

4 Desenvolvimento experimental

Neste capítulo, são oferecidas, inicialmente, informações sobre a caracterização das matérias-primas e dos insumos usados nos ensaios de cloração e a investigação de aspectos do comportamento químico do pentóxido de vanádio com vistas, inclusive, ao desenvolvimento do método analítico de controle das amostras cloradas. Segue-se a apresentação da metodologia experimental adotada neste estudo, incluindo a descrição dos equipamentos principais e auxiliares empregados nas etapas de preparação, cloração e controle analítico das amostras, além do procedimento experimental e do método de determinação do teor de cloretos não-voláteis nas amostras cloradas. Por último, apresenta-se o método de cálculo da percentagem de carbono na amostra sólida inicial representativa da estequiometria do processo.

4.1. Matérias-primas e insumos

A Tabela 10 contém os fornecedores e as principais especificações e características das matérias-primas e insumos utilizados neste trabalho.

Insumo	Fornecedor	Pureza (%)	Granulometria/Característica
Pentóxido de vanádio	VE TEC	99,5	– 200 mesh
Grafite	Carlo Erba	99,7	– 200 mesh
Cloro	White Martins	99,5	Liquefeito (cilindro)
Nitrogênio super-seco	White Martins	99,5	Sob pressão (cilindro)
Bifluoreto de amônio (60%)	Reagen	99,5	–

Tabela 10 – Caracterização das matérias-primas e insumos

Com relação ao cloro e nitrogênio, vale notar que eram alimentados diretamente de seus cilindros à linha de gases da unidade de cloração. O pentóxido de vanádio utilizado como matéria-prima foi analisado pelo método de difração de raios-X, com o difratograma obtido tendo confirmado a alta pureza do óxido. Já o grafite usado como agente redutor foi submetido a alguns ensaios de queima em forno tipo mufla, aquecido a 800 °C, avaliando-se o seu teor médio de cinzas em 0,2% em peso, o qual foi considerado desprezível para o propósito das medidas experimentais.

4.2. Aspectos do comportamento químico do V_2O_5

Como ponto de partida dos trabalhos experimentais, foram investigados, com apreciável grau de detalhe, alguns aspectos do comportamento químico do pentóxido de vanádio quando submetido a dois importantes tratamentos no âmbito da Metalurgia Extrativa, respectivamente, a lixiviação e a queima da amostra previamente submetida à cloração. Tal pesquisa, por outro lado, teve por objetivo específico desenvolver, avaliar e comparar esses dois métodos antes de se decidir qual deles seria adotado para o controle analítico das amostras cloradas.

De fato, conforme a literatura^(9,12), ambos os métodos citados encontram utilização no controle analítico da carbocloração de óxidos, com vistas ao cálculo da sua conversão no processo. A queima ou calcinação da amostra clorada distingue-se por sua grande simplicidade operacional e tem sido especificamente aplicada nos processos em que os cloretos obtidos são voláteis, como se verá ser o caso do presente trabalho (item 4.4). Já a lixiviação da amostra clorada é um procedimento bem mais laborioso mas pode ser adotado indistintamente nos casos em que os cloretos obtidos sejam voláteis ou não-voláteis, desde que estes últimos sejam solúveis no solvente utilizado.

Em vista de sua simplicidade e aplicação bem-sucedida em outros trabalhos da PUC-Rio^(9, 19, 64), decidiu-se inicialmente investigar o método de calcinação da amostra clorada, usando três diferentes fornos (muflas) do laboratório do DCMM. Contudo, observou-se, nos respectivos casos, uma grande discordância nos valores dos parâmetros obtidos (perdas de peso do pentóxido de vanádio e do carbono puros) medidos em ensaios diferentes (o que, mais tarde, constatou-se ser devido a problemas de operação dos fornos, que implicavam em mudanças abruptas de temperatura, não registradas pelos controladores). Buscou-se, então, naquela oportunidade, testar como alternativa o procedimento de lixiviação, descrito em detalhe mais adiante. Por outro lado, vale registrar dois aspectos interessantes que esses ensaios iniciais levantaram:

- Quando, em um dos ensaios, a temperatura do forno (mufla), fruto do descontrole citado anteriormente, atingiu a casa dos 800 °C (valor medido através de um termopar inserido no forno), observou-se, na cápsula de porcelana que continha a amostra, a formação, no seu interior, de uma camada sólida espessa, de cor marrom e aparência vítrea. Isso foi interpretado como

decorrente da fusão/sinterização do pentóxido de vanádio, cujo ponto de fusão é da ordem de 670 °C.

- A formação de película marrom vítrea na superfície interna da cápsula de porcelana foi também observada, mesmo nos ensaios em que a temperatura não ultrapassava a 500 °C (medição através de termopar inserido no forno). Contudo, isso não ocorria ao se usar cadinhos de alumina, ainda quando estes eram mantidos em uma temperatura de 600 °C. Esse fato sugeria uma possível reação entre o pentóxido de vanádio e o esmalte superficial da cápsula de porcelana, cujo uso como porta-amostra nos fornos foi, desta forma, descartado.

4.2.1. Lixiviação da amostra clorada

Este procedimento consta das seguintes etapas:

1. Pesagem da amostra que reagiu.
2. Solubilização, sob agitação e ligeiro aquecimento, da amostra em questão num solvente adequado, no qual o pentóxido de vanádio e os cloretos não-voláteis, eventualmente presentes, sejam solúveis e o carbono, insolúvel.
3. Filtração a vácuo da solução, com lavagem concomitante da torta com água deionizada.
4. Secagem e pesagem do resíduo sólido final, que, neste caso, representa hipoteticamente o carbono não-reagido no processo de cloração.
5. Cálculo, por diferença em relação à massa da amostra sólida inicial, da massa de óxido não-reagido.
6. Cálculo, por diferença em relação à massa de óxido inicial, da massa do óxido reagido e da sua conversão (percentagem da massa de óxido inicial que reagiu).

A fase inicial do desenvolvimento deste método compreendeu a realização, a partir de indicações da literatura ^(15,16,17), de testes com diferentes solventes, os quais de início atendessem os requisitos indicados no ítem “2” acima.

Os resultados obtidos para a solubilização do pentóxido de vanádio puro constam da Tabela 11, observando-se que os melhores solventes para o fim desejado foram o bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), em solução aquosa a 60%, e o ácido clorídrico concentrado, com o primeiro oferecendo a vantagem de uma

pronta solubilização do óxido. Os demais solventes (água régia, hidróxido de amônio e ácido nítrico) mostraram-se inadequados, permitindo, quando muito, uma solubilização apenas parcial do pentóxido de vanádio, mesmo quando transcorrido um tempo de agitação, sob aquecimento, superior a 2,0 horas.

Ensaio	Solvente	Solubilização	Aparência final	Solubilização total em:
1	NH ₄ HF ₂ aq. (60%)	Total	Solução amarela límpida	1,0 min
2	HCl concentrado	Total	Solução azul límpida	10,0 min
3	Água régia	Parcial	Solução amarela turva	–
4	NH ₄ OH aq.(30%)	Parcial	Solução leitosa verde-claro	–
5	HNO ₃ aq. (65%)	Nenhuma	Líquido incolor + cristais depositados	–

Tabela 11 – Testes de solubilização do pentóxido de vanádio puro.

Por outro lado, não se registrou solubilização do carbono puro em nenhum dos solventes mencionados. Escolhido o bifluoreto de amônio como o solvente a ser usado, uma mistura de 0,8g de pentóxido de vanádio e 0,2g de grafite puros, assim como seis diferentes amostras previamente cloradas, foram submetidas ao procedimento integral anteriormente descrito.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 12, mostram que, somente no caso da mistura física de óxido e grafite, o percentual de resíduo sólido correspondeu ao teor de carbono da amostra inicial. Em outras palavras, uma parcela do óxido presente nas amostras cloradas não foi solubilizada pelo bifluoreto de amônio, constituindo parte (na maioria das vezes, apreciável) do resíduo sólido final.

Diante disso, resta especular se as mudanças na estrutura física das amostras, decorrentes dos processos de aquecimento e de cloração que se passam no reator, não estariam contribuindo de alguma forma para reduzir a solubilidade do pentóxido de vanádio presente.

Ensaio	Natureza da amostra lixiviada	% Resíduo	Composição do resíduo
1	Mistura física 0,8g óxido + 0,2g C	20,00	Carbono
2	Clorada - 10 min a 500 °C	56,30	Carbono + outros
3	Clorada - 15 min a 500 °C	56,75	Carbono + outros
4	Clorada - 20 min a 500 °C	38,07	Carbono + outros
5	Clorada - 25 min a 500 °C	25,05	Carbono + outros
6	Clorada - 10 min a 500 °C	53,21	Carbono + outros
7	Clorada - 05 min a 500 °C	55,87	Carbono + outros

Tabela 12 – Resíduos obtidos na lixiviação de amostras com bifluoreto de amônio (aq. 60%)

Considerando, pois, a inviabilidade do procedimento em questão para aplicação neste trabalho, descartou-se qualquer aprofundamento de seu estudo, retomando-se a utilização do método de calcinação da amostra, cuja descrição e avaliação são apresentadas a seguir.

4.2.2. Calcinação da amostra clorada

Este procedimento consta dos seguintes passos:

1. Colocação da amostra reagida em cadinho de alumina de peso conhecido.
2. Queima da amostra num forno, sob condições ótimas de tempo e de temperatura que propiciem simultaneamente: 1) nenhuma, ou mínima, perda de óxido por volatilização e 2) a queima completa do carbono não-reagido.
3. Ao final do tempo de queima, retirada do cadinho e a sua transferência para dessecadores.
4. Após resfriamento, pesagem do conjunto, permitindo, por diferença em relação ao peso do cadinho, determinar a massa do óxido não-reagido.
5. Cálculo, por diferença em relação à massa de óxido inicial, da massa do óxido reagido e da sua conversão (percentagem do óxido inicial que reagiu).

A prática desse método foi retomada através da utilização de fornos e de condições de trabalho ainda não testados nos ensaios anteriores. Assim, o uso de um novo forno tipo mufla só foi aprovado para os ensaios depois que este foi exaustivamente testado com a inserção de termopares em diferentes pontos do interior da câmara e a comparação das temperaturas medidas com aquelas registradas pelo controlador de temperatura do forno. Também foram realizados ensaios em um forno tubular, onde as amostras eram submetidas a diferentes atmosferas de trabalho. Resumidamente, os seguintes casos foram examinados:

- i) Forno tubular aberto nas extremidades com fluxo livre de ar dentro do tubo;
- ii) Forno tubular com ar ambiente dentro do tubo;
- iii) Forno tubular com injeção de gás oxigênio dentro do tubo;
- iv) Forno tubular com injeção de gás nitrogênio dentro do tubo;
- v) Forno tipo mufla com ar ambiente dentro da câmara.

A Figura 12 oferece duas diferentes vistas do forno tubular utilizado.



Figura 12 – Forno tubular utilizado na queima das amostras.

A Figura 13 mostra a evolução da perda de peso de amostras de 0,8 g de pentóxido de vanádio puro versus o tempo de aquecimento a 600 °C para alguns dos casos acima. Nos ensaios em que as amostras não foram secadas previamente em estufa, verificou-se que a perda de peso máxima convergiu, indistintamente, para a casa dos 4,0%, muito embora a estabilização do peso ocorresse em tempos diferentes nos diversos casos analisados. Assim, os menores tempos de estabilização foram observados nos casos “i” e “iii”. Já para uma amostra previamente secada em estufa durante 5,0 horas a 130 °C, e ensaiada no forno tipo mufla, a perda de peso máxima foi reduzida para cerca de 0,5%, com o tempo de estabilização do peso não ultrapassando a 30 minutos.

Como isso sugeria que a maior parte das perdas de peso do V_2O_5 nos fornos decorria de perda de umidade, e não de volatilização do óxido, decidiu-se levantar a curva de perda de peso do pentóxido de vanádio puro por secagem em estufa a 130 °C, retratada na Figura 14. Aqui, a perda de peso máxima do óxido, observada depois de transcorrido um tempo de 5 horas e meia, foi da ordem de 3,5%, ratificando plenamente a conclusão anterior.

Em seguida, alguns ensaios foram realizados para avaliar o comportamento da queima de amostras de 0,2 g de carbono puro a 600 °C, empregando os fornos anteriores sob diferentes atmosferas de trabalho. A evolução da porcentagem de amostra queimada com o tempo de sua permanência no forno consta da Figura 15. Em todos os ensaios, logrou-se a queima total da amostra de carbono, porém em tempos diferentes. Assim, como era previsível, o uso do forno tubular com injeção de gás oxigênio no interior do tubo resultou em um menor tempo de queima total, alcançando 60 minutos. Já para o uso do forno tipo mufla, a queima total não se deu antes de 180 minutos.

A avaliação prosseguiu com a calcinação, a 600 °C, de amostras constituídas por misturas de 0,8 g de V_2O_5 e 0,2 g de C (Figura 16) em forno tipo mufla e em forno tubular com injeção de oxigênio, respectivamente. Desta forma, obteve-se, em ambos os casos, uma perda de peso máxima de cerca de 20%, representativa da porcentagem de carbono na amostra original. Mais uma vez, como era previsível, registrou-se um tempo de queima total menor com o uso de forno tubular com injeção de oxigênio, que foi de apenas 30 minutos, contra um tempo de 210 minutos para o uso do forno tipo mufla.

Ainda com respeito ao uso do forno tubular com injeção de oxigênio para a queima da mistura óxido- carbono, foi observada, depois de um dos ensaios, a

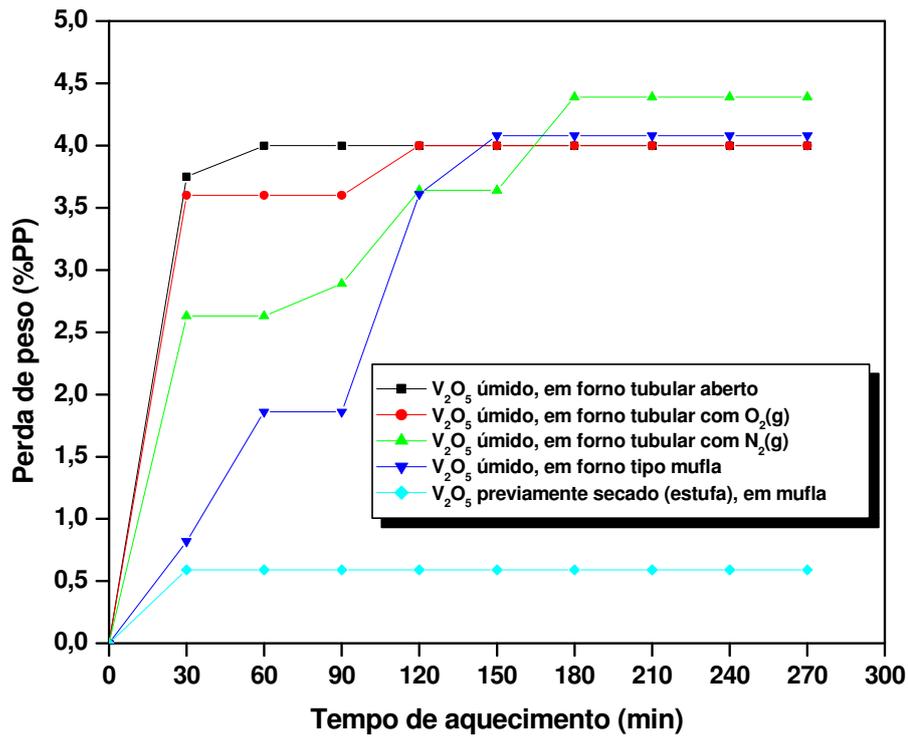


Figura 13 – Perda de peso do V_2O_5 puro com o tempo de aquecimento.

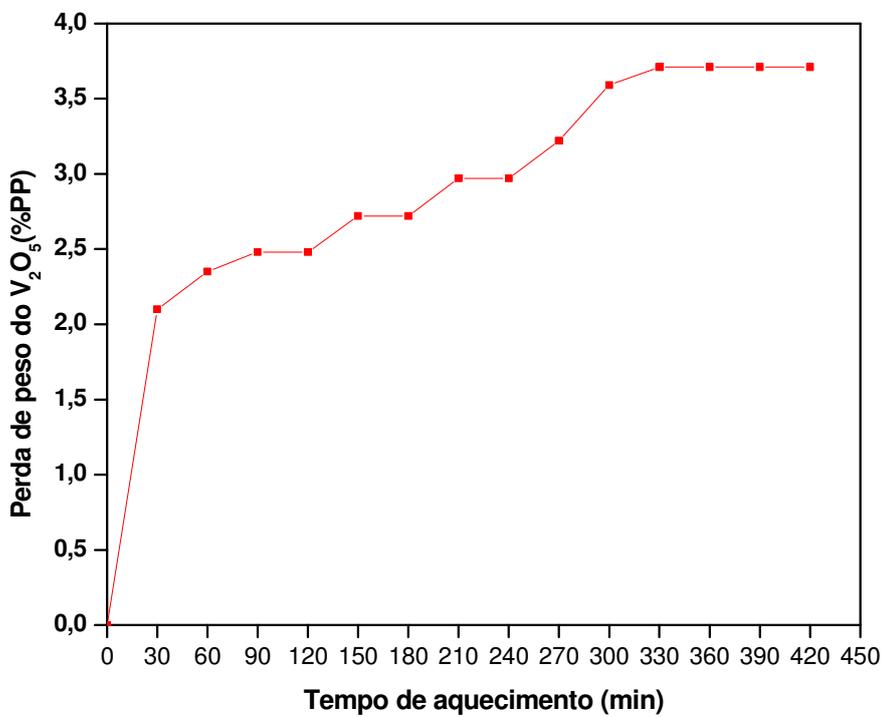


Figura 14 – Perda de peso do V_2O_5 puro por secagem em estufa.

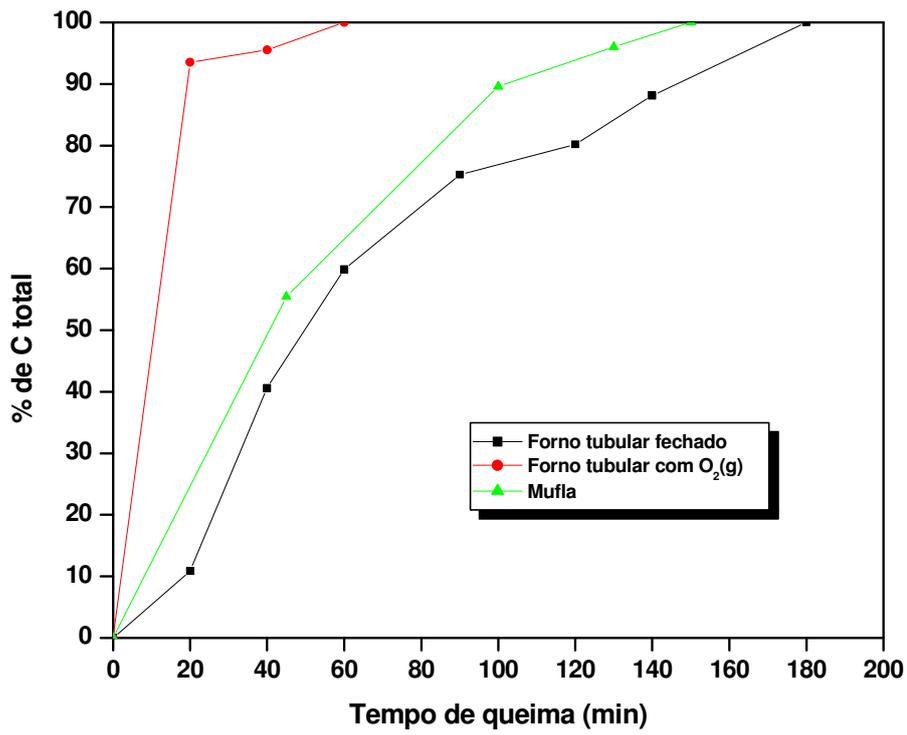


Figura 15 – Perda de peso de carbono puro com o tempo de aquecimento.

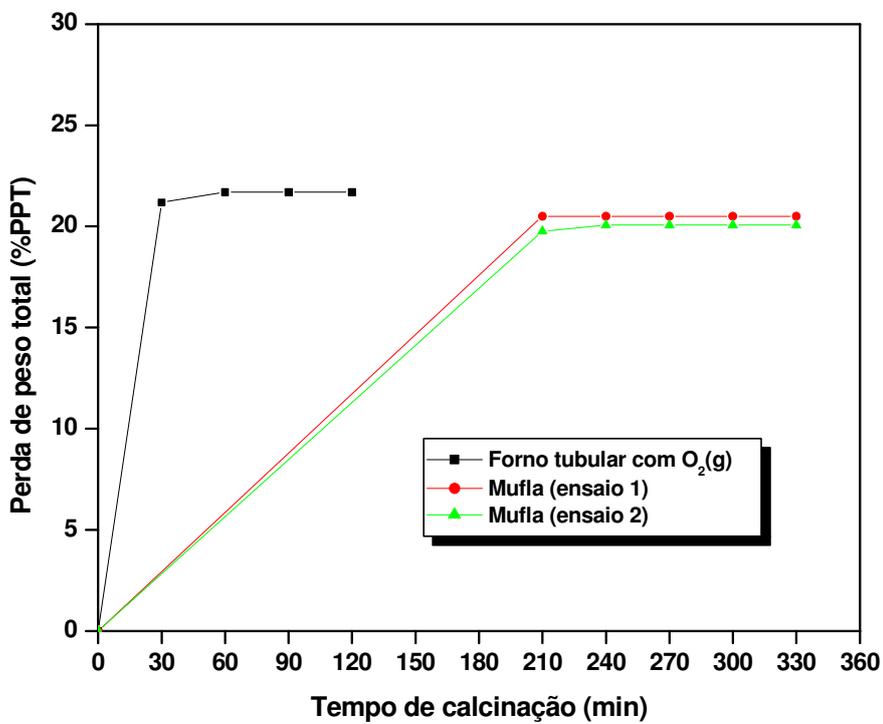


Figura 16 – Perda de peso de amostras V₂O₅+C com o tempo de calcinação.

formação de um pó preto, com incrustações cristalinas acinzentadas, retratado na Figura 17, cuja aparência chamou a atenção por ser inteiramente diversa daquela das demais amostras queimadas, constituídas tipicamente de um pó amorfo, marrom avermelhado ou enegrecido, na dependência do grau de cloração.



Figura 17 – Material da queima de $V_2O_5 + C$ em forno tubular com injeção de O_2 .

O citado material foi então encaminhado para análise pelo método de difração de raios-X, constando o difratograma obtido da Figura 18, no qual é sugerida, não só a presença do pentóxido de vanádio (V_2O_5), mas também de outros óxidos do metal, com grau de oxidação inferior – dióxido de vanádio (VO_2), e superior – V_6O_{13} .

A possível ocorrência desses óxidos no material analisado pode ser explicada, por um lado, pela ação redutora do carbono contido na amostra (redução do V_2O_5 a VO_2) e, por outro, pela atmosfera reacional de oxigênio (oxidação de V_2O_5 a V_6O_{13}). Além disso, é possível que a cor preta e as incrustações cristalinas sejam devidas à presença do dióxido de vanádio, cujas propriedades são mostradas na Tabela 13.

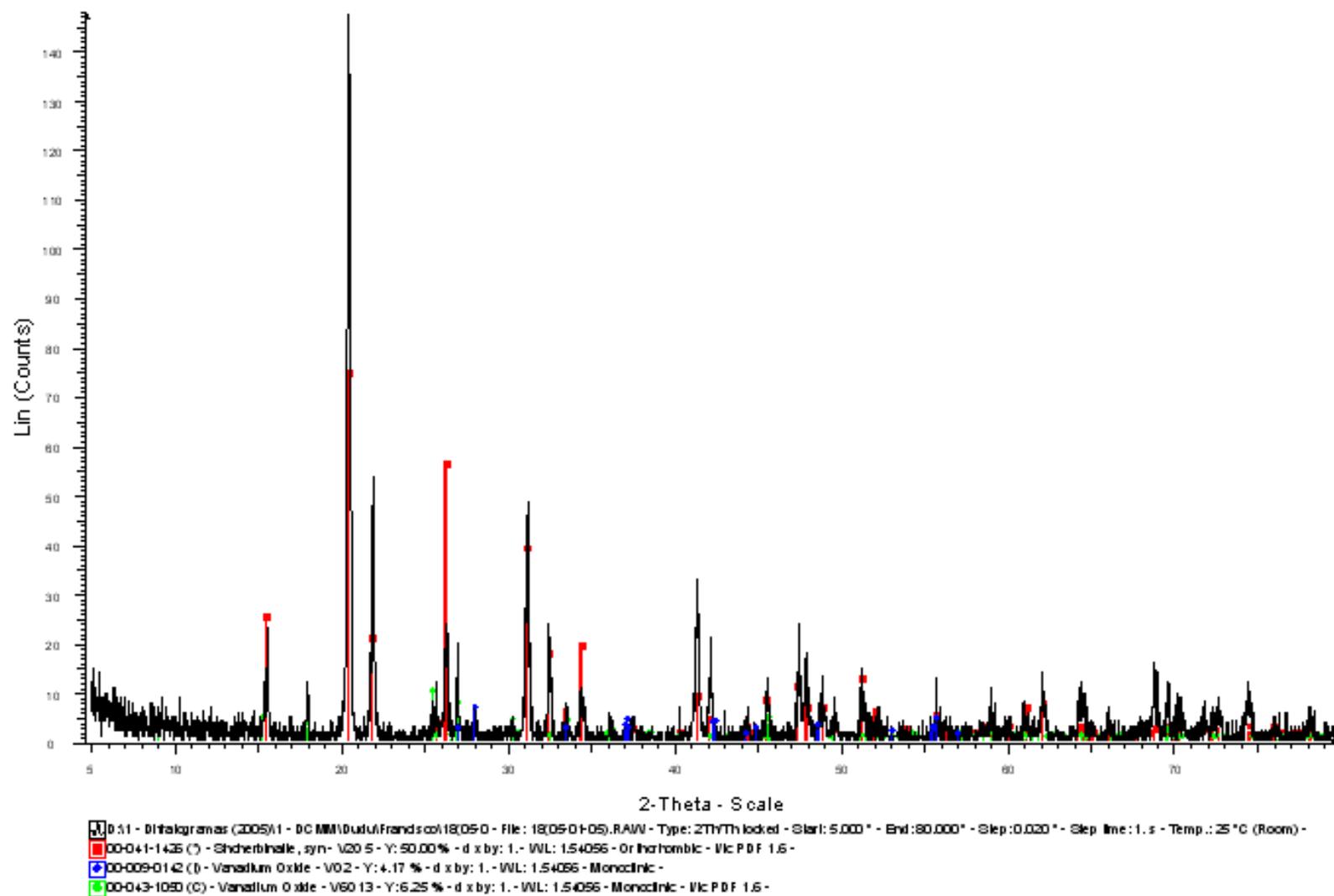


Figura 18 – Difratoograma do material anterior.

Fórmula	VO ₂ ou V ₂ O ₄
Sinonímia	Óxido de vanádio IV, tetróxido de divanádio
Aparência	Cristais pretos azulados
Ponto de fusão	1967 °C
Solubilidade	Insolúvel em água e solúvel em ácidos e álcalis
Obtenção	Redução de V ₂ O ₅ com carbono

Fontes: The Merck Index ⁽¹⁶⁾ e Handbook of Inorganic Compounds ⁽¹⁷⁾.

Tabela 13 – Propriedades do dióxido de vanádio

Levando-se em conta todos os elementos anteriores, decidiu-se optar definitivamente pelo controle analítico das amostras através de sua queima em forno tipo mufla, trabalhando a 600 °C, durante um período de 4,0 horas. As razões que justificaram tal opção foram as seguintes:

1. No uso de forno tipo mufla, várias amostras, colocadas lado a lado na câmara do forno em cadinhos de alumina, podem ser queimadas ao mesmo tempo, enquanto que no forno tubular uma única amostra, contida em uma navícula de alumina, é queimada de cada vez.
2. Embora a queima das amostras no forno tipo mufla demande um tempo de três a quatro vezes superior ao que se poderia conseguir usando forno tubular com injeção de gás oxigênio, a sua utilização é, sem dúvida, mais econômica, não só pelo aspecto anterior, mas também por dispensar o consumo oneroso daquele gás. Além disso, do ponto de vista prático, um tempo de queima de 4,0 horas é perfeitamente aceitável.

4.3. Metodologia experimental

A metodologia experimental adotada foi dividida em três etapas, a saber:

- 1^a – Preparação das amostras;
- 2^a – Ensaio de cloração;
- 3^a – Controle analítico.

Os equipamentos principais e de apoio utilizados nas respectivas etapas, bem como o procedimento experimental empregado em cada uma delas, são descritos com detalhe a seguir.

4.3.1. Equipamentos

a) Preparação das amostras

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) e o agente redutor – grafite – fornecidos na forma de pó pelos respectivos fabricantes, foram convertidos à granulometria de – 200 mesh e assim utilizados nos ensaios. Para tanto, o pentóxido de vanádio era inicialmente triturado, através de gral e pistilo de ágata, seguindo-se a sua classificação granulométrica por passagem na peneira série Tyler de 200 malhas. No caso do grafite, que já se encontrava numa granulometria bastante fina, era realizada apenas a classificação granulométrica.

Antes da pesagem e preparação das amostras, o pentóxido de vanádio era seco em estufa, com escala de temperatura de 0 a 300 °C, operação realizada, conforme sugerido pelos ensaios anteriores (item 4.2.2), à temperatura de 130 °C e durante um tempo de pelo menos 5,0 horas.

Na pesagem do pentóxido de vanádio, do grafite e de suas misturas (amostras iniciais), bem como das amostras cloradas, foi utilizada uma balança digital com precisão de 0,001g.

As amostras a serem cloradas eram então preparadas pela mistura de pentóxido de vanádio e de grafite, pesados separadamente, utilizando-se um gral de porcelana, com o auxílio de uma espátula meia-cana em aço inox, visando à homogeneização das mesmas.

b) Ensaios de cloração

Nos ensaios de cloração empregou-se um forno de resistência, com escala de 0 a 1200 °C, na posição vertical, contendo no seu interior um tubo de quartzo (comprimento de 50cm e diâmetro interno de 2,5 cm), usado como reator. O controle de temperatura do forno foi realizado através de um termopar NiCr-Ni.

As vazões dos gases, cloro e nitrogênio, eram controladas através de rotâmetros de vidro, calibrados previamente para cada um dos gases. Acoplado a cada uma das linhas de gases, antes de sua entrada reator, existia um tubo de vidro em U, contendo sílica gel como desumidificador.

Já o uso de um balão de vidro como misturador dos gases, instalado a montante do reator de cloração, tinha por objetivo específico possibilitar o estudo da influência da pressão parcial do gás cloro sobre a cinética da reação.

Com o intuito de assegurar a temperatura desejada à reação, as amostras, em todos os ensaios, foram situadas exatamente na região onde se encontrava o termopar. Já para a sustentação da amostra no interior do reator, um cadinho de alumina ($d = 17\text{mm}$; $h = 15\text{ mm}$), com base perfurada (para favorecer o escoamento do gás cloro e dos produtos gasosos) e encoberta por uma fina camada de lã de vidro, contendo a amostra na forma de pó, era colocado suspenso por um fio de platina no interior do tubo de quartzo, através da parte superior do reator. A altura da amostra reacional no interior do cadinho foi, tipicamente, da ordem de um-terço de sua altura total.

Os produtos da reação não coletados no condensador de vidro refrigerado a água, posicionado na parte inferior do reator, eram transferidos para um balão de vidro e daí para um frasco lavador (kitasato) através de uma pequena depressão gerada por uma trompa de vácuo. Neste último, era efetuada a lavagem e a neutralização dos gases remanescentes com uma solução de álcali, tendo-se usado, em diferentes ocasiões, alternativamente o hidróxido de potássio ou o hidróxido de sódio, em função de sua disponibilidade no laboratório do DCMM. As figuras 19 e 20 retratam a linha de cloração, enquanto que a figura 21 mostra a sua representação esquemática.

c) Controle analítico

Para a queima das amostras após a cloração, foi utilizado um forno tipo mufla, escala de temperatura de 0 a 1200 °C, com controle de temperatura realizado através de termopar NiCr-Ni.

4.3.2. Procedimento experimental

O procedimento experimental tinha início com o aquecimento gradual do forno de cloração até a temperatura estabelecida para o ensaio, utilizando-se esse decurso de tempo para preparar as amostras a serem cloradas.

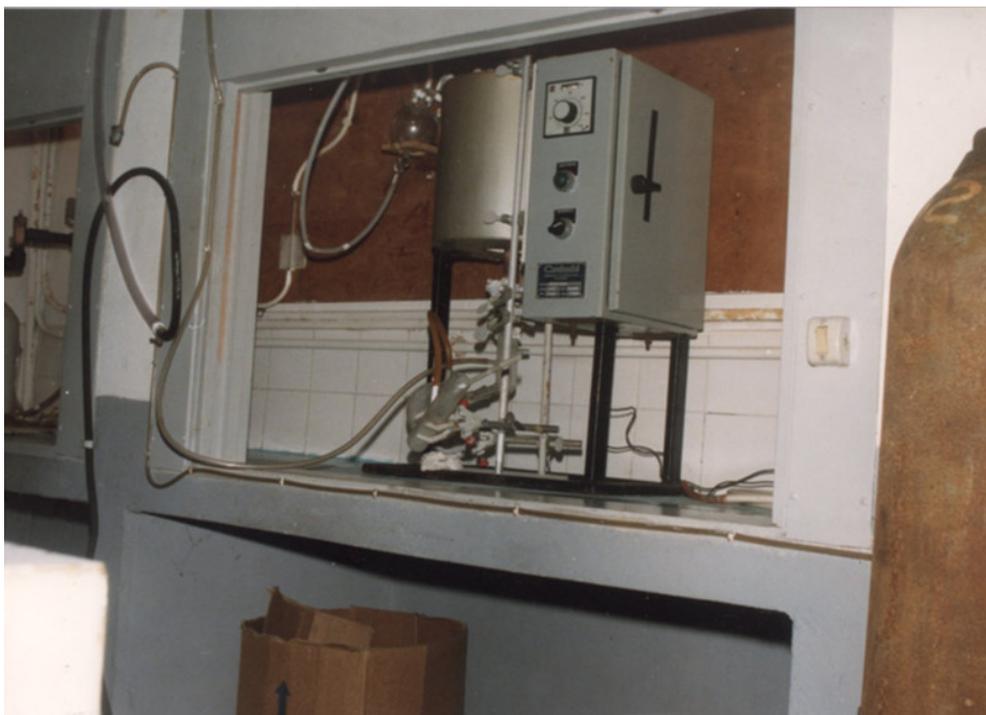


Figura 19 – Unidade experimental de cloração: Foto 1.



Figura 20 – Unidade experimental de cloração: Foto 2.

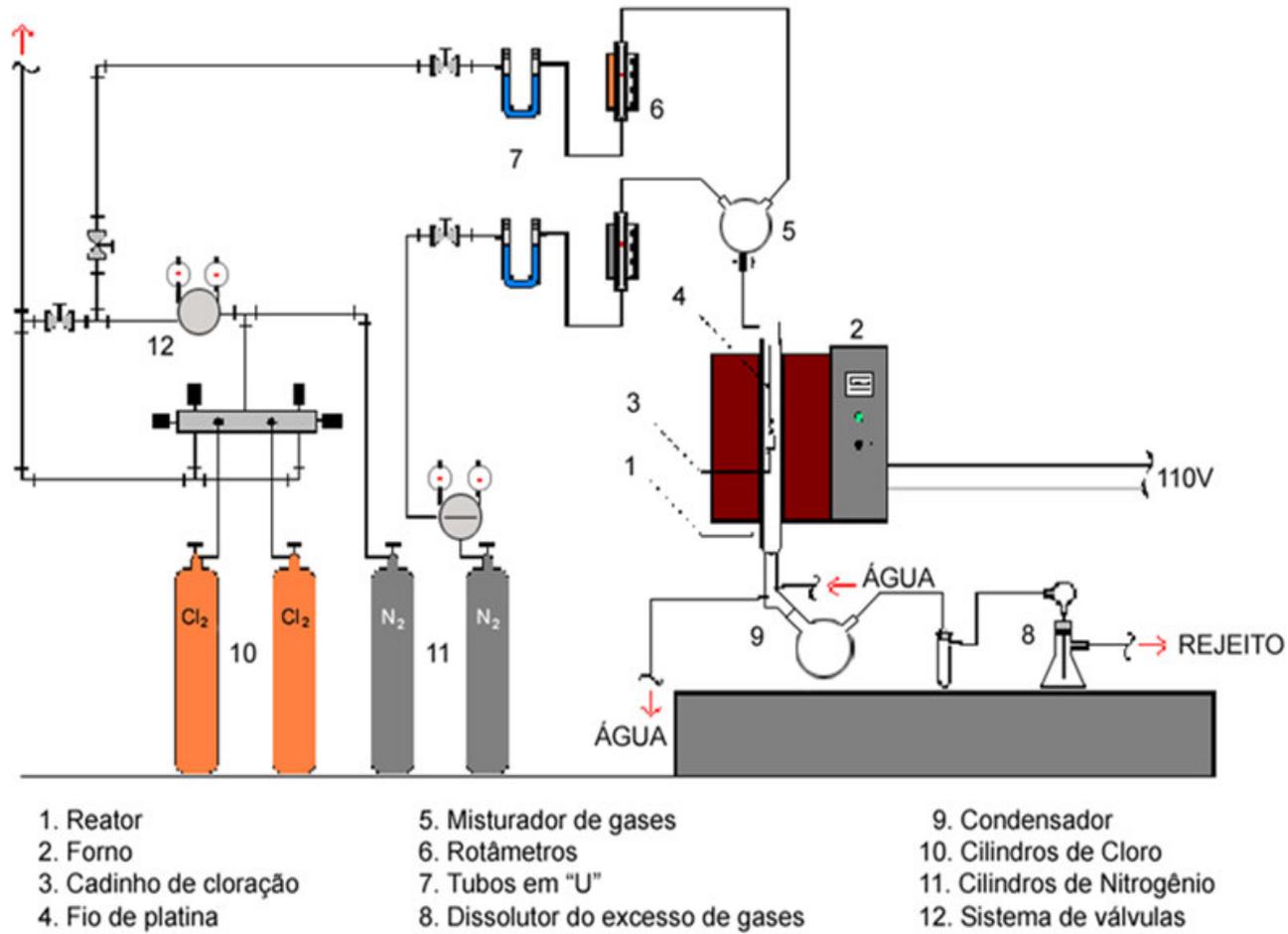


Figura 21 –Representação esquemática da linha de cloração

a) Procedimentos de cloração

Uma vez que o forno atinge a temperatura de ensaio, inicia-se o procedimento de cloração propriamente dito. Dois procedimentos básicos foram adotados neste trabalho: “procedimento direto” e “procedimento com reingresso das amostras no reator de cloração”.

- **Procedimento direto**

Este procedimento foi utilizado com vistas ao levantamento das curvas cinéticas para as diferentes variáveis aqui estudadas (temperatura de cloração, percentagem de carbono na amostra sólida inicial e pressão parcial do gás cloro). É constituído das seguintes etapas:

1. Checagem sequencial das linhas de gases, inicialmente da linha do nitrogênio super-seco para inertização do meio reacional, e depois, da linha do cloro, através dos seguintes passos: abertura dos respectivos registros e da válvula de controle de fluxo, verificação da passagem do gás no rotâmetro instalado na linha (vazões em ambos os casos de 0,2 l/min) e interrupção do fluxo de cada um dos gases pelo fechamento da válvula de controle correspondente.
2. Introdução da amostra a ser clorada no reator e seu aquecimento, por um período de 1,0 min, em atmosfera de nitrogênio (vazão de 0,2-0,4 l/min) e à temperatura estabelecida.
3. Substituição da atmosfera de nitrogênio por cloro (fechando-se a válvula de controle do primeiro e abrindo-se a do segundo), a uma vazão definida, durante um intervalo de tempo pré-estabelecido.
4. Ao término do tempo de cloração, interrupção do fluxo de cloro e substituição por nitrogênio, mantendo-se a amostra clorada sob esta atmosfera por um período de 1,0 min a uma vazão de nitrogênio de 1,0 l/min.
5. Retirada do cadinho com a amostra reagida e sua transferência para um dessecador, sendo o fluxo de nitrogênio reduzido para 0,2-0,4 l/min, e assim mantido, para assegurar a limpeza do sistema de cloração.
6. Depois de resfriada por cerca de 5,0 min no dessecador, pesagem da amostra no próprio cadinho de reação com vistas ao cálculo da conversão.

7. Retirada da amostra cuidadosamente do cadinho de reação, com o auxílio de uma espátula meia-cana e de um pincel, e sua transferência para o cadinho em que será submetida à calcinação.

- **Procedimento com reingresso das amostras no reator de cloração**

Este procedimento foi adotado, particularmente, nos ensaios de determinação da vazão de trabalho do gás cloro (item 5.1), que foram conduzidos à temperatura de 500 °C, na qual, como será mostrado no item 4.6, os resultados de %PPT obtidos reproduzem aqueles levantados nos ensaios diretos. É constituído das seguintes etapas:

1. Checagem sequencial das linhas de gases, inicialmente da linha do gás N₂ super-seco para inertização do meio reacional, e depois, da linha do gás Cl₂, através dos seguintes passos: abertura dos respectivos registros e da válvula de controle de fluxo, verificação da passagem do gás no rotâmetro instalado na linha (vazões em ambos os casos de 0,2 l/min) e interrupção do fluxo de cada um dos gases pelo fechamento da válvula de controle correspondente.
2. Introdução da amostra no reator e seu aquecimento, por um período de 1,0 min, em atmosfera de N₂ (vazão de 0,2 l/min) e à temperatura estabelecida.
3. Substituição da atmosfera de nitrogênio por cloro (fechando-se a válvula de controle do primeiro e abrindo-se a do segundo), a uma vazão definida, durante um intervalo de tempo pré-estabelecido.
4. Interrupção momentânea do fluxo de cloro para a retirada da amostra.
5. Liberação do fluxo de cloro, durante a pesagem da amostra, para se manter uma atmosfera de cloração no reator.
6. Pesagem da amostra e Interrupção momentânea do fluxo de cloro para o retorno da amostra ao reator.
7. Reingresso da amostra reagida ao reator para continuação da cloração por um intervalo adicional de tempo, retomando-se o procedimento atual da etapa 3 até a etapa 6, quantas vezes sejam necessárias em função da programação dos experimentos.
8. Ao término do último ensaio de cloração programado, adoção da conduta descrita nas etapas 4 a 7 do “procedimento direto”.

Concluído o último ensaio, o forno e os fluxos de N₂ e de Cl₂ eram desligados, procedendo-se em seguida à abertura do cilindro de N₂ de purga

(alta pressão). Abria-se a válvula da linha de Cl_2 para permitir a passagem do N_2 de purga até que se observasse, no balão misturador de gases, mudança de cor de amarelo esverdeado para incolor, indicando que todo o cloro no sistema tinha sido expulso. Fechavam-se então todos os registros e válvulas de controle dos gases e a torneira de água da trompa de vácuo, desligando-se por fim a capela.

b) Procedimento de controle analítico

O forno tipo mufla era aquecido a 600 °C, temperatura que, como visto anteriormente, era suficientemente baixa para prevenir perdas de óxido por volatilização e suficientemente alta para um tempo aceitável de calcinação da amostra. Depois deste procedimento, o qual, a partir da temperatura ambiente, durava cerca de 2,0 horas, os cadinhos com as amostras cloradas eram colocados lado a lado na câmara central visando à sua queima por 4,0 horas a 600 °C. As amostras calcinadas eram então transferidas para resfriamento por algum tempo em um dessecador, enquanto que a mufla era desligada.

4.4. Análise de cloretos não-voláteis na amostra clorada

Várias amostras, previamente cloradas em temperaturas e tempos diversos, foram submetidas à lixiviação com água deionizada (solubilização sob agitação e ligeiro aquecimento), seguida de filtração a vácuo (com papel de filtro, em um conjunto filtro de porcelana – kitasato, ligado a uma trompa d'água), secagem e pesagem do resíduo sólido. Como os haletos de vanádio são solúveis em água, concluiu-se pela ausência de cloretos não-voláteis nas amostras, já que não se observou, em nenhum dos ensaios, perda de peso da amostra original ao final do procedimento. Tal conclusão, por sua vez, mostrou-se coerente com as previsões do Capítulo 3, pelas quais, na faixa de temperaturas de cloração ensaiada neste trabalho (350 – 550 °C), a formação de cloretos e oxicloretos de vanádio gasosos seria, do ponto de vista termodinâmico, no mínimo, preponderante.

4.5. Cálculo da % PPT da amostra e da % V_2O_5 reagido

Como salientado em item anterior, os dados obtidos diretamente dos ensaios de cloração permitem o cálculo da percentagem de perda de peso total

da amostra sólida inicial alimentada ao reator (%PPT). No entanto, o resultado que realmente interessa para este estudo é a percentagem ou a quantidade de pentóxido de vanádio efetivamente reagido.

Objetivando calcular a percentagem de perda de peso total da amostra (%PPT) e a percentagem de pentóxido de vanádio reagido [%V₂O₅ (r)], foi adotado o procedimento a seguir.

Após o resfriamento das amostras calcinadas por 5,0 min no dessecador, o conjunto cadinho-amostra era pesado e a diferença em relação ao peso do cadinho vazio fornecia a massa de óxido (V₂O₅) que não reagiu, já que todo o carbono não-reagido tinha sido eliminado pela queima na atmosfera oxidante do forno de calcinação.

Em seguida, através da diferença entre a massa de óxido presente na amostra inicial alimentada ao reator e a massa de óxido não-reagido, era possível determinar a massa de óxido reagido e, a partir desta, a conversão do óxido, isto é, a percentagem do pentóxido de vanádio reagido [% V₂O₅ (r)].

Por outro lado, ao longo deste trabalho, foram realizados ensaios de cloração para temperaturas e intervalos de tempo diversos, bem como diferentes concentrações de carbono nas amostras sólidas iniciais alimentadas ao reator.

O Anexo I apresenta, sob a forma de tabela, as condições de processo e os valores da percentagem de perda de peso total (%PPT) e da percentagem de pentóxido de vanádio reagido [%V₂O₅ (r)] para todas as amostras ensaiadas neste trabalho, com exceção de algumas poucas que, pela ocorrência de imprevistos operacionais (entupimento da unidade, travamento de válvulas ou registros e escapamento de gases), foram descartadas.

4.6. Exame da viabilidade do reingresso de amostras na cloração

Os dados obtidos diretamente dos ensaios de cloração referem-se à percentagem de perda de peso total da amostra sólida inicial (%PPT) e as curvas %PPT versus tempo são aqui referidas como *curvas termogravimétricas*.

Estudo anterior de carbocloração do dióxido de titânio (TiO₂) puro, realizado no DCMM da PUC-Rio⁽⁹⁾, mostrou ser possível, com o emprego de procedimento experimental adequado, levantar-se uma curva termogravimétrica utilizando apenas uma amostra inicial, a qual, após submetida à cloração durante um certo tempo, retorna, depois de pesada, ao reator para cloração por um tempo adicional, e assim sucessivamente até o final dos ensaios, permitindo o acompanhamento termogravimétrico da mesma.

Evidentemente, esse procedimento só é recomendado quando os valores de %PPT obtidos com a sua utilização reproduzem, dentro da margem de erro experimental esperada, aqueles levantados em ensaios “diretos”, isto é, empregando-se uma única amostra para cada intervalo de tempo pré-estabelecido. Por outro lado, a reprodução de resultados mencionada significa que, na temperatura de realização dos ensaios, as retiradas intermediárias das amostras não acarretam influências sobre a cinética da reação de cloração.

As vantagens operacionais desse método são óbvias, uma vez que o não retorno ao reator das amostras parcialmente reagidas implica na necessidade de preparação de um número muito superior de amostras, com o aumento da quantidade de insumos e do tempo global gasto na realização dos ensaios.

Nesse sentido, procedeu-se, no presente trabalho, ao exame da viabilidade de aplicação do procedimento citado através da comparação dos valores de %PPT obtidos, para diferentes temperaturas e tempos de cloração, em experiências com e sem retiradas intermediárias das amostras. A descrição detalhada dos procedimentos experimentais utilizados nos dois casos é apresentada no item 4.3.2.

Os valores de %PPT levantados nesses ensaios de cloração do pentóxido de vanádio figuram na Tabela 14, mostrando que, com exceção daquelas conduzidas à temperatura de 500 °C, não se observou reprodução de resultados nas experiências realizadas com e sem retiradas intermediárias das amostras.

Assim sendo, em consonância com o que foi comentado anteriormente, a reprodução dos valores de %PPT na temperatura de 500 °C permite concluir que, nesta temperatura específica, a cinética da reação, à vista do procedimento experimental adotado, não é influenciada pela retirada intermediária das amostras, o mesmo não ocorrendo nas temperaturas inferiores. Isso pode ser explicado, talvez, pelo fato do processo, como se mostrará no Capítulo 5, ser controlado pelos efeitos difusionais na faixa de alta temperatura, e pela reação química, na de baixa temperatura, quando o contato entre os sólidos e o gás reagente é um fator importante para a cinética da reação.

A pesquisa de procedimentos experimentais com o reingresso de amostras, que se mostrassem respectivamente adequados a cada uma das temperaturas de cloração adotadas neste estudo, isto é, que permitissem a reprodução dos valores de %PPT frente aos ensaios diretos, além de afigurar-se incerta, poderia demandar um grande número de ensaios, anulando as vantagens de utilização desse método.

Condições de cloração			% de perda de peso total (%PPT)	
T (°C)	%C na amostra	Tempo (min)	Com reingresso	Direto
350	18	15	23,05	–
		20	24,75	–
		25	27,66	39,12
		30	26,67	51,85
450	18	10	19,92	–
		15	27,67	–
		20	34,91	51,35
500	18	10	26,95	–
		15	41,87	43,82
		20	52,79	–
		30	76,95	77,04

Tabela 14 – Percentagem de perda de peso total (%PPT) para ensaios com e sem o reingresso das amostras no reator de cloração

Diante do aspecto anterior, decidiu-se adotar no trabalho, com vistas ao levantamento das curvas cinéticas para as diferentes variáveis aqui estudadas, o “procedimento direto”, isto é, a utilização de uma amostra para cada intervalo de tempo pré-estabelecido. Já o “procedimento com reingresso das amostras no reator de cloração” foi usado, especificamente, nos ensaios de determinação da vazão de trabalho do gás cloro (item 5.1), que foram conduzidos a 500 °C.

4.7. Determinação da quantidade estequiométrica de carbono

Conforme estudos anteriores na área de carbocloração de óxidos ^(9,19), um gráfico da percentagem de óxido reagido versus a percentagem de perda de peso total da amostra sólida inicial (%PPT), construído, para uma dada concentração de carbono nesta amostra, a partir de uma série de pontos levantada em condições experimentais diversas (temperaturas e tempos de cloração), corresponde a uma reta, cuja equação analítica pode ser representada, para propósitos práticos, por:

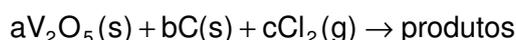
$$\% \text{ de óxido reagido} = k. (\% \text{ PPT})$$

Por outro lado, quando o coeficiente angular (k) dessa reta é igual a 1,0, ou seja, a percentagem de óxido reagido é igual à percentagem de perda de peso total da amostra, pode-se afirmar que as quantidades de reagentes da

amostra inicial (V_2O_5 e C) guardam entre si a relação definida pela estequiometria da reação. Aqui, esta pode ser melhor interpretada como a estequiometria “experimental” do processo, já que para a mesma, além da natureza química dos reagentes, intervêm vários outros fatores, relacionados com as características físicas dos reagentes, conforme discutido previamente no item 3.2.3.

Teoricamente, a afirmação anterior pode ser comprovada a partir do desenvolvimento a seguir.

- reação representativa:



- antes da reação:

$$\text{N}^\circ \text{ de mols de } V_2O_5 = a = \frac{m_{V_2O_5}}{M_{V_2O_5}} \quad \text{e} \quad \text{N}^\circ \text{ de mols de C} = b = \frac{m_C}{M_C}, \text{ onde:}$$

$m_{V_2O_5}$ = massa inicial de V_2O_5 e $M_{V_2O_5}$ = massa molar do V_2O_5 = 181,88 g/mol.

m_C = massa inicial de carbono e M_C = massa molar do carbono = 12,011 g/mol.

- decorrida a reação:

$$\text{N}^\circ \text{ de mols de } V_2O_5 = \left(\frac{m_{V_2O_5}}{M_{V_2O_5}} \right) - a \cdot \alpha$$

$$\text{N}^\circ \text{ de mols de C} = \left(\frac{m_C}{M_C} \right) - b \cdot \alpha$$

onde: α = avanço da reação.

- peso inicial da amostra = $P^i = m_{V_2O_5} + m_C$

- peso final da amostra = $P^f = m_{V_2O_5}^f + m_C^f$

-variação de peso da amostra = $\Delta P = P^i - P^f = (aM_{V_2O_5} + bM_C) \cdot \alpha$

Daí, a percentagem de perda de peso total da amostra é dada por:

$$\%PPT = \left(\frac{\Delta P}{P^i} \right) \cdot 100 \quad \Rightarrow \quad \%PPT = \left(\frac{(aM_{V_2O_5} + bM_C) \cdot \alpha}{m_{V_2O_5} + m_C} \right) \cdot 100$$

- massa de V_2O_5 que reagiu = $m_{V_2O_5} - m_{V_2O_5}^f = aM_{V_2O_5} \cdot \alpha$

Logo, a conversão, ou percentagem de V_2O_5 reagido, pode ser calculada:

$$\%V_2O_5(r) = \left(\frac{aM_{V_2O_5} \cdot \alpha}{m_{V_2O_5}} \right) \cdot 100$$

$$\text{Então: } \%V_2O_5(r) = \frac{(m_{V_2O_5} + m_C)}{m_{V_2O_5}} \cdot \frac{(aM_{V_2O_5})}{(aM_{V_2O_5} + bM_C)} \cdot (\%PPT)$$

As massas iniciais de V_2O_5 e de carbono na mistura estarão na razão estequiométrica se:

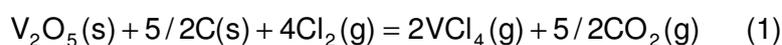
$$\frac{\left(\frac{m_{V_2O_5}}{M_{V_2O_5}} \right)}{\left(\frac{m_C}{M_C} \right)} = \frac{a}{b},$$

$$\text{o que implicará em: } \frac{m_{V_2O_5}}{m_{V_2O_5} + m_C} = \frac{aM_{V_2O_5}}{aM_{V_2O_5} + bM_C}$$

e, conseqüentemente: $\%V_2O_5(r) = \%PPT$

Visando determinar a concentração de carbono na amostra inicial correspondente à “estequiometria experimental”, concentração esta adotada como padrão no estudo cinético aqui realizado, foram levantadas curvas “ $\%V_2O_5(r)$ versus $\%PPT$ ” para diferentes concentrações iniciais de carbono.

Nesse sentido, considerou-se, como ponto de partida, a estequiometria da reação de cloração do pentóxido de vanádio a tetracloreto de vanádio (VCl_4), a qual, conforme se concluiu anteriormente, tem consistência termodinâmica na faixa de temperaturas contemplada neste estudo (350 – 550 °C). Aqui, tendo em vista a reação de Boudouard ($CO_2 + C = 2CO$), podem ocorrer duas reações de cloração, conduzindo, respectivamente, à produção dos gases dióxido de carbono e monóxido de carbono:



Por outro lado, sabe-se que a reação de Boudouard caracteriza-se, do ponto de vista termodinâmico, pelo equilíbrio C-CO para temperaturas superiores a 978 K e pelo equilíbrio C-CO₂ para temperaturas inferiores, de sorte que, na faixa de temperaturas de cloração adotada, pode-se prever a predominância da reação (1) acima.

Considerando, agora, que a amostra inicial ($V_2O_5 + C$) contenha 1,0 g de V_2O_5 , a massa de carbono, na condição estequiométrica, é dada por:

$$\text{- para a reação (1): } m_C = \frac{2,5M_C}{M_{V_2O_5}} = \frac{(2,5) \cdot (12,011)}{181,88} = 0,1651g$$

$$\text{- para a reação (2): } m_C = \frac{5M_C}{M_{V_2O_5}} = \frac{(5,0) \cdot (12,011)}{181,88} = 0,3302g$$

Logo, pode-se calcular a concentração de C na amostra sólida inicial como:

$$\text{- para a reação (1): } \%C = \left(\frac{0,1651}{1,1651} \right) \cdot 100 = 14,14\%$$

$$\text{- para a reação (2): } \%C = \left(\frac{0,3302}{1,3302} \right) \cdot 100 = 24,82\%$$

Em face desses elementos, decidiu-se realizar os ensaios de cloração contemplando, inicialmente, uma concentração de carbono na amostra sólida ($V_2O_5 + C$) de 20% em peso, correspondendo, aproximadamente, à média dos valores calculados acima.

A avaliação prosseguiu investigando-se, para esta e outras concentrações de carbono, a correlação entre a percentagem de pentóxido de vanádio reagido [% V_2O_5 (r)] e a percentagem de perda de peso total da amostra inicial (%PPT) até que o valor obtido fosse o mais próximo possível de 1,0.

Assim, foi possível construir o gráfico da Figura 22, contendo as retas obtidas por regressão para diferentes concentrações iniciais de carbono, obtendo-se em todos os casos um alto valor para o coeficiente de correlação linear (r).

O gráfico referido permitiu, então, estabelecer como base, na execução do presente estudo, uma concentração de carbono na amostra sólida inicial ($V_2O_5 + C$) de 17% em peso. Esta, por sua vez, na validade da premissa de ocorrência das reações (1) e (2), adotada anteriormente, está mais próxima, como era previsível, do valor calculado acima para a condição estequiométrica da reação (1).

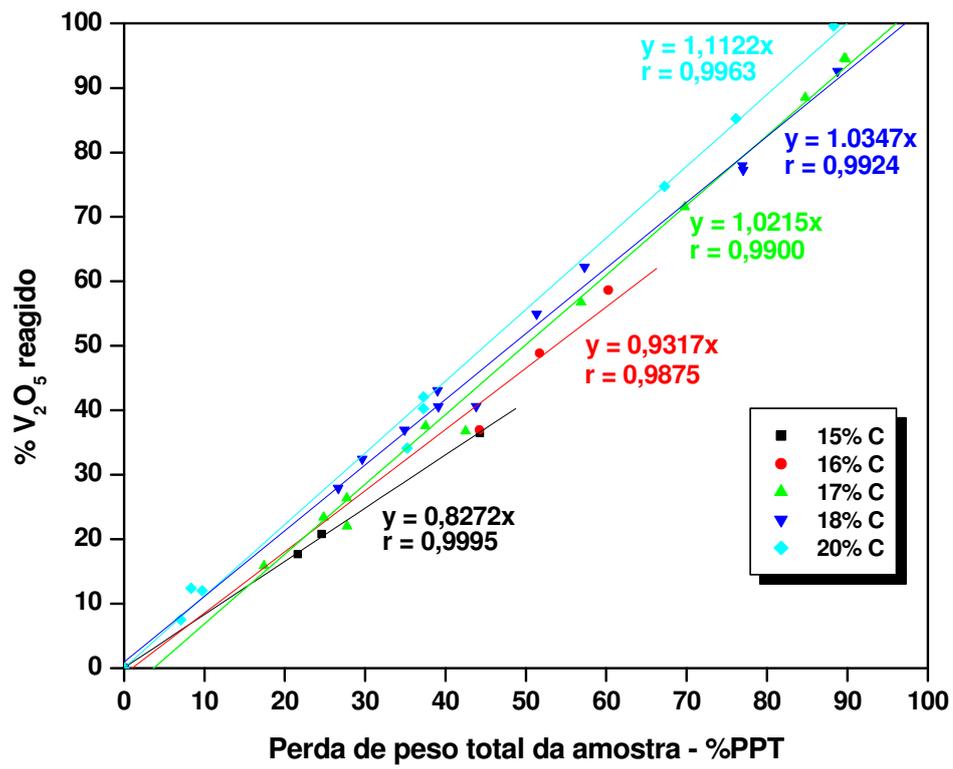


Figura 22 – Correlação % V_2O_5 reagido versus %PPT para várias percentagens de carbono.