

## 5 Apresentação e discussão dos resultados

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os ensaios voltados para a determinação da vazão de trabalho do gás reagente (cloro), adotada no desenvolvimento do estudo cinético em apreço, bem como os resultados experimentais deste último, os quais retratam o efeito sobre a cinética da reação das seguintes variáveis: temperatura, percentagem de agente redutor (carbono) na amostra inicial e pressão parcial do gás cloro. A análise dos resultados experimentais inclui o cálculo de parâmetros cinéticos relacionados com algumas das variáveis examinadas, a saber: energia de ativação, energia de ativação aparente e ordem de reação com respeito ao cloro.

### 5.1. Determinação da vazão de trabalho do gás cloro

Inicialmente, foram realizados ensaios com o objetivo de se estabelecer a vazão que seria suficiente para minimizar os efeitos decorrentes da formação da camada gasosa estagnada ao redor da amostra para as condições fluidodinâmicas utilizadas.

Para esse fim, procurou-se identificar a influência da vazão sobre a taxa inicial de reação (%PPT/min) à temperatura de 500 °C e pressão de cloro igual a 1,0 atm. A escolha de 500 °C partiu da premissa de que, se em uma temperatura considerada elevada para o processo (a faixa de temperaturas de cloração adotada foi de 350 – 550 °C), a vazão determinada minimizaria os efeitos difusionais citados, com maior razão ela seria suficiente para produzir efeitos, no mínimo, semelhantes em temperaturas mais baixas, onde caracteristicamente a reação química constitui a etapa controladora do processo.

Desse modo, foram levantadas as *curvas termogravimétricas* (%PPT versus tempo) empregando diferentes vazões do gás cloro, a 500 °C e 1,0 atm, conforme retratado na Figura 23, onde se acham indicadas as respectivas taxas iniciais de reação ( $r_0$ ), expressas em %PPT/min. Já a Figura 24 permite observar que a influência da vazão de cloro sobre a taxa inicial de reação é pouco significativa, verificando-se que, quando a vazão aumenta de 0,3 para 0,4 l/min, correspondendo a uma variação percentual de 33%, o acréscimo da taxa inicial de reação é de tão somente 3%.

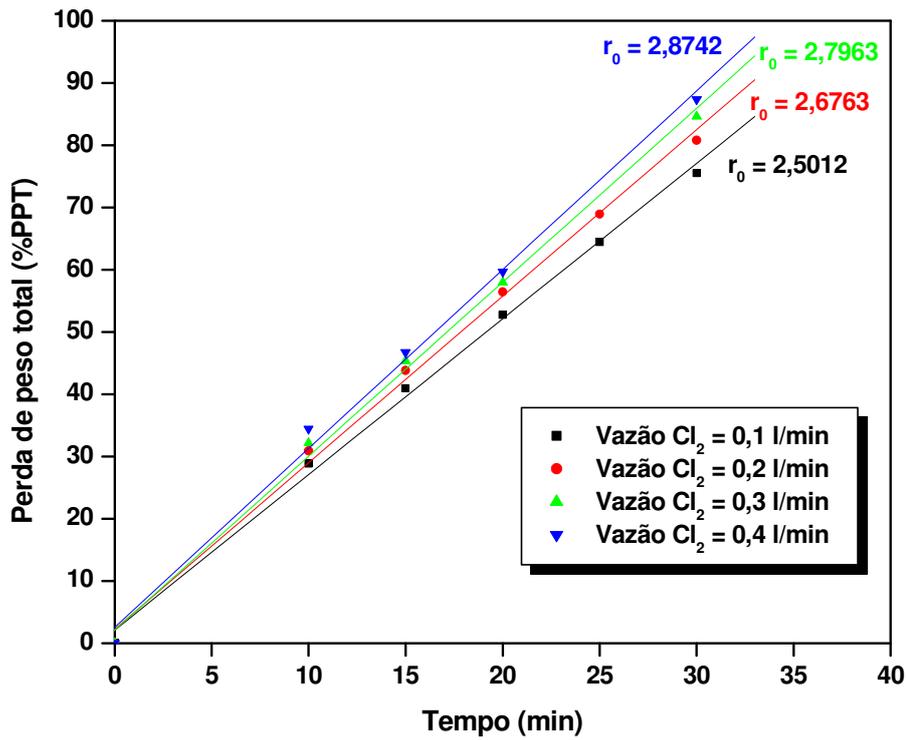


Figura 23 – Curvas termogravimétricas para diferentes vazões de  $\text{Cl}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ .

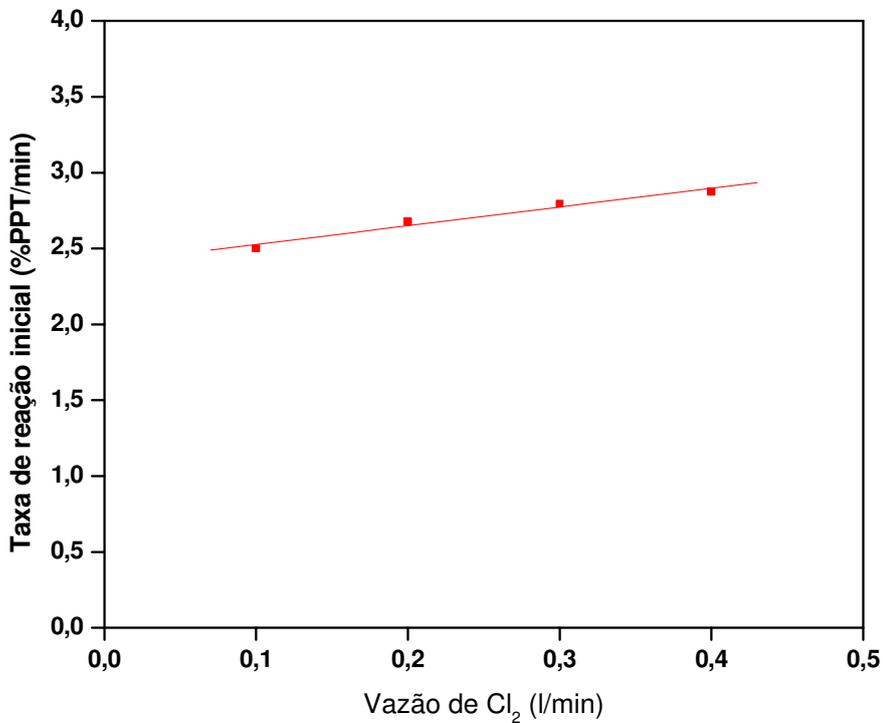


Figura 24 – Influência da vazão de  $\text{Cl}_2$  sobre a taxa inicial de reação.

Por outro lado, cabe notar que uma vazão de cloro de 0,3 l/min equivale, a 500 °C e 1,0 atm de pressão, a um suprimento de 0,0047 mols  $\text{Cl}_2/\text{min}$ , o que estabelece uma relação molar  $\text{Cl}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  da ordem de 25 para uma taxa inicial de reação (Tabela 15) igual a 0,0347 g  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{min}$ , ou  $1,907 \cdot 10^{-4}$  mols  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{min}$ , ficando assim demonstrada a existência de cloro em excesso e o não-comprometimento da efetivação da reação em virtude da disponibilidade desse reagente. Os aspectos anteriores permitiram, pois, estabelecer em 0,3 l/min a vazão de cloro a ser utilizada no procedimento experimental.

## 5.2. Influência da temperatura

As Figuras 25 e 26 mostram as *curvas cinéticas* (conversão versus tempo), relativas à influência da temperatura de cloração no intervalo de 350 a 550 °C, respectivamente para conversão expressa em percentagem (%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e em massa (g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) de óxido reagido. Tais curvas foram obtidas por regressão polinomial dos resultados experimentais, ajuste este que se mostrou adequado pelos elevados valores obtidos para o coeficiente  $r^2$ , explicitados nos respectivos gráficos. Todos os ensaios foram realizados usando amostras em pó, sem compactação, de  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}$ , com uma concentração de carbono de 17% em peso (representativa da condição estequiométrica do processo), e sob vazão e pressão do gás cloro de respectivamente 0,3 l/min e 1,0 atm, constando os resultados obtidos do Anexo 2.

A partir das equações polinomiais das curvas cinéticas, foram obtidas, através do valor da equação da derivada,  $d\alpha/dt$ , para  $t = 0$  ( $\alpha$  é conversão de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $t$ , o tempo), as taxas iniciais de reação,  $r_0$ , expressas respectivamente em % e gramas de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{min}$ , as quais estão apresentadas na Tabela 15, juntamente com a sua variação percentual associada aos incrementos de temperatura.

Temperatura (°C)	$r_0$ (% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{min}$ )	$\Delta r_0$ (%)	$r_0$ (g $\text{V}_2\text{O}_5/\text{min}$ )	$\Delta r_0$ (%)
350	1,7441	-	0,0145	-
375	2,4603	+ 41,06	0,0205	+ 41,38
400	3,4122	+ 38,69	0,0289	+ 40,98
450	3,5655	+ 4,49	0,0298	+ 3,11
500	4,3379	+ 21,66	0,0347	+ 16,44
550	4,6812	+ 7,91	0,0384	+ 10,66

Tabela 15 – Influência da temperatura sobre a taxa inicial de reação ( $r_0$ ).

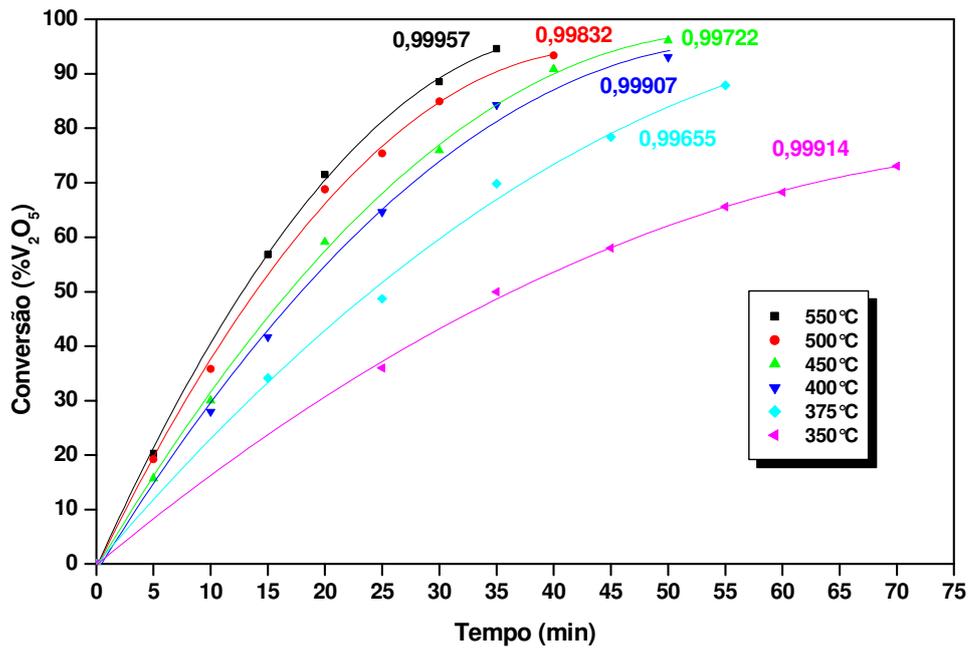


Figura 25 – Conversão (%  $V_2O_5$ ) versus tempo no intervalo 350 - 550°C.

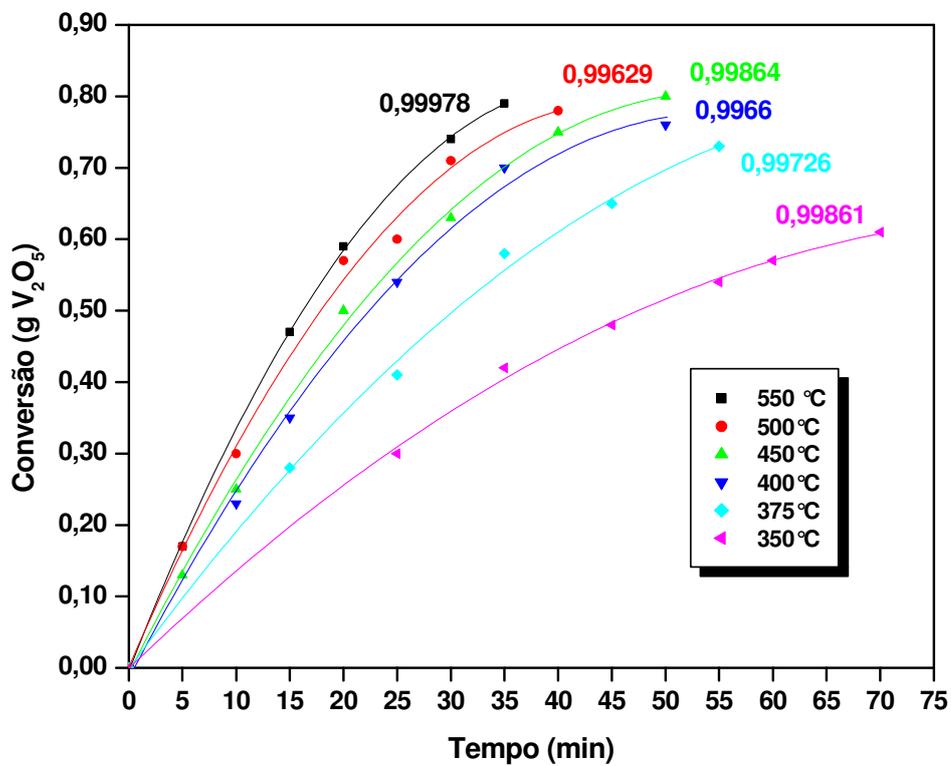


Figura 26 – Conversão (g  $V_2O_5$ ) versus tempo no intervalo 350 - 550°C.

Tal tabela retrata uma tendência na variação da taxa inicial de reação com a temperatura, ou seja, a elevação da temperatura de reação acarreta o aumento da taxa, sendo este mais significativo no intervalo de 350 a 400 °C. Em outras palavras, isso significa que, nesta faixa de temperaturas, o valor de  $r_0$  é mais sensível às variações de temperatura do que no nível mais alto.

Por outro lado, como já mencionado, o efeito da temperatura sobre a reação pode também ser avaliado através da equação de Arrhenius, que leva ao cálculo da sua energia de ativação, fornecendo indicação do mecanismo controlador do processo, ou dos possíveis mecanismos. Assim, para possibilitar a construção dos gráficos  $\ln k$  versus  $1/T$ , as curvas cinéticas da Figura 25 foram normalizadas pela aplicação de alguns dos modelos matemáticos apresentados no Capítulo 3, permitindo determinar  $k$  através da inclinação das retas obtidas.

Verificou-se que, entre todos os modelos matemáticos aplicados e de uma forma geral para as várias temperaturas ensaiadas, os resultados experimentais se ajustaram melhor (maiores valores do coeficiente de correlação linear,  $r$ ) à equação  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$ , estabelecida para o Modelo do Núcleo Não Reagido, caso do controle por reação química. A Figura 27 mostra os ajustes dos resultados experimentais a esse modelo, com a explicitação dos respectivos valores de  $r$  e de  $k$ . Já os ajustes obtidos pela aplicação dos demais modelos podem ser observados no Anexo 3.

Utilizando os valores de  $k$  obtidos através do modelo acima, foi construído o gráfico de Arrhenius apresentado na Figura 28, que se identificou ser claramente constituído de duas regiões, correspondentes a retas de inclinações muito diferentes, respectivamente nas faixas de baixa (350 – 400 °C) e de alta temperatura (400 – 550 °C). Como decorrência, foram calculadas energias de ativação diferentes, retratando um decréscimo de seu valor com a elevação do nível da temperatura de cloração. Os valores calculados foram:

- 350 – 400 °C  $\Rightarrow E_A = 58$  kJ
- 400 – 550 °C  $\Rightarrow E_A = 11$  kJ

Esses valores sinalizam a existência de mecanismos controladores diferentes para o processo nas faixas de alta e baixa temperatura. Assim, o valor elevado (58 kJ), na faixa de 350 a 400 °C, sugere que a reação química constitui a etapa controladora do processo, uma vez que a taxa de reação, em concordância com o que se concluiu anteriormente na análise das taxas iniciais, é mais sensível a variações de temperatura, em decorrência da relação exponencial,  $v \propto e^{-E_A/RT}$ , existente entre elas. Isso significa, por outro lado, que,

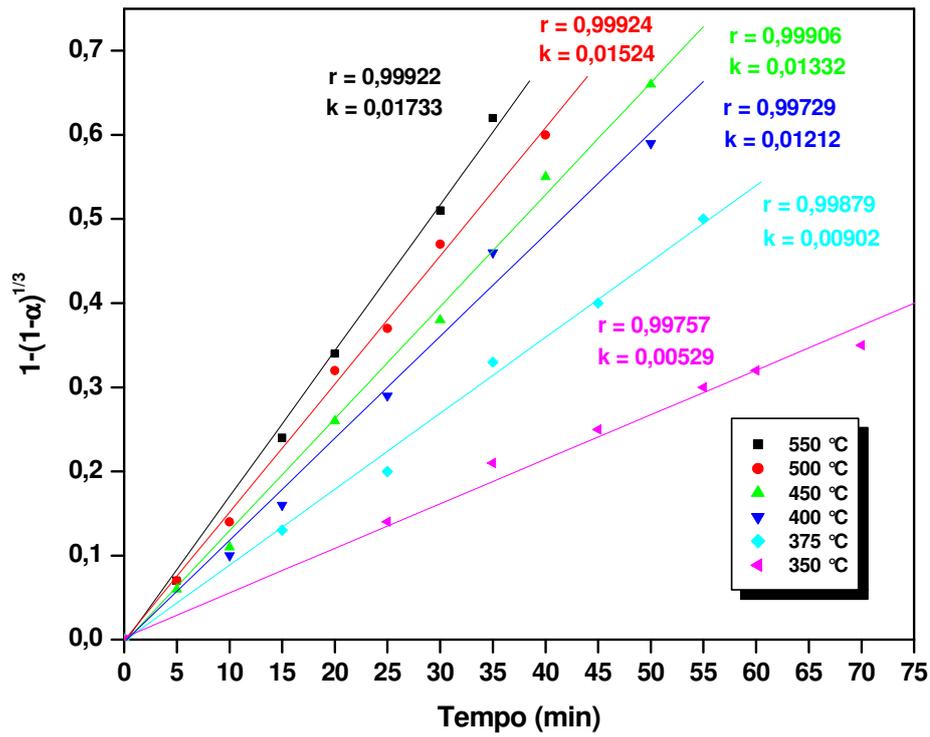


Figura 27 – Ajuste pelo Modelo do Núcleo Não Reagido.

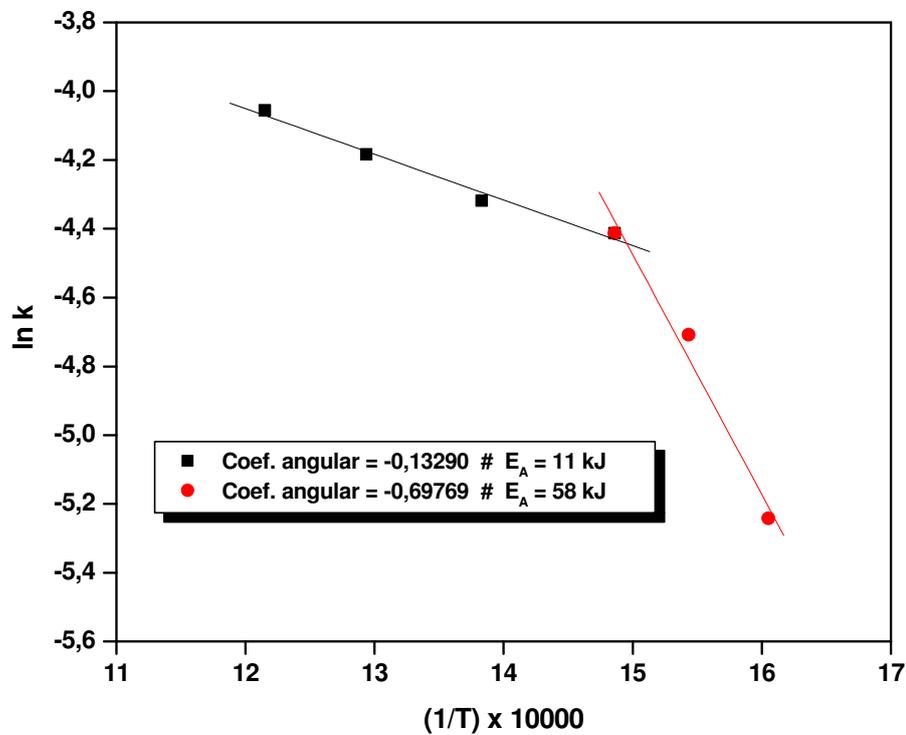


Figura 28 – Gráfico para cálculo da energia de ativação da reação.

nessas condições experimentais, o contato entre os sólidos ( $V_2O_5 - C$ ), bem como entre estes e o gás reagente (cloro), é importante para a cinética da reação, dado este mencionado na literatura <sup>(9)</sup>.

Já o valor baixo da energia de ativação (11 kJ), na faixa de temperatura mais elevada (400 a 550 °C), sugere um controle difusional, onde, em concordância com o que revelou a análise prévia das taxas iniciais de reação, a sensibilidade da velocidade de reação é menor, devido às proporcionalidades estabelecidas para a difusão molecular -  $v \propto T^{3/2}$  - e para a difusão pelo mecanismo de Knudsen -  $v \propto T^{1/2}$ . Isso significa, por outro lado, que a maior ou menor facilidade para a penetração do gás cloro e para a saída dos produtos gasosos exerce, aqui, efeito importante sobre a cinética da reação.

Como elemento adicional, foi também construído o gráfico de Arrhenius da Figura 29, substituindo-se  $k$  por  $r_0$  (% $V_2O_5$ /min), para as respectivas temperaturas de cloração. Isso, como já salientado, permite calcular, quando se deseja expurgar o efeito das variações estruturais da amostra durante a reação, a *energia de ativação aparente*, que se constitui numa extensão do conceito de Arrhenius para reações elementares, onde os reagentes são convertidos nos produtos numa única etapa. Como no caso anterior, foram obtidos dois valores diferentes para esta energia: 47 kJ, no intervalo de baixa temperatura (350 a 400 °C), e 10 kJ, no de alta (400 a 550 °C), sugerindo outra vez uma mudança no mecanismo controlador do processo de químico para difusional.

Vale notar, finalmente, que o uso, no estudo em questão, de um modelo proposto para o controle pela reação química não implica, necessariamente, como se concluiu na análise precedente, que isso se verifique exclusivamente em toda a faixa de temperatura examinada. Na verdade, um processo pode ser controlado pela reação química porém, ela própria, ocorrer segundo um mecanismo com uma etapa controladora de caráter difusional. Não há, portanto, na prática, fronteiras nítidas para a ocorrência de um ou outro controle, cabendo, também aqui, a discussão anterior sobre as limitações de uso dos modelos.

## 5.2. Influência da percentagem de carbono

No estudo deste aspecto, examinou-se o efeito da percentagem de carbono na amostra a ser clorada, em baixa e alta temperatura (350 e 500 °C), para 17%, 20% e 30% de carbono. Os ensaios foram realizados sob pressão de cloro de 1,0 atm e vazão de 0,3 l/min, constando os resultados do Anexo 4.

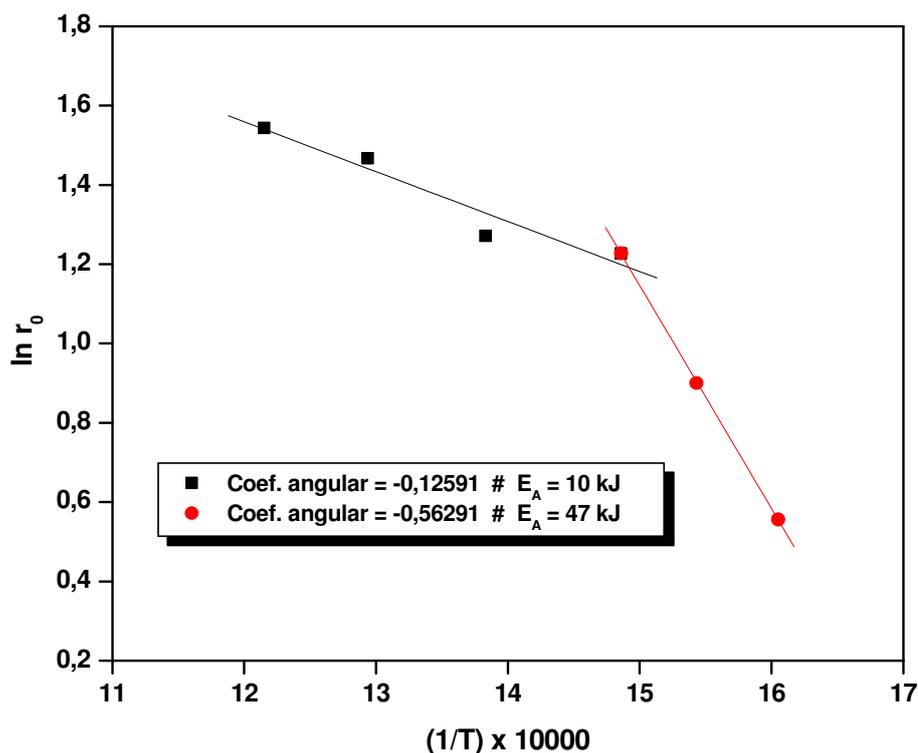


Figura 29 – Gráfico para cálculo da energia de ativação aparente.

Por outro lado, foram empregadas em todos os ensaios amostras em pó, não-compactadas, sendo a massa inicial total da amostra, ou seja,  $V_2O_5 + C$ , mantida constante e igual a cerca de 1,0g. O expediente de se utilizar a mesma massa inicial em todas as amostras teve por objetivo minimizar o efeito paralelo de outras variáveis como, por exemplo, a altura do leito, a qual, com a quantidade total de amostra fixa, é mantida praticamente constante.

As curvas cinéticas obtidas para conversão de óxido reagido expressa, respectivamente, em percentagem e em gramas de  $V_2O_5$ , são apresentadas nas Figuras 30 e 31, com a explicitação do coeficiente de regressão polinomial  $r^2$ . A partir dessas curvas, foram obtidas as taxas iniciais de reação,  $r_0$ , expressas em %  $V_2O_5$ /min e em g  $V_2O_5$ /min, as quais estão apresentadas na Tabela 16, juntamente com a sua variação percentual associada aos incrementos da percentagem de carbono.

Os dados de  $r_0$ , em g  $V_2O_5$ /min, contidos na Tabela 16, foram também utilizados na construção do gráfico da Figura 32, que retrata a influência da percentagem de carbono sobre a taxa inicial de reação nas duas temperaturas analisadas.

T (°C)	% de C	$r_0$ (% $V_2O_5$ /min)	$\Delta r_0$ (%)	$r_0$ (g $V_2O_5$ /min)	$\Delta r_0$ (%)
350	17	1,7441	-	0,0145	-
	20	1,9826	+ 13,67	0,0160	+ 10,34
	30	2,9168	+ 47,12	0,0203	+ 26,87
500	17	4,3379	-	0,0347	-
	20	5,0498	+ 16,41	0,0404	+ 16,43
	30	4,7067	- 6,79	0,0329	- 18,56

Tabela 16 – Influência da percentagem de carbono sobre a taxa inicial de reação ( $r_0$ ).

Os elementos anteriores mostram comportamentos algo diferentes nas duas temperaturas examinadas. A 350 °C, a elevação da percentagem de carbono utilizada de 17 para 20% implicou num aumento discreto na taxa inicial de reação mas, quando essa percentagem cresceu de 20 para 30%, foi observado um aumento muito significativo em  $r_0$ . Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento na percentagem de carbono, de início discreto (de 17 para 20%), e depois significativo (de 20 para 30%), resultou, nos dois casos, em crescimento, num grau coerente, da interface  $V_2O_5 - C$  ( $cm^2/cm^2$ ), favorecendo a cinética da reação gás-sólido. A propósito, vale notar que, a 350 °C, o processo, como se concluiu no item anterior, é controlado pela reação química, indicando que, para esta temperatura, o maior contato sólido-sólido é um fator de maior relevância do que a penetração do cloro, relacionada com os efeitos difusionais.

A 500°C, observou-se um acréscimo em  $r_0$  quando a percentagem de carbono utilizada subiu de 17 para 20%. Aqui, a disponibilização de maior quantidade de carbono para a reação e o crescimento da interface  $V_2O_5 - C$  são aspectos que podem ser sugeridos para justificar esse aumento. Entretanto, quando a percentagem de carbono cresceu de 20 para 30%, verificou-se um decréscimo na taxa inicial de reação, notando-se inclusive que, para 30% de carbono, o valor de  $r_0$ , quando expresso em g  $V_2O_5$ /min, foi mesmo inferior ao obtido com 17%. Para isso, podem ter concorrido os seguintes fatores:

1. A proporção carbono/ $V_2O_5$  situou-se exageradamente acima da razão estequiométrica ou, dito em outras palavras, daquela que propicia o “valor ótimo” do contato  $V_2O_5 - C$  (vide item 3.2.3), acarretando uma diminuição da velocidade inicial de reação. Isso ocorreu, também, porque o aumento da quantidade de agente redutor implicou na diminuição da quantidade de pentóxido de vanádio introduzida (massa total da amostra fixa). A este propósito; a literatura consultada<sup>(9)</sup> menciona, inclusive, a existência de uma

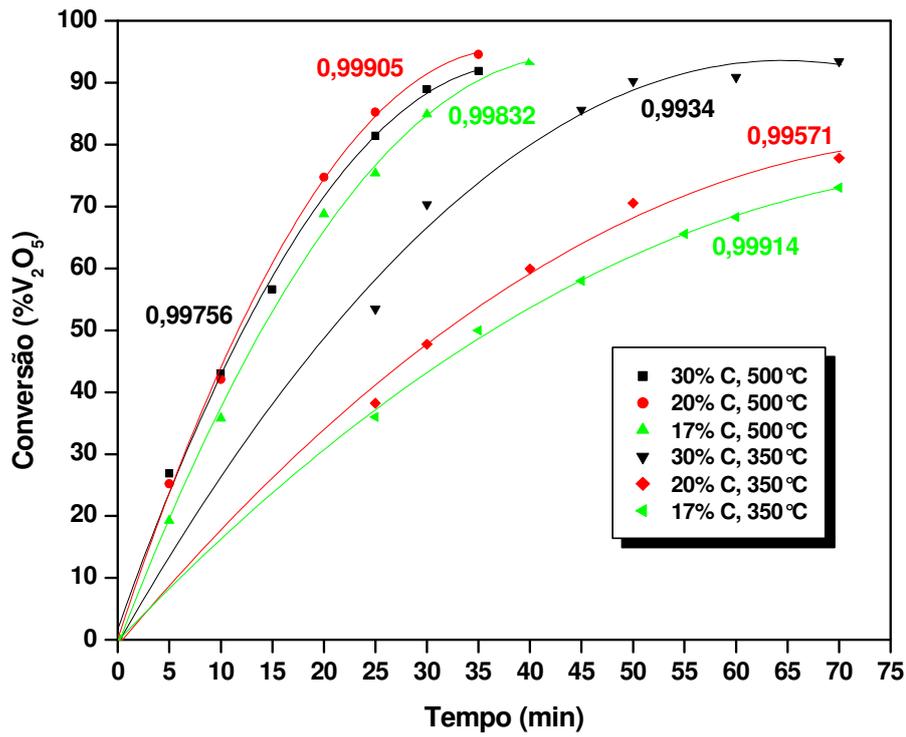


Figura 30 – Conversão (%  $V_2O_5$ ) versus tempo no intervalo 17 - 30% C.

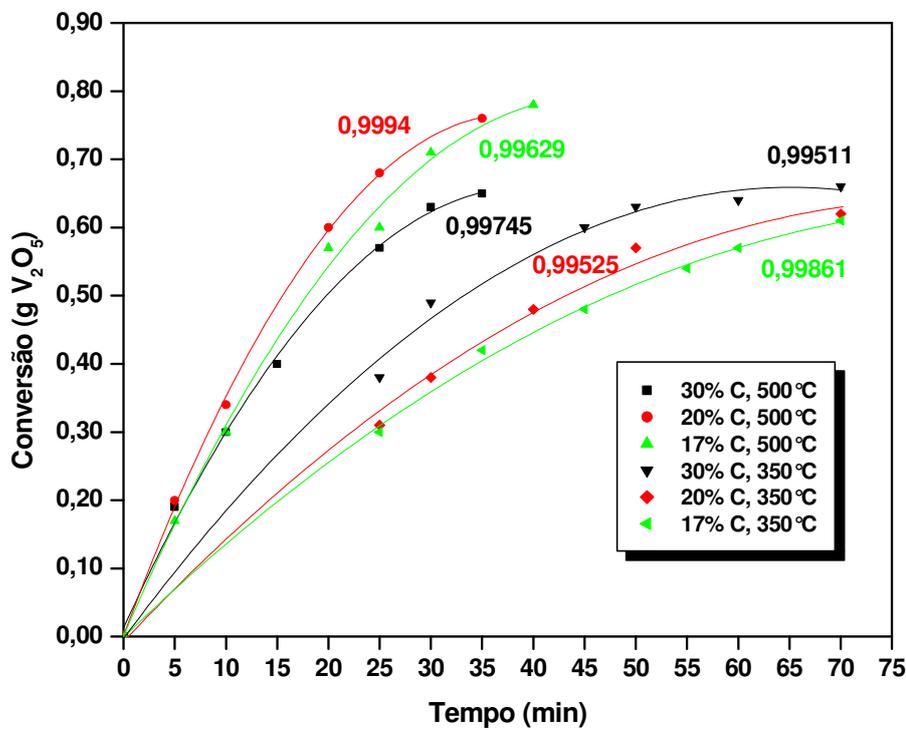


Figura 31 – Conversão (g  $V_2O_5$ ) versus tempo no intervalo 17 – 30 % C.

“distância crítica”, que cresce com a temperatura, e a partir da qual o carbono deixa de ter influência sobre a velocidade de reação.

2. A carbocloração do pentóxido de vanádio é uma reação endotérmica (aumento da constante de equilíbrio e, portanto, da conversão com a temperatura), a qual, na faixa de temperaturas de cloração selecionada, forma precipuamente produtos gasosos. Assim, o maior nível de conversão, nas condições experimentais adotadas (500 °C e 30% de carbono), levou à formação de uma grande quantidade desses produtos, os quais, em virtude das condições fluidodinâmicas do reator, dificultaram a penetração do cloro e promoveram a sua diluição, acarretando a redução da velocidade de reação.

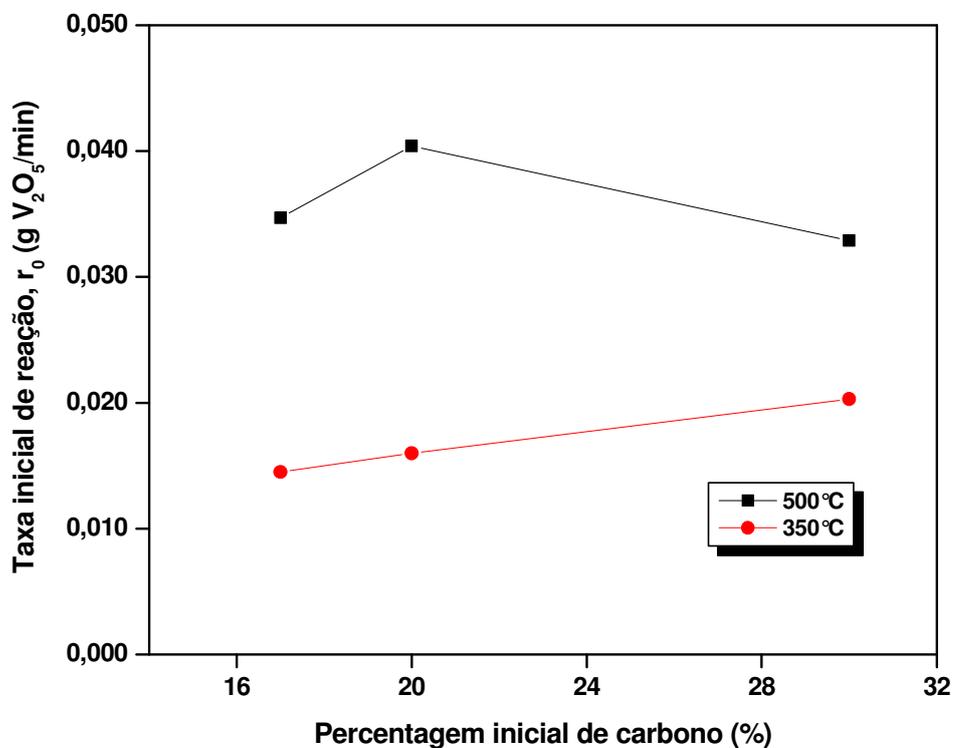


Figura 32 – Influência da percentagem de carbono sobre a taxa inicial de reação.

### 5.3. Influência da pressão parcial de gás reagente (cloro)

A influência da pressão parcial de cloro na cinética da reação foi estudada para quatro pressões do gás reagente: 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 atm, respectivamente nas temperaturas de 350 e 500 °C, isto é, em um valor baixo e outro alto dentro da faixa de temperaturas de cloração adotada.

Todos os ensaios foram realizados usando amostras em pó, sem compactação, de  $V_2O_5 + C$  com uma concentração de agente redutor de 17% em peso e sob uma vazão do gás cloro de 0,5 l/min, adotada neste caso por uma questão de facilidade operacional (leitura mais precisa do rotâmetro de medição do fluxo de cloro nas diferentes condições experimentais). Já para a obtenção das pressões parciais de 0,4 a 0,8 atm, o cloro foi diluído com um gás inerte (nitrogênio). Os resultados correspondentes constam do Anexo 5.

As curvas cinéticas %  $V_2O_5$  versus tempo, obtidas para as temperaturas de cloração de 350 e 500 °C, são apresentadas nas Figuras 33 e 34, ao passo que as curvas cinéticas g  $V_2O_5$  versus tempo, para as mesmas temperaturas, são mostradas nas Figuras 35 e 36, indicando-se, nos respectivos gráficos, o valor de  $r^2$ , ou, no caso de retas, o valor do coeficiente de correlação linear,  $r$ .

A partir dessas curvas, foram obtidas as taxas iniciais de reação, expressas respectivamente em % e gramas de  $V_2O_5$ /min, e construída a Tabela 17, onde são apresentados, para as temperaturas de 350 e 500 °C, os valores da pressão parcial de cloro,  $p_{Cl_2}$ , da respectiva taxa inicial de reação,  $r_0$ , e da variação percentual desta última associada aos incrementos da primeira. Tal tabela mostra que a elevação da pressão parcial do gás cloro resulta geralmente em aumento significativo da taxa inicial de reação, em particular, a 350 °C.

T (°C)	$p_{Cl_2}$ (atm)	$r_0$ (% $V_2O_5$ /min)	$\Delta r_0$ (%)	$r_0$ (% $V_2O_5$ /min)	$\Delta r_0$ (%)
350	0,4	0,3944	-	0,0032	-
	0,6	0,6659	+ 68,84	0,0056	+ 75,00
	0,8	0,9997	+ 50,13	0,0083	+ 48,21
	1,0	2,3048	+ 130,55	0,0192	+ 131,25
500	0,4	1,9922	-	0,0166	-
	0,6	3,7572	+ 88,60	0,0313	+ 88,55
	0,8	4,7216	+ 25,67	0,0393	+ 25,56
	1,0	5,0190	+ 6,30	0,0417	+ 6,11

Tabela 17 – Influência da pressão parcial do gás cloro sobre a taxa inicial de reação ( $r_0$ ).

Assim, foi possível construir os gráficos das Figuras 37 e 38 para as temperaturas de cloração de 350 e 500 °C, permitindo determinar, através do coeficiente angular da reta correspondente, a ordem de reação com respeito ao cloro, representada nos respectivos gráficos por “n”. Os valores obtidos foram:

- Para  $T = 350\text{ °C} \Rightarrow n = 1,82$
- Para  $T = 500\text{ °C} \Rightarrow n = 1,03$

Nessas circunstâncias, pode-se concluir que a reação investigada caracteriza-se por ser aproximadamente de primeira ordem em relação ao cloro, a 500 °C, e, de segunda ordem, a 350 °C. A velocidade de reação é, portanto, mais sensível a variações na pressão parcial (concentração) do gás reagente na temperatura mais baixa, em consonância com o que revelou a análise anterior das taxas iniciais de reação.

Outrossim, com base em proposição oferecida na literatura<sup>(65)</sup>, é possível especular que a reação em apreço poderia ocorrer, eventualmente, segundo mecanismos distintos nas duas temperaturas examinadas, nos quais o cloro participaria, na etapa controladora da reação, com coeficientes estequiométricos diferentes.

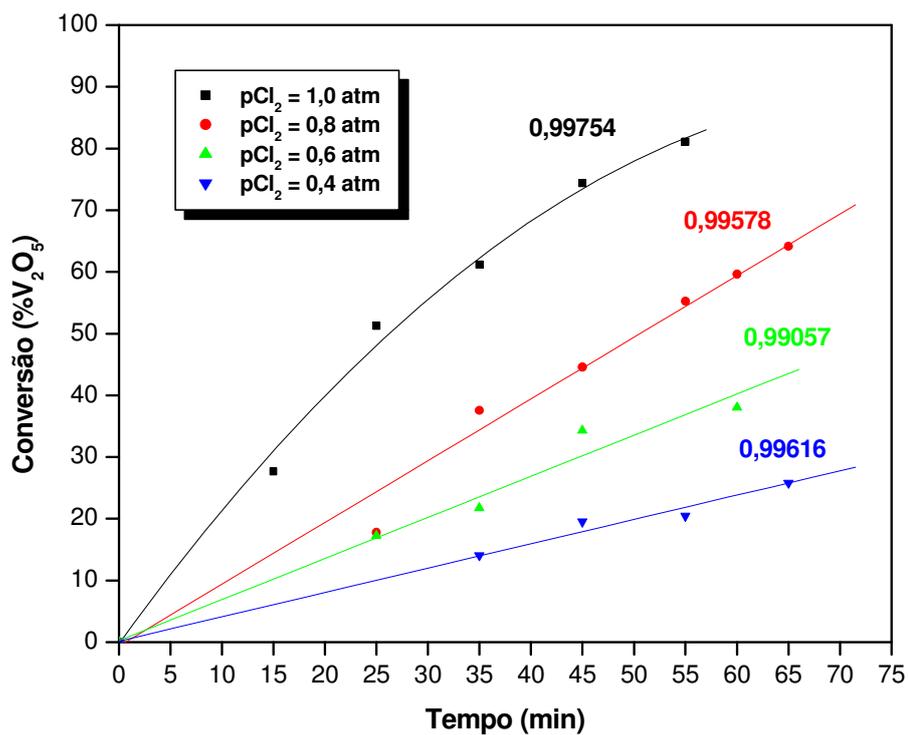


Figura 33 – Efeito da pressão parcial do cloro, a 350 °C, sobre a conversão (%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

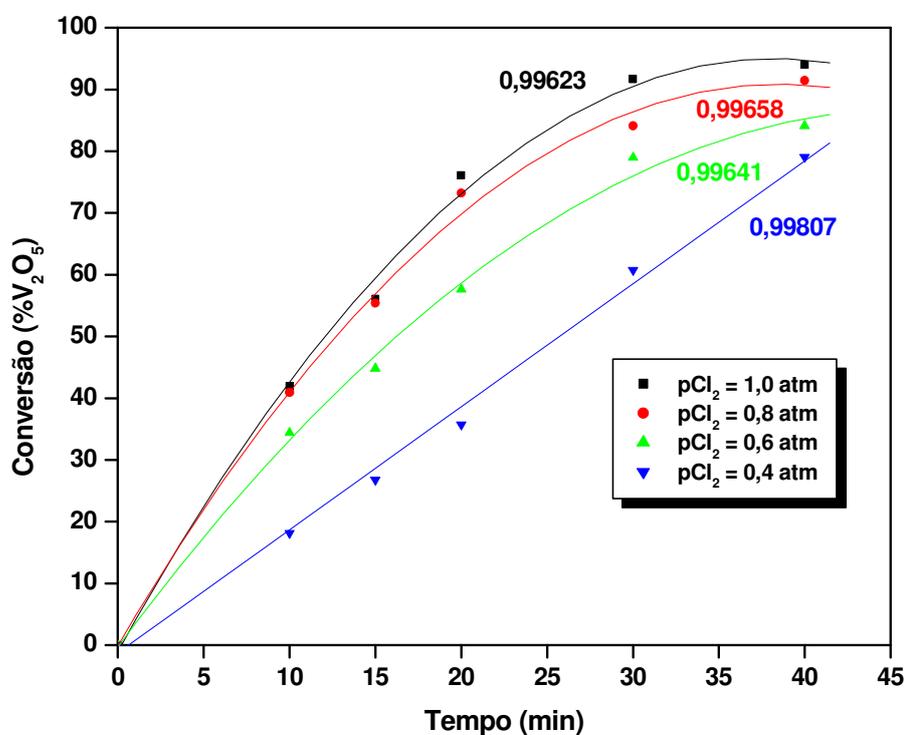


Figura 34 – Efeito da pressão parcial do cloro, a 500°, sobre a conversão (% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

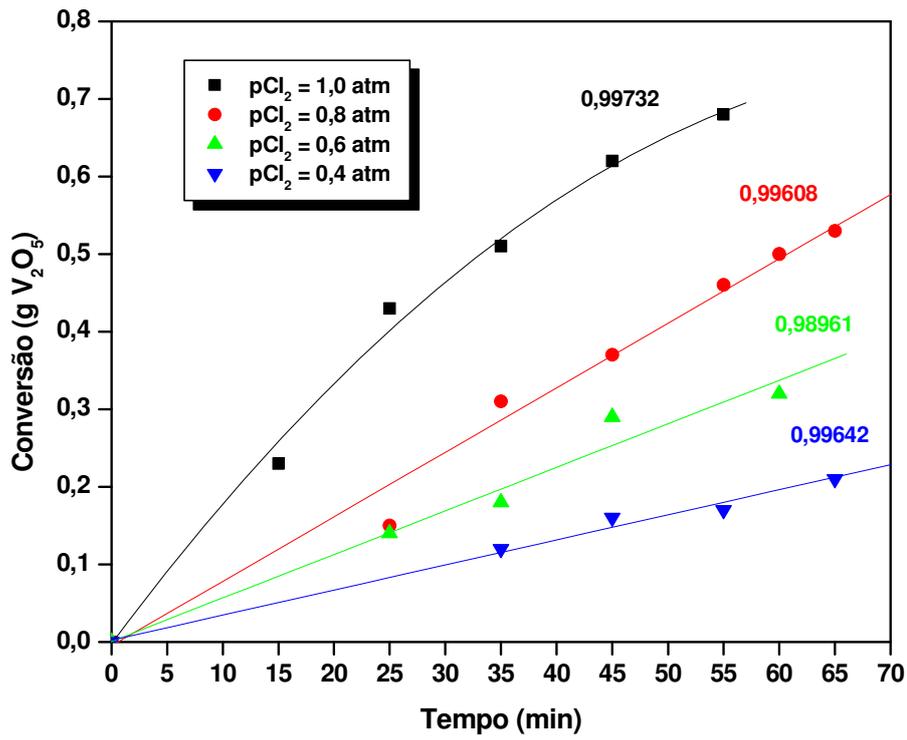


Figura 35 – Efeito da pressão parcial do cloro, a 350 °C, sobre a conversão (g  $V_2O_5$ ).

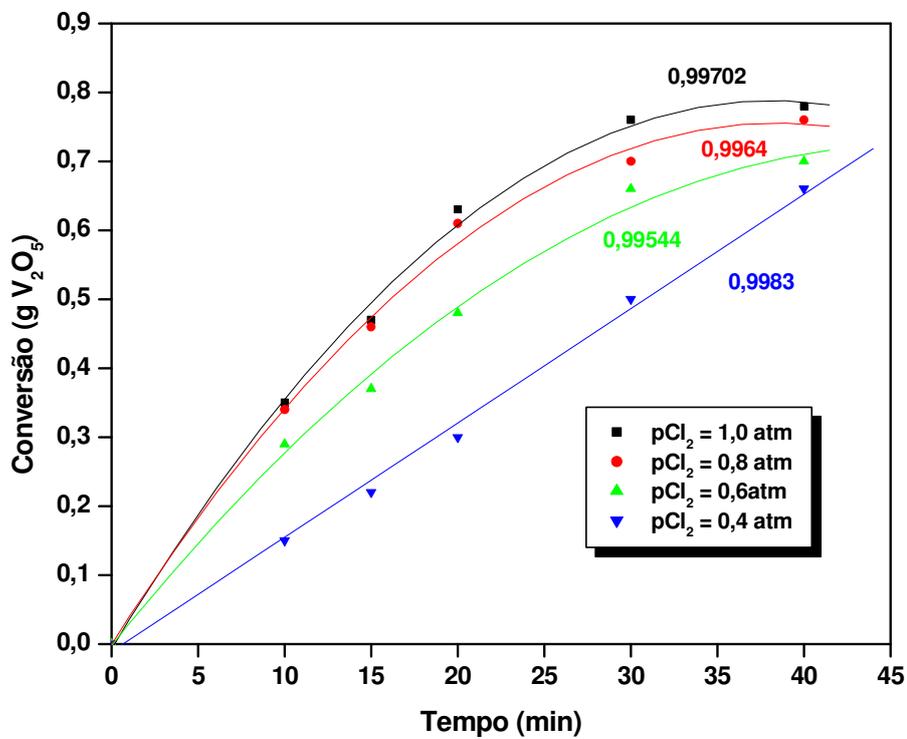


Figura 36 – Efeito da pressão parcial do cloro, a 500 °C, sobre a conversão (g  $V_2O_5$ ).

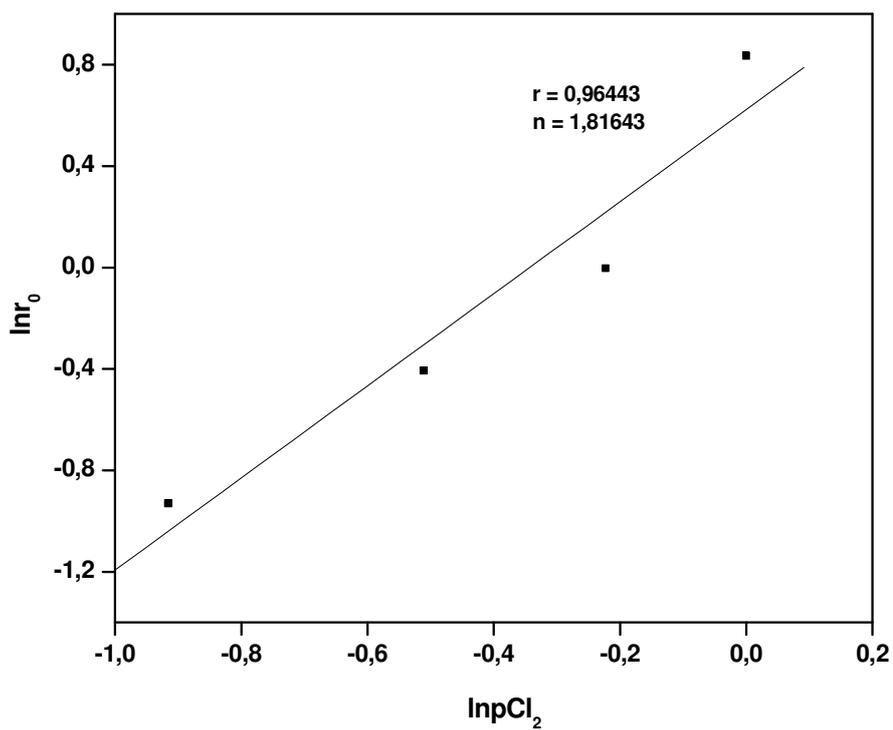


Figura 37 – Cálculo da ordem de reação para o cloro a 350°C.

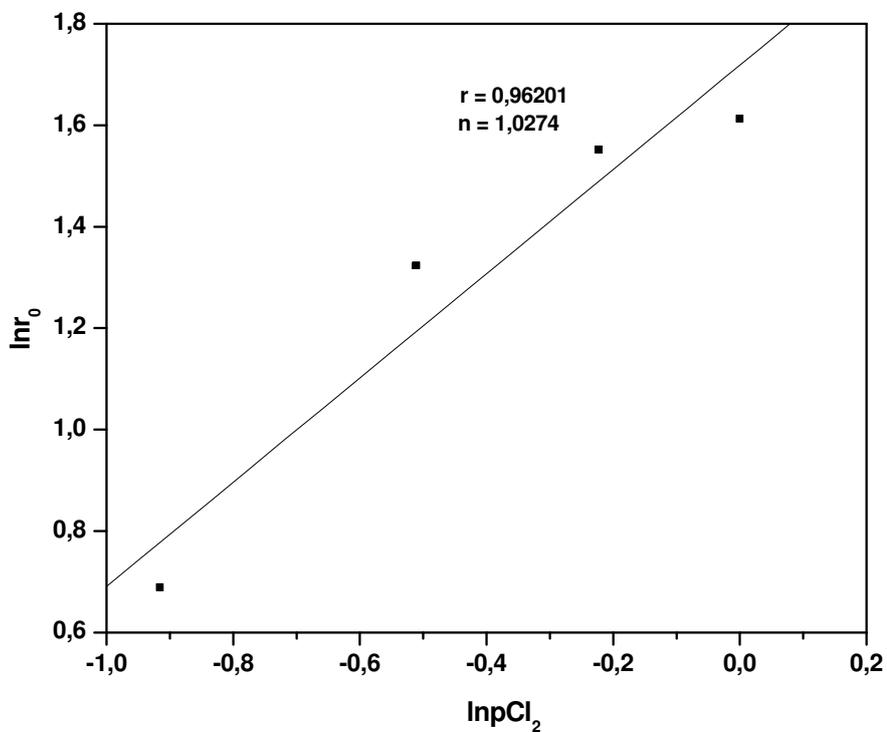


Figura 38 – Cálculo da ordem de reação para o cloro a 500°C.