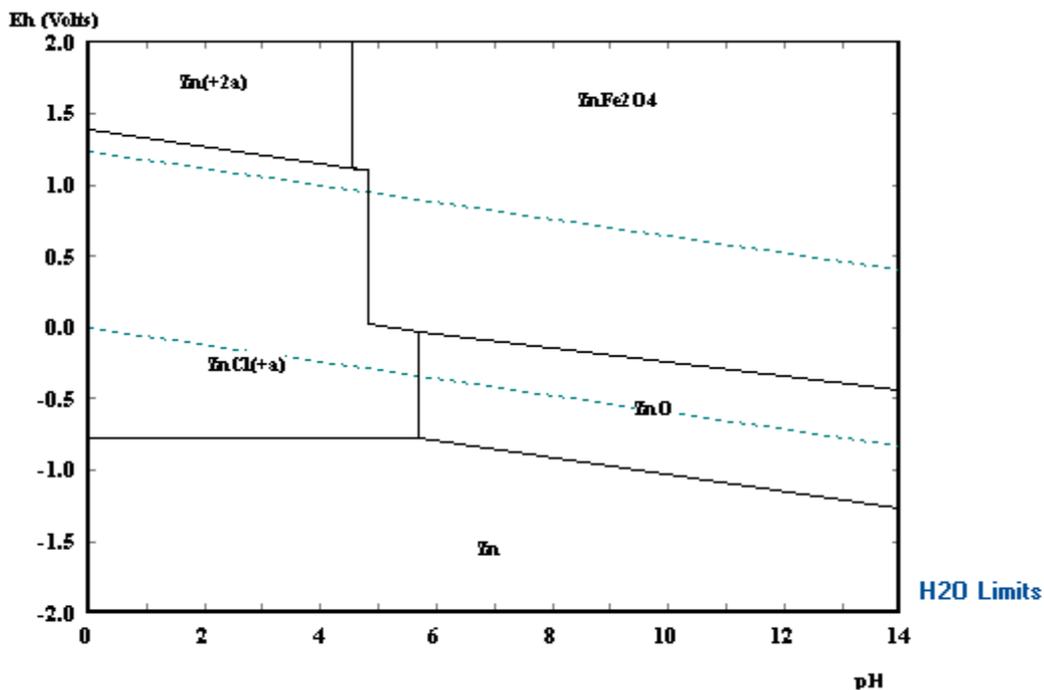


Figura 5 – Diagrama Eh x pH para o sistema Zn-H₂O a 298,15K, a_{Zn} = 1 molal

Analisando a Figura 4 pode-se observar que dentro do campo de estabilidade da água, existirão espécies como ZnFe₂O₄ em meio alcalino e FeCl₂^(a+) em meio ácido, mostrando que tais espécies são estáveis em meio aquoso. Já na Figura 5 se observa que na mesma região citada as espécies são ZnFe₂O₄ e ZnO, para o meio alcalino, e ZnCl^(a+) para o meio ácido.

Fazendo uma analogia entre as duas figuras juntas, constata-se que a ferrita de zinco existe em ambos os casos para pH alcalinos, podendo sofrer uma solubilização em meio clorídrico, através da formação das espécies FeCl₂^(a+) e ZnCl^(a+).

4.5. Sistema Cloreto de Cálcio

A Figura 6 reproduz o comportamento da variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para o sistema cloreto de cálcio, sem e com a presença da grafite.

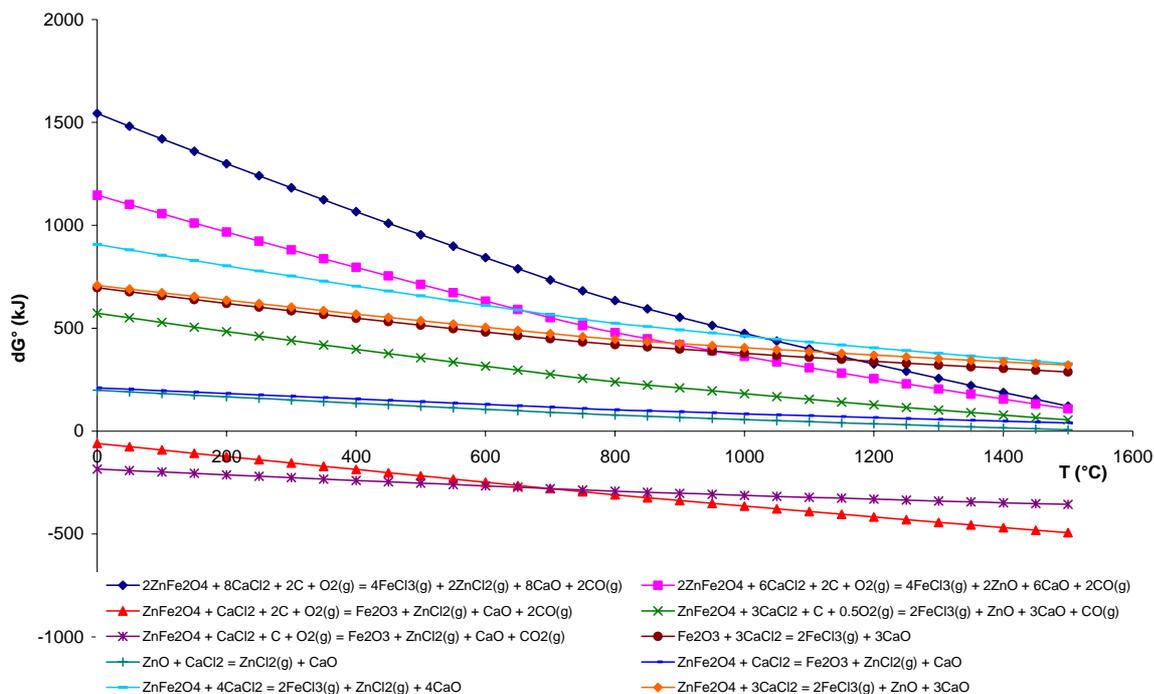


Figura 6 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em diferentes temperaturas para o sistema cloreto de cálcio com ou sem a presença de grafite, fonte: HSC versão 5.0

É interessante observar a existência de uma favorabilidade termodinâmica para a reação seletiva de formação do cloreto de zinco em toda a faixa de temperatura, quando se utiliza cloreto de cálcio na presença de grafite. Em função da reação de *Bourdouard* ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) observa-se, também, que acima de 800°C a preferência reacional se dá a formação de CO comparado ao CO_2 . A Tabela 2 ilustra tais fatos a partir da observação dos valores das respectivas constante de equilíbrio, na qual se constata a espontaneidade das reações C e E.

T	Reações									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
°C	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
700	3,62E-40	2,39E-30	1,02E+15	1,55E-15	1,02E+15	7,86E-25	1,23E-05	5,75E-07	4,52E-31	3,67E-26
750	1,63E-35	6,63E-27	1,16E+15	8,15E-14	4,12E+14	7,48E-23	4,96E-05	2,52E-06	1,89E-28	3,81E-24
800	1,27E-31	4,98E-24	1,18E+15	2,23E-12	1,65E+14	3,51E-21	1,60E-04	8,79E-06	3,08E-26	1,93E-22
850	2,46E-28	1,33E-21	1,11E+15	3,64E-11	6,66E+13	9,35E-20	4,31E-04	2,55E-05	2,38E-24	5,52E-21
900	2,30E-25	2,06E-19	1,04E+15	4,54E-10	2,88E+13	1,83E-18	1,06E-03	6,67E-05	1,22E-22	1,15E-19
950	1,14E-22	2,00E-17	9,61E+14	4,47E-09	1,32E+13	2,73E-17	2,39E-03	1,60E-04	4,36E-21	1,82E-18
1.000	3,25E-20	1,29E-15	8,88E+14	3,59E-08	6,37E+12	3,21E-16	5,03E-03	3,55E-04	1,14E-19	2,27E-17
1.050	5,66E-18	5,76E-14	8,17E+14	2,40E-07	3,22E+12	3,07E-15	9,91E-03	7,37E-04	2,26E-18	2,28E-16
1.100	6,38E-16	1,87E-12	7,50E+14	1,37E-06	1,70E+12	2,43E-14	1,85E-02	1,44E-03	3,50E-17	1,90E-15
1.150	4,89E-14	4,56E-11	6,86E+14	6,75E-06	9,33E+11	1,64E-13	3,28E-02	2,67E-03	4,36E-16	1,33E-14
1.200	2,65E-12	8,62E-10	6,26E+14	2,94E-05	5,29E+11	9,49E-13	5,55E-02	4,71E-03	4,47E-15	8,05E-14
1.250	1,06E-10	1,30E-08	5,71E+14	1,14E-04	3,10E+11	4,82E-12	9,03E-02	7,96E-03	3,84E-14	4,25E-13
1.300	3,19E-09	1,59E-07	5,20E+14	3,98E-04	1,87E+11	2,18E-11	1,42E-01	1,29E-02	2,82E-13	1,99E-12
1.350	7,47E-08	1,61E-06	4,73E+14	1,27E-03	1,15E+11	8,82E-11	2,15E-01	2,03E-02	1,79E-12	8,33E-12
1.400	1,40E-06	1,39E-05	4,30E+14	3,73E-03	7,31E+10	3,24E-10	3,17E-01	3,09E-02	1,00E-11	3,16E-11
1.450	2,12E-05	1,03E-04	3,91E+14	1,01E-02	4,73E+10	1,09E-09	4,55E-01	4,58E-02	4,98E-11	1,10E-10
1.500	2,67E-04	6,60E-04	3,55E+14	2,57E-02	3,13E+10	3,38E-09	6,36E-01	6,59E-02	2,23E-10	3,50E-10

A	$2\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 8\text{CaCl}_2 + 2\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{FeCl}_3(\text{g}) + 2\text{ZnCl}_2(\text{g}) + 8\text{CaO} + 2\text{CO}(\text{g})$
B	$2\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{CaCl}_2 + 2\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{FeCl}_3(\text{g}) + 2\text{ZnO} + 6\text{CaO} + 2\text{CO}(\text{g})$
C	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 2\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CaO} + 2\text{CO}(\text{g})$
D	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{CaCl}_2 + \text{C} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnO} + 3\text{CaO} + \text{CO}(\text{g})$
E	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g})$
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{CaO}$
G	$\text{ZnO} + \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CaO}$
H	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CaO}$
I	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4\text{CaCl}_2 = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 4\text{CaO}$
J	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnO} + 3\text{CaO}$

Tabela 2 – Valores das constantes de equilíbrio das reações do sistema cloreto de cálcio com ou sem a presença da grafite, fonte: HSC, versão 5.0

Uma outra forma de se avaliar o comportamento termodinâmico desse sistema é realizado através dos gráficos de distribuição de espécies, em função da temperatura, apresentados nas Figuras 7 e 8, para os óxidos de ferro e zinco, respectivamente.

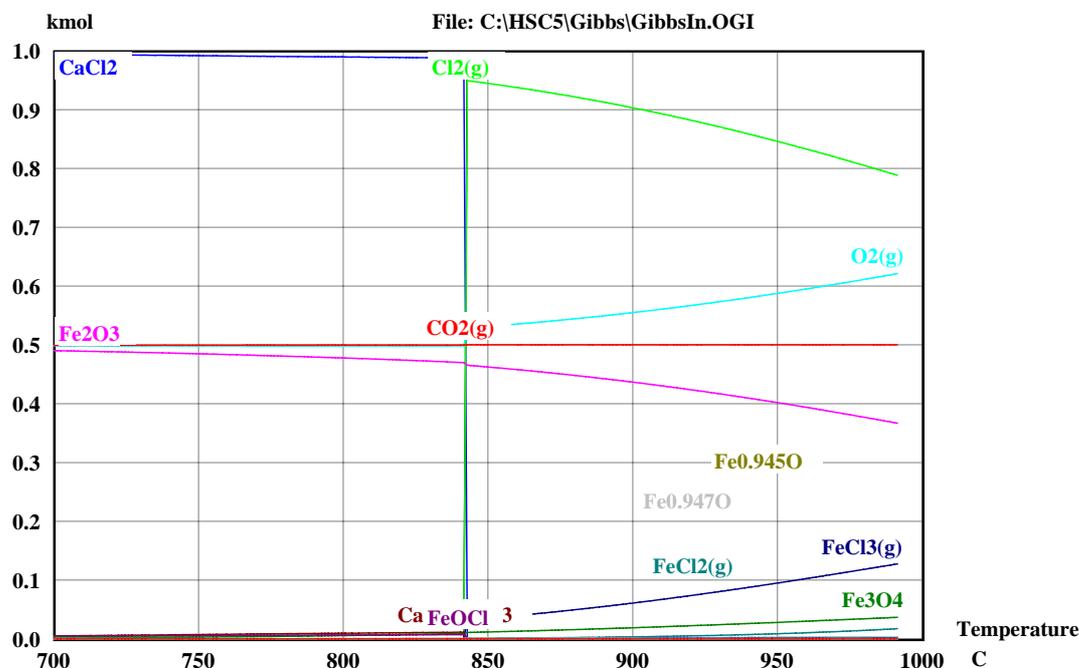


Figura 7 – Distribuição das espécies para Fe_2O_3 , em função da temperatura, fonte: HSC 5.0

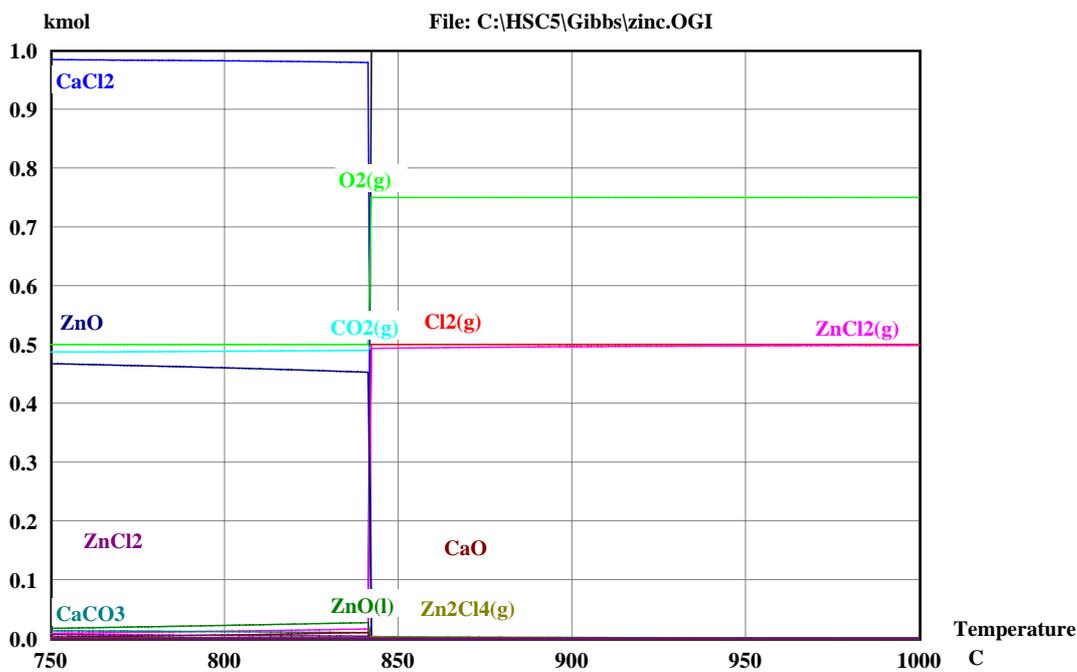


Figura 8 – Distribuição das espécies de ZnO, em função da temperatura, fonte: HSC 5.0

Analisando a Figura 7 se observa que a formação de espécies cloretadas de ferro no estado gasoso, ocorre a partir de 850°C, em pequenas proporções estequiométricas, mostrando que o óxido de ferro é pouco reativo as condições termodinâmicas propostas ao sistema.

Já para o sistema do óxido de zinco (Figura 8), também observado na mesma temperatura, predomina a ocorrência de um único cloreto volátil deste metal, sendo este o ZnCl₂.

4.6. Sistema cloreto de sódio

A variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para o sistema cloreto de sódio na presença de um agente redutor, sendo este, a grafite, é apresentada na Figura 9. A hipótese levantada para a implementação deste reagente nos experimentos, visa a grande disponibilidade do mesmo na natureza e desta maneira, de uma certa forma, minimizar os custos necessários com insumos durante o processo.

Pela Figura 9, observa-se que para uma pequena faixa de temperatura, não ocorre nenhum tipo de reação. A partir de 800°C se constata uma certa ocorrência de seletividade no processo, pois nessa temperatura passa haver a formação de óxido de ferro e de cloreto de zinco ao mesmo tempo. Aumentando a temperatura para a reação C e operando em um sistema aberto, existe a possibilidade de acontecer a separação dos componentes desejados, conforme mostram os valores de constantes de equilíbrio reacionais mostrados na Tabela 3. Este sistema é semelhante ao do cloreto de cálcio e também poderia ser considerado para um posterior estudo cinético (experimental), o que não foi possível conduzir ao longo da realização deste trabalho.

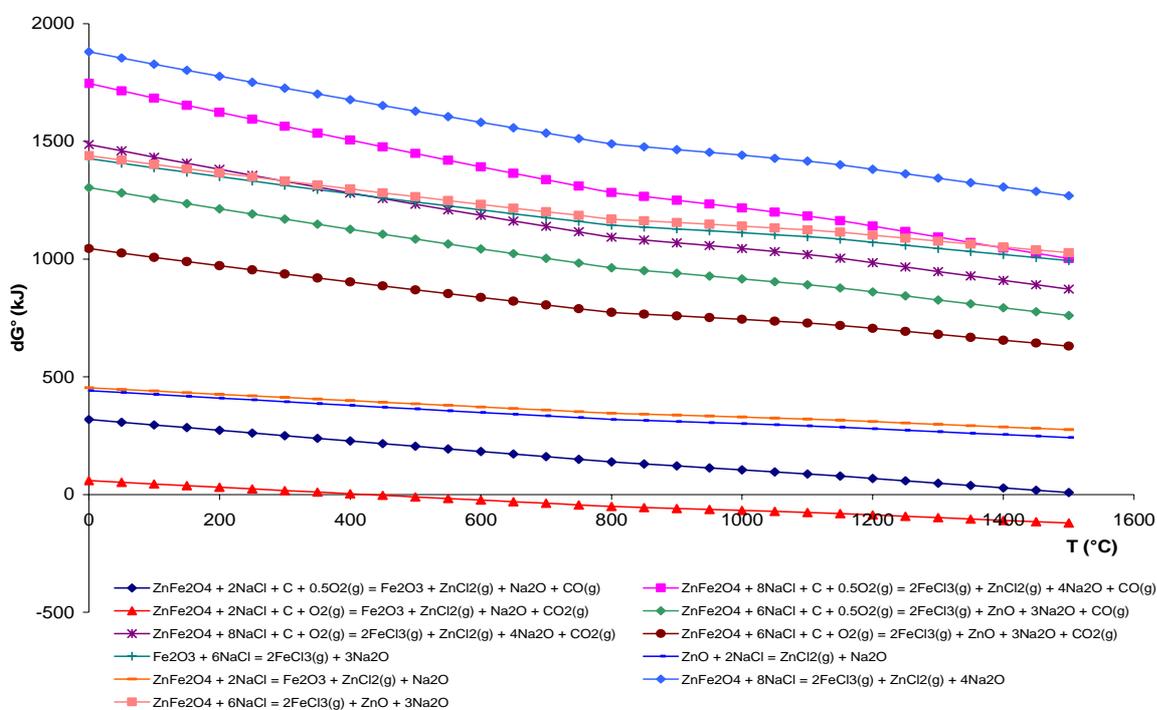


Figura 9 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em uma faixa de temperatura para o sistema cloreto de sódio na presença de grafite, fonte: HSC, versão 5.0

A	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{NaCl} + \text{C} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}(\text{g})$
B	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 8\text{NaCl} + \text{C} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 4\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}(\text{g})$
C	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{NaCl} + \text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$
D	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{NaCl} + \text{C} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnO} + 3\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}(\text{g})$
E	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 8\text{NaCl} + \text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 4\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$
F	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{NaCl} + \text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnO} + 3\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$
G	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NaCl} = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{Na}_2\text{O}$
H	$\text{ZnO} + 2\text{NaCl} = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{O}$
I	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{O}$
J	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 8\text{NaCl} = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 4\text{Na}_2\text{O}$
K	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{NaCl} = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{ZnO} + 3\text{Na}_2\text{O}$

T	Reações										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
(°C)	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
800	1,83E-07	3,73E-63	2,97E+02	1,30E-47	6,05E-54	2,11E-38	2,04E-56	2,87E-16	1,58E-17	3,22E-73	1,12E-57
850	9,07E-07	1,34E-59	3,60E+02	5,74E-45	5,30E-51	2,28E-36	1,47E-53	2,33E-15	1,38E-16	2,03E-69	8,70E-55
900	3,87E-06	2,26E-56	4,24E+02	1,45E-42	2,48E-48	1,59E-34	5,85E-51	1,56E-14	9,82E-16	5,74E-66	3,68E-52
950	1,46E-05	2,03E-53	4,89E+02	2,29E-40	6,82E-46	7,69E-33	1,39E-48	8,87E-14	5,93E-15	8,27E-63	9,33E-50
1.000	5,03E-05	1,16E-50	5,70E+02	2,58E-38	1,31E-43	2,92E-31	2,30E-46	4,50E-13	3,18E-14	7,33E-60	1,63E-47
1.050	1,60E-04	4,30E-48	6,64E+02	2,11E-36	1,79E-41	8,74E-30	2,69E-44	2,04E-12	1,52E-13	4,09E-57	2,00E-45
1.100	4,66E-04	1,02E-45	7,62E+02	1,23E-34	1,67E-39	2,01E-28	2,19E-42	8,28E-12	6,45E-13	1,41E-54	1,70E-43
1.150	1,32E-03	1,98E-43	9,07E+02	6,21E-33	1,37E-37	4,28E-27	1,51E-40	3,19E-11	2,59E-12	3,90E-52	1,23E-41
1.200	3,77E-03	3,79E-41	1,16E+03	3,11E-31	1,17E-35	9,58E-26	1,01E-38	1,22E-10	1,03E-11	1,04E-49	8,52E-40
1.250	1,00E-02	5,07E-39	1,46E+03	1,19E-29	7,37E-34	1,73E-24	5,05E-37	4,26E-10	3,75E-11	1,89E-47	4,45E-38
1.300	2,50E-02	4,91E-37	1,80E+03	3,59E-28	3,53E-32	2,58E-23	1,96E-35	1,37E-09	1,25E-10	2,45E-45	1,79E-36
1.350	5,88E-02	3,55E-35	2,19E+03	8,69E-27	1,32E-30	3,23E-22	6,03E-34	4,08E-09	3,86E-10	2,33E-43	5,70E-35
1.400	1,31E-01	1,96E-33	2,62E+03	1,72E-25	3,94E-29	3,46E-21	1,50E-32	1,14E-08	1,11E-09	1,67E-41	1,46E-33
1.450	2,77E-01	8,52E-32	3,10E+03	2,86E-24	9,54E-28	3,20E-20	3,07E-31	2,98E-08	3,00E-09	9,22E-40	3,09E-32
1.500	5,61E-01	2,96E-30	3,63E+03	4,01E-23	1,91E-26	2,59E-19	5,28E-30	7,38E-08	7,65E-09	4,04E-38	5,47E-31

Tabela 3 - Valores das constantes de equilíbrio das reações do sistema cloreto de sódio com ou sem a presença da grafite, fonte: HSC, versão 5.0