

3 Fundamentos teóricos

A fundamentação teórica de um determinado processo químico envolve, normalmente, o estudo tanto de aspectos termodinâmicos como cinéticos relativos às reações de interesse.

Através da análise termodinâmica é possível verificar a viabilidade de uma determinada reação química. Com efeito, a Termodinâmica possibilita prever-se a conversão máxima ou de equilíbrio de uma reação química, indicando a tendência e as condições que devem ser impostas ao sistema (temperatura e/ou concentração ou pressão parcial de reagentes e produtos), para gerar um potencial químico que mantenha a conversão a níveis desejáveis.

A Termodinâmica estabelece a conversão máxima mas os mecanismos das reações químicas não são em todos os casos completamente definidos. Tampouco, ela oferece informação sobre o tempo necessário para se atingir a conversão desejada, que é um parâmetro relevante na viabilização de um processo químico.

A abordagem desses últimos aspectos é objeto da Cinética Química, a qual, valendo-se eminentemente de resultados experimentais, estuda a influência de determinadas variáveis sobre a velocidade de reação e o seu mecanismo.

Desta forma, a análise conjugada de aspectos termodinâmicos e cinéticos de um dado sistema estabelece sob que condições a reação é viável e ainda sob quais circunstâncias o tratamento é mais efetivo.

Neste capítulo, é feita uma apresentação dos principais aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos na cloração redutora do pentóxido de vanádio empregando gás cloro e carbono sólido.

3.1. Aspectos termodinâmicos

O estudo de tais aspectos para um processo químico pode ser realizado com base, respectivamente, em diagramas de variação de energia livre, de regiões de predominância dos compostos envolvidos e de composição de equilíbrio.

Termodinamicamente, a viabilidade, ou não, de uma dada reação pode ser verificada pela análise da variação da energia livre padrão de Gibbs (ΔG°) para a reação, considerando, portanto, que as substâncias envolvidas no sistema reacional estejam no estado padrão (substância pura, no seu estado físico estável, a 1,0 atm e temperatura de trabalho).

A Figura 3 apresenta o gráfico ΔG° versus temperatura para reações típicas de cloração do pentóxido de vanádio (V_2O_5) utilizando diferentes agentes de cloração, com base nos dados obtidos através do programa HSC Chemistry for Windows⁽⁵¹⁾. O exame dessa figura leva às seguintes conclusões:

1. A ação direta do gás cloro não é efetiva ao longo de uma extensa faixa de temperaturas, e mesmo para temperaturas superiores a 1000 K, quando a reação é termodinamicamente viável, o valor de ΔG° é apenas ligeiramente negativo. Por outro lado, o uso de temperaturas muito elevadas para aumentar a eficiência de tal cloração defrontar-se-ia, na prática, com dificuldades operacionais e limitações dos materiais utilizados na fabricação dos equipamentos.
2. A cloração com o gás cloreto de hidrogênio (HCl) também não apresenta condição termodinâmica favorável, observando-se inclusive que o valor de ΔG° cresce com o aumento da temperatura.
3. A presença de um agente redutor, especificamente do carbono no estado sólido ou através de alguns de seus compostos, a exemplo do tetracloreto de carbono (CCl_4) e do percloroetileno (C_2Cl_4), torna a cloração efetiva, de sorte que o valor de ΔG° para as demais reações consideradas é marcadamente negativo.
4. Nas reações usando como agente redutor o carbono em suas diferentes formas e que conduzem alternativamente à formação de um mesmo haleto de vanádio, observa-se, em consonância com a reação de Boudouard, que, em temperaturas de até 973 K, a condição termodinâmica é mais favorável para a obtenção como subproduto gasoso do dióxido de carbono (CO_2) e, em temperaturas superiores, para a formação de monóxido de carbono (CO).

Outrossim, com referência ao sistema reacional $V_2O_5 - C - Cl_2$, a partir dos dados obtidos através do programa citado, foi selecionado para análise o conjunto de reações apresentado na Tabela 9, compreendendo a reação de Boudouard e as reações de cloração com maior viabilidade termodinâmica de ocorrência no sistema, com o respectivo valor de ΔG° na temperatura de 700 K. Essa temperatura corresponde, aproximadamente, ao valor médio das temperaturas de cloração adotadas neste trabalho.

A Figura 4 apresenta o gráfico ΔG° versus temperatura para as reações (1) a (10), listadas na Tabela 9. Com base nesta figura, construiu-se a Figura 5, que apresenta, para o sistema de cloração de V_2O_5 com gás cloro e carbono sólido, a seqüência reacional mais favorável do ponto de vista termodinâmico. Isso indica que, usando-se as matérias-primas nas proporções estequiométricas demandadas

por cada reação, haveria produção preferencial do tricloreto de vanádio (VCl_3) até 435 K. Desta temperatura até 1400 K, haveria produção predominante do tetracloreto de vanádio (VCl_4), observando-se, como já mencionado, que, acima de 973 K, ocorreria a formação do monóxido de carbono em detrimento do dióxido de carbono.

Uma outra forma de abordagem termodinâmica de um sistema reacional é através dos “diagramas de predominância”, os quais, no caso dos sistemas metal-oxigênio-cloro, permitem estabelecer, sob o ponto de vista termodinâmico, qual a fase mais estável para determinadas condições de temperatura e pressões parciais de cloro e de oxigênio a que está submetido o sistema.

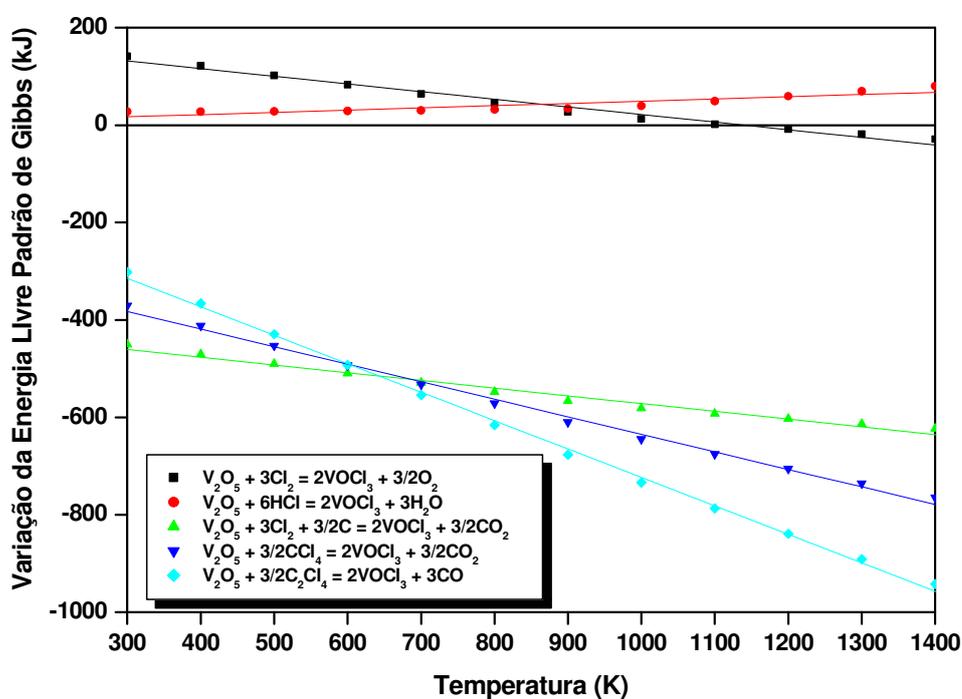
Na construção desses diagramas, supõe-se que os reagentes e produtos apresentem atividade unitária. Assim, para os sistemas metal-oxigênio-cloro, é admitido que todos os reagentes e produtos, com exceção do cloro e do oxigênio, apresentam atividades unitárias. Todavia, esta situação só é verdadeira para os diagramas levantados em temperaturas abaixo do ponto de ebulição dos compostos envolvidos na reação.

Com respeito ao referido sistema, uma forma de apresentação de tais diagramas é a de um gráfico $\log pO_2$ versus $\log pCl_2$ para uma determinada temperatura. Tais diagramas podem ser úteis em controles operacionais de processos, uma vez que é possível a identificação de uma atmosfera que garanta a formação de um determinado produto de interesse.

No caso particular da cloração do pentóxido de vanádio, há formação de compostos voláteis em temperaturas inferiores às temperaturas de processo utilizadas na prática, em geral superiores a 600 K. Assim, como visto no item 1.4, há formação de $VOCl$, $VOCl_3$ e VCl_4 gasosos na faixa de 400 – 421 K e, portanto, os diagramas de predominância do sistema V–O–Cl para temperaturas superiores admitem que aqueles compostos encontram-se em fase condensada.

Não obstante tais limitações, a análise destes últimos permite o levantamento de algumas conclusões válidas. Nesse sentido, a Figura 6 apresenta o diagrama de predominância para o sistema V–O–Cl a 673 K, obtido através do programa HSC. O seu uso ajuda a prever os possíveis mecanismos da reação de carbocloração do pentóxido de vanádio. Assim, por exemplo, essa reação poderia se realizar através de um mecanismo onde inicialmente ocorreria a redução progressiva do V_2O_5 a V_2O_3 e, subseqüentemente, a cloração deste óxido a VCl_3 e, deste último, a VCl_4 .

Reação	Nº Identificação	ΔG° a 700 K (kJ)
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C} = 2\text{CO}(\text{g})$	(1)	48.300
$\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{Cl}_2(\text{g}) + 5/2\text{C} = 2\text{VCl}_4(\text{g}) + 5/2\text{CO}_2(\text{g})$	(2)	-645,289
$\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{Cl}_2(\text{g}) + 5\text{C} = 2\text{VCl}_4(\text{g}) + 5\text{CO}(\text{g})$	(3)	-524,539
$\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 5/2\text{C} = 2\text{VCl}_3 + 5/2\text{CO}_2(\text{g})$	(4)	-585,804
$\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3/2\text{C} = 2\text{VOCl}_3(\text{g}) + 3/2\text{CO}_2(\text{g})$	(5)	-528,766
$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{C} = 2\text{VOCl}_3(\text{g}) + 3\text{COCl}_2(\text{g})$	(6)	-496,981
$\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 5\text{C} = 2\text{VCl}_3 + 5\text{CO}(\text{g})$	(7)	-465,055
$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 5/2\text{C} = 2\text{VCl}_2 + 5/2\text{CO}_2(\text{g})$	(8)	-436,211
$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 5\text{C} = 2\text{VCl}_2 + 5\text{CO}(\text{g})$	(9)	-446,180
$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 3/2\text{C} = 2\text{VOCl}_2(\text{g}) + 3/2\text{CO}_2(\text{g})$	(10)	-315,461
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2(\text{g}) + 3/2\text{C} = 2\text{VOCl}(\text{g}) + 3/2\text{CO}_2(\text{g})$	(11)	-321,549
$\text{VOCl} + \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{VCl}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$	(12)	-156,277
$\text{VOCl}_2 + \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{VCl}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	(13)	-123,704
$\text{VCl}_2 + 1/2(\text{g}) = \text{VCl}_3$	(14)	-74,797
$\text{VCl}_3 + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{VCl}_4(\text{g})$	(15)	-29,742
$\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{COCl}_2(\text{g})$	(16)	-13,555

Tabela 9 – Reações de maior viabilidade termodinâmica no sistema $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{C} - \text{Cl}_2$.Figura 3 – Cloração do V_2O_5 : variação de ΔG° com a temperatura.

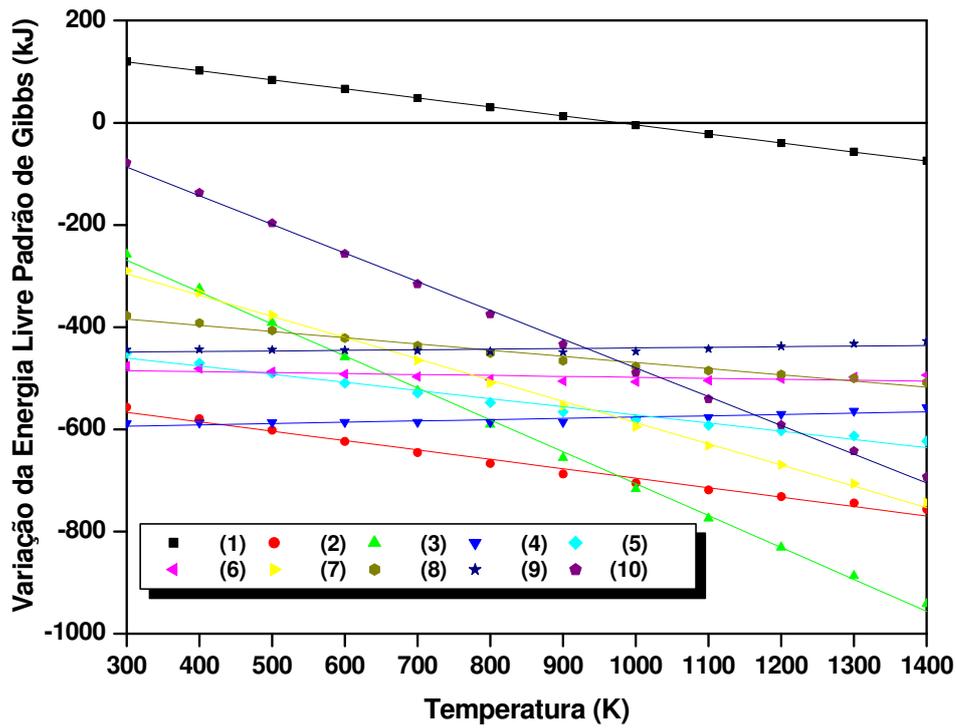


Figura 4 – ΔG° versus T para as reações do sistema $V_2O_5 - C - Cl_2$.

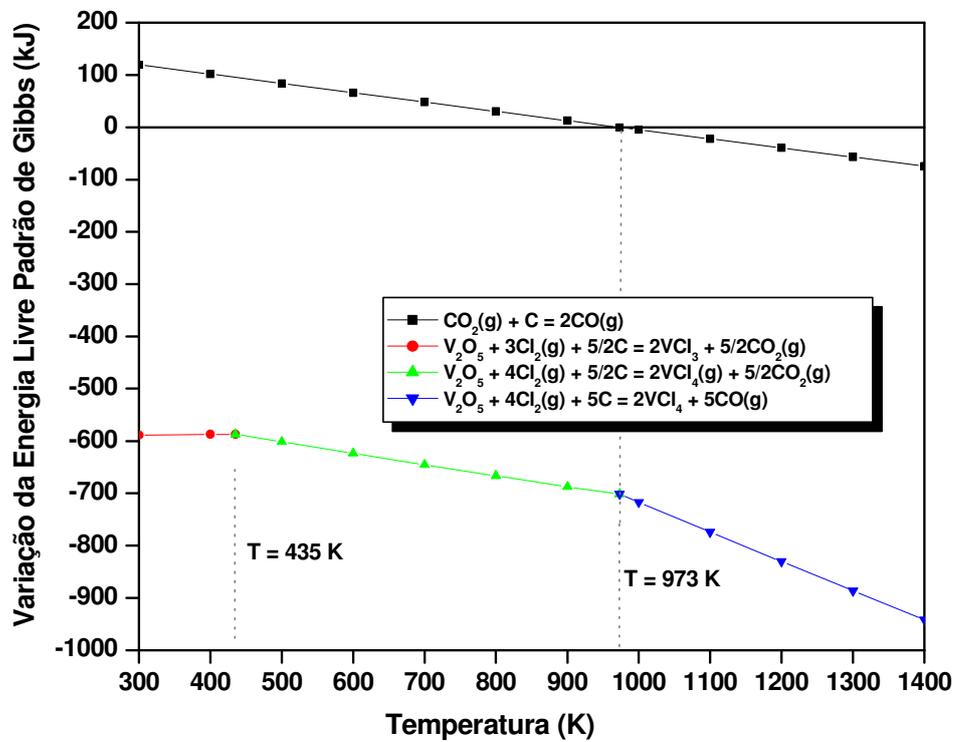


Figura 5 – Sistema $V_2O_5 - C - Cl_2$: sequência reacional mais favorável.

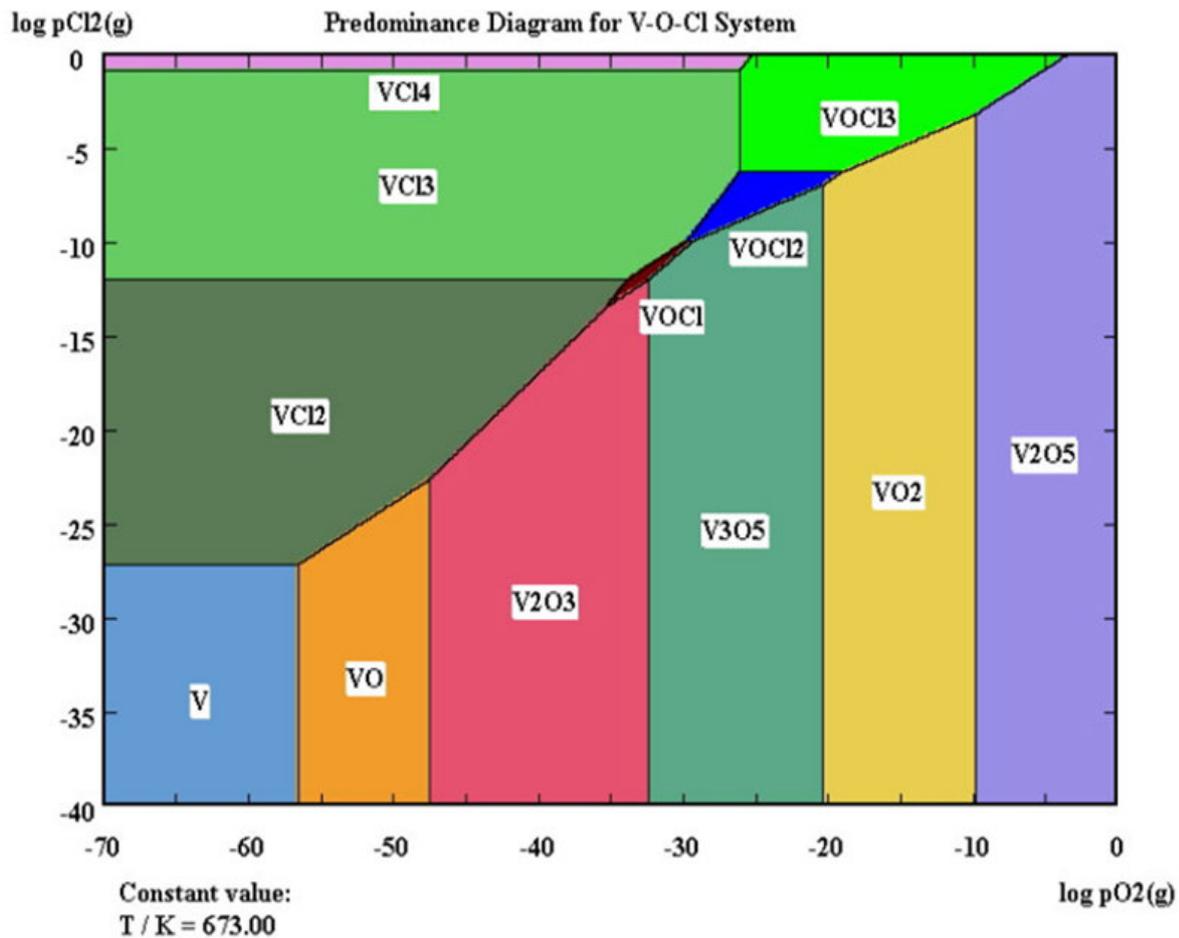


Figura 6 - Diagrama de predominância do sistema V – Cl – O

Esse diagrama permite ainda observar que a formação de cloretos apenas se torna viável em pressões parciais de oxigênio da ordem de 10^{-30} atm ou inferiores, o que só é conseguido na prática com o uso de um agente redutor, a exemplo do carbono. Verifica-se também que a produção de cloretos de vanádio, para aquele nível de pressão de oxigênio, ocorre em pressões parciais de cloro de pelo menos 10^{-10} atm.

Já o diagrama da Figura 7, onde a pressão parcial do oxigênio foi mantida fixa em 10^{-30} atm, mostra que o aumento da temperatura resulta num aumento da produção dos cloretos em detrimento dos oxicloretos e que o VCl_4 em particular tem a sua produção significativamente ampliada. Observa-se também que, com a elevação da temperatura acima de cerca de 870 K, aparece uma região de estabilidade do vanádio metálico, significando ser possível, nesse caso, a obtenção do metal pela redução de seus óxidos.

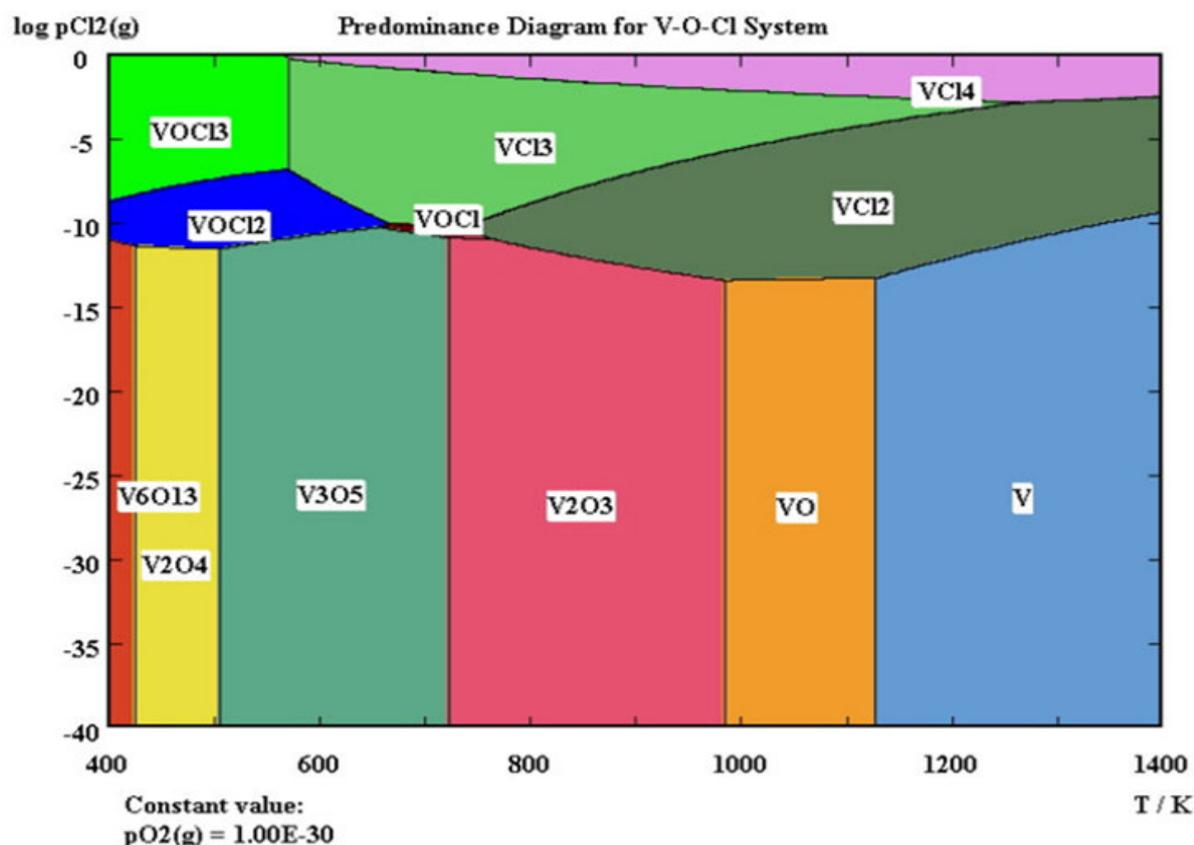


Figura 7 – Diagrama de predominância para $p_{O_2} = 10^{-30}$ atm.

Os “diagramas de composição de equilíbrio”, que também podem ser obtidos através do programa HSC Chemistry for Windows, permitem representar a composição de equilíbrio de um sistema reacional em função da temperatura para quantidades pré-determinadas dos respectivos reagentes.

O diagrama da Figura 8 foi gerado para uma relação molar $V_2O_5:Cl_2$ de 1:4 e concentração de carbono na amostra sólida inicial ($V_2O_5 + C$) de 20% em peso. No caso do cloro, a relação molar em questão reflete precisamente a estequiometria da cloração de pentóxido de vanádio a tetracloreto de vanádio (VCl_4). Já para o carbono, a proporção acima representa aproximadamente o valor médio estequiométrico para obtenção como co-produto, respectivamente, do dióxido de carbono (CO_2) e do monóxido de carbono (CO). Ratificando a conclusão a que se chegou quando da análise dos diagramas ΔG° versus temperatura para o sistema $V_2O_5-C-Cl_2$, verifica-se que, nessas condições, o principal produto na carbocloração do pentóxido de vanádio, dentro de extensa faixa de temperaturas, é o tetracloreto de vanádio (VCl_4).

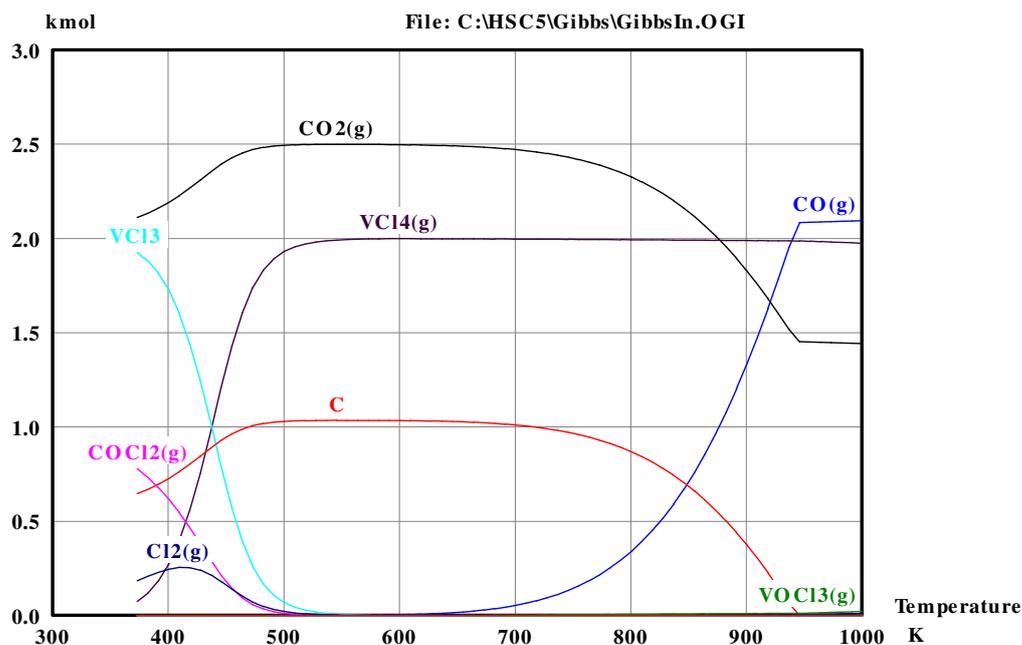


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio para mol Cl_2 : mol $\text{V}_2\text{O}_5 = 1:4$ e $\text{C} = 20\%$.

Considerando-se finalmente que, entre as possíveis reações de cloração do pentóxido de vanádio, aquela de obtenção do VCl_4 é a que demanda maior quantidade de cloro e que apresenta menor ΔG° na faixa de temperaturas adotada neste estudo (350–550 °C) e ainda, por outro lado, que a quantidade de mols de gás cloro que passa continuamente no interior do reator é, na prática, seguramente muito maior que a quantidade de mols de V_2O_5 (vide item 5.1), pode-se concluir, com respeito ao presente trabalho, que o gráfico da Figura 8 é bastante representativo da realidade experimental.

3.2. Aspectos cinéticos

A Cinética Química procura analisar e caracterizar os fatores que influenciam a velocidade de uma reação química e identificar os mecanismos com que ela se processa.

A taxa ou velocidade de uma reação (r) é definida pela quantidade de reagente (ou produto) consumido (ou gerado) por unidade de volume, massa ou área ao longo do tempo. Exemplificando, a velocidade de consumo (v_i) de um reagente “i” por unidade de volume pode ser expressa pela seguinte equação:

$$r = -v_i = dn_i / (V \cdot dt),$$

onde V é o volume ocupado pela fase onde ocorre a reação e dn_i / dt é a variação do número de mols de “i” com o tempo. Como n_i / V é a concentração do reagente “i”, tem-se que:

$$r = -v_i = -dC_i / dt = k \cdot [C_i]^n,$$

onde n é a ordem da reação com relação ao reagente “i” e k é a constante cinética ou velocidade específica de reação.

Muitas variáveis podem afetar a velocidade de uma reação química e para tanto se deve considerar a natureza da reação no que diz respeito ao número de fases envolvidas, critério que permite classificá-la em homogênea, quando ela ocorre em uma única fase, ou heterogênea, quando estão presentes pelo menos duas fases. Nos sistemas homogêneos, a influência da temperatura, pressão e composição é evidente. Já no caso dos sistemas heterogêneos, onde os reagentes e produtos podem se difundir de uma fase para outra, a análise é mais complexa, devendo-se examinar aspectos adicionais, como os fenômenos de transporte de massa e de calor.

Na metalurgia extrativa, as reações químicas geralmente são heterogêneas e, em particular na pirometalurgia, inúmeras reações, a exemplo da carbocloração do pentóxido de vanádio, são reações gás-sólido, razão pela qual estas e seus modelos matemáticos serão apreciados a seguir.

3.2.1. Reações gás-sólido

O estudo das reações gás-sólido é um tanto complexo pelo grande número de variáveis envolvidas. Assim sendo, a determinação de seu verdadeiro mecanismo é por vezes extremamente difícil. Por outro lado, as velocidades de reação podem apresentar grandes variações, dependendo das condições em que os experimentos são realizados. Efeitos físicos, como a difusão e a transferência de calor, podem falsear os resultados experimentais, levando o pesquisador a tirar conclusões errôneas acerca do sistema em estudo. Portanto, o profundo conhecimento do efeito das variáveis que afetam a velocidade de reação é de grande importância para se avaliar os resultados experimentais obtidos. ⁽¹⁹⁾

As reações gás-sólido se caracterizam por envolver uma série de etapas, descritas sucintamente a seguir:

1. Difusão dos reagentes (ou produtos) gasosos, através da camada limite de gás, para a superfície do sólido (ou para a corrente gasosa).

2. Difusão dos reagentes (ou produtos) gasosos através dos poros dos produtos sólidos ou do sólido parcialmente reagido.
3. Adsorção dos reagentes gasosos na (ou dessorção dos produtos gasosos da) superfície do sólido.
4. Reação química entre os reagentes adsorvidos e o sólido.

Com relação às etapas acima, é importante que se estabeleça qual das delas é a mais lenta, ou seja, qual é o estágio controlador do processo. Embora muitas vezes as reações gás-sólido sejam controladas por uma das etapas, pode também ocorrer o controle simultâneo de duas ou mais. Desta forma, essas reações podem enquadrar-se em três tipos de controle: 1) controle difusional; 2) controle químico e 3) controle misto.

Portanto, em função do tipo de controle de um dado processo, certos parâmetros podem assumir dimensões de maior ou menor destaque. Assim, por exemplo, num sistema onde o controle é difusional, a porosidade é um parâmetro importante. Já quando o controle é químico, é possível prever que a temperatura e a concentração sejam fatores com marcada influência na cinética do processo.

3.2.2. Modelos matemáticos

O requisito básico de um modelo matemático é que o mesmo represente a realidade experimental dentro de níveis estatisticamente aceitáveis. Preferencialmente, devem ser utilizadas equações e sistemas cujas resoluções não envolvam grande complexidade de cálculo. Se um modelo representa, o mais próximo possível, a realidade, sua expressão de velocidade também deverá ser capaz de prever e descrever a cinética da reação considerada.

Os modelos cinéticos propostos pela literatura apresentem expressões matemáticas que podem, ou não, se ajustar aos pontos experimentais. Todavia, o simples ajuste não garante que o processo corresponde exatamente ao modelo proposto, devendo-se, por isso, quando de sua aplicação a uma determinada reação química, considerar as suas limitações.

De fato, observa-se que tais modelos, independentemente de seu formalismo físico-químico, fazem uso de métodos matemáticos gerais para a normalização de séries de dados, podendo, deste modo, aplicar-se a uma variedade de situações. Assim, o ajuste dos pontos experimentais ao modelo proposto pode tratar-se de uma simples coincidência matemática, tornando-se necessário, para uma representação aceitável da realidade, que, além do ajuste, seja observada uma forte

consistência teórica entre as características da reação química analisada e os fenômenos de transporte contemplados na formulação do modelo. Por outro lado, nenhum modelo parece suficientemente completo para abarcar todos os aspectos de um determinado processo químico, já que, na prática, este muitas vezes pode ocorrer segundo mecanismos alternativos ou exibir um comportamento intermediário entre diferentes modelos aplicáveis.

Uma série de modelos tem sido proposta para as reações gás-sólido admitindo-se que tais reações ocorram através das etapas enumeradas acima, que o sistema seja isotérmico e que o sólido mantenha a sua forma e tamanho durante a reação. Convencionalmente, dois modelos têm sido considerados para as reações gás-sólido não-catalisadas: Modelo da Conversão Distribuída, onde a reação se processa simultaneamente em toda a extensão do sólido, e Modelo Topoquímico, que se caracteriza por uma frente de reação que avança para o interior do sólido.

Em geral, as reações gás-sólido se passam em uma frente difusa, em vez de uma frente bem definida entre os produtos e o sólido não-reagido, mostrando, assim, um comportamento intermediário entre os dois modelos. Apesar dessa evidência, WEN, C. Y.⁽⁵³⁾ concluiu, com base em vários trabalhos, que o Modelo Topoquímico era aquele que melhor representava as reações gás-sólido. Evidentemente, existem exceções a esta conclusão, como, por exemplo, as reações de um reagente gasoso com um sólido extremamente poroso.

Dentre os modelos das reações gás-sólido apresentados na literatura, alguns deles representando casos particulares ou variantes do Modelo Topoquímico, cabe destacar os seguintes:

a) Modelo da Conversão Progressiva⁽⁵²⁾

Modelo no qual o gás reagente tem acesso ao interior da partícula, reagindo ao longo do tempo com diferentes velocidades.

b) Modelo do Núcleo Não Reagido^(52, 54, 55, 56, 57, 58)

O Modelo do Núcleo Não Reagido (*Shrinking Core Model*), desenvolvido por Yagi e Kunni (1955), supõe que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula e se move em direção ao centro do sólido, podendo deixar atrás de si uma camada de material totalmente convertido e sólido inerte (designados por “cinza”) em torno de um núcleo não reagido. O caso mais geral (partículas esféricas de tamanho constante), compreende cinco etapas que ocorrem sucessivamente ao longo da reação:

1. Difusão do gás reagente através da camada gasosa que circunda a partícula (*camada limite*) para a superfície do sólido.
2. Penetração e difusão do gás reagente através da camada de cinza até a superfície do núcleo não-reagido.
3. Reação do gás reagente com o sólido nessa superfície.
4. Difusão do produto gasoso através da camada de cinza até a superfície externa do sólido.
5. Difusão do produto gasoso através da camada limite de volta para o interior da corrente de fluido.

Por outro lado, quando a camada de cinza está ausente e as partículas esféricas diminuem de tamanho, o modelo reduz-se a três etapas:

1. Difusão do gás reagente no seio do fluxo de gás através da camada limite até a superfície do sólido.
2. Reação na superfície entre o reagente e o sólido.
3. Difusão dos produtos da reação da superfície do sólido através da camada limite de volta para o seio do fluxo de gás.

As resistências das diferentes etapas acima costumam ter grandes variações de uma para outra e nesse sentido surgem várias possibilidades de controle, discriminadas a seguir.

I) Partículas esféricas de tamanho constante:

- **Controle difusional através da camada gasosa estagnada**

Neste caso, a etapa mais lenta e controladora do processo é a difusão do gás reagente através da camada gasosa que circunda a partícula, sendo o modelo representado pela equação: $\alpha = kt$, onde α é a fração reagida do sólido, k a constante cinética e t o tempo de reação.

- **Controle difusional através da camada de cinza**

Neste caso, a etapa mais lenta e controladora do processo é a difusão do gás reagente através da camada de cinza, sendo o modelo representado pela equação: $1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = kt$

- **Controle pela reação química**

Neste caso, a etapa mais lenta e controladora do processo é a reação química na interface gás-sólido, sendo o modelo representado por: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$.

II) Partículas esféricas que diminuem de tamanho:

- **Controle difusional através da camada gasosa estagnada**

Neste caso, a equação representativa do modelo depende do tamanho da partícula, existindo duas possibilidades:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (\text{partícula pequena}); \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \quad (\text{partícula grande}).$$

- **Controle pela reação química**

Como no caso de partículas esféricas que diminuem de tamanho, a equação representativa deste modelo é: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$

b) Modelo de Jander⁽⁵³⁾

É utilizado para ajustar reações controladas pela difusão, no caso de partículas esféricas, e somente se aplica aos estágios iniciais da reação. É representado pela seguinte equação: $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$

c) Modelo de Crank, Ginstling e Brounshtein⁽⁵⁹⁾

Este modelo, no qual não se leva em conta a variação do volume da partícula esférica durante a reação, é representado por: $(1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}) = kt$

d) Modelo Homogêneo ou da Reação Contínua^(52, 54, 55, 60, 61, 62)

Estabelece a ocorrência da reação em todo o volume da amostra sem uma interface de reação bem definida, sendo representado por: $-\ln(1 - \alpha) = kt$

3.2.3. Análise das variáveis cinéticas

Como já mencionado, um grande número de variáveis intervêm na cinética das reações gás-sólido, tais como: fluxo gasoso, temperatura, percentagem inicial de agente redutor na amostra, pressão parcial do gás reagente, porosidade, área exposta, altura da amostra etc. O seu estudo permite uma análise do progresso da reação e a identificação da possível etapa controladora do processo mas, como preocupação adicional, é importante destacar que uma análise dos resultados ao longo de uma reação gás-sólido pode conduzir a interpretações errôneas, uma vez que as transformações estruturais que ocorrem na amostra durante a reação podem exercer efeitos paralelos aos da variável em estudo. Entre tais transformações, podem ser citadas: a formação de uma camada de material reagido que dificulte o acesso do gás reagente, a variação de porosidade e a alteração da relação de

massa dos sólidos reagentes. Assim, para contornar tal situação, é usual analisar-se o efeito da variável em estudo nos instantes iniciais da reação ($t = 0$), onde se garante que as diferentes amostras ensaiadas têm estruturas físicas semelhantes.

No presente trabalho, os efeitos sobre a cinética da carbocloração do pentóxido de vanádio são investigados para as seguintes variáveis: fluxo gasoso, temperatura, percentagem inicial do agente redutor na amostra e pressão parcial do gás reagente. Tais aspectos são discutidos genericamente a seguir.

a) Fluxo gasoso

Esta variável está essencialmente ligada a um fenômeno fluidodinâmico, pois a formação de uma camada estagnada ao redor da amostra (*camada limite*) por vezes pode tornar-se a etapa controladora da reação.

Observa-se experimentalmente que, com o aumento do fluxo de gás reagente, a velocidade inicial de reação aumenta até um limite máximo, permanecendo praticamente constante para maiores incrementos. De fato, como ilustrado na Figura 9, quanto maior o fluxo gasoso, menor será a espessura da camada gasosa estagnada e, assim, menor será o gradiente de concentração do gás reagente entre a corrente gasosa e a superfície da amostra. Quando não mais se observa o efeito do aumento do fluxo sobre a velocidade inicial, diz-se que o efeito da camada estagnada foi superado, o gradiente de concentração é mínimo e a difusão através dessa camada não mais controla a reação.

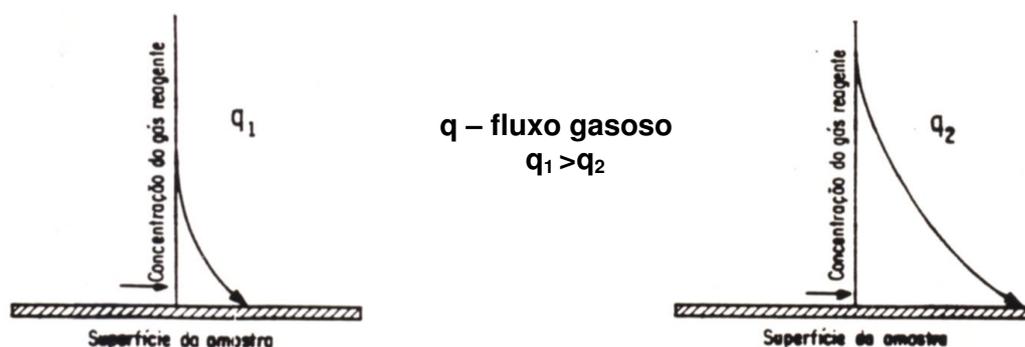


Figura 9 – Efeito do fluxo sobre a concentração de gás na superfície do sólido.

b) Temperatura

O efeito da temperatura é normalmente avaliado através da bem conhecida equação de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$, a qual permite determinar a energia de

ativação da reação, a partir da variação da constante de velocidade com a temperatura. Para isso, tal equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln k = \ln A - (E_A / R) \cdot (1/T),$$

onde se observa que a energia de ativação pode ser obtida através do coeficiente angular, cujo valor corresponde à relação $-E_A/R$, a partir de um gráfico $\ln k$ versus $1/T$, conforme ilustrado na Figura 10.

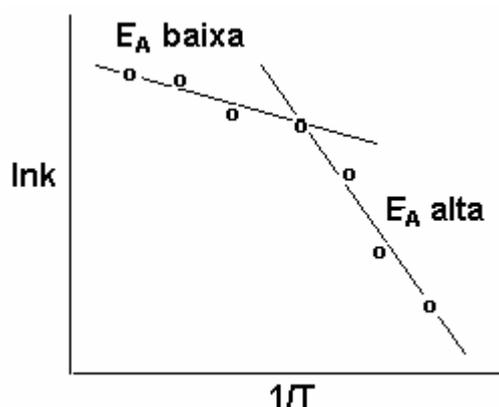


Figura 10 – Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para cálculo da energia de ativação.

Os valores obtidos para a energia de ativação permitem sugerir o possível mecanismo controlador do processo. Assim, valores elevados ($E_A > 40$ kJ) sugerem controle químico, enquanto valores baixos ($E_A < 30$ kJ) indicam controle difusional. Valores intermediários não caracterizam nenhum dos controles mencionados, sendo identificados como controle misto.

Adicionalmente, se o controle for químico, a velocidade de reação será mais sensível às variações de temperatura em decorrência da relação exponencial, ao passo que, se o controle for difusional, a sensibilidade será menor, pois a velocidade variará segundo as proporcionalidades:

$$v \propto T^{3/2} \quad \text{– para difusão molecular;}$$

$$v \propto T^{1/2} \quad \text{– para difusão segundo o mecanismo de Knudsen.}$$

Por outro lado, conforme sugerido pela Figura 10, essa análise permite identificar mudanças de mecanismos quando ocorrem grandes variações na energia de ativação.

Embora as informações obtidas a partir da equação de Arrhenius possam oferecer informações relevantes com relação ao possível mecanismo controlador do processo, elas devem ser interpretadas adequadamente, pois variações na velocidade, para tempos diferentes de zero, podem ser decorrentes não apenas da

variação da temperatura, mas também, como anteriormente comentado, de alterações na estrutura física da amostra.

Em função do aspecto acima, recorre-se em muitos casos a uma aproximação, utilizando dados de taxa inicial de reação, r_0 , obtendo-se, a partir de um gráfico $\ln r_0$ versus $1/T$, a chamada *energia de ativação aparente* da reação.

c) Percentagem de agente redutor na amostra inicial

Em algumas situações, a reação gás-sólido envolve a presença de dois sólidos distintos reagindo com um gás. Em tais circunstâncias, a relação das massas entre esses sólidos pode se constituir numa variável de importância significativa para o estudo cinético. Isso ocorre, por exemplo, para a cloração redutora de um óxido metálico na presença de carbono sólido.

Outrossim, o estudo dessa variável pode ser desenvolvido através da análise do efeito da percentagem do agente redutor na amostra sólida inicial, tendo-se como referência e ponto de partida a quantidade estequiométrica requerida para as principais reações. Isso implica, no caso em questão, investigar o efeito sobre a cinética da reação, em diferentes temperaturas, da percentagem em peso de carbono na mistura a ser clorada.

Nestas condições, tem-se observado que o aumento da percentagem de agente redutor resulta num aumento da velocidade de reação até um limite máximo, a partir do qual maiores incrementos podem acarretar o seu decréscimo. Para esse comportamento, além da estequiometria das reações, concorrem fatores essencialmente físicos, tais como: granulometria dos dois sólidos, área de contato ótima entre os sólidos, expressa pelo valor da interface óxido-carbono (cm^2/cm^2) por unidade de volume, modo como as partículas se acomodam etc.

Com relação ao estudo dessa variável, deve-se considerar que, para valores da percentagem em peso superiores ao estequiométrico, forma-se inevitavelmente uma camada de excesso do agente redutor, que pode dificultar o acesso do gás reagente para o interior da amostra, retardando a reação. Este efeito normalmente torna-se mais pronunciado quando os ensaios são realizados em temperaturas consideradas altas para o processo, onde a etapa de reação química estaria favorecida, permitindo uma reação mais rápida na superfície da amostra.

Desta forma, para um melhor entendimento, torna-se necessário, no estudo do efeito da percentagem de agente redutor, interpretar os resultados conjuntamente com a variável temperatura, uma vez que comportamentos

semelhantes são possíveis de serem observados em condições distintas, como, por exemplo, no caso da carbocloração: temperatura alta/percentagem de carbono baixa e temperatura baixa/percentagem de carbono ótima.

Ainda no que diz respeito à reatividade do agente redutor, cabe salientar que, embora se trate de uma variável importante na cinética da carbocloração, e por isso tenha sido aqui incluída, ela é, na verdade, mais uma característica do agente redutor do que propriamente uma variável cinética.

d) Pressão parcial do gás reagente

O estudo desta variável permite a determinação da ordem da reação para o gás reagente pela aplicação do *método diferencial*, que é especialmente recomendado para o caso de reações complexas, a exemplo das reações heterogêneas do tipo gás-sólido.

Aqui, supõe-se uma equação de velocidade de ordem desconhecida “n” para o consumo de um reagente “i” como:

$$r = k \cdot [C_i]^n \Rightarrow \ln r = n \cdot \ln[C_i] + \ln k ,$$

onde r é a taxa ou velocidade de reação, C_i é a concentração do reagente “i” e k uma constante de proporcionalidade.

No caso da carbocloração e para o gás cloro reagente, esta equação pode ser escrita em termos de pressão parcial, assumindo a seguinte forma:

$$\ln r = n \cdot \ln(p_{Cl_2}) + \ln k$$

Assim, conhecendo-se os valores da velocidade de reação para diferentes pressões parciais, é possível construir o gráfico da Figura 11, sendo a ordem da reação para o cloro determinada pelo coeficiente angular da reta obtida.

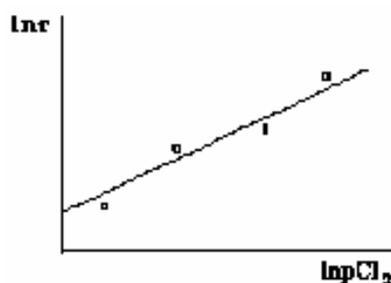


Figura 11 – Gráfico $\ln r$ versus $\ln p_{Cl_2}$ para cálculo da ordem de reação para o cloro.

Também neste caso, pelos motivos expostos anteriormente, a interpretação dos resultados pode ser realizada em termos de velocidade inicial (r_0).