



Eduardo Teixeira de Vasconcellos

**Modelagem cinética aplicada à cloração dos
óxidos CuO e Ta₂O₅ com tetracloroetileno**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Eduardo Teixeira de Vasconcellos

**Modelagem cinética aplicada à cloração dos
óxidos CuO e Ta₂O₅ com tetracloroetileno**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. Alexandre Vargas Grillo

– IFRJ

Prof. Amanda Lemette Brandão

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de Setembro de 2019

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

Eduardo Teixeira de Vasconcellos

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil).

Ficha Catalográfica

Vasconcellos, Eduardo Teixeira

Modelagem cinética aplicada à cloração dos óxidos CuO e Ta₂O₅ com tetracloroetileno / Eduardo Teixeira de Vasconcellos; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais , 2019.

v., 98 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais .

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Cloração;. 4. Tetracloroetileno;. 5. Óxido de cobre;. 6. Pentóxido de tântalo;. 7. Modelagem cinética.. I. Navarro, Rogério Correia de Siqueira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais . III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, ao maior amor do mundo que sempre recebi deles, junto com todo o apoio para que fosse capaz de cumprir meus objetivos. Mais uma vitória pra nós! Vocês são meus ídolos e é em vocês que me espelho todos os dias.

Aos vários amigos do mundo acadêmico e professores, com quem sempre tive bons relacionamentos e tornavam mais leves os dias de pós graduação. Em especial, gostaria de agradecer ao meu orientador Rogério Navarro por ter me auxiliado em todos os momentos e sempre solidário diante as dificuldades encontradas por mim, assim como a minha amiga maravilhosa Ana Dourado, fiel escudeira desde os tempos da graduação e mestre em me salvar dos desesperos!

Agradecimentos especiais também ao Henrique, técnico responsável pelo laboratório da Casa XXI, onde realizei meus experimentos. Sempre muito solícito e disposto a ajudar no que era possível.

Por fim, mas como sempre, não menos importante, agradeço a minha namorada Flavia Zagury (te amo gatinha) assim como meus amigos de Verdelícia e aos fiéis amigos de Itaipava, que conviveram diariamente comigo nestes últimos dois anos, encarando comigo minhas indisposições e estresses diários e me impulsionando para que conseguisse cumprir este objetivo.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Vasconcellos, Eduardo Teixeira; Navarro, Rogério Correia de Siqueira. **Modelagem cinética aplicada à cloração dos óxidos CuO e Ta₂O₅ com tetracloroetileno**. Rio de Janeiro, 2019. 98p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A ustulação cloretante é um processo amplamente utilizado no âmbito da metalurgia extrativa, principalmente no que se diz respeito à obtenção de metais. Estudos demonstram que a partir de um agente cloretante gasoso e a incorporação no sistema de um agente redutor, tanto a cinética quanto a termodinâmica das reações são estimuladas. Neste contexto, compostos organoclorados, como CCl₄ e C₂Cl₄, despontam como candidatos promissores à substituição do Cl₂. O presente estudo realiza uma avaliação termodinâmica dos processos a partir de diagramas de especiação para o equilíbrio, assim como a modelagem de dados cinéticos associados à cloração do óxido de cobre (CuO - 923 K a 1173 K) e do pentóxido de tântalo (Ta₂O₅ - 1073 K a 1223 K), em atmosfera de C₂Cl₄ diluído em N₂, mediante o emprego de equações já consolidadas no âmbito da modelagem de reações gás-sólido (núcleo não reagido, auto-catalítico e Avrami). Os modelos do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de cinzas e controle químico, foram os dois que apresentaram ajustes de melhor qualidade. O modelo difusional apresentou energia de ativação global para o CuO de $71,5592 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e de $62,2606 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o Ta₂O₅, enquanto que com controle químico, para o CuO, obteve-se o valor de $118,0049 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e para o Ta₂O₅ um valor de $119,131 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Valores consistentes com o que é apresentado na literatura, sendo superiores em modelos com premissa química do que em modelos difusionais. Aspectos físicos também foram considerados e mediante ao número de Reynolds encontrado (Re=0,26 – escoamento laminar), reforçou-se um controle de natureza mista possível para ambos os óxidos.

Palavras-chave

Cloração; Tetracloroetileno; Óxido de cobre; Pentóxido de tântalo; Modelagem cinética.

Abstract

Vasconcellos, Eduardo Teixeira; Navarro, Rogério Correia de Siqueira (Advisor). **Kinetic modelling of CuO and Ta₂O₅ chlorination with tetrachloroethylene**. Rio de Janeiro, 2019. 98p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Chloride roasting is a process widely used in the field of extractive metallurgy, especially with regard to obtaining metals. Studies show that from a gaseous chlorinating agent and the incorporation of a reducing agent in the system, both the kinetics and the thermodynamics of the reactions are stimulated. In this context, organochlorine compounds, such as CCl₄ and C₂Cl₄, stand out as promising candidates for the replacement of Cl₂. The present study performs a thermodynamic evaluation of the processes from speciation diagrams for equilibrium, as well as the modeling of kinetic data associated with the chlorination of copper oxide (CuO - 923 K to 1173 K) and tantalum pentoxide (Ta₂O₅ - 1073 K to 1223 K), in an atmosphere of C₂Cl₄ diluted in N₂, using equations already consolidated in the context of gas-solid reaction modeling (shrinking core, auto-catalytic and Avrami). The models of the shrinking core with diffusional control by the ash layer and chemical control, were the two that presented better quality adjustments. The diffusional model showed global activation energy for the CuO of $71.5592 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $62.2606 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for Ta₂O₅, while with chemical control, for CuO, $118.0049 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ was obtained and for Ta₂O₅ a value of $119,131 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Values consistent with what is presented in the literature, being higher in models with chemical premise than in diffusion models. Physical aspects were also considered and, based on the Reynolds number found ($Re = 0,26$ - laminar flow), a control of mixed nature possible for both oxides was reinforced.

Keywords

Chlorination; Tetrachlorethylene; Copper oxide; Tantalum pentoxide; Kinetic modeling.

Sumário

1	Introdução	14
2	Objetivo	17
2.1	Objetivos específicos	17
3	Revisão Bibliográfica	18
3.1	Cloração direta	18
3.2	Cloração via agentes alternativos	22
4	Fundamentação Teórica	26
4.1	Modelo do núcleo não reagido (SCM)	26
4.2	Modelo de Avrami	28
4.3	Modelo auto-catalítico	28
4.4	Energia de ativação	29
4.5	Características fluidodinâmicas	29
5	Metodologia Experimental	31
5.1	Avaliação termodinâmica	31
5.2	Dados cinéticos	31
5.2.1	Óxido de cobre	31
5.2.2	Pentóxido de tântalo	32
5.2.3	Modelagem cinética	32
5.2.4	Energia de ativação	33
5.2.5	Número de Reynolds	33
6	Resultados e Discussão	35
6.1	Dados termodinâmicos	35
6.1.1	CuO	35
6.1.2	Ta ₂ O ₅	45
6.2	Dados cinéticos	54
6.2.1	Modelagem matemática CuO	54
6.2.1.1	Modelo do núcleo não reagido	54
6.2.1.2	Modelo de Avrami	61
6.2.1.3	Modelo autocatalítico	63
6.2.2	Modelagem matemática Ta ₂ O ₅	65
6.2.2.1	Modelo do núcleo não reagido	65
6.2.2.2	Modelo de Avrami	71
6.2.2.3	Modelo autocatalítico	72
6.2.3	Energia de ativação global	75
6.2.3.1	Controle pela camada de cinzas	75
6.2.3.2	Controle químico	76
6.2.4	Número de Reynolds	78
7	Conclusão	79
7.1	Aspectos termodinâmicos	79

7.2	Aspectos cinéticos	80
7.3	Conclusões gerais	81
8	Trabalhos Futuros	82
9	Referências Bibliográficas	83
10	Apêndice 1	86
10.1	Modelo do núcleo não reagido com controle pela camada limite	86
10.2	Modelo do núcleo não reagido com controle pela camada de "cinzas"	88
10.3	Modelo do núcleo não reagido com controle químico	91
10.4	Modelo de Avrami	93
10.5	Modelo autocatalítico	95
10.6	Energia de ativação	98

Lista de figuras

Figura 6.1 Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do CuO a 923 K.	36
Figura 6.2 Diagrama de especiação para os gases CO e CO ₂ gerados e presença de cloro para o processo de cloração do CuO a 923 K.	36
Figura 6.3 Diagrama de especiação para a formação de CCl ₄ para o processo de cloração do CuO a 923 K.	37
Figura 6.4 Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do CuO a 923 K.	39
Figura 6.5 Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do CuO a 1073 K.	40
Figura 6.6 Diagrama de especiação para os gases CO e CO ₂ gerados e presença de cloro para o processo de cloração do CuO a 1073 K.	41
Figura 6.7 Diagrama de especiação para a formação de CCl ₄ para o processo de cloração do CuO a 1073 K.	41
Figura 6.8 Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do CuO a 1073 K.	42
Figura 6.9 Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do CuO a 1173 K.	43
Figura 6.10 Diagrama de especiação para os gases CO e CO ₂ gerados e presença de cloro para o processo de cloração do CuO a 1173 K.	44
Figura 6.11 Diagrama de especiação para a formação de CCl ₄ para o processo de cloração do CuO a 1173 K.	44
Figura 6.12 Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do CuO a 1173 K.	45
Figura 6.13 Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1073 K.	46
Figura 6.14 Diagrama de especiação para os gases CO e CO ₂ gerados e presença de cloro (Cl ₂) para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1073 K.	47
Figura 6.15 Diagrama de especiação para a formação de CCl ₄ para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1073 K.	48
Figura 6.16 Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1073 K.	49
Figura 6.17 Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1150 K.	50

Figura 6.18 Diagrama de especiação para os gases CO e CO ₂ gerados e presença de cloro (Cl ₂) para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1150 K.	50
Figura 6.19 Diagrama de especiação para a formação de CCl ₄ para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1150 K.	51
Figura 6.20 Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1150 K.	51
Figura 6.21 Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1223 K.	52
Figura 6.22 Diagrama de especiação para os gases CO e CO ₂ gerados e presença de cloro (Cl ₂) para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1223 K.	53
Figura 6.23 Diagrama de especiação para a formação de CCl ₄ para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1223 K.	53
Figura 6.24 Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do Ta ₂ O ₅ a 1223 K.	54
Figura 6.25 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão CuO a 923 K e b) conversão CuO a 1023 K pelo tempo de reação.	55
Figura 6.26 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão CuO a 1123 K e b) conversão CuO a 1173 K pelo tempo de reação.	55
Figura 6.27 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação.	56
Figura 6.28 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação.	57
Figura 6.29 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.	57
Figura 6.30 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.	58
Figura 6.31 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação.	59
Figura 6.32 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação.	59
Figura 6.33 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.	60

- Figura 6.34 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 60
- Figura 6.35 Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação. 61
- Figura 6.36 Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação. 62
- Figura 6.37 Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação. 62
- Figura 6.38 Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 62
- Figura 6.39 Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação. 63
- Figura 6.40 Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação. 64
- Figura 6.41 Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação. 64
- Figura 6.42 Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 64
- Figura 6.43 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão Ta₂O₅ a 1073 K e b) conversão Ta₂O₅ a 1123 K pelo tempo de reação. 65
- Figura 6.44 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão Ta₂O₅ a 1173 K e b) conversão Ta₂O₅ a 1223 K pelo tempo de reação. 66
- Figura 6.45 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1073 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação. 67
- Figura 6.46 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1123 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação. 67
- Figura 6.47 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1173 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 67

- Figura 6.48 Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de "cinzas" para a) conversão Ta_2O_5 a 1223 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação. 68
- Figura 6.49 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta_2O_5 a 1073 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação. 69
- Figura 6.50 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta_2O_5 a 1123 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação. 69
- Figura 6.51 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta_2O_5 a 1173 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 70
- Figura 6.52 Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta_2O_5 a 1223 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação. 70
- Figura 6.53 Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1073 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação. 71
- Figura 6.54 Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1123 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação. 71
- Figura 6.55 Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1173 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 72
- Figura 6.56 Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1223 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação. 72
- Figura 6.57 Modelo autocatalítico para a) conversão Ta_2O_5 a 1073 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação. 73
- Figura 6.58 Modelo autocatalítico para a) conversão Ta_2O_5 a 1123 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação. 73
- Figura 6.59 Modelo autocatalítico para a) conversão Ta_2O_5 a 1173 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação. 74
- Figura 6.60 Modelo autocatalítico para a) conversão Ta_2O_5 a 1223 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação. 74
- Figura 6.61 $\ln k \times 1/T$ do modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinzas" para a) cloração do CuO (923-1173 K) e b) para cloração do Ta_2O_5 (1073-1223 K). 75
- Figura 6.62 $\ln k \times 1/T$ do modelo do núcleo não reagido com controle pela reação química de superfície para a) cloração do CuO (923-1173 K) e b) para cloração do Ta_2O_5 (1073-1223 K). 77

Lista de tabelas

Tabela 6.1	Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada limite.	56
Tabela 6.2	Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinza".	58
Tabela 6.3	Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo do núcleo não reagido com controle químico.	60
Tabela 6.4	Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo de Avrami.	63
Tabela 6.5	Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo autocatalítico.	65
Tabela 6.6	Dados cinéticos obtidos para o Ta ₂ O ₅ pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada limite.	66
Tabela 6.7	Dados cinéticos obtidos para o Ta ₂ O ₅ pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinzas".	68
Tabela 6.8	Dados cinéticos obtidos para o Ta ₂ O ₅ pelo modelo no núcleo não reagido com controle químico.	70
Tabela 6.9	Dados cinéticos obtidos para o Ta ₂ O ₅ pelo modelo de Avrami.	72
Tabela 6.10	Dados cinéticos obtidos para o Ta ₂ O ₅ pelo modelo autocatalítico	74
Tabela 6.11	Dados cinéticos obtidos para o CuO e Ta ₂ O ₅ para o modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinzas".	76
Tabela 6.12	Dados cinéticos obtidos para o CuO e Ta ₂ O ₅ para o modelo do núcleo não reagido com controle químico.	77

1 Introdução

Os processos envolvendo ustulações cloretantes são muito utilizados e comumente aplicados à extração e separação de um ou mais elementos metálicos a partir de matérias-primas oxidadas, tendo como exemplos os concentrados minerais ^[1], rejeitos ^[2] e escórias ^[3], gerando como produtos cloretos voláteis e obtendo metais com alto valor econômico. O cloro ganha destaque quando se diz respeito à metalurgia extrativa de muitos metais refratários, como o titânio e o zircônio, sendo bastante utilizados nas indústrias química e nuclear, promovendo a extração dos metais a partir dos minérios concentrados de ZrO_2 e $FeTiO_3$ ^[4]. De modo geral, altas temperaturas são necessárias para que este tipo de procedimento seja realizado (873-1273 K), enquanto o cloro gasoso (Cl_2) reage com os óxidos usualmente na presença de algum tipo de agente redutor, tal como o carvão, alcançando assim a força motriz termodinâmica requerida para as reações de cloração de interesse ^[5].

Considerando os reagentes cloretantes mais utilizados na indústria, nota-se o Cl_2 gasoso como o mais empregado, através da cloração direta, como é conhecida. Porém, tanto no ponto de vista econômico quanto ambiental, a procura por agentes cloretantes alternativos é natural. O gás cloro é muito agressivo e deve ser manuseado com cuidado. Além disso, através da substituição de Cl_2 por moléculas menos reativas, como, por exemplo, CCl_4 ^[6] ou C_2Cl_4 ^[7] os custos de operação da planta poderiam ser significativamente reduzidos em relação ao equipamento, tanto para armazenamento quanto para transporte. Somando-se a isso, a cloração direta muitas vezes não é termodinamicamente viável na faixa de temperatura típica de interesse, trazendo então a necessidade de incorporar um agente redutor ao sistema, tais como materiais contendo elevado teor de carbono, a fim de elevar a força motriz da reação, como já comentado acima. Nesse contexto, agentes alternativos que trazem consigo cloro e carbono na mesma molécula, e que também possam ser facilmente volatilizados se tornam candidatos favoritos para a substituição do Cl_2 . Sendo assim, surgem novamente neste cenário como opções interessantes o CCl_4 ou C_2Cl_4 . Adicionalmente, processos alternativos com reagentes ambientalmente menos agressivos

ainda deveriam ser priorizados, tais como o CaCl_2 [8] e NaCl [9]. Entretanto, para estes casos, o reagente encontra-se no estado sólido, gerando limitações cinéticas, oriundas de um sistema reacional sólido-sólido.

No que diz respeito ao desenvolvimento de modelos que descrevam o comportamento para processos gás-sólido, alguns modelos são mais comumente utilizados. Usualmente se considera um sistema com controle difusional ou com controle químico, o que, de modo geral, faz com que se ignore possíveis interferências difusionais em sistemas considerados com controle químico, e vice-versa. Ou seja, desconsiderando a possibilidade de um controle misto.

O modelo *Shrinking-Core* (SCM), também conhecido como modelo do núcleo não reagido ganhou considerável aceitação e tem sido bastante utilizado para descrever dados experimentais em sistemas de reações heterogêneas de natureza variável [10,11,12]. Neste caso, o modelo sugere uma contração geométrica da partícula sólida e considera esta partícula (B) sobre a qual um fluido (A) passa, ou seja, o modelo assume a redução de tamanho da partícula acontecendo de fora pra dentro (da superfície para o núcleo) e pode ser empregado tanto no regime de controle difusional quanto para um regime com controle químico [13].

Modelo também evidenciado na literatura é o modelo de nucleação proposto por Avrami (JMAEK). Partindo do princípio de controle químico, Avrami apresenta uma relação matemática semelhante com a encontrada para o modelo do núcleo não reagido, sendo empregados no desenvolvimento de modelos para ajustes cinéticos em alguns estudos [14,15]. Este modelo tem por característica descrever a transformação de uma amostra no estado sólido para outro estado, porém, a temperatura constante. As curvas de transformação avaliadas têm por costume apresentar um perfil sigmoidal característico, em que as taxas de reação são baixas no início e no final da reação.

Embora haja muitos estudos relacionados aos processos de cloração de óxidos metálicos, evidencia-se uma lacuna na literatura no que diz respeito a compreensão do tipo de controle evidenciado e as devidas interferências consideradas e desconsideradas a partir dessa definição. Além disso, ao pensarmos em agentes cloretantes alternativos, se torna então mais difícil encontrar trabalhos que tenham empregado o C_2Cl_4 . O trabalho de Bertóti et al. [7] trata da cinética da ação cloretante do C_2Cl_4 a partir de experimentos termogravimétricos para cloração do Al_2O_3 , realizados em atmosfera de $\text{N}_2\text{-C}_2\text{Cl}_4$ na faixa de temperatura de 973-1073 K. Além deste trabalho, encontra-se na literatura apenas outros três

trabalhos [16,17,18] que analisam a cinética de reação para sistemas de ustulação cloretante em que o C_2Cl_4 é o agente cloretante, sendo realizados pelo mesmo grupo de pesquisa que analisa este trabalho aqui apresentado e servindo de base para o desenvolvimento do mesmo.

Sendo assim, pretende-se testar tanto modelos que tenham premissa de controle químico tanto quanto modelos que apresentem a premissa de um controle difusional para descrever o comportamento para o processo de cloração do CuO e do Ta_2O_5 . Neste contexto, o modelo do núcleo não reagido, modelo de Avrami e modelo autocatalítico foram os escolhidos para descrever o comportamento dos dados cinéticos de cloração dos dois óxidos avaliados. Se pretende ainda aprofundar o conhecimento em ambos os casos mediante o teste com modelos de premissas físicas variadas.

2 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo a modelagem cinética dos dados experimentais da literatura para a cloração dos óxidos CuO e Ta₂O₅ em atmosfera de C₂Cl₄ diluído em N₂, tendo em vista a utilização tanto de modelos com premissa de controle químico quanto com controle difusional.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliação termodinâmica via software Thermocalc mediante a construção de diagrama de especiação de equilíbrio;
- Aplicação dos modelos do núcleo não reagido, Avrami e autocatalítico para se ajustarem aos dados cinéticos experimentais, utilizando-se códigos gerados no Matlab;
- Determinação da energia de ativação global a partir da equação de Arrhenius e dados da constante cinética como função da temperatura para aqueles modelos que apresentaram melhor desempenho no sentido de descrição quantitativa dos dados de conversão em função do tempo.

3

Revisão Bibliográfica

Apesar da já mencionada lacuna de dados na literatura em relação aos processos de cloração avaliados, o que serviu de motivação para a realização do presente estudo, é possível encontrar alguns estudos que ajudem na discussão e compreensão das questões envolvidas no processo de cloração abordado neste trabalho. Processo este que teve a sua importância descoberta a bastante tempo, e desde então, muito se têm estudado a respeito. De maneira bem direta, é possível dividir os estudos das reações de cloração gás-sólido que serviram de base para o atual trabalho em dois grupos: os que partem da cloração direta, ou seja, utilizam como agente cloretante o Cl_2 gasoso, ou os que utilizam agentes alternativos para a cloração, onde o CCl_4 e o C_2Cl_4 aparecem como exemplos. A revisão bibliográfica buscou essencialmente ressaltar as condições utilizadas nos processos observados, os valores de energia de ativação encontrados e quais modelos cinéticos foram utilizados assim como as discussões abordadas referentes ao possível controle químico ou difusional dos processos em questão.

3.1

Cloração direta

A cinética de cloração do óxido de európio (Eu_2O_3) usando cloro gasoso foi estudada na faixa de temperatura de 523-1223 K por Pomiro [19]. O processo foi avaliado através de termogravimetria não-isotérmica, tendo continuamente monitorada a variação relativa da massa da amostra e observou-se que a reação começa lentamente em 523 K com a formação de um produto sólido, o $\text{EuOCl}(s)$. Então, apenas a partir de 1123 K este oxiclreto de európio é clorado, gerando como produto líquido o $\text{EuCl}_3(l)$. Partindo-se da ideia de que há dois fenômenos de transferência de massa envolvidos no sistema que poderiam afetar a cinética (difusão através da camada limite na superfície das partículas que compõem a amostra sólida e a exaustão do gás reagente) e a partir também de análises da possível influência da massa da amostra, do fluxo gasoso, da pressão parcial de cloro gasoso assim como da temperatura na taxa de reação, gerou-

se resultados possibilitando definir o controle do sistema como químico para temperatura de 673 K ou inferior. Assim, encontrando-se a faixa de interesse, com controle químico, e visto que a formação de EuOCl(s) se dá através de mecanismo de anucleação e crescimento, o modelo cinético de Johnson-Mehl-Avrami foi o escolhido para as análises a partir dos dados de conversão obtidos. Com a utilização do modelo para ajuste das curvas de conversão e seus parâmetros obtidos através do método dos mínimos quadrados, obteve-se o valor da energia de ativação de $115 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Fouga ^[20] realizou outro trabalho similar ao abordado acima, no qual analisa a cinética de cloração do tungstato de manganês, MnWO_4 . Neste estudo, o óxido também é avaliado utilizando o Cl_2 como agente cloretante e por meio de termogravimetria não-isotérmica, identificando-se o início da reação em 923 K e sendo a avaliação cinética realizada de 1023-1223 K. Novamente com o controle contínuo da influência da variação de massa, detectou-se uma dependência da taxa de reação em relação a essa massa da amostra, indicando, neste caso, que não ocorre controle químico nestas condições. A partir desta clara relação de dependência, sugeriu-se um controle misto para massas de amostra maiores do que 0,5mg e através de um método isoconversional, obteve-se um valor para a energia de ativação de $198 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ nestas condições impostas. O processo sujeita-se também a uma dependência da pressão parcial de cloro imposta no sistema, e observou-se, em experimento a 1123 K, que pressões superiores a 35 kPa não alteram o regime cinético nesta temperatura ou para temperaturas inferiores a 1123 K. Então, com estes parâmetros, permitiu-se o desenvolvimento da equação de taxa global do sistema.

Analisou-se também os efeitos de transferência de massa na fase gasosa, observando-se os efeitos causados tanto pela exaustão do gás reagente quanto pela difusão através da camada limite e então estabeleceu-se que a reação de cloração não é afetada por nenhuma das duas situações. Logo, neste caso, a abordagem cinética se dá de maneira distinta, visto que não se observou a formação de produtos/resíduos sólidos e apenas cloretos de alta pressão de vapor são gerados. Sendo assim, acredita-se que partícula reativa diminui de tamanho durante o curso da reação até seu desaparecimento total. Em convergência com este pensamento, foi observado que a reação é fortemente afetada pela transferência de massa através dos poros da amostra, e assim, as curvas termogravimétricas experimentais (α vs. t) foram utilizadas para aplicar os modelos cinéticos de geometria contrátil e verificou-se que o modelo de esfera contrátil obteve o

melhor ajuste. A partir dos valores da constante de taxa calculada em diferentes temperaturas aplicando o modelo de esfera contrátil, obteve-se uma energia de ativação de $196 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor muito similar ao encontrado primeiramente pelos autores ($198 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) referente ao modelo iso-conversional utilizado. Estabeleceu-se então que em temperaturas abaixo de 1123 K a reação de cloração de interesse está sob controle misto, já para temperaturas acima, a reação de cloração está sob controle difusional. Por fim, obteve-se uma expressão cinética global para a reação de cloração de Hubnerite sob controle misto.

Novamente interessados na cloração direta, o processo para o óxido de índio (In_2O_3) foi avaliado por Túnez et al. [21]. Desta vez, as reações de cloração foram realizadas em um reator tubular de quartzo. Definiu-se em 673 K o início da reação, alcançando 80% de perda de massa da amostra em 923 K. Os efeitos da temperatura (573-1123 K) e pressão parcial de Cl_2 (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1atm em 853 K) foram avaliados e ambas mostraram que quando aumentadas provocam também aumentos significativos na reatividade do sistema, destacando a faixa entre 773-923 K onde a taxa de reação aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura. Objetivando a obtenção da energia de ativação do sistema e uma melhor compreensão cinética do processo, a escolha do modelo a ser utilizado se deu tendo como base de pensamento o fato de que a taxa de reações heterogêneas (sólido-gás) depende da superfície do reagente sólido, direcionando a escolha então para funções que considerem o tamanho da partícula associado ao progresso da reação. A modelagem foi realizada através do modelo do núcleo não reagido, a partir da equação geral proposta pelo modelo para diferentes geometrias de partícula. Equação que apresenta um "expoente de forma (m)", que pode variar de 1 para partículas na forma de placa, 1/2 para cilindros, 1/3 para partículas esféricas ou ainda ser considerada no meio do caminho entre cilindro e esfera, como feito neste caso, devido ao melhor ajuste obtido assim.

Os valores calculados para a energia de ativação aparente e para a ordem de reação foram $125,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e 0,91, respectivamente. Estimado-se esse valor para a energia de ativação, sugeriu-se que a taxa de reação à cloração é controlada pela reação química superficial entre o Cl_2 e o In_2O_3 . A ordem aparente, ressaltando-se a pressão parcial de cloro gasoso foi extraída a partir do modelo aplicado. Entre os valores de pressão de 0,6-1,0 atm o valor para ordem aproxima-se de 1, já para valores menores de pressão aplicada, acarretam em alterações na ordem da reação, fato este já observado em outros sistemas de cloração e podendo ser justificado por

alguns fatores, como os efeitos difusivos que poderiam passar a controlar a reação em condições de baixas pressões parciais de cloro ou atribuído a reversibilidade das reações de cloração, principalmente de óxidos metálicos, na qual os produtos da reação, cloretos metálicos e oxigênio, podem reagir entre si em uma fase gasosa para formar novamente um óxido, podendo este ser o mesmo que no começo ou estar em uma fase diferente. Este fenômeno é revelado em uma mudança morfológica das partículas, podendo ser outra causa para a não linearidade.

Encontra-se também na literatura estudos semelhantes realizados para o próprio tântalo. O trabalho de Allain et al. [22] realiza uma avaliação cinética proposta através discussão entre os processos de cloração direta, com e sem uma fonte de carbono, para os pentóxidos de tântalo e nióbio através de análises termogravimétricas entre 658 e 1273 K. A composição dos dois fluxos de gás utilizados então foi $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ e $\text{Cl}_2\text{-CO-N}_2$. Primeiramente, para a atmosfera reacional sem a presença de carbono, observou-se que a ordem em relação a pressão de Cl_2 para ambos os óxidos foi de 0,82. Em relação ao nióbio, para duas faixas de temperatura distintas, os valores da energia de ativação aparente (E_a) encontrados foram bem distintos: 208 kJ.mol^{-1} para temperaturas inferiores a 1123 K e 86 kJ.mol^{-1} para temperaturas superiores. A partir dos dados experimentais obtidos, sugeriu-se que os dados poderiam ser descritos por um modelo de partícula minguante e que o mecanismo de cloração entre 973 e 1123 K se dava por controle químico. Para temperaturas acima de 1123 K a taxa global da reação de cloração do pentóxido de nióbio é afetada por uma transformação alotrópica do óxido.

Realizou-se para o Ta_2O_5 o mesmo processo desenvolvido para o Nb_2O_5 , que sugeriram conclusões bem próximas entre os dois óxidos. Determinou-se uma E_a de 246 kJ.mol^{-1} entre 1198 e 1273 K, definindo-se também como modelo mais apropriado para descrever os dados cinéticos experimentais obtidos o modelo da partícula minguante encolhido e propondo igualmente um controle químico ao processo. Ao avaliarmos o processo de carbocloração, encontrou-se novamente valores iguais da ordem de reação para os dois óxidos, porém, desta vez, em relação a pressão parcial de CO. Obteve-se então um valor igual a 2 para esta situação. Os dados cinéticos experimentais obtidos sugerem ainda que tanto para o nióbio quanto para o tântalo, o modelo da partícula minguante descreve bem o perfil encontrado, com uma mudança no fator de forma "f" entre eles, com $f=2$ (partículas cilíndricas) para o pentóxido de tântalo e com $f=3$ (partículas esféricas) para o pentóxido de nióbio. Com as amostras de Nb_2O_5 e

Ta₂O₅ em temperaturas abaixo de 873 K, encontrou-se valores de energia de ativação de 74 e 110 kJ.mol⁻¹ respectivamente, mantendo-se o controle químico como a etapa de controle da taxa nos dois casos. Os autores supõem ainda que uma possível decomposição térmica do COCl₂ é a justificativa para uma diminuição das taxas de reação encontradas nos gráficos de Arrhenius entre 873 e 1073 K.

3.2

Cloração via agentes alternativos

Anteriormente comentou-se que na busca por rotas mais sustentáveis seria conveniente utilizar-se de reagente portadores de cloro que fossem ambientalmente corretos, ou quase que com agressividade nula ao meio ambiente. Neste caso poderíamos mencionar o estudo realizado por Barbosa et al. [8], explorando a extração de lítio de amostras de espodumênio (LiAl(SiO₃)₂) em atmosferas de N₂ utilizando-se de cloreto de cálcio, CaCl₂, como agente cloretante no processo. Neste cenário, que se repete para o NaCl [9], as reações ocorrem no estado sólido, exigindo valores de temperatura expressivamente elevados.

Com a necessidade de amenizar as temperaturas reacionais, se torna mais atraente a busca por agentes cloretantes que viabilizem um contato íntimo entre o óxido a ser clorado e o meio reacional, permitindo, paralelamente, a elevação da força motriz do processo através da incorporação de um agente redutor. Sendo assim, através de buscas na literatura neste caminho, reduziu-se para dois possíveis agentes cloretantes a serem utilizados que apresentam as características desejadas, CCl₄ e C₂Cl₄.

Jena et al. [23] fizeram uso do CCl₄ como agente cloretante em atmosferas diluídas com a presença de N₂, para o estudo da cloração de cristais de ZrO₂ pó através de um forno tubular sob fluxo gasoso constante abrangendo temperaturas variando entre 650 e 825 K. Nas temperaturas iniciais (650-675 K) os dados da cloração sugerem seguir um modelo de reação controlado por difusão do tipo de Jander. Com essa proposta, a energia de ativação aproximada foi calculada a partir dos valores de k nos extremos de temperatura do intervalo citado e obtendo um valor de 278 kJ.mol⁻¹. Entre 700 e 750 K, a reação de cloração foi modelada através do modelo topoquímico da partícula minguante novamente, utilizando-se da equação para contrações volumétricas (3D). Constatou-se então que a cinética é proporcional a pressão parcial de CCl₄. Para a energia de ativação desta reação, obteve-se um valor de 154 kJ.mol⁻¹. Um terceiro intervalo dentro da faixa de temperatura analisada foi destacado. Entre 775 e 825 K, assumindo

o modelo de adsorção reativa de Langmuir-Richelwood, a taxa de cloração foi diretamente proporcional ao tempo de cloração. Sabendo-se dos valores altos obtidos para as taxas de cloração e com isso a possibilidade termodinâmica de decomposição do CCl_4 acima de 773 K, entendeu-se que a etapa de controle da taxa é a decomposição do complexo adsorvido formado por ZrO_2 com átomos de carbono e cloro, obtidos a partir da decomposição do agente cloretante. Neste contexto, a reação demonstrou uma energia de ativação de 54 kJ.mol^{-1} .

Ainda no mesmo grupo de trabalho, Jena et al. [24] realizaram um estudo bem próximo ao anterior, desta vez o trabalho visava a análise em baixas temperaturas para a cloração do pentóxido de vanádio a partir do CCl_4 como agente redutor. Apesar de seguir em todos os casos analisados o modelo de reação topoquímica, detectou-se que o percentual de conversão da cloração do óxido aumenta com a redução do tamanho das partículas. Constatou-se que a constante de taxa é diretamente proporcional à pressão parcial de CCl_4 . Os valores de energia de ativação entre 553 e 643 K e entre 683 e 788 K foram calculados e foram encontrados $38,9$ e $11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Mecanismos de reação para explicar o processo foram sugeridos para as duas faixas de temperatura.

Mink et al. [25] também realizaram testes de cloração com o tetracloreto de carbono. Estudos comparativos sobre a cinética e o mecanismo do processo para os óxidos V_2O_5 e TiO_2 foram efetuados, desta vez, a partir de experimentos termogravimétricos. Os dois casos geraram resultados distintos, sendo a ordem da reação encontrada para o pentóxido de vanádio igual a 0,5 com uma energia de ativação de $77 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ enquanto que para o dióxido de titânio obteve-se uma ordem relativa igual a 1 e uma energia de ativação no valor de $118 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Apesar destes resultados, em ambos os casos considerou-se que uma adsorção dissociativa de CCl_4 precede a reação e presume-se que a transformação de CCl_4 em CO_2 ocorra na superfície do óxido, através da formação do intermediário COCl_2 adsorvido.

Ainda utilizando-se do CCl_4 como agente de cloração para o processo, Pap et al. [26] avaliaram amostras de óxido de alumínio, Al_2O_3 por termogravimetria em uma atmosfera de CCl_4 diluído em N_2 , mantendo a pressão parcial de CCl_4 constante e igual a 2,1 kPa, variando-se a temperatura entre 650 e 820 K. A determinação da taxa inicial de reação foi obtida dos dados cinéticos experimentais e com a concepção de que a cloração envolve três momentos específicos:

- Momento 1: representa a adsorção de CCl_4 e a cobertura da superfí-

cie de Al_2O_3 ;

- Momento 2: dissociação de CCl_4 e transferência de átomos de cloro para o sólido;
- Momento 3: formação e volatilização de moléculas de AlCl_3 .

Através de gráficos de Arrhenius, valores para as energias de ativação foram determinados em diferentes faixas de temperatura. Para o segundo momento, em relação a transferência de átomos de cloro para a estrutura cristalina de óxido, valores de 209 kJ.mol^{-1} e 105 kJ.mol^{-1} nos intervalos de 650-720 K e 720-820 K foram obtidos, respectivamente. Já para o terceiro momento, no que tange a formação de moléculas de AlCl_3 , os valores foram obtidos nas mesmas faixas de temperatura abordadas para o momento 2 e mostraram uma magnitude muito inferior das determinadas no momento anterior, sendo iguais a 163 kJ.mol^{-1} e 81 kJ.mol^{-1} , respectivamente.

Igualmente para este caso os autores credenciaram esta ocorrência, a redução evidenciada para as energias de ativação calculadas, como estando associada a influência dos efeitos difusionais.

Nota-se então que neste cenário para agentes cloretantes alternativos, alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura em relação ao CCl_4 , como mostrado. Porém, o mesmo não acontece no caso do C_2Cl_4 . As buscas na literatura revelaram apenas um estudo cinético a respeito da ação cloretante do agente alternativo encontrado até o presente momento, que deve-se ao trabalho de Bertóti et al. [7]. Pelo emprego de análises termogravimétricas, o estudo da cloração de amostras de Al_2O_3 puro foi realizado em atmosfera de $\text{N}_2\text{-C}_2\text{Cl}_4$ na faixa de 973 a 1073 K e pressão parcial de C_2Cl_4 de 1,6 kPa. A partir das avaliações das taxas iniciais de cloração, um valor para a energia de ativação aparente de 114 kJ.mol^{-1} foi obtido através de gráficos de Arrhenius. Paralelamente, uma análise similar baseada na isoterma de Langmuir-Hischelwood, assumindo que haja uma adsorção de C_2Cl_4 e posterior dissociação dessas moléculas em C e Cl na superfície do cristal, permitiu a obtenção de outro valor para a energia aparente igual a 133 kJ.mol^{-1} . Em posse destes resultados gerados, os autores concluem que dentro das condições experimentais empregadas, a etapa de controle da reação de cloração deve ser associada à dissociação do agente de cloração sobre a superfície do óxido.

Por fim, trabalhos anteriores dentro do nosso grupo de pesquisa dão suporte ao tipo de abordagem que se deseja realizar na presente dissertação. No primeiro, Navarro et al. [16] demonstram que a cloração do óxido de cobre, CuO , com C_2Cl_4 diluído a 1123 K é amparada por meio de simula-

ções termodinâmicas e experimentos cinéticos. Com proposta e metodologia experimental muito similar, Zocatelli ^[17] em sua tese de mestrado assegurou, também por meios de simulações termodinâmicas e experimentos cinéticos entre 1073 e 1223 K, a viabilidade do processo de cloração para o pentóxido de tântalo com C_2Cl_4 . Foi realizada uma avaliação cinética comparativa entre dois modelos para descrever os dados experimentais, o modelo do núcleo não reagido e o modelo autocatalítico, com um desempenho superior para o modelo do núcleo não reagido para temperaturas inferiores a 1123 K e para temperaturas acima desta, demonstrando um desempenho superior para o modelo autocatalítico. Para os dois modelos, apenas uma energia de ativação para cada foi observada em toda faixa de temperatura, sugerindo que a etapa lenta do mecanismo não deve ser alterada. Assim, o modelo do núcleo não reagido apresentou valor bem superior ao encontrado para o modelo autocatalítico, 93.8 kJ.mol^{-1} e 32 kJ.mol^{-1} , respectivamente.

Ainda importante para sustentar o que aqui é desenvolvido, em trabalho prévio de Navarro e Vasconcellos ^[18], uma abordagem cinética mais relevante foi realizada. Novamente para a cloração de amostras de CuO com C_2Cl_4 , o processo foi avaliado entre 923 e 1123 K e os dados cinéticos descritos pelo modelo do núcleo não reagido. Com os valores das constantes cinéticas obtidos, pôde-se alcançar o valor de $117.9 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a energia de ativação global do processo, e a partir de comparações com dados da literatura para sistemas similares, sugeriu-se que a cinética é de controle químico e a etapa limitante é a dissociação de moléculas de C_2Cl_4 sobre a superfície das partículas de CuO. Outra informação relevante passada no estudo foi a variação do valor do fator de forma da equação, com uma significativa redução de 3.0 para temperaturas inferiores a 1023 K e para perto de 1.5 em temperaturas acima de 1023 K, que poderia ser justificada pela sinterização das partículas de CuO restantes, comprovada mediante análises de microscopia eletrônica de varredura.

4 Fundamentação Teórica

No presente tópico serão abordados os fundamentos teóricos associados aos diferentes modelos cinéticos a serem testados frente aos dados experimentais para a cloração do CuO e Ta₂O₅ na presença de C₂Cl₄ diluído.

Dentro do contexto da modelagem cinética de reações heterogêneas, os parâmetros estimados apresentam influência, tanto da reação química em si, que ocorre na interface gás-sólido, bem como de aspectos difusionais [27]. Na prática, se faz comum assumir algum tipo de controle ou etapa limitante. No entanto, é impossível afirmar que o controle é 100

4.1 Modelo do núcleo não reagido (SCM)

Como primeiro modelo a ser apresentado, o modelo do núcleo não reagido está no grupo de modelos que representam o comportamento para um sólido de interesse a ser reagido a partir de uma contração geométrica da partícula, partindo de sua superfície. Define-se então que um fluido passa pelo sistema reacional e reage com o sólido inicial, formando produtos sólidos e/ou gasosos. Assim, cinco etapas estão envolvidas na cinética reacional no processo [13]:

1. Difusão do fluido da fase gasosa para a superfície da casca (isto é, difusão através da película de gás/ camada limite).
2. Difusão do fluido da superfície da casca para o núcleo da superfície (ou seja, difusão pela casca/ camada de "cinzas").
3. Reação na superfície do núcleo para formar C e "cinzas"(casca).
4. Difusão do produto C da superfície do núcleo para a superfície da casca (ou seja, difusão pela camada de "cinzas").
5. Difusão do produto C da superfície da casca para a corrente gasosa (isto é, difusão pela camada limite).

Nota-se então que o segundo e o quarto passo, assim como o primeiro e o quinto, são semelhantes, reduzindo então a questão para três casos distintos a ser considerados como limitantes da velocidade de reação, dois deles sugerindo um controle difusional e o outro que o controle cinético seja através da reação química envolvida:

A) Difusão do fluido pela camada limite:

Entende-se nesta situação que a etapa lenta é a difusão do fluido da fase gasosa para a superfície do sólido. Neste caso, a taxa reacional é constante e, portanto, a conversão é uma função linear do tempo, de acordo com a equação (4-1) [13]:

$$\kappa t = \chi = g(\chi) \quad (4-1)$$

Onde κ é a constante cinética de velocidade, t é o tempo e χ é a conversão do processo.

B) Difusão do fluido pela camada de "cinzas":

Compreende-se ainda para esta situação que o gás não difunde na parte central, isto é, o sólido a ser clorado é não poroso ou a reação é tão rápida que assim que o fluido alcança a superfície do sólido ele reage e forma os produtos. Porém, acredita-se que o gás pode se difundir através de uma camada de "cinzas", esta sim é considerada porosa.

Para o caso do presente estudo, onde se tem um material sólido a ser clorado, que são os óxidos metálicos, estes estão sujeitos a aglomeração. Desta forma, mesmo na ausência de uma camada de cinzas, as partículas aglomeradas a uma dada partícula central, podem atuar como tal. Nesse sentido, utiliza-se a seguinte equação (4-2) [13]:

$$\kappa t = 1 - 3(1 - \chi)^{\frac{2}{f_1}} + 2(1 - x)^{\frac{3}{f_2}} = g(\chi) \quad (4-2)$$

Onde novamente κ é a constante cinética de velocidade, t é o tempo e χ é a conversão do processo e f_1 e f_2 são fatores de forma, relacionados com a geometria da partícula.

C) Reação química de superfície.

Agora partindo da premissa de que o processo se dá com controle através da reação química na superfície (controle químico), o comportamento cinético pode ser representado pela equação (4-3) [13]:

$$\kappa t = 1 - (1 - \chi)^{\frac{1}{f}} = g(\chi) \quad (4-3)$$

Onde os parâmetros κ , t e χ representando a constante cinética, o tempo e a conversão, respectivamente, se repetem. Além deles, o fator de forma f também aparece, assim como para o modelo proposto para o controle difusional através da camada de "cinzas". Este fator de forma está relacionado com a geometria da partícula, variando entre 1, 2 e 3 para os casos de placa, cilindro e esfera, respectivamente.

4.2

Modelo de Avrami

O modelo de Avrami (JMAEK) também tem como premissa um sistema com controle químico e permite descrever processos em que núcleos se formam ou desaparecem, tendo sido amplamente empregado para transformações de fase em materiais. [28]. Porém, conforme apresentado anteriormente, também pode ser empregado para modelagem de reações químicas na interface gás-sólido, em que a partícula reagente apresenta uma diminuição de tamanho, transformando-se em produtos e/ou gasosos.

De acordo com o modelo de Avrami, a conversão alcançada em um dado instante no tempo pode ser calculada a partir da resolução da seguinte equação (4-4):

$$\kappa t = [-\ln(1 - \chi)]^{\frac{1}{n}} \quad (4-4)$$

Onde κ é a constante cinética, t o tempo e χ a conversão.

4.3

Modelo auto-catalítico

Muito abordada na cinética homogênea, a autocatálise acontece quando um dos próprios produtos formados na reação atua como catalisador no processo, colaborando para que a reação aconteça de maneira mais favorável [28].

Com a busca na literatura e ao trabalho prévio a este de cloração para o óxido de tântalo, identificou-se um possível potencial auto-catalítico para o Ta_2O_5 , na faixa de temperatura de 1050-1250 K. Sendo assim, a consideração do modelo no presente trabalho foi feita com o objetivo de confirmar os resultados obtidos por Zocattelli [17] além de verificar uma ação catalítica similar para o CuO. Para isso, o modelo autocatalítico de Prout-Tompkins foi escolhido e utiliza-se da seguinte equação (4-5) para conversão em função do tempo [28], a qual a taxa reacional depende diretamente da fração convertida:

$$\frac{d\chi}{dt} = \kappa\chi(1 - \chi) \quad (4-5)$$

Onde o termo $\frac{d\chi}{dt}$ representa a taxa reacional, κ é a constante cinética da reação e χ é a conversão.

Separando-se as variáveis e integrando a equação (4-5) chega-se a equação final do modelo (4-6), onde C é uma constante de integração, χ é a conversão de óxido em um dado instante e κ a constante cinética do processo.

$$\kappa t = \ln\left(\frac{\chi}{1-\chi}\right) + C \quad (4-6)$$

4.4

Energia de ativação

A partir da realização das modelagens matemáticas e obtenção dos dados cinéticos nas situações avaliadas, pode-se utilizar a equação de Arrhenius (equação 4-7):

$$\kappa = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4-7)$$

Onde κ é a constante cinética de velocidade, A é um fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura. Aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados, têm-se:

$$\ln(\kappa) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (4-8)$$

Com a equação (4-7) rearrumada para a equação (4-8), plota-se o logaritmo natural de κ em função de $\frac{1}{T}$, obtendo-se um comportamento linear, sendo o fator de frequência determinado a partir do coeficiente linear e a energia de ativação global a partir do coeficiente angular $\frac{E_a}{RT}$.

Se faz válido ressaltar ainda, que dentro do campo da cinética reacional, processos com maior influência de aspectos difusionais apresentam energia de ativação inferior quando comparados a aqueles em que a cinética é descrita por controle químico.

4.5

Características fluidodinâmicas

A avaliação fluidodinâmica de um sistema qualquer tem como premissa a determinação do número de Reynolds (Re), sendo este representativo da natureza do escoamento. De modo geral, valores para $Re < 25$ sugerem um fluxo laminar. Quando $25 < Re < 2000$, têm-se ainda um fluxo laminar porém sujeito a ondulações. Já para valores de Re superiores a 2000, sugere-se um fluxo turbulento. Em regime laminar, espera-se uma maior probabilidade de efeitos difusionais.

O número de Reynolds pode ser calculado a partir da seguinte equação para escoamentos homogêneos em tubos:

$$Re = \frac{\rho \nu D}{\mu} \quad (4-9)$$

Onde ρ é a massa específica do fluido, ν é a velocidade média do fluido, D é o diâmetro do tubo por onde corre o fluxo gasoso e μ é a viscosidade dinâmica do fluido.

Ao observar a equação (4-9), nota-se a necessidade de calcular o valor de μ para o fluido na temperatura de interesse, sendo assim, utilizou-se da teoria de Chapman-Enskog, que possibilita alcançar o valor do coeficiente de viscosidade em função da temperatura, seguindo a seguinte equação (4-10) [29]:

$$\mu = 2.6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (4-10)$$

Onde M é a massa molar, T é a temperatura de interesse e σ (parâmetro de Lennard-Jones) e Ω_μ (parâmetro em função da temperatura) são valores tabelados. Lembrando que esta teoria se aplica para moléculas pequenas e com interações intermoleculares do tipo Van der Waals.

A utilização da equação (4-9) requer a densidade e a vazão volumétrica do fluido. Estes parâmetros podem ser determinados para um escoamento em um tubo de uma mistura de gases ideais e a partir das equações (4-11) e (4-12).

$$PV = nRT \quad (4-11)$$

$$\nu = \frac{Q}{A} \quad (4-12)$$

5 Metodologia Experimental

5.1 Avaliação termodinâmica

As simulações termodinâmicas foram realizadas através da construção de diagramas de especiação onde os valores de temperatura foram mantidos fixos e a composição química no equilíbrio do sistema foi avaliada com função de RC, parâmetro que representa a razão da pressão parcial de C_2Cl_4 pela pressão parcial de N_2 como representado na equação (5-1), utilizando-se o software Thermocalc.

$$RC = \frac{p_{C_2Cl_4}}{p_{N_2}} \quad (5-1)$$

Para os dois óxidos, as análises termodinâmicas ocorreram em três temperaturas dentro da faixa em que os testes de cloração foram realizados. Para o CuO, as avaliações foram realizadas em 923, 1073 e 1173K, enquanto que para o Ta₂O₅ as três temperaturas escolhidas foram 1073, 1150 e 1223 K.

5.2 Dados cinéticos

Os dados cinéticos de conversão dos óxidos de cobre e tântalo foram retirados de trabalhos realizados anteriormente [16,17]. Foram realizados, para os dois óxidos, três experimentos independentes para cada valor de temperatura analisado, e em cada caso, sendo considerado de 2 a 3 experimentos independentes, afim de dar confiabilidade aos dados experimentais obtidos.

5.2.1 Óxido de cobre

As amostras de CuO foram sintetizadas a partir de massas controladas de Cu(NO₃)₂·6H₂O de grau analítico. O nitrato puro foi aquecido até 623 ± 10 K durante 40 minutos para remover a maior parte do nitrogênio inicialmente presente como NO_x gasoso. Posteriormente, a fim de garantir

a ausência de nitratos residuais, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico adicional durante mais 30 minutos em forno mufla a 773 ± 5 K. A metodologia de síntese proposta possibilitou a produção de amostras de óxido nanoestruturado, enquanto a CuO foi o único óxido presente [16].

Os testes de cloração foram conduzidos em uma linha consistindo de um banho de água destilada com controle digital de temperatura, com um recipiente contendo C_2Cl_4 líquido de grau analítico sendo mantido em equilíbrio térmico a 297 ± 2 K. O fluxo de N_2 foi fixado em $6,15 \times 10^{-3}$ L/s, gerando um fluxo total de gás de $5,86 \times 10^{-3}$ L/s. Sob tais condições, a pressão parcial de C_2Cl_4 na entrada do reator provou ser igual a 0,0307 atm [16,17]. A amostra, compreendendo em aproximadamente um grama do óxido puro, é então inserida num reator de leito fixo tubular de quartzo, previamente ajustado à temperatura de reação desejada. Entretanto, antes da admissão da mistura gasosa contendo o agente cloretante de interesse, as amostras foram expostas a uma atmosfera de N_2 puro ($6,15 \times 10^{-3}$ L/s) durante 10 minutos, a fim de garantir que a perda de massa medida durante a cloração seja inteiramente relativa ao processo de cloração em estudo. Após este intervalo de tempo, o cadinho é retirado do forno e a massa inicial de óxido é determinada (m_0). A amostra é em seguida reinsertada no forno sob um fluxo de $N_2 + C_2Cl_4$, e a massa (m) remanescente medida em função do tempo através do uso de uma balança digital com precisão de $\pm 0,001$ mg. A faixa de temperatura das reações variou no intervalo entre 923 ± 5 K e 1173 ± 5 K para o CuO. A conversão χ de óxido foi avaliada de acordo com a Eq. (5.2).

$$\chi = \frac{(m_0 - m)}{m_0} \quad (5-2)$$

5.2.2

Pentóxido de tântalo

O pentóxido de tântalo utilizado foi obtido diretamente junto a empresa ALDRICH Chemistry, apresentando pureza de 99,5% [17] e passou por metodologia experimental de cloração similar à realizada para o CuO, alterando o intervalo de temperatura analisado, que passou a variar de 1023 até 1223 K.

5.2.3

Modelagem cinética

A partir da escolha dos modelos a serem avaliados, as rotinas (apresentadas no Apêndice 1) foram geradas no software Matlab para o possível

ajuste dos dados cinéticos em cada situação analisada para os modelos do núcleo não reagido, modelo de Avrami e modelo autocatalítico, a partir dos dados de conversão obtidos. Para os modelos do núcleo não reagido e o de Avrami, a estimação dos parâmetros foi realizada com a função `fminsearch` que segue o algoritmo simplex, função objetivo tipo mínimos quadrados, estimando-se simultaneamente os valores dos parâmetros cinéticos κ e f . Para o modelo autocatalítico utilizou-se de regressão linear com a rotina `polyfit` do matlab.

5.2.4

Energia de ativação

Após a utilização dos modelos e obtenção dos dados para as constantes cinéticas e a partir de rotinas programadas no software Matlab (Apêndice 1), calculou-se os valores das energias de ativação assim como dos coeficientes de determinação R^2 apenas para os modelos que apresentaram melhor desempenho, ou seja, uma descrição satisfatória dos dados em toda a faixa de temperatura. Para isso, utilizou-se da equação de Arrhenius (equação 4-7).

5.2.5

Número de Reynolds

Primeiramente, o valor da viscosidade específica foi calculado pela equação de Chapman-Enskog (equação 4-10), para posterior substituição do parâmetro na equação de Reynolds. Neste cenário, tendo-se C_2Cl_4 bem diluído no sistema, considerou-se o gás como sendo apenas N_2 . Substituiu-se então os valores de $M = 28$, a temperatura considerada de 1123 K e $\sigma = 3,681 \text{ \AA}$. Para Ω_μ uma outra correlação ainda deve ser feita. O valor de ϵ / κ tabelado encontrado para o N_2 é de 91,5, e a partir do valor de $\kappa T / \epsilon = 12,27$, obteve-se o valor de 0,8242 para Ω_μ . Logo, a equação fica deste modo após a substituição dos valores:

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{28,1123}}{(3,681)^2 \cdot 0,8242} \quad (5-3)$$

$$\mu = 4,3384 \cdot 10^{-4} \quad (5-4)$$

Ao voltarmos para equação de Reynolds, o valor da massa específica do fluido ρ e da velocidade média do fluido ainda devem ser calculados. Para ρ , utilizou-se a equação de estado dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (5-5)$$

Onde P é a pressão, V é o volume, n é o número de mols, R é a constante universal dos gases reais e T é a temperatura. Ao ser manipulada, pode-se chegar na seguinte equação, relacionando diretamente o valor da massa específica:

$$\rho = \frac{1}{nRT} \quad (5-6)$$

$$\rho = \frac{1}{28,02 \cdot 8,206 \cdot 10^{-5} \cdot 1123} \quad (5-7)$$

$$\rho = 0,3873 \frac{g}{m^{-3}} \quad (5-8)$$

E para a velocidade v , utilizou-se o valor da vazão Q utilizada no processo e dividiu-se pela área A do tubo onde o fluido passa, de acordo com as equações a seguir:

$$Q = 5,86 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s} \quad (5-9)$$

$$A = \Pi \cdot \frac{D^2}{4} \quad (5-10)$$

De modo que se obtenha a seguinte equação final:

$$v = \frac{5,86 \cdot 10^{-6}}{\Pi \cdot \frac{(0,025)^2}{4}} = 0,0119 \frac{m}{s} \quad (5-11)$$

6

Resultados e Discussão

6.1

Dados termodinâmicos

O presente tópico busca determinar a concentração das espécies gasosas no equilíbrio assim como das fases condensadas potencialmente presentes (óxidos e grafite). Quatro diagramas para cada temperatura foram avaliados, sendo o primeiro contendo fases condensadas envolvidas no processo, tanto o óxido a ser clorado (CuO ou Ta_2O_5) quanto o carbono grafítico formado, o segundo com os compostos gasosos CO , CO_2 e Cl_2 , seguidos pelo diagrama para o CCl_4 e finalizando com os cloretos formados nos processos. Objetiva-se obter informações sobre os sistemas reacionais, como identificar a partir de qual valor de RC tem-se a formação de carbono grafítico a partir da decomposição térmica do agente clorante, ou quais e em que estado físico estão os cloretos majoritários gerados por exemplo.

6.1.1

CuO

A partir do primeiro diagrama, interessado em analisar o comportamento das fases condensadas CuO e carbono grafítico, pode-se observar através da Fig 6.1 a viabilidade de cloração do óxido de interesse dentro das condições experimentais impostas. Isto é identificado através do comportamento apresentado pelo óxido, o qual tem seu total consumo possível com pequenas pressões de C_2Cl_4 impostas ao sistema. Além disso, para esses mesmo valores de $\text{RC} = 0,025$, que é muito próximo ao utilizado nos procedimentos experimentais, a total cloração do óxido não só é possível como pode também ocorrer sem a formação de carbono grafítico, que só passa a estar presente no equilíbrio quando RC atinge valores próximos a 0,05.

Percebe-se também, ainda pelo diagrama representado na Fig 6.1, que o óxido a ser clorado praticamente não sofre redução para Cu_2O , sugerindo que o óxido clorado é de fato o CuO .

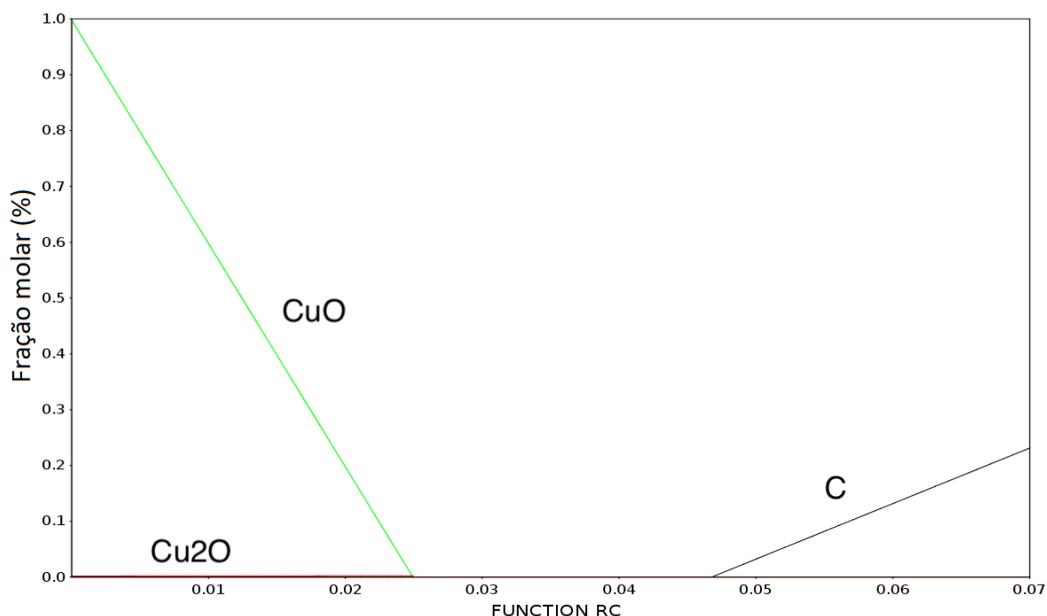


Figura 6.1: Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do CuO a 923 K.

Visando também avaliar as frações molares dos gases CO e CO₂ gerados, bem como a possível presença de cloro no processo, oriunda da decomposição térmica do C₂Cl₄ para o processo de cloração do CuO a 923K, obteve-se o diagrama representado na Fig 6.2 a seguir:

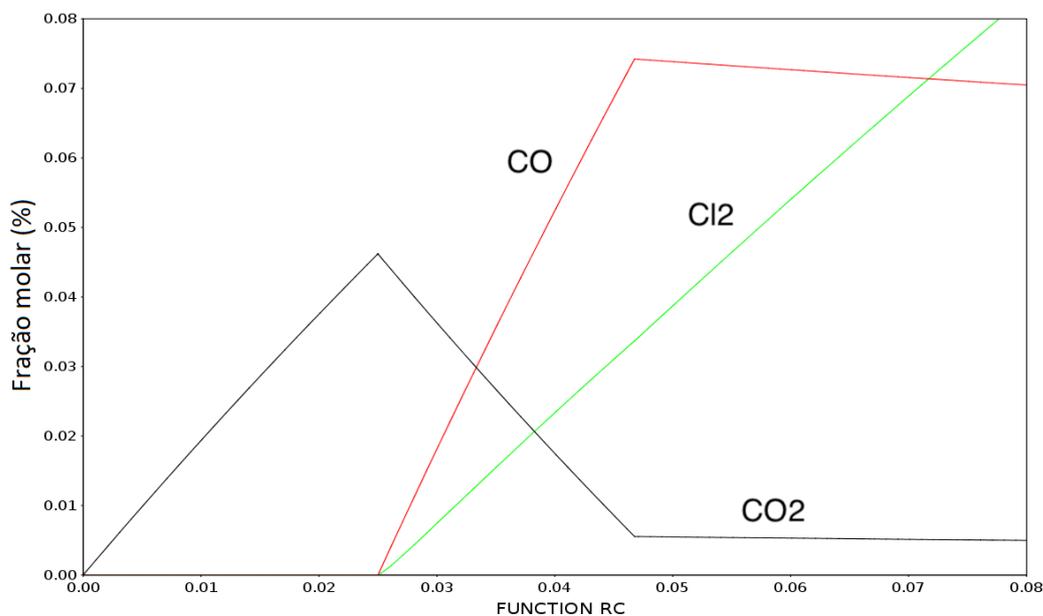


Figura 6.2: Diagrama de especiação para os gases CO e CO₂ gerados e presença de cloro para o processo de cloração do CuO a 923 K.

O terceiro diagrama avaliado para o processo, representado na Fig 6.3, investiga o comportamento do agente cloretante C_2Cl_4 através do diagrama de especiação para a formação de CCl_4 , o qual tem sua formação diretamente ligada a decomposição do agente cloretante utilizado no processo.

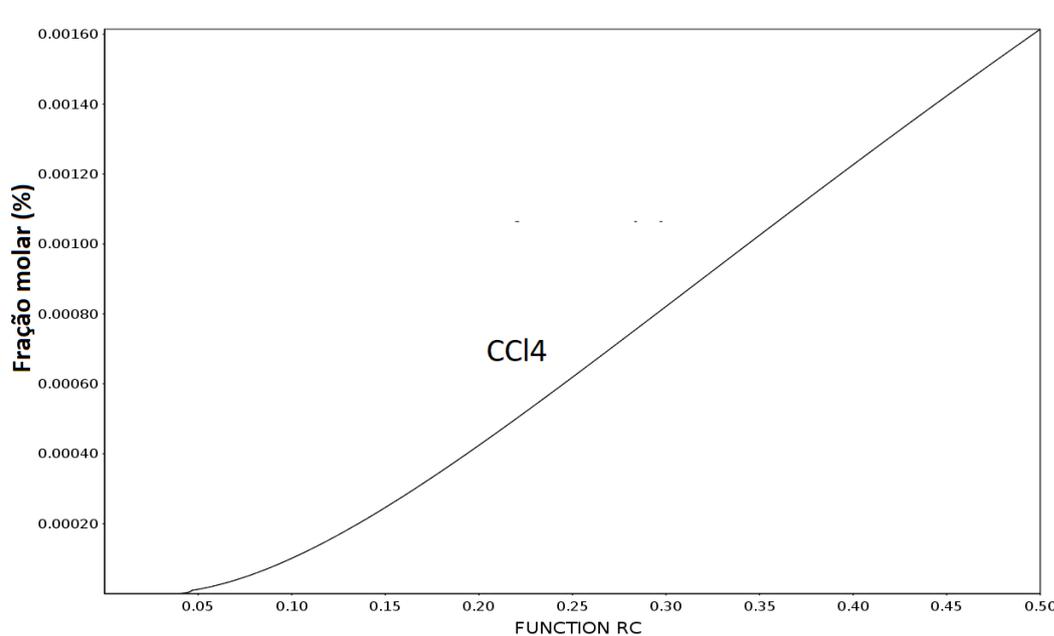


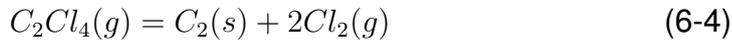
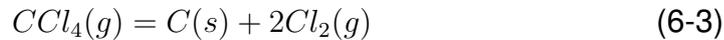
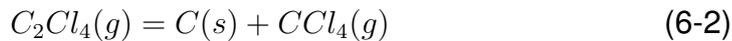
Figura 6.3: Diagrama de especiação para a formação de CCl_4 para o processo de cloração do CuO a 923 K.

Pode-se perceber uma convergência dos dados ao se reparar o comportamento até o ponto com $RC = 0,025$ nos três diagramas acima. A partir deste ponto, tem-se a possível cloração total do CuO com o sistema priorizando a formação de CO_2 . Paralelamente, ao se observar o comportamento do CCl_4 na Fig. 6.3, nota-se a formação do mesmo apenas em condições a partir de um RC próximo de 0,05. Estes dados sugerem que nestas condições de $RC < 0,025$, o C_2Cl_4 é de fato o agente cloretante e não sofre decomposição térmica (equação 6-1), justificado por não se ter Cl_2 disponível no sistema. Processo esse passível de ser representado através da equação abaixo:

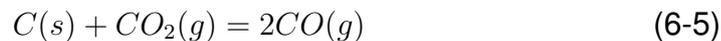


Ao se analisar o equilíbrio do sistema para valores de RC maiores que 0,025, tem-se uma condição de excesso de C_2Cl_4 . Nesta faixa, com $0,025 < RC < 0,05$, o agente cloretante estando em excesso passa a sofrer decomposição térmica, podendo ser parcial (equação 6-2) ou plena, através

da decomposição do CCl_4 gerado na decomposição parcial (equação 6-3) e/ou de forma direta, através do C_2Cl_4 (equação 6-4):



Estas possibilidades justificam a presença de Cl_2 (Fig. 6.2) no sistema a partir deste valor de $\text{RC}=0,025$, assim como o carbono livre gerado pela decomposição podendo reagir com o CO_2 presente e resultando na formação majoritária de CO , conforme reação de Boudouard (6-5), fato esse que explica a redução na concentração de equilíbrio de CO_2 e a ausência de C mesmo após todo o óxido ter sido consumido.



Conforme este equilíbrio é atingido ($\text{RC} = 0,05$), o carbono é formado em excesso (Fig. 6.1). Neste instante, tem-se a possibilidade de cloração via três agentes, C_2Cl_4 , CCl_4 e Cl_2 .

Apesar da presença do CCl_4 no equilíbrio acontecer apenas para valores de RC próximos a 0,05, não se pode excluir a possibilidade da decomposição térmica parcial do C_2Cl_4 ocorrer. Isto porque o CCl_4 também pode atuar como agente cloretante, o que justificaria sua ausência em valores mais diluídos da pressão de C_2Cl_4 .

Para os cloretos (Fig. 6.4) deve-se notar que todos formados no processo são voláteis e que há uma preferência do sistema pela formação do Cu_3Cl_3 em atmosferas mais diluídas de C_2Cl_4 , ou seja, menores valores de RC . A partir do segundo momento, onde se tem o excesso de C_2Cl_4 e como visto na Fig. 6.1, quando se tem Cl_2 disponível no sistema reacional em equilíbrio, este Cl_2 pode reagir com os cloretos formados Cu_3Cl_3 e Cu_4Cl_4 , assim como com o próprio CuCl , mesmo presente em concentrações muito inferiores, formando o CuCl_2 , como visto na Fig. 6.4 com $\text{RC} > 0,025$.

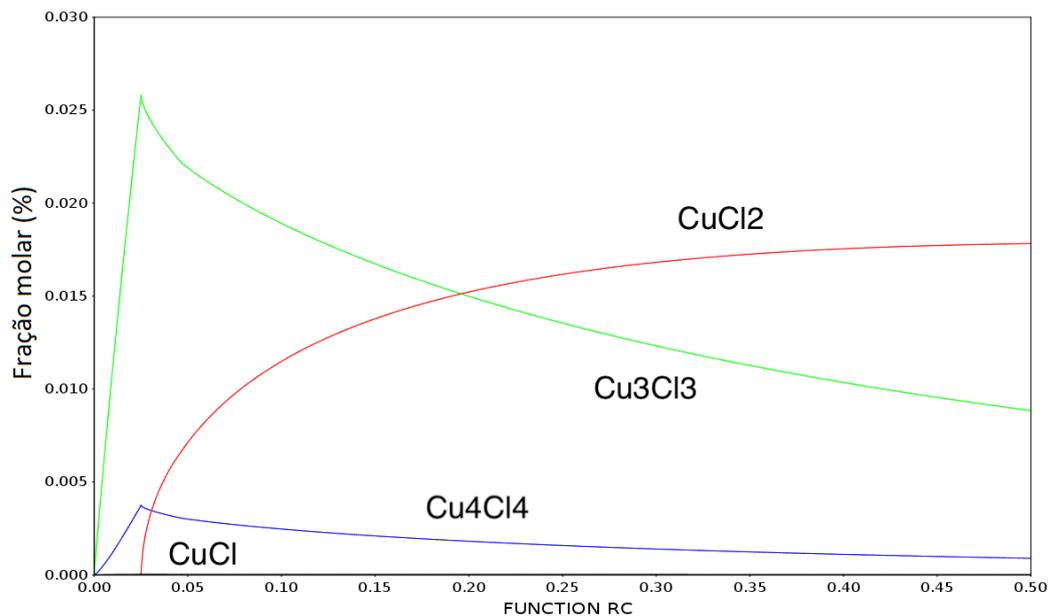


Figura 6.4: Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do CuO a 923 K.

Em seguida, diagramas de especiação foram construídos para o mesmo sistema reacional a 1073K. Nota-se que o sistema já passa a demonstrar uma maior tendência de redução prévia do CuO, ou seja, mostrando a possibilidade de formação do Cu_2O , já que o Cu_2O aparece em maiores concentrações (Fig. 6.5) na temperatura de 1073 K do que em 923 K, para o mesmo valor de RC imposto. Assim, a cloração pode estar sendo realizada tanto a partir do CuO como pelo Cu_2O .

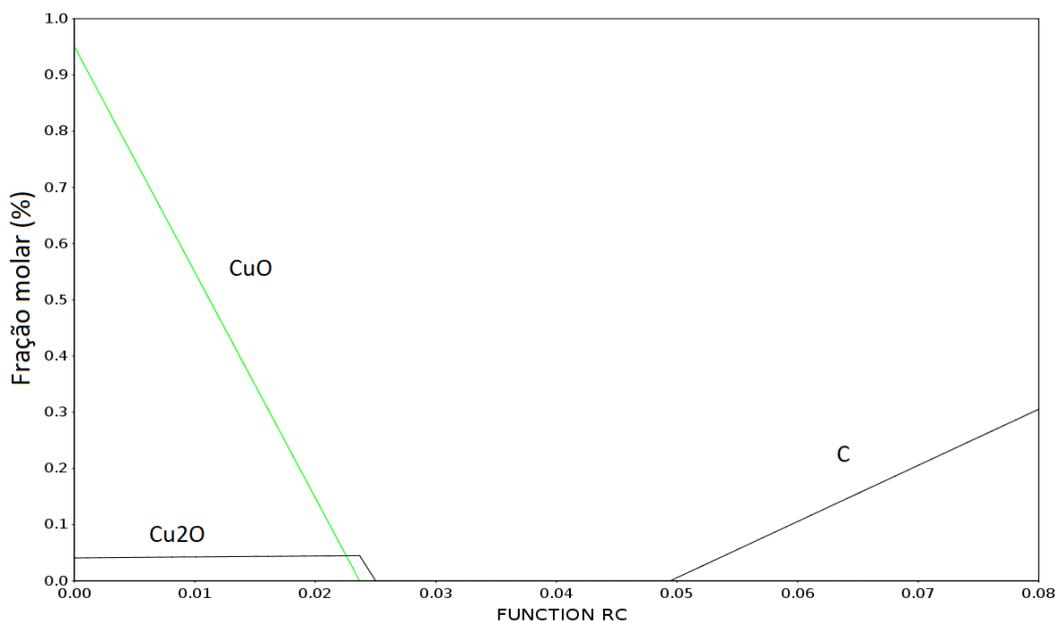


Figura 6.5: Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do CuO a 1073 K.

O comportamento observado no diagrama de especiação para os gases CO e CO₂ (Fig 6.6) se mostrou similar, porém, nota-se uma interferência maior devido ao Cu₂O, que também consome o C₂Cl₄, fazendo com que o valor de RC para o qual começa haver excesso de agente clorante seja superior ao observado na temperatura inferior. O mesmo é observado para o carbono gráfico.

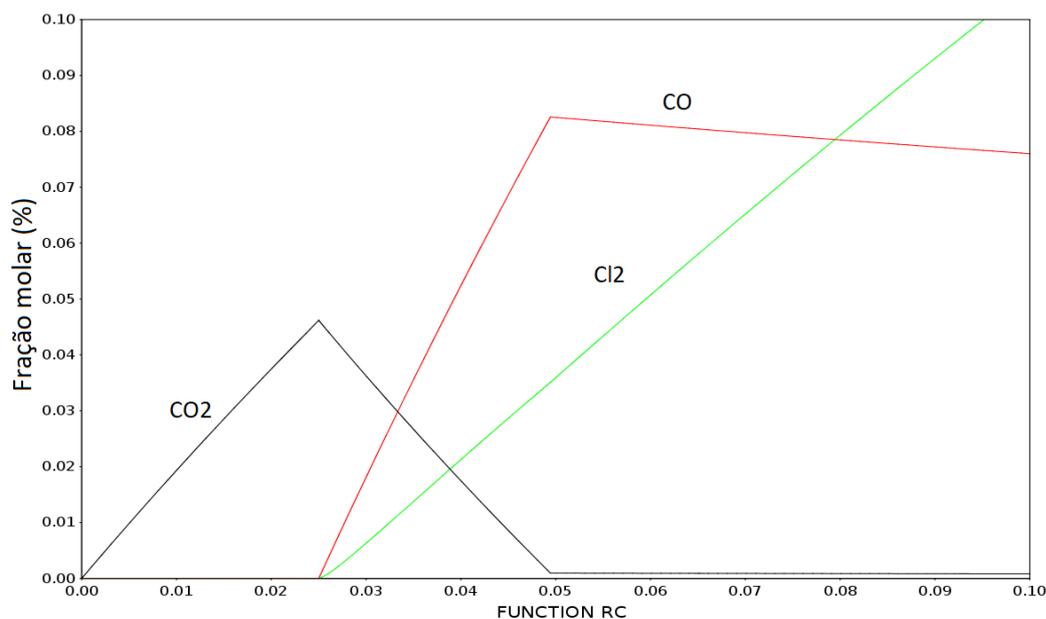


Figura 6.6: Diagrama de especiação para os gases CO e CO₂ gerados e presença de cloro para o processo de cloração do CuO a 1073 K.

Ao se avaliar a formação de CCl₄ no sistema a 1073K, novamente observou-se na Fig 6.7 um comportamento muito similar ao observado no caso anterior, na temperatura de 923K. Novamente tem-se a formação do CCl₄ em condições a partir de um RC próximo de 0,05, indicando ainda que o C₂Cl₄ não sofre decomposição térmica.

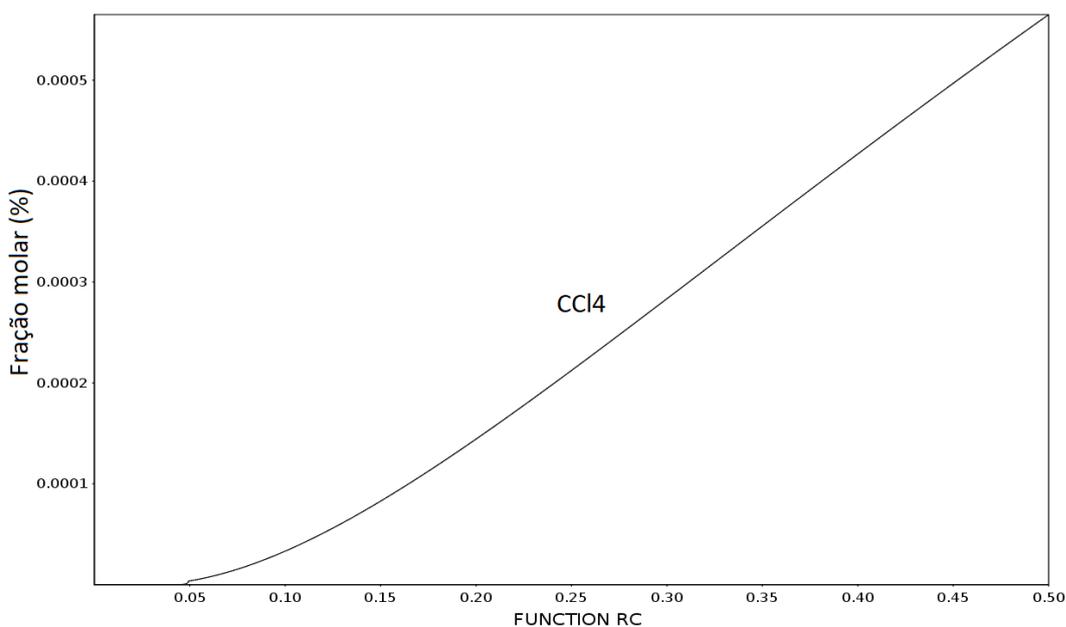


Figura 6.7: Diagrama de especiação para a formação de CCl₄ para o processo de cloração do CuO a 1073 K.

Novamente, um comportamento similar se repete para os cloretos formados no sistema (Fig 6.8), mas observando-se um ligeiro aumento das concentrações dos outros dois cloretos menos expressivos, em quantidade, CuCl e Cu_4Cl_4 .

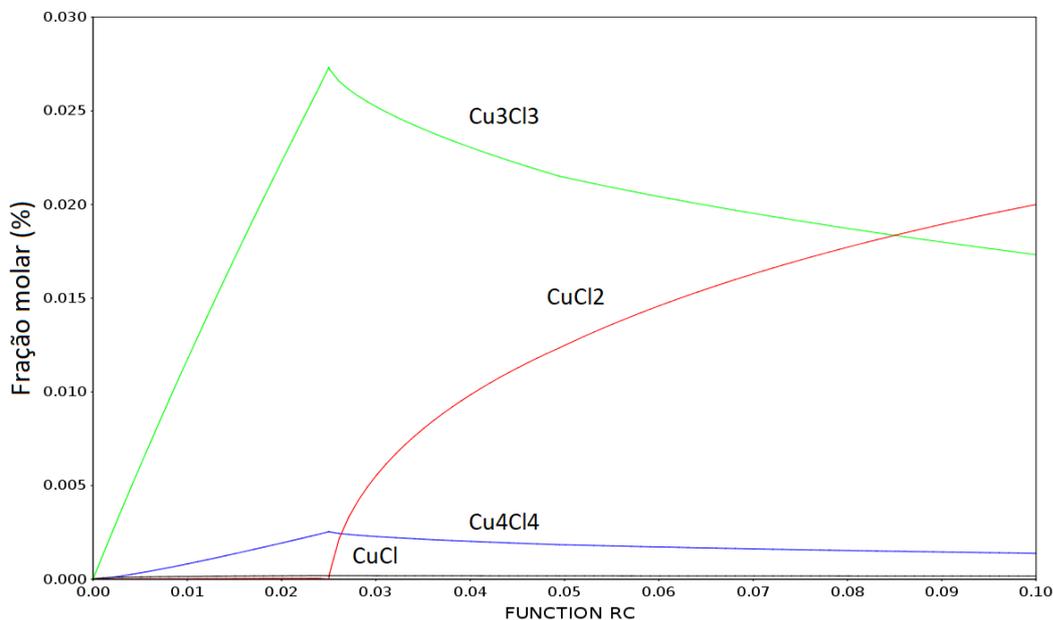


Figura 6.8: Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do CuO a 1073 K.

Por fim, para o óxido de cobre, são apresentados novamente os quatro diagramas, agora a 1173 K última temperatura analisada.

O sistema reacional para o cobre se mostrou pouco sensível às mudanças de temperatura impostas através dos diagramas de especiação. Mais uma vez, um comportamento muito similar pôde ser observado, onde as tendências observadas na temperatura intermediária se repetiram.

A partir da análise do diagrama para as fases condensadas, nota-se claramente que agora em 1173 K tem-se praticamente uma total redução do CuO , sugerindo que a cloração acontece toda a partir do Cu_2O .

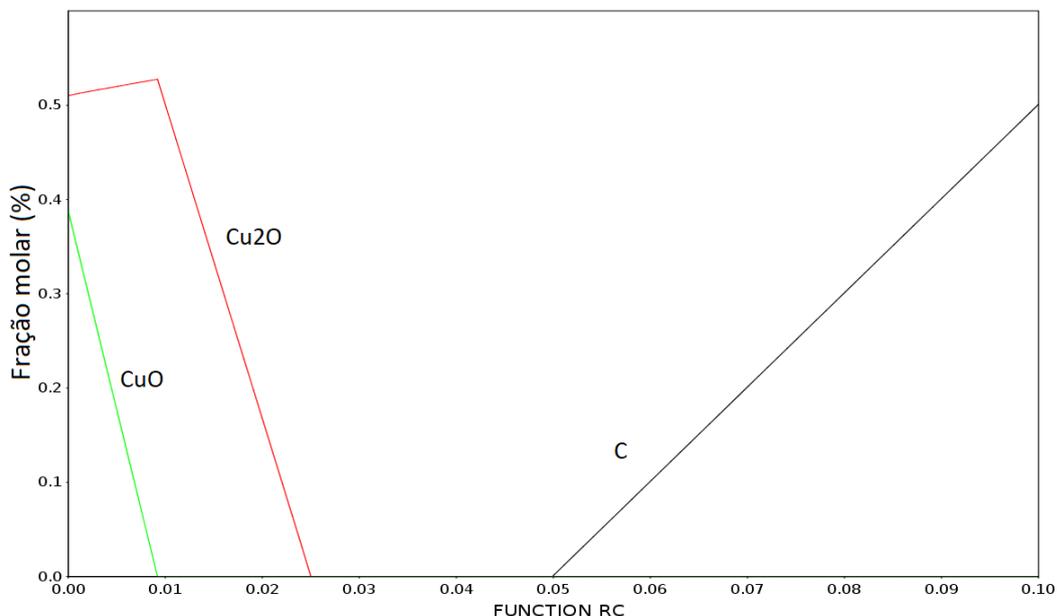


Figura 6.9: Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do CuO a 1173 K.

A tendência de um maior consumo de CO_2 e maior formação de CO com o aumento da temperatura se confirma em 1173 K (Fig 6.10), como já tinha sido observado em 1073 K. Para o carbono gráfico, pouco se alterou de 1073 para 1173 K, mas destaca-se que nas três temperaturas trabalhadas, a termodinâmica do processo sugere a não formação deste carbono gráfico com as condições de RC impostas nos experimentos realizados.

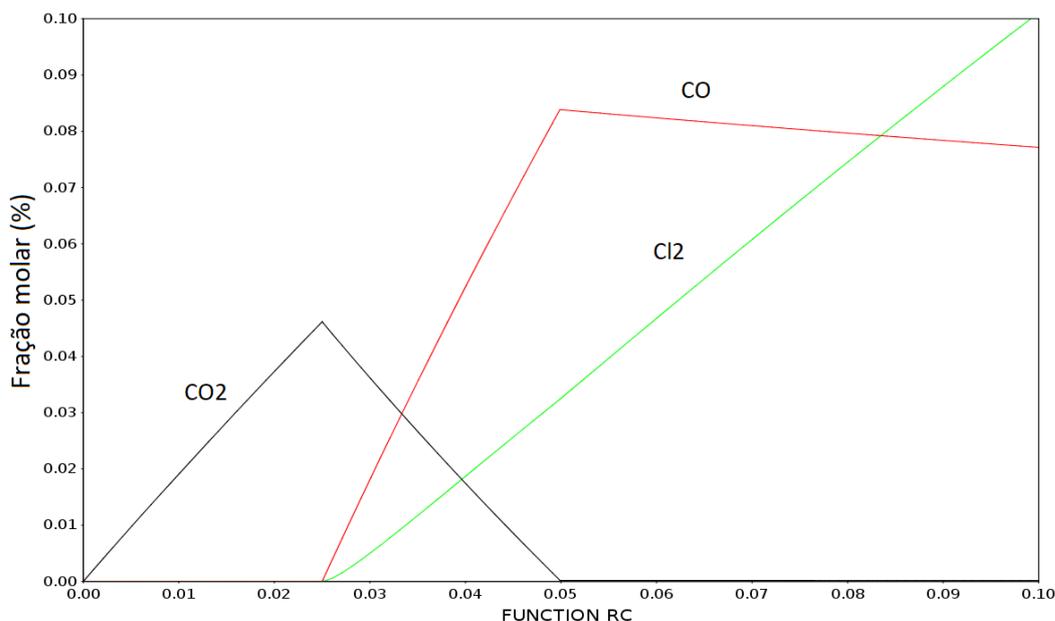


Figura 6.10: Diagrama de especiação para os gases CO e CO₂ gerados e presença de cloro para o processo de cloração do CuO a 1173 K.

Assim como para o comportamento do CCl₄ (Fig 6.10), o qual não apresentou alterações perceptíveis entre as três temperaturas analisadas, tendo sua formação a partir de frações muito similares de RC observadas anteriormente (RC = 0,05), seguindo um perfil similar.

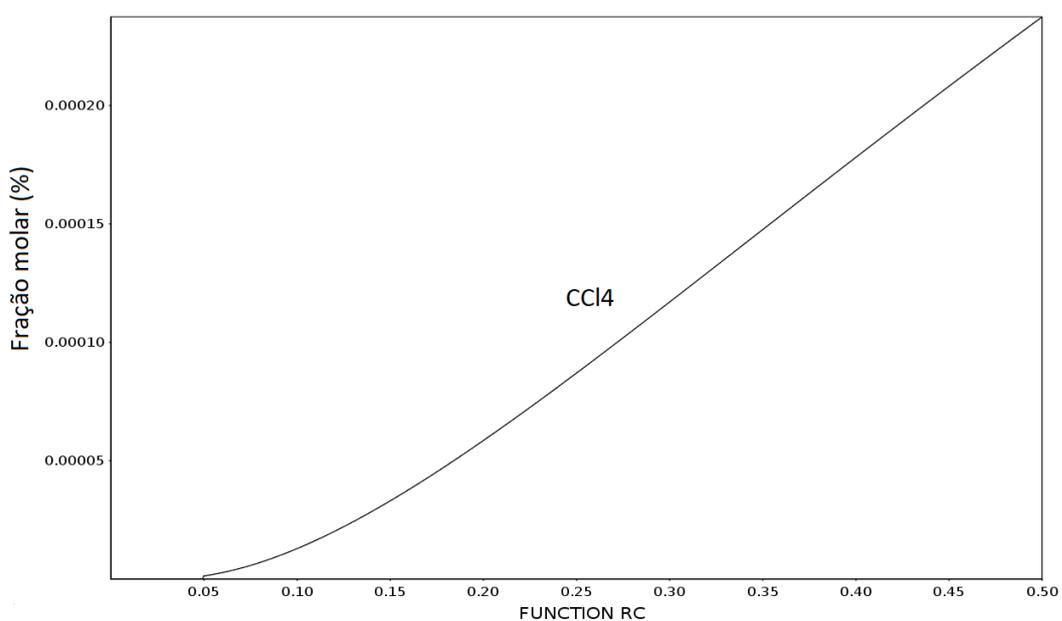


Figura 6.11: Diagrama de especiação para a formação de CCl₄ para o processo de cloração do CuO a 1173 K.

Em relação aos cloretos, o comportamento também é muito similar ao observado nas duas temperaturas inferiores, apresentando um aumento da fração molar de outros cloretos além dos dois majoritários, como o CuCl e o Cu_4Cl_4 .

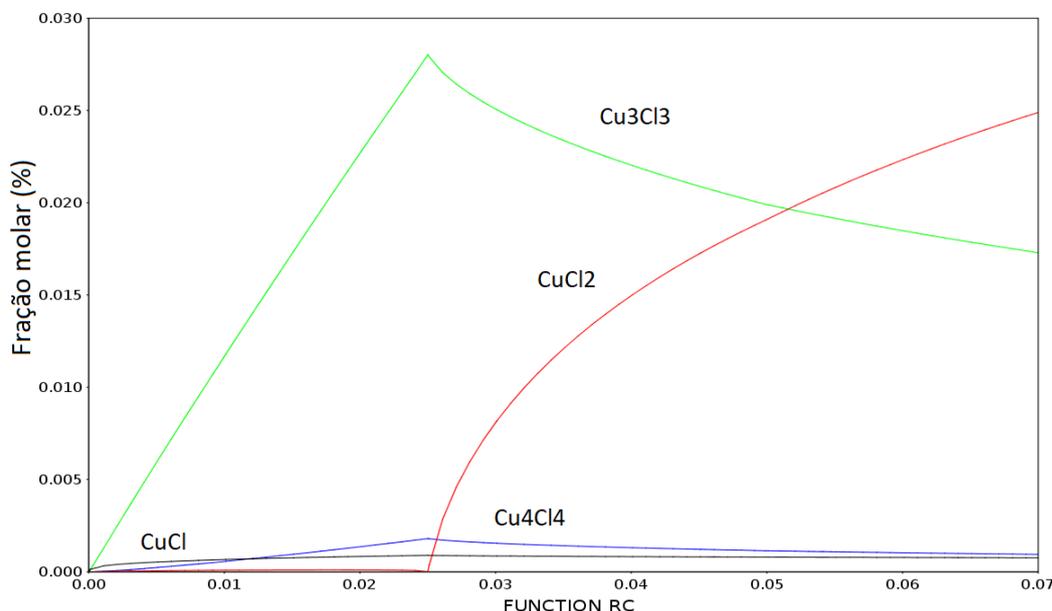


Figura 6.12: Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do CuO a 1173 K.

6.1.2 Ta_2O_5

Para o pentóxido de tântalo, as mesmas abordagens através dos diagramas de especiação foram realizadas, seguindo a mesma ordem apresentada anteriormente para o CuO , começando com as análises realizadas a 1073 K.

Já em um primeiro instante, a partir do primeiro diagrama de especiação para as fases condensadas (Fig 6.13), nota-se claramente um comportamento diferente do sistema reacional para o tântalo em relação ao óxido de cobre. Ao analisarmos o sistema na presença de Ta_2O_5 percebe-se que para um sistema fechado no equilíbrio há a necessidade de um RC significativamente maior para a total cloração do óxido (RC próximo de 0,15). Isto quer dizer que o sistema necessita de pressões parciais de C_2Cl_4 maiores do que o apresentado para o cobre, demonstrando-se ser um óxido mais estável do que o CuO .

Neste mesmo diagrama, destaca-se também uma possível formação de carbono grafítico no sistema para valores de RC inferiores aos obser-

vados para o CuO, ou seja, tem-se então um sistema mais suscetível a formação de carbono.

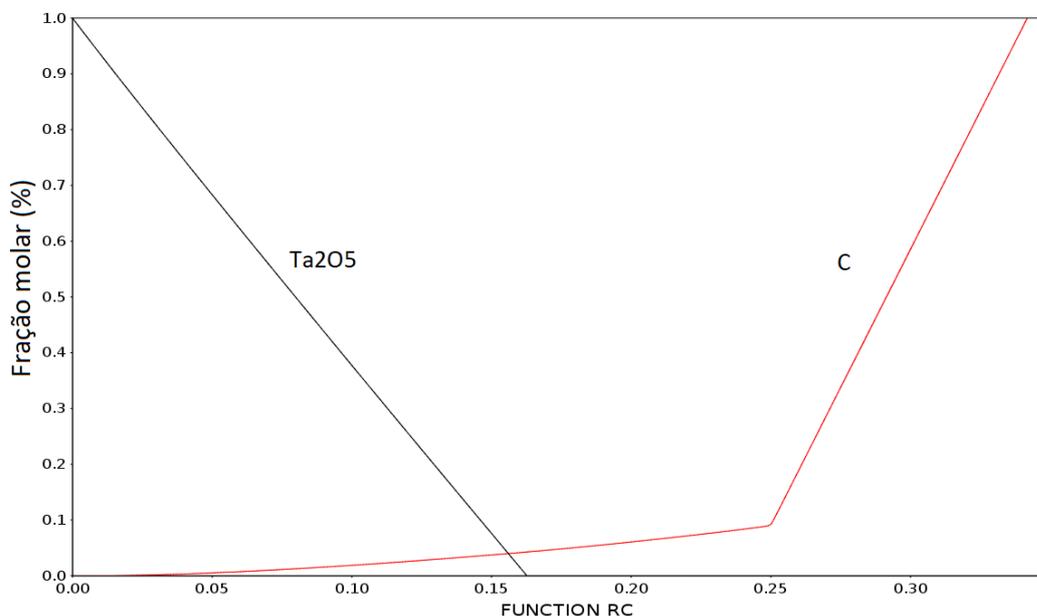


Figura 6.13: Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1073 K.

Por se ter os experimentos realizados em um sistema aberto, e não em um equilíbrio fechado como apresentado nos diagramas de especiação, conseguiu-se nos experimentos de cloração, fazer com que o Ta₂O₅ fosse clorado integralmente e sem formação de carbono, mesmo que tendo sido realizados em uma faixa com RC próximo a 0,025.

Partindo então para as fases gasosas (Fig 6.14), novamente um comportamento distinto do observado em relação ao sistema reacional com CuO foi observado para o Ta₂O₅, o qual prioriza a formação de CO para todos os valores de RC analisados.

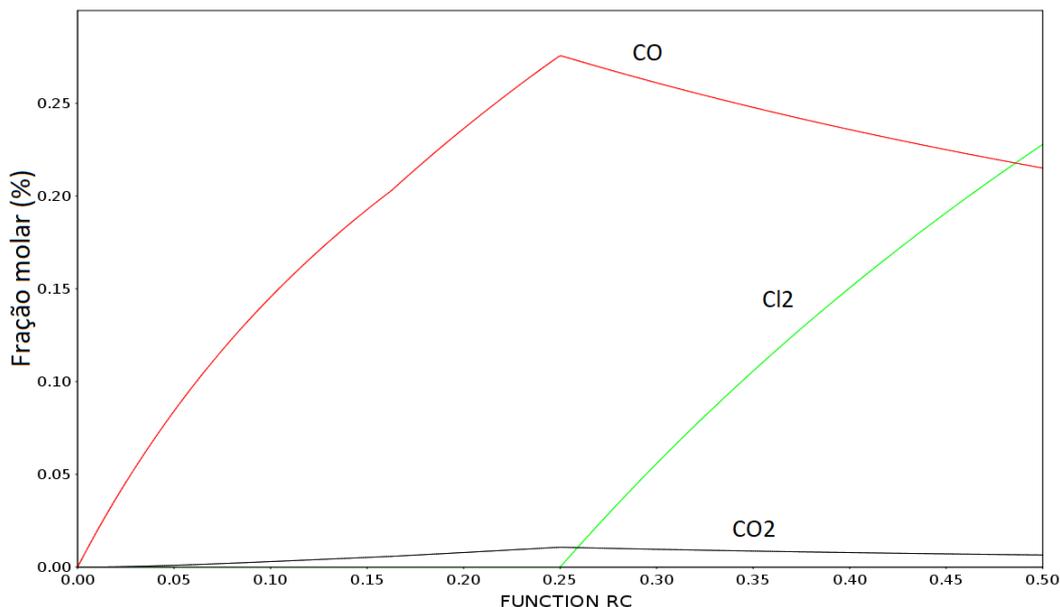


Figura 6.14: Diagrama de especiação para os gases CO e CO₂ gerados e presença de cloro (Cl₂) para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1073 K.

No início, quando ainda se tem Ta₂O₅, o C₂Cl₄ se decompõe parcialmente em CCl₄ e C, o que explica este carbono gráfico residual. Sendo assim, a cloração é realizada pelo CCl₄, sendo ele o agente cloretante, gerando como produtos majoritários CO e o TaOCl₃, representado na equação (6-6) a seguir.



Ao avaliarmos a presença de CCl₄ a partir do excesso de agente cloretante no sistema, apresentado a seguir (Fig 6.15), um comportamento similar ao cobre foi observado. O diagrama novamente sugere a possibilidade de decomposição térmica do C₂Cl₄, no entanto, ocorre para um valor de RC muito superior no caso do tântalo.

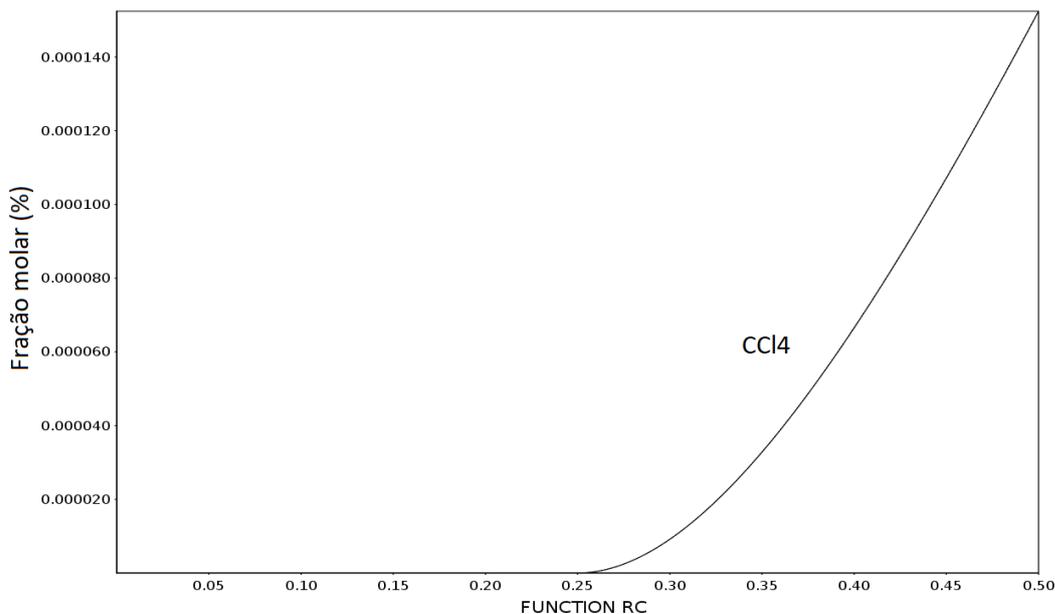


Figura 6.15: Diagrama de especiação para a formação de CCl₄ para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1073 K.

Ao avaliarmos estes três primeiros diagramas para o tântalo, destaca-se também a ocorrência da decomposição térmica total do agente clorante a partir de valores de RC > 0,25, com a presença de Cl₂, C e CCl₄ na atmosfera reacional em equilíbrio.

Em relação aos cloretos formados (Fig 6.16), novamente se tem apenas produtos voláteis, como visto também no caso do CuO. Porém, para o processo de cloração do Ta₂O₅, observa-se a formação de um oxiclreto como produto majoritário da cloração em condições de pressões parciais baixas de C₂Cl₄ (valores de RC próximos a 0,16). Aumentando-se a pressão parcial do agente clorante no sistema reacional, tem-se a possibilidade de todo o óxido ser consumido, junto com o excesso de C₂Cl₄, que passa estar presente no sistema. Percebe-se então, que a partir destas condições, o cloreto TaCl₅ passa a ser o produto majoritário, sugerindo uma possível reação de cloração do oxiclreto por parte do Cl₂, gerado a partir da decomposição térmica do excesso de C₂Cl₄ (decomposição direta) ou do CCl₄ (decomposição parcial).

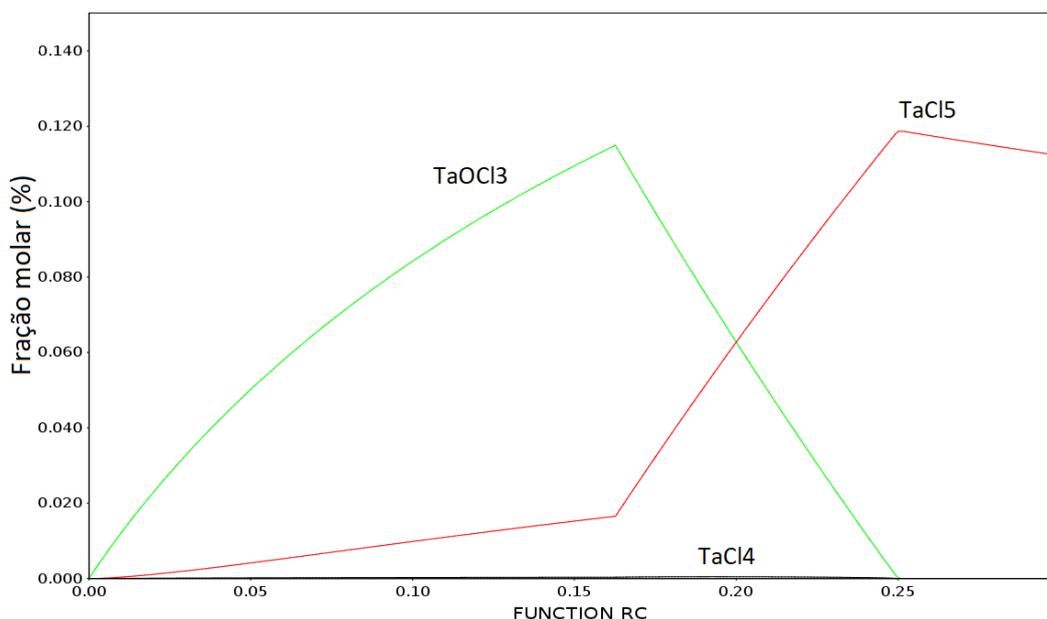


Figura 6.16: Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do Ta_2O_5 a 1073 K.

Em seguida, analisou-se a cloração do Ta_2O_5 a 1150 K através de diagramas de especiação similares aos construídos a 1073 K.

Percebe-se um comportamento muito similar em 1150 K em relação ao que foi observado em 1073 K, porém, o sistema reacional para o Ta_2O_5 se mostrou mais sensível às mudanças de temperatura impostas. O óxido se torna menos estável em temperaturas mais elevadas, vista a necessidade de um valor de RC inferior para que o óxido seja todo consumido, facilitando a redução e diminuindo a quantidade de C_2Cl_4 em excesso, explicando assim a menor quantidade de carbono formado no sistema reacional no equilíbrio a medida que se aumenta a temperatura (Fig 6.17). Ou seja, esta quantidade inferior de carbono poderia ser explicada pelo ataque direto de C_2Cl_4 ($RC < 0,05$). Progressivamente, a decomposição térmica do C_2Cl_4 acaba se tornando mais proeminente em concentrações maiores de C_2Cl_4 , elevando-se a fração de C presente no equilíbrio. Logo, tanto o C_2Cl_4 quanto o CCl_4 podem ser possíveis agentes cloretantes e explicar a formação do $TaOCl_3$ e $TaCl_5$.

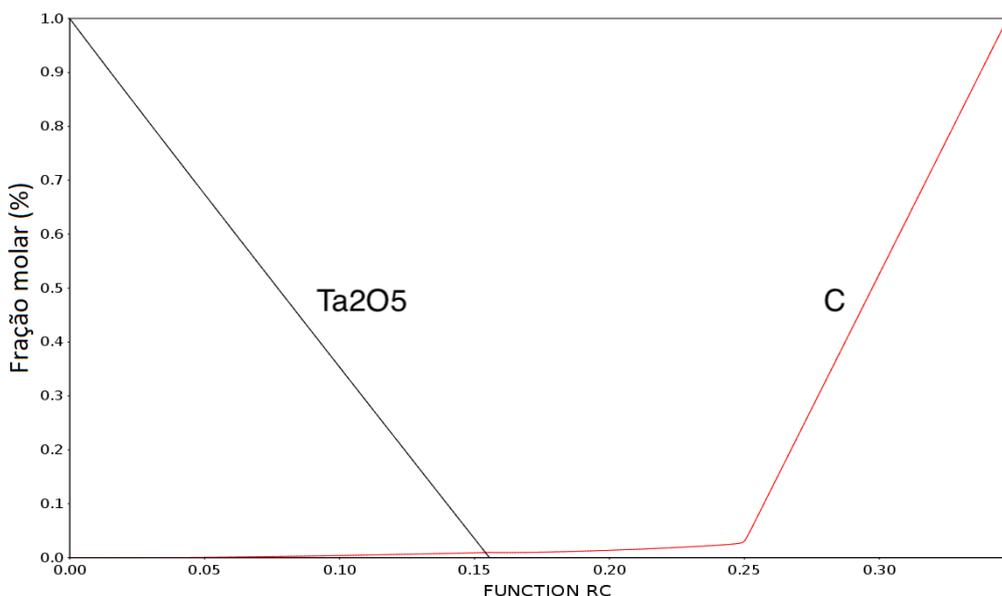


Figura 6.17: Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do Ta_2O_5 a 1150 K.

Para os dois diagramas apresentados a seguir (Fig 6.18) e (Fig 6.19) nenhuma alteração representativa pôde ser observada, tanto para os gases CO , CO_2 e Cl_2 , assim como para o comportamento da formação de CCl_4 no sistema reacional em equilíbrio.

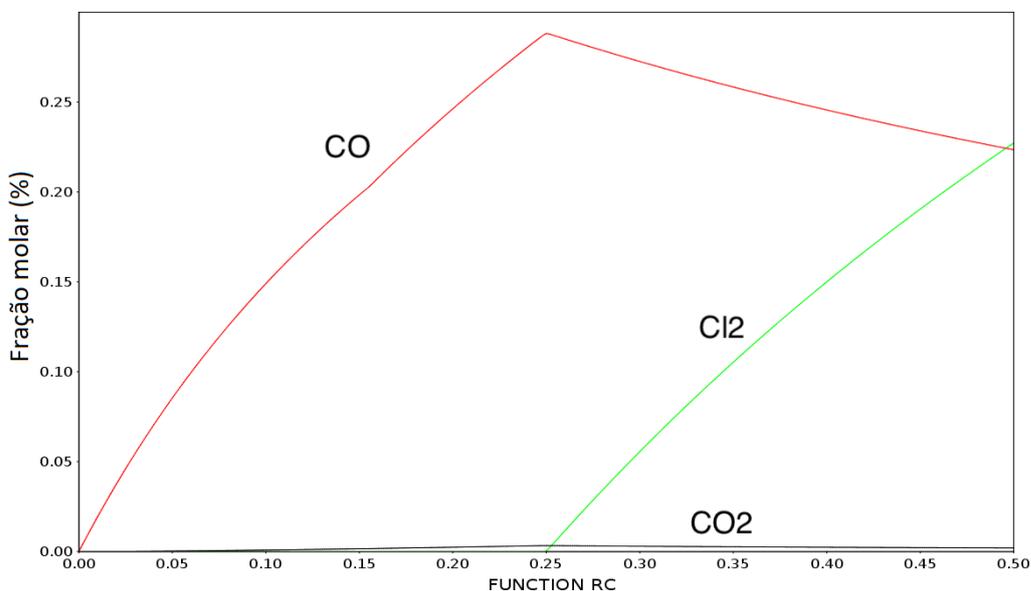


Figura 6.18: Diagrama de especiação para os gases CO e CO_2 gerados e presença de cloro (Cl_2) para o processo de cloração do Ta_2O_5 a 1150 K.

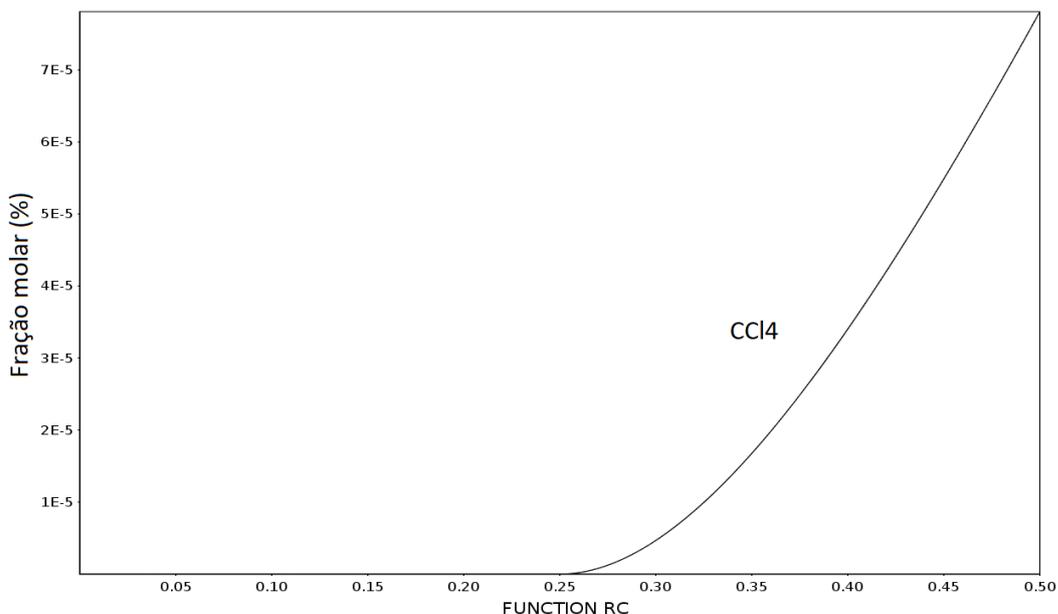


Figura 6.19: Diagrama de especiação para a formação de CCl₄ para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1150 K.

Para os cloretos formados (Fig 6.20) o comportamento novamente pouco se altera. Observou-se apenas uma maior concentração de TaCl₄ presente no sistema reacional em 1150K, sendo este, o cloreto em menor quantidade entre os três.

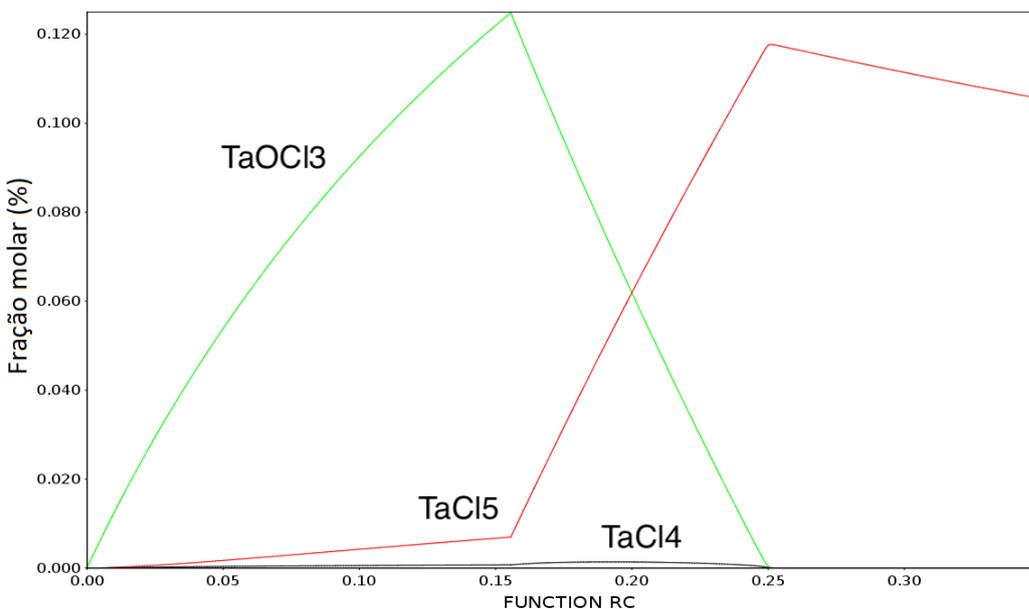


Figura 6.20: Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1150 K.

Finalmente, analisou-se a cloração do Ta_2O_5 a 1223 K através de diagramas de especiação similares aos construídos a 1073 K e 1150 K.

Para a última temperatura avaliada, os perfis observados, de um modo geral, se repetiram. Destaca-se nesta temperatura o diagrama contendo o Ta_2O_5 e o carbono (Fig 6.21), onde o comportamento passou a ser muito similar ao encontrado para o CuO nas três temperaturas.

As tendências levantadas em 1150 K se confirmaram. Com o aumento da temperatura o óxido se mostrou mais reativo (Fig 6.21), com a possibilidade de ser todo consumido em valores de RC cada vez menores, e um comportamento inverso observado para o carbono gráfico, que com o aumento da temperatura apresentou uma menor tendência de formação, justificado-se a partir da maior reatividade apresentada pelo óxido e com o inferior excesso de C_2Cl_4 a medida que se aumenta a temperatura.

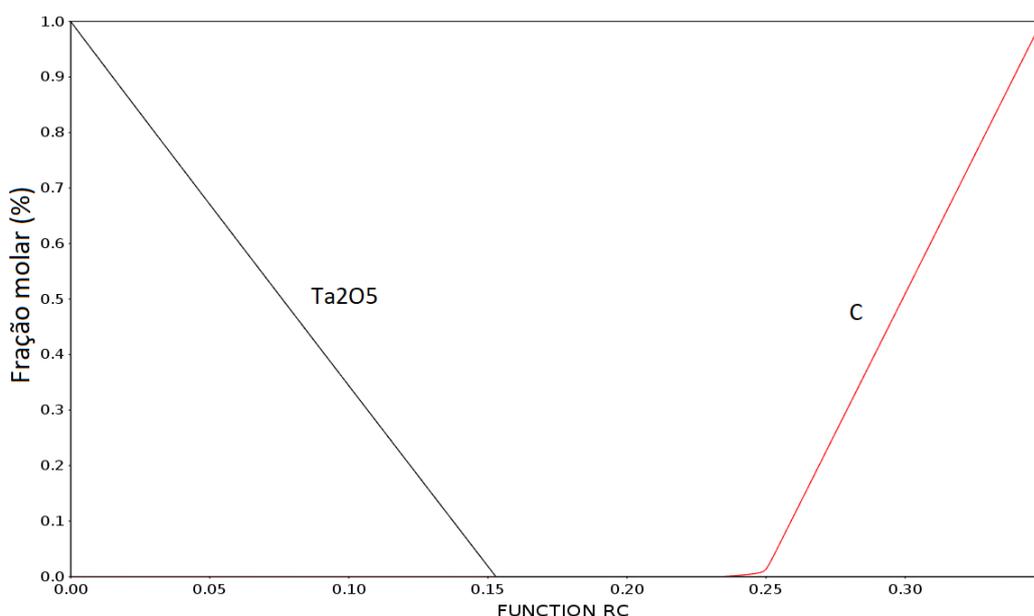


Figura 6.21: Diagrama de especiação para as fases condensadas majoritárias presentes para o processo de cloração do Ta_2O_5 a 1223 K.

Ao avaliar-se as fases gasosas (Fig 6.22) e (Fig 6.23), nenhuma alteração significativa foi observada entre as três faixas de temperatura analisadas.

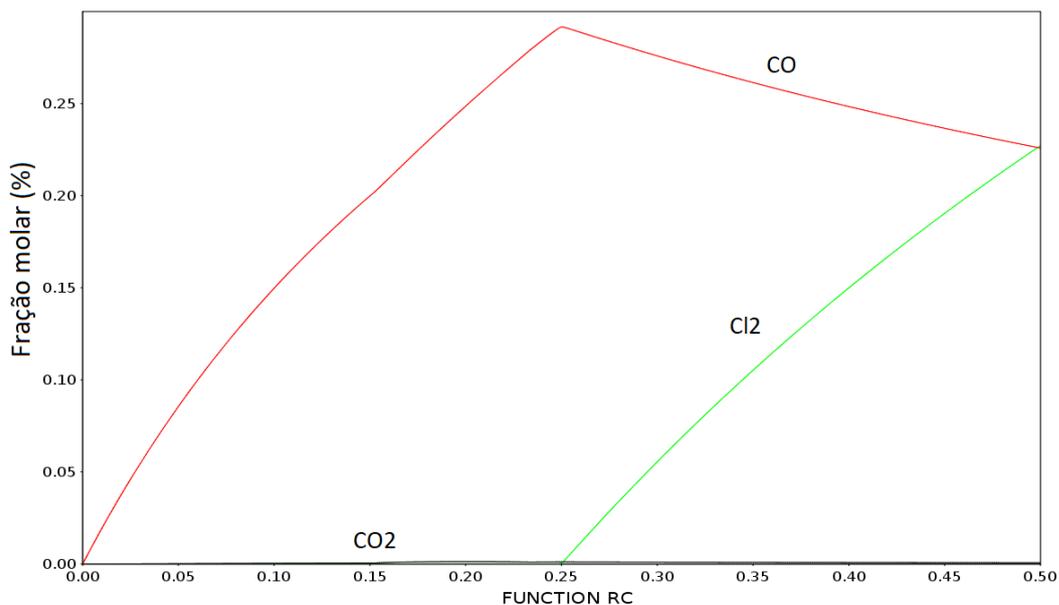


Figura 6.22: Diagrama de especiação para os gases CO e CO₂ gerados e presença de cloro (Cl₂) para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1223 K.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1721751/CA

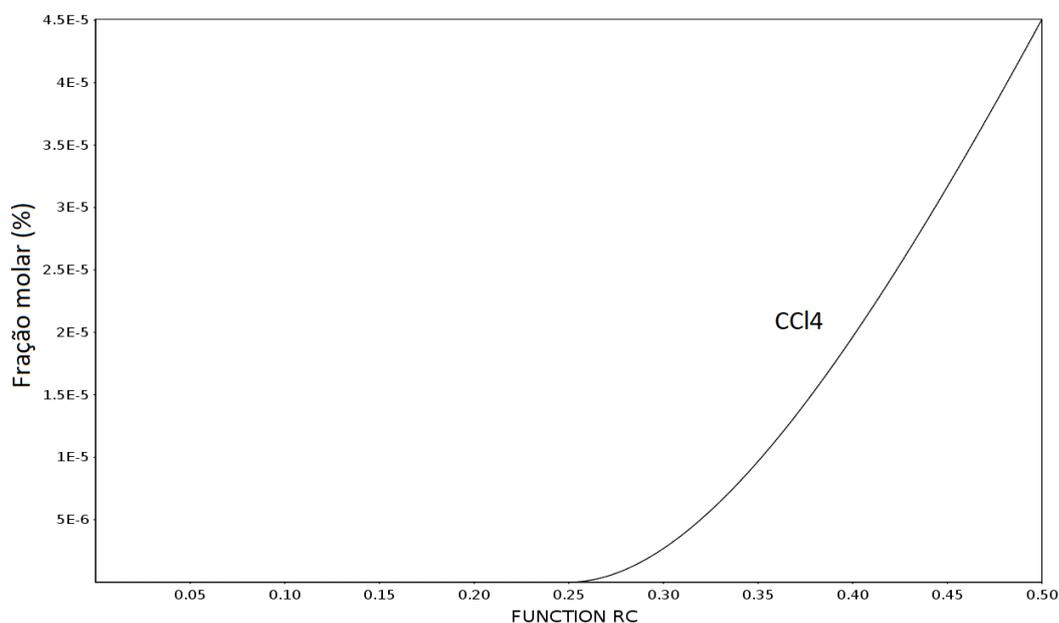


Figura 6.23: Diagrama de especiação para a formação de CCl₄ para o processo de cloração do Ta₂O₅ a 1223 K.

Por fim, os oxicloretos e cloretos em 1223K (Fig 6.24) apresentaram comportamento similar ao observado para as duas outras temperaturas avaliadas.

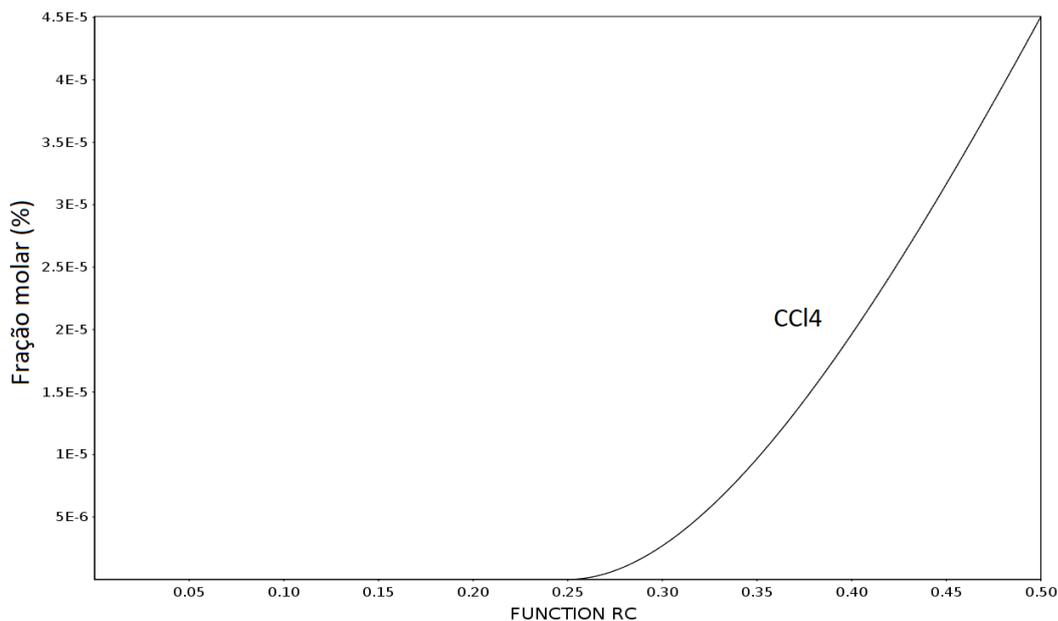


Figura 6.24: Diagrama de especiação para os cloretos majoritários gerados para o processo de cloração do Ta_2O_5 a 1223 K.

6.2

Dados cinéticos

A partir dos modelos escolhidos, os ajustes foram realizados através do software Matlab. A seguir são apresentados e discutidos os gráficos gerados para cada modelo em cada valor de temperatura analisado, assim como os valores obtidos para as constantes cinéticas k , os valores das funções objetivo e/ou coeficientes de correlação R^2 , primeiramente para o CuO e em seguida para o Ta_2O_5 , permitindo então quantificar e comparar a qualidade numérica de cada ajuste.

6.2.1

Modelagem matemática CuO

6.2.1.1

Modelo do núcleo não reagido

Como comentado no tópico 4.1, este é o modelo mais comumente utilizado e pode-se ser dividido em três situações distintas:

A) Controle pela camada limite:

Percebe-se que o modelo com premissa de controle difusional apresentou bom ajuste para o óxido de cobre nas temperaturas inferiores, com valor para a função objetivo alcançado na ordem de 10^{-4} . Porém, os valores para as duas temperaturas superiores alcançaram valores para a função objetivo de até duas ordens de grandeza maiores, de 10^{-4} na temperatura inferior, até 10^{-2} na temperatura superior.

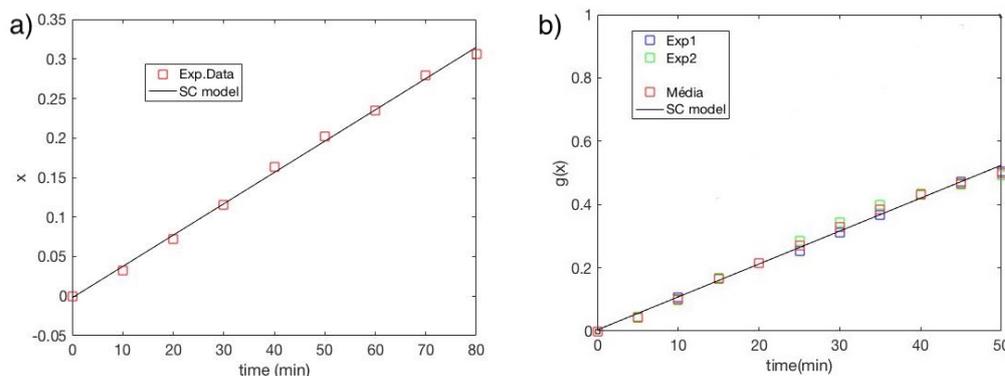


Figura 6.25: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão CuO a 923 K e b) conversão CuO a 1023 K pelo tempo de reação.

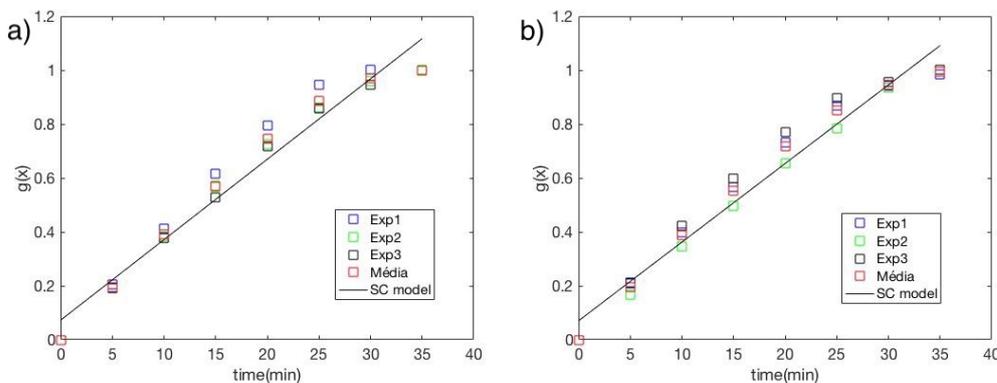


Figura 6.26: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão CuO a 1123 K e b) conversão CuO a 1173 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.1: Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada limite.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo
923	0,004	2,2193 x 10 ⁻⁴
1023	0,0104	1,5 x 10 ⁻³
1123	0,0298	3,31 x 10 ⁻²
1173	0,0292	2,43 x 10 ⁻²

B) Controle pela camada de cinzas:

Considerando agora o controle pela camada de cinzas, o qual também tem a premissa de um controle difusional, o modelo apresentou excelente ajuste dos dados de conversão, com valores para as funções objetivo ainda menores do que os obtidos para o modelo do núcleo não reagido com controle pela camada limite, e, novamente, nota-se um ajuste melhor para as temperaturas inferiores. Em relação ao parâmetro k , nota-se um aumento significativo do valor obtido da temperatura de 1023 K para a temperatura de 1123 K. Da tabela 6-2, percebe-se ainda a semelhança dos valores para os fatores de forma f alcançados nas três maiores temperaturas apresentadas, sendo o valor obtido a 923 K significativamente inferior aos observados no intervalo entre 1023 e 1173 K.

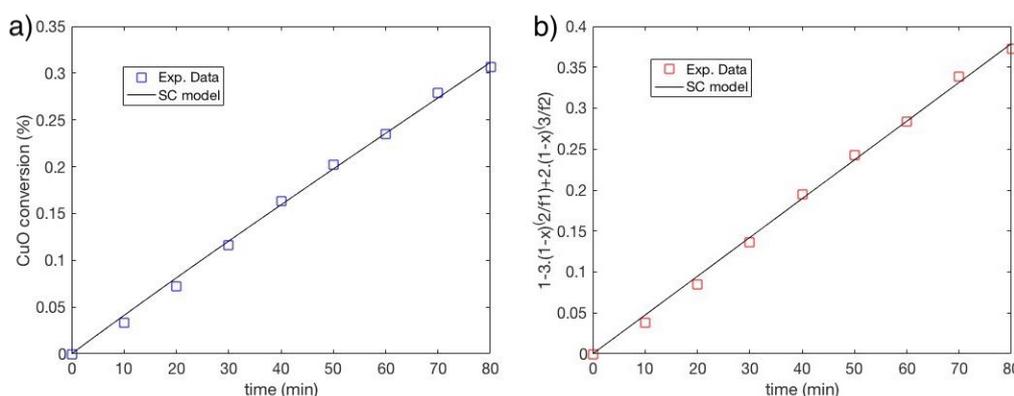


Figura 6.27: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação.

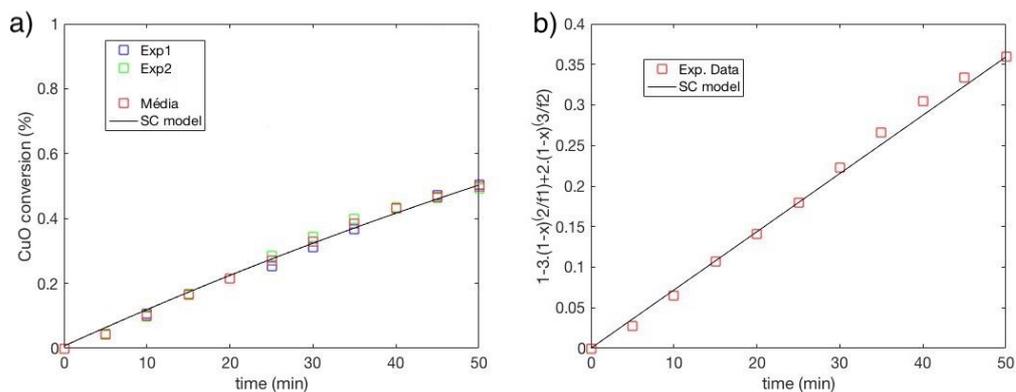


Figura 6.28: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação.

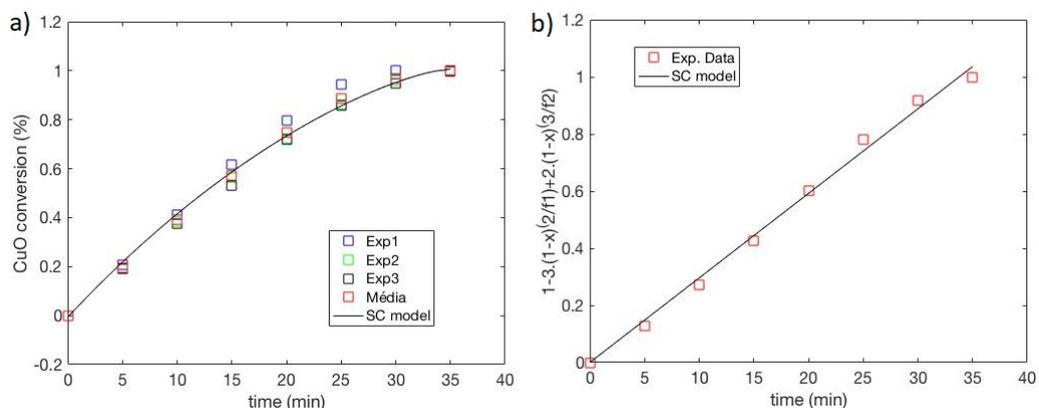


Figura 6.29: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

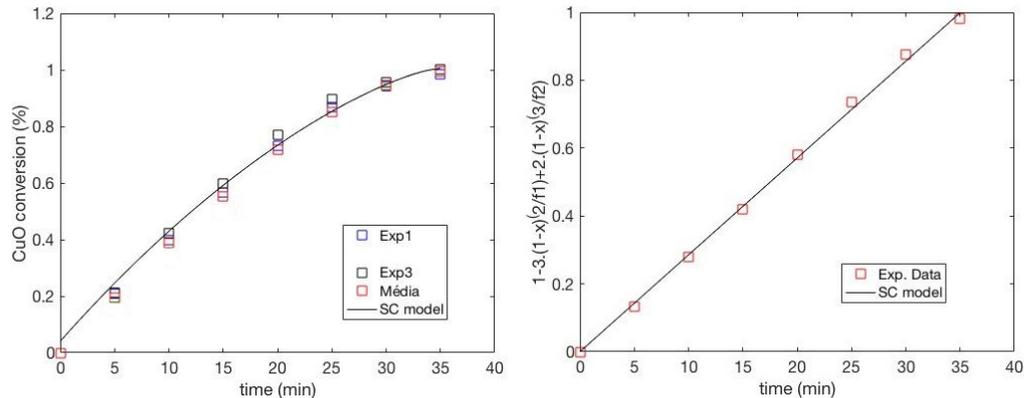


Figura 6.30: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.2: Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de “cinza”.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo	f1	f2
923	0,0049	$3,7409 \times 10^{-4}$	0,9932	1,2472
1023	0,0072	$4,7752 \times 10^{-4}$	2,3115	3
1123	0,0296	$5,3 \times 10^{-3}$	2,2934	3
1173	0,0285	$1,5 \times 10^{-3}$	2,2811	3

Nota-se, a partir da (Tabela 6-3), que com o aumento da temperatura, os valores de f1 se aproximam de 2 e os valores de f2 se aproximam de 3. Isto pode sugerir que para temperaturas mais elevadas o efeito da restrição difusional se aproxima da situação com controle pela camada de cinzas, oriunda da aglomoração de partículas.

C) Controle químico:

Considerando-se agora que a etapa limitante é a reação química na interface gás-sólido, nota-se que o modelo também apresentou um bom ajuste. De modo geral, a temperatura de 1123 K apresentou um ajuste inferior em relação às outras três temperaturas. Porém, analisando-se os valores de f , nota-se valores iguais entre as duas temperaturas mais elevadas, sendo igual a 3, e valores significativamente similares nas outras duas temperaturas superiores, sendo muito próximos de 1,5. Esta redução poderia ser explicada pela possível sinterização do óxido não reagido. Para

o parâmetro κ , um aumento também significativo ocorre da temperatura de 1023 K para a de 1123 K, assim como a mudança observada para o fator de forma no mesmo intervalo de temperatura. Estes valores apresentados são condizentes com o trabalho prévio realizado por Navarro e Vasconcellos [18].

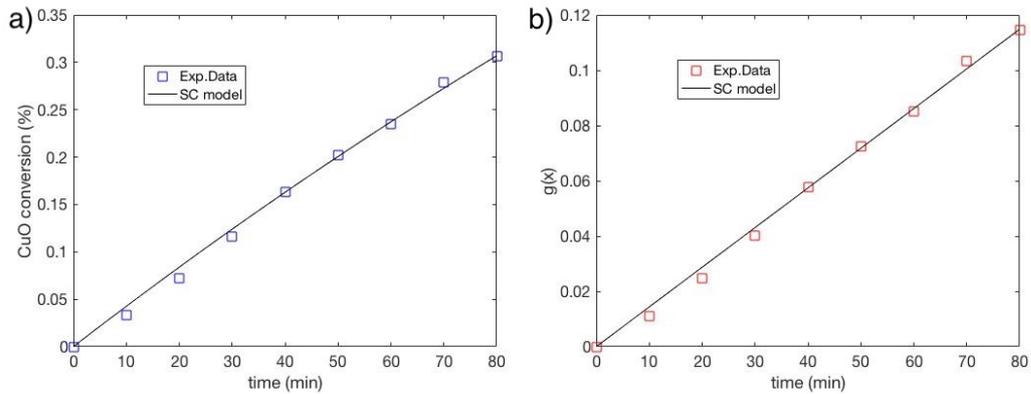


Figura 6.31: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1721751/CA

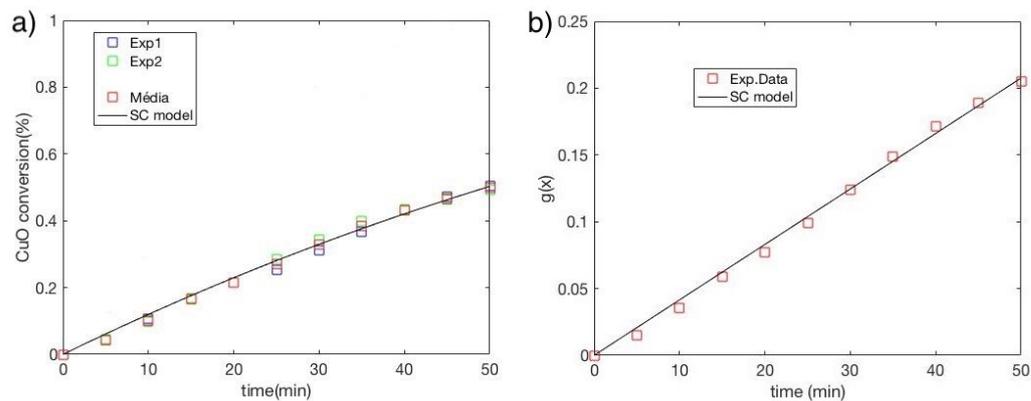


Figura 6.32: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação.

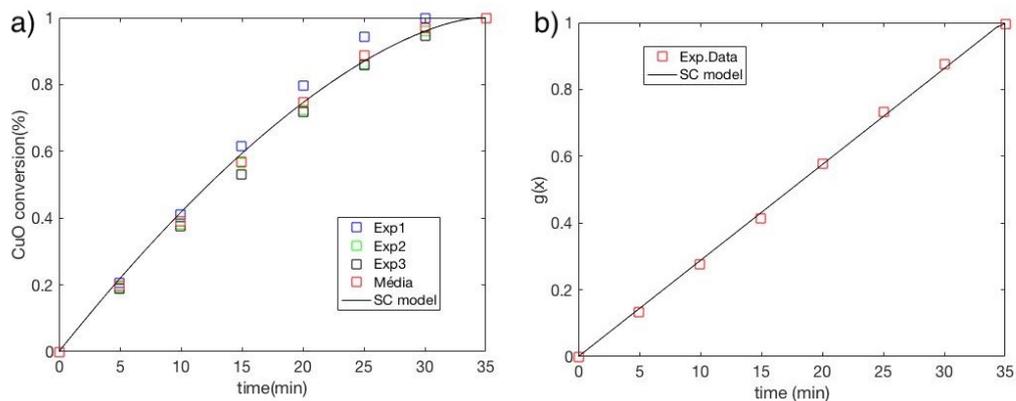


Figura 6.33: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

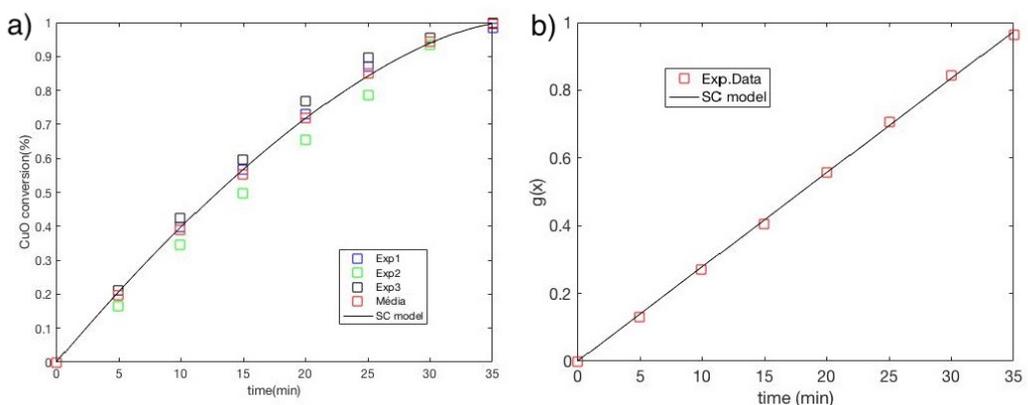


Figura 6.34: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.3: Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo do núcleo não reagido com controle químico.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo	f
923	0,0014	4,4442 x 10 ⁻⁵	3
1023	0,0042	1,9874 x 10 ⁻⁴	3
1123	0,029	1 x 10 ⁻³	1,581
1173	0,0278	5,4699 x 10 ⁻⁴	1,5536

Se faz interessante observar que o modelo com controle pela camada de cinzas e com controle químico competem de certa forma, apresentando

ajuste melhor do que para o controle pela camada limite. Entre os dois com melhor ajuste, e analisando apenas os valores das funções objetivo encontradas, o modelo com controle químico ainda demonstra um ajuste um pouco melhor.

6.2.1.2

Modelo de Avrami

Novamente com dados obtidos empregando-se o modelo com premissa química de Avrami, observa-se um ajuste não muito eficiente ao se analisar toda a faixa de temperatura, apresentando uma qualidade inferior à observada em relação aos três modelos de núcleo não reagido discutidos anteriormente. Porém, para temperaturas mais baixas o modelo mostrou ajuste muito bom e de forma similar aos demais modelos testados. Portanto, percebeu-se um melhor ajuste para temperaturas inferiores, assim como uma alteração do padrão de f entre as duas temperaturas inferiores e as duas superiores. De 923 - 1023 K os valores obtidos se aproximam de 1, enquanto que de 1123 - 1173 K estes valores são ligeiramente superiores, se aproximando de 1,5.

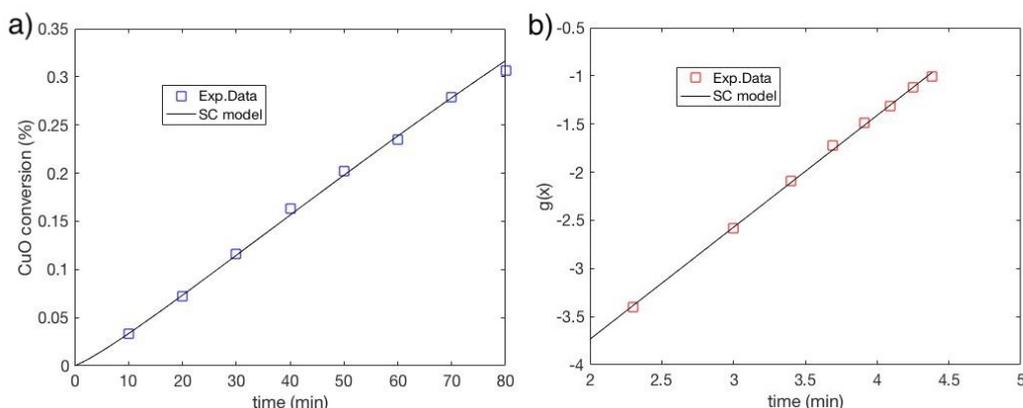


Figura 6.35: Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação.

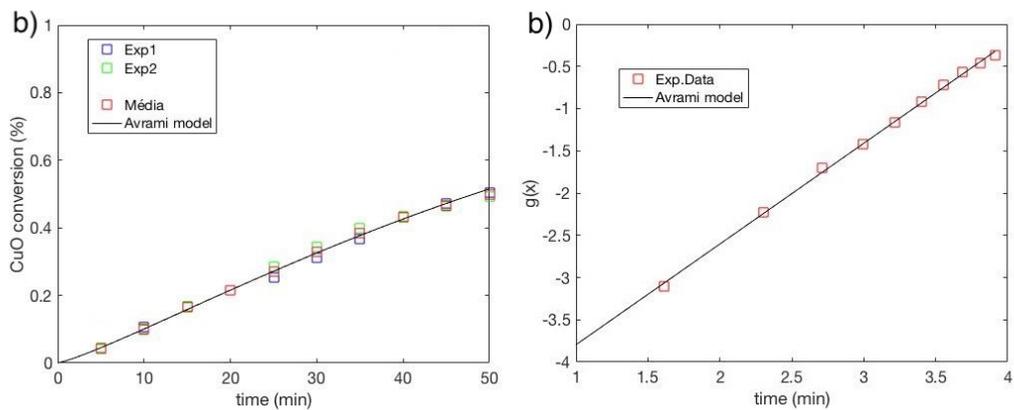


Figura 6.36: Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação.

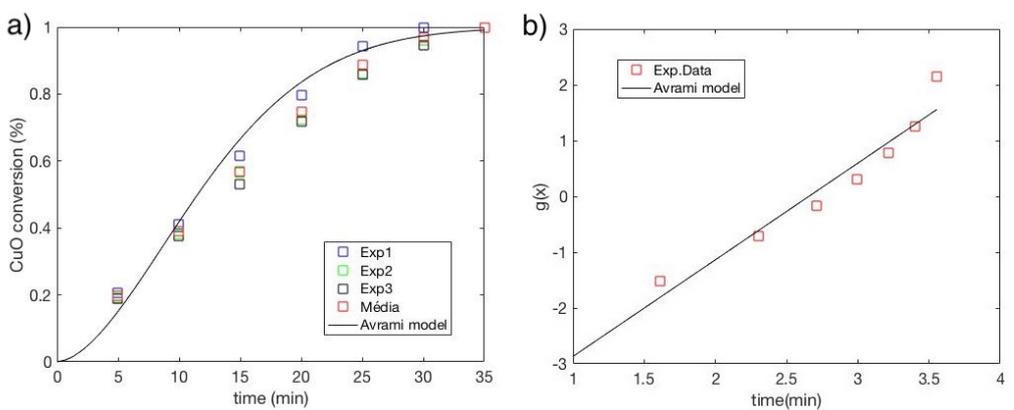


Figura 6.37: Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

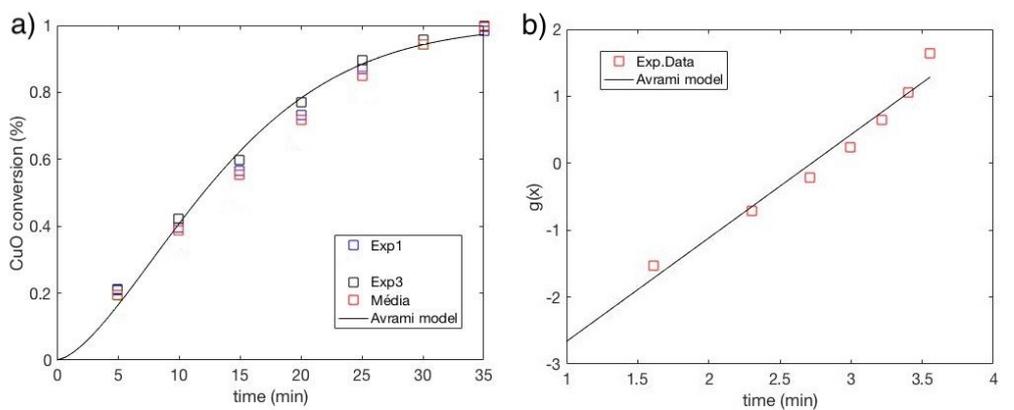


Figura 6.38: Modelo de Avrami para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.4: Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo de Avrami.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo	f
923	0,0023	5,2 x 10 ⁻³	1,1627
1023	0,0068	7,7 x 10 ⁻³	1,1927
1123	0,01	6,173 x 10 ⁻¹	1,6955
1173	0,0149	2,57 x 10 ⁻¹	1,5458

6.2.1.3

Modelo autocatalítico

O modelo autocatalítico, entre todos os modelos avaliados apresentou um ajuste de menor qualidade, principalmente em temperaturas menos elevadas. Neste caso, o modelo não consegue reproduzir o comportamento dos dados, e só alcançou valores satisfatórios para o coeficiente de determinação na maior temperatura avaliada ($R^2 = 0,9751$). Destaca-se também o valor superior obtido para a constante cinética a 1123 K quando comparado com o valor obtido a 1173 K, contribuindo de maneira negativa para o ajuste ao modelo.

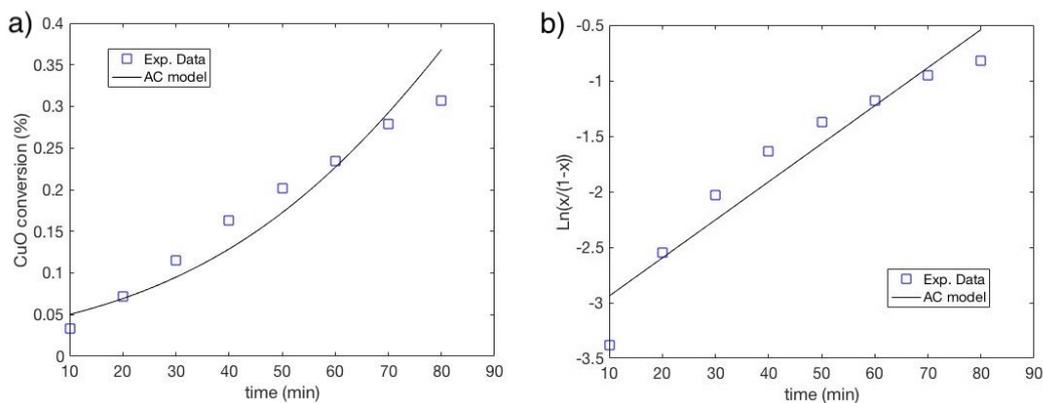


Figura 6.39: Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 923 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 923 K pelo tempo de reação.

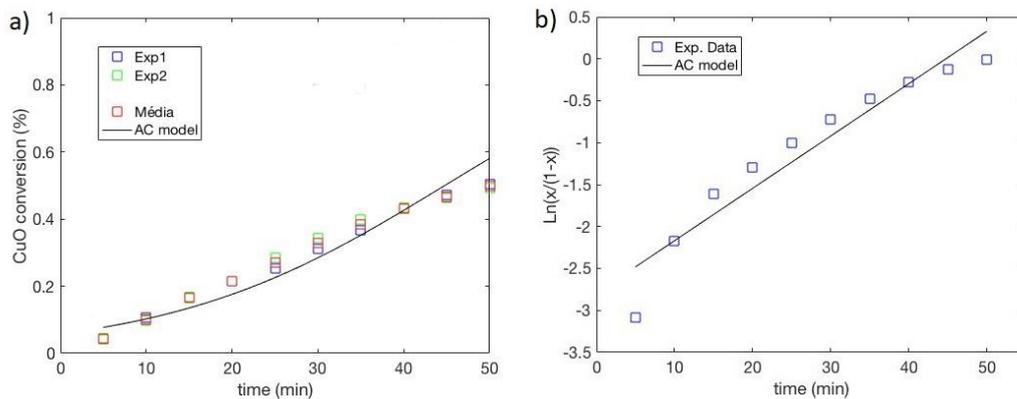


Figura 6.40: Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 1023 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1023 K pelo tempo de reação.

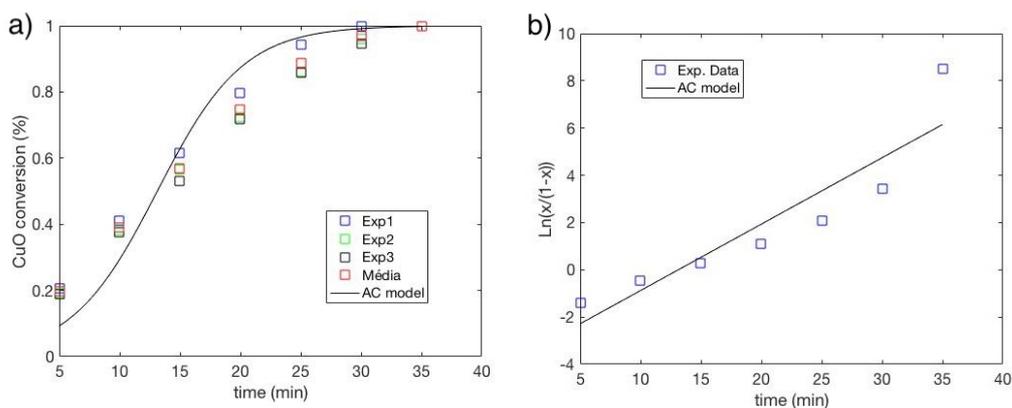


Figura 6.41: Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 1123 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

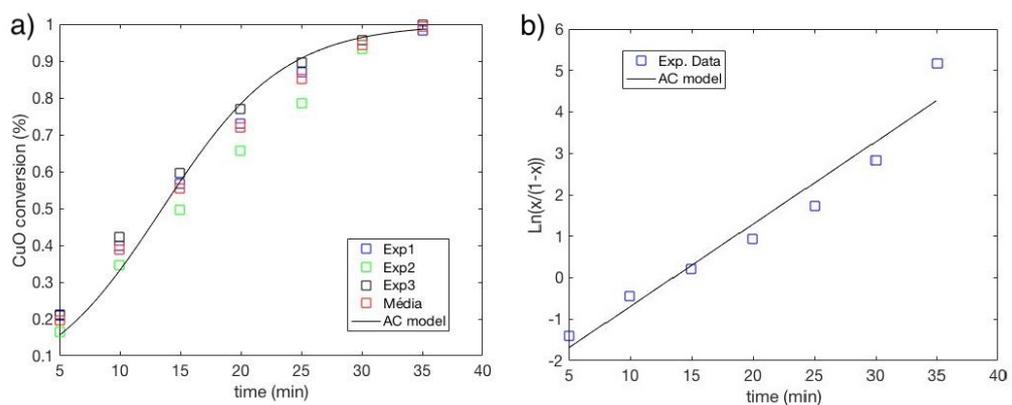


Figura 6.42: Modelo autocatalítico para a) conversão CuO a 1173 K e para b) dados CuO linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.5: Dados cinéticos obtidos para o CuO pelo modelo autocatalítico.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	R ²
923	0,0343	0,8974
1023	0,0624	0,9262
1123	0,2811	0,9176
1173	0,1988	0,9751

6.2.2

Modelagem matemática Ta₂O₅

A mesma metodologia utilizada para o CuO foi seguida pra o Ta₂O₅. A seguir são apresentados os resultados obtidos para os 5 modelos cinéticos analisados.

6.2.2.1

Modelo do núcleo não reagido

A) Controle pela camada limite:

Para o pentóxido de tântalo o modelo difusional com controle pela camada limite descreveu de forma satisfatória os dados cinéticos experimentais, tendo em vista os valores das funções objetivo obtidos. Nota-se ainda uma melhora do ajuste em comparação ao observado para o CuO, se ajustando com boa qualidade também nas temperaturas menos elevadas. Destaca-se também um comportamento fisicamente consistente de κ , aumentando de acordo com o aumento da temperatura.

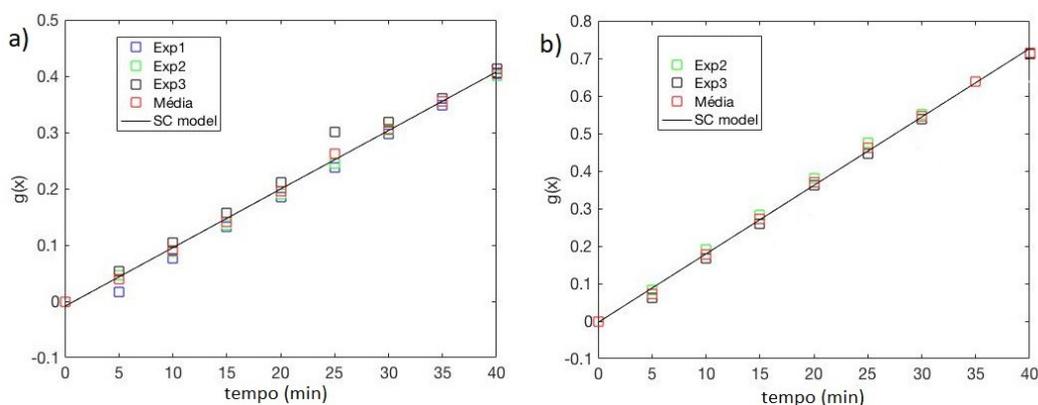


Figura 6.43: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão Ta₂O₅ a 1073 K e b) conversão Ta₂O₅ a 1123 K pelo tempo de reação.

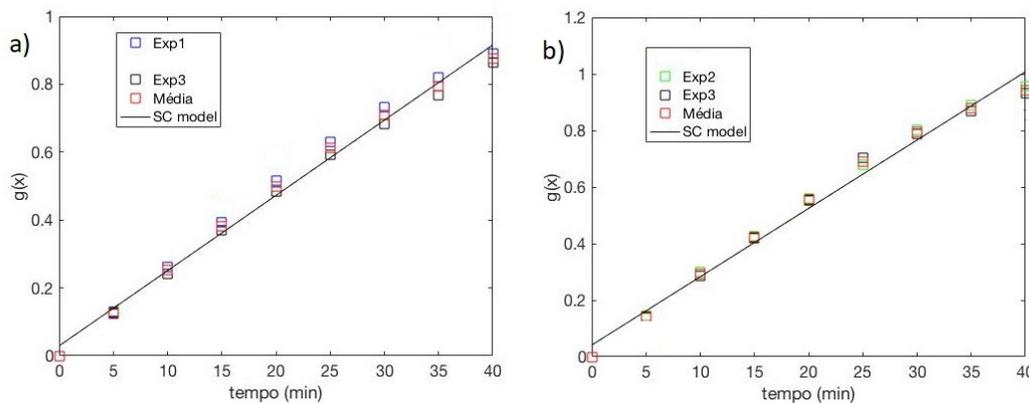


Figura 6.44: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada limite para a) conversão Ta_2O_5 a 1173 K e b) conversão Ta_2O_5 a 1223 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.6: Dados cinéticos obtidos para o Ta_2O_5 pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada limite.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo
1073	0,0104	$2,8024 \times 10^{-4}$
1123	0,0182	$5,3424 \times 10^{-4}$
1173	0,0222	$4,8 \times 10^{-3}$
1223	0,0242	$1,07 \times 10^{-2}$

B) Controle pela camada de cinzas:

Assumindo-se o modelo com controle pela camada de "cinzas" alcançou-se o melhor ajuste até o momento considerando os valores para a função objetivo encontrados. Neste caso, em todas as temperaturas avaliadas, os valores se mantiveram na ordem de 10^{-4} , sem variações significativas com o aumento da temperatura. Assim como para o CuO, os valores de f_1 e f_2 , com o aumento da temperatura, se aproximam de 2 e 3, respectivamente. Fato este que reforça o que foi dito anteriormente, no caso do cobre, em relação a aglomeração de partículas, onde o efeito da restrição difusional se aproxima da situação com controle pela camada de cinzas.

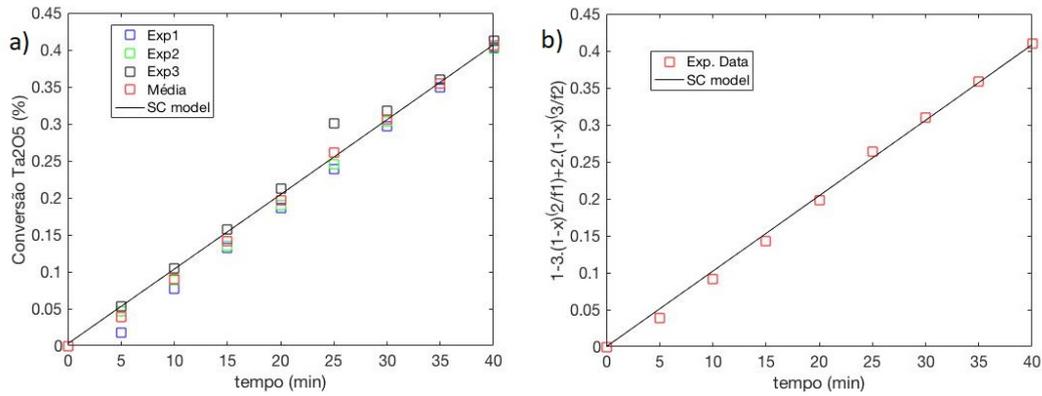


Figura 6.45: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1073 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação.

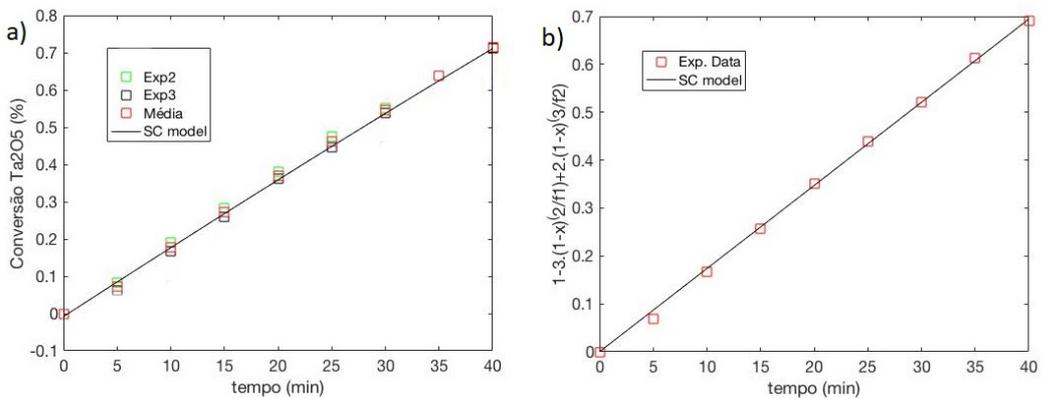


Figura 6.46: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1123 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

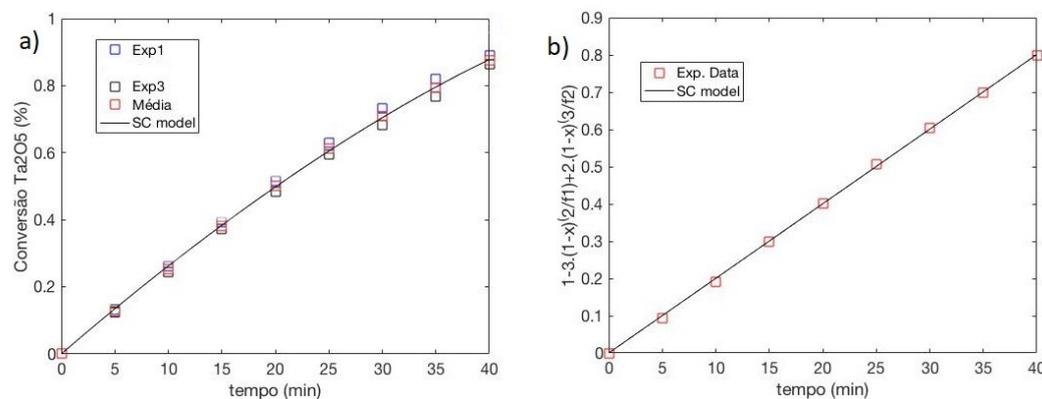


Figura 6.47: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1173 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

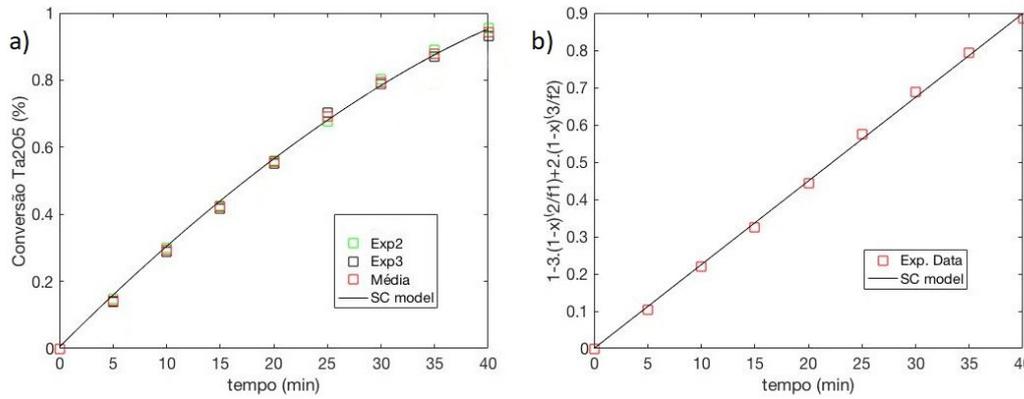


Figura 6.48: Modelo do núcleo não reagido para difusão pela camada de “cinzas” para a) conversão Ta₂O₅ a 1223 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.7: Dados cinéticos obtidos para o Ta₂O₅ pelo modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinzas".

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo	f1	f2
1073	0,0102	4,8649 x 10 ⁻⁴	1,1974	2.9617
1123	0,0174	4,6669 x 10 ⁻⁴	2,0455	3
1173	0,0200	1,6975 x 10 ⁻⁴	2.2005	3
1223	0,0250	9,5807 x 10 ⁻⁴	2.2231	3

C) Controle químico:

Assumindo o modelo com controle químico, um bom ajuste foi obtido novamente para o Ta₂O₅. Com todos os valores de função objetivo na ordem de 10⁻⁴, repetindo o obtido anteriormente para o modelo com controle pela camada de cinzas. Observa-se também, baseado ainda nos valores obtidos para as funções objetivo, que o ajuste foi similar, ou seja, dentro da mesma ordem de grandeza obtida para o CuO. Se repete um significativo aumento do valor de k obtido na mesma faixa de temperatura em que este efeito foi observado para o óxido de cobre, a 1123 K, também acompanhado de uma mudança no mesmo perfil para o fator de forma, onde nos dois casos passou do 3 obtido para a temperatura inferior a 1123 K e se aproximando de 1,5 após 1123 K. Destaca-se a similaridade do comportamento numérico obtido com o apresentado no trabalho de Zocatelli [17], com exceção dos dados a 1123 K, quando se teve uma diminuição do valor de f com posterior

aumento novamente. Isso poderia ser explicado por algum problema de valor inicial associado a presente otimização realizada nessa temperatura.

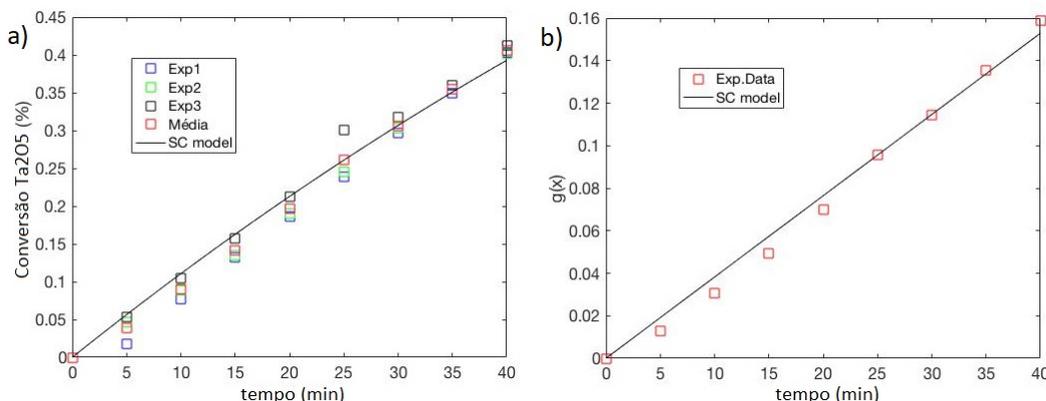


Figura 6.49: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta₂O₅ a 1073 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação.

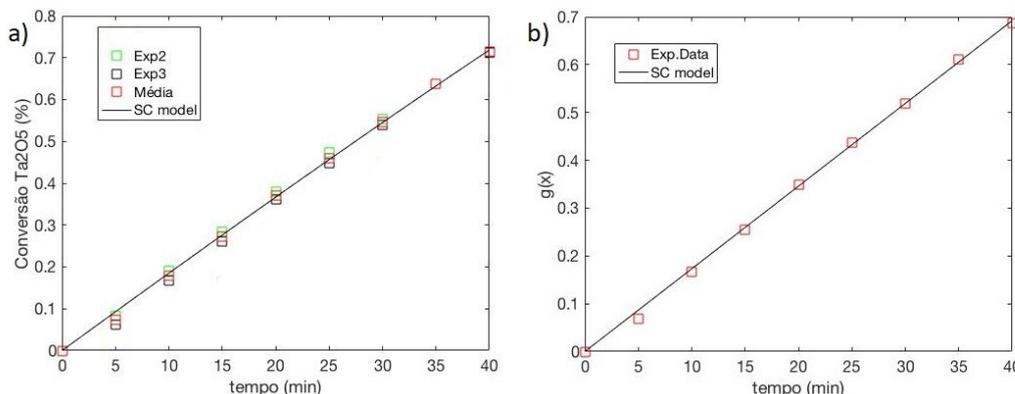


Figura 6.50: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta₂O₅ a 1123 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

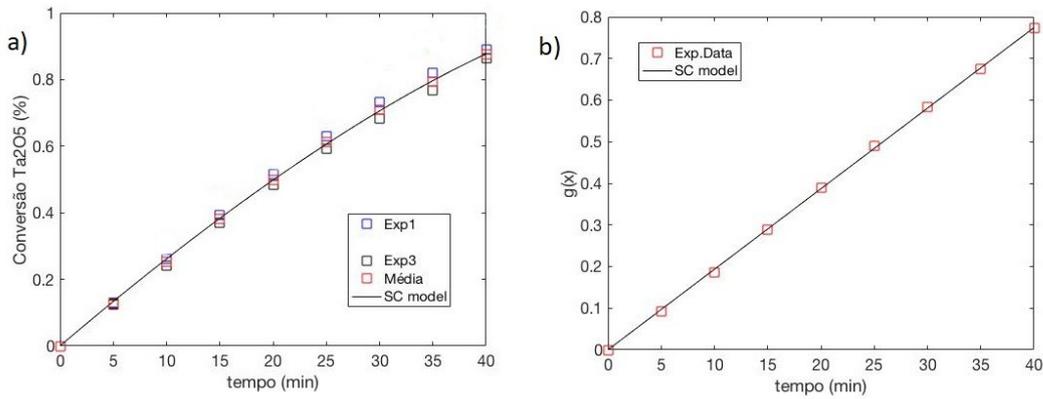


Figura 6.51: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta₂O₅ a 1173 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

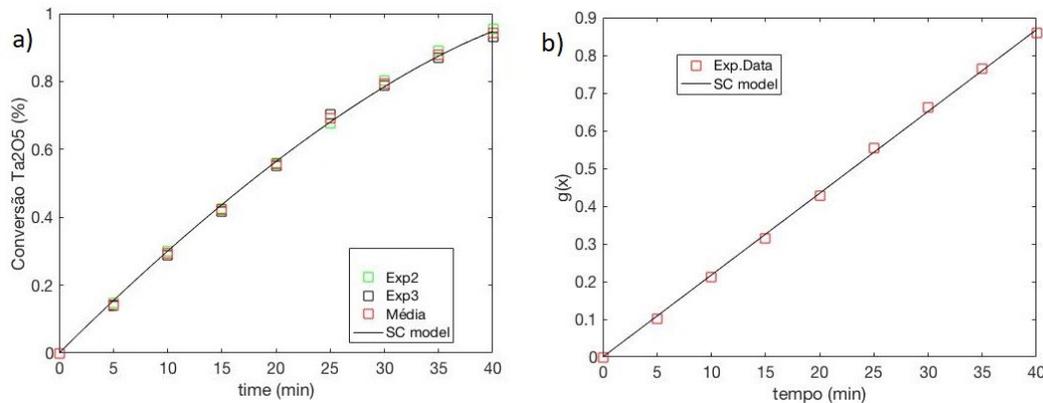


Figura 6.52: Modelo do núcleo não reagido para reação química de superfície para a) conversão Ta₂O₅ a 1223 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.8: Dados cinéticos obtidos para o Ta₂O₅ pelo modelo no núcleo não reagido com controle químico.

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	Função objetivo	F
1073	0,0038	2,3416 x 10 ⁻⁴	3
1123	0,0173	4,6353 x 10 ⁻⁴	1,0761
1173	0,0194	1,2216 x 10 ⁻⁴	1,4085
1223	0,0217	6,2762 x 10 ⁻⁴	1,4582

6.2.2.2

Modelo de Avrami

A partir dos ajustes realizados para o modelo de Avrami, obteve-se um ajuste de melhor qualidade para o tântalo em relação ao cobre, comparando-se somente os valores das funções objetivo obtidas. Ainda assim, considerando os valores obtidos como satisfatórios, destaca-se que esses valores são duas ordens de grandeza maiores do que os obtidos para o modelo do núcleo não reagido tanto pela camada de cinzas quanto pela camada limite. Ou seja, representando um ajuste inferior ao obtidos anteriormente para estes dois modelos citados. Nota-se ainda uma incoerência dos valores das constantes cinéticas obtidos, sendo maior em 1173 K em comparação a 1123 K, fato que não foi observado para o Ta_2O_5 nos outros modelos.

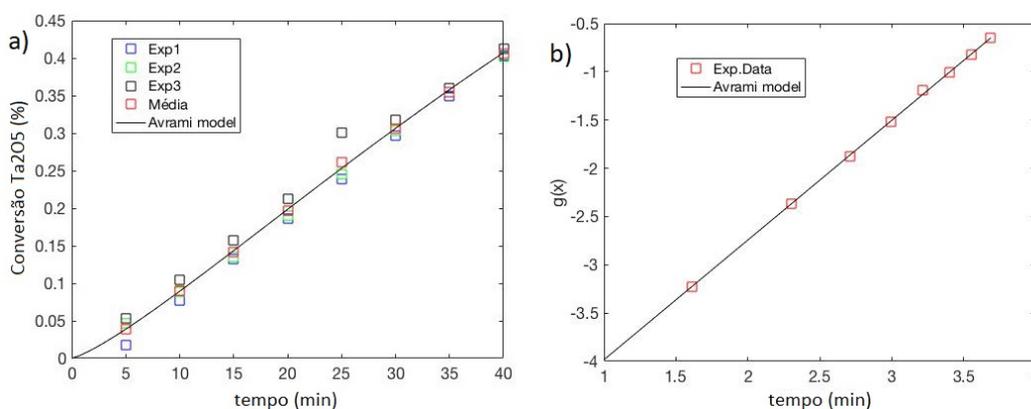


Figura 6.53: Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1073 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação.

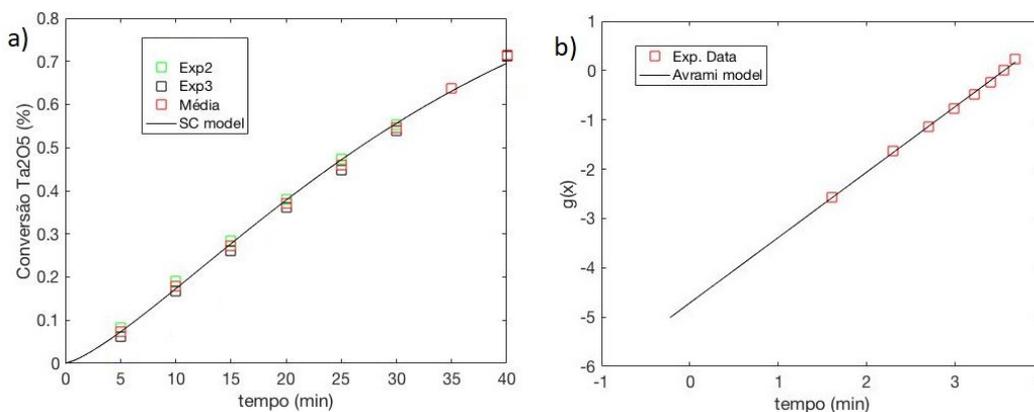


Figura 6.54: Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1123 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

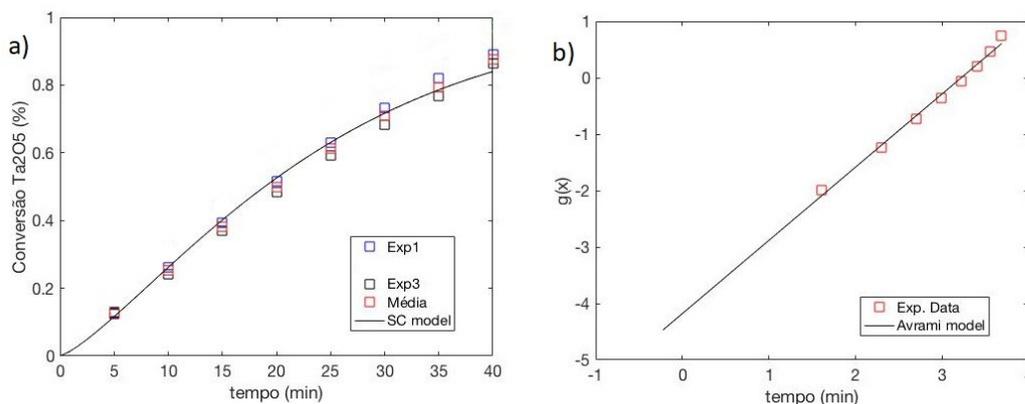


Figura 6.55: Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1173 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

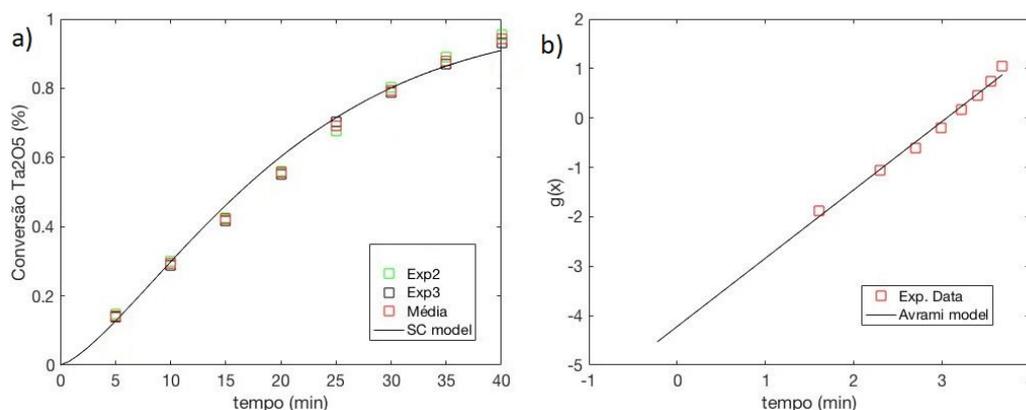


Figura 6.56: Modelo de Avrami para a) conversão Ta_2O_5 a 1223 K e para b) dados Ta_2O_5 linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1721751/CA

Tabela 6.9: Dados cinéticos obtidos para o Ta_2O_5 pelo modelo de Avrami.

Temperatura (K)	k (min^{-1})	Função objetivo	f
1073	0,0054	2×10^{-3}	1,2404
1123	0,0090	$7,4 \times 10^{-3}$	1,3248
1173	0,0153	$4,25 \times 10^{-2}$	1,2975
1223	0,0147	$8,5 \times 10^{-2}$	1,3816

6.2.2.3

Modelo autocatalítico

Finalizando também para o pentóxido de tântalo, o modelo autocatalítico apresentou um bom ajuste, com valores de R^2 superiores a 92%

em todos os casos. Porém, apenas na maior temperatura as conversões calculadas são bem reproduzidas, isso reforça e refina o que Zocatelli ^[17] já havia apontado, que em temperaturas elevadas deve haver um controle químico seguindo uma cinética autocatalítica para o referido óxido, Ta₂O₅. Os valores de κ obtidos estão consistentes e parecem seguir um perfil esperado que não foi encontrado para o CuO, aumentando conforme se eleva a temperatura.

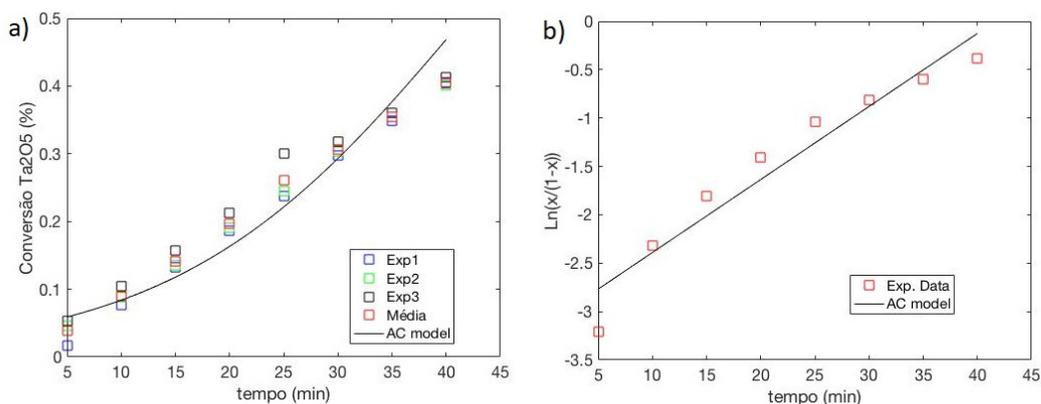


Figura 6.57: Modelo autocatalítico para a) conversão Ta₂O₅ a 1073 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1073 K pelo tempo de reação.

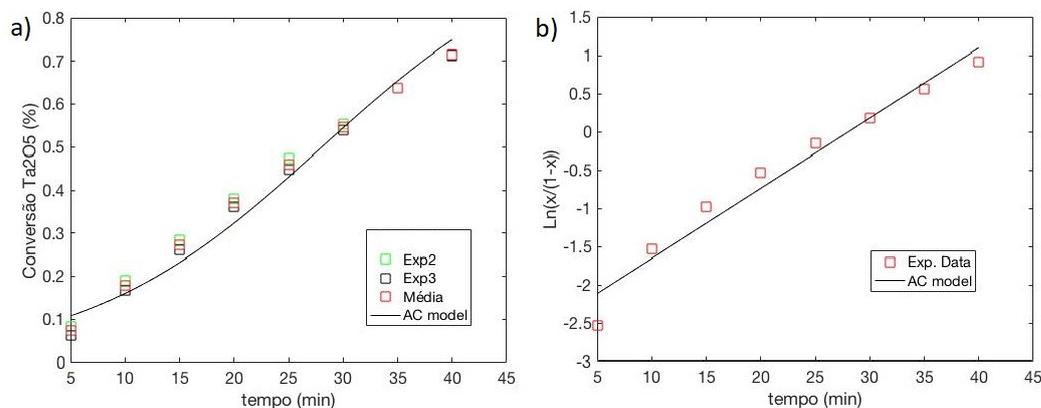


Figura 6.58: Modelo autocatalítico para a) conversão Ta₂O₅ a 1123 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1123 K pelo tempo de reação.

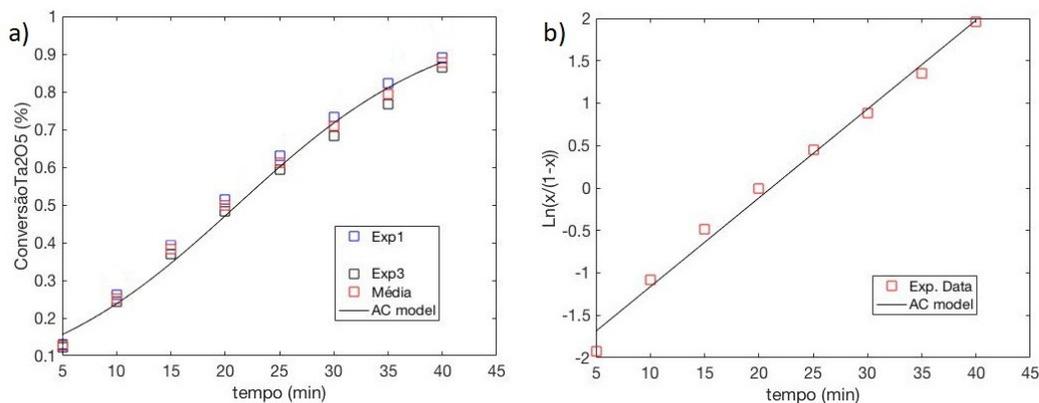


Figura 6.59: Modelo autocatalítico para a) conversão Ta₂O₅ a 1173 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1173 K pelo tempo de reação.

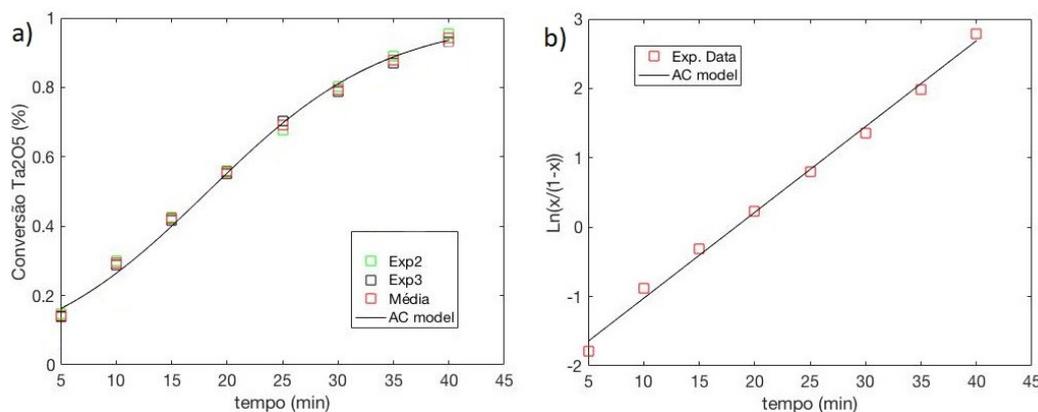


Figura 6.60: Modelo autocatalítico para a) conversão Ta₂O₅ a 1223 K e para b) dados Ta₂O₅ linearizados pelo modelo a 1223 K pelo tempo de reação.

Tabela 6.10: Dados cinéticos obtidos para o Ta₂O₅ pelo modelo autocatalítico

Temperatura (K)	k (min ⁻¹)	R ²
1073	0,0755	0,9297
1123	0,0917	0,978
1173	0,1047	0,9924
1223	0,1238	0,9963

6.2.3 Energia de ativação global

Os valores da energia de ativação global foram obtidos para os dois óxidos a partir dos dois modelos que melhor descreveram os dados experimentais (controle pela camada de cinzas e controle químico). Para isso, utilizou-se a equação de Arrhenius (equação 4-11). A seguir, são apresentados os gráficos resultantes do $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura e os devidos valores da energia de ativação alcançados para os óxidos nos dois modelos selecionados.

6.2.3.1 Controle pela camada de cinzas

O modelo com premissa difusional com controle pela camada de "cinzas" apresentou ajuste de boa qualidade para os dois óxidos. Ao compararmos os dois, um ajuste de qualidade ligeiramente inferior para o CuO pode ser observado, com R^2 igual a 0,9024, enquanto que para o Ta₂O₅ obteve-se um valor para o coeficiente igual a 0,9348. No que diz respeito aos valores obtidos para as energias de ativação, nota-se similaridade na ordem de grandeza destes valores. Para o CuO, a energia aparente alcançada foi de $71,5592 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e para o Ta₂O₅ foi de $62,2606 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

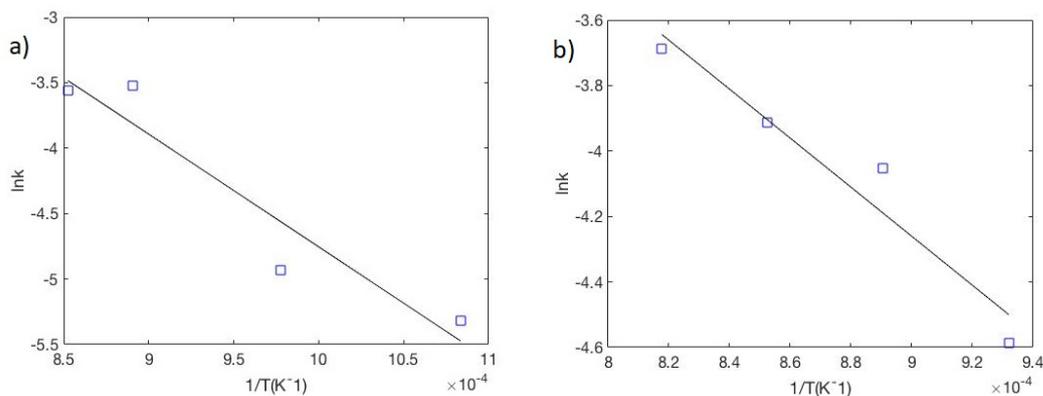


Figura 6.61: $\ln k \times 1/T$ do modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinzas" para a) cloração do CuO (923-1173 K) e b) para cloração do Ta₂O₅ (1073-1223 K).

Tabela 6.11: Dados cinéticos obtidos para o CuO e Ta₂O₅ para o modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de "cinzas".

Modelo	CuO		Ta ₂ O ₅	
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²
Difusão pela camada de "cinzas"	71,5592 ± 10	0,9024	62.2606 ± 10	0,9348

6.2.3.2

Controle químico

Com a linearização dos dados das constantes cinéticas para o modelo com premissa de controle químico, destaca-se os valores mais altos encontrados para as energias de ativação dos dois óxidos, com o óxido de cobre apresentando energia de ativação global igual a $118,0049 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e o pentóxido de tântalo $119,131 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sendo ambos bem próximos entre si.

Estes valores de energia de ativação obtidos são significativamente maiores do que os observados no modelo anterior, com controle difusional pela camada de cinzas. Isto sugere que os valores de energia de ativação determinados para ambos os tipos de modelos apresentam significado físico, uma vez que a quebra de ligações é energeticamente mais onerosa quando comparado à barreira de energia para o deslocamento (difusão) de átomos/moléculas.

Já em função do coeficiente de correlação, para o CuO repetiu-se um bom ajuste, com R² de 0,9561, diferentemente do obtido para o Ta₂O₅, com um baixo valor de R² igual a 0,7394. Para este caso com o Ta₂O₅, acredita-se na possibilidade de uma mudança de mecanismo, passando de controle químico para controle autocatalítico em temperaturas mais elevadas, como sugerido por Zocatelli [17]. Tal hipótese poderia ser testada mediante a condução de experimentos 1173 e 1223 K, o que explicaria o reduzido coeficiente de correlação obtido no caso do pentóxido de tântalo.

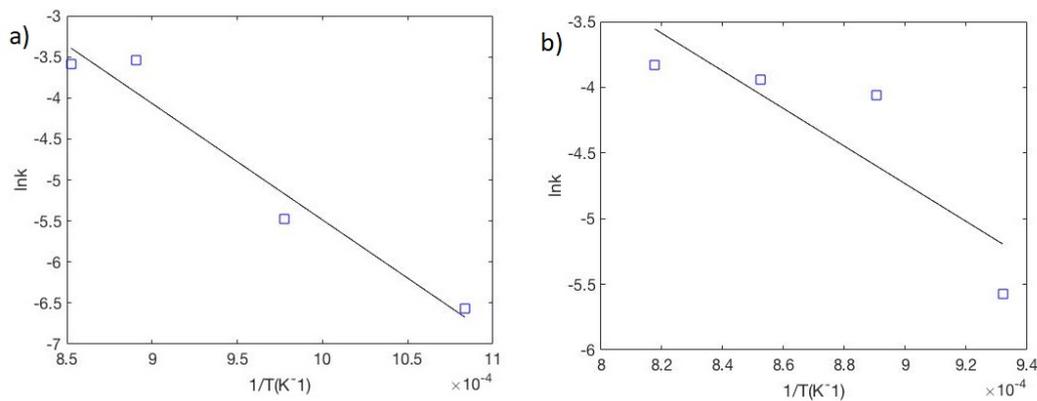


Figura 6.62: $\ln k \times 1/T$ do modelo do núcleo não reagido com controle pela reação química de superfície para a) cloração do CuO (923-1173 K) e b) para cloração do Ta₂O₅ (1073-1223 K).

Tabela 6.12: Dados cinéticos obtidos para o CuO e Ta₂O₅ para o modelo do núcleo não reagido com controle químico.

Modelo	CuO		Ta ₂ O ₅	
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²
Controle químico	118,0049 ± 10	0,9561	119,1310 ± 10	0,7394

Revisitando valores observados na revisão bibliográfica e analisando as Tabela (6-12) e (6-13), nota-se que em termos gerais, os valores obtidos no presente trabalho encontram-se dentro de uma faixa típica de ordem de grandeza de valores encontrados na literatura para sistemas reacionais similares.

Mink et. al ^[25], por exemplo, encontrou valores muito similares tendo como premissa um controle químico para o sistema reacional. Para a cloração do V₂O₅ com CCl₄ uma energia de ativação global de 77 ± 5 kJ.mol⁻¹ foi encontrada. Ainda no mesmo trabalho, avaliaram também com premissa química a cloração do TiO₂ com o mesmo agente cloretante, o CCl₄. Neste caso, uma energia de ativação com uma ordem de grandeza superior foi obtida, no valor de 118 ± 7 kJ.mol⁻¹.

Se faz interessante observar que o valor obtido para o primeiro óxido apresentado, V₂O₅, é muito similar e dentro da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos tanto para o CuO quanto para o Ta₂O₅ pelo modelo difusional com controle pela camada de cinzas, 71,5592 ± 10 kJ.mol⁻¹ e 62,2606 ± 10 kJ.mol⁻¹, respectivamente. O mesmo pode ser observado pelos valores obtidos para a cloração do TiO₂ ao se comparar com o outro

modelo apresentado no presente trabalho. Para o TiO_2 , o valor de $118 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ é muito próximo dos valores obtidos para o CuO , $118,0049 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e para o Ta_2O_5 , $119,131 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ainda dentro da busca na literatura, uma amplitude nos resultados obtidos pode ser notada, como ao observarmos o trabalho de Allain et al. [22]. O autor assume uma premissa de controle químico e obtém uma energia de ativação global da cloração do Nb_2O_5 com Cl_2 , sem a presença de carbono, igual a 208 kJ.mol^{-1} em temperaturas inferiores e 86 kJ.mol^{-1} para temperaturas mais elevadas.

Estas informações sugerem que os valores alcançados neste trabalho são, de forma geral, satisfatórios, estando dentro da mesma ordem de grandeza dos outros valores encontrados na literatura. Sendo assim, entende-se que os sistemas avaliados para o CuO e o Ta_2O_5 devem estar sujeitos tanto as interferências de reações químicas quanto a interferências difusionais. Sendo assim, através do número de Reynolds, pôde-se ter uma breve ideia das condições de escoamento do fluido gasoso nos processos avaliados, e pôde-se comprovar a presença de efeitos difusionais a partir de um escoamento laminar encontrado para as condições reacionais impostas.

6.2.4 Número de Reynolds

Substituindo-se os valores obtidos para os parâmetros na equação de Reynolds, como apresentado na metodologia experimental, obteve-se o seguinte resultado:

$$Re = \frac{\rho \nu D}{\mu} = \frac{0,3873 \cdot 0,0119 \cdot 0,025}{4,3384 \cdot 10^{-4}} = 0,26 \quad (6-7)$$

Com este valor de Reynolds obtido, considera-se que o fluido está submetido a um escoamento laminar nas condições impostas nos processos reacionais avaliados, condição esta mais propícia para a ocorrência de efeitos difusionais.

De fato, os comportamentos observados a partir dos modelos testados sugerem que, tanto para o CuO quanto para o Ta_2O_5 , um controle difusional pela camada de "cinzas" pode estar envolvido.

7

Conclusão

7.1

Aspectos termodinâmicos

- A cloração dos dois óxidos é termodinamicamente viável dentro das condições experimentais trabalhadas. O Ta_2O_5 demonstrou uma necessidade de pressões parciais de C_2Cl_4 superiores para que todo o óxido seja consumido ($RC=0,15$) em comparação ao CuO ($RC=0,025$). Sendo assim, é um processo termodinamicamente menos viável para o Ta_2O_5 quando comparado ao CuO nas mesmas condições de RC .
- Para os dois casos, apenas produtos voláteis são gerados no sistema. Para o CuO , os cloretos majoritários formados são o Cu_3Cl_3 e $CuCl_2$, sendo o $CuCl_2$ majoritário a partir do excesso de agente cloretante no sistema reacional. Já para os produtos da cloração do Ta_2O_5 tem-se cloretos e oxicloretos. No primeiro momento tem-se priorizada a formação de $TaOCl_3$, ao passo que atingindo-se o excesso de C_2Cl_4 no sistema, o cloreto $TaCl_5$ passa a ser priorizado.
- Para a cloração do CuO dentro das condições experimentais impostas os diagramas de especiação demonstraram não haver formação de carbono grafítico.
- A total cloração do Ta_2O_5 sem a presença de carbono grafítico, mesmo com valores inferiores de RC aplicados, em comparação com os demonstrados pelos diagramas de especiação, foi possível devido aos procedimentos experimentais terem sido realizados em um sistema aberto.
- Para o Ta_2O_5 , em todas as temperaturas, o sistema prioriza a formação de CO desde valores mínimos de RC , diferente do observado para o CuO , que sugere que a cloração via C_2Cl_4 para o cobre prioriza a formação de CO_2 .

7.2

Aspectos cinéticos

- Os dois modelos difusionais do núcleo não reagido apresentaram um bom ajuste e com resultados muito similares entre si. As funções objetivo se comportando na mesma ordem de grandeza, fluando entre 10^{-4} e 10^{-2} a medida que a temperatura é aumentada. Porém, notou-se um ajuste significativamente melhor para o modelo com controle na camada de cinzas para os dois óxidos.
- No que tange a avaliação da energia de ativação global do processo, convém atentar para a similaridade na ordem de grandeza dos valores obtidos para ambos os casos. Para o modelo com controle difusional pela camada de "cinzas" um ajuste ligeiramente melhor para o tântalo foi obtido, com uma energia de ativação de $62,2606 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e R^2 de 0,9348 enquanto que para o CuO o valor encontrado foi de $71,5592 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e R^2 de 0,9024.
- Já o modelo autocatalítico demonstrou um comportamento diferente de todos os outros modelos em relação ao aumento da temperatura. Este modelo mostrou melhor ajuste nas temperaturas superiores, não apresentando bons ajustes nas temperaturas inferiores. De forma geral, o modelo não descreveu bem a cloração dos óxidos propostos, com excessão para o Ta_2O_5 nas temperaturas mais elevadas.
- A partir dos dados obtidos para o Ta_2O_5 acredita-se que o aglomerado das partículas a serem cloradas no meio reacional possam, elas próprias, atuar como catalisadores no processo, justificando essa tendência autocatalítica apresentada pelo sistema.
- O modelo do núcleo não reagido com premissa de controle químico apresentou bom ajuste dos dados de constante cinética para o CuO, com R^2 igual a 0,9561 e energia de ativação igual a $118,0049 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Além disso, o modelo apresentou um ótimo ajuste em todas as temperaturas nas quais os experimentos de conversão foram realizados, com os valores da função objetivo alcançando um máximo na ordem de 10^{-3} e um mínimo, obtido na temperatura inferior, de 10^{-5} .
- Este mesmo modelo não apresentou um ajuste satisfatório para o Ta_2O_5 , com R^2 de apenas 0,7394. Para este caso, como comentado anteriormente, observa-se na possibilidade de uma mudança de mecanismo, passando de controle químico para controle autocatalítico em temperaturas mais elevadas, como sugerido por Zocatelli ^[17], fato

este que seria capaz de explicar o reduzido coeficiente de correlação obtido no caso do pentóxido de tântalo.

- O modelo de Avrami apresentou excelente coeficiente de determinação a partir do ajuste para o CuO, com R^2 igual a 0,9736, e foi mais um modelo a apresentar melhor qualidade para o cobre, já que o Ta₂O₅ alcançou um R^2 de 0,8922. Apesar destes valores de R^2 , o modelo não descreve com qualidade os dados em todas as faixas de temperatura avaliadas, apresentando melhor desempenho em temperaturas inferiores.
- O modelo de Avrami também mostrou um comportamento similar aos modelos difusionais, apresentando um melhor ajuste em temperaturas inferiores.
- O modelo químico apresentou valores da energia de ativação maiores para os dois óxidos quando comparado aos valores obtidos pelo modelo difusional.

7.3

Conclusões gerais

- De forma geral, para ambos os óxidos, os modelos que melhor se adequaram foram o modelo do núcleo não reagido com controle químico e o modelo do núcleo não reagido com controle difusional pela camada de cinzas.
- A partir dos dados cinéticos e do número de Reynolds obtido ($Re=0,26$), percebeu-se um sistema com escoamento laminar, sendo mais suscetível a efeitos difusionais. Sendo assim, sugere-se que os dois sistemas trabalhados estão sujeitos tanto a influências de reações químicas de superfície quanto a interferências difusionais do processo. Para os dois óxidos é possível a escolha de modelos químicos ou difusionais que descreva o processo com um ajuste de qualidade, visto um desempenho equivalente apresentado no presente trabalho, tanto por controle químico, quanto por controle difusional.
- Por fim, entende-se que na prática, quando se fala da modelagem cinética de reações na interface gás-sólido, não se pode descartar a ocorrência de efeitos difusionais, a menos que as condições experimentais sejam ajustadas para tal.

8

Trabalhos Futuros

Ao final da pesquisa, podem-se sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Ampliação do número de dados experimentais, cobrindo uma faixa de temperatura maior, visando alcançar valores de conversão mais precisos. Em especial para o caso do Ta_2O_5 , onde uma temperatura entre 1173 e 1223 deve ser aplicada, avaliando a possível função catalítica do tântalo no sistema reacional.
- Realizar os experimentos de cloração variando-se a vazão total de gás de entrada e mantendo o tempo fixo dos experimentos, avaliando assim a existência de efeitos difusionais atuando no sistema.
- Realizar os experimentos de cloração variando-se o valor da temperatura do banho onde se encontra o recipiente de C_2Cl_4 , com vazão e temperatura do forno constantes, variando assim a pressão parcial do agente cloretante e permitindo a obtenção do valor para ordem global do processo.
- Reavaliação dos dados cinéticos através de uma modelagem cinético-difusional, similar a proposta pioneira de Szekely ^[30]. Podendo-se assim obter parâmetros cinéticos (ordem de reação e energia de ativação) que sejam representativos dos processos reacionais presentes e cujo os valores sejam independentes das características físicas do reator empregado no estudo.

Referências Bibliográficas

[1]. Zhang L, Wang Z, Tong S, Lei P, Zou W. Rare earth extraction from bastnaesite concentrate by stepwise carbochlorination – chemical vapor transport –oxidation. *Metall Mater Trans B* 2004;35(2):2217–21.

[2]. Cecchi E, Guy M, Bergeron M. A feasibility study of carbochlorination of chrysotile tailings. *Int J Miner Process* 2009;93(3,4):278–83.

[3]. Brocchi EA, Moura FJ. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags. *Miner Eng* 2008;21(2):150–6.

[4]. Fathi H. *Handbook of extractive metallurgy*. New York: Wiley; 1997.

[5]. Brocchi EA, Moura FJ, Navarro RCS. A chemical thermodynamics review applied to V_2O_5 chlorination. *Thermochimica Acta* 2013;559:1–16.

[6]. Bertóti I, Pap I.S, Tóth A, Székely T. Kinetics of γ -alumina Chlorination by Carbon Tetrachloride. *Thermochimica Acta*, 41. p. 27- 32. Hungary. 1980.

[7]. Bertóti I, Pap IS, Tóth A, Székely T. Kinetics of γ -alumina Chlorination by Tetrachloroethylene. *Thermochimica Acta*, 44. p. 333- 336. Hungary. 1981.

[8]. Barbosa LI, González JA, Ruiz MC Extraction of Lithium from β spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochimica Acta* 605. p. 63-67. 2015.

[9]. Santos FS, Brocchi EA. Caracterização e Processamento Químico por Meio de Reagentes Cloretantes de um Resíduo Industrial. Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: 2008.

[10]. Túnez FM, Orosco P, González JA, Ruiz M. Kinetic study on the chlorination of indium oxide. *Thermochimica Acta* 2011;524:151–6.

[11]. Yang F, Hlavacek V. Carbochlorination kinetics of titanium dioxide with carbon and carbon monoxide as reductant. *Metall Trans B* 1998;29(6):1297–307.

[12]. Kanari N, Mishra D, Filippov L, Diot F, Mochón J, Allain E. Kinetics of hematite chlorination with Cl_2 and $Cl_2 + O_2$: Part I. Chlorination with Cl_2 . *Thermochimica Acta* 2010;497:52–9.

[13]. Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*. Ed. Wiley. 1962

[14]. Pomiro FJ, Fouga GG, Bohé A. Kinetic study of europium oxide chlorination. *Metall Trans B* 2013;44:1509–19.

[15]. Bosco MV, Fouga G, Bohé A. Kinetic study of neodymium oxide chlorination with gaseous chlorine. *Thermochimica Acta* 2012;540:98–106.

[16]. Navarro RCS, Vasconcellos ET, Brocchi EA. Study on the thermodynamic viability of NiO and CuO chlorination with C_2Cl_4 at high temperatures. *Thermochimica Acta* 2017;647:22–9.

[17]. Zocatelli TF, Navarro RCS. Cloração do pentóxido de tântalo com tetracloroetileno. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica – PUC. Rio de Janeiro - RJ. 2016.

[18]. Navarro RCS, Vasconcellos ET. Kinetic modeling of CuO chlorination with C_2Cl_4 . *Journal of Materials Research and Technology* 2019; 8(4):3589–3595.

[19]. Pomiro FJ, Fouga GG, Bohé A. Kinetic study of europium oxide chlorination. *Metall Trans B* 2013;44:1509–19.

[20]. GG Fouga, RM Taddeo, MV Bosco, AE Bohé. Kinetic study of Hubnerite ($MnWO_4$) chlorination. *Thermochimica Acta* 2012; 536:30-40.

[21]. Túnez FM, Orosco P, González JA, Ruiz MC. Kinetic study on the chlorination of indium oxide. *Thermochimica Acta* 2011; 524:151-156.

[22]. Allain E, Djona M, Gaballah I. Kinetics of Chlorination and Carbochlorination of Pure Tantalum and Niobium Pentoxides. p.1 – 11. Vol. 28B. 233. 1997.

[23]. Jena PPK, Brocchi EA, Villela TF. Kinetics of low-temperature chlorination of ZrO_2 by gaseous carbon tetrachloride. *Metall Trans B* 1995;26:236–40.

[24]. Jena PPK, Brocchi EA, González J. Kinetics of low-temperature chlorination of vanadium pentoxide by carbon tetrachloride vapor. *Metall Trans B* 2005;36: 195–199.

[25]. Mink G, Bertóti I, Székely T, Pap IS, Battistoni C. Thermogravimetric, mass spectrometric and XPS investigation of the chlorination reactions of V_2O_5 and TiO_2 . *Thermochim Acta* 1985;85:83–6.

[26]. Pap IS, Bertóti I, Mink GY. TG study on the reaction of $\gamma-Al_2O_3$ by CCl_4 . Part I. Kinetic model for the chlorination process. *Thermochim Acta* 1984;79:64–81.

[27]. Reis ML, Brocchi EA. Cinética da Cloração de Óxido de Zircônio. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica – PUC. Rio de Janeiro - RJ. 1991.

[28]. Khawam A, Flanagan DR. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 17315-17328.

[29]. Byron Bird R, Warren E. Stewart, Edwin N. Lighfoot. Transport Phenomena. Ed. Wiley. 1960.

[30]. Szekely J, Evans JW. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary—II. Department of Chemical Engineering and Center for Process Metallurgy, State University of New York at Buffalo, Buffalo, N. Y. 14214, U.S.A. 1971.

[31]. Yang, V. e Hlavacek, V. Kinetic study of chlorination of niobium (V) oxide with chlorine and carbon monoxide. Powder Technology, p. 177- 183, 1999.

10

Apêndice 1

A seguir são apresentadas as rotinas utilizadas no Matlab, sendo três rotinas para cada modelo e mais a rotina utilizada para cálculo das energias de ativação.

10.1

Modelo do núcleo não reagido com controle pela camada limite

– Primeira rotina

```
x0=[0.1,1]
[xf,fobjf]=fminsearch(@otimizasc6,x0)
[xexplin,texp,tcalc,xcalclin]=calcmmodels6(xf);

load dadosTa950.txt

conv1=dadosTa950(:,2);
conv2=dadosTa950(:,3);
conv3=dadosTa950(:,4);

convm=(conv1+conv2+conv3)/3

figure(1)
plot(texp,conv1,'bs',texp,conv2,'gs',texp,conv3,'ks',texp,xexplin,'rs',tcalc,xcalclin,
legend('Exp1','Exp2','Exp3','Média','SC model')
xlabel('time(min)')
ylabel('g(x)')
```

– Segunda rotina

```
function [xexplin,texp,tcalc,xcalclin,rq] = calcmodels6(x)
load dadosconvTa9502.txt
texp=dadosconvTa9502(:,1);
xexp=dadosconvTa9502(:,2);

nexp=length(texp);
ncalc=100;
tcalc=zeros(ncalc,1);
xcalclin=zeros(ncalc,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
tmin=0;
tmax=texp(nexp);
dt=(tmax-tmin)/ncalc;
tc=tmin-dt;
lcalc=ncalc+1;

for j=1:lcalc
tc=tc+dt;
tcalc(j)=tc;
end

for k=1:nexp
xexplin(k)=xexp(k);
end

for i=1:lcalc
xcalclin(i)=tcalc(i)*x(1,1)+x(1,2);
end

end
```

– Terceira rotina

```

function [fobj]=otimizasc6(par)
load dadosconvTa9502.txt
texp=dadosconvTa9502(:,1);
xexp=dadosconvTa9502(:,2);

nexp=length(texp);
xcalclin=zeros(nexp,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
k=par(1,1);
l=par(1,2);

for i=1:nexp
xexplin(i)=xexp(i);
end

fobj=0;

for i=1:nexp
xcalclin(i)=k*texp(i)+l;
fobj = fobj + (xexplin(i)-xcalclin(i))^2;
end
end

```

10.2

Modelo do núcleo não reagido com controle pela camada de "cinzas"

– Primeira rotina

```

x0=[0.09,2,1.2,0.01]
[xf,fobj]=fminsearch(@otimizasc4,x0)
[xcalc,xcalclin,xexp,xexplin,tcalc]=calcmodeisc4(xf);

load dadosTa950.txt

conv1=dadosTa950(:,2);
conv2=dadosTa950(:,3);
conv3=dadosTa950(:,4);

convm=(conv2+conv3)/2

figure(1)
plot(texp,conv1,'bs',texp,conv2,'gs',texp,conv3,'ks',texp,xexp,'rs',tcalc,xcalc,'k')
legend('Exp1','Exp2','Exp3','Média','SC model')
%plot(texp,xexp,'rs',tcalc,xcalc,'k')
%legend('Exp. Data','SC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Conversão Ta205 (%)')

figure(2)
plot(texp,xexplin,'rs',tcalc,xcalclin,'k')
legend('Exp. Data','SC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('1-3.(1-x)^(2/f1)+2.(1-x)^(3/f2)')

```

– Segunda rotina

```

function [xcalc,xcalclin,xexp,xexplin,texp,tcalc,rq] = calcmodels4(x)
load dadosconvTa9502.txt
texp=dadosconvTa9502(:,1);
xexp=dadosconvTa9502(:,2);

nexp=length(texp);
%xcalclin=zeros(nexp,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
nexp=length(texp);
ncalc=100;
tcalc=zeros(ncalc,1);
xcalclin=zeros(ncalc,1);
xexplin=zeros(nexp,1);

tmin=0;
tmax=texp(nexp);
dt=(tmax-tmin)/ncalc;
tc=tmin-dt;
lcalc=ncalc+1;

for j=1:lcalc
tc=tc+dt;
tcalc(j)=tc;
end

for k=1:nexp
xexplin(k)=1-3*(1-xexp(k))^(2/x(1,2))+2*(1-xexp(k))^(3/x(1,3));
end

for k=1:lcalc
%xcalclin(k)=tcalc(k)*x(1,1)+x(1,4);
xcalclin(k)=tcalc(k)*x(1,1);
end
par=x;
[xcalc]=resolvex(par,tcalc,ncalc);

end

function [xcalc]=resolvex(par,tcalc,ncalc)
xcalc=zeros(ncalc,1);
chute=0;
lcalc=ncalc+1;
for i=1:lcalc
parn=[par,tcalc(i)];
[xcalc(i),itnr]=newtonrapson(parn,chute);
chute=xcalc(i);
end
end

function [xf,itnr] = newtonrapson(par,x0)
itnr=0;
tol=1e-2;
[f,ff]=fxcalc2(x0,par);
xf=x0-f/ff;
dx=abs(xf-x0);
while dx>tol
x0=xf;
[f,ff]=fxcalc2(x0,par);
xf=x0-f/ff;
dx=abs(xf-x0);
itnr=itnr+1;
end
end

```

– Terceira rotina

```
function [fobj]=otimizasc4(par)
load dadosconvTa9502.txt
texp=dadosconvTa9502(:,1);
xexp=dadosconvTa9502(:,2);

nexp=length(texp);
xcalclin=zeros(nexp,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
k=par(1,1);
f1=par(1,2);
f2=par(1,3);
%l=par(1,4);

if f1>3
    f1=3;
else
end
if f1<1
    f1=1;
else
end

if f2>3
    f2=3;
else
end
if f2<1
    f2=1;
else
end

for i=1:nexp
xexplin(i)=1-3*(1-xexp(i))^(2/f1)+2*(1-xexp(i))^(3/f2);
end

fobj=0;

for i=1:nexp
%xcalclin(i)=k*texp(i)+l;
xcalclin(i)=k*texp(i);
fobj = fobj + (xexplin(i)-xcalclin(i))^2;
end
```

10.3

Modelo do núcleo não reagido com controle químico

– Primeira rotina

```

x0=[0.1,1]
[xf,fobjf]=fminsearch(@otimizasc,x0)
[xcalc,xcalcclin,xexp,xexplin,texp,tcalc]=calcmodelsc(xf);

load dadosTa950.txt

conv1=dadosTa950(:,2);
conv2=dadosTa950(:,3);
conv3=dadosTa950(:,4);

convm=(conv1+conv2)/2

figure(1)
plot(texp,conv1,'bs',texp,conv2,'gs',texp,conv3,'ks',texp,xexp,'rs',tcalc,xcalc,'k')
legend('Exp1','Exp2','Exp3','Média','SC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Conversão Ta205 (%)')

figure(2)
plot(texp,xexplin,'rs',tcalc,xcalcclin,'k')
legend('Exp.Data','SC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('g(x)')

```

– Segunda rotina

```

function [xcalc,xcalcclin,xexp,xexplin,t,tcalc] = calcmodelsc()
load dadosconvTa9502.txt;
t=dadosconvTa9502(:,1);
xexp=dadosconvTa9502(:,2);
nexp=length(t);
ncalc=50;
xcalc=zeros(ncalc,1);
tcalc=zeros(ncalc,1);
xcalcclin=zeros(ncalc,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
tmin=0;
tmax=t(nexp);
dt=(tmax-tmin)/ncalc;
tc=-dt;
lcalc=ncalc+1;
for j=1:lcalc
tc=tc+dt;
tcalc(j)=tc;
end
for k=1:nexp
xexplin(k)=1-(1-xexp(k))^(1/x(1,2));
end
for i=1:lcalc
xcalc(i)=1-(1-x(1,1)*tcalc(i))^x(1,2);
xcalcclin(i)=1-(1-xcalc(i))^(1/x(1,2));
end
end

```

– Terceira rotina

```

function [fobj]=otimizasc(par)
load dadosconvTa9502.txt;
texp=dadosconvTa9502(:,1);
xexp=dadosconvTa9502(:,2);
nexp=length(texp);
xcalclin=zeros(nexp,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
f=par(1,2);
if f>3
    f=3;
else
end
k=par(1,1);
for i=1:nexp
xexplin(i)=1-(1-xexp(i))^(1/f) ;
end
fobj=0;
for i=1:nexp
xcalclin(i)=k*texp(i);
fobj = fobj + (xexplin(i)-xcalclin(i))^2;
end
end

```

10.4 Modelo de Avrami

– Primeira rotina

```

x0=[0.1,1.0]
[xf,fobjf]=fminsearch(@otimizasc5,x0)
[xcalc,xcalclin,xexp,xexplin,texp,tcalc]=calcmodels5(xf);

load dadosTa950C.txt

conv1=dadosTa950C(:,2);
conv2=dadosTa950C(:,3);
conv3=dadosTa950C(:,4);

convm=(conv1+conv2+conv3)/3

figure(1)
plot(texp,conv1,'bs',texp,conv2,'gs',texp,conv3,'ks',texp,xexp,'rs',tcalc,xcalc,'k')
legend('Exp1','Exp2','Exp3','Média','SC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Conversão Ta205 (%)')

figure(2)
plot(log(texp),xexplin,'rs',log(tcalc),xcalclin,'k')
legend('Exp. Data','Avrami model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('g(x)')

```

– Segunda rotina

```
function [xcalc,xcalclin,xexp,xexplin,t,tcalc] = calcmoelsc5(x)
load dadosconvTa950C2.txt;
t=dadosconvTa950C2(:,1);
xexp=dadosconvTa950C2(:,2);

nexp=length(t);
ncalc=50;

xcalc=zeros(ncalc,1);
tcalc=zeros(ncalc,1);
xcalclin=zeros(ncalc,1);
xexplin=zeros(nexp,1);

tmin=0.00001;
tmax=t(nexp);
dt=(tmax-tmin)/ncalc;
tc=-dt;
lcalc=ncalc+1;

for j=1:lcalc
tc=tc+dt;
tcalc(j)=tc;
end
for k=1:nexp
xexplin(k)=log(-log(1-xexp(k)));
end
for i=1:lcalc
xcalc(i)=1-exp(-x(1,1)*(tcalc(i)^x(1,2)));
xcalclin(i)=log(x(1,1))+x(1,2)*log(tcalc(i));
end
end
```

– Terceira rotina

```

function [fobj]=otimizasc5(par)
load dadosconvTa950C2.txt;
texp=dadosconvTa950C2(:,1);
xexp=dadosconvTa950C2(:,2);
nexp=length(texp);
xcalclin=zeros(nexp,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
f=par(1,2);
k=par(1,1);

for j=1:nexp
    xcalclin(j)=log(k)+f*log(texp(j));
    xexplin(j)=log(-log(1-xexp(j)));
end

fobj=0;

for i=1:nexp
    fobj = fobj + (xexplin(i)-xcalclin(i))^2;
end
end

```

10.5 Modelo autocatalítico

– Primeira rotina

```

[pf]=otimizacat2
[xcalc,xcalclin,xexp,xexplin,t,tcalc,rq]=calcmodeIcat(pf)

%load dados650C.txt

%conv1=dados750C(:,2);
%conv2=dados750C(:,3);
%conv3=dados750C(:,4);

%convm=(conv3+conv2)/2

figure(1)
%plot(t,conv1,'bs',t,conv2,'gs',t,conv3,'ks',t,xexp,'rs',tcalc,xcalc,'k')
plot(t,xexp,'rs',tcalc,xcalc,'k')
%legend('Exp1','Exp2','Exp3','Média','AC model')|
legend('Média','AC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Ta205 conversion (%)')

figure(2)
plot(t,xexplin,'bs',tcalc,xcalclin,'k')
legend('Exp. Data','AC model')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Ln(x/(1-x))')

```

– Segunda rotina

```

function [xcalc,xcalclin,xexp,xexplin,t,tcalc,rq] = calcmodecat(x)
load dadosconv650C.txt;
t=dadosconv650C(:,1);
xexp=dadosconv650C(:,2);
nexp=length(t);
ncalc=50;
xcalc=zeros(ncalc,1);
tcalc=zeros(ncalc,1);
xcalclin=zeros(ncalc,1);
xexplin=zeros(nexp,1);
tmin=t(1);
tmax=t(nexp);
dt=(tmax-tmin)/ncalc;
tc=tmin-dt;
lcalc=ncalc+1;
for j=1:lcalc
tc=tc+dt;
tcalc(j)=tc;
end
for k=1:nexp
xexplin(k)=log(xexp(k)/(1-xexp(k)));
end
for i=1:lcalc
xcalc(i)=exp(x(1,1)*tcalc(i)+x(1,2))/(1+exp(x(1,1)*tcalc(i)+x(1,2)));
xcalclin(i)=log(xcalc(i)/(1-xcalc(i)));
end

[rq]=calcularq(x,nexp,t,xexp);

end

function [rq]=calcularq(xf,nt,t,xexp)
xm=0;
xcalc=zeros(nt,1);

for k=1:nt
xm = xm+xexp(k);
end

xm=xm/nt;
st=0;

for k=1:nt
st=st+(xexp(k)-xm)^2;
end

sres=0;

for k=1:nt
xcalc(k)=exp(xf(1,1)*t(k)+xf(1,2))/(1+exp(xf(1,1)*t(k)+xf(1,2)));
sres=sres+(xcalc(k)-xexp(k))^2;
end
rq=1-(sres/st);
disp(rq)
end

```

– Terceira rotina

```
function [parpol]=otimizacat2
load dadosconv650C.txt;
t=dadosconv650C(:,1);
xexp=dadosconv650C(:,2);
nexp=length(t);
xexplin=zeros(nexp,1);
for i=1:nexp
xexplin(i)=log(xexp(i)/(1-xexp(i)));
end
parpol=polyfit(t,xexplin,1);
end
```

10.6

Energia de ativação

```

load EaTasc62.txt

vlnk=log(EaTasc62(:,2));

vt=1./EaTasc62(:,1);

nt=length(vt);

vtc=linspace(vt(nt),vt(1),100);

xf=polyfit(vt,vlnk,1);

vlnkc=zeros(100,1);

vlnkc=xf(1).*vtc+xf(2)

plot(vt,vlnk,'bs',vtc,vlnkc,'k')
xlabel('1/T(K^-1)')
ylabel('lnk')

[rq]=calcularq(xf,nt,vt,vlnk)

r=8.31451;

ea=-1E-3*r*xf(1)

function [rq]=calcularq(xf,nt,vt,vlnk)
ym=0;
ycalc=zeros(nt,1);

for k=1:nt
    ym = ym+vlnk(k);
end

ym=ym/nt;
st=0;

for k=1:nt
    st=st+(vlnk(k)-ym)^2;
end

sres=0;

for k=1:nt
    ycalc(k)=xf(1)*vt(k)+xf(2);
    sres=sres+(ycalc(k)-vlnk(k))^2;
end
rq=1-(sres/st);
disp(rq)
end

```