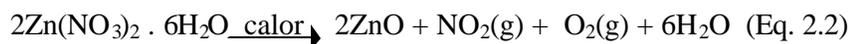
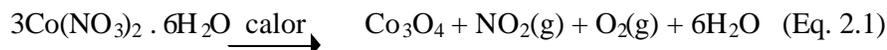


2 Considerações teóricas

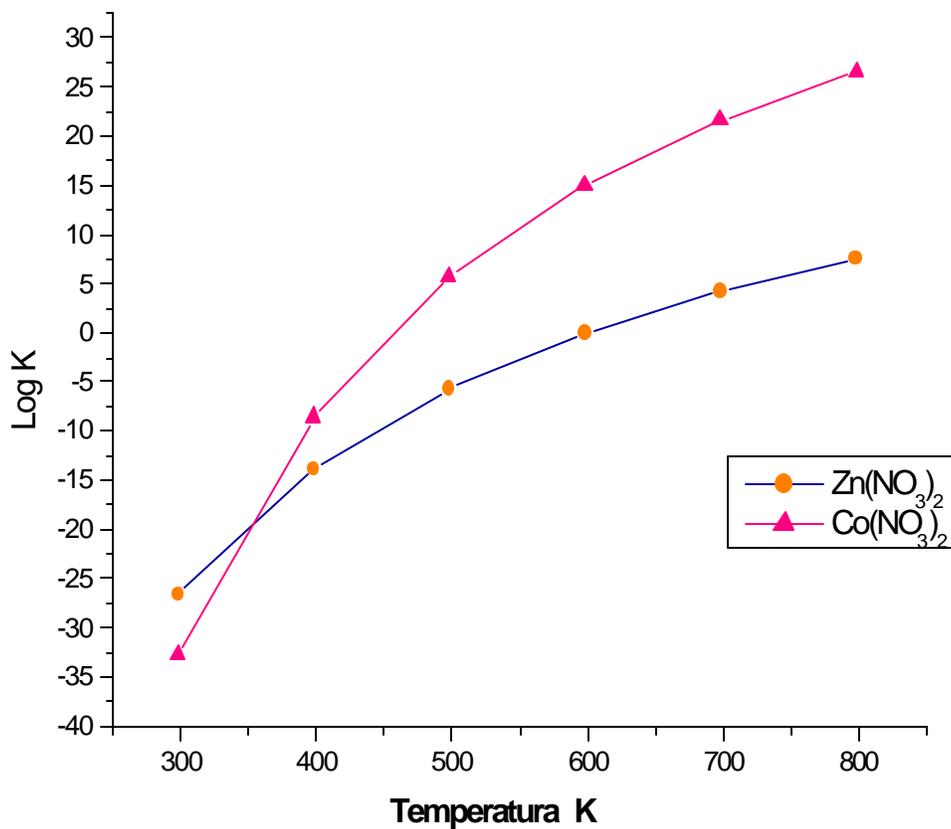
2.1. Aspectos termodinâmicos

O escopo deste tópico é apresentar os fundamentos termodinâmicos das principais reações envolvidas no processo. Inicialmente pode-se observar nas Tabelas 2.1 e 2.2 (inclusas no Anexo III) alguns dados relativos as reações abaixo:



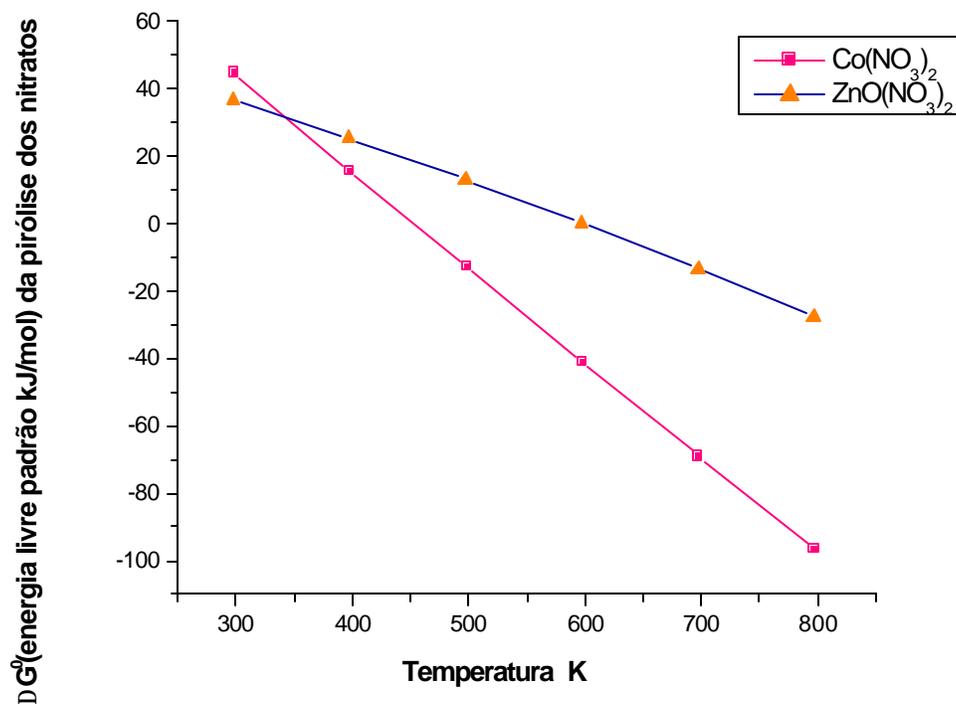
Verifica-se que os valores de K (constante de equilíbrio), contidos nas tabelas acima mencionadas e ilustradas na Figura 2.1, são superiores a 10^{-3} , a partir de aproximadamente 450K e 650K respectivamente, conforme representado pelas equações 2.1 e 2.2. Deve-se comentar que este valor foi citado em função dos experimentos serem realizados em sistema aberto e que, nestas condições, os gases produzidos pela pirólise dos nitratos difundem-se pela atmosfera, deslocando, continuamente, o equilíbrio das reações em estudo em favor dos produtos. Desta forma, pode-se esperar que as dissociações ocorram mesmo para temperaturas ligeiramente inferiores aquelas onde $K = 1$ ($\Delta G^0 = 0$).

Figura 2.1 log K(constante de equilíbrio) versus temperatura (K).



Neste sentido e ainda com relação a viabilidade termodinâmica das pirólises, a Figura 2.2 ilustra a variação da energia livre com a temperatura onde pode-se confirmar a faixa de temperatura onde elas são favorecidas.

Figura 2.2 ΔG^0 (variação de energia livre padrão da pirólise dos nitratos) versus temperatura (K).

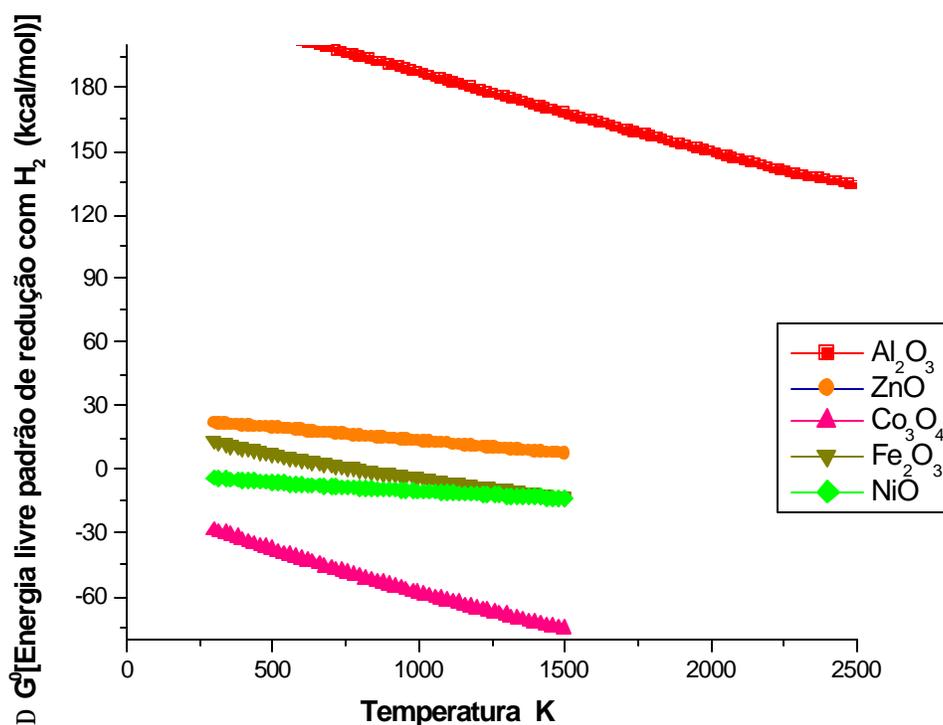


A etapa subsequente (a redução) ocorrerá na medida em que a afinidade entre o oxigênio e os metais com os quais ele está ligado seja superada por aquela com o redutor. As reações de redução estão representadas pelas equações abaixo:



Para que se possa apreciar a viabilidade da ocorrência de tais reações, as variações da energia livre padrão das respectivas reações estão representadas na Figura 2.3.

Figura 2.3 ΔG^0 (variação da energia livre padrão de redução dos óxidos) versus temperatura (K)



Pode-se constatar que na faixa de temperatura dos experimentos, ou seja, entre 590K e 790K é possível obter o cobalto metálico, sem que o ZnO seja reduzido. A estabilidade do ZnO é tal que a redução por H₂ do Co₃O₄ é preferencial e termodinamicamente favorecida.

Uma outra maneira de se observar a viabilidade termodinâmica das reações de redução é através de um diagrama do tipo predominância, onde se tem nas coordenadas a temperatura e, nas abscissas o % H₂ em uma mistura H₂/H₂O. As Figuras 2.4 e 2.5 ilustram estes diagramas, onde pode-se perceber que pressões parciais mínimas de H₂ são suficientes para reduzir o Co₃O₄. No entanto pressões parciais inferiores a 100% só são viáveis para a redução do ZnO a partir de 1200 K.

Figura 2.4 Variação da pressão parcial de H₂ versus temperatura (K).

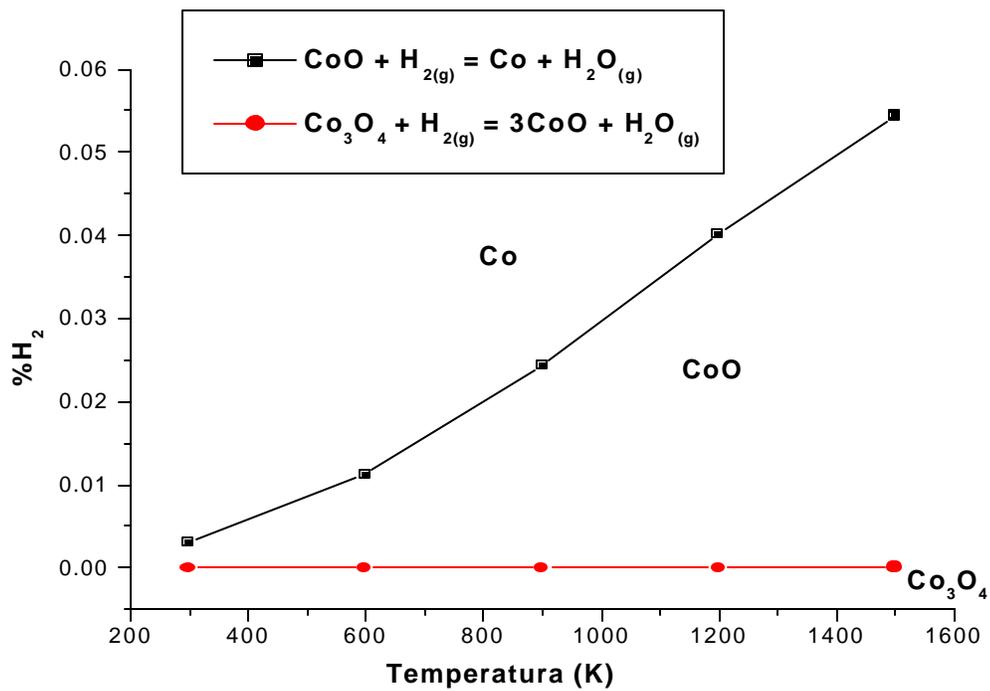
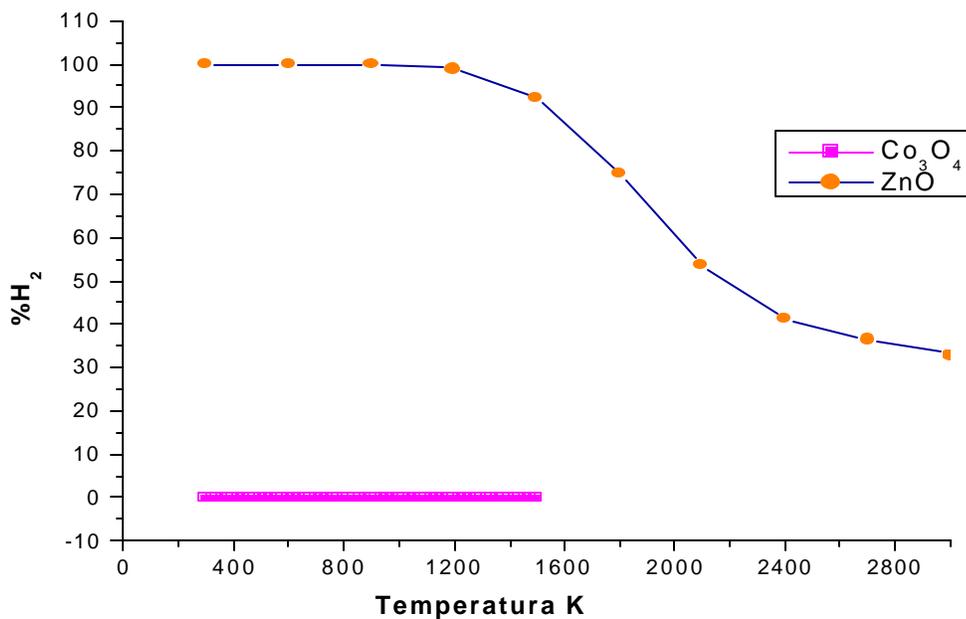


Figura 2.5 Pressão parcial de H₂ versus temperatura (K).

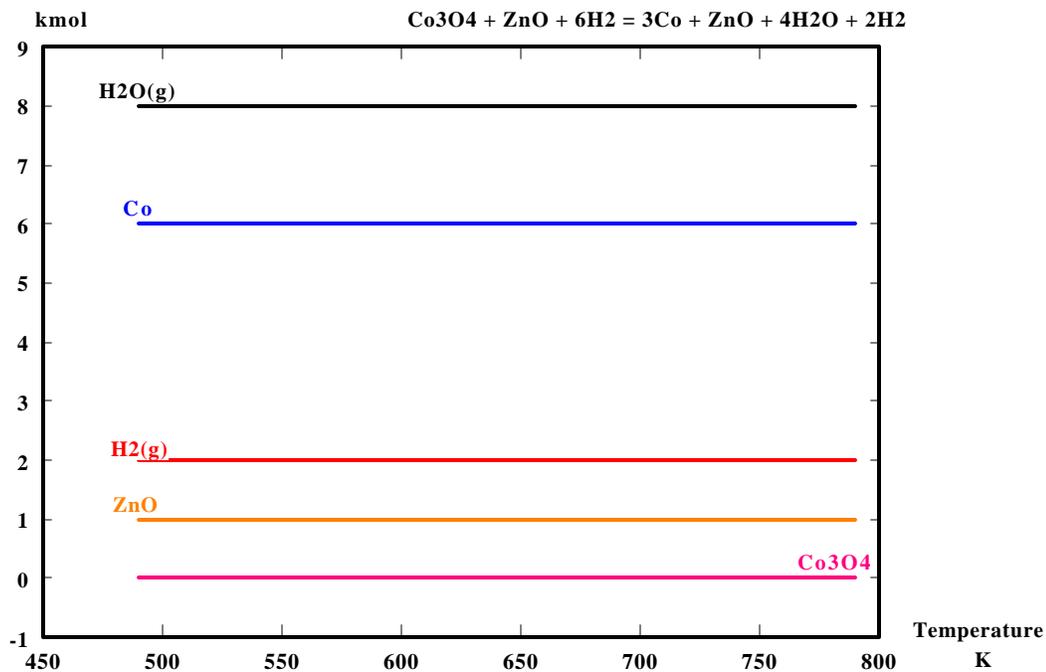


Tais fatos permitem prever que a reação global seja representada da seguinte forma:



Considerando-se que o objetivo principal deste trabalho é a obtenção do composto Co-ZnO, o sistema constituído pelos óxidos de cobalto e de zinco na presença do gás redutor, ilustrado através da Figura 2.6, mostra a composição de equilíbrio teórica das reações de redução em função da temperatura.

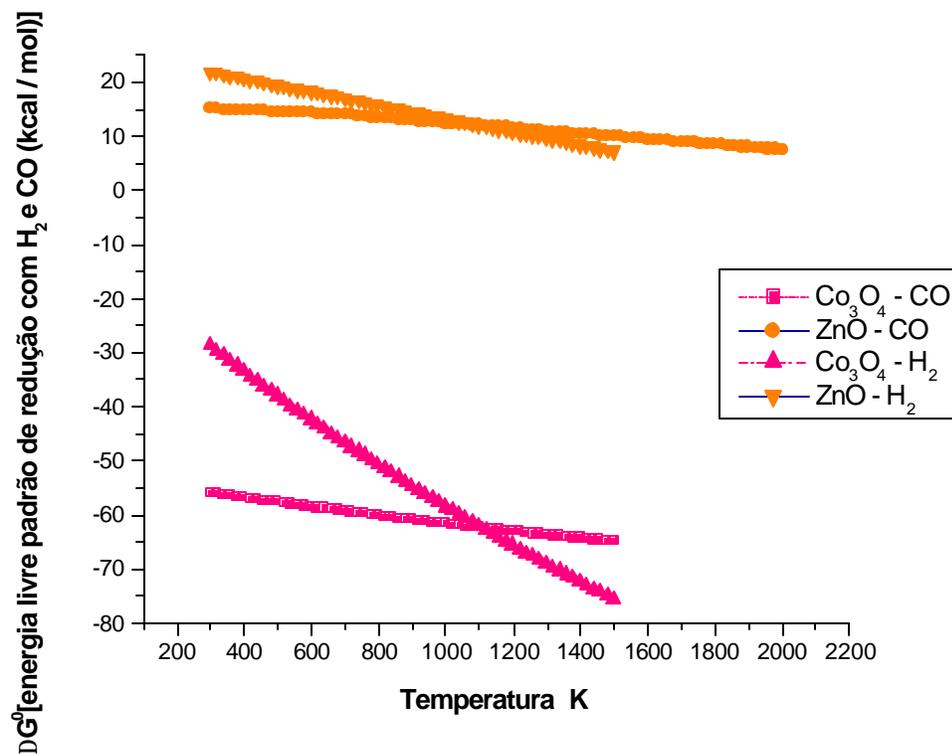
Figura 2.6. Composição das espécies no equilíbrio.



É possível inferir que, teoricamente, as espécies constituintes do composto deverão ser encontradas após a redução.

Ainda em relação a redução, existem outras possibilidades em termos de agente redutor, dessa forma, torna-se interessante uma comparação entre o poder de redução dos redutores disponíveis, no presente caso, H₂ e CO. Pode-se realizar tal comparação através da variação das energias livres padrão das reações de redução dos óxidos utilizados neste trabalho sob o efeito dos redutores em questão, conforme ilustrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 Variação das energias livres padrão dos redutores versus temperatura (K).



Analisando-se a Figura 2.7, percebe-se claramente a maior eficiência do hidrogênio em ambas as reações. Logicamente não estão sendo levados em conta os custos dos redutores, já que estes estão sendo comparados tão somente em termos de suas tendências termodinâmicas.

2.2. Aspectos cinéticos

O estudo das transformações químicas, tais como aquelas envolvidas nos processos de extração e síntese, requer uma abordagem teórica, voltada para uma avaliação da sua viabilidade termodinâmica e uma apreciação experimental acerca das velocidades envolvidas nestas transformações. Por sua vez, o estudo cinético deve levar em consideração não apenas os aspectos químicos da reação mas,

também, as condicionantes físicas do sistema reacional em questão que, particularmente, assume um papel importante nas reações em sistemas heterogêneos tais como aqueles que envolvem reações do tipo gás-sólido. Nestes casos, a influência dos aspectos químicos e difusionais (transferência de massa) sobre as taxas de conversão devem ser identificados, sempre que se deseja um conhecimento mais apurado do sistema reacional como um todo.

As observações pertinentes a este respeito são, normalmente, conduzidas a partir de ensaios, onde os efeitos de determinadas variáveis operacionais são obtidos experimentalmente. Por exemplo, a existência e o efeito de uma camada estagnada de fluido sobre o reagente sólido é, normalmente, conduzida através da apreciação da variável fluxo do gás. Em tais condições é dito que o efeito da “camada limite” está minimizado, ao não se obter maiores taxas de conversão com o aumento do fluxo de gás reagente. Uma das variáveis mais importantes dentro deste contexto é a temperatura. Isto porque, processos controlados quimicamente (ou seja, quando a etapa química é a mais lenta) apresentam significativa dependência da temperatura ao passo que os processos controlados por aspectos físicos (ou seja, quando a transferência de massa é o fator limitante das conversões obtidas) não são tão sensíveis ao aumento da temperatura. Estas considerações são investigadas, quantitativamente, a partir do cálculo da energia de ativação aparente do sistema reacional, tendo como base a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp^{(-E_a/RT)}$$

onde k é a constante de taxa, A é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin.

Outra variável bastante estudada em sistemas reacionais gás-sólido diz respeito a pressão parcial do gás reagente. Normalmente espera-se um acréscimo nos níveis de conversão em decorrência da utilização de um gás reagente mais concentrado. Tal estudo pode ser conduzido, inicialmente, através da expressão:

$$r = K [GR]^\alpha$$

$$\ln r = \alpha \cdot \ln[GR] + \ln K$$

onde r é a taxa de reação, α é a ordem de reação, GR a concentração do gás redutor e K é uma constante.

A obtenção do valor de α , a partir de um gráfico $\ln r$ versus $\ln[GR]$, permite que uma avaliação preliminar sobre a ordem da reação em relação ao gás reagente, seja levada a efeito. Tal informação poderá contribuir na eventual proposição de um mecanismo para a etapa associada com a reação química e indica, pragmaticamente, o efeito da concentração do gás reagente sobre a conversão.

Em outros trabalhos⁶ o modelo topoquímico foi utilizado, este modelo prevê que a reação ocorre na interface do óxido e tem o seguinte equacionamento:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$$

onde α é a conversão, t é o tempo e k é a constante de velocidade. A integração desta equação produz:

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

Portanto, o estudo cinético, conduzido experimentalmente, torna-se de fundamental importância quando se deseja uma apreciação sobre um determinado sistema reacional. Tal iniciativa assume ainda um papel de maior destaque sempre que tal sistema esteja sendo conduzido sob condições particulares ou de forma pioneira, visto que nestes casos, são escassas as informações sobre as taxas de conversões e suas condicionantes.

Em suma, pode-se dizer que as apreciações termodinâmicas e as investigações cinéticas são complementares dentro do contexto do desenvolvimento de um projeto, onde a ênfase é dedicada à síntese de um material a partir da ocorrência de determinadas reações químicas.

⁶ Citados na página 38.