

BR8816480

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO
POR CLORAÇÃO DO ÓXIDO

Emília Satoshi Miyamaru Seo e Alcídio Abrão

PUBLICAÇÃO IPEN 116

AGOSTO/1987

SÃO PAULO

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

Emília Satoshi Miyamaru Seo e Alcídio Abrão

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO -- BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23

CHLORINATION
CHLORINE
TETRACHLOROMETHANE
ZIRCONIUM CHLORIDES
ZIRCONIUM OXIDES

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

Emília Satoshi Miyamaru Seo e Alcídio Abrão

RESUMO

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

Com tetracloreto de carbono verificou-se que o rendimento da cloração aumenta com a elevação da temperatura no intervalo de 450 a 750°C. Fixou-se a vazão do vapor de tetracloreto de carbono em 1,50 L/min.

Para a cloração da mistura óxido de zircônio-carbono fizeram-se os experimentos em temperaturas mais elevadas, de 700 a 850°C, com a vazão do gás cloro de 0,50 L/min.

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

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

ABSTRACT

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

In the process of chlorination with carbon tetrachloride it has been determined that efficiency increases with the rising of temperature between 450 and 750°C. The flow rate of the carbon tetrachloride vapour used was 1.50 L/min.

For the zirconium oxide chlorination in the presence of carbon, the study has been carried out at temperatures between 700 and 850°C and the flow rate of the chlorine gas used in the process was 0.50 L/min.

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

(*) Este trabalho faz parte da Dissertação de Mestrado apresentado por E. S. M. Seo na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear, IPEN/CNEN/SP.

I. INTRODUÇÃO

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

A maior aplicação de zircônio e de suas ligas está na tecnologia nuclear onde são usados como material de revestimento e como suporte de elementos combustíveis.

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

Estudaram-se dois processos de cloração:

- cloração do óxido de zircônio puro com CCl_4 ;
- cloração do óxido de zircônio na presença de carbono, com cloro elementar.

Inúmeros trabalhos existentes na literatura^(1,2,8,11,12,13) indicam que vários fatores influem na cloração e um estudo crítico dos métodos empregados é muito difícil. Diante desse fato julgou-se extremamente importante examinar nesse trabalho, essas variáveis inerentes a obtenção do tetracloreto de zircônio visando estabelecer as condições adequadas para operação do processo.

Para estabelecer essas condições fizeram-se o dimensionamento e a construção dos equipamentos em escala laboratorial.

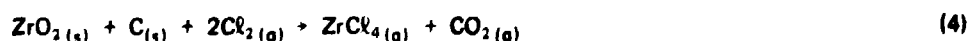
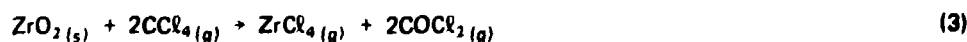
II. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PROCESSO DE CLORAÇÃO

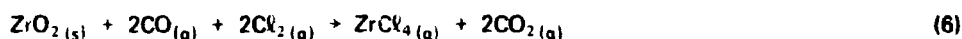
Descrevem-se na literatura vários métodos de cloração para a produção de ZrCl_4 , visando o seu uso para a preparação de zircônio na forma esponjosa. Estes métodos podem ser classificados em duas categorias:

- a) Produção de ZrCl_4 por cloração do carvão ou nitrato de zircônio^(10,15,17) e por cloração do óxido de zircônio puro na presença de carbono^(1,10,13,17);
- b) Cloração de minerais como a zirconita e a baddelevita ou a sua cloração na presença de carbono para a produção de tetracloreto de zircônio de grau técnico^(10,15,17).

II.1 Estudo Termodinâmico das Reações de Cloração

Realizou-se este estudo determinando a variação de energia livre para todas as reações de cloração, apresentadas a seguir. O valor negativo para a variação de energia livre (ΔG) indica que a reação tende a ocorrer, ou seja, indica que este processo é espontâneo.





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

Para o cálculo da variação de energia livre de reação a uma temperatura T, utilizou-se a seguinte equação dada por (3,13).

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{(\Delta C_p)}{T} dT \quad (11.1)$$

onde: ΔG_T é a variação de energia livre

ΔH_{298} é a variação de entalpia dos compostos a 298K

ΔS_{298} é a variação de entropia dos compostos a 298K

ΔC_p é a variação entre a capacidade calorífica à pressão constante dos produtos e dos reagentes

T é a temperatura absoluta

Os dados termodinâmicos das substâncias utilizados no cálculo da energia livre foram tirados das referências^(4,5,6,7,16).

Os resultados de ΔG_T para diferentes temperaturas são apresentados na Figura 11.1.

Pela Figura 11.1. vê-se que a reação (1) é termodinamicamente impossível, pois os valores de G_T são positivos em dada faixa de temperatura considerada entre 600 e 1100K. Para as demais reações pode-se concluir que é possível realizar a cloração do ZrO_2 na presença de carbono ou usando o tetracloreto de carbono como agente clorador. A ocorrência da reação (3) é mais favorável em relação à reação (2), uma vez que na reação (2) se obtém o CO_2 e na (3) COCl_2 , que ainda tem o poder de prosseguir a cloração. À temperatura de 970K as reações (4), (5) e (6) são competitivas, isto é, apresentam o mesmo valor para ΔG_m ($\Delta G_{970} \cong -52 \text{ Kcal mol}^{-1}$). A reação (4), com a formação de CO_2 , predomina em baixas temperaturas ($T < 970\text{K}$), enquanto que a reação (5), na qual ocorre a formação de CO, ocorre o contrário.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Montagem dos Sistemas de Cloração, Aparelhagem e Materiais

No esquema da Figura 111.1., está representado o arranjo experimental para a cloração de ZrO_2 com CCl_4 , constituído de reator de quartzo, forno elétrico, multímetro digital, controlador de temperatura, cilindro de vazão do gás nitrogénico e saturador de vapor CCl_4 . O sistema para geração de CCl_4 vapor é composto de um medidor de vazão e um saturador de CCl_4 vapor, conforme mostra a Figura 111.1.1. .

O arranjo experimental para cloração de ZrO_2 na presença de carbono está representado na Figura 111.2. . O esquema da Figura 111.2. difere da Figura 111.1., apenas no sistema de entrada do gás clorador. Conforme a Figura 111.2.1., esse sistema consiste de cilindros de gás cloro e de nitrogénio, medidores de vazão de gases cloro e nitrogénio e uma torneira de teflon de três vias.

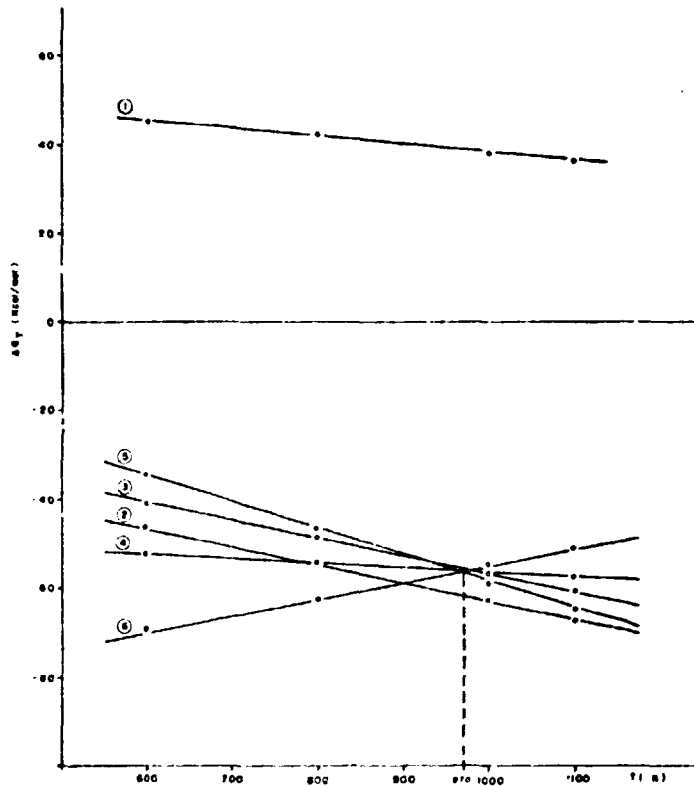


Figura II.1 – Variação da Energia Livre em Função de Temperatura T, para as Reações de cloração de ZrO_2 .

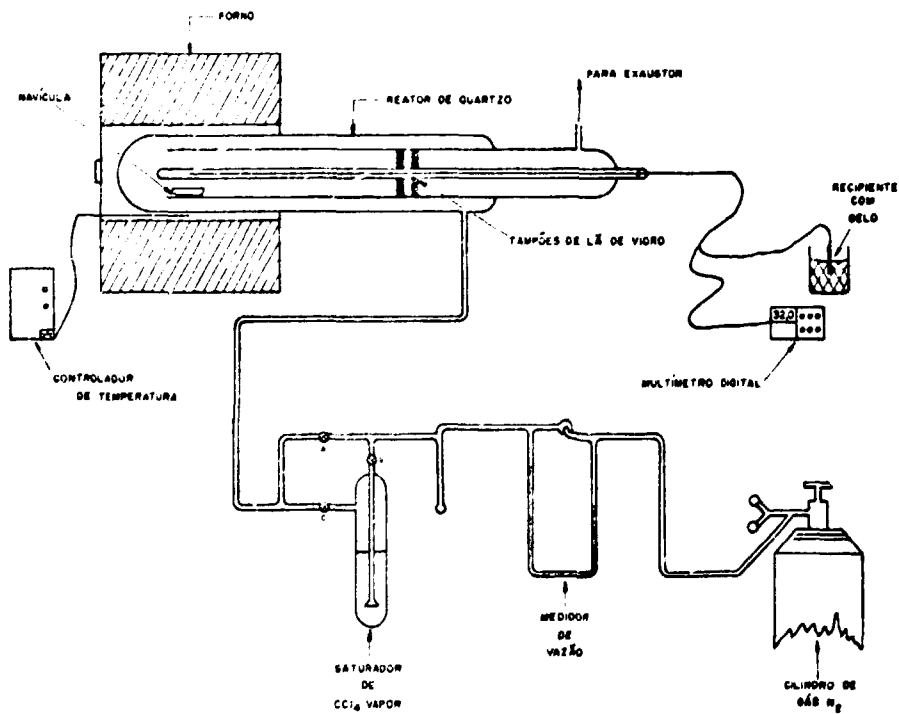


Figura III.1 – Esquema do Arranjo Experimental para Cloração do ZrO_2 com CCl_4 .



Figura III.1.1 – Sistema para Geração de CCl_4 Vapor usado na Cloração de ZrO_2 .

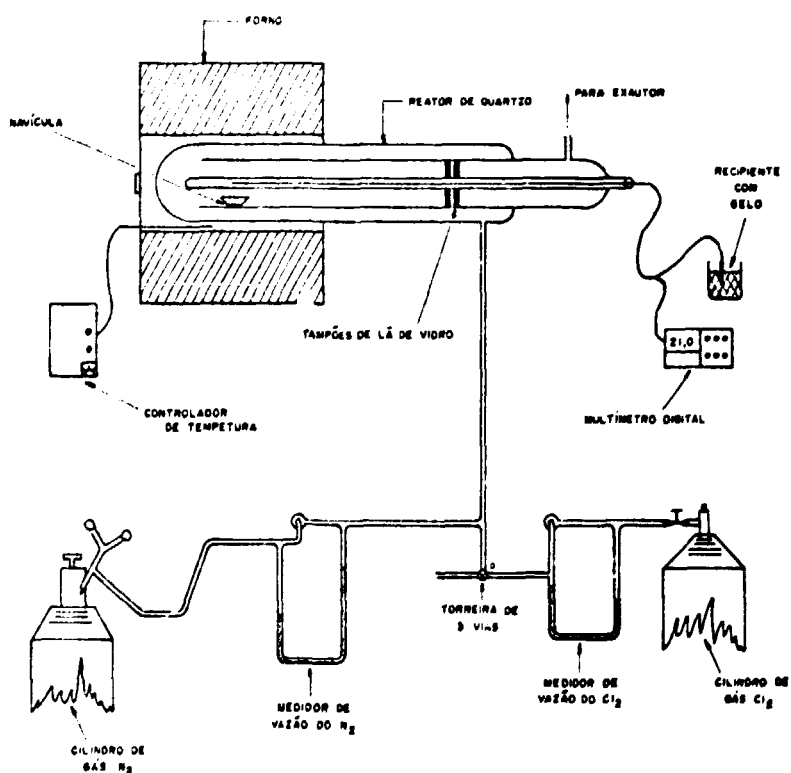


Figura III.2 – Representação Esquemática do Arranjo Experimental para Cloração da mistura ZrO_2 -carvão com Gás Cloro.

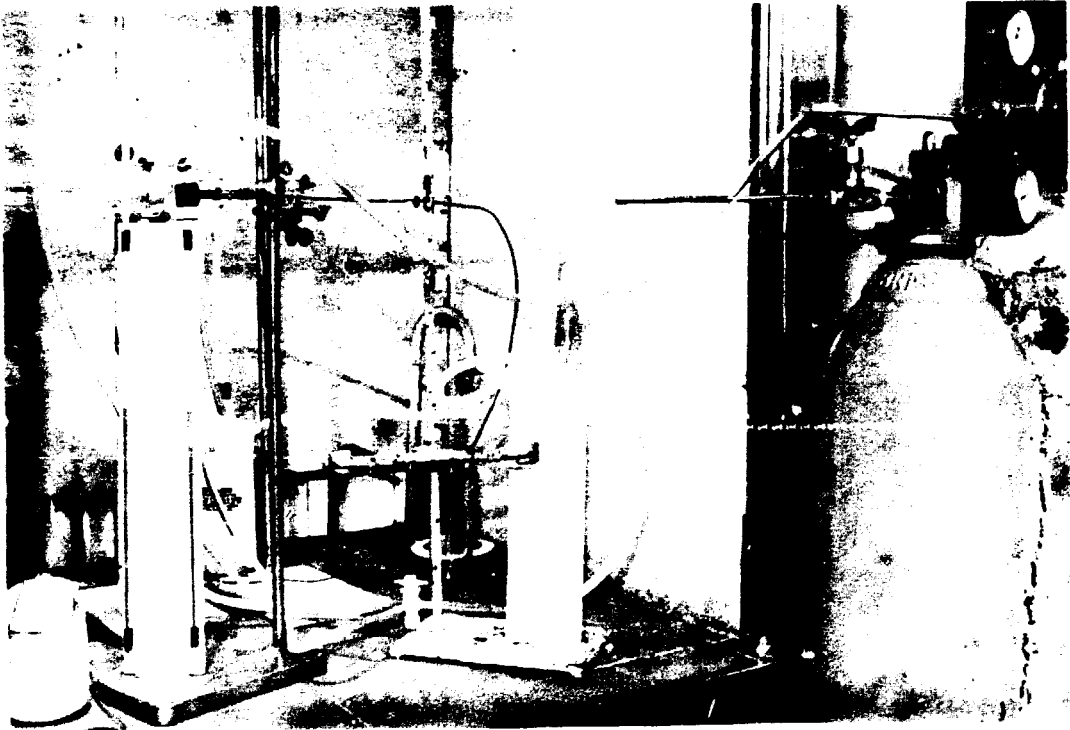


Figura III.2.1 – Sistema para Gás Cloro.

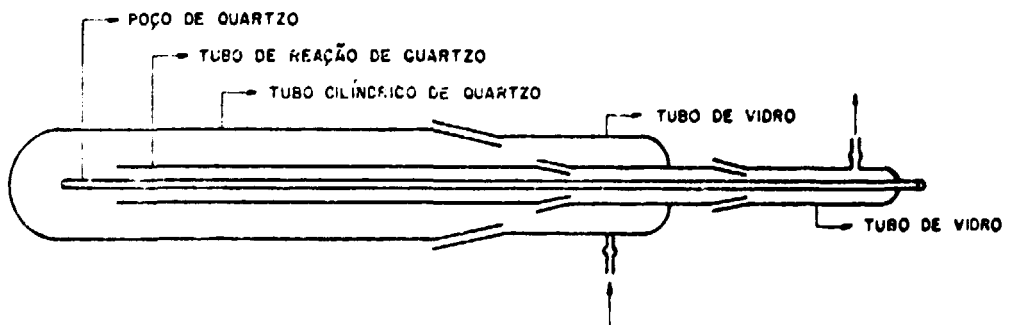


Figura III.3 – Esquema do Reator de Quartzo.

REATOR DE QUARTZO – Esse reator utilizado para a cloração de ZrO_2 foi confeccionado pela Firma Ultra – Vidro Comércio e Indústria de Vidros e Acessórios, para Laboratório Ltda - e consiste de seguintes partes, como mostra a Figura III.3.: tubo cilíndrico de quartzo de 500 mm de comprimento e 48 mm de diâmetro, com uma das extremidades fechada, tubo de reação de quartzo de 500 mm de comprimento e 29 mm de diâmetro, com duas extremidades abertas. Esses tubos de quartzo estão acoplados a tubos de vidro que permitem a entrada e a saída de gases. Na parte central tem um poço (tubo fechado em uma das extremidades) de quartzo, pelo qual é introduzido um termopar para a medida de temperatura em várias posições desse reator.

FORNO ELÉTRICO – Para a calcinação e para os experimentos de cloração utilizou-se um forno elétrico de forma cilíndrica, da marca Fel, potência nominal de 2Kw/220V. Este é ligado a um Variador de Voltagem da marca Varivolt, tino VM-230.

CONTROLADOR DE TEMPERATURA – De 25 a 1200°C, da marca Engro, série 6000. Esse controlador é ligado a um Variador de Voltagem e a um termopar Cromel-Alumel para medir a temperatura no forno.

MULTÍMETRO DIGITAL – Para a leitura de temperatura de trabalho no reator utilizou-se um multímetro digital da marca Simpson, modelo 461, com precisão de 0,1 mV.

III.2 Reagentes

ÓXIDO DE ZIRCÔNIO – Foi obtido por meio de cristalização de oxiclreto de zircônio de procedência NUCLEMON em solução de ácido clorídrico seguida de precipitações de sulfato de zircônio e a hidróxido de zircônio. O hidróxido de zircônio foi calcinado a 1000°C para obtenção de ZrO_2 na forma de pó fino. As características do ZrO_2 utilizado no processo de cloração são: diâmetro médio da partícula igual a 5,8 μ e área superficial do pó igual a 4,66 m²/g.

GRAFITA E MELAÇO – Foram utilizados na preparação de pastilhas de sua mistura com ZrO_2 . A grafita apresentou uma pureza igual a 98% em carbono. Como aglutinante usou-se uma solução de açúcar a 70%.

GASES – Os gases cloro de procedência Indústria Sabará e nitrogênio da White Martins, apresentaram uma pureza superior a 99,90%.

III.3 Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais são classificados em dois grupos, o primeiro trata da cloração de ZrO_2 com CCl_4 e o segundo, da cloração de ZrO_2 na presença de carbono.

III.3.1 O Procedimento para Cloração de ZrO_2 com CCl_4 Consistiu de Seguintes Etapas:

- a) Calcinação da amostra. Tomou-se cerca de 1,0g de ZrO_2 em uma navícula e calcinou-se a 1000°C em uma mufla por duas horas, até se obter massa constante.
- b) Cloração propriamente dita. Acoplaram-se todos os componentes do reator de quartzo, colocando a navícula contendo amostras de ZrO_2 calcinado no interior de tubo de reação. Fez-se um pré-aquecimento do sistema com a passagem do gás N_2 , durante uma hora, para remoção do ar e a secagem de todo o sistema. Aqueceu-se o sistema e estabilizou-se a temperatura de trabalho por meio de um variador de voltagem e de um controlador de temperatura. O $ZrCl_4$ formado depositou-se nas paredes do tubo de reação. Decorrido o tempo estabelecido para a cloração, a amostra foi resfriada sob um fluxo de gás N_2 .

A massa de ZrO_2 reagida (ΔW) foi calculada pela diferença entre massa de ZrO_2 inicial (W_{ZrO_2}) e a massa de ZrO_2 residual (W'_{ZrO_2}). O rendimento da cloração foi calculado pela relação:

$$X\% = \frac{\Delta W}{W_{ZrO_2}} \times 100 \quad (III.1)$$

III.3.2 A Parte Experimental do Processo de Cloração de Óxido de Zircônio na Presença de Carbono (grafita) Constatou Essencialmente de Seguintes Fases:

- Preparação das pastilhas - Prepararam-se as pastilhas misturando-se óxido de zircônio com grafita e melão. Fez-se a prensagem com uma pressão de duas toneladas utilizando a prensa hidráulica manual do tipo Farex-25. As pastilhas tinham relações molares teóricas ZrO_2 : Grafita de 1:2, 1:4, 1:6, 1:8.
- Calcinação das pastilhas na presença de nitrogênio - As pastilhas, de cerca de 1,0 g, colocadas numa navícula foram pesadas e a seguir calcinadas no reator de quartzo, com a passagem do gás N_2 no sistema. A calcinação da pastilha foi realizada à temperatura de $800^\circ C$ por um tempo que variou de 3 a 4 horas.
- Cloração da pastilha calcinada - A pastilha calcinada foi introduzida no reator de quartzo e em seguida fez-se a montagem da aparelhagem, conforme a Figura III.2. Decorrido o tempo de cloração, pesou-se a massa de ZrO_2 mais carbono não reagido. Para determinar a massa de ZrO_2 residual eliminou-se o carbono como CO_2 ficando apenas o ZrC_2 residual, o qual foi pesado.

A massa de ZrO_2 reagida durante a cloração (ΔW) foi calculada, aplicando a seguinte relação:

$$W = W_{exp} \cdot \frac{M_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2} + pM_C}$$

onde: W_{exp} é a massa de ZrO_2 mais carbono reagida durante a cloração.

M_{ZrO_2} , M_C são, respectivamente, os átomo-grama do dióxido de zircônio e do carbono.

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

O valor de p foi calculado por meio de dados experimentais.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Efeito da Variação da Vazão do CCl_4 Vapor na Cloração de ZrO_2

Os resultados do rendimento de reação do ZrO_2 em função da vazão de CCl_4 vapor apresentados na Figura IV.1. mostram que há um aumento no rendimento da reação com o aumento da vazão de CCl_4 até 0,20 L/min. Acima de 0,20 L/min, não há um aumento significativo no valor de rendimento da reação.

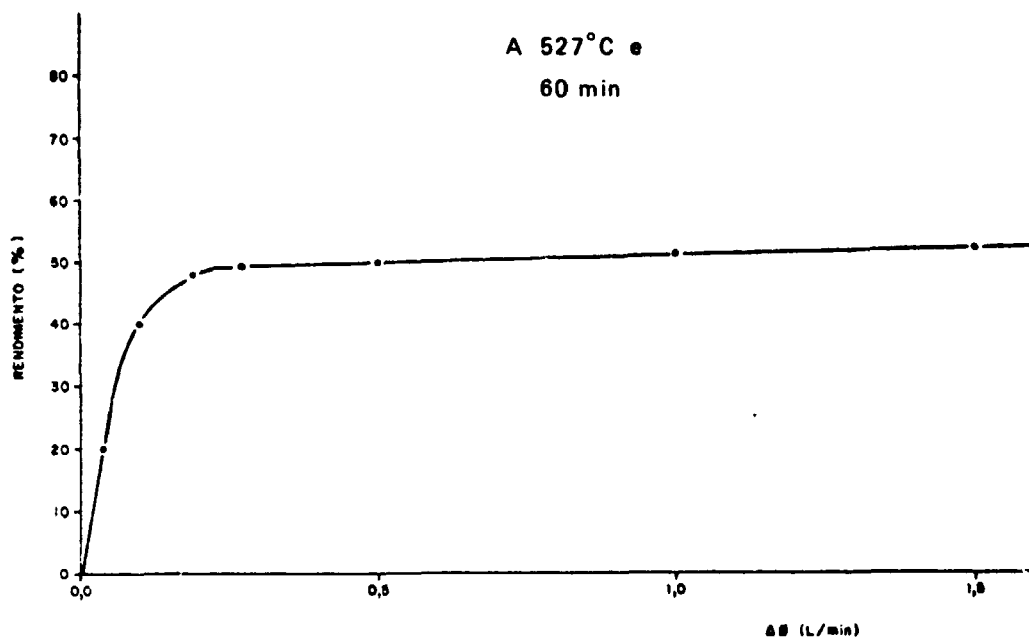


Figura IV.1 – Rendimento da Cloração de ZrO_2 em Função da Variação da Vazão de CCl_4

Escolheu-se para os experimentos posteriores a vazão de 1,50 L/min, visto que para os estudos correspondentes, foram empregados tempos de cloração menores que 60 min. e também para prevenir o acúmulo de $ZrCl_4$ formado e os produtos CO e CO_2 na vizinhança da amostra.

IV.2 Influência da Temperatura na Cloração de ZrO_2 com CCl_4

Para esse estudo foram utilizados uma vazão de CCl_4 de 1,50 L/min. e um tempo de reação de 60 minutos. Os resultados da Figura IV.2. mostram que o rendimento da cloração aumenta com a temperatura, atingindo 100% aproximadamente a 1000 K, verificando que todo o material da navícula havia reagido após 60 minutos. Abaixo de 427°C (700 K) praticamente não ocorre a cloração e a 527°C (800 K) a eficiência de cloração atinge aproximadamente 50%.

IV.3 Influência do Tempo de Reação para Diferentes Temperaturas na Cloração de ZrO_2 com CCl_4 e na Presença de Carbono com Cloro Elementar.

Realizou-se este estudo para os tempos de cloração entre 5 e 30 minutos e para temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C, na cloração com CCl_4 e para 700, 750, 800 e 850°C, na cloração com Cl_2 gasoso. Os resultados obtidos foram interpretados baseando-se no modelo proposto por Bicerolu e Gavin⁽¹⁾ e Seryakov e Colaboradores⁽¹⁴⁾, por meio da equação expressa:

$$-\frac{dW}{dt} = k W f(Y_{CCl_4}) f_1(Y_{Cl_2}) f_2(X_C) \quad (IV.4)$$

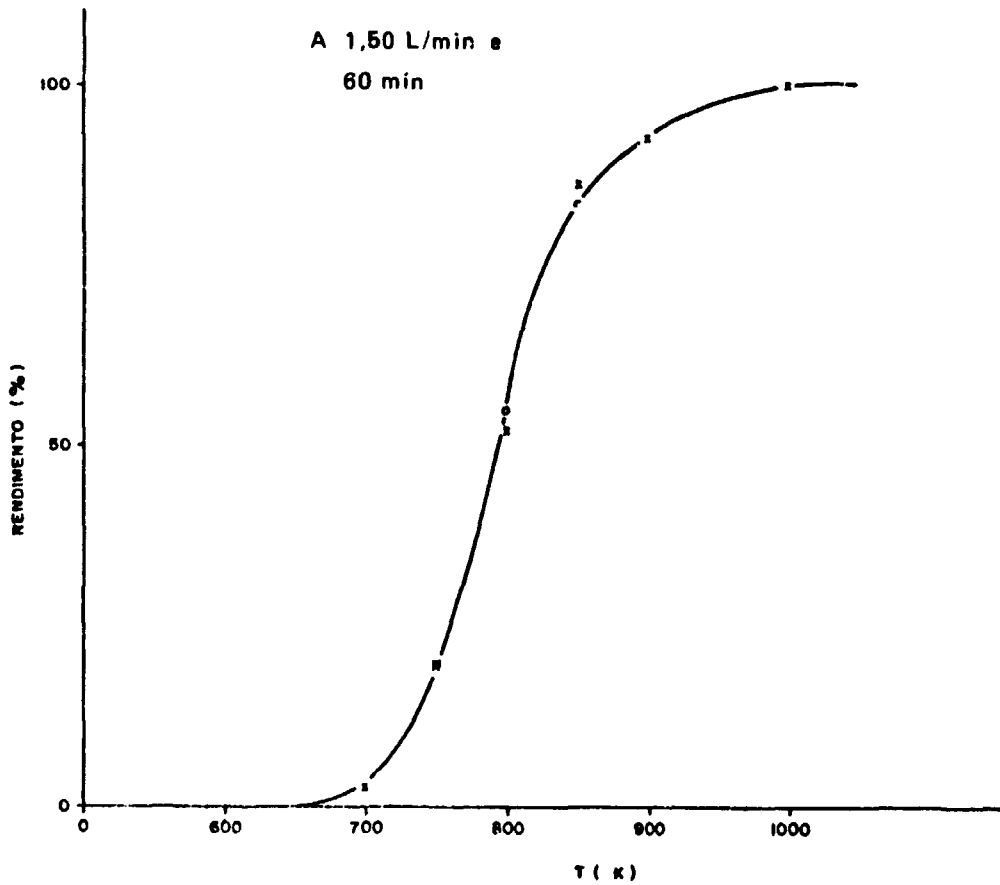


Figura IV.2 – Rendimento da Cloração de ZrO₂ com CCl₄ em Função da Temperatura

onde. W é a massa de ZrO₂ não reagida no tempo t

k é a constante de proporcionalidade

$f(Y_{CCl_4})$ é a função da concentração de CCl₄

$f_1(Y_{Cl_2})$ é a função da concentração de Cl₂

$f_2(X_C)$ é a função ao teor de carbono

t é o tempo de reação.

Fazendo $K = k f(Y_{CCl_4}) f_1(Y_{Cl_2}) f_2(X_C)$ e integrando a equação (IV.4.), tem-se:

$$\ln (1-X) = -Kt \quad (IV.5.)$$

onde: X é a fração de ZrO₂ convertida

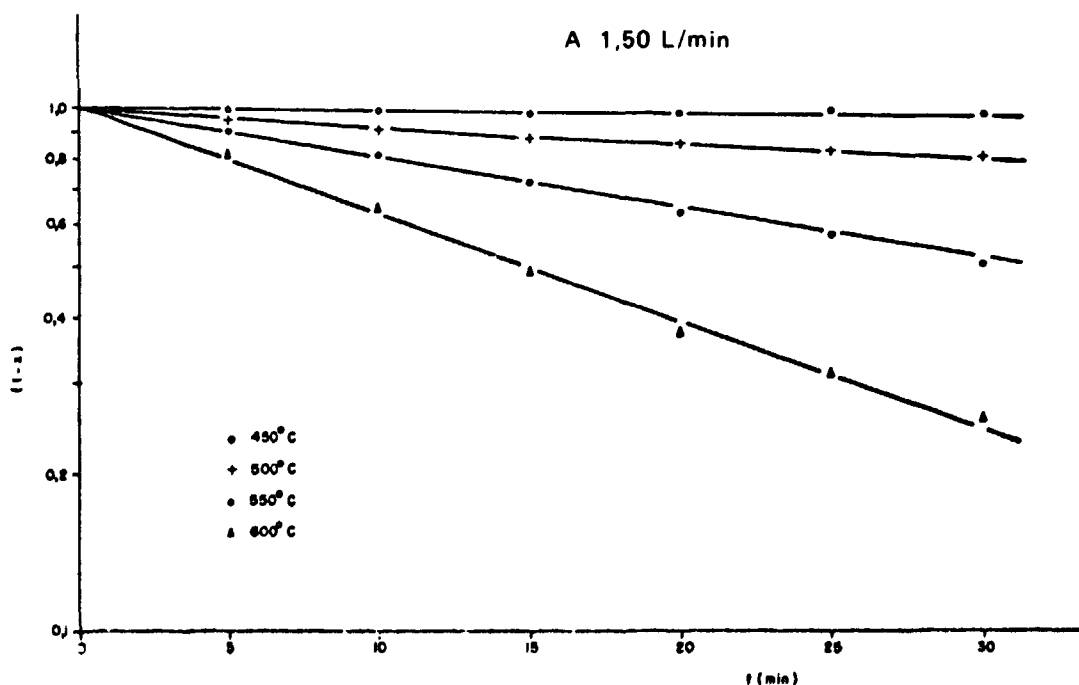
$(1-X)$ é a fração de ZrO₂ não convertida

K é constante de velocidade.

Os resultados da fração de óxido de zircônio não convertida ($1-X$) em função de tempo para diferentes temperaturas para cloração de ZrO_2 com CCl_4 estão na Figura IV.3. e para cloração na presença de carbono na Figura IV.4..

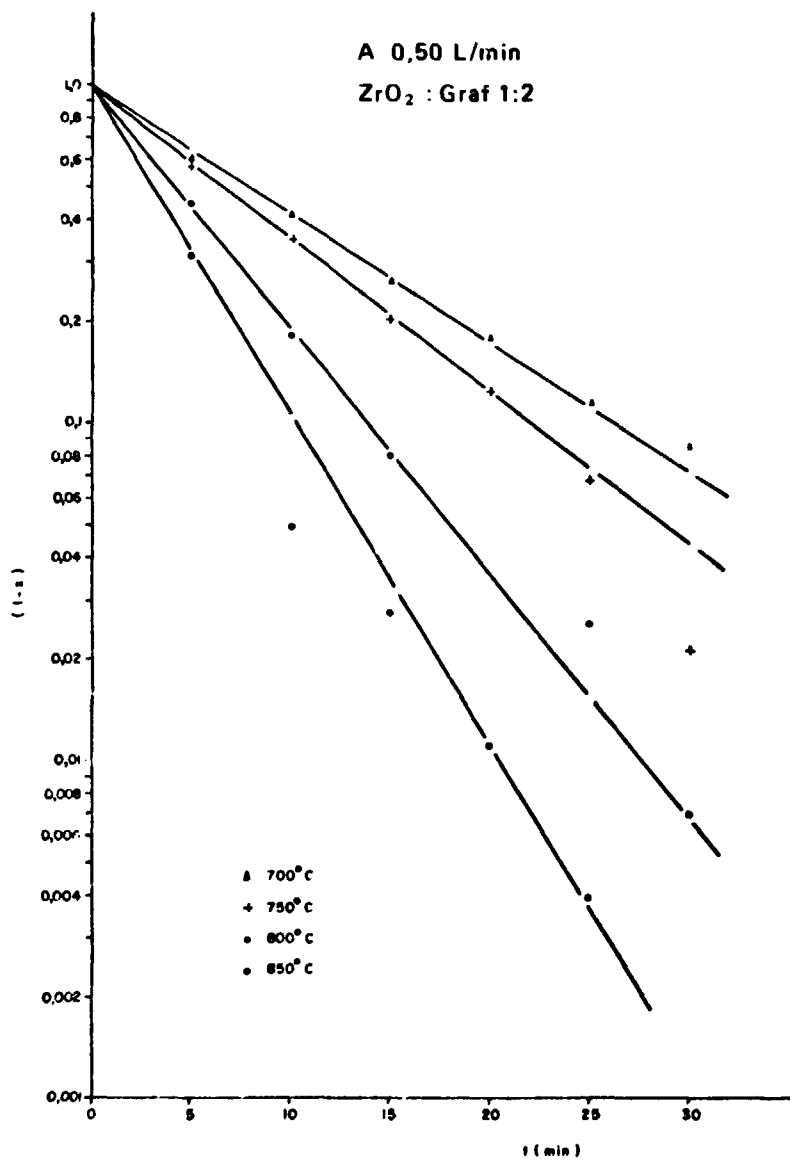
As Figuras IV.3. e IV.4. mostram que $\ln(1-X)$ varia linearmente com o tempo e portanto obedecem a equação (IV.5.). Determinando os coeficientes angulares dessas retas, obtiveram-se os valores das constantes de velocidade (K), também apresentados nas Figuras IV.3. e IV.4..

De posse dos valores de constantes de velocidade obtidos para diferentes temperaturas, determinou-se a energia de ativação, fazendo-se o gráfico de Arrhenius, do logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura absoluta (Figuras IV.5. e IV.6.). De acordo com a equação de Arrhenius⁽¹⁶⁾ dada por $K = K_0 e^{-E_a/RT}$, dá o coeficiente angular da reta da Figura IV.5., ou seja o valor de $-E_a/R$.



VALORES DE CONSTANTES DE VELOCIDADE	
Temperatura (°C)	$K \times 10^3$ (min ⁻¹)
450	2,06
500	7,23
550	21,37
600	49,18

Figura IV.3 – Influência do Tempo de Reação na Cloração de ZrO_2 com CCl_4 para Diferentes Temperaturas.



VALORES DE CONSTANTES DE VELOCIDADES	
Temperatura (°C)	$K \times 10^2$ (min ⁻¹)
700	6,57
750	10,48
800	15,40
850	22,20

Figura IV.4 – Influência do Tempo de Reação na Cloração de ZrO₂ na Presença de Carbono para diferentes Temperaturas.

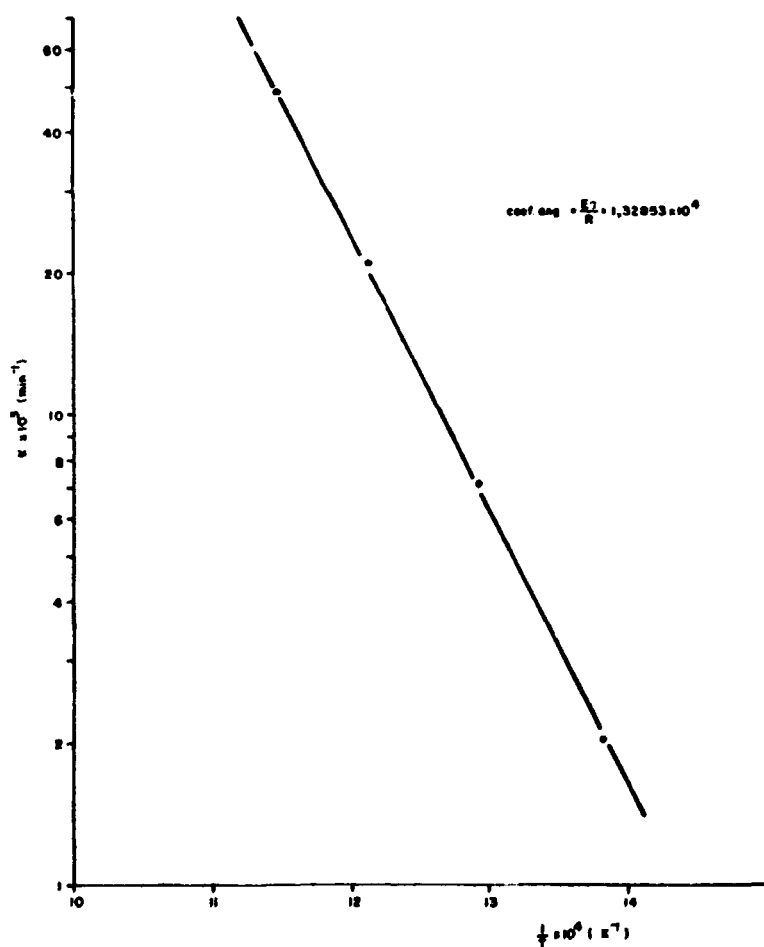


Figura IV.5 – Gráfico de Arrhenius para Determinação de Energia de Ativação na Cloração de ZrO_2 com CCl_4 .

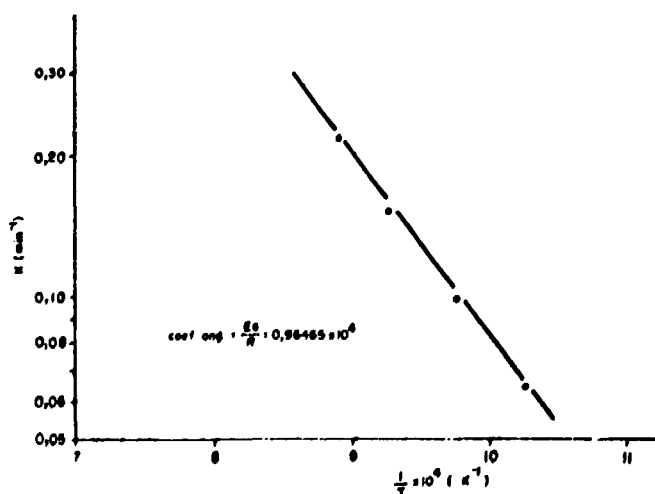
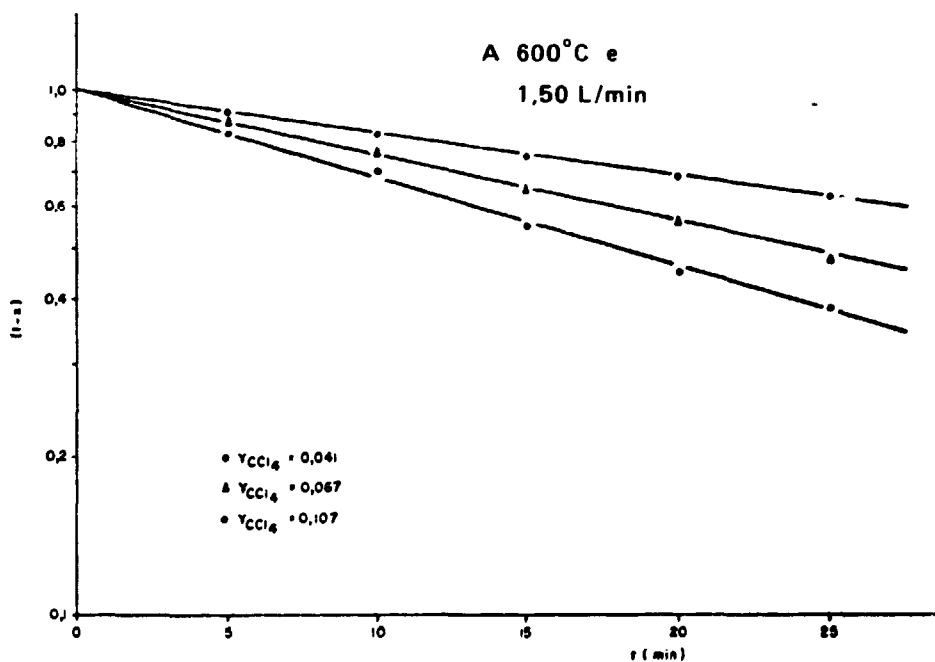


Figura IV.6 – Gráfico de Arrhenius: $\log K$ em Função de $1/T$ para a Cloração de ZrO_2 na Presença de Carbono.

Na cloração de ZrO_2 com CCl_4 , obteve o valor igual a 26,40 Kcal/mol (Figura IV.5.) para a energia de ativação e por meio da Figura IV.6., obtve-se o valor 19,17 Kcal/mol, para a cloração com Cl_2 gasoso. Um valor bastante próximo de 19,17 Kcal/mol foi encontrado pelo Bicerolu e Gauvin⁽¹⁾, que foi de 22,30 Kcal/mol. Segundo Cavallante e colaboradores⁽³⁾, este valor de energia de ativação obtido sendo maior que 10 Kcal/mol pode-se dizer que a velocidade de cloração é controlada pela reação química, ou seja dos processos de adsorção, desorção e reação química propriamente dita.

IV.4 Efeito da Concentração Molar de CCl_4 Vapor, de Gás Cloro e do Teor de Carbono na Velocidade de Cloração

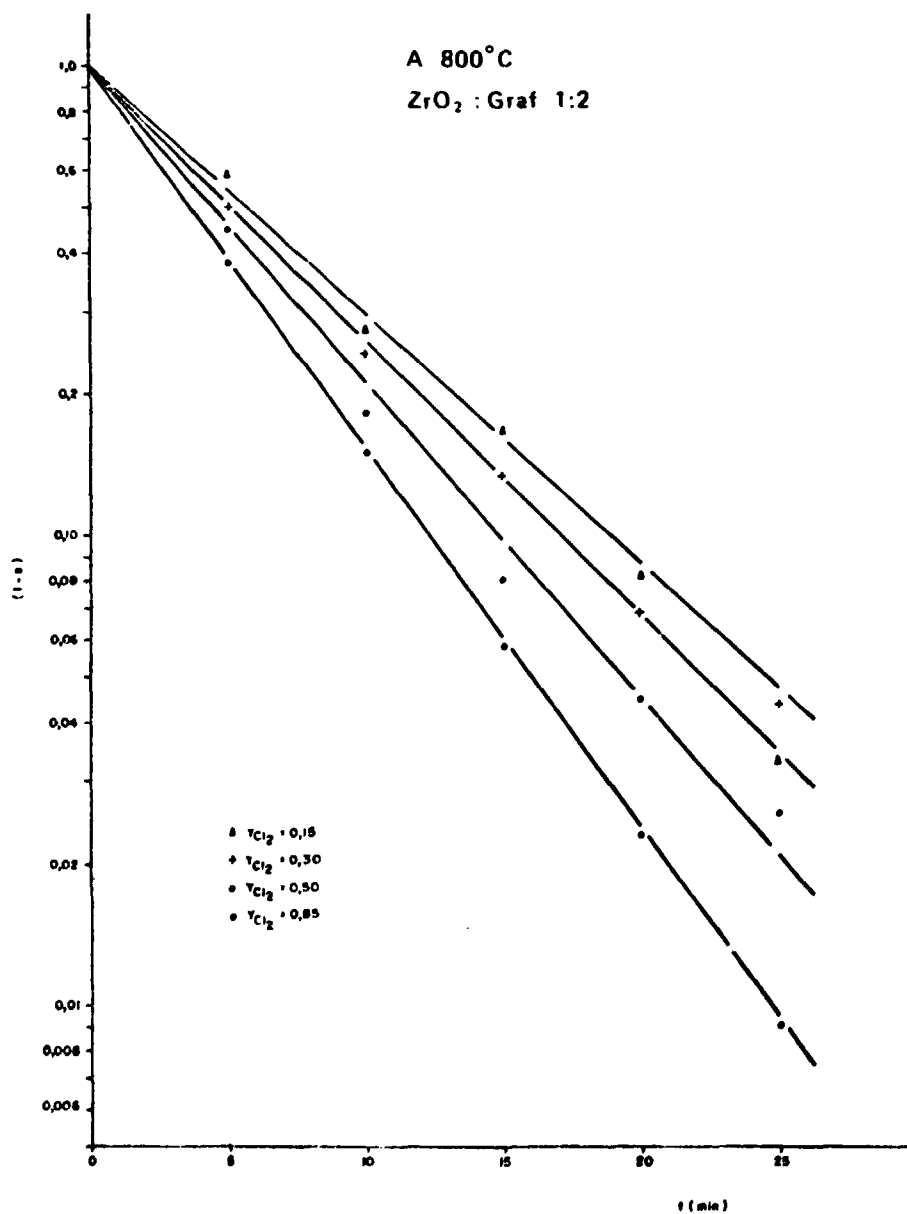
Os resultados da fração de ZrO_2 não convertida (1-X) em função de tempo de cloração para diferentes frações molares do vapor CCl_4 e os respectivos valores de constantes de velocidade K, estão apresentados na Figura IV.7..



γ_{CCl_4}	$K \times 10^{-2}$ (min^{-1})
0,041	1,86
0,067	2,88
0,107	4,10

Figura IV.7 – Influência do Tempo de Reação na Cloração de ZrO_2 com CCl_4 para Diferentes Frações Molares do Vapor.

A Figura IV.8. mostra o estudo realizado para diferentes molares de Cl_2 e também são apresentados os valores de constantes de velocidade. Nota-se que aumentando a concentração do vapor CCl_4 ou de gás Cl_2 , há aumento nos valores das constantes de velocidade.



Y _{Cl₂}	K x 10 ² (min ⁻¹)
0,15	9,79
0,30	13,48
0,50	15,40
0,85	18,38

Figura IV.8 – Influência do Tempo de Reação na Cloração de ZrO₂ – Grafita para Diferentes Frações Molares de Gás Cloro.

Nos gráficos dos logaritmos das constantes de velocidades em função da fração molar do CCl_4 , da Figura IV.9., ou em função da Figura IV.10., determinaram-se respectivamente os valores 0,82 e 0,36 para ordem de reação em relação à concentração do vapor CCl_4 e ao gás cloro, na velocidade de cloração.

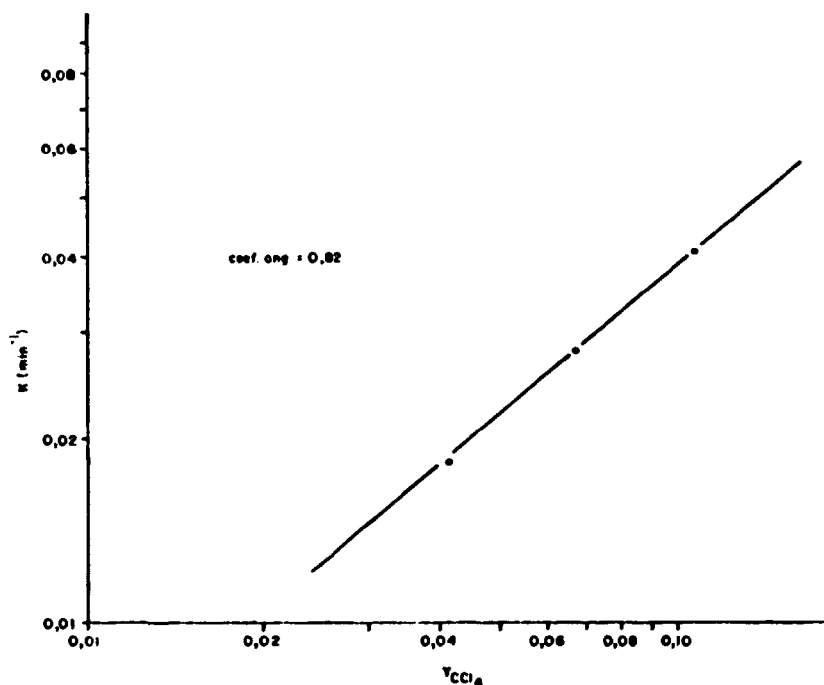


Figura IV.9 – Influência da Concentração de CCl_4 na Velocidade da Reação de Cloração de ZrO_2 .

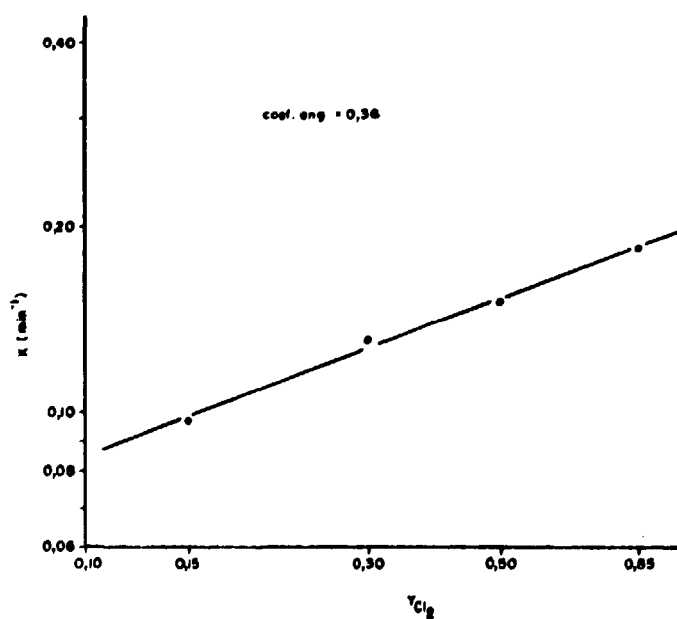
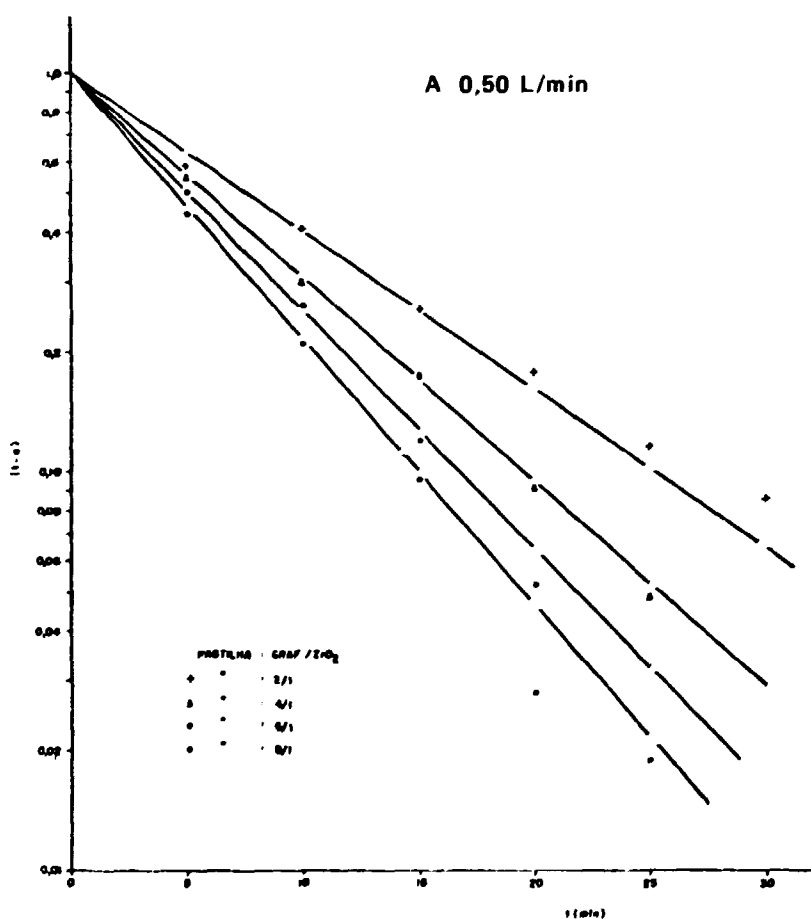


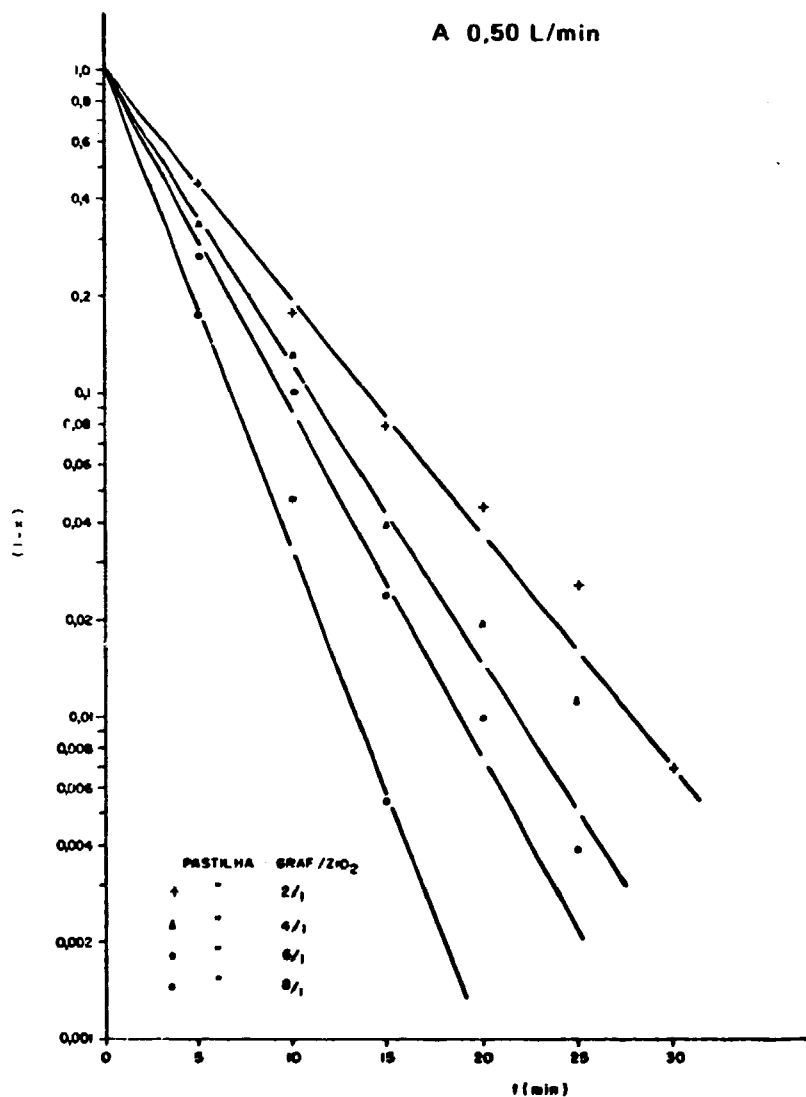
Figura IV.10 – Influência da Concentração de Gás Cloro na Velocidade de Reação

O estudo da influência do teor de carbono na velocidade de reação foi realizado a 700 e 800°C e os resultados estão nas Figuras IV.11. e IV.12.. Nestas figuras nota-se que as constantes de velocidade aumentam com o aumento do teor de carbono na pastilha. De posse dos valores de constantes de velocidade a 700 e 800°C por meio da Figura IV.13., determinou-se para ambas as temperaturas, o valor 0,60 para a ordem de reação em relação ao teor de carbono sobre a velocidade de reação. A discordância entre os resultados obtidos neste último estudo com aqueles obtidos por Manieh e Spink⁽¹¹⁾, se deve provavelmente à diferença na preparação das pastilhas de ZrO_2 com carbono.



X_c	$K \times 10^2$ (min^{-1})
15,97	6,57
27,54	11,42
38,71	13,62
43,50	15,28

Figura IV.11 – Influência do Tempo de Reação na Cloração de ZrO_2 a 700°C para Diferentes Teores de Carbono.



X_C	$K \times 10^2$ (min^{-1})
15,97	15,40
27,54	21,44
36,71	24,31
43,50	34,66

Figura IV.12 – Influência do Tempo de Reação na Cloração de ZrO_2 a 800°C para Diferentes Teores de Carbono.

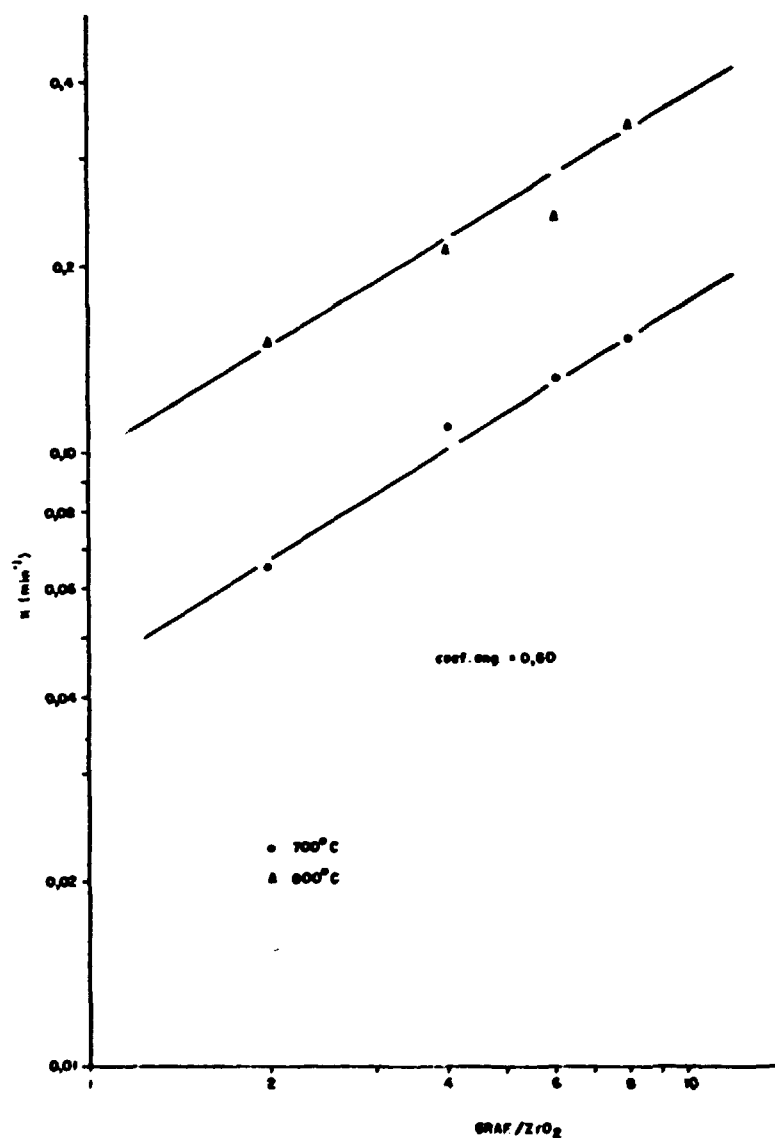


Figura IV.13 – Influência do Teor de Carbono na Velocidade de Cloração.

V. CONCLUSÕES

1) Dos experimentos realizados e do exame dos resultados obtidos pode-se concluir que a cloração de ZrO_2 com CCl_4 vapor é viável na faixa de temperatura entre 427 e 727°C, sendo portanto possível obter em torno de 100% de $ZrCl_4$ à temperatura de 727°C. A cloração de ZrO_2 com Cl_2 gasoso é possível à temperatura entre 700 e 850°C e os rendimentos de cloração obtidos foram 8 e 45% respectivamente. Em ambos os processos pôde-se concluir que o rendimento de cloração aumenta com a elevação de temperatura de reação.

2) Verificou-se também que com o aumento da proporção de grafita na pestilha de 1:2 (ZrO_2 :C) para 1:8, aumenta o rendimento da reação de cloração.

3) Examinando os valores das constantes de velocidade de reação de ambos processos com CCl_4 e com Cl_2 , obteve-se, para a cloração de ZrO_2 com Cl_2 , valores maiores que os obtidos no processo com o CCl_4 , indicando que a velocidade de cloração com Cl_2 é mais rápida, sendo este o processo mais eficiente para a cloração.

4) A cloração de ZrO_2 com Cl_2 é mais viável, sob o ponto de vista econômico nas condições experimentais escolhidas para o sistema de cloração.

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BICEROLU, O. & GAUVIN, W. H. The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon. *Can. J. Chem. Eng.*, 58:357-66, 1980.
2. CAMPOS, T. P.; LAKSCHEVITZ Jr., A.; RADINO, H. L. *Extração de zircônio do caldasito por processo de cloração*. São José dos Campos, SP CTA/IPP/PMR, 1970.
3. CAVALANTE, F. L.; LUCIO, A. *Físico-química metalúrgica*. São Paulo, ABM, 1977. p.71.
4. CLARK, R. J. H.; BRADLEY, D. C.; THORNTON, P. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Toronto, Pergamon, 1973.
5. CLASSNER, A. *The thermochemical properties of the oxides, fluorides, and chlorides to 2500K*. Argonne, 111. Argonne National Lab., s.d. (ANL-5750).
6. KELLEY, K. K. Contributions to the data on theoretical metallurgy x high temperature heat content, heat capacity and entropy. Data for inorganic compounds. *Bull. U. S. Bur. Mines*, 542, 1954; 477, 1950; 476, 1949.
7. KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. L. *La thermochemie in metallurgie*. Paris Gauthier-Villars, 1964.
8. LANDSBERG, A.; HOATSON, C. L.; BLOCK, F. E. The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon and carbon monoxide. *Met. Trans.*, 3:517-23, 1972.
9. LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. New York, Wiley, 1962. Cap.12.
10. LUSTMAN, B. & KERSE Jr., F. *The metallurgy of zirconium*. New York, McGraw-Hill, 1955. p.1-16.
11. MANIEH, A. A.; SCOTT, D. S.; SPINK, D. R. Electrothermal fluidized bed chlorination of zircon. *Can. J. Chem. Eng.*, 52:507-14, 1974.
12. MANIEH, A. A. & SPINK, D. R. Chlorination of zircon sand. *Can. Metall. Q.*, 12(3):331-40, 1973.
13. O'REILLY, A. J.; DOIG, I. D.; RATCLIFF, J. S. The Kinetics of the chlorination of zirconium dioxide in a static bed with carbon and chlorine. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32:2487-95, 1972.
14. SERYAKOV, G. V.; BAKS, S. A.; ZHELTOVA, V. V.; STRASHUN, E. P. Mechanism of the chlorination of titanium dioxide by chlorine in the presence of carbon. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12(1):3-7, 1967.
15. STEPHENS, W. W. & MORRISON, C. A. Zr and production tailored to yield three products. *J. Met.*, 8:334-5, 1956.

16. WALL, T. F. *Chemical thermodynamics*. London, Freeman, 1965. p.67-8.
17. ZELIKMAN, A. N.; KREIN, D. E.; SANSONOV, G. H. *Metallurgy of rare metals*. Jerusalem IPST, 1966. p.213-38.