



Francisco Ascendino Ribeiro Filho

**Carbocloração do pentóxido de vanádio e
aspectos do seu comportamento químico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi
Co-orientador: Prof. Francisco José Moura

Rio de Janeiro, setembro de 2005



Francisco Ascendino Ribeiro Filho

**Carbocloração do pentóxido de vanádio e
aspectos do seu comportamento químico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Co-Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Luiz Gonzaga Sobral

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

Prof. Danton Heleno Gameiro

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de setembro de 2005

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

Francisco Ascendino Ribeiro Filho

Graduou-se em Engenharia Química na Escola de Química da UFRJ (1971) e licenciou-se em Química na PUC-Rio (2001). Fez cursos de pós-graduação *lato sensu* em Engenharia de Processamento Petroquímico, na Petrobrás (1973), e em Engenharia Econômica, na Escola de Engenharia da UFRJ (1976). De 1973 a 1995, trabalhou na PETROQUISA, na qual ocupou os cargos de engenheiro e Assistente de Diretoria, e na NORQUISA, onde foi Gerente de Estudos e Projetos. Participou de diversos grupos de estudo, comissões, congressos e outros eventos e ministrou vários cursos nas áreas química e petroquímica.

Ficha Catalográfica

Ribeiro Filho, Francisco Ascendino

Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico/ Francisco Ascendino Ribeiro Filho; orientadores: Eduardo de Albuquerque Brocchi; Francisco José Moura. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

116 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciências dos materiais e metalurgia – Teses. 2 Cloração. 3. Carbocloração. 4. Ustulação. 5. Pentóxido de vanádio. 6. Vanádio. 7. Cinética. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Moura, Francisco José. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

À querida Madrinha Aparecida e à
minha família, especialmente a Daisy,
Elisabete, Felipe e João Bosco.

AGRADECIMENTOS

- A meus orientadores e amigos, professores Eduardo de Albuquerque Brocchi e Francisco José Moura, pela confiança, incentivo e integral apoio.
- À PUC-Rio, por me tornar possível realizar este curso, facultando-me participar de ambiente cultural tão estimulante como é a Universidade.
- Aos prezados colegas Eduardo Moreira Lemos e Felipe Sombra dos Santos, pela inestimável ajuda na operação da unidade experimental. E ao amigo Carlos Augusto Ribeiro Queiroz, engenheiro de pesquisas do DCMM, pelas muitas vezes em que me assistiu na solução de problemas naquela unidade.
- Ao Prof. Hélio Köhler, de cuja brilhante orientação me vali em diferentes oportunidades durante o curso, e a meus demais professores e participantes da Comissão Examinadora, pelos ensinamentos e contribuições. A Lusinete Patrício de Araújo e Leonardo José Rabello, funcionários do DCMM, por toda a atenção e ajuda, e a meus colegas da PUC-Rio.
- A Clarice Rocha (*in memoriam*) e a Augusto Ribeiro, por seu carinho e acolhida inesquecíveis nos meus tempos, difíceis, de jovem universitário.
- A meus carinhosos pais, Ascendino (*in memoriam*) e Daisy, de quem jamais irei esquecer o grande esforço para me oferecer uma educação, fundada em valores morais.
- À minha admirável Elisabete, e a meus queridos filhos, Felipe e João Bosco, por sua paciência e compreensão do persistente, e talvez imorredouro, ideal de estudos de seu esposo e pai.
- E sobretudo ao Grande Amigo, que me assistiu e inspirou neste curso, como em todos os momentos de minha vida, e que, no Cristo, dirige ao menor dos homens o Seu olhar terno e compassivo:

De Ti, Oceano Infinito, sou uma onda neste mundo de ilusões,
Es Pai Amoroso de todos os teus filhos e, de fato, meus irmãos,
Unico, és a Verdade Suprema que se busca nas religiões,
Soberano Senhor da Vida, que escreve com estas mãos!

(Com base na obra de Paramahansa Yogananda)

Resumo

Ribeiro Filho, Francisco Ascendino; Brocchi, Eduardo de Albuquerque; Moura, Francisco José. **Cinética da carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos de seu comportamento químico**. Rio de Janeiro, 2005, 116p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A cinética da carbocloração do pentóxido de vanádio (V_2O_5) puro, pelo tratamento com gás cloro, de misturas sob a forma de pó, não-compactadas, de V_2O_5 e grafite (agente redutor), foi investigada, com o emprego do método termogravimétrico, no intervalo de 350 a 550°C, sendo estudada a influência, sobre a velocidade de reação, das seguintes variáveis: temperatura de cloração, percentagem de agente redutor na amostra inicial e pressão parcial do cloro. Na avaliação do efeito da temperatura de cloração sobre a cinética da reação, o Modelo do Núcleo Não Reagido foi utilizado para interpretar os resultados experimentais obtidos. O valor calculado para a energia de ativação da reação foi de 52 kJ, na faixa de 350 a 400°C, sugerindo a reação química como a etapa controladora do processo, e de 12 kJ, na faixa de 400 a 550°C, caso em que a difusão do gás reagente (condições fluidodinâmicas) poderia ser o mecanismo controlador. O efeito da percentagem de carbono, no intervalo de 17 a 30%, nas temperaturas de 350 e 500°C, revelou comportamentos distintos da reação, sugerindo a predominância, conforme o caso estudado, de fatores diferentes, tais como o contato sólido-sólido, atuando para aumentar a taxa de reação, e o excesso estequiométrico de carbono ou a dificuldade de penetração do gás reagente, concorrendo para diminuir a taxa de reação. A reação investigada caracterizou-se por ser aproximadamente de segunda ordem em relação ao cloro, à temperatura de 350°C, e, de primeira ordem, a 500°C.

Palavras-chave

Cloração; Carbocloração; Ustulação; Pentóxido de vanádio; Cloretos de vanádio; Oxicloretos de vanádio; Vanádio; Cinética.

Abstract

Ribeiro Filho, Francisco Ascendino; Brocchi, Eduardo de Albuquerque; Moura, Francisco José (Advisors). **Kinetics of vanadium pentoxide carbochlorination and some aspects of its chemical behavior**. Rio de Janeiro, 2005, 116p. Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgy. Pontifical University of Rio de Janeiro.

The kinetics of the carbochlorination of pure vanadium pentoxide (V_2O_5) by the treatment of a powdered mixture of V_2O_5 and graphite with chlorine gas, was investigated, using the termogravimetric method, in the temperature range of 350°C to 550°C. The effect of chlorination temperature, amount of reducing agent (graphite) and partial pressure of chlorine gas on the reaction kinetics was studied. Regarding the influence of temperature on the reaction kinetics, the shrinking-core or topochemical model was used to explain the experimental results obtained during this study. The activation energy of the reaction, in the temperature range of 350 to 400°C, was 52 kJ, suggesting the chemical reaction as the rate controlling step, and, in the temperature range of 400 to 550°C, was 11 kJ, as the diffusion of the reacting gas (fluid-dynamic conditions) seems to be the limiting step. The effect of the amount of graphite, in the range of 17 to 30%, at the temperatures of 350°C and 500°C, leads to distinct reaction behaviors, distinguishing the predominance of different factors according to the case studied, such as the contact between the reacting solids, which acts in order to increase the reaction rate, and the excess of carbon amount or the difficult of penetration of the reacting gas, acting towards a reduction of the reaction rate. The reaction occurred to be about second-order with respect to Cl_2 , at the temperature of 350°C, and first-order, at 500°C.

Keywords

Chlorination; Carbochlorination; Roasting; Vanadium pentoxide; Vanadium chlorides; Vanadium oxychlorides; Vanadium; Kinetics.

Sumário

1. Introdução	14
1.1. Perfil técnico-econômico do vanádio	14
1.1.1. Histórico	14
1.1.2. Ocorrência e reservas mundiais	15
1.1.3. Usos	17
1.2. Rotas de processamento da metalurgia extrativa do vanádio	19
1.3. Carbocloração de óxidos metálicos e agentes de cloração	24
1.4. Compostos envolvidos na cloração do pentóxido de vanádio	25
2. Revisão bibliográfica	27
2.1. Escopo da pesquisa bibliográfica	28
2.2. Apresentação dos trabalhos	28
2.2.1. Cloração com gás cloro e carbono sólido	28
2.2.2. Cloração com tetracloreto de carbono	31
2.2.3. Cloração em meio salino fundido	32
2.2.4. Estudos cinéticos e de cloração	33
3. Fundamentos teóricos	39
3.1. Aspectos termodinâmicos	39
3.2. Aspectos cinéticos	46
3.2.1. Reações gás-sólido	47
3.2.2. Modelos matemáticos	48
3.2.3. Análise das variáveis cinéticas	51
4. Desenvolvimento experimental	56
4.1. Matérias-primas e insumos	56
4.2. Aspectos do comportamento químico do V_2O_5	57
4.2.1. Lixiviação da amostra clorada	58

4.2.2. Calcinação da amostra clorada	60
4.3. Metodologia experimental	67
4.3.1. Equipamentos	68
4.3.2. Procedimento experimental	69
4.4. Análise de cloretos não-voláteis na amostra clorada	74
4.5. Cálculo da % PPT da amostra e da % V_2O_5 reagido	74
4.6. Exame da viabilidade do reingresso de amostras na cloração	75
4.7. Determinação da quantidade estequiométrica de carbono	77
5. Apresentação e discussão dos resultados	82
5.1. Determinação da vazão de trabalho do gás cloro	82
5.2. Influência da temperatura	84
5.3. Influência da percentagem de carbono	88
5.4. Influência da pressão parcial do gás reagente (cloro)	92
6. Conclusões	98
5.5 Sugestões para trabalhos futuros	100
7. Referências bibliográficas	101
Anexos	106

Lista de figuras

Figura 1 – Formas de apresentação do vanádio	19
Figura 2 – Rotas de processamento de fontes de vanádio	21
Figura 3 – Cloração do V_2O_5 : variação do ΔG° com a temperatura	42
Figura 4 - ΔG° versus T para as reações do sistema V_2O_5 - C- Cl_2	43
Figura 5 Sistema V_2O_5 - C - Cl_2 : sequência reacional mais favorável	43
Figura 6 - Diagrama de predominância do sistema V – Cl –O	44
Figura 7 - Diagrama de predominância para $pO_2 = 10^{-30}$ atm	45
Figura 8 - Diagrama de equilíbrio para $Cl_2 : V_2O_5 = 1:4$ e C =20%	46
Figura 9 - Efeito do fluxo na concentração de gás na superfície sólida	52
Figura 10 – Gráfico para cálculo da energia de ativação	53
Figura 11 – Gráfico para cálculo da ordem de reação para o cloro	55
Figura 12 – Forno tubular utilizado na queima das amostras	61
Figura 13-Perda de peso do V_2O_5 puro com o tempo de aquecimento	63
Figura 14 - Perda de peso do V_2O_5 puro por secagem em estufa	63
Figura 15 - Perda de peso de C puro com o tempo de aquecimento	64
Figura 16 - Perda de peso de V_2O_5+C com o tempo de calcinação	64
Figura 17 - Material da queima de V_2O_5+C em forno tubular com injeção de O_2	65
Figura 18 – Difratoograma do material anterior	66
Figura 19 - Unidade experimental de cloração: Foto 1	70
Figura 20 - Unidade experimental de cloração: Foto 2	70
Figura 21 - Representação esquemática da linha de cloração	71
Figura 22 – Correlação % V_2O_5 reagido versus %PPT para várias percentagens de carbono	81
Figura 23 – Curvas termogravimétricas para diferentes vazões de Cl_2 a 500 °C	83
Figura 24 - Influência da vazão de Cl_2 sobre a taxa inicial de reação	83
Figura 25 - Conversão (% V_2O_5) versus tempo no intervalo de 350 - 550 °C	85

Figura 26 - Conversão (g V_2O_5) versus tempo no intervalo de 350 - 550 °C	85
Figura 27 - Ajuste pelo Modelo do Núcleo Não Reagido	87
Figura 28 - Gráfico para cálculo da energia de ativação da reação	87
Figura 29 - Gráfico para cálculo da energia de ativação aparente	89
Figura 30 - Conversão (% V_2O_5) versus tempo no intervalo 17-30°C	91
Figura 31 - Conversão (g V_2O_5) versus tempo no intervalo 17-30°C	91
Figura 32 - Influência da percentagem de carbono sobre a taxa inicial de reação	92
Figura 33 - Efeito da pressão parcial de cloro, a 350 °C, sobre a conversão (% V_2O_5)	95
Figura 34 - Efeito da pressão parcial de cloro, a 500 °C, sobre a conversão (% V_2O_5)	95
Figura 35 - Efeito da pressão parcial de cloro, a 350 °C, sobre a conversão (g V_2O_5)	96
Figura 34 - Efeito da pressão parcial de cloro, a 500 °C, sobre a conversão (g V_2O_5)	96
Figura 37 – Cálculo da ordem da reação para o cloro a 350 °C	97
Figura 38 – Cálculo da ordem de reação para o cloro a 500 °C	97

Mesmo que já tenhas feito uma longa caminhada, há sempre um caminho a fazer.

(Sto. Agostinho)