

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PRODUÇÃO DE PÓ DE COBALTO VIA REDUÇÃO DE Co_3O_4
POR HIDROGÊNIO EM LEITO FLUIDIZADO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

DACHAMIR HOTZA

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1991

PRODUÇÃO DE PÓ DE COBALTO VIA REDUÇÃO DE Co_3O_4
POR HIDROGÊNIO EM LEITO FLUIDIZADO

DACHAMIR HOTZA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
FABRICAÇÃO, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA.



PROF. DR. ING. ALOÍSIO NELMO KLEIN - ORIENTADOR

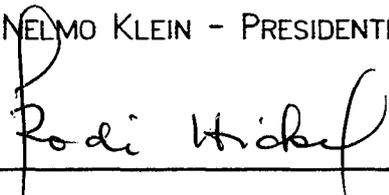


PROF. DR. ING. BEREND SNOKJER - COORDENADOR DO CURSO

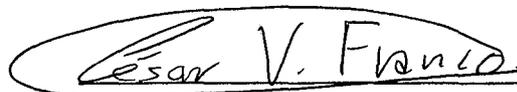
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ING. ALOÍSIO NELMO KLEIN - PRESIDENTE



PROF. LIVRE DOCENTE RODI HICKEL



PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO

À minha namorada, Cida, e
a meus pais, Dilce e Mousa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, pela proposição do tema e pela orientação desta dissertação;

- aos Professores Rodi Hickel e César Franco pelas valiosas sugestões e discussões de idéias;

- ao amigo, cientista e futuro Engenheiro Edison Luiz Otto, pelo espírito crítico e pelo constante apoio durante todas as etapas do trabalho;

- ao Engenheiro Jaime Medeiros de Oliveira, aos Mestrandos Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Waldyr Ristow Jr., ao Mestre Heráclito "Jaca" Ribas, pelo companheirismo e pela ajuda indispensáveis em diversas ocasiões;

- ao pessoal técnico e aos funcionários da USIMAQ/EMC, do LABSOLDA/EMC, do LABMETRO/EMC, do LAMEP/EEL, da Carpintaria/CTC, da Vidraria/QMC, da Imprensa Universitária, por tornarem reais os projetos dos sistemas experimentais e viável o trabalho prático;

- ao IPEN-São Paulo-SP, em particular ao Prof. Dr. José Otávio Paschoal, pelo encaminhamento das análises de superfície específica (BET);

- aos professores, funcionários, alunos de Mestrado e Doutorado, e bolsistas do LABMAT/EMC, pela amizade compartilhada nos últimos tempos, no ambiente de trabalho e fora dele;

- a meus pais, Dilce e Mousa, pelo incentivo a sempre continuar lutando por um sonho;

- à minha namorada, Cida, por permanecer ao meu lado;

e, sobretudo, agradeço a Deus, pelos bons pensamentos que me foram inspirados.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO E APLICAÇÕES DO PÓ DE COBALTO.....	3
2.1. Considerações preliminares.....	3
2.2. Processos de produção de pó de cobalto.....	9
2.2.1. Atomização.....	9
2.2.2. Processo hidrometalúrgico.....	9
2.2.3. Redução de óxidos.....	13
3. REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE COBALTO POR HIDROGÊNIO.....	17
3.1. Propriedades do cobalto e do pó de cobalto.....	17
3.1.1. Propriedades físicas.....	17
3.1.2. Propriedades químicas.....	20
3.1.3. Aspectos toxicológicos.....	23
3.2. Termodinâmica da reação de redução.....	24
3.3. Cinética da reação de redução gás-sólido.....	29
3.3.1. Seleção de um modelo.....	29
3.3.2. Modelo de núcleo não-reagido.....	33
3.3.3. Medição da cinética.....	41
3.4. Balanços materiais e energéticos.....	44
3.4.1. Balanços materiais.....	45
3.4.2. Balanços energéticos.....	46
4. FLUIDIZAÇÃO.....	49
4.1. Contato sólido-fluido.....	49
4.2. Fluidização gás-sólido e reações químicas.....	52
4.3. Fluidização gás-sólido: aspectos teóricos.....	55

4.4. Ampliação de escala de reatores de leito fluidizado.....	63
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	65
5.1. Materiais e caracterização.....	65
5.1.1. Óxido de cobalto.....	65
5.1.2. Hidrogênio.....	69
5.1.3. Nitrogênio.....	69
5.1.4. Silica-gel.....	70
5.2. Equipamentos.....	71
5.2.1. Descrição geral dos sistemas.....	71
5.2.2. Descrição dos equipamentos.....	75
5.2.3. Descrição dos instrumentos de medição.....	78
5.3. Procedimento experimental.....	82
5.3.1. Estudo da fluidização.....	82
5.3.2. Redução em leito fluidizado.....	82
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
6.1. Estudo da fluidização.....	87
6.1.1. Cálculo das velocidades de fluidização mínima e terminal.....	87
6.1.2. Ensaio de fluidização.....	90
6.1.3. Cálculo de ampliação de escala.....	107
6.2. Redução em leito fluidizado.....	109
6.2.1. Ensaio preliminares.....	109
6.2.2. Ensaio principais.....	115
6.2.3. Cálculos de difusão e transferência de massa.....	134
6.2.4. Cálculos de balanços materiais e energéticos.....	137
6.2.5. Caracterização do pó de cobalto.....	143
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	148
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Distribuição das reservas mundiais de cobalto.	5
Figura 2.	Consumo mundial dos principais metais, em função de sua ocorrência na crosta terrestre.	5
Figura 3.	Produção e demanda projetadas de cobalto nos EUA.	7
Figura 4.	Fluxograma do processo de refino de cobalto Sherritt Gordon.	10
Figura 5.	Diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas em reação.	30
Figura 6.	Modelo de conversão progressiva.	31
Figura 7.	Modelo do núcleo não-reagido.	32
Figura 8.	Representação da concentração dos reagentes e produtos para a reação $aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightleftharpoons rR_{(g)} + sS_{(s)}$ para uma partícula de tamanho constante.	34
Figura 9.	Representação de uma partícula em reação quando a reação química é a resistência controladora.	35
Figura 10.	Balanco material e energético para reator semi-descontínuo (reação de redução de Co_3O_4 por H_2).	44
Figura 11.	Tipos de contato de uma batelada de sólidos com um fluido.	49
Figura 12.	Relação queda de pressão-velocidade do gás para um leito de partículas de tamanho uniforme.	59
Figura 13.	Expansão do leito e queda de pressão em função da velocidade do gás para um leito de partículas de tamanho uniforme (curvas idealizadas).	60
Figura 14.	Análise granulométrica acumulada de retidos do Co_3O_4 .	68
Figura 15.	Fluxograma do sistema de reação de redução de Co_3O_4 por H_2 .	72
Figura 16.	Sistema de reação de redução de Co_3O_4 por H_2 :	

aspecto geral.	73
Figura 17. Sistema de reação de redução de Co_3O_4 por H_2 : detalhe do forno e do sistema de absorção de H_2O .	73
Figura 18. Fluxograma do sistema de estudo da fluidização de Co_3O_4 .	74
Figura 19. Sistema de estudo da fluidização de Co_3O_4 : aspecto geral.	75
Figura 20. Reator de leito fluidizado.	76
Figura 21. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H_2 (100 g de Co_3O_4).	97
Figura 22. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H_2 (200 g de Co_3O_4).	98
Figura 23. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H_2 (300 g de Co_3O_4).	99
Figura 24. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H_2 para massas diferentes de Co_3O_4 .	101
Figura 25. Relação queda de pressão-velocidade para partículas sólidas de tamanho não-uniforme (curvas idealizadas).	103
Figura 26. Determinação da vazão de fluidização mínima de H_2 .	104
Figura 27. Cinética comparada de 4 ensaios de redução de Co_3O_4 por H_2 (600°C).	109
Figura 28. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co no tempo (310-790°C).	116
Figura 29. Função $g_3(X_B)$ contra tempo (310-790°C).	120
Figura 30. Regressão linear da função $g(X_B)$ (310-530°C).	121
Figura 31. Regressão linear da função $g(X_B)$ (620-790°C).	121
Figura 32. Regressão linear da função $g(X_B)$ (310-790°C).	122
Figura 33. Plote de Arrhenius da redução de Co_3O_4 por H_2 .	124
Figura 34. Plote de Arrhenius da redução de Co_3O_4 por H_2 : duas possibilidades.	127
Figura 35. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co com curva de regressão (310-530°C).	127

- Figura 36. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co com curva de regressão (620-790°C). 128
- Figura 37. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co com curva de regressão (310-790°C). 128
- Figura 38. Ensaios de repetibilidade para redução de Co_3O_4 por H_2 (700°C). 130
- Figura 39. Ensaios de repetibilidade para redução de Co_3O_4 por H_2 (800°C). 130
- Figura 40. Variação da temperatura no tempo na redução de Co_3O_4 por H_2 . 131
- Figura 41. Variação da temperatura no tempo na redução de Co_3O_4 por H_2 (temperatura inicial: 600°C). 133
- Figura 42. Tempo para conversão completa de Co_3O_4 a Co (25-1000°C). 142
- Figura 43. Quantidade de calor fornecida ao sistema de reação para conversão completa de Co_3O_4 a Co (25-1000°C). 142
- Figura 44. Potência requerida mínima do forno para conversão completa do Co_3O_4 a Co (25-1000°C). 143
- Figura 45. Micrografia de pó de cobalto obtido por redução de Co_3O_4 por H_2 (420 ± 20°C, ensaio 25). 145
- Figura 46. Micrografia de pó de cobalto obtido por redução de Co_3O_4 por H_2 (800 ± 10°C, ensaio 12). 145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Reservas brasileiras de cobalto.	6
Tabela 2.	Importações brasileiras de cobalto.	7
Tabela 3.	Propriedades típicas do pó de cobalto produzido por hidrometalurgia.	12
Tabela 4.	Propriedades típicas do pó de cobalto produzido por redução do óxido.	15
Tabela 5.	Modificações alotrópicas do cobalto.	18
Tabela 6.	Propriedades físicas do cobalto.	19
Tabela 7.	Equações de energia livre de formação padrão para óxidos de cobalto e vapor d'água em função da temperatura.	24
Tabela 8.	Termodinâmica da redução de óxidos de cobalto por hidrogênio.	25
Tabela 9.	Entalpias padrão de formação (25°C, 1 atm).	27
Tabela 10.	Equações de capacidade calorífica padrão (0°C, 1 atm).	27
Tabela 11.	Entalpias de reação de redução de óxidos de cobalto.	28
Tabela 12.	Expressões para o tempo de conversão para várias formas de partículas em reações gás-sólido.	38
Tabela 13.	Dados experimentais da cinética de redução de óxidos de cobalto por hidrogênio.	42
Tabela 14.	Comparação de tipos de contato para sistemas de reação gás-sólido.	53
Tabela 15.	Análise química do óxido de cobalto.	66
Tabela 16.	Análise granulométrica diferencial do Co_3O_4 .	67
Tabela 17.	Análise granulométrica acumulada de retidos do Co_3O_4 .	67
Tabela 18.	Diâmetros médios de partículas de Co_3O_4 .	68
Tabela 19.	Dados típicos de absorção de água por sílica-gel.	70

Tabela 20. Conversão de vazões para o rotâmetro modelo SG100 da White Martins (21°C, 1 atm abs.).	81
Tabela 21. Velocidades de fluidização mínima e terminal de H ₂ calculadas para o Co ₃ O ₄ (25-800°C).	88
Tabela 22. Vazões de fluidização mínima e terminal de H ₂ calculadas para o Co ₃ O ₄ (25-800°C).	89
Tabela 23. Estudo da fluidização: 100 g de Co ₃ O ₄ , amostra 1, 3 corridas.	91
Tabela 24. Estudo da fluidização: 100 g de Co ₃ O ₄ , amostra 2, 3 corridas.	92
Tabela 25. Estudo da fluidização: 100 g de Co ₃ O ₄ , amostra 3, 3 corridas.	93
Tabela 26. Estudo da fluidização: 200 g de Co ₃ O ₄ , amostra 1, 3 corridas.	94
Tabela 27. Estudo da fluidização: 300 g de Co ₃ O ₄ , amostra 1, 3 corridas.	95
Tabela 28. Estudo da fluidização: médias das medidas.	96
Tabela 29. Vazões de fluidização mínima de H ₂ observadas (25°C).	105
Tabela 30. Cálculo de porosidade do leito estático de Co ₃ O ₄ .	107
Tabela 31. Cinética comparada de 4 ensaios de redução de Co ₃ O ₄ por H ₂ (600°C).	110
Tabela 32. Relações estequiométricas para a redução de Co ₃ O ₄ por H ₂ .	111
Tabela 33. Cinética de redução do Co ₃ O ₄ por H ₂ (310 ± 20°C, ensaio 29).	116
Tabela 34. Cinética de redução do Co ₃ O ₄ por H ₂ (420 ± 20°C, ensaio 25).	117
Tabela 35. Cinética de redução do Co ₃ O ₄ por H ₂ (530 ± 30°C, ensaio 26).	117
Tabela 36. Cinética de redução do Co ₃ O ₄ por H ₂ (620 ± 30°C, ensaio	

27).	118
Tabela 37. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($690 \pm 30^\circ\text{C}$, ensaio 32).	118
Tabela 38. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($790 \pm 40^\circ\text{C}$, ensaio 33).	119
Tabela 39. Dados para o plote de Arrhenius da redução do Co_3O_4 por H_2 .	122
Tabela 40. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($710 \pm 20^\circ\text{C}$, ensaio 23).	129
Tabela 41. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($800 \pm 10^\circ\text{C}$, ensaio 24).	129
Tabela 42. Variação de temperatura ao longo da reação de redução do Co_3O_4 por H_2 .	132
Tabela 43. Cálculo do módulo da reação de redução do Co_3O_4 por H_2 .	135
Tabela 44. Cálculo de t' na redução do Co_3O_4 por H_2 .	137
Tabela 45. Conversão de Co_3O_4 a Co (regressão a partir das constantes cinéticas obtidas experimentalmente).	138
Tabela 46. Resultados do balanço energético na redução do Co_3O_4 por H_2 .	141

SIMBOLOGIA

a	constante estequiométrica = 1, adimensional
A_1	coeficiente angular da equação 77, min^{-1}
A_2	coeficiente angular da equação 82, K^{-1}
A_t	área da seção transversal, cm^2
b	constante estequiométrica = 1/4, adimensional
B_1	coeficiente linear da equação 77, adimensional
B_2	coeficiente linear da equação 82, adimensional
C_{Ae}	concentração de A em condições de equilíbrio, gmol/cm^3
C_{An}	concentração de A no núcleo não-reagido, gmol/cm^3
C_{Ag}	concentração de A no seio do gás, gmol/cm^3
C_{Ap}	concentração de A na superfície da partícula, gmol/cm^3
C_a	coeficiente de arraste, adimensional
C_p	capacidade calorífica molar, $\text{cal}/\text{gmol}\cdot\text{C}$
C_{pA}	capacidade calorífica molar de A, $\text{cal}/\text{gmol}\cdot\text{C}$
C_{pB}	capacidade calorífica molar de B, $\text{cal}/\text{gmol}\cdot\text{C}$
C_{pR}	capacidade calorífica molar de R, $\text{cal}/\text{gmol}\cdot\text{C}$
C_{pS}	capacidade calorífica molar de S, $\text{cal}/\text{gmol}\cdot\text{C}$
ΔC_p	diferença ponderada das capacidades caloríficas molares de produtos e reagentes, $\text{cal}/\text{gmol}\cdot\text{C}$
d_p	diâmetro médio da partícula sólida, cm
d'_p	diâmetro da menor partícula sólida existente em quantidade apreciável, cm
d_{pi}	abertura da peneira i , cm
d_t	diâmetro do tubo do reator, cm
D	coeficiente de difusão do par $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$, cm^2/s
D_e	coeficiente de difusão efetiva do gás nos poros do sólido, cm^2/s

E_a	energia de ativação, cal
F_p	fator de forma para a partícula sólida (placa plana = 1, cilindro = 2, esfera = 3), adimensional
g	aceleração da gravidade = 980,665, cm/s ²
g_c	fator de conversão = 980,665, g.cm/(g _f .s ²)
$g(X_B)$	função definida nas equações 16 e 17, adimensional
ΔG_T^0	energia livre de Gibbs padrão a temperatura T , cal/gmol
h	altura do leito, cm
h_e	altura do leito estático, cm
h_f	altura do leito em condição de fluidização, cm
h_{fm}	altura do leito em condição de fluidização mínima, cm
ΔH_a	variação de entalpia acumulada no reator, cal
ΔH_{af}	variação de entalpia acumulada no reator no tempo final, cal
ΔH_{ai}	variação de entalpia acumulada no reator no tempo inicial, cal
ΔH_e	variação de entalpia na corrente de entrada, cal
ΔH_{fA}^0	variação de entalpia padrão molar de formação de A, cal/gmol
ΔH_{fB}^0	variação de entalpia padrão molar de formação de B, cal/gmol
ΔH_{fR}^0	variação de entalpia padrão molar de formação de R, cal/gmol
ΔH_{fS}^0	variação de entalpia padrão molar de formação de S, cal/gmol
ΔH_r	variação de entalpia de reação, cal
ΔH_r^0	variação de entalpia padrão de reação, cal
ΔH_s	variação de entalpia na corrente de saída, cal
k_{tm}	coeficiente de transferência de massa, cm/s
k_s	constante de velocidade de reação de primeira ordem com base na superfície, cm/s
k_{s0}	fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, cm/s
K_p	constante de equilíbrio para uma reação, adimensional
L	comprimento do reator, cm
m_p	massa de partículas sólidas no leito, g

m_{Ac}	massa de A consumida, g
m_{Bi}	massa de B inicial, g
m_{Rg}^*	massa de R gerada para 100% de conversão, gmol
m_{Sg}^*	massa de S gerada para 100% de conversão, gmol
M_A	massa molecular de A, g/gmol
M_g	massa molecular do gás, g/gmol
n_A	número de moles de A, gmol
n_{Ac}	número de moles de A consumidos, gmol
n_{Ae}	número de moles de A da corrente de entrada, gmol
n_{As}	número de moles de A da corrente de saída, gmol
n_B	número de moles de B, gmol
n_{Ba}	número de moles de B acumulados, gmol
n_{Bc}	número de moles de B consumidos, gmol
n_{Bi}	número de moles de B no reator no tempo inicial, gmol
n_{Rg}	número de moles de R gerados, gmol
n_{Rg}^*	número de moles de R gerados para 100% de conversão, gmol
n_{Rs}	número de moles de R na corrente de saída, gmol
n_{Sa}	número de moles de S acumulados, gmol
n_{Sg}	número de moles de S gerados, gmol
n_{Si}	número de moles de S no reator no tempo inicial, gmol
p_{H_2}	pressão parcial de hidrogênio, atm
p_{H_2O}	pressão parcial de vapor d'água, atm
Δp	queda de pressão, g_f/cm^2 ou mmH_2O
P	força peso, g_f
q	vazão do gás, cm^3/s
q_A	vazão de A, cm^3/s
q_{fm}	vazão do fluido em condições de fluidização mínima, cm^3/s ou l/min
q_t	vazão correspondente à velocidade terminal de uma partícula que cai, cm^3/s ou l/min

Q	calor fornecido ao sistema de reação, cal
r	constante estequiométrica = 1, adimensional
r_n	raio do núcleo não-reagido da partícula sólida, cm
r_p	raio da partícula sólida, cm
R_g	constante dos gases, = 82,05 cm ³ .atm/gmol.K
R_k	constante dos gases, = 1,987 cal/gmol.K
Re_p	número de Reynolds da partícula sólida como definido pela equação 58 ou 88, adimensional
Re'_p	número de Reynolds da partícula sólida como definido pela equação 63, adimensional
s	constante estequiométrica = 3/4, adimensional
S_p	superfície específica molar da partícula sólida, cm ² /gmol
t	tempo, s
t^*	tempo para a reação completa de uma partícula, s
t'	tempo para reagir completamente uma partícula sob condições controladas por transferência de massa, s
T	temperatura, K ou °C
ΔT	intervalo ou variação de temperatura, K ou °C
u	velocidade, cm/s
u_A	velocidade de A, cm/s
u_{fm}	velocidade do fluido em condições de fluidização mínima, cm/s
u_t	velocidade terminal de uma partícula que cai, cm/s
u_0	velocidade superficial do fluido (com o tubo vazio), cm/s
V_n	volume do núcleo não-reagido de uma partícula sólida, cm ³
V_{pB}	volume de uma partícula sólida de B, cm ³
V_p	volume das partículas sólidas no leito, cm ³
V_t	volume total do leito, cm ³
x_{ari}	fração mássica acumulada retida na peneira i , adimensional
x_i	fração mássica retida na peneira i , adimensional

X_B conversão fracional de B em produto, adimensional

Símbolos Gregos

α primeiro coeficiente da capacidade calorífica molar, cal/gmol \cdot C
 β segundo coeficiente da capacidade calorífica molar, cal/gmol \cdot C²
 γ terceiro coeficiente da capacidade calorífica molar, cal/gmol \cdot C³
 δ quarto coeficiente da capacidade calorífica molar, cal/gmol \cdot C⁴
 ϵ_e porosidade em um leito estático, adimensional
 ϵ_{fm} porosidade do leito em condições de fluidização mínima, adimensional
 ϵ_p porosidade da partícula sólida, adimensional
 ϕ_p esfericidade de uma partícula, adimensional
 μ viscosidade do gás, g/cm.s
 μ_A viscosidade de A, g/cm.s
 π constante = 3,14159, adimensional
 ρ_A densidade de A, g/cm³
 ρ_B densidade molar de B, gmol/cm³
 ρ_g densidade do gás, g/cm³
 ρ_p densidade da partícula sólida, g/cm³
 σ módulo de reação definido pela equação 22, adimensional
 τ_p tortuosidade da partícula sólida, adimensional

Índices

A H₂
 B Co₃O₄
 l líquido
 g gasoso

R	H ₂ O
S	Co
s	sólido
α	fase alfa
ϵ	fase épsilon
γ	fase gama

RESUMO

A cinética de redução do cobalto II,III, Co_3O_4 , por hidrogênio, em um reator de leito fluidizado de escala laboratorial, na faixa de temperatura de 310-790°C, foi estudada. A possibilidade de uma ampliação de escala do sistema de reação foi avaliada. A fluidização das partículas de óxido foi observada à temperatura ambiente, para a determinação das condições ótimas do processo.

As constantes cinéticas obtidas ($k_{s0} = 0,0039 \pm 0,0002$ cm/s, e $E_a = 5,0 \pm 0,3$ kcal/gmol) mostraram concordância com os resultados anteriores de outros pesquisadores, referentes à redução de Co_3O_4 por hidrogênio, com pós de área de superfície específica similar, na mesma faixa de temperatura.

As características observadas do pó de cobalto obtido por esse processo estão satisfatoriamente de acordo com as hipóteses relacionadas ao modelo cinético adotado. Essas características também recomendam esse pó de cobalto para aplicações em metalurgia do pó.

ABSTRACT

The kinetics of the reduction of cobalt II,III oxide, Co_3O_4 , by hydrogen, in a laboratory scale fluidized bed reactor, in the temperature range of 310-790°C, was investigated. The possibility of a scaleup of the reaction system was evaluated. The oxide particles fluidization was observed in room temperature, for determining the process optimal conditions.

The kinetic constants obtained ($k_{s0} = 0,0039 \pm 0,0002$ cm/s, and $E_a = 5,0 \pm 0,3$ kcal/gmol) showed agreement with the results of previous workers, referring to Co_3O_4 reduction by hydrogen, with similar specific surface area powders, in the same temperature range.

The observed characteristics of the cobalt powder obtained by this process are in rough agreement with the hypothesis related to the adopted kinetic model. These characteristics also recommend this cobalt powder for uses in powder metallurgy.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O cobalto, devido a suas propriedades especiais, é um metal de grande importância no moderno mundo industrial. É quase insubstituível em certas ligas para altas temperaturas e para certas atividades catalíticas específicas, ao menos a curto prazo. O cobalto é um material importante para a indústria de metalurgia do pó devido à sua capacidade de melhorar as propriedades a altas temperaturas das superligas, a capacidade de corte de metais duros e aços rápidos, e a tenacidade de aços de alta resistência, além de apresentar propriedades magnéticas de interesse na fabricação de ímãs permanentes.

Embora o cobalto seja ainda considerado um metal raro, o teor de cobalto na crosta terrestre é da mesma magnitude do teor de três metais tradicionais: o chumbo, o cobre e o zinco. Porém, o teor de cobalto da maioria dos minérios é muito baixo e não permite extração econômica.

A maior parte das reservas mundiais de cobalto se localiza na África Central (Zaire e Zâmbia, principalmente). No Brasil, há minérios contendo cobalto em Goiás e Minas Gerais. No entanto, só a partir de 1989 que se faz extração metalúrgica do cobalto, em escala industrial. Por outro lado, o consumo e a importação de produtos manufaturados de cobalto em geral, e de pó de cobalto, em particular, tem sido crescentes nos últimos anos.

Os métodos mais comuns de produção de pó de cobalto são a atomização, o processo hidrometalúrgico, e a redução de óxidos. A redução de óxidos parece apresentar certas vantagens, como a obtenção de pó de cobalto de granulometria fina para uso como ligante na produção de metal duro.

A matéria-prima para a produção de pó de cobalto via redução por

hidrogênio são seus óxidos, CoO (óxido de cobalto II) e Co_3O_4 (óxido de cobalto II,III). Esse último é produzido por uma indústria nacional, a partir do metal extraído de minério (também nacionais), e disponível a custo relativamente baixo.

Estudos anteriores sugerem a viabilidade do uso do leito fluidizado, em escala laboratorial, como meio de acompanhamento da cinética de redução de óxidos por hidrogênio. Além disso, a técnica de fluidização parece apresentar vantagens em termos de aplicação industrial, como a homogeneidade do produto, a eficiência de troca térmica e a possibilidade de operação contínua.

O objetivo do presente trabalho é observar o comportamento cinético na redução por hidrogênio do óxido de cobalto II,III, Co_3O_4 , produzido a partir do minério nacional, em um reator de leito fluidizado, em pequena escala, na faixa de temperatura de 300 a 800°C, visando avaliar a possibilidade de adaptação do sistema reativo para uma escala semi-industrial de produção de pó de cobalto.

CAPÍTULO 2

TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO E APLICAÇÕES DO PÓ DE COBALTO

2.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Embora muitos países industrializados usem o cobalto de diferentes maneiras, o uso do cobalto numa base global pode ser classificado como aproximadamente um terço para ligas metálicas (superligas e metais duros, principalmente), um terço para produtos químicos (incluindo catalisadores), e um terço para magnetos [1].

Na metalurgia do pó, em particular, o uso do cobalto remonta a 1925, embora só a partir da segunda guerra mundial é que ele teve um desenvolvimento destacado. As aplicações mais importantes dos pós de cobalto na metalurgia do pó são [1-4]:

1) carbetos sinterizados (metais duros): aproximadamente 65% da produção de pó de cobalto é utilizada nessa área. Os carbetos sinterizados são formados de um ou mais constituintes duros, de alto ponto de fusão, tais como WC, TiC, TaC, NbC, HfC, e de um ligante de um ponto de fusão mais baixo, como o cobalto. Entre as áreas de aplicação de metais duros, citam-se: ferramentas de corte, fieiras, equipamentos de mineração, projéteis balísticos anti-blindagens, instrumentos e peças de máquinas submetidas à abrasão, entre outros;

2) ímãs permanentes: podem ser ligas do tipo Alnico (Al, Ni, Co, com eventuais Fe, Cu, Ti) ou, mais modernamente, Sm-Co. Os ímãs Alnico são feitos por metalurgia do pó, quando as peças são pequenas, complicadas ou em grande escala. Os ímãs Sm-Co são feitos sempre por metalurgia do pó;

3) superligas: são ligas para altas temperaturas, podendo ser a base

de cobalto (45% ou mais de cobalto), a base de níquel (8-20% de cobalto), ou outras ligas (2% ou menos de cobalto). São usadas principalmente em turbinas industriais, motores a jato, implantes cirúrgicos, equipamentos para extração de petróleo, etc.

4) outras ligas: bronze-Co, Fe-Co. Em geral, peças de pequenas dimensões e de formas complicadas.

O teor de cobalto na crosta terrestre (cerca de 25 ppm) é da mesma ordem de grandeza do teor de chumbo (15 ppm), cobre (45 ppm) e zinco (65 ppm). Mas o teor de cobalto da maioria dos minérios é muito baixo e não permite extração econômica [5,6].

O cobalto não é encontrado na forma metálica na natureza, mas ocorre como sulfetos, arsenetos, sulfoarsenetos e minerais oxidados (carbonatos, arsenatos e óxidos hidratados complexos) [6,7]. Mais de 60 minérios de cobalto diferentes têm sido descritos [8], com teores de cobalto alcançando até 60%. No entanto, relativamente poucos minerais de cobalto, propriamente ditos, são tratados para a obtenção do metal. Aproximadamente 95% do cobalto produzido no mundo é obtido como um coproduto do cobre na África Central e como um subproduto do níquel em outras partes do mundo. Somente em Marrocos o cobalto é produzido como um material principal a partir de minérios de arsenetos [5,9]. Ainda, alguns processos tem sido desenvolvidos para a recuperação do cobalto a partir de rejeitos metalúrgicos (metais duros e superligas, principalmente) e catalisadores esgotados [5,10].

De aproximadamente 2 milhões de toneladas de cobalto classificadas como reservas pelo *United States Bureau of Mines* [11] cerca de 77% estão localizados no Zaire e na Zâmbia (figura 1). O prazo estimado para a exaustão das reservas mundiais atualmente conhecidas de cobalto está entre 200 e 400 anos (assim como o cromo, o níquel e o alumínio) [12]. Além disso, segundo CAMPOS FILHO [12], fazendo-se uma relação de consumo anual *versus* ocorrência na crosta terrestre (figura 2), o cobalto estaria na

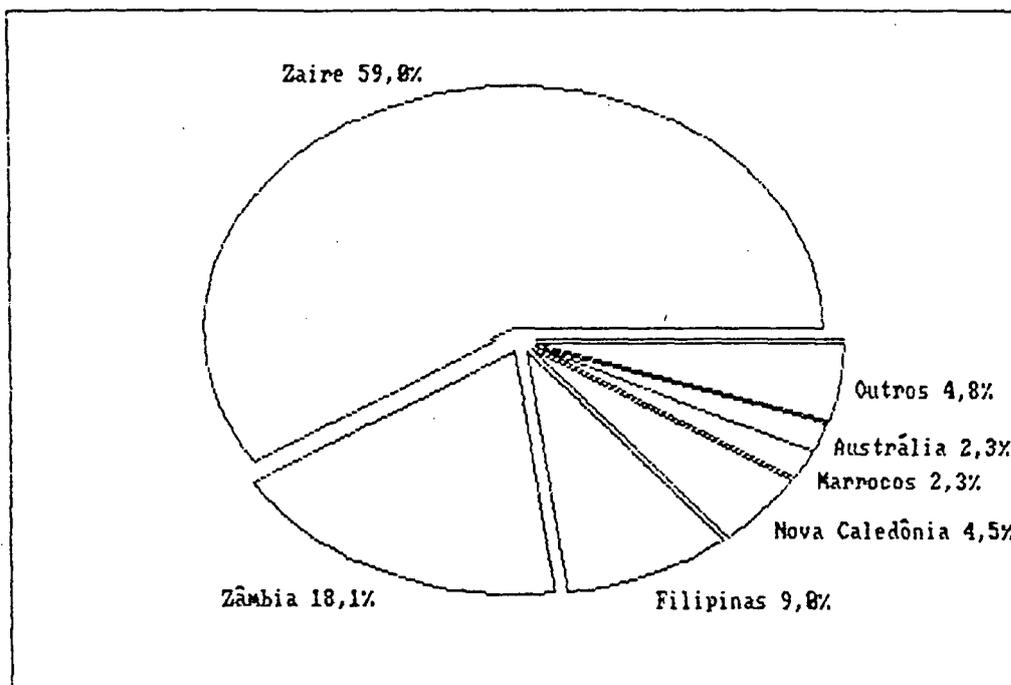


Figura 1. Distribuição das reservas mundiais de cobalto.*

* Países socialistas excluídos.

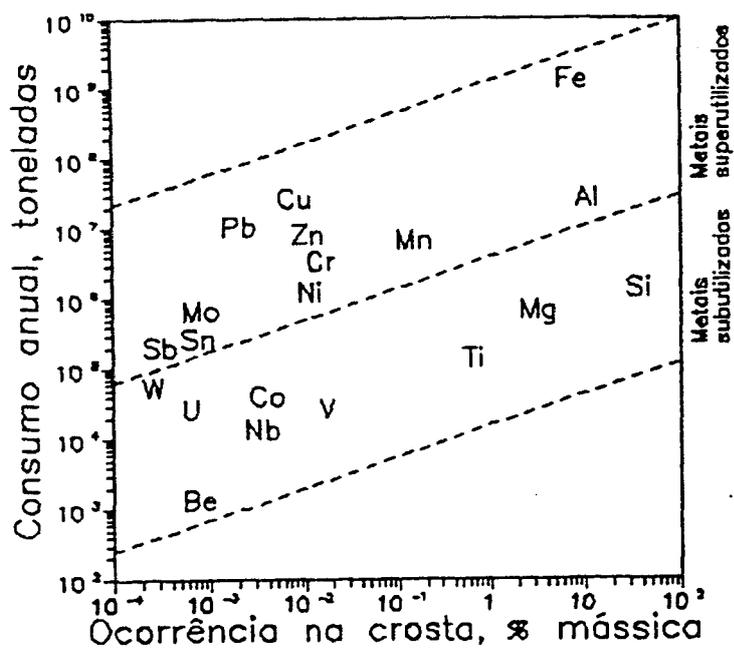


Figura 2. Consumo mundial dos principais metais, em função de sua ocorrência na crosta terrestre.

classe dos metais subutilizados, os quais, em potencial, poderiam substituir os metais superutilizados.

No Brasil, as reservas são promissoras [13,14]:

	Quantidade medida		Qtde.	Qtde.	% Co
	minério, T	Co, T	indicada, T	inferida, T	média massa
Goiás	4.307.180	1.723	292.103	501.283	0,04
Minas Gerais	2.204.037	1.543	1.799.449	788.022	0,07
BRASIL	6.511.217	3.266	2.091.552	1.289.305	0,05

Tabela 1. Reservas brasileiras de cobalto.

A companhia Níquel-Tocantins é a única empresa que explora o cobalto no Brasil. Desde 1989 vem produzindo o metal, como um subproduto da mineração do níquel [15]. O minério é tratado quimicamente de modo a produzir carbonato de cobalto. Este, em suspensão em água, é submetido a um processo eletrolítico, em que se forma o cobalto metálico. O processo tem uma planta piloto, e o produto já está sendo comercializado em pequena escala.

Na prática, entretanto, percebe-se que o Brasil tem deficiência no abastecimento de cobalto, desde minérios até produtos manufaturados de todos os gêneros. Em especial, as importações de pó de cobalto têm aumentado apreciavelmente nos últimos anos, fato justificável pela expansão da metalurgia do pó. Pode-se analisar essa tendência pelos dados da tabela 2 [13,14].

Descrição	Quantidade, T			Valor, 1000 US\$		
	83	85	87	83	85	87
Minérios	4	10		125	316	
Manufaturados ⁽¹⁾	376	402	505	4.739	11.145	8.365
. Pó de cobalto	18	48	64	396	1.684	1.950
Compostos químicos ⁽²⁾	52	35	51	423	458	585
TOTAL	432	447	556	5.287	11.919	8.950

Principais países de origem:

(1) Holanda (33%), Bélgica (22%), Estados Unidos (15%), Inglaterra (14%), Suécia (8%)

(2) Bélgica (57%), Estados Unidos (35%)

Tabela 2. Importações brasileiras de cobalto.

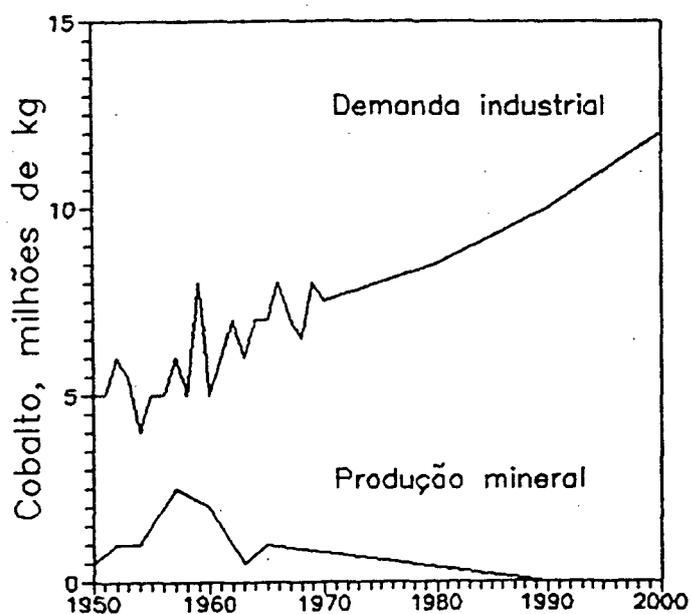


Figura 3. Produção e demanda projetadas de cobalto nos Estados Unidos.

Por outro lado, a dependência do Brasil em relação à importação de cobalto é compartilhada por muitos países desenvolvidos. Nota-se pela figura 3 que a perspectiva de demanda industrial do cobalto é crescente nos Estados Unidos (via de regra, em todo o mundo desenvolvido), e, no entanto, as suas reservas praticamente acabaram [16].

Diante desse quadro, o Brasil se encontra numa posição particularmente crítica. O coeficiente de dependência externa (igual a 100%, até meados de 1989) tem que ser minorado sensivelmente, considerando o cobalto como um elemento estratégico face ao desenvolvimento industrial. Desse modo, justificam-se os esforços no sentido de dominar a tecnologia do cobalto, desde a sua extração até a obtenção de produtos manufaturados de ponta.

2.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PÓ DE COBALTO

Os métodos mais comuns de produção de pó de cobalto são a atomização, o processo hidrometalúrgico, e a redução de óxidos [2]. Outros métodos menos utilizados são a desintegração mecânica do metal, a pirólise de sais orgânicos (oxalato, principalmente), a decomposição de ligas Al-Co, a eletrólise e o processo carbonila [4,17].

2.2.1. Atomização

Pós atomizados de ligas à base de cobalto encontram amplo uso em aplicações a altas temperaturas, em aços resistentes ao desgaste. Tipicamente, são usados os pós de cobalto-cromo-tungstênio-níquel-carbono. Estes pós são atomizados para minimizar a absorção de oxigênio.

Alguns fabricantes preferem fusão a vácuo e atomização em gás inerte em relação à fusão ao ar seguida por atomização em gás inerte (tipicamente nitrogênio ou argônio). O teor de oxigênio desses pós atomizados é significativamente menor que 1000 ppm, embora o nível de nitrogênio possa variar de 600 a 2000 ppm [2].

2.2.2. Processo Hidrometalúrgico

Todos os processos hidrometalúrgicos para a produção de um metal impõem três estágios: dissolução química (lixiviação), purificação da solução, e recuperação do metal. Um processo metalúrgico típico é o processo da Sherritt Gordon para a recuperação de cobalto a partir de sulfetos mistos de níquel-cobalto. Um fluxograma desse processo está mostrado na figura 4 [18].

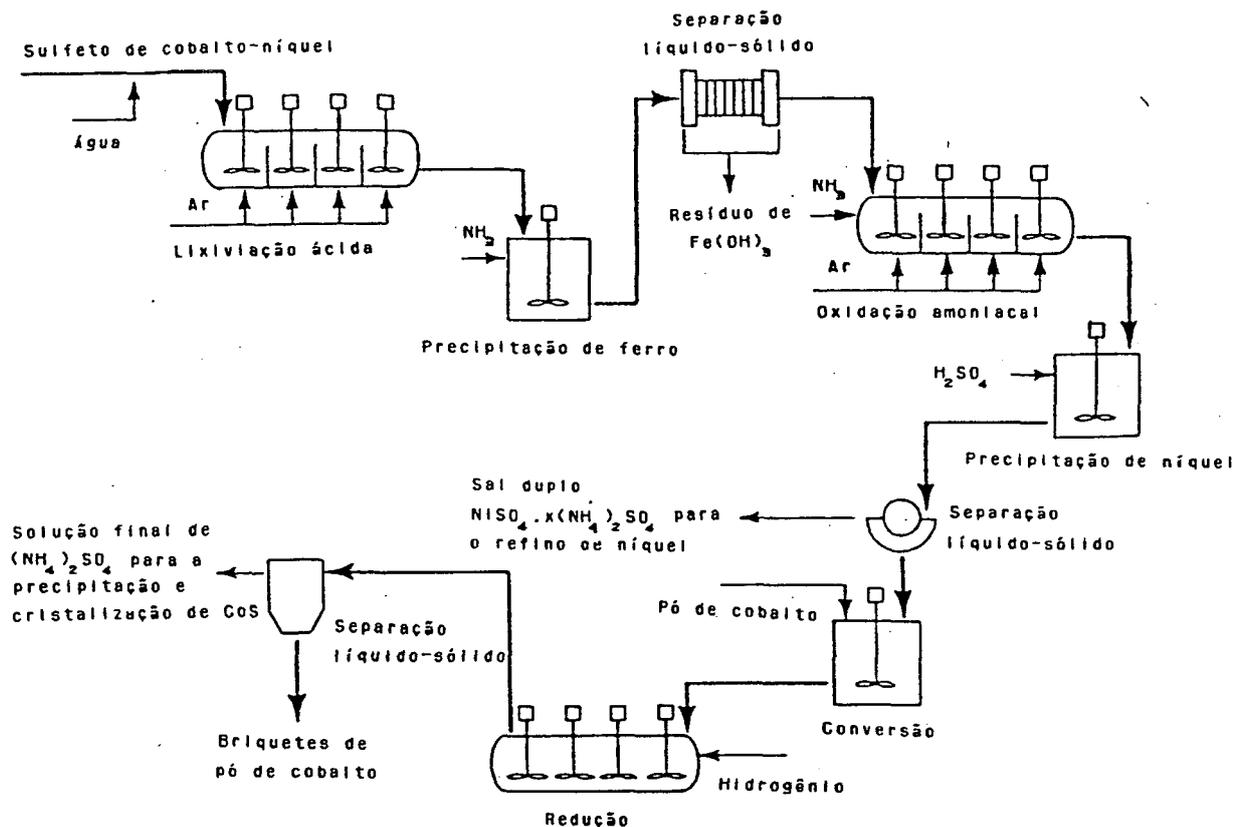


Figura 4. Fluxograma do processo de refino de cobalto Sherritt Gordon.

Lixiviação. A matéria-prima para o processo Sherritt Gordon é o sulfeto misto de níquel-cobalto produzido depois da operação principal de recuperação de níquel. Esses sulfetos mistos são continuamente lixiviados em autoclaves em 120 a 135 °C a uma pressão de ar de 700 kPa (100 psig). Isso oxida todos os sulfetos a sulfatos, e os íons metálicos passam para a solução.

Purificação da solução. Tipicamente, a solução de lixívia tem um pH de aproximadamente 2 e contém pequenas quantidades de ferro. O ferro é removido pelo aumento do pH até 5,5 adicionando-se amônia e eliminando por filtração o precipitado de hidróxido férrico.

A solução de níquel e cobalto isenta de ferro é então misturada com amônia e passada através de um autoclave contínuo a 75-100 °C e a uma

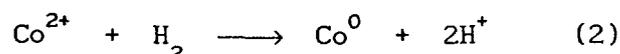
pressão de ar de 700 kPa (100 psig). O cobalto é oxidado ao estado trivalente e forma o complexo pentamina. O níquel permanece no estado divalente e está na maior parte no complexo diamina.

Essa solução é então acidificada a um pH de 2,5 pela adição de ácido sulfúrico. Essa adição destrói o complexo de níquel divalente e precipita o sal duplo sulfato de amônio-níquel, o qual é eliminado por filtração enquanto o complexo mais estável de pentamina de cobalto permanece na solução. A solução de cobalto III purificada então passa para o estágio de recuperação do metal.

Recuperação do metal. O cobalto é recuperado pela redução por hidrogênio a partir da solução. Pelo fato de que isso é mais fácil com o cobalto divalente, o passo inicial consiste em reduzir o cobalto III a cobalto II. Isso é conseguido pela adição de pó de cobalto metálico na solução acidificada (pH 2,5) de cobalto III, que resulta na redução a cobalto II:



A concentração de amônia livre da solução de cobalto III é simultaneamente ajustada para uma razão molar de 2 para 1. A redução dos ions de cobalto II da solução por hidrogênio é então realizada, na presença de uma mistura de cianeto de sódio e sulfeto de amônio, que funcionam como catalisadores da nucleação. A redução resulta na dissolução de ions hidrogênio na solução:



Portanto, a redução de um íon de cobalto coloca dois ions de hidrogênio na solução, o que baixa o pH e o potencial de hidrogênio do

sistema de modo que a redução do metal eventualmente cessa. Entretanto, a quantidade de amônia livre adicionada ao sistema neutraliza os íons hidrogênio produzidos e garante a continuidade da redução.

Propriedades típicas de pó de cobalto produzido por processo hidrometalúrgico estão relatadas na tabela 3 [2].

Composição química, %	
Cobalto + níquel.....	99,9
Níquel.....	0,10
Cobre.....	0,005
Ferro.....	0,005
Silício.....	0,03
Carbono.....	0,05
Granulometria, %	
+100 mesh.....	0-15
-100+150 mesh.....	5-25
-150+200 mesh.....	5-15
-200+250 mesh.....	20-45
-325 mesh.....	10-50
Propriedades físicas	
Densidade aparente, g/cm ³	2,5-3,5
Escoabilidade, s/50g.....	23

Tabela 3. Propriedades típicas do pó de cobalto
produzido por hidrometalurgia.

Aplicações. Pó de cobalto produzido por hidrometalurgia é usado principalmente para a produção de vários sais de cobalto, tais como

naftenato de cobalto, que é usado como um secante para tinta, e para a produção de ímãs de samário-cobalto. Pós de cobalto feitos por esse processo são também usados como elementos de liga em superligas e aços ferramenta.

2.2.3. Redução de Óxido

Métodos químicos e físico-químicos de produção de pós metálicos permitem uma grande variação nas propriedades dos pós. A ampla variedade de variáveis de processo e parâmetros de produção correntemente disponíveis permite um controle rígido de tamanho e forma de partícula. Os processos mais largamente usados dentro dessa categoria incluem a redução de óxidos, a precipitação a partir de uma solução e a decomposição térmica [19].

A produção de pós de ferro, cobre, tungstênio e molibdênio a partir de seus respectivos óxidos são processos comerciais bem estabelecidos. Numa escala menor, a redução de óxidos também é usada para produção de pós de cobalto e níquel.

Pós obtidos por redução de óxidos caracteristicamente exibem presença de poros dentro de cada partícula de pó e, por isso, são ditos esponjosos. Essa característica é controlada pela quantidade e tamanho dos poros e influi para a boa compactabilidade (alta densidade a verde) e sinterabilidade de tais pós.

As condições de processo para a redução de óxidos são baseadas no equilíbrio geralmente conhecido para as reações de redução usando hidrogênio, monóxido de carbono, e carbono como meio redutor. As razões de CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, e a pressão parcial de oxigênio permite a determinação das razões mínimas necessárias para manter as condições de redução a uma dada temperatura e a uma pressão total do gás de 1 atm.

Na prática, entretanto, as temperaturas de redução são usualmente muito maiores que as indicadas pelos dados termodinâmicos. As propriedades finais dos pós, tais como tamanho de partícula, porosidade de partícula, e perda ao hidrogênio que criticamente determinam as propriedades tecnológicas (densidade aparente, escoabilidade, compactabilidade e sinterabilidade) dependem primariamente da pureza e do tamanho do material de partida e da cinética do processo de redução. A cinética do processo de redução depende da composição e velocidade do fluxo do gás redutor, da temperatura de redução, do perfil de temperatura no forno, e da profundidade do leito do óxido (se a redução for realizada num sistema estacionário).

Velocidades de redução mais altas são possíveis com redução não-estacionária em fornos rotatórios ou em reatores de leito fluidizado, por causa do acesso mais fácil do gás redutor às partículas de óxido metálico. Para muitos óxidos redutíveis, no entanto, é difícil controlar a sinterização e o "congelamento" do leito fluidizado.

A variável de processo mais importante é a temperatura de redução. Tipicamente, baixas temperaturas de redução resultam em pós que possuem poros finos, áreas de superfície específicas grandes, e alta resistência a verde. Altas temperaturas de redução (maiores que 60% da temperatura de fusão, ou 894 °C, no caso do cobalto) produzem pós com poros grandes dentro das partículas e com pequenas áreas de superfície específica, os quais exibem alta compressibilidade. Temperaturas de redução extremamente baixas (menores que 30% da temperatura de fusão, ou 447 °C, no caso do cobalto) podem produzir pós pirofóricos. Altas temperaturas podem causar sinterização e aglomeração excessivas [19].

Em contraste com pós atomizados, nos quais os óxidos freqüentemente estão concentrados sobre a superfície de uma partícula, pós obtidos pela redução de óxidos contêm a maioria dos óxidos residuais dentro das

partículas.

Uma das maiores aplicações do pó de cobalto é como ligante na produção de metal duro. A maioria desse pó é produzida pela redução do

Composição química, %	
Cobalto ^[a]	99,60
Níquel.....	0,08
Ferro.....	0,08
Silício.....	0,035
Cálcio.....	0,020
Manganês.....	0,020
Carbono.....	0,015
Zinco.....	0,010
Enxofre.....	0,008
Cobre.....	0,001
Estanho.....	0,003
Perda ao hidrogênio.....	0,20
Análise granulométrica ^[b] , %	
+100 mesh.....	0,01
-100+200 mesh.....	0,04
-200+300 mesh.....	0,15
-300+400 mesh.....	0,20
-400 mesh.....	99,60

[a] Perda por hidrogênio não incluída.

[b] Tamanho médio de partícula: 5 μm .

Tabela 4. Propriedades típicas do pó de cobalto
produzido por redução do óxido.

óxido de cobalto com hidrogênio a temperaturas relativamente baixas, geralmente abaixo de 800 °C para se obter o tamanho necessário de partícula.

A faixa granulométrica dos pós usados na produção de metal duro deve ser inferior a 325 mesh (45 μm) [20]. Tamanhos pequenos de partícula são requeridos porque o pó de cobalto deve ser intimamente misturado com partículas de carbetto de tungstênio em moinho de bolas. Propriedades típicas de pós de cobalto reduzidos são mostradas na tabela 4 [21].

CAPÍTULO 3

REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE COBALTO POR HIDROGÊNIO

3.1. PROPRIEDADES DO COBALTO E DO PÓ DE COBALTO

3.1.1. Propriedades Físicas

O cobalto é um metal de transição do 8º grupo da tabela periódica, cujas propriedades físicas se assemelham às do ferro e do níquel. Seu número atômico é 27 e sua massa atômica, 58,99157 uma [22]. É ferromagnético e, quando puro, tem aspecto metálico e cor branco prateada [23].

O único isótopo de cobalto que existe na natureza, Co^{59} é estável. Há, no entanto, doze outros isótopos conhecidos, todos eles radiativos. Seus números de massa vão de 54 a 64 [24].

Há duas modificações alotrópicas do cobalto: uma fase hexagonal compacta, ϵ , estável a temperaturas abaixo de 417°C, e uma fase cúbica de face centrada, α , estável a temperaturas mais altas até o ponto de fusão [25]. As propriedades características de ambas as modificações estão descritas na tabela 5 [23,26].

A temperatura de transformação depende fortemente da pureza e tratamento mecânico anterior; é influenciada também pelo tipo e velocidade de aquecimento e resfriamento. A transformação alotrópica é muito lenta, devido a uma energia de transformação muito pequena, o que leva a supor que a transformação não ocorra por difusão, mas por um rearranjo atômico; é acompanhada por uma alteração volumétrica de cerca de 0,36% (0,12%

linear), consumindo 251 J/g [27].

No pó de cobalto surge tipicamente uma mistura das fases hexagonal e cúbica [28]. Durante a moagem a quantidade de cobalto hexagonal aumenta até 100% [29]. Nas ligas sinterizadas contendo WC, o cobalto ligante tem uma rede cúbica que não pode ser transformada por aquecimento. As razões para este comportamento são atribuídas às restrições mecânicas. Entretanto, o mais provável é que isto seja devido à estabilização da fase cúbica por tungstênio e carbono dissolvidos [26].

Propriedades	Fase ϵ	Fase α
Número de coordenação	2	4
Volume atômico, nm ³	6,815	6,851
Densidade ($T = 25^{\circ}\text{C}$), g/cm ³	8,85	8,80
Parâmetros cristalinos, nm		
($T = 25^{\circ}\text{C}$)	$a = 0,25071$ $c = 0,40686$	$a = 0,35441$
Espaçamento atômico, nm	0,249-0,251	0,251
Coefficiente de dilatação linear, $^{\circ}\text{C}^{-1}$		
($T = 25^{\circ}\text{C}$)	$12,5 \cdot 10^{-6}$	$14,2 \cdot 10^{-6}$

Tabela 5. Modificações alotrópicas do cobalto.

Propriedades físicas selecionadas do cobalto estão listadas na tabela 6 [23,27]. Valores diferentes para as propriedades mecânicas do cobalto podem ser encontrados na literatura. A falta de concordância se deve às misturas de fases α e ϵ , à pureza das amostras e aos defeitos da rede cristalina.

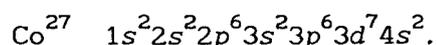
Propriedades	Valor
Térmicas	
ponto de fusão, °C	1493
calor latente de fusão, J/g	259,4
ponto de ebulição, °C	3100
calor latente de ebulição, J/g	6276
condutividade térmica, W/(m.K) (T = 20°C)	69,16
Elétricas e magnéticas	
condutividade elétrica, m/ohm.mm ²	17,86
temperatura Curie, °C	1121
constante de indução, T	1,870
permeabilidade inicial	68
permeabilidade máxima	245
indução residual, T	0,490
força coercitiva, A/m	708
Mecânicas	
módulo de elasticidade, GPa	211
coeficiente de Poisson	0,32
dureza, Vickers (T = 20°C, 99,9%Co)	225
resistência à tração, MPa (99,9% Co)	
fundido	237
sinterizado	679
limite de escoamento sob tração, MPa (99,9% Co)	
fundido	138
sinterizado	302

Tabela 6. Propriedades físicas do cobalto.

3.1.2. Propriedades Químicas

A química do cobalto foi revista com grande detalhamento por MELLOR [30], GMELIN [31], e SIDGWICK [32]. Em geral, as propriedades químicas do cobalto são intermediárias entre as do ferro e do níquel. Em quase todos os seus compostos, o cobalto exibe uma valência de +2 ou +3. Em compostos simples, a forma divalente é mais estável.

A valência variável do cobalto é prontamente entendida se considerarmos sua estrutura eletrônica. Como um membro da série de transição da classificação periódica, o cobalto possui uma camada 3d incompleta. Seus 27 elétrons são distribuídos de uma maneira representada como segue:



Os dois elétrons 4s são prontamente removidos, produzindo o íon Co^{2+} . Em princípio, se um elétron 3d for removido, o íon Co^{3+} , será formado. Isso, no entanto, não ocorre: o íon Co^{3+} existe somente em íons complexos ou retículos cristalinos, nestes casos orbitais eletrônicos adicionais são preenchidos.

O pó de cobalto finamente dividido é pirofórico. Pós de cobalto (assim como de ferro e níquel) podem ser pirofóricos numa faixa muito maior de tamanho de partícula, quando preparados a partir de seus óxidos a baixas temperaturas de redução, porque resultam em partículas porosas ou esponjosas. O pó de cobalto tem um baixo risco de explosividade, segundo DAHN [33]. Essa classe inclui pós que têm temperaturas de ignição maiores que 700°C e que não podem ser inflamados por fontes iniciantes fortes em concentrações de pó muito altas.

O metal na forma massiva não é atacado pelo ar ou água a temperaturas

abaixo de aproximadamente 300°C; acima dessa temperatura ocorre oxidação ao ar. O cobalto se combina prontamente com os halogênios para formar os respectivos haletos. Também se combina com a maioria dos outros semi-metais quando aquecido ou no estado fundido. No entanto, não se combina diretamente com o nitrogênio, mas decompõe a amônia à temperatura elevada para formar um nitreto. Reage com o monóxido de carbono acima de 225°C para formar o carbeto Co_2C . A existência de hidretos é discutível, sendo mais provável a adsorção do hidrogênio, especialmente em pós metálicos finamente divididos [34]. Por fim, o cobalto forma compostos intermediários com muitos metais, entre outros Al, Cr, Mo, Sn, V, W, e Zn.

O cobalto metálico é dissolvido rapidamente em ácidos sulfúrico, clorídrico, ou nítrico para formar sais de cobalto II. Como o ferro, o cobalto é passivado por agentes oxidantes fortes, tais como dicromatos. É atacado lentamente por hidróxido de amônio e hidróxido de sódio.

Como o ferro, o cobalto forma três óxidos: óxido de cobalto II, CoO , óxido de cobalto III, Co_2O_3 , e óxido de cobalto II,III, Co_3O_4 . Os óxidos comerciais são usualmente misturas desses acima. Alguns dos seus usos são para a produção de corantes cerâmicos e outros pigmentos, como um descolorante em vidro e em cerâmica branca, para a produção de vários sais de cobalto, para a preparação de pó de cobalto metálico, em óxidos magnéticos, em termistores, e como um semicondutor em células fotovoltaicas [26].

CoO. O óxido de cobalto II (ou óxido cobaltoso) é formado por oxidação controlada do metal ao ar ou por aquecimento do hidróxido ou carbonato. Pode também ser obtido pelo aquecimento de um óxido de maior número de oxidação a 900°C. Pode ser formado reversivelmente de uma maneira análoga à reação ferro-vapor:



O óxido de cobalto II é bastante suscetível a uma oxidação posterior. Numa forma finamente dividida, pode absorver oxigênio à temperatura ambiente até a forma equivalente de Co_3O_4 , mas os padrões de raio-X mostram que a estrutura cristalina não é modificada, sendo o oxigênio aparentemente absorvido na superfície. Entretanto, sob aquecimento a temperaturas superiores a 100°C ao ar, o oxigênio entra na estrutura cristalina do Co_3O_4 [32].

O óxido de cobalto II pode variar em coloração deste o verde oliva até o vermelho, dependendo do tamanho de partícula. O óxido de cobalto cinza comercial é predominantemente CoO . O óxido de cobalto II é insolúvel em água, mas solúvel em ácidos ou álcalis. É facilmente reduzido ao metal por carbono ou monóxido de carbono. Reage a altas temperaturas com sílica, alumina, e óxido de zinco para formar pigmentos úteis à indústria cerâmica [26].

Co_3O_4 . O óxido de cobalto II,III (ou óxido cobalto-cobáltico) preparado como previamente descrito, pelo aquecimento do hidróxido ou óxido de cobalto II a 100°C ao ar, é um composto cristalino, preto, estável, isomorfo com a magnetita, Fe_3O_4 . Acima de 900°C , perde oxigênio para formar óxido de cobalto II; a temperaturas mais baixas, 1,5 moles de oxigênio podem ser adsorvidos quimicamente, mas nenhuma mudança na estrutura cristalina ocorre. Como os outros óxidos, é reduzido à cobalto metálico quando aquecido em hidrogênio. O óxido de cobalto II,III absorve água, mas nenhum hidrato definido foi identificado. É solúvel em ácidos e álcalis [26].

Co_2O_3 . O óxido de cobalto III (ou óxido cobáltico) existe somente como o monohidrato, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. É preparado por tratamento de um óxido de número de oxidação menor a partir de vários agentes oxidantes. O precipitado é facilmente secado ao monohidrato a 150°C , mas mais água é removida somente a 300°C , temperatura na qual o oxigênio é também

desprendido [35].

3.1.3. Aspectos Toxicológicos

A toxicidade, a capacidade de um material de produzir efeitos nocivos no corpo humano, é determinada pelas características bioquímicas do material, pelo caminho pelo qual ele entra no corpo, e pela sua dosagem. O conhecimento dos efeitos tóxicos de pós metálicos é necessário para assegurar a saúde das pessoas expostas a eles.

Segundo BELILES [36], sais de cobalto são geralmente bem absorvidos depois de ingestão oral, provavelmente no intestino. Peixe, cacau, e moluscos contêm concentrações relativamente altas de cobalto. A ingestão diária média é 0,3 mg, mas a quantidade contida no corpo permanece relativamente constante em 1 mg por causa da excreção rápida, principalmente na urina (80%). O cobalto é somente absorvido sob a forma bivalente, pois a forma trivalente é rapidamente reduzida pelos fluidos do corpo [37]. Quando administrado oralmente na forma metálica é convertido ao cloreto solúvel pelo suco gástrico no estômago [38]. Sais de cobalto são mais solúveis que os de ferro e são, portanto, mais rapidamente absorvidos.

Sais de cobalto em doses suficientemente altas podem irritar o trato gastro-intestinal e causar náusea, vômito e diarreia [37]. Contato com a pele com cobalto e sais de cobalto apresentam pouca ou nenhuma ação local na maioria das pessoas [39,40].

Exposição ocupacional ao pó de cobalto na indústria metalúrgica aumenta o risco de asma e bronquite crônica, e diminui a capacidade de arejamento. O limite de exposição permissível, segundo a ACGIH - *American Conference of Governmental and Industrial Hygienists*, é de $0,1 \text{ mg/m}^3$ [36].

3.2. TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO

Dados termodinâmicos sobre o cobalto podem ser encontrados em várias referências [41-46]. Portanto, não há dificuldade em prever a extensão de uma reação do cobalto, ou de seus compostos mais comuns, com a maioria das substâncias inorgânicas. O monóxido de carbono ou o próprio carbono podem ser utilizados como agentes redutores; o hidrogênio, no entanto, por fatores econômicos, é o mais utilizado, na prática, para a redução de óxidos de cobalto.

Como exemplo da aplicação de dados termodinâmicos, o equilíbrio da reação de redução de óxidos de cobalto por hidrogênio é calculado. Os resultados dos cálculos são apresentados na tabela 8. As variações de energia livre padrão, ΔG_T^0 , para as reações consideradas são obtidas a partir da energia livre de formação padrão dos compostos químicos envolvidos, dados na tabela 7 [12,46].

Reação	ΔG_T^0 , cal/gmol (T, K)	AT, K
$\text{Co}_{(\varepsilon, \alpha)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CoO}_{(s)}$	$-56910 + 0,69T \log T + 16,03T$	298-1400
$\text{Co}_{(\gamma)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CoO}_{(s)}$	$-58160 - 1,15T \log T + 22,71T$	1400-1763
$\text{Co}_{(1)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CoO}_{(s)}$	$-65680 - 6,22T \log T + 43,43T$	1763-2000
$3\text{Co}_{(\varepsilon, \alpha, \gamma)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4(s)$	$-207300 - 2,30T \log T + 90,56T$	298-1500
$\text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(1)}$	$-57200 + 4,48T \log T - 2,21T$	298-1500

Tabela 7. Equações de energia livre de formação padrão para óxidos de cobalto e vapor d'água em função da temperatura.

T, K	$T, ^\circ C$	$\Delta G_T^0, \text{ cal/gmol}$	$\ln K_p$	p_{H_2O}/p_{H_2}
$H_{2(g)} + CoO_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + Co_{(s)}$				
298	25	-2931	+4,9502	141,2
573	300	-4752	+4,1728	64,9
673	400	-5352	+4,0019	54,7
773	500	-5928	+3,8586	47,4
873	600	-6482	+3,7377	42,0
973	700	-7018	+3,6297	37,7
1073	800	-7537	+3,5351	34,3
$4H_{2(g)} + Co_3O_4(s) \rightleftharpoons 4H_2O_{(g)} + 3Co_{(s)}$				
298	25	-36213	+61,1564	$3,63 \cdot 10^{+26}$
573	300	-46500	+40,8414	$5,46 \cdot 10^{+17}$
673	400	-49912	+37,3239	$1,62 \cdot 10^{+16}$
773	500	-53194	+34,6341	$1,10 \cdot 10^{+15}$
873	600	-56361	+32,4908	$1,29 \cdot 10^{+14}$
973	700	-59428	+30,7401	$2,24 \cdot 10^{+13}$
1073	800	-62404	+29,2700	$5,15 \cdot 10^{+12}$

Tabela 8. Termodinâmica da redução de óxidos de cobalto por hidrogênio.

As constantes de equilíbrio, K_p , são obtidas por meio da equação:

$$\ln K_p = -\Delta G_T^0 / R_k T \quad (4)$$

onde R_k é a constante dos gases (1,987 cal/gmol.K) e T , a temperatura, em K; e a constante de equilíbrio por meio da razão:

$$K_p = p_{H_2O} / p_{H_2} \quad (5)$$

onde p_{H_2O} e p_{H_2} são, respectivamente, as pressões parciais do vapor d'água e do hidrogênio.

A reação de redução teoricamente ocorrerá a uma temperatura T até que as razões de equilíbrio sejam atingidas. Por exemplo, na redução do óxido de cobalto II, CoO , por hidrogênio, K_p a 1073 K é 34,3; portanto, qualquer mistura gasosa de hidrogênio cuja concentração seja maior que 2,9 por cento em volume (ou um volume de hidrogênio em 34,3 volumes de vapor d'água) reduzirá o CoO ao metal Co a 1073 K. Similarmente, para a redução do óxido cobalto-cobáltico, Co_3O_4 , a Co a 1073 K, K_p é igual a $5,15 \cdot 10^{+12}$; portanto, apenas uma fração de uma parte por bilhão de hidrogênio em vapor de água reduzirá Co_3O_4 a Co a essa temperatura.

Os valores das entalpias e das energias livres de formação padrão (298 K, 1 atm) de todas as substâncias referidas, ΔH_f^0 e ΔG_f^0 , respectivamente, bem como das capacidades caloríficas a pressão constante (273 K, 1 atm), C_p , podem ser encontrados em diversas fontes, como indicado nas tabelas 9 e 10. As entalpias de formação de substâncias puras (H_2 e Co , por exemplo), são, por definição, iguais a zero. Nos balanços energéticos, foi desprezada a diferença entre os estados padrão de entalpia (298 K) e capacidade calorífica (273 K).

Composto	Estado	$-\Delta H_f^0$	$-\Delta G_f^0$	Unidade	Fonte
CoO	sól. cr.	57,5	2,931	kcal/gmol	[44, 46]
Co ₃ O ₄	sól. cr.	196,5	36,213	kcal/gmol	[44, 46]
H ₂ O	gasoso	57,796	54,555	kcal/gmol	[45, 46]

Tabela 9. Entalpias-padrão de formação (25°C, 1 atm).

Subst.	C_p	Unidade	Estado	Fonte
H ₂	$6,62+0,00081T$ ($\pm 2\%$)	cal/gmolK, T em K	gas., (273-2500)	[44, 45]
CoO	$9,8+2,2 \cdot 10^{-3}T$	cal/gmolK, T em K	sól. cr., (0-2078)	[45]
Co ₃ O ₄	$29,5+0,00170T$	cal/gmolK, T em K	sól. cr.	[45]
H ₂ O	21,7	cal/gmolK	vapor, (0-1500)	[45]
Co	$5,12+0,00333T$ ($\pm 5\%$)	cal/gmolK, T em K	sól. cr., (273-1763)	[44]

Tabela 10. Equações de capacidade calorífica padrão (0°C, 1 atm).

Pode-se ainda comparar os valores das entalpias de reação, ΔH_r , na redução do CoO e do Co_3O_4 , respectivamente, na tabela 11. Nota-se que, na faixa de temperatura estudada (573-1073 K), a reação de redução do CoO é endotérmica, enquanto que a reação de redução do Co_3O_4 é exotérmica (exceto a 1073 K).

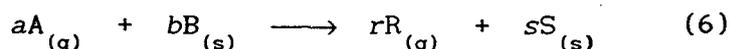
T, K	ΔH_r , kcal/gmol CoO	ΔH_r , kcal/gmol Co_3O_4
298	-0,276	-34,684
573	2,602	-21,380
673	3,662	-16,447
773	4,725	-11,464
873	5,792	-6,430
973	6,861	-1,346
1073	7,934	3,788

Tabela 11. Entalpias de reação de redução de óxidos de cobalto.

3.3. CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO GÁS-SÓLIDO

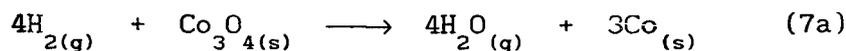
3.3.1. Seleção de um Modelo

Uma reação heterogênea na qual um gás entra em contato com um sólido, transformando-o em dois produtos, um gasoso e outro sólido, pode ser representada genericamente por:

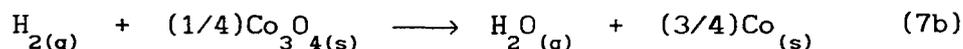


onde A, B, R, S são substâncias genéricas e a, b, r, s, os respectivos coeficientes estequiométricos da reação química.

Para a reação em questão, a redução de óxido de cobalto II,III, Co_3O_4 , por hidrogênio, H_2 , resultando em vapor d'água, H_2O , e cobalto metálico, Co,



ou



A, B, R, e S correspondem, respectivamente, a H_2 , Co_3O_4 , H_2O , e Co; e os coeficientes estequiométricos a, b, r, e s são, por sua vez, iguais a 1, 0,25, 1 e 0,75 (equação 7b). Essa convenção será usada daqui em diante.

Como mostra a figura 5 [47], as partículas sólidas permanecem com o mesmo tamanho durante a reação, quando contêm grandes quantidades de impurezas, as quais permanecem como uma cinza de forma não-laminar ou quando elas formam um produto consistente, pela reação da equação 6. As

partículas diminuem de tamanho durante a reação quando são formadas cinzas de forma laminar ou como produto um material não-consistente, ou quando o reagente B é usado na reação da equação 6 em estado puro.

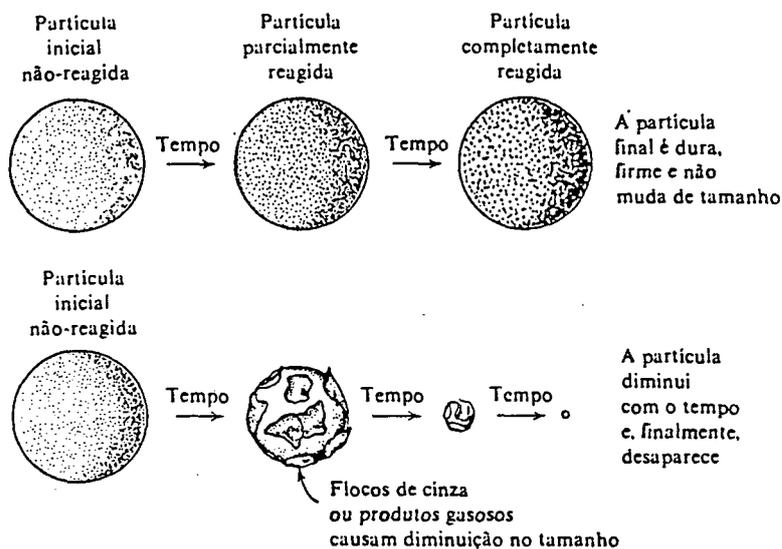
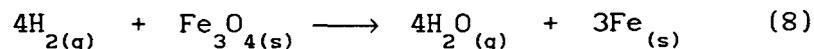


Figura 5. Diferentes tipos de comportamento de partículas sólidas em reação.

Reações entre fluidos e sólidos são numerosas e de grande importância industrial. Exemplos de reações nas quais o sólido não tem mudança apreciável em seu tamanho durante a reação são a ustulação (oxidação) de sulfetos minerais e a preparação de metais a partir de seus óxidos em atmosfera redutora. Os exemplos mais comuns de reações entre fluidos e sólidos, nas quais o tamanho do sólido muda, são as reações de materiais carboníferos, com baixos conteúdos de cinzas, para produzir calor ou combustíveis de aquecimento.

Uma reação particularmente interessante, na qual as partículas não

mudam apreciavelmente de tamanho, é a preparação do ferro a partir da magnetita fragmentada e peneirada, em reatores contínuos em contracorrente, com três estágios e leito fluidizado,



Na seleção de um modelo para uma reação não-catalisada de partículas envolvidas pelo fluido, considera-se ainda duas alternativas ideais simples:

a) modelo de conversão progressiva, onde o gás reagente entra e reage dentro da partícula todo o tempo, mais provavelmente a diferentes velocidades em diferentes lugares dentro das partículas. Então, o reagente sólido é convertido continuamente e progressivamente, como mostra a figura 6 [47];

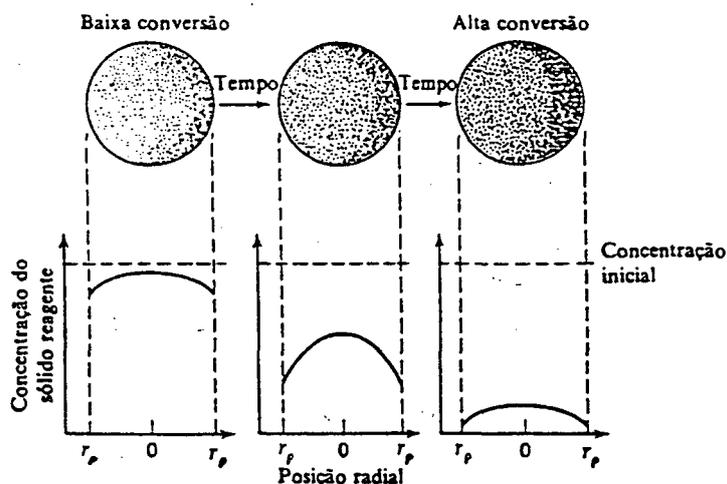


Figura 6. Modelo de conversão progressiva.

b) modelo de núcleo não-reagido, no qual a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação então move-se em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte (cinza). Portanto, em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu, o qual diminui em tamanho durante a reação como mostrado na figura 7 [47].

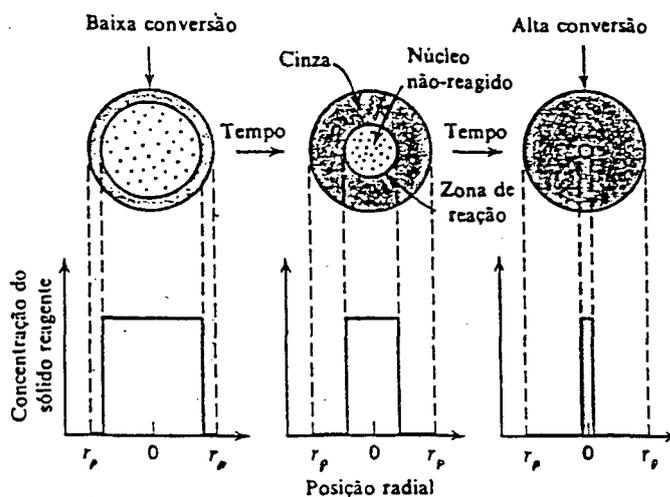


Figura 7. Modelo do núcleo não-reagido.

Observações de uma grande variedade de situações indicam que o modelo sem reação no núcleo aproxima-se mais das partículas reais, na maioria dos casos, do que o modelo de reação progressiva. De fato, seccionando e examinando a seção transversal de partículas sólidas parcialmente reagidas, usualmente encontramos material sólido que não reagiu envolvido por uma camada de cinza [47].

O modelo selecionado para o presente estudo foi o de núcleo não-reagido para partículas esféricas de tamanho constante, considerando:

- a analogia das reações das equações 7a e 8, e a semelhança química do Fe e do Co;

- a escolha desse modelo por EVANS *et al.* [48], em estudos cinéticos sobre a redução de óxido de níquel a níquel metálico (também assemelhado quimicamente ao Co), por hidrogênio, em leito fluidizado;

- os estudos relativos à redução de óxidos de cobalto por hidrogênio, encontrados na literatura: KHAJI *et al.* [49] (CoO, em leito fluidizado), SIVAN & IYENGAR [50] (Co₃O₄), que optam igualmente por esse modelo.

3.3.2. Modelo de Núcleo Não-reagido para Partículas Esféricas de Tamanho Constante

Esse modelo foi primeiramente desenvolvido por YAGI & KUNII [51], que visualizaram cinco estágios ocorrendo em sucessão durante a reação (figura 8 [47]):

1) transferência de massa do reagente gasoso A da camada circundante da partícula para a superfície do sólido;

2) difusão de A através da camada de cinza para a superfície do núcleo que não reagiu;

3) reação química de A gasoso com o sólido nessa superfície de reação;

4) difusão do produto gasoso através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido;

5) transferência de massa do produto gasoso de volta para o interior da corrente de fluido.

Pode-se considerar a reação em estudo irreversível. Sendo assim, os estágios 4 e 5 não são significativos. Por outro lado, as resistências dos outros três estágios costumam ter grandes variações de um para outro

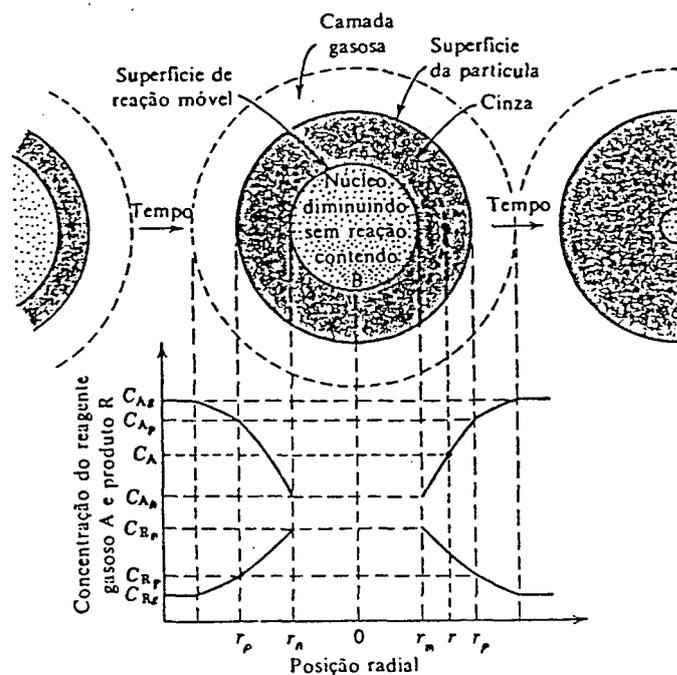
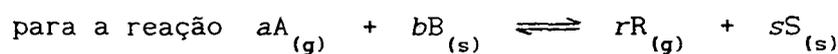


Figura 8. Representação da concentração dos reagentes e produtos



para uma partícula de tamanho constante.

sistema. Pode-se considerar, por fim, que o estágio com resistência mais alta seja o controlador da velocidade.

No presente trabalho, será usada a metodologia sugerida por EVANS *et al.* [48], que propõe uma simplificação do referido modelo, considerando que o progresso da reação é controlado pelo estágio 3 (reação química). Posteriormente, essa proposta de mecanismo de reação será testada, por meio de cálculos, conforme SOHN & SZEKELY [52], e KUNII & LEVENSPIEL [53].

Essa condição de controle químico deve ser esperada a temperaturas moderadas e com partículas que tenham uma alta porosidade ou que tenham pequenos diâmetros (como é o caso das partículas de óxido de cobalto).

A figura 9 [47] ilustra o gradiente de concentração dentro da partícula quando a reação química é o estágio controlador. Como o

progresso da reação não é afetado por qualquer camada de cinza, a quantidade de material reagindo é proporcional à possível superfície do núcleo sem reação.

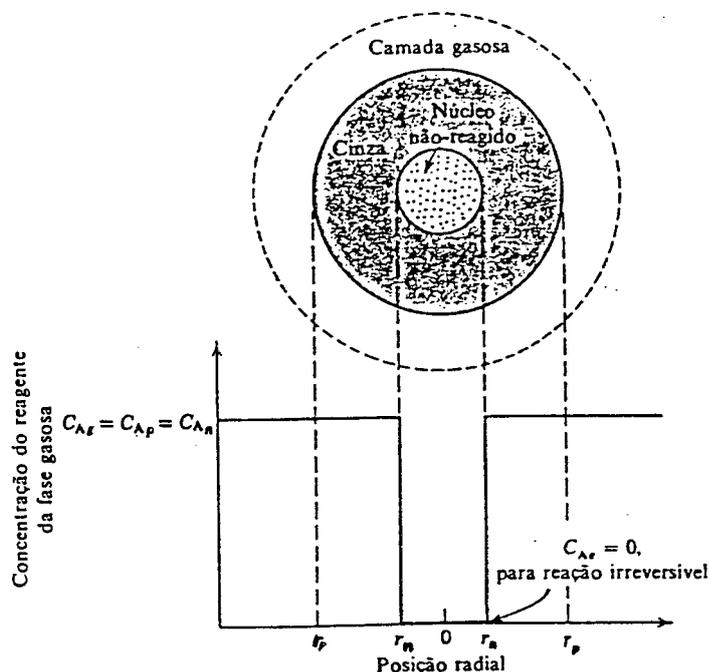


Figura 9. Representação de uma partícula em reação quando a reação química é a resistência controladora.

Assim, com base na unidade de superfície do núcleo sem reação, a velocidade de reação para a estequiometria da equação 6 é

$$-\frac{1}{4\pi r_n^2} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_n^2} \frac{dn_A}{dt} = b k_s C_{Ag} \quad (9),$$

onde n_B é o número de moles de B; r_n , o raio do núcleo não-reagido; t , o tempo; n_A , o número de moles de A; C_{Ag} , a concentração de A no seio do gás; e k_s , a constante de velocidade de primeira ordem

para a superfície de reação [49,50].

Escrevendo-se n_B em termos de diminuição do raio, como dado na equação 10,

$$-dn_B = -bdn_A = -\rho_B dV_n = -\rho_B d\left[\frac{4}{3}\pi r_n^3\right] = -4\pi\rho_B r_n^2 dr_n \quad (10)$$

onde ρ_B é a densidade molar de B; V_n , o volume do núcleo não-reagido;

obtem-se

$$-\frac{1}{4\pi r_n^2} \rho_B 4\pi r_n^2 \frac{dr_n}{dt} = -\rho_B \frac{dr_n}{dt} = bk_s C_{Ag} \quad (11),$$

que, integrada, torna-se

$$-\rho_B \int_{r_p}^{r_n} dr = bk_s C_{Ag} \int_0^t dt \quad (12)$$

ou

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Ag}} (r_p - r_n) \quad (13)$$

O tempo necessário para a conversão completa, t^* , é dado quando $r_n = 0$, ou

$$t^* = \frac{\rho_B r_p}{bk_s C_{Ag}} \quad (14)$$

A diminuição no raio, ou aumento na conversão fracional da partícula, em termos de t^* , é encontrada combinando-se as equações 13 e 14. Assim,

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \frac{r_n}{r_p} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (15)$$

onde X_B é a conversão fracional de B.

Equações conversão-tempo similares às desenvolvidas anteriormente podem ser obtidas para várias formas de partículas. A tabela 12 [47] apresenta um resumo dessas expressões.

De acordo com EVANS [48], a maneira mais acurada de determinar a constante de velocidade entre um gás e um sólido poroso é ajustar as condições experimentais àquelas onde o progresso da reação seja controlado pelo estágio químico, e então medir a conversão fracional de B, X_B , em função do tempo.

Assim, a partir da equação 15 pode-se definir uma função $g(X_B)$, substituindo t^* pela equação 14

$$g(X_B) \equiv \frac{t}{t^*} = \frac{bk C_s A_g}{\rho_B r_p} t \quad (16)$$

ou,

$$g(X_B) = \frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (17)$$

Pode-se, ainda, modificar a equação 16, de modo a substituir ρ_B e

	Difusão através da camada gasosa como controladora	Difusão através da camada de cinza como controladora	Reação como controladora
Placa plana	$\frac{t}{t^*} = X_B$	$\frac{t}{t^*} = X_B^2$	$\frac{t}{t^*} = X_B$
$X_B = 1 - \left(\frac{r_p}{r_c}\right)^2$	$t^* = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{A0}}$	$t^* = \frac{\rho_B L^2}{2b D_c C_{A0}}$	$t^* = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{A0}}$
Cilindro	$\frac{t}{t^*} = X_B$	$\frac{t}{t^*} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$	$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$
$X_B = 1 - \left(\frac{r_p}{r_c}\right)^2$	$t^* = \frac{\rho_B r_c}{2bk_g C_{A0}}$	$t^* = \frac{\rho_B r_c^2}{4b D_c C_{A0}}$	$t^* = \frac{\rho_B r_c}{bk_g C_{A0}}$
Esfera	$\frac{t}{t^*} = X_B$	$\frac{t}{t^*} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ (17)
$X_B = 1 - \left(\frac{r_p}{r_c}\right)^3$	$t^* = \frac{\rho_B r_c}{3bk_g C_{A0}}$	$t^* = \frac{\rho_B r_c^2}{6b D_c C_{A0}}$	$t^* = \frac{\rho_B r_c}{bk_g C_{A0}}$ (18)
Pequena partícula,	$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$	Não-aplicável	$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
Regime de Stokes	$t^* = \frac{\rho_B r_p^2}{2b D_c C_{A0}}$		$t^* = \frac{\rho_B r_p}{bk_g C_{A0}}$
Partícula grande,	$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$		$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
($\nu = \text{constante}$)	$t^* = (\text{constante}) \frac{r_p^2}{C_{A0}}$	Não-aplicável	$t^* = \frac{\rho_B r_p}{bk_g C_{A0}}$
Esfera diminuindo			

Tabela 12. Expressões para o tempo de conversão para várias formas de partículas em reações gás-sólido.

r_p por um parâmetro mensurável, por exemplo, pela área da superfície específica molar do sólido, S_p , definida, para uma partícula esférica, como

$$S_p = \frac{4\pi r_p^2}{n_B} \quad (18)$$

Sabendo-se que

$$\rho_B = \frac{n_B}{V_{pB}} = \frac{n_B}{(4/3)\pi r_p^3} \quad (19)$$

onde V_{pB} é o volume de uma partícula sólida de B; ou seja,

$$\rho_B r_p = \frac{3n_B}{4\pi r_p^2} = \frac{3}{S_p} \quad (20)$$

Então, substituindo a equação 20 na equação 16, tem-se

$$g(X_B) = \frac{bk C_{Ag} S_p}{3} t \quad (21)$$

Conseqüentemente, pode-se plotar a função $g(X_B)$ contra o tempo t e obter a melhor reta de inclinação $\frac{bk C_{Ag} S_p}{3}$. A área da superfície específica molar da partícula sólida pode ser determinada por uma técnica como BET e C_{Ag} , calculado a partir da lei do gás ideal, possibilitando um cálculo de k_s .

Por fim, faz-se um teste para confirmar a hipótese inicial de que o estágio químico é o controlador. SOHN [51] mostrou que a difusão nos poros

não será controladora para

$$\sigma < 0,3 \quad (22)$$

onde σ , o módulo de reação, é dado por

$$\sigma = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{(1 - \varepsilon_p) k_s S_p \rho_B}{6 D_e F_p}} \quad (23)$$

onde, por sua vez, d_p é o diâmetro de uma partícula sólida; ε_p , a porosidade de uma partícula sólida; F_p , o fator de forma de uma partícula sólida (igual a 3, para uma esfera); e D_e , o coeficiente de difusão efetiva do gás nos poros do sólido.

Uma estimativa de D_e pode ser feita usando-se um valor para D , a difusividade do par de gases H_2-H_2O , obtida da teoria de Chapman Enskog [54] e da equação

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D \quad (24),$$

onde τ_p é a tortuosidade da partícula sólida, que tipicamente fica na faixa de 1 a 4 [55].

Por outro lado, a transferência de massa externa à partícula pode ser avaliada através do cálculo de um tempo teórico, t' , requerido para completar a reação sob condições exclusivas de controle desse mecanismo [48]. Esse tempo é dado por

$$t' = \frac{d \rho_B}{6k_{tm} C_{Ag}} (1 - \epsilon_p) \quad (25)$$

onde k_{tm} é o coeficiente de transferência de massa, que pode ser estimado por [53]

$$\frac{k_{tm} d}{D} = 0,374 Re_p^{1,18} \quad (26)$$

onde Re_p é o número de Reynolds da partícula sólida.

Se o valor de t' , estimado na equação 25, for de pequena grandeza em relação ao tempo requerido para reação completa, considerando o estágio químico como regulador, a transferência de massa no sistema em questão não será significativa.

3.3.3. Medição da Cinética

A medição da cinética de reação gás-sólido tem sido feita através de vários métodos. Basicamente, esses métodos se diferenciam, por um lado, pela disposição da amostra de material reagente no reator e, por outro, pela propriedade do material (reagente ou produto) que varia ao longo da reação e que é medida.

Dentre os experimentos relatados na literatura, grande parte foi realizada usando-se uma esfera compactada de reagente sólido suspensa num fluxo de gás redutor. Em um número menor de experimentos foi utilizado um reator de leito fluidizado ou de leito fixo, com o reagente na forma de pó.

Nos experimentos referidos, a velocidade da reação gás-sólido foi

Ano	Autor	Óxido	Método	p_{H_2} , atm	ΔT , °C	E_a , kcal/ gmol	k_s , cm/s
60	OPREA [56]	CoO	?	1	250- 500	15,5	?
66	KOHL & MARINCEK [57]	CoO	termograv.	0,092- 0,96	350- 650	11,7 $\pm 0,5$	200
70	BRACCONI & DUFOUR [58]	CoO	termograv.	0,001- 0,26	200- 250	28- 30	? ?
74	KHAJI <i>et al.</i> [49]	CoO	leito fl./ comp. quím.	1	300- 430	9,6	(24,6)
74	LILIUS [59]	CoO	termograv.	0,01 (Ar)	300- 1011	4- 33	?
74	LILIUS [60]	CoO	termograv.	1	300- 1040	11- 14,5	?
76	SIVAN & IYENGAR [50]	Co ₃ O ₄	termograv.	0,1- 1 (N ₂)	400- 700	6	(36,3)
88	GALLEGOS & PORTO LOPEZ [61]	Co ₃ O ₄ CoO	leito fixo/ cond. térm.	0,25- 0,6 (N ₂)	327- 527	8,03 7,77 8,27	(0,0168) (0,0354) (0,0694)

Tabela 13. Dados experimentais de redução
de óxidos de cobalto por hidrogênio.

medida pelo registro das variações de propriedades do reagente ou do produto, tais como:

- . massa (métodos gravimétricos);
- . volume;
- . propriedades elétricas ou térmicas;
- . composição química.

A combinação mais comum nos experimentos relatados na literatura foi o chamado equipamento padrão gravimétrico (ou termogravimétrico). Esse equipamento consiste basicamente de uma balança com um dispositivo de gravação. A esfera de material sólido reagente fica presa num dos braços da balança, o qual é colocado num tubo reator localizado dentro de um forno tubular vertical. Dispositivos de controle de temperatura e pressão são acoplados ao sistema. É registrada ao longo da reação a variação de massa do material sólido reagente.

Um resumo comparativo de experimentos realizados sobre a redução de óxidos de cobalto por hidrogênio encontra-se na tabela 13. Nesta tabela estão indicados, para cada pesquisa, p_{H_2} , a pressão parcial do hidrogênio; ΔT , o intervalo de temperatura pesquisado; E_a , a energia de ativação; e k_s , a constante de velocidade de reação de primeira ordem com base na superfície. Entre parênteses figuram os valores calculados a partir de dados experimentais obtidos nos trabalhos. Um sinal de interrogação é colocado quando a respectiva informação foi omitida no trabalho original, e não foi possível estimá-la.

3.4. BALANÇOS MATERIAIS E ENERGÉTICOS

Considera-se o sistema em estudo como sendo um reator semi-descontínuo, pois há, de um lado, um fluxo de massa entrando (hidrogênio) e saindo (hidrogênio residual e vapor d'água formado), e, também, uma massa inicial dentro do reator (óxido de cobalto), que se transforma ao longo do tempo (em cobalto metálico). Assim, trata-se de um regime não-estacionário, ou seja, a massa do sistema em questão varia ao longo do tempo. Tal sistema pode ser esquematizado na figura abaixo:

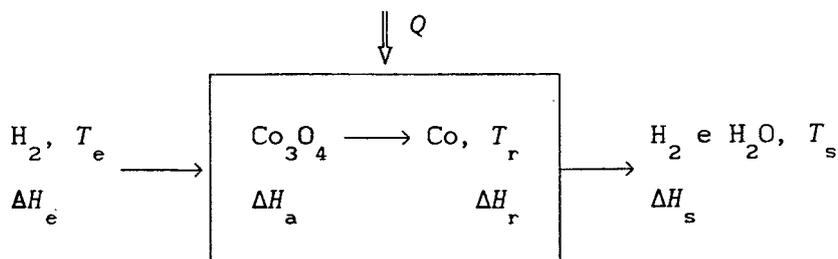


Figura 10. Balanço material e energético para reator semi-descontínuo (reação de redução de Co_3O_4 por H_2).

Na figura 10, estão referidas as variações de entalpia ΔH (índices e, de entrada; a, de acúmulo; r, de reação; s, de saída), as temperaturas T (índices e, de entrada; r, de reação; s, de saída), e Q , a quantidade de calor fornecida ao sistema.

São feitos, na seqüência, balanços de massa e energia, de acordo com a equação geral [62]

$$\{\text{acúmulo}\} = \{\text{entrada}\} - \{\text{saída}\} + \{\text{geração}\} - \{\text{consumo}\} \quad (27)$$

3.4.1. Balanços Materiais

Nos balanços que seguem, além dos índices maiúsculos (A, H₂; B, Co₃O₄; R, H₂O; s, Co), estão referidos índices minúsculos, significando e, que entra; s, que sai; c, consumido; a, acumulado; i, inicial; g, gerado.

Balanços por componentes:

1) H₂:

$$0 = n_{Ae} - n_{As} - n_{Ac},$$

ou

$$n_{As} = n_{Ae} - n_{Ac} \quad (28)$$

2) Co₃O₄:

$$n_{Ba} = n_{Bi} - n_{Bc} \quad (29)$$

3) H₂O:

$$0 = n_{Rg} - n_{Rs},$$

ou

$$n_{Rs} = n_{Rg} \quad (30)$$

4) Co:

$$n_{Sa} = n_{Sg} \quad (31)$$

Pode-se ainda avaliar a conversão fracional de B em S, X_B , pela relação

$$X_B = \frac{n_{Bc}}{n_{Bi}} \quad (32)$$

Porém, não se pode medir diretamente a quantidade n_{Bc} , de acordo com a metodologia escolhida. Por outro lado, a quantidade de água que sai, n_{Rs} (igual à gerada, n_{Rg}), é conhecida. Assim,

$$X_B = \frac{n_{Rg}}{n_{Rg}^*} \quad (33a)$$

onde n_{Rg}^* é o número de moles de água gerados se a reação tivesse 100% de conversão, a partir de uma quantidade inicial conhecida de Co_3O_4 (n_{Bi}). Essa equação também pode ser escrita em termos de massa, ou seja,

$$X_B = \frac{m_{Rg}}{m_{Rg}^*} \quad (33b)$$

3.4.2. Balanços Energéticos

Para os balanços energéticos valem as mesmas regras de nomenclatura mencionadas anteriormente.

Considerações:

- 1) estado não-estacionário
- 2) $T_e = 298 \text{ K}$
- 3) $T_s = T_r$
- 4) não há trabalho aplicado sobre o sistema
- 5) intervalo de tempo: $t = 0$ a $t = t^*$
- 6) em $t = 0$, o reator já está aquecido à temperatura T

Balanço total:

$$\Delta H_a = \Delta H_e - \Delta H_s + \Delta H_r + Q \quad (34)$$

onde:

$$\Delta H_a = \Delta H_{af} - \Delta H_{ai} \quad (35)$$

significando os índices f, final e i, inicial.

$$\Delta H_{af} = n_{Ba} \Delta H_{fB}^0 + n_{Sa} \Delta H_{fS}^0 + \int_{298}^T (n_{Ba} C_{pB} + n_{Sa} C_{pS}) dT \quad (36)$$

$$\Delta H_{ai} = n_{Bi} \Delta H_{fB}^0 + \int_{298}^T (n_{Bi} C_{pB}) dT \quad (37)$$

$$\Delta H_e = n_{Ae} \Delta H_{fA}^0 + \int_{298}^T (n_{Ae} C_{pA}) dT \quad (38)$$

$$\Delta H_s = n_{As} \Delta H_{fA}^0 + n_{Rs} \Delta H_{fR}^0 + \int_{298}^T (n_{As} C_{pA} + n_{Rs} C_{pR}) dT \quad (39)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_r^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (40)$$

$$\Delta H_r^0 = (n_{Rg} \Delta H_{fR}^0 + n_{Sg} \Delta H_{fS}^0) - (n_{Ac} \Delta H_{fA}^0 + n_{Bc} \Delta H_{fB}^0) \quad (41)$$

$$\Delta C_p = (n_{Rg} C_{pR} + n_{Sg} C_{pS}) - (n_{Ac} C_{pA} + n_{Bc} C_{pB}) \quad (42)$$

As equações 36-40 devem ser integradas, feitas as devidas simplificações, substituídos os valores das constantes α , β , γ , δ das equações de C_p , com T em K. Genericamente,

$$\int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3) dT$$

$$= \alpha(T-298) + (\beta/2)(T^2-298^2) + (\gamma/3)(T^3-298^3) + (\delta/4)(T^4-298^4) \quad (43)$$

Os valores das entalpias de formação, ΔH_f , de todas as substâncias referidas, bem como das capacidades caloríficas a pressão constante, C_p , podem ser encontrados nas tabelas 7 e 8.

O objetivo dos balanços energéticos, nesse caso, é determinar o calor Q (que deve entrar no sistema), para cada temperatura de reação em estudo, de modo a avaliar qual o modo mais econômico de operação do processo.

CAPÍTULO 4

FLUIDIZAÇÃO

4.1. CONTATO SÓLIDO-FLUIDO

O comportamento diferenciado de um fluido (gás ou líquido), passando de baixo para cima através de um leito de partículas sólidas, a vazões crescentes, pode ser analisado na figura 11 [53], onde h_e , h_{fm} e h_f significam, respectivamente, altura do leito estático, altura do leito em condição de fluidização mínima e altura do leito em condição de fluidização.

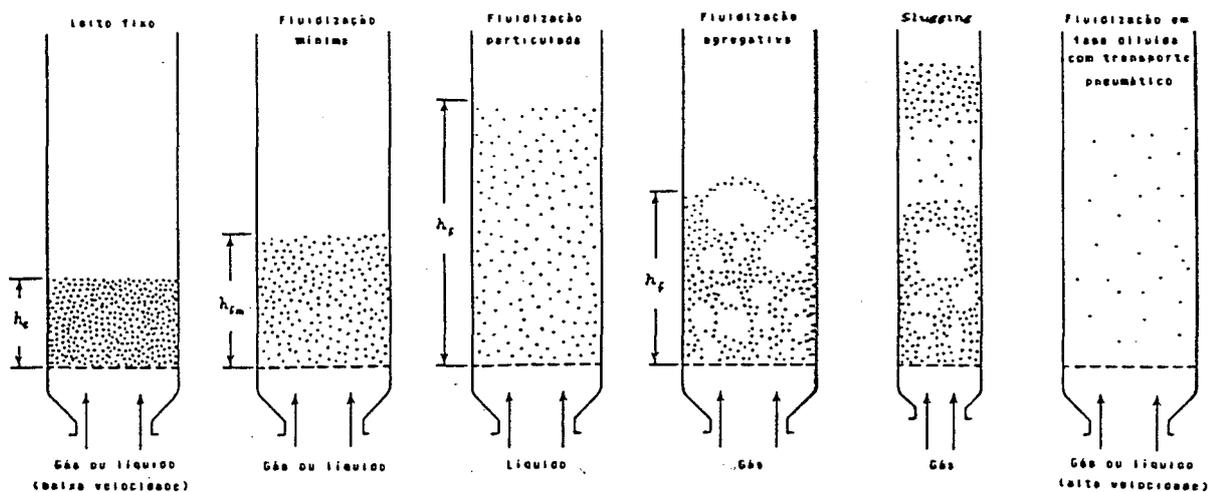


Figura 11. Tipos de contato de uma batelada de sólidos com um fluido.

A uma baixa vazão, ocorre simplesmente uma percolação do fluido através dos poros entre partículas estacionárias. Trata-se de um *leito fixo* ou *estático*. Com um aumento da vazão, as partículas se deslocam e umas poucas parecem vibrar e se mover em regiões restritas. Este é o *leito expandido* ou *móvel*.

A vazões ainda mais altas, um ponto é atingido onde as partículas ficam suspensas no fluido de fluxo ascendente. Neste ponto, a força de atrito entre uma partícula e fluido contrabalança o peso da partícula, o componente vertical da força compressiva entre partículas adjacentes desaparece, e a queda de pressão através de qualquer seção do leito iguala o peso do fluido e das partículas naquela seção. O leito é então dito estar em *fluidização incipiente* ou *fluidização mínima*.

Em sistemas líquido-sólido um aumento na vazão acima da fluidização mínima resulta numa expansão do leito suave e progressiva. Tal comportamento é chamado de *fluidização particulada*.

Sistemas gás-sólido geralmente se comportam de uma maneira bem diferente. Com um aumento da vazão além da fluidização mínima, grandes instabilidades são observadas, como a formação de bolhas e a canalização do gás. A vazões mais altas a agitação se torna mais violenta e o movimento dos sólidos mais vigoroso. Além disso o leito não se expande muito além do seu volume na fluidização mínima. Tal leito está em *fluidização agregativa* ou *em ebulição*.

Os leitos fluidizados com gás ou líquido são considerados estarem em *fluidização em fase densa*, enquanto houver um limite superficial superior do leito claramente definido. Entretanto, a uma vazão suficientemente alta a velocidade terminal dos sólidos é excedida, a superfície superior do leito desaparece, o arraste se torna apreciável, e as partículas são carregadas para fora do leito com a corrente de fluido. Neste estado, temos uma *fluidização em fase diluída com transporte pneumático de*

sólidos.

Por outro lado, muitos fatores influenciam na taxa de mistura do sólido, no tamanho das bolhas, e na extensão da heterogeneidade no leito. Esses fatores incluem a geometria do leito, a vazão do gás, o tipo de distribuidor de gás, entre outros. Se o leito for profundo e de pequeno diâmetro pode haver passagem de bolhas com o diâmetro do leito, que resultam da coalescência de um grande número de bolhas menores. É o chamado *slugging*, que deve ser evitado na prática [53,63-65].

Comparados com outros métodos de contato gás-sólido, os leitos fluidizados tem propriedades incomuns e bastante úteis. Isso não é compartilhado na mesma extensão com sistemas líquido-sólido. Dessa forma, praticamente todas as aplicações industriais importantes da fluidização são sistemas gás-sólido.

4.2. FLUIDIZAÇÃO GÁS-SÓLIDO E REAÇÕES QUÍMICAS

Muitas operações industriais envolvem a interação gás-sólido, onde a eficácia do contato entre as fases é o fator preponderante na determinação do resultado final do processo. Nesses casos, a técnica da fluidização parece apresentar vantagens significativas que justificam o seu emprego. Constituem exemplos do uso de leitos fluidizados na indústria operações físicas, como o transporte, a secagem e o aquecimento de diversos tipos de sólidos, e, principalmente, processos químicos, como a síntese Fischer-Tropsch, o craqueamento catalítico e a reforma catalítica de hidrocarbonetos, a gaseificação do carvão, a calcinação de rochas fosfatadas, a redução de minérios de ferro [53,63,64].

A tabela 14 faz uma comparação entre leitos fluidizados, fixos, móveis e transportadores pneumáticos [53].

Leito	Reação gás-sólido	Distribuição de temperatura	Partículas
Fixo	Inadequado para operações contínuas. Operações descontínuas dão produto não-uniforme.	Quando muito calor é envolvido grandes gradientes de temperatura ocorrem.	Razoavelmente grandes e uniformes. Sem controle de temperatura podem sinterizar e obstruir o reator.
Móvel	Para alimentação de tamanho uniforme com pouco ou nenhum fino.	Gradientes de temperatura podem ser minimizados com controle apropriado.	Razoavelmente grandes e uniformes.
Fluid.	Faixa ampla de tamanho com muitos finos. Operações em grande escala a temperatura uniformes possíveis. Excelente para operações descontínuas, dando um produto uniforme.	Temperatura é praticamente constante ao longo do leito. Pode ser controlada pela vazão de gás ou por alimentação/remoção contínua de sólidos.	Larga distribuição de tamanho e muitos finos possíveis. Erosão do reator e da tubulação, atrito de partículas e sua obstrução podem ser sérios.
Trans. Pneum.	Adequado apenas para reações rápidas.	Gradientes de temperaturas na direção do fluxo de sólidos pode ser minimizado pela sua circulação.	Como no leito fluidizado. Limite superior de tamanho governado pela velocidade mínima de transporte.

Tabela 14a. Comparação de tipos de contato para sistemas de reação gás-sólido.

Leito	Queda de pressão	Troca e transporte de calor	Conversão
Fixo	Não é um problema sério, exceto em sistemas de baixa pressão.	Troca ineficiente. Necessita de grande superfície de troca (fator limitante na ampliação de escala).	Com fluxo pistonado de gás e bom controle de temperatura (difícil), perto de 100% da teórica possível.
Móvel	Intermediária entre leito fixo e leito fluidizado.	Troca ineficiente. Calor transportado pode ser bastante grande pela circulação de sólidos.	Flexível. Próximo ao fluxo contra ou cocorrente ideal atinge perto de 100% da teórica.
Fluid.	Para leitos profundos a queda de pressão é alta, resultando em grande consumo de energia	Eficiente troca de calor e grande transporte de calor através dos sólidos que se movimentam. Problemas de calor são raramente limitantes na ampliação de escala.	Para operações contínuas o modelo de contato gás-sólido resulta em desempenhos piores que outros tipos de reator.
Trans. Pneum.	Baixa para partículas finas, mas pode ser considerável para partículas maiores.	Intermediários entre leito fluidizado e leito móvel.	Fluxo de gás e sólido próximo do fluxo cocorrente pistonado, daí a alta conversão possível.

Tabela 14b. Comparação de tipos de contato para sistemas de reação gás-sólido.

4.3. FLUIDIZAÇÃO GÁS-SÓLIDO: ASPECTOS TEÓRICOS

Como mencionado anteriormente o início da fluidização ocorre quando

$$\{\text{força de arraste do gás}\} = \{\text{peso das partículas}\} \quad (44a)$$

ou

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{queda de} \\ \text{pressão ao} \\ \text{longo do leito} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{área da} \\ \text{seção reta} \\ \text{do tubo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{volume} \\ \text{do} \\ \text{leito} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{fração} \\ \text{de} \\ \text{sólidos} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{peso espe-} \\ \text{cífico dos} \\ \text{sólidos} \end{array} \right\} \quad (44b)$$

ou

$$\Delta p A_t = P = (A_t h_{fm}) (1 - \epsilon_{fm}) (\rho_p - \rho_g) \frac{g}{g_c} \quad (44c)$$

onde Δp é a queda de pressão; A_t , a área da seção transversal do leito; P , a força peso; h_{fm} , a altura do leito em condição de fluidização mínima; ϵ_{fm} , a porosidade do leito em condição de fluidização mínima; ρ_p , a densidade da partícula sólida; ρ_g , a densidade do gás; g , a aceleração da gravidade ($980,665 \text{ cm/s}^2$); e g_c , um fator de conversão ($980,665 \text{ g.cm/g}_f \cdot \text{s}^2$).

Por rearranjo, tem-se para condições de fluidização mínima que [53]

$$\frac{\Delta p}{h_{fm}} = (1 - \epsilon_{fm}) (\rho_p - \rho_g) \frac{g}{g_c} \quad (45)$$

Por outro lado, a queda de pressão através de leitos fixos de sólidos

de tamanho uniforme foi correlacionada por ERGUN [66] usando a equação

$$\frac{\Delta p}{h} g_c = 150 \frac{(1 - \epsilon_e)^2}{\epsilon_e^3} \frac{\mu u_0}{(\phi_p d_p)^2} + 1,75 \frac{1 - \epsilon_e}{\epsilon_e^3} \frac{\rho_g u_0^2}{\phi_p d_p} \quad (46)$$

onde h é a altura do leito; ϵ_e , a porosidade do leito estático; μ , a viscosidade do gás; u_0 , a velocidade do gás com o tubo vazio; ϕ_p , a esfericidade da partícula sólida; e d_p , o diâmetro da partícula sólida.

A queda de pressão na equação 46 representa dois fatores, as perdas viscosas e de energia cinética. Para baixos números de Reynolds da partícula sólida, Re_p , as perdas viscosas predominam e a equação 46 se simplifica para

$$\frac{\Delta p}{h} g_c = 150 \frac{(1 - \epsilon_e)^2}{\epsilon_e^3} \frac{\mu u_0}{(\phi_p d_p)^2} \quad Re_p < 20 \quad (47)$$

onde

$$Re_p = \frac{d_p \rho_g u_0}{\mu} \quad (48)$$

Para altos números de Reynolds apenas as perdas de energia cinética são consideradas; a equação 46 então se simplifica para

$$\frac{\Delta p}{h} g_c = 1,75 \frac{1 - \epsilon_e}{\epsilon_e^3} \frac{\rho_g u_0^2}{\phi_p d_p} \quad Re_p > 1000 \quad (49)$$

Nas regiões intermediárias ambos os termos devem ser usados.

A velocidade superficial nas condições de fluidização mínima, u_{fm} , pode ser encontrada combinando-se a equação 45 com a equação 46 (considerando que a porosidade mínima de fluidização é um pouco maior do que num leito fixo, essa é uma extrapolação razoável). Em geral, isso dá uma equação quadrática em u_{fm} :

$$\frac{1,75}{\phi_p \epsilon_{fm}^3} \left(\frac{d u_{fm} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{fm})}{\phi_p^2 \epsilon_{fm}^3} \left(\frac{d u_{fm} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (50)$$

Entretanto, para partículas pequenas de pequeno peso específico, a equação 46 simplifica-se para a equação 47; então a equação 50 fica

$$u_{fm} = \frac{(\phi_p d)^2}{150} \frac{\rho_p - \rho_g}{\mu} g \left(\frac{\epsilon_{fm}^3}{1 - \epsilon_{fm}} \right) \quad Re_p < 20 \quad (51)$$

Para partículas grandes a equação 46 se simplifica para a equação 49; assim, a equação 50 se torna

$$u_{fm}^2 = \frac{\phi_p d}{1,75} \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} g \epsilon_{fm}^3 \quad Re_p > 1000 \quad (52)$$

Se ϵ_{fm} , a porosidade do leito em condição de fluidização mínima, e/ou ϕ_p , a esfericidade da partícula sólida, são desconhecidas, a seguinte modificação dessas expressões, sugerida por WEN & YU [67], pode ser usada. Primeiramente foi encontrado para uma grande variedade de sistemas que

$$\frac{1}{\phi_p \epsilon_{fm}^3} \cong 14 \quad (53)$$

$$\frac{1 - \varepsilon_{fm}}{\phi_p^2 \varepsilon_{fm}^3} \cong 11 \quad (54)$$

Quando se substituem as equações 53 e 54 na equação 50 tem-se para toda a faixa de números de Reynolds

$$\frac{d u_{fm} \rho_p}{\mu} = \left[(33,7)^2 + 0,0408 \frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/2} - 33,7 \quad (55)$$

ou, para partículas pequenas,

$$u_{fm} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{1650 \mu} \quad \text{Re}_p < 20 \quad (56)$$

e, para partículas grandes,

$$u_{fm}^2 = \frac{d_p (\rho_p - \rho_g) g}{24,5 \rho_g} \quad \text{Re}_p > 1000 \quad (57)$$

onde

$$\text{Re}_p = \frac{d_p \rho_g u_{fm}}{\mu} \quad (58)$$

Este método é provavelmente o meio mais simples de se calcular u_{fm} . Muitos procedimentos alternativos tem sido propostos, como os de WEN & YU [67], LEVA [68], e FRANZ [69].

A figura 12 é um gráfico típico de variações de velocidade do gás-queda de pressão em leitos fixos e fluidizados, para o caso de partículas sólidas de tamanho uniforme [70].

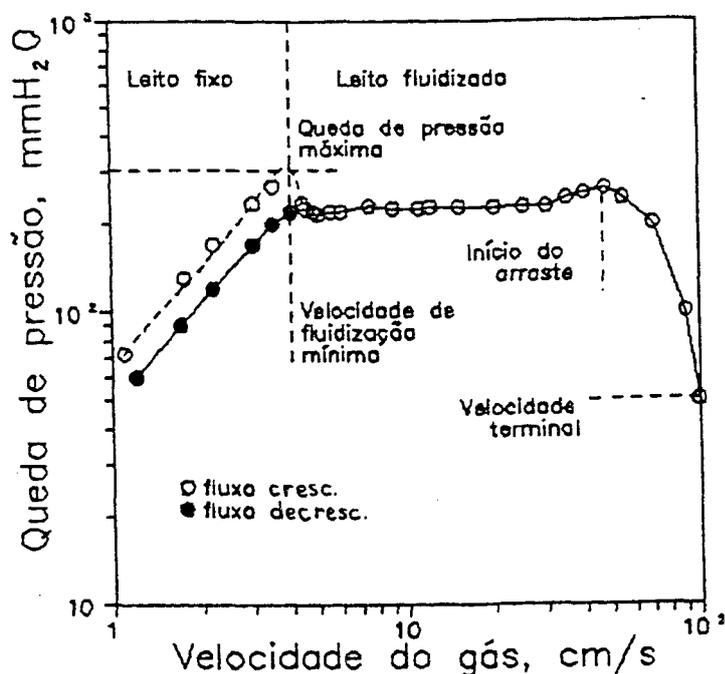


Figura 12. Relação queda de pressão-velocidade do gás para um leito de partículas de tamanho uniforme.

Para velocidades relativamente baixas num leito fixo, a queda de pressão é aproximadamente proporcional à velocidade do gás, como indicado pela equação 46. Com um aumento da velocidade do gás, a porosidade se eleva de ϵ_e para ϵ_{fm} , resultando num descréscimo da pressão estática do leito, como dado pela equação 44. Com velocidades do gás além da fluidização mínima, o leito se expande e bolhas de gás se elevam, causando uma heterogeneidade no leito. Apesar dessa elevação na velocidade do gás, a queda de pressão permanece praticamente constante. Finalmente, a partir de um determinado ponto, a turbulência e a queda de pressão aumentam, com

o conseqüente arraste das partículas, tendo início a fluidização contínua, ou em fase diluída, com transporte pneumático. O limite superior de velocidade do gás é geralmente definido como sendo a velocidade terminal das partículas, u_t .

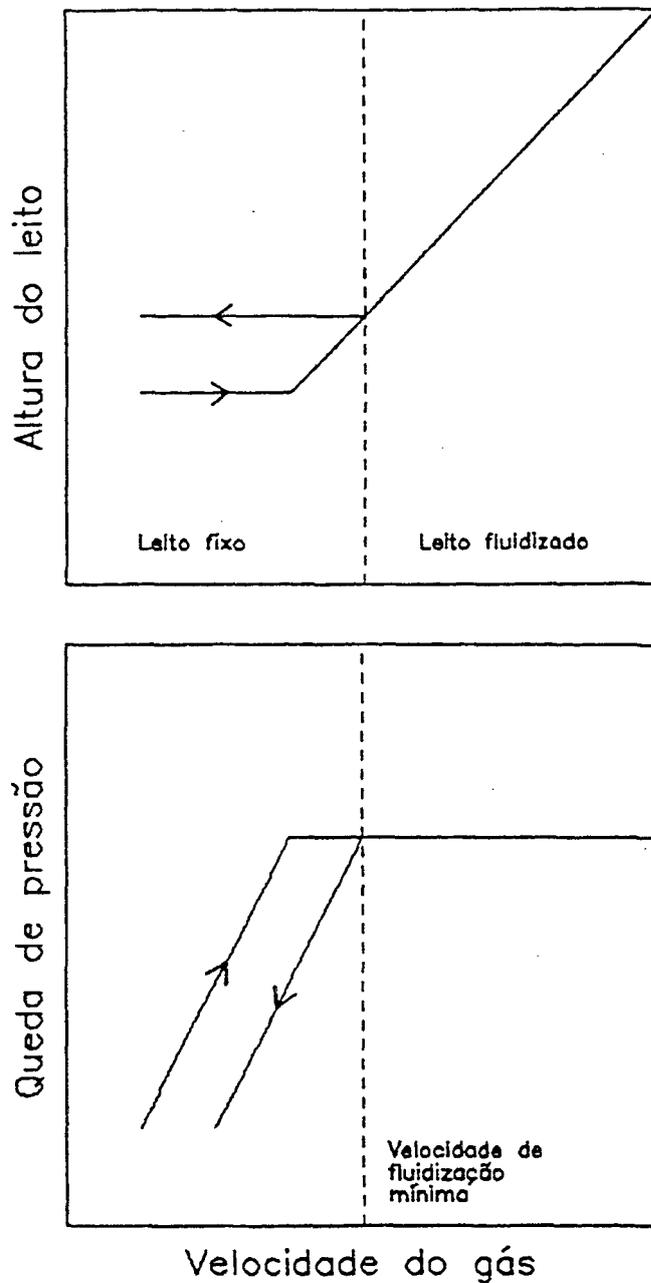


Figura 13. Expansão do leito e queda de pressão em função da velocidade do gás para partículas de tamanho uniforme (curvas idealizadas).

Além disso, nota-se na figura 12 a ocorrência de histerese: quando as vazões decrescem, depois de terem atingido a fluidização mínima, há uma nova curva, paralela àquela ascendente inicial. Isso se explica porque no tempo zero o leito encontrava-se compactado (com uma porosidade ε_e), em função do modo de carregamento das partículas sólidas. Quando é atingida a condição de fluidização mínima, a porosidade correspondente, ε_{fm} , se mantém na região do leito fixo [68]. Uma visão desse fenômeno em termos de variação da altura do leito, comparada com a queda de pressão ao longo do leito, para partículas sólidas de tamanho uniforme pode ser vista na figura 13 [65].

Esse tratamento simples, no entanto, não pode ser usado para misturas não-homogêneas de partículas sólidas. Tais sistemas devem ser estudados experimentalmente, e a velocidade mínima de fluidização determinada para a distribuição de tamanho de partículas realmente presente no leito [53].

Como visto anteriormente, a vazão de gás através de um leito fluidizado é limitada por um lado por u_{fm} e por outro pelo arraste de sólidos pelo gás. Esse limite superior é aproximado pela velocidade terminal ou de queda livre das partículas, u_t , que pode ser estimada da mecânica dos fluidos por [53]

$$u_t = \left[\frac{4gd'_p (\rho_p - \rho_g)}{3\rho_g C_a} \right]^{1/2} \quad (59)$$

onde C_a é um coeficiente de arraste determinado experimentalmente.

Uma maneira de se calcular C_a é admitir que as partículas sejam uniformes e esféricas. Com esse pressuposto, tem-se [53]

$$C_a = \frac{24}{Re'_p}, \quad \text{para} \quad Re'_p < 0,4 \quad (60)$$

$$C_a = \frac{10}{Re_p'^{1/2}}, \quad \text{para } 0,4 < Re_p' < 500 \quad (61)$$

$$C_a = 0,43 \quad \text{para } 500 < Re_p' < 200000 \quad (62)$$

onde

$$Re_p' = \frac{d_p' \rho_g u_t}{\mu} \quad (63)$$

onde, por sua vez, d_p' é o diâmetro da menor partícula sólida presente em quantidade apreciável.

Substituindo esses valores de C_a na equação 59, são obtidas expressões analíticas para u_t , ou

$$u_t = \frac{g(\rho_p - \rho_g) d_p'^2}{18\mu} \quad \text{para } Re_p' < 0,4 \quad (64)$$

$$u_t = \left[\frac{4}{225} \frac{(\rho_p - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \mu} \right]^{1/3} d_p' \quad \text{para } 0,4 < Re_p' < 500 \quad (65)$$

$$u_t = \left[\frac{3,1g(\rho_p - \rho_g)d_p'}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad \text{para } 500 < Re_p' < 200000 \quad (66)$$

Portanto, para evitar o arraste de sólidos de um leito, a velocidade do gás para as operações de leito fluidizado deve ser mantida entre u_{fm} e u_t . No cálculo de u_{fm} , deve-se usar o diâmetro médio de partícula, d_p , da distribuição granulométrica realmente existente no leito; contudo, no cálculo de u_t , deve-se usar o diâmetro da menor partícula de sólido presente em quantidade apreciável, d_p' .

4.4. AMPLIAÇÃO DE ESCALA DE REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

Na realidade, a ampliação de escala de reatores de leito fluidizado não é ainda uma ciência muito exata. Os procedimentos mencionados na literatura [71,72] podem apenas fornecer estimativas grosseiras. Depois de elaborada a melhor estimativa, cálculos de sensibilidade devem ser feitos para avaliar a importância da interação real gás-sólido e para estudar o custo envolvido na construção de um projeto seguro.

Um procedimento de ampliação de escala relativamente simples é apresentado por KUNII & LEVENSPIEL [72]. Primeiramente, deve-se dispor de dados de experimentos realizados em pequena escala, como conversões obtidas para diferentes tamanhos de partículas, densidade das partículas sólidas, porosidade do leito estático, e uma relação altura-diâmetro do leito. Parte-se da hipótese de que o tamanho de partícula não varia significativamente durante a reação.

Para um reator tipo batelada (ou semi-descontínuo), operando num tempo t^* necessário para conversão completa, com d_t e h_e sendo, respectivamente, o diâmetro do tubo do reator e a altura do leito estático, e conhecendo-se m_p , a massa de partículas sólidas inicialmente colocada no reator, e uma relação do tipo

$$h_e = 0,5 d_t \quad (67)$$

tem-se a equação

$$m_p = (\pi/4) d_t^2 h_e \rho_p (1 - \varepsilon_e) \quad (68)$$

onde ρ_p é a densidade da partícula sólida; e ε_e , a porosidade do leito estático.

A partir das equações 67 e 68 se acham as dimensões requeridas para o leito.

Muito freqüentemente incertezas no desempenho do reator podem ser acomodadas pela adição de um fator de segurança na altura do leito fluidizado. Caso tal procedimento se revele no futuro ser desnecessário para se obter o desempenho de projeto, pode ainda ser um pré-investimento valioso se a produção do reator for mais tarde aumentada em relação ao projeto original.

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO

5.1.1. Óxido de Cobalto

O óxido de cobalto utilizado foi adquirido da Indústria Química Fortaleza. Esse, por sua vez, foi preparado a partir do cobalto eletrolítico produzido pela Companhia Níquel Tocantins, por aquecimento em fornos ao ar, a cerca de 500°C [73]. A tabela 15 apresenta a análise química do óxido de cobalto [73]. Como complemento, foi feita uma análise do teor de oxigênio, em equipamento Leco TC-30, pelo IPT-São Paulo-SP, cujo valor médio obtido a partir de 4 amostras foi 20,0 (percentagem mássica) [74].

Embora a análise química e a análise do teor de oxigênio indiquem que o óxido de cobalto seja predominantemente CoO, o aspecto morfológico (partículas finas, cor preta) e a análise por perda ao hidrogênio durante a redução, além do fato de que a redução foi exotérmica, asseguram que o óxido de cobalto em questão seja o Co_3O_4 . Tal aparente contradição se justifica porque o CoO é facilmente oxidado a Co_3O_4 , permanecendo o oxigênio adsorvido (sem entrar na estrutura cristalina) à temperatura ambiente. Assim, nas análises química e de teor de oxigênio, o oxigênio adsorvido não apareceu nos resultados. Contudo, a partir de 100°C o oxigênio entra na estrutura cristalina do Co_3O_4 [32]. Portanto, como antes de todos os ensaios de redução foi realizado um aquecimento para

estabilização da temperatura de 300 a 800°C, o único óxido presente foi o Co_3O_4 .

Por outro lado, foi realizada uma análise granulométrica por peneiras em via úmida (água) do óxido de cobalto, no LABMAT. Os resultados estão nas tabelas 16 e 17, e na figura 14. A via úmida foi usada porque houve empastamento e obstrução da malha das peneiras mais finas, quando a operação foi realizada a seco.

A partir da figura 14, determinou-se o diâmetro da menor partícula presente em quantidade apreciável como sendo 5 μm , que corresponde no gráfico a cerca de 10% do total. O diâmetro médio de partícula, por sua vez, foi calculado a partir das fórmulas sugeridas por GOMIDE [63], cujos valores estão na tabela 18.

Elemento/substância	Porcentagem mássica
FeO	0,13
Ca	0,02
Mg	0,01
Na_2O	ausente
Ni	ausente
CoO	92,40
Co	restante

Tabela 15. Análise química do óxido de cobalto.

Faixa, μm	Diâmetro médio d_{pi} , μm	Fração mássica x_i
0- 45	22,5	0,8618
45- 53	49,0	0,0124
53- 63	58,0	0,0078
63- 75	69,0	0,0078
75- 90	82,5	0,0046
90-150	120,0	0,0476
150-212	181,0	0,0214
212-250	231,0	0,0366

Tabela 16. Análise granulométrica diferencial do Co_3O_4 .

Abertura da peneira, μm	Fração mássica acumulada retida x_{ari}
0	1,0000
45	0,1382
53	0,1258
63	0,1180
75	0,1102
90	0,1056
150	0,0580
212	0,0366
250	0,0000

Tabela 17. Análise granulométrica acumulada de retidos do Co_3O_4 .

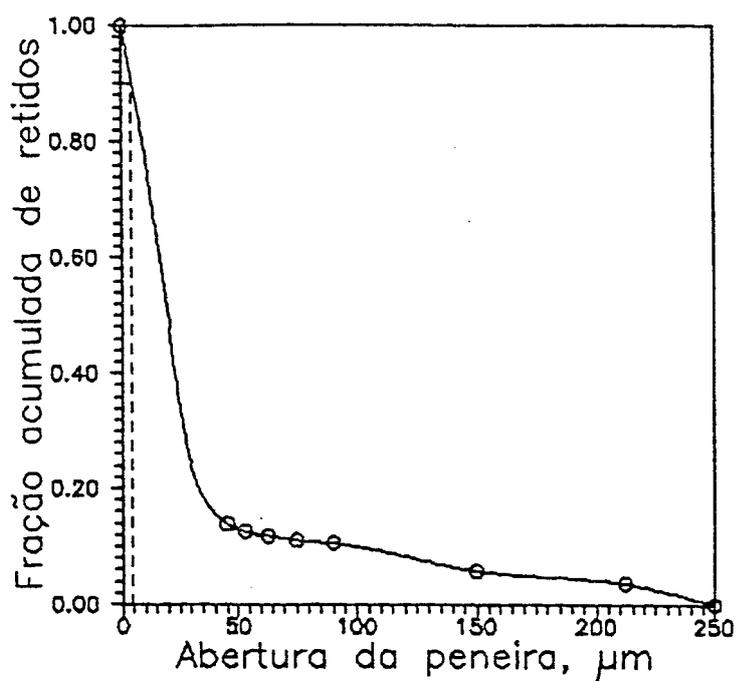


Figura 14. Análise granulométrica acumulada de retidos do Co_3O_4 .

Denominação	Valor calculado, μm
diâmetro médio linear	22,6
média linear dos diâmetros	23,0
diâmetro médio superficial	22,8
média superficial dos diâmetros	25,3
diâmetro médio volumétrico	23,6
média volumétrica dos diâmetros	39,4

Tabela 18. Diâmetros médios de partículas de Co_3O_4 .

O valor escolhido foi o correspondente ao diâmetro médio superficial. Justifica-se a escolha porque essa grandeza caracteriza

materiais cuja atividade depende da superfície externa; além disso, esse diâmetro é apropriado para o estudo do escoamento de fluidos através de leitos porosos [63,75]. A indeterminação desses e dos outros resultados da análise granulométrica foi de 0,02 % em relação aos valores medidos (devido à incerteza de medição da balança analítica). No entanto, devido às deficiências do próprio peneiramento, o diâmetro médio das partículas pode ser expresso como $22,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

A expressão usada para o cálculo do diâmetro médio das partículas da amostra, d_p , foi, portanto,

$$d_p = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i / d_{pi})}{\sum_1^n (x_i / d_{pi}^3)}} \quad (69)$$

com os valores constantes da tabela 16.

Além disso, foi feita uma análise de superfície específica, pelo método BET (Brunnauer-Emmett-Teller), pelo IPEN/CBTN/CNEN- São Paulo-SP. A área da superfície específica medida do Co_3O_4 foi $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ [76] (sem informação sobre incerteza de medição).

5.1.2. Hidrogênio

Foi utilizado o hidrogênio pré-purificado da White-Martins, com pureza mínima de 98% [77].

5.1.3. Nitrogênio

Como gás de lavagem foi utilizado o nitrogênio comercial da White-Martins, com pureza mínima de 98% [77].

5.1.4. Sílica-gel

Foi utilizada a sílica-gel com indicador Reagen, cuja capacidade de absorção de água é expressa na tabela 19 [78].

Umidade relativa, %	Massa relativa de água absorvida, %
20	12
40	24
60	30
80	36

Tabela 19. Dados típicos de absorção de água por sílica-gel.

Naturalmente, a massa de água produzida na reação de redução do óxido de cobalto foi sempre inferior à capacidade máxima de absorção da sílica-gel utilizada. Como valores extremos, uma massa de 700 g de sílica-gel (correspondente à quantidade utilizada nos dois secadores do sistema de reação) teria a capacidade de absorver 252 g de água, enquanto que, para a quantidade máxima de óxido de cobalto utilizada (100 g), foram produzidas aproximadamente 30 g de água (cerca de 12% da capacidade máxima de absorção da sílica-gel utilizada).

5.2. EQUIPAMENTOS

5.2.1. Descrição Geral dos Sistemas

O sistema de reação consistiu de um tubo de aço inoxidável (o reator); um forno de resistência elétrica para aquecer o reator com sua respectiva fonte de alimentação; três recipientes de vidro transparente com sílica-gel, para absorver o vapor d'água produzido na reação; um borbulhador; um cilindro de hidrogênio com dois manômetros; um cilindro de nitrogênio com dois manômetros; tubos, mangueiras e válvulas para orientar o fluxo de gases; um filtro sinterizado para reter os finos; um rotâmetro; dois manômetros Bourdon; um termopar com junta fria; um milivoltímetro. Como equipamentos auxiliares de medida foram usados ainda um cronômetro e uma balança analítica. O sistema de reação está representado de forma esquematizada na figura 15. O sistema real em seu aspecto geral e em detalhe é apresentado, respectivamente, nas figuras 16 e 17.

O sistema auxiliar para estudo da fluidização consistiu de um painel de fixação; um tubo de vidro transparente, com graduação em milímetros; um cilindro de hidrogênio com dois manômetros; tubos, mangueiras, válvulas; um manômetro Bourdon; um rotâmetro; um manômetro diferencial em U, com escala milimétrica anexa. Como equipamento auxiliar, usou-se ainda um termômetro de mercúrio. O sistema de estudo da fluidização está representado de forma esquematizada na figura 18 e pode ser visto na figura 19.

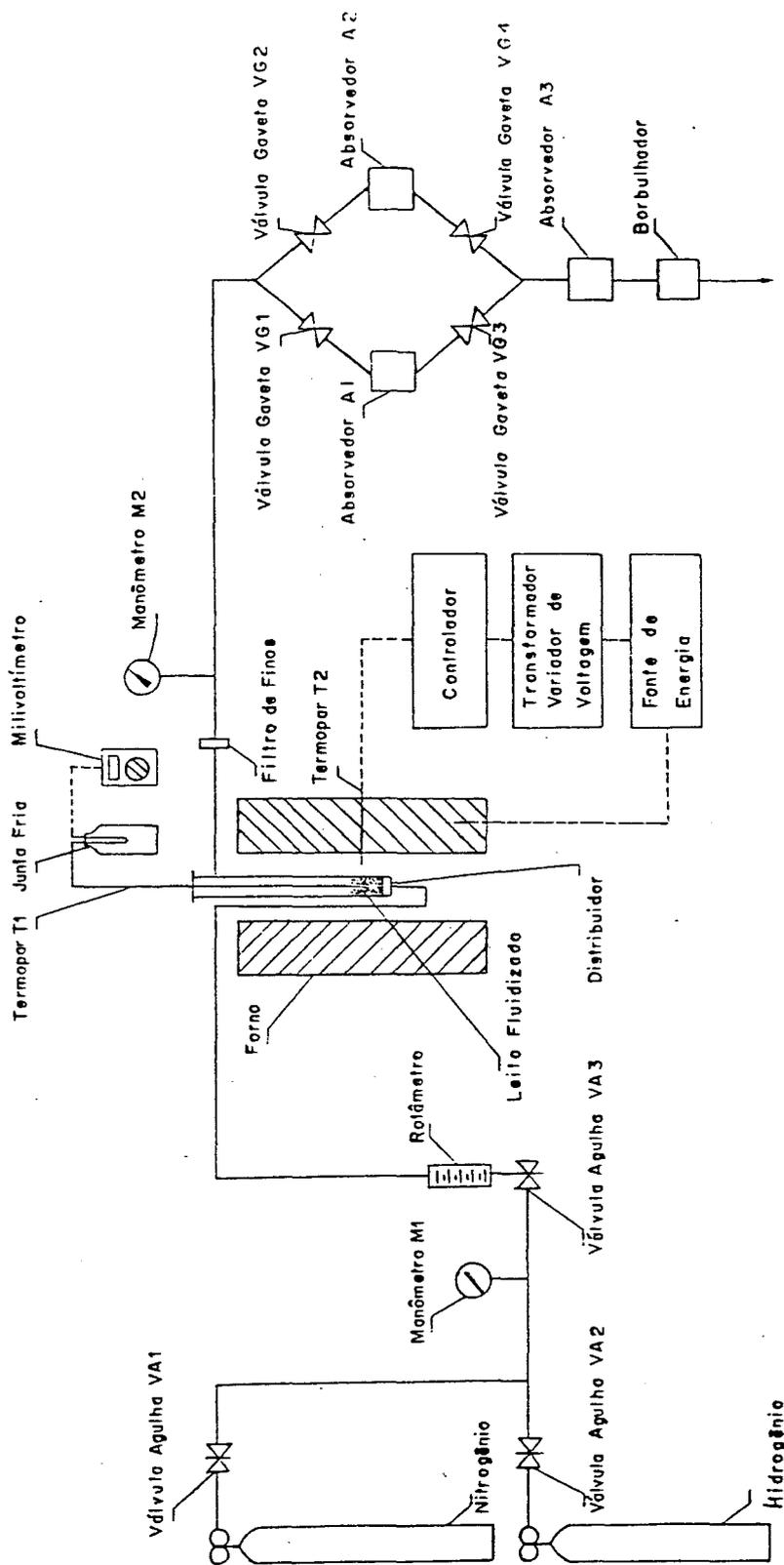


Figura 15. Fluxograma do sistema de reação de redução de Co_3O_4 por H_2 .

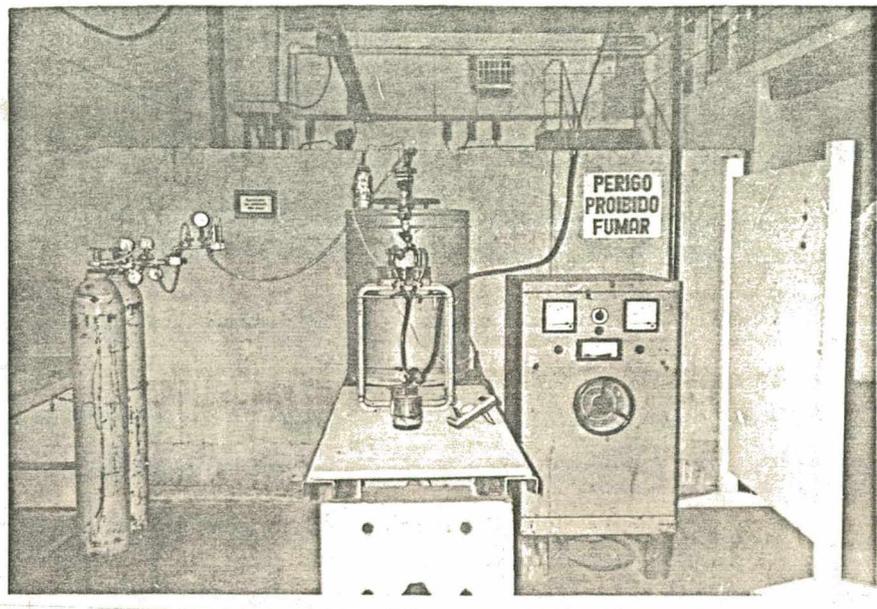


Figura 16. Sistema de reação de redução de Co_3O_4 por H_2 : aspecto geral.

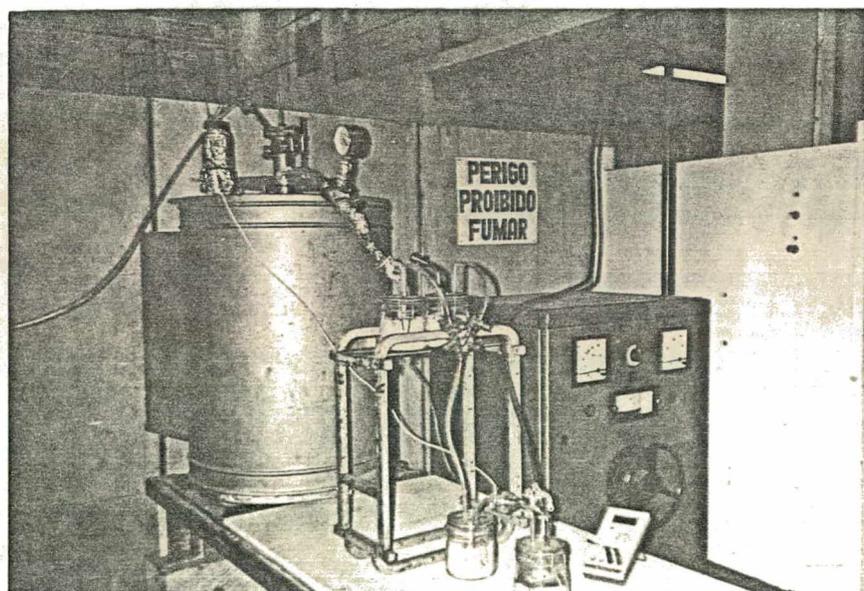


Figura 17. Sistema de reação de redução de Co_3O_4 por H_2 :
detalhe do forno e do sistema de absorção de água.

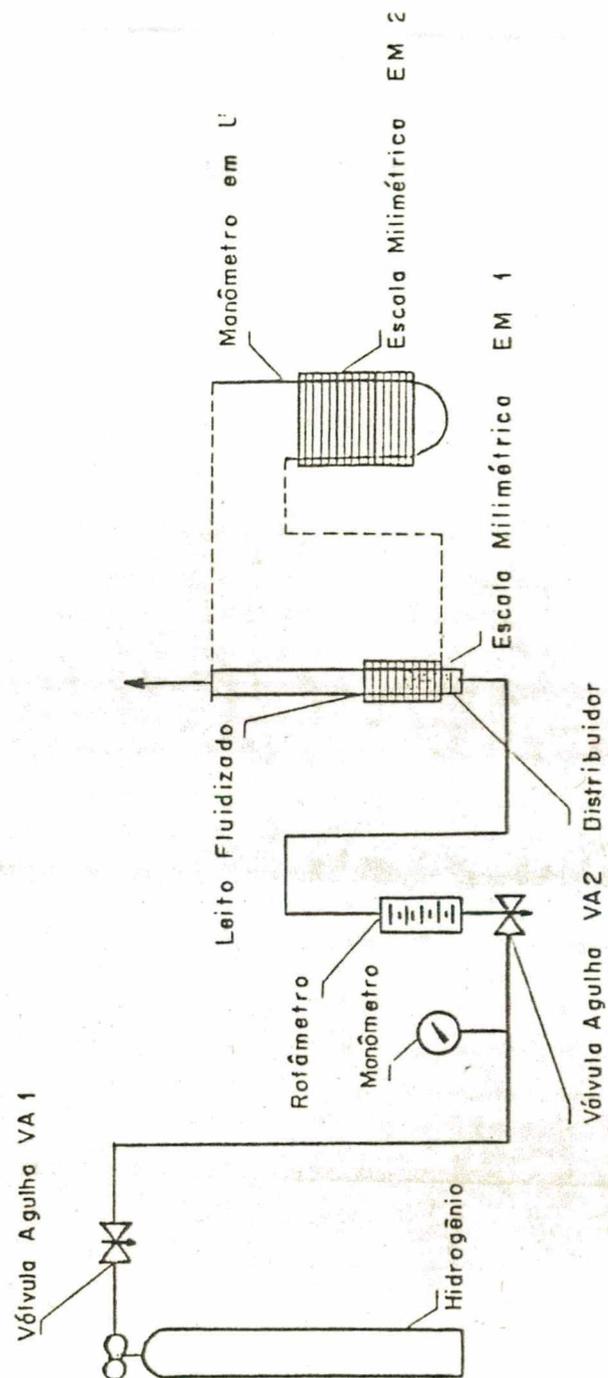


Figura 18. Fluxograma do sistema de estudo da fluidização de Co_3O_4 .

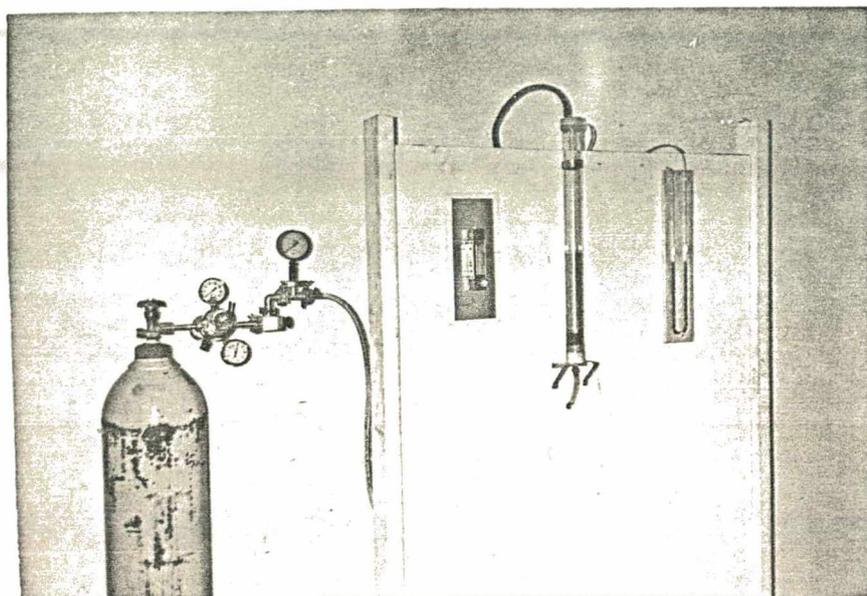


Figura 19. Sistema de estudo da fluidização de Co_3O_4 : aspecto geral.

5.2.2. Descrição dos Equipamentos

Reator de Leito Fluidizado. Consistiu de um tubo de aço inox 304, com diâmetro interno de 47,9 mm, altura de 646 mm, com um filtro de cobalto sinterizado de 47,5 mm de diâmetro e 7,5 mm de espessura, localizado a cerca de 40 mm da base inferior do tubo e tubos laterais de entrada e saída de gases de 13 mm de diâmetro interno (figura 20).

O tubo condutor de entrada de gás de redução (hidrogênio) foi construído paralelamente ao tubo de reação, de modo a garantir o pré-aquecimento do gás e facilitar a homogeneização da temperatura ao longo do tubo reator.

O tubo condutor de saída dos gases de redução (hidrogênio remanescente e vapor d'água) foi isolado do ambiente por meio de camadas de amianto e papel alumínio, respectivamente, com o fim de diminuir a troca térmica para garantir que a água produzida seja carregada no estado

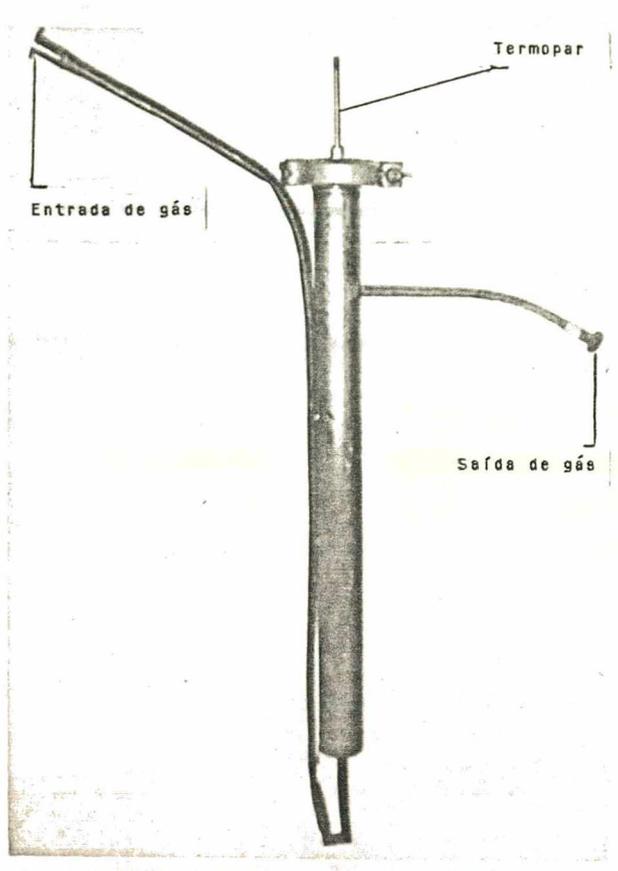


Figura 20. Reator de leito fluidizado.

de vapor pela corrente de saída até os secadores de sílica gel.

O filtro de cobalto foi feito no LABMAT, a partir de pó de cobalto granulado. O pó de cobalto fino foi inicialmente obtido por redução do óxido com hidrogênio em barcas num forno tubular horizontal. A granulação foi feita utilizando-se como aglomerante parafina (4% em massa), dissolvida em etanol. Os grânulos obtidos estavam na faixa de 250 a 590 μm . A sinterização foi realizada em atmosfera redutora (hidrogênio), a 1150°C, por 15 minutos. A razão de se fazer um distribuidor (filtro) de cobalto foi o da não interferência do material nos experimentos de redução; ou seja, o material do distribuidor não se oxida nas condições de ensaio, visto que essas devem garantir a redução do cobalto.

Além disso, o tubo foi dotado de uma tampa com um furo central para adaptação de um termopar, dentro de um tubo de proteção de inox. O conjunto reator mais conexões foi sustentado ao forno por meio de garras aparafusadas, apoiadas na parte superior do forno.

Forno de Redução. Um forno VEB[K] Elektro Industrie Ofenbau Harzgerode, tipo RO 13.5/50, de potência máxima 13,4 kW, trifásico, 60 Hz, 380 V, corrente máxima 39 A, foi adaptado para as condições exigidas pelo processo (figuras 16 e 17).

Para um controle mais acurado de temperatura foi incorporado à fonte de alimentação do modelo original (cujo controlador é do tipo relê) um transformador variador de voltagem (regulador de tensão de indução), marca Anel, tipo RT1-7, trifásico, 60 Hz, 380 V, potência de entrada 8-13 kVA, corrente de entrada 12-20 A, potência de saída 0-10 kVA, corrente máxima de saída 17 A. O transformador variador de voltagem apresenta ainda um ventilador trifásico, 60 Hz, 380V, 1720 RPM.

As dimensões do forno, de forma cilíndrica, são: diâmetro externo de 610 mm, altura de 820 mm, diâmetro interno 220 mm. O forno é revestido internamente com tijolos refratários. As resistências são de carbeto de silício, adquiridas da Brasimet.

Sistema de Absorção de Água. O sistema consistiu de três recipientes de vidro transparente, com capacidade de conter até cerca de 400 g de sílica-gel cada um. Os recipientes foram dispostos sobre uma base de modo que o fluxo pudesse passar por dois deles, enquanto que um terceiro pudesse ser facilmente desconectado do sistema (figura 17).

Borbulhador. Como dispositivo de segurança foi ainda acrescentado ao sistema de reação um recipiente de vidro transparente contendo água, com a função de borbulhador, ou seja, um indicador de que os gases estariam fluindo normalmente para fora do sistema (figura 17).

Reator Simulado de Fluidização. Foi montado, ainda, um painel que sustentou um tubo de vidro com dimensões aproximadas às do reator de aço

inox, com um adaptador construído em *nylon* para um filtro de cobalto sinterizado, de dimensões respectivamente similares às do conjunto presente no reator real (figura 19). Esse adaptador foi provido também de uma tomada de pressão estática. O sistema ainda contou com uma tampa construída em *nylon*, à qual foram conectados uma saída de gás, outra tomada de pressão estática e um fixador para o tubo de inox com o termopar (unicamente para avaliação da interferência deste na fluidização). O sistema foi empregado para observação do comportamento do pó de óxido de cobalto durante a fluidização, e para a determinação experimental da velocidade mínima de fluidização e da velocidade terminal, em condições semelhantes ao tubo reator real utilizado.

5.2.3. Descrição dos Instrumentos de Medição

Balança Analítica

Fabricante: Marte

Modelo: A1600

Tipo: digital

Faixa de operação: 0-1600 g

Incremento digital: 0,01 g

Resolução: 0,01 g

Incerteza de medição: $\pm 0,02$ g [79]

Cronômetro

Fabricante: Seiko

Modelo: Speedo 50m

Tipo: relógio digital

Incremento digital: 0,01 s

Resolução: 0,01 s

Incerteza de medição: $\pm 0,02$ s [79]

Escala Milimétrica

Faixa de indicação: 0-500 mm

Divisão de escala: 1 mm

Resolução: 1 mm

Incerteza de medição: ± 1 mm [79]

Manômetro 1

Fabricante: IMC

Modelo: DOX

Tipo: Bourdon

Faixa de indicação: 0-3 kg_f/cm^2

Divisão de escala: 0,1 kg_f/cm^2

Resolução: 0,05 kg_f/cm^2

Incerteza de medição: $\pm 0,4$ kg_f/cm^2 (determinada experimentalmente, segundo procedimento de SCHNEIDER [79])

Manômetro 2

Fabricante: Saitama Keiki Seisakusho

Modelo: Compound Gauge

Tipo: Bourdon

Faixa de indicação: 0-3 kg_f/cm^2 ; 0-76 cmHg (vácuo)

Divisão de escala: 0,2 kg_f/cm^2 ; 10 cmHg

Resolução: 0,1 kg_f/cm^2 ; 5 cmHg

Incerteza de medição: $\pm 0,3$ kg_f/cm^2 (determinada experimentalmente [79])

Manômetro Diferencial

Tipo: em U, com água com corante

Faixa de indicação: 0-400 mmH₂O

Divisão de escala: 1 mmH₂O

Resolução: 1 mmH₂O

Incerteza de medição: ± 1 mmH₂O [79]

Milivoltímetro

Fabricante: Re-som

Modelo: MIC-7000FT DMM

Tipo: multímetro digital

Faixa de operação: 0-200 mV

Incremento digital: 0,01 mV

Resolução: 0,01 mV

Incerteza de medição: $\pm 0,02$ mV [79]

Rotâmetro

Fabricante: White Martins

Modelo: SG 100

Faixa de indicação: 0-100 l/min (multiplicado pelo fator 0,09169 para ar nas condições de calibração: 21°C, 1 atm abs.)

Divisão de escala: 2,5 l/min

Resolução: 2,5 l/min

Incerteza de medição: $\pm 10\%$ do valor final de escala [77]

Tabela de conversão [77]: tabela 20

Termômetro

Tipo: mercúrio

Faixa de indicação: -10 a 210°C

Divisão de escala: 1°C

Leitura l/min	Medida l/min H ₂	Medida l/min N ₂
10	3	1
20	7	2
30	10	3
40	14	4
50	17	5
60	21	6
70	24	7
80	28	8
90	31	9
100	35	10

Tabela 20. Conversão de vazões para o rotâmetro modelo SG 100 da White Martins (21°C, 1 atm abs.).

Resolução: 1°C

Incerteza de medição: ± 1°C [79]

Termopar

Tipo: Pt-PtRh 10% (Tipo S)

Faixa de operação: 0-1500°C [80]

Incerteza de medição: 0,25% do valor lido em mV [80]

5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1. Estudo da Fluidização

O objetivo do estudo da fluidização foi o da determinação das condições ótimas de fluidização, ou seja, a determinação da velocidade (ou vazão) de fluidização mínima e da velocidade (ou vazão) terminal. O sistema de leito fluidizado deve operar dentro desses dois limites.

Para tanto, foi montado o sistema descrito em 5.2.1. Antes do início de cada experimento foram anotados em uma planilha a massa do óxido de cobalto, a pressão de admissão do hidrogênio (lida no manômetro Bourdon), o número da amostra, e a data do experimento.

Na seqüência, foi introduzida a massa do material no tubo de vidro (100, 200 ou 300 g). Então, todo o sistema foi cuidadosamente vedado de modo a não haver vazamento de hidrogênio.

O experimento em si começou com a abertura da válvula VA1 de admissão de hidrogênio no sistema. As vazões foram variadas através da válvula VA2 do rotâmetro, nos sentidos crescente e decrescente.

Foram anotados, para cada vazão fixa, as correspondentes queda de pressão (lida no manômetro em U) e altura do leito (lida na escala milimétrica). Além disso, foram anotadas como observação quaisquer alterações visuais no comportamento do sistema, especialmente no início da fluidização.

5.3.2. Redução em Leito Fluidizado

O objetivo do estudo da redução do óxido de cobalto em leito fluidizado foi o da determinação da cinética do processo, visando a utilização dos dados obtidos em uma possível ampliação de escala do

sistema.

Para tanto, foi montado o sistema descrito em 5.2.1. Antes do início de cada experimento, foram anotados em uma planilha a a massa de óxido utilizado, o número da amostra, as massas de tara dos recipientes com sílica-gel e também do borbulhador.

Os tubos absorvedores A1, A2 e A3 foram preenchidos com $350,00 \pm 0.01$ g de sílica-gel com indicador. Antes de cada novo ensaio, submeteu-se a sílica-gel a um aquecimento a 200 ± 10 °C por cerca de 20 minutos para a eliminação da água absorvida, o que foi constatado através da mudança de tonalidade do indicador de azul claro para azul escuro.

Importante notar que os absorvedores A1 e A2 foram tarados depois de submetidos a um fluxo de hidrogênio puro por 10 minutos cada, ou seja, mediu-se a massa do conjunto absorvedor + sílica-gel + hidrogênio contido. A variação da massa do conjunto com a fuga do hidrogênio é bastante sensível. Para evitar esse erro sistemático nas medições de massa, adotou-se o critério de rapidamente se anotar o primeiro valor lido na balança analítica. Do contrário, uma diferença positiva de massa estaria sendo introduzida, devido à substituição do hidrogênio do conjunto por ar (mais denso).

Na tara do absorvedor de segurança A3, o conjunto foi pesado sem a tampa, ao ar. A medida de massa do borbulhador com água igualmente foi feita ao ar. Por fim, a pesagem do filtro de finos também foi feita ao ar.

Na seqüência, foi introduzida a massa do óxido no reator. Então, todo o sistema foi vedado cuidadosamente de modo a não haver vazamento de hidrogênio.

Para garantir a segurança do sistema foi feito antes do início de cada experimento um teste de vedação: foram introduzidos no sistema nitrogênio, primeiramente, e hidrogênio, depois, até que a pressão lida no manômetro M2 estivesse em torno de $0,4 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$; então, as válvulas VA1,

VA2, VG1 e VG2 foram fechadas; se, durante 20 minutos, não houvesse diferença lida inicialmente em M2, prosseguia-se o experimento; caso contrário, todo o circuito era reexaminado de modo a se encontrar a origem do vazamento e o teste de vedação era refeito.

O experimento em si começou com o fechamento da válvula VA2 de admissão de hidrogênio no sistema, e a abertura da válvula VA1 de admissão de nitrogênio. Então, a fonte de alimentação do forno foi ligada e o fluxo de nitrogênio mantido até que se alcançasse a temperatura desejada no experimento.

Um aspecto crítico no acompanhamento do experimento foi o do controle de temperatura. Para tanto, a fonte de alimentação de energia do forno permitiu a regulagem de uma faixa de atuação do sistema automático de controle de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ em torno do *set point*. Paralelamente, a velocidade de aquecimento do forno pode ser regulada com o ajuste de máxima voltagem aplicada ao sistema, por meio do transformador variador de voltagem. No momento em que foi atingida a temperatura do experimento, diminuiu-se a velocidade de aquecimento de modo que não houvesse variações muito grandes por efeito da inércia.

Quando a temperatura se estabilizou ($\pm 10^{\circ}\text{C}$ em torno da temperatura desejada), a válvula VA1 de admissão de nitrogênio foi fechada, a válvula VA2 de admissão de hidrogênio foi aberta e o cronômetro acionado. O nitrogênio foi mantido como gás de segurança. Se algum vazamento fosse detectado no sistema (através dos manômetros ou do borbulhador), seria estabelecido um fluxo crescente de nitrogênio à medida que se fecharia gradualmente a admissão de hidrogênio ao sistema.

De 5 em 5 minutos o fluxo de hidrogênio foi desviado, fechando-se as válvulas VG1 e VG3, e abrindo-se VG2 e VG4 (ou vice-versa), e o absorvedor A1 (ou A2, respectivamente) foi desconectado do sistema.

A cada intervalo, então, a massa do conjunto absorvedor foi medida.

Analogamente ao procedimento de tara do mesmo conjunto, foi lido rapidamente o primeiro valor na balança analítica, de modo que a fuga do hidrogênio não interferisse na medida. O valor lido foi anotado na planilha de dados.

Paralelamente ao procedimento de pesagem foram anotadas na planilha de dados as oscilações na temperatura, lidas pelo conjunto termopar T1 + junta fria + milivoltímetro. Nos primeiros 15 minutos de cada ensaio, as temperaturas foram anotadas de 1 em 1 minuto, e a partir daí de 5 em 5 minutos. Além disso, também foram anotados na planilha de dados os valores máximos de corrente e de voltagem, lidos no transformador variador de voltagem (com o cuidado de não ultrapassar a faixa de operação desse equipamento).

Considerou-se cada ensaio terminado quando a variação de massa de água absorvida pelos conjuntos absorvedores em cada intervalo de 5 minutos foi inferior a 2% da massa total teórica de água produzida.

Ao final de cada ensaio, o forno foi desligado, e as válvulas VG1 e VG2, fechadas. Fez-se, então, uma certa sobrepressão de hidrogênio no sistema (cerca de $0,2 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, lida no manômetro M2), para se evitar a oxidação do material, e foram fechadas as válvulas VA1 e VA2.

Depois de um determinado tempo de pré-resfriamento (variável de acordo com a temperatura do ensaio), retirou-se o tubo reator de dentro do forno para acelerar o processo de resfriamento. Uma retirada do pó ainda quente ($T > 100^\circ\text{C}$) poderia causar uma combustão espontânea do pó de cobalto, que é altamente pirofórico nessas condições.

Resfriado o conjunto de reação, foram abertas as válvulas VG1 e VG2 e foi desmontado o sistema. O pó de cobalto produzido foi então revolvido dentro do tubo reator, com o auxílio de uma haste metálica. Na seqüência, o tubo foi emborcado e o pó de cobalto, retirado. Por fim, a massa de pó de cobalto foi pesada, e o seu valor anotado na planilha de dados.

Foram feitas ainda medições de massa do filtro de finos, do absorvedor de segurança A3 e do borbulhador, nas mesmas condições de tara. As diferenças respectivas foram calculadas. O ensaio foi considerado válido se o acréscimo de massa no conjunto absorvedor A3 (devido à massa de água produzida não absorvida nos absorvedores A1 e A2) foi inferior a 5% da massa total teórica de água produzida.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ESTUDO DA FLUIDIZAÇÃO

6.1.1. Cálculo de Velocidades de Fluidização Mínima e Terminal

O objetivo inicial foi manter o leito fluidizado operando em condições ótimas, isto é, com a velocidade do gás entre a velocidade de fluidização mínima, u_{fm} , e a velocidade terminal, u_t . Para tanto, foram calculados os valores dessas grandezas a partir dos seguintes dados (o índice p se refere à partícula sólida, o Co_3O_4 , e o índice g se refere ao gás, o H_2):

$$d_p = 0,00228 \pm 0,00001 \text{ cm (diâmetro da partícula sólida)}$$

$$d'_p = 0,00050 \pm 0,00001 \text{ cm (diâmetro da menor partícula sólida presente em quantidade apreciável)}$$

$$\rho_p = 6,07 \text{ g/cm}^3 \text{ [44] (densidade da partícula sólida)}$$

$$g = 980,665 \text{ cm/s}^2 \text{ [62] (aceleração da gravidade)}$$

$$\rho_g = pM_g / R T, \text{ em g/cm}^3 \quad (70)$$

onde

ρ_g é a densidade do gás,

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$M_g = 2 \text{ g/gmol [62] (massa molecular do gás)}$$

$R_g = 82,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/gmol} \cdot \text{K}$ [62] (constante dos gases)

$T = 573 \text{ a } 1073 \text{ K}$

$$\mu = 2,1 \cdot 10^{-6} T^{0,651989}, \text{ em g/cm} \cdot \text{s [43] (71)}$$

onde

μ é a viscosidade do gás

$T = 573 \text{ a } 1073 \text{ K}$

Assim, foram utilizadas as equações 56 e 58; 64 e 63 para o cálculo das velocidades de fluidização mínima e terminal (e seus respectivos números de Reynolds, Re_p e Re'_p), na faixa de temperatura de 300 a 800°C. Os resultados estão apresentados na tabela 21.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$u_{fm}, \text{ cm/s}$	Re_p	$u_t, \text{ cm/s}$	Re'_p
25	0,218	$4,72 \cdot 10^{-4}$	0,959	$4,55 \cdot 10^{-4}$
300	0,142	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,626	$1,01 \cdot 10^{-4}$
400	0,128	$7,21 \cdot 10^{-5}$	0,564	$6,97 \cdot 10^{-5}$
500	0,117	$5,24 \cdot 10^{-5}$	0,515	$5,06 \cdot 10^{-5}$
600	0,108	$3,96 \cdot 10^{-5}$	0,476	$3,83 \cdot 10^{-5}$
700	0,101	$3,09 \cdot 10^{-5}$	0,444	$2,98 \cdot 10^{-5}$
800	0,094	$2,45 \cdot 10^{-5}$	0,416	$2,38 \cdot 10^{-5}$

Tabela 21. Velocidades de fluidização mínima e terminal de H_2 calculadas para o Co_3O_4 (25–800°C).

Pode-se, ainda, calcular as vazões, q_{fm} e q_t , em cm^3/s ou em l/min ,

a partir das velocidades de fluidização mínima e terminal, conhecendo-se o diâmetro do tubo,

$$d_t = 4,79 \pm 0,01 \text{ cm}$$

e aplicando-se as relações

$$q_{fm} = u_{fm} \pi d_t^2 / 4, \text{ em cm}^3/\text{s} \quad (72)$$

$$q_t = u_t \pi d_t^2 / 4, \text{ em cm}^3/\text{s} \quad (73)$$

Os resultados desses cálculos; convertidos para l/min, estão na tabela 22. A indeterminação máxima desses resultados é de $\pm 0,02$ l/min.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$q_{fm}, \text{ l/min}$	$q_t, \text{ l/min}$
25	0,24	1,04
300	0,15	0,68
400	0,14	0,61
500	0,13	0,56
600	0,12	0,51
700	0,11	0,48
800	0,10	0,45

Tabela 22. Vazões de fluidização mínima e terminal de H_2 calculadas para o Co_3O_4 (25-800°C).

6.1.2. Ensaio de Fluidização

Foram realizados diversos ensaios de fluidização com o objetivo de comparar os valores de vazões de fluidização mínima e terminal de hidrogênio para o óxido de cobalto, à temperatura ambiente, calculados teoricamente, com os valores observados na prática. Para tanto, foi seguido o procedimento constante no item 5.3.1.

As condições dos ensaios foram as seguintes:

$T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ (temperatura lida no termômetro de mercúrio)

$p = 1,6 \pm 0,4 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 \text{ man.} = 2,6 \pm 0,4 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 \text{ abs.}$ (pressão lida no manômetro, conforme figura 18)

A pressão no tubo, no entanto, foi a atmosférica, aproximadamente igual a $1,0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 \text{ abs.}$, devido à queda de pressão no rotâmetro (localizado entre o manômetro e o tubo).

Os resultados obtidos estão expressos nas tabelas 23 a 27. Os valores médios calculados para cada massa (100, 200 e 300 g) e suas respectivas indeterminações estão na tabela 28. Foram utilizadas 3 amostras de 100 g de Co_3O_4 , com 3 corridas para cada amostra. Para 200 e 300 g de Co_3O_4 foi utilizada uma amostra, também com 3 corridas para cada amostra.

Para o cálculo das indeterminações do resultado das medidas de queda de pressão, Δp , e de altura do leito, h , foi seguida a metodologia sugerida por SCHNETDER [78]. Para tanto, ambas as grandezas medidas foram consideradas variáveis no tempo, e a informação disponível sobre os sistemas de medição (manômetro em U e escala milimétrica) utilizada foi a incerteza de medição (conforme item 5.2.3).

A partir dos dados da tabela 28, foram elaborados gráficos de vazão

q , l/min	Δp , mmH ₂ O			h , mm		
	cor. 1	cor. 2	cor. 3	cor. 1	cor. 2	cor. 3
0	0	0	0	29	30	30
3	41	18	26	29	31	32
7	41	22	36	29	31	32
10	21	16	45	30	31	32
14	35	24	48	32	32	33
17	34	31	35	33	33	32
21	32	32	36	34	33	32
24	35	30	32	34	35	35
28	30	27	30	36	37	37
31	28	27	32	36	37	37
35	26	27	32	36	40	36
31	24	24	26	36	39	35
28	20	20	24	36	36	35
24	17	18	18	36	37	35
21	14	15	16	35	37	35
17	11	13	14	25	36	35
14	9	10	15	35	36	35
10	6	6	15	35	36	34
7	3	4	9	34	35	33
3	1	1	5	34	34	33
0	0	0	0	34	34	33

Tabela 23. Estudo da fluidização: 100 g de Co₃O₄, amostra 1, 3 corridas.

q , l/min	Δp , mmH ₂ O			h , mm		
	cor. 1	cor. 2	cor. 3	cor. 1	cor. 2	cor. 3
0	0	0	0	30	30	30
3	29	7	13	30	34	33
7	39	15	20	30	34	33
10	43	39	36	30	34	33
14	44	43	41	30	34	33
17	36	36	45	32	32	33
21	33	33	35	33	32	35
24	30	31	31	35	32	35
28	28	35	35	35	32	35
31	30	29	31	35	35	35
35	28	35	27	35	35	35
31	35	28	25	35	36	35
28	33	31	22	35	36	35
24	26	30	21	35	35	35
21	30	26	21	35	35	35
17	25	21	15	35	35	35
14	16	16	12	35	35	35
10	14	10	9	35	35	35
7	7	8	5	35	34	35
3	4	5	3	35	34	35
0	0	0	0	35	34	35

Tabela 24. Estudo da fluidização: 100 g de Co₃O₄, amostra 2, 3 corridas.

q , l/min	Δp , mmH ₂ O			h , mm		
	cor. 1	cor. 2	cor. 3	cor. 1	cor. 2	cor. 3
0	0	0	0	29	29	26
3	48	48	47	29	29	27
7	54	48	48	29	29	27
10	56	20	42	30	30	28
14	55	22	28	30	30	28
17	22	30	20	30	31	30
21	20	26	20	30	31	31
24	17	28	20	31	34	31
28	15	29	19	32	35	31
31	14	30	18	33	36	31
35	12	28	22	33	36	33
31	11	28	22	33	36	33
28	10	25	20	32	35	33
24	9	25	17	32	35	33
21	7	21	14	32	34	33
17	7	18	15	32	34	32
14	6	14	12	32	34	32
10	6	15	8	31	34	32
7	7	10	7	31	33	32
3	5	7	4	31	33	32
0	0	0	0	31	33	32

Tabela 25. Estudo da fluidização: 100 g de Co₃O₄, amostra 3, 3 corridas.

q , l/min	Δp , mmH ₂ O			h , mm		
	cor. 1	cor. 2	cor. 3	cor. 1	cor. 2	cor. 3
0	0	0	0	58	65	58
3	80	85	96	58	70	55
7	91	95	96	58	70	58
10	95	97	81	60	65	60
14	76	97	95	61	66	65
17	75	97	95	65	68	70
21	84	97	95	65	70	70
24	92	97	94	70	70	70
28	95	96	94			
31	95	95	93			
35	95	93	92			
31	95	95	94			
28	95	96	94			
24	95	96	94	70	70	70
21	93	96	95	70	70	70
17	92	96	94	65	68	65
14	92	95	93	65	66	65
10	88	95	93	66	67	66
7	83	88	89	65	65	65
3	62	76	75	64	63	65
0	0	0	0	64	63	65

Tabela 26. Estudo da fluidização: 200 g de Co₃O₄, amostra 1, 3 corridas.

q, l/min	Δp , mmH ₂ O			h, mm		
	cor. 1	cor. 2	cor. 3	cor. 1	cor. 2	cor. 3
0	0	0	0	85	85	75
3	146	159	150	90	85	80
7	150	150	154	90	90	85
10	150	148	155	98	92	98
14	152	155	150	98	95	100
17	145	155	155	100	100	100
21	144	155	155			
24	144	154	147			
21	144	152	155			
17	146	153	153	100	100	100
14	146	153	153	100	100	100
10	146	153	150	100	100	100
7	143	148	150	100	98	98
3	140	148	147	95	95	95
0	0	0	0	95	95	95

Tabela 27. Estudo da fluidização: 300 g de Co₃O₄, amostra 1, 3 corridas.

q , l/min	Δp , mmH ₂ O			h , mm		
	100 g	200 g	300 g	100 g	200 g	300 g
0	0±1	0±1	0±1	30±2	60±6	82±8
3	20±20	90±10	152±8	32±4	60±10	85±6
7	30±15	94±4	151±4	32±4	62±9	88±4
10	30±20	90±10	151±5	32±4	62±4	96±5
14	40±15	90±15	152±4	32±3	64±4	98±4
17	40±10	90±15	152±8	32±2	68±4	100±1
21	34±3	92±9	151±8	33±3	68±4	
24	32±4	94±4	148±7	34±3	70±1	
28	31±5	95±2		35±3		
31	30±4	94±2		36±2		
35	29±7	93±3		36±5		
31	27±9	95±2		36±4		
28	25±9	95±2		36±2		
24	22±9	95±2		36±3	70±1	
21	20±10	95±3	151±8	35±3	70±1	
17	20±10	94±3	151±6	35±2	66±4	100±1
14	13±5	93±3	151±6	35±2	65±2	100±1
10	10±6	92±5	150±5	35±2	66±2	100±1
7	6±4	87±5	147±5	34±2	65±1	99±2
3	3±3	70±10	145±6	34±2	64±2	95±1
0	0±1	0±1	0±1	34±2	64±2	95±1

Tabela 28. Estudo da fluidização: médias das medidas.

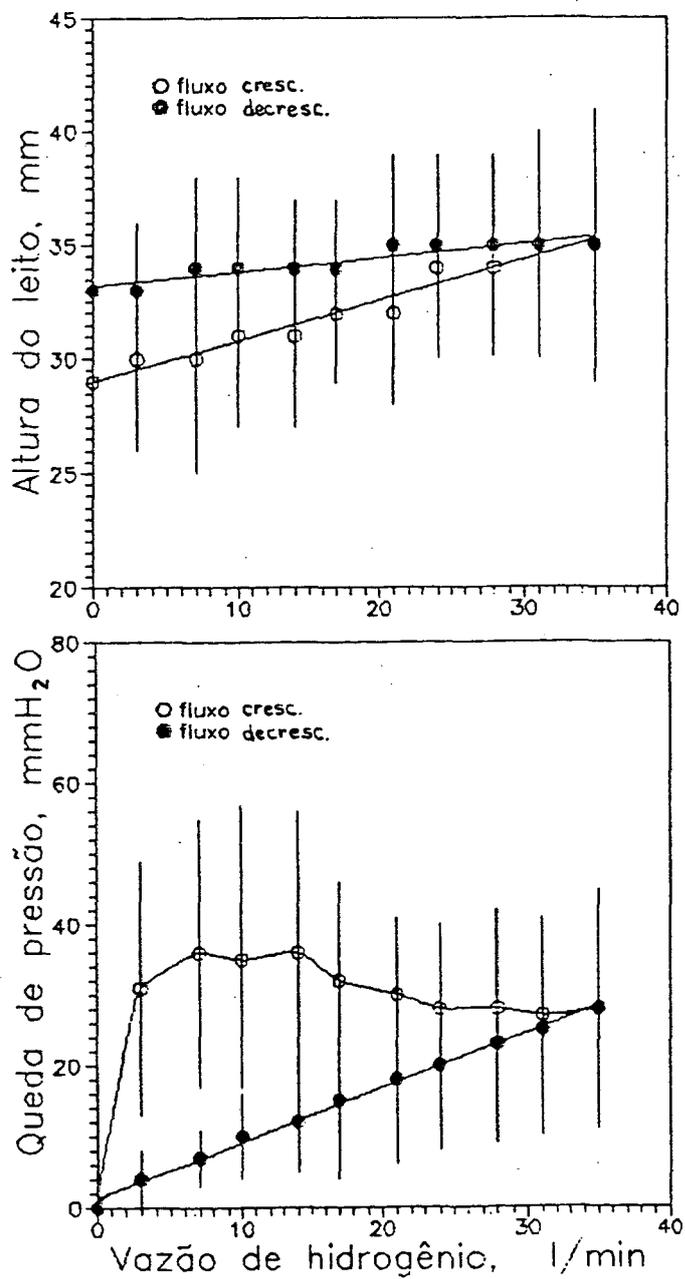


Figura 21. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H_2 (100 g de Co_3O_4).

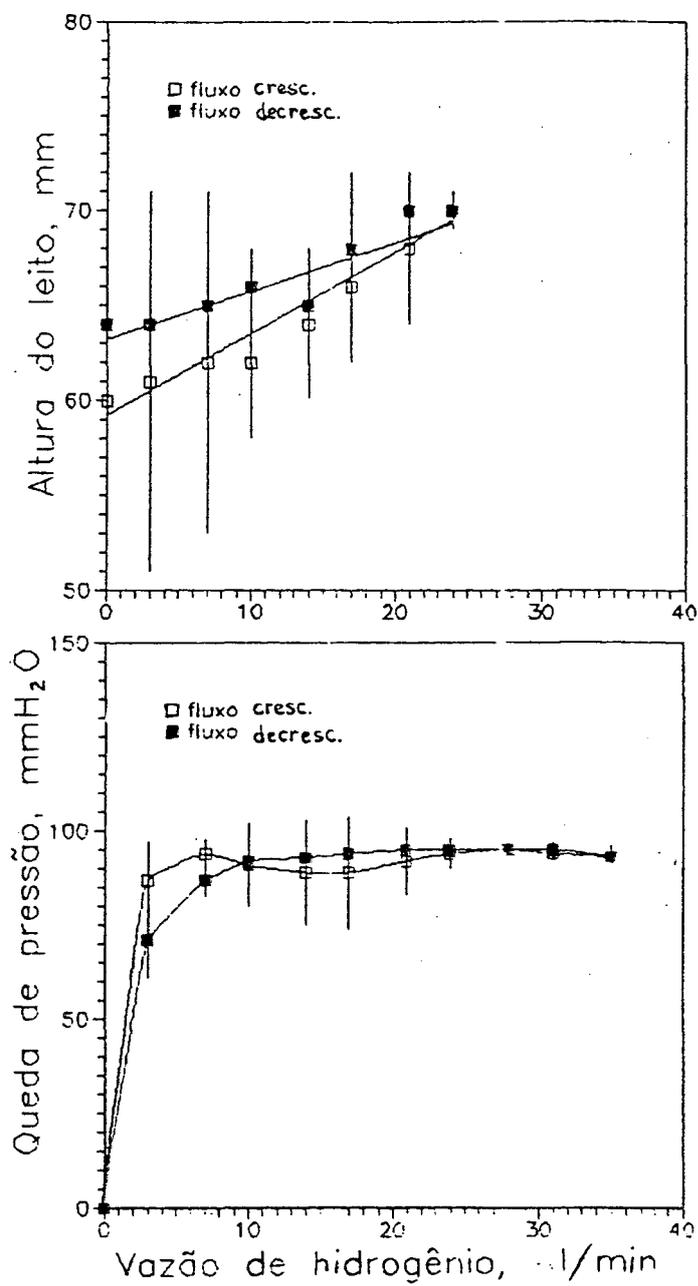


Figura 22. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H₂ (200 g de Co₃O₄):

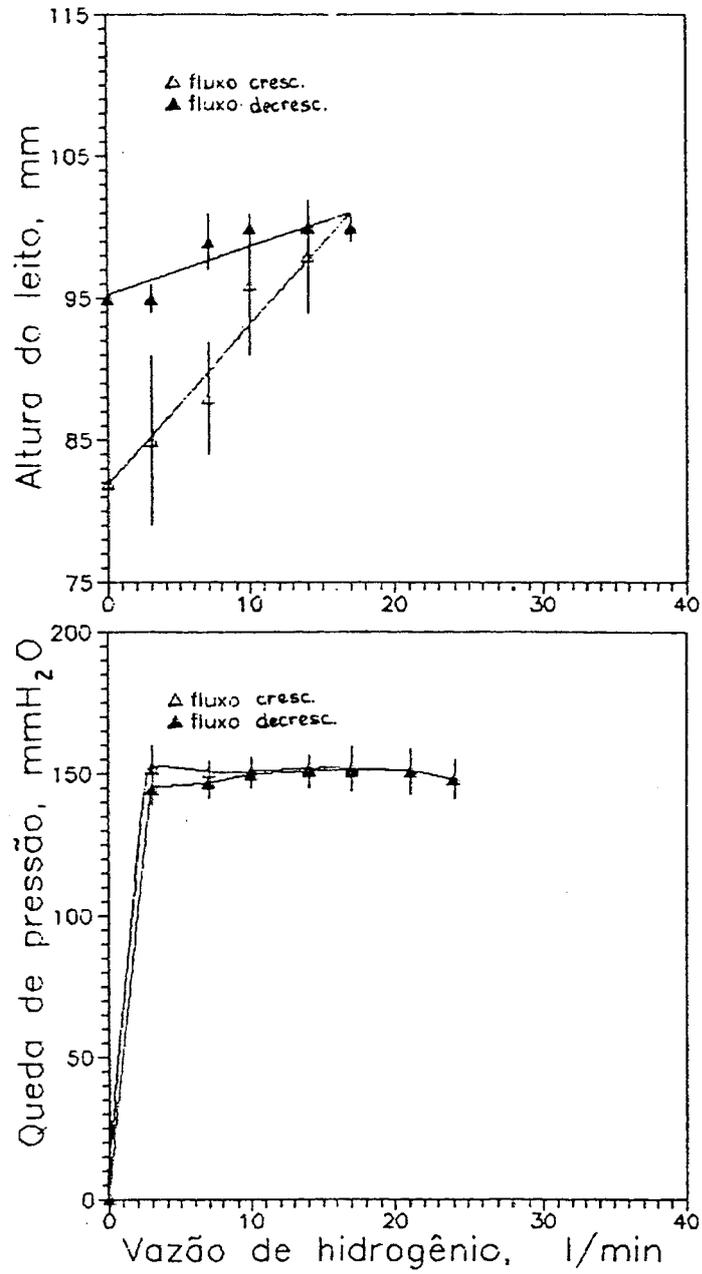


Figura 23. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H₂ (300 g de Co₃O₄).

de hidrogênio, q , versus queda de pressão, Δp , e altura do leito, h , para cada massa de óxido de cobalto (figuras 21-23).

Analisando os dados experimentais tabelados e os gráficos obtidos a partir daqueles, nota-se inicialmente uma grande dispersão (ou indeterminação do resultado) em todos os ensaios realizados. Nos gráficos (figuras 21 a 23), a dispersão está representada por um traço vertical cujos limites superior e inferior são eqüidistantes do valor médio calculado de cada medida.

A dispersão é mais significativa com o ensaio realizado com a menor massa de Co_3O_4 , 100 g. Notou-se, desde o primeiro ensaio, essa tendência. Para tentar diminuir esse grau de incerteza, foram realizados 3 ensaios com amostras diferentes com 100 g de Co_3O_4 . Em cada ensaio foram feitas 3 corridas, totalizando, portanto, 9 séries diferentes de pontos de vazão versus queda de pressão e vazão versus altura do leito. Os resultados, no entanto, continuaram tendo uma grande dispersão relativa, como pode ser notado nos valores finais obtidos (tabela 28) ou no gráfico (figura 21). Tal fato pode ser justificado pela ampla faixa granulométrica do pó de Co_3O_4 das amostras (0-250 μm), o que dificulta uma repetibilidade nos resultados dos ensaios.

Por outro lado, pode ser verificado nas figura 21 a 23 a ocorrência de histerese, tanto no gráfico de queda de pressão quanto no de altura do leito. Esse fato já era previsto, mesmo para um caso idealizado de partículas uniformes em tamanho e forma, por DAVIDSON [65]. Portanto, nesse aspecto, o comportamento observado está de acordo com a teoria.

A histerese pode ainda ser comparada nos três ensaios com massas diferentes, em relação à altura do leito e à queda de pressão (figura 24).

Comparando as curvas do gráfico de altura do leito verifica-se que a diferença entre os valores obtidos em fluxo crescente e decrescente é diretamente proporcional às massas utilizadas. Isso se explica porque,

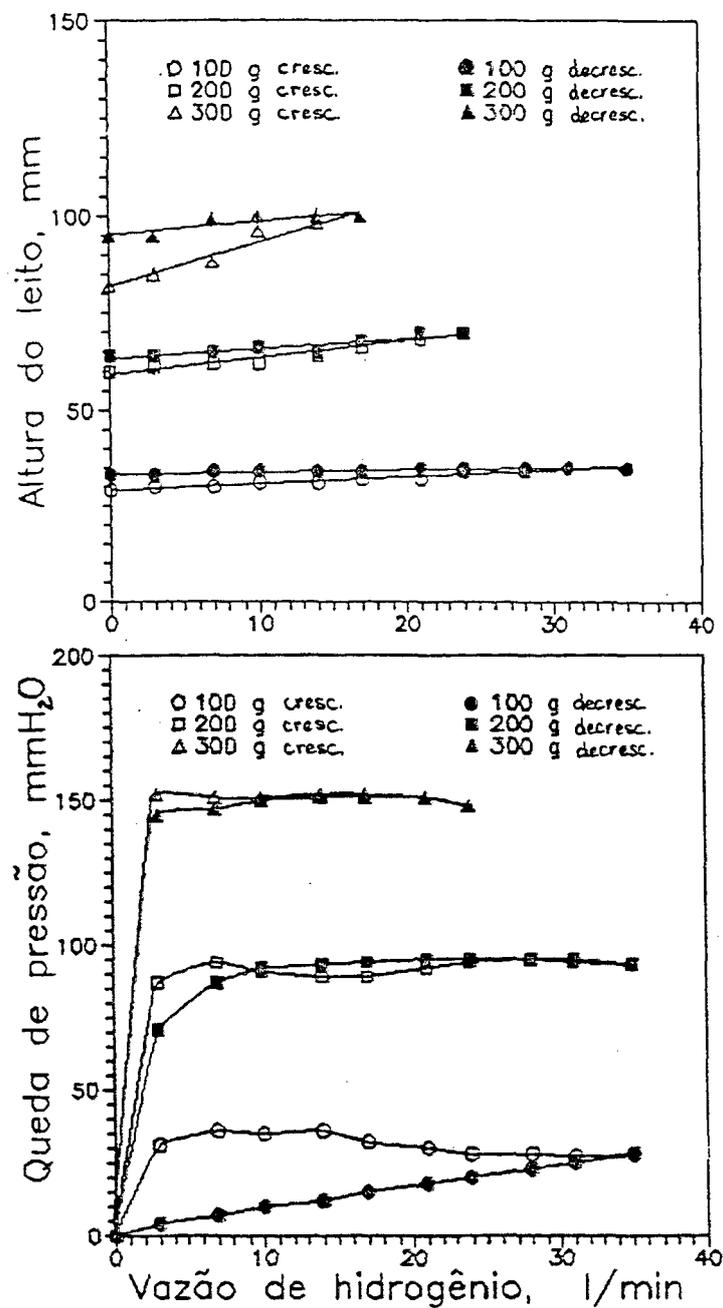


Figura 24. Altura do leito e queda de pressão em função da vazão de H₂ para massas diferentes de Co₃O₄.

para massas maiores, o leito, no início, encontra-se comparativamente mais compactado do que para massas menores, devido ao processo de carregamento. Dessa maneira, a diferença entre a altura inicial e a correspondente à fluidização mínima é mais pronunciada quando as massas são maiores. Além disso, quando é atingida, para qualquer massa, a porosidade mínima de fluidização, essa se mantém mais ou menos constante ao longo do tempo no fluxo descendente, vindo a atingir, para a vazão zero, altura e porosidade maiores que as iniciais.

Por outro lado, a análise do gráfico de queda de pressão leva a outras conclusões. As diferenças entre os valores obtidos em fluxo crescente e decrescente são inversamente proporcionais às massas empregadas. Tal fato se explica pela formação de canais preferenciais pelos quais o fluido escoar no fluxo descendente, o que diminui sensivelmente a queda de pressão, sem influir significativamente na altura do leito. Isso foi observado na prática ao longo dos ensaios, principalmente com as amostras de menor massa, e relatado na literatura por HIRAKI [81].

Outro fenômeno observado nos ensaios foi o *slugging*, ou seja, a passagem de gás sob a forma de bolhas com o diâmetro do leito, que resultam da coalescência de um grande número de bolhas menores. Esse fenômeno justifica a flutuação na queda de pressão, principalmente nos fluxos crescentes. O *slugging* deve ser evitado na prática, pois corresponde a uma fluidização ineficiente [53,63]. No experimento em questão a ocorrência de *slugging* foi minimizada pelo emprego da haste protetora do termopar (que foi utilizado no reator real) acoplado à tampa do tubo de vidro usado no estudo da fluidização. A haste impediu significativamente a formação de bolhas de diâmetros grandes e simulou o efeito a ser provocado no ensaio de redução posterior.

Em relação à forma, os gráficos obtidos experimentalmente diferem

significativamente dos idealizados (figura 13). A vazão (ou a velocidade) de fluidização mínima, cuja determinação foi o objetivo principal desse ensaio, não corresponde a um ponto claramente definido nos gráficos experimentais. Novamente, esse comportamento foi esperado. COUDERC [82] relata que no caso de partículas sólidas com uma larga faixa granulométrica (como no caso em questão) a curva queda de pressão-velocidade não mostra mais uma transição abrupta entre a região de leito fixo e a de leito fluidizado; pelo contrário, uma transição suave aparece, como mostrado na figura 25.

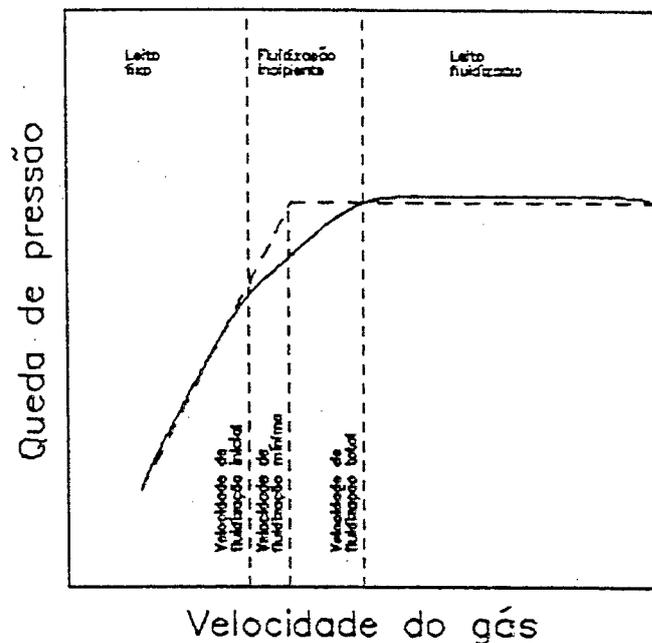


Figura 25. Relação queda de pressão-velocidade para partículas sólidas de tamanho não-uniforme (curvas idealizadas).

Podemos falar, nesse caso, não propriamente de uma velocidade (ou vazão) mínima de fluidização, mas sim de uma região de fluidização incipiente. É, então, interessante definir duas outras velocidades, a de fluidização inicial e a de fluidização total, que correspondem, respectivamente, à fluidização das partículas mais finas e mais grossas

[81].

A velocidade de fluidização mínima pode então ser obtida como sendo a intersecção das retas correspondentes às regiões de leito fixo e de leito fluidizado. A velocidade de fluidização mínima assim obtida não tem, no entanto, nenhum significado físico real, mas pode ser usada como parâmetro de referência para operação do leito fluidizado. Assim, foi elaborado um gráfico em escalas logarítmicas (figura 26), foram feitas as intersecções e obtidos os dados constantes da tabela 29.

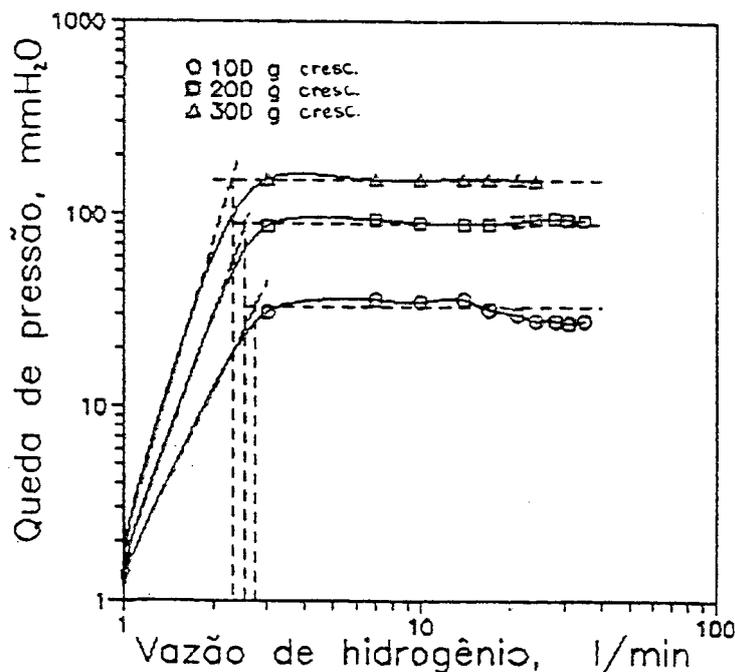


Figura 26. Determinação da vazão de fluidização mínima de H₂.

Como a indeterminação dos resultados obtidos é, no mínimo, da mesma ordem de grandeza desses resultados (devido à incerteza de medição do próprio rotâmetro), um valor admissível médio de q_{fm} é de 2 ± 3 l/min (excluídos naturalmente os valores entre -1 e zero, sem significado físico). Tal resultado revela uma substancial independência da vazão ou velocidade) de fluidização mínima em relação à massa, como esperado.

m, g	$q_{fm}, l/min$
100,00	2,5
200,00	2,3
300,00	2,0

Tabela 29. Vazões de fluidização mínima de H_2 observadas (25°C).

Comparando-se o valor de vazão de fluidização mínima obtido experimentalmente (2 ± 3 l/min) com aquele calculado anteriormente ($0,24 \pm 0,02$ l/min) para as mesmas condições do ensaio (gás hidrogênio, temperatura de 25°C) pode-se afirmar que os resultados são coerentes, considerando-se a indeterminação dos resultados experimentais.

Por outro lado, a vazão terminal, correspondente à velocidade terminal, foi bem mais difícil de ser observada na prática. Poderia se avaliar, a princípio, a partir dos gráficos obtidos, que a vazão terminal, tal como foi definida (veja figura 12), não foi alcançada dentro do intervalo de vazões estudado. No entanto, notou-se na prática um arraste significativo das partículas mais finas em todos os ensaios.

O arraste de partículas finas começou a partir de vazões de 14 l/min, crescendo sensivelmente a ponto de ser impossível avaliar a altura do leito para vazões maiores, devido ao transporte pneumático dessas partículas. Tal fato ocorreu principalmente com as massas maiores. Os dados relativos à altura do leito, que faltam nas tabelas 26 a 28, correspondentes às massas de 200 e 300 g de Co_3O_4 , não são apresentados por causa dessa impossibilidade de determinação.

O valor de vazão terminal calculado anteriormente ($1,04 \pm 0,02$ l/min) está consideravelmente abaixo do valor de vazão observado

correspondente ao arraste das partículas mais finas (14 ± 3 l/min). No entanto, tal fato tem explicação: KUNII [53] afirma que leitos fluidizados com formação violenta de bolhas podem ser operados com velocidades de gás em excesso em relação à velocidade terminal de praticamente todas as partículas sólidas, com algum arraste, que pode não ser severo. Isso é possível porque a maior porção do gás flui através do leito como bolhas grandes de gás, praticamente sem sólidos, enquanto que as partículas sólidas são suspensas por um gás que se move relativamente mais lento. Além disso, usando-se separadores do tipo ciclone, para fazer retornar os sólidos arrastados, velocidades de gás ainda mais altas podem ser usadas.

6.1.3. Cálculo de Ampliação de Escala de Leito Fluidizado

Seguindo o roteiro proposto na seção 4.4, para um reator tipo semi-descontínuo, operando num tempo t^* necessário para conversão completa, pode-se resolver um problema de ampliação de escala do tipo: qual o diâmetro do tubo que deve ter um reator de leito fluidizado, semi-descontínuo, usado para redução de 1 kg de Co_3O_4 a Co por H_2 , mantida constante a relação entre a altura do leito estático e o diâmetro do tubo?

Na resolução de tal problema são necessários os seguintes dados para uma ampliação de escala:

$$\rho_p = 6,07 \text{ g/cm}^3 \text{ [44] (densidade da partícula sólida)}$$

$$d_t = 4,79 \pm 0,01 \text{ cm (diâmetro do tubo)}$$

$$h_e = 0,63 d_t \text{ (altura do leito estático, com a relação para a amostra de } 100,00 \text{ g de } \text{Co}_3\text{O}_4 \text{)}$$

É necessário também o valor da porosidade do leito estático, ϵ_e , que pode ser estimado a partir dos dados experimentais de altura do leito

estático para cada amostra de massa diferente de Co_3O_4 .

Assim, por intermédio das seguintes relações

$$V_t = (\pi/4) d_t^2 h_e \quad (74)$$

$$V_p = m_p / \rho_p \quad (75)$$

$$\varepsilon_e = (V_t - V_p) / V_t \quad (76)$$

onde V_t é o volume total (partículas + gás) no leito; V_p , o volume das partículas sólidas no leito; e m_p , a massa das partículas sólidas no leito; foram calculadas as porosidades do leito estático. Os resultados, bem como suas indeterminações, encontram-se na tabela 30.

m , g	h_e , cm	V_t , cm^3	V_p , cm^3	ε_e , adm
100,00±0,02	3,0±0,2	(5,4±0,4).10 ¹	16,474±0,003	0,69±0,05
200,00±0,02	6,0±0,6	(1,1±0,1).10 ²	32,949±0,003	0,70±0,07
300,00±0,02	8,2±0,8	(1,5±0,1).10 ²	49,423±0,003	0,67±0,07

Tabela 30. Cálculo de porosidade do leito estático de Co_3O_4 .

O valor médio de ε_e obtido a partir dos três valores calculados anteriormente foi $0,69 \pm 0,07$.

Por fim, aplicando os dados anteriores na equação 68 chega-se a um novo valor de diâmetro do tubo:

$$d_t = 10 \pm 3 \text{ cm.}$$

Ressalve-se o fato que, como dito anteriormente, a ampliação dos reatores de leito fluidizado é matéria de considerável dificuldade. Sendo assim, o valor encontrado nesse exemplo pode não ser relevante para uma planta de escala maior. Algumas razões para um possível insucesso nesse campo foram citadas por KVASHA [83]:

a) a cinética de transferência de calor e massa, que depende da geometria do equipamento, muda quando a escala é ampliada;

b) na ampliação de escala, se são mantidos constantes a vazão e a relação h_e/d_t , a velocidade do gás aumentará, o que reduz o tamanho de zonas de estagnação, e aumenta o número e o tamanho das bolhas;

c) alternativamente, se são conservadas a velocidade linear e h_e/d_t , a vazão diminui e aumenta o tempo de contato, o que freqüentemente diminui a taxa de reação (e a seletividade, quando há vários produtos);

d) finalmente, se a altura do leito e a vazão são mantidas constantes na ampliação de escala, então o leito de pequena altura pode ser instável e não-homogêneo.

6.2. REDUÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO

6.2.1. Ensaio Preliminares

Foram realizados inicialmente cerca de 20 ensaios de redução a fim de otimizar as condições do processo para as medidas cinéticas, objetivo principal deste trabalho. São mostrados a seguir os resultados de conversão de Co_3O_4 , X_B , ao longo do tempo, em quatro ensaios representativos (o quarto sendo o único considerado válido), na temperatura de 600°C (figura 27 e tabela 31). Na figura 27, m_{Bi} é a massa inicial de B (Co_3O_4) e q_A , a vazão de A (H_2). Na tabela 31, m_{Rg} é a massa gerada de R (H_2O) e X_B , a conversão fracional de B (Co_3O_4). Os ensaios foram numerados na tabela, por ordem de realização, 5, 13, 21, e 27. As indeterminações dos resultados são para as medidas de massa $\pm 0,02$ e para os valores calculados de conversão, $\pm 0,0007$.

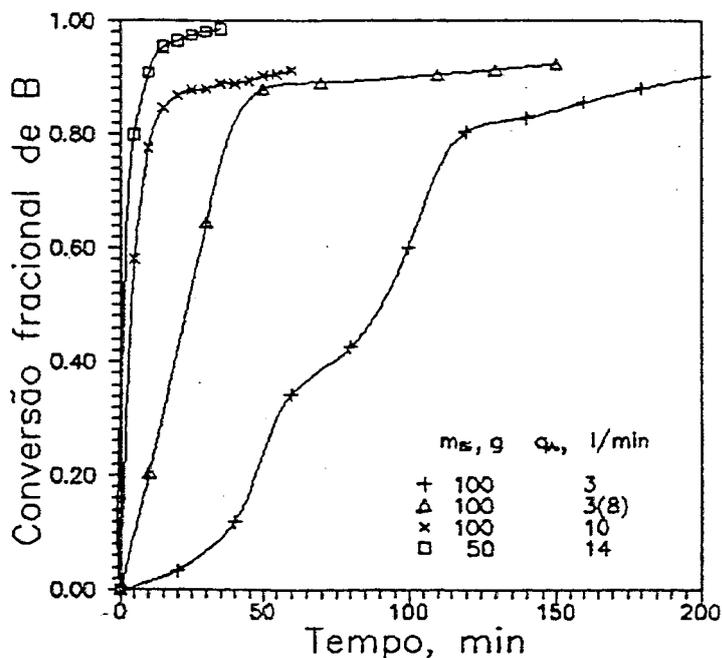


Figura 27. Cinética comparada de 4 ensaios de redução de Co_3O_4 por H_2 (600°C).

Ensaio	5	13	21	27	5	13	21	27
t, min	m_{Rg}, g				$X_B, \text{adimensional}$			
0	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
5			17,34	11,95			0,5803	0,7999
10		6,08	23,17	13,58	0,2035		0,7754	0,9090
15			25,28	14,27			0,8461	0,9552
20	1,03		25,96	14,43	0,0345		0,8688	0,9659
25			25,96	14,58			0,8688	0,9759
30		19,27	26,25	14,66		0,6449	0,8785	0,9813
35			26,30	14,73			0,8802	0,9859
40	3,63		26,60		0,1215		0,8902	
45			26,73				0,8946	
50		26,27	26,97			0,8792	0,9026	
55			27,07				0,9060	
60	10,24		27,29		0,3427		0,9133	
70		26,63				0,8912		
80	12,70				0,4250			
100	17,97				0,6014			
110		27,05				0,9053		
120	23,99				0,8029			
130		27,31				0,9140		
140	24,76				0,8286			
150		27,63				0,9247		
160	25,54				0,8548			
180	26,29				0,8799			
200	26,92				0,9009			

Tabela 31. Cinética comparada de 4 ensaios de
redução de Co_3O_4 por H_2 (600°C).

Os valores de X_B foram calculados com base nas relações estequiométricas em termos de massa, a partir das equações 7a e 33b, usando-se como massas iniciais de Co_3O_4 , m_{B1} , 100 g para os três primeiros ensaios, e 50 g para o quarto; e as correspondentes massas consumidas de H_2 . Assim, foram obtidos primeiramente os seguintes valores:

Base de cálculo	$4\text{H}_{2(g)}$	$+\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$	\longrightarrow	$4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$+\text{3Co}_{(s)}$
	$m_A, \text{ g}$	$m_B, \text{ g}$		$m_{Rg}^*, \text{ g}$	$m_{Sg}^*, \text{ g}$
1 gmol de Co_3O_4	8	241		72	177
100,00 g de Co_3O_4	3,32	100,00		29,88	73,44
50,00 g de Co_3O_4	1,66	50,00		14,94	36,72

Tabela 32. Relações estequiométricas para a redução de Co_3O_4 por H_2 .

Os valores de m_{Rg}^* , ou seja, a massa de água gerada se a reação tivesse 100% de conversão, usados na equação 33b para o cálculo de X_B , foram 29,88 g e 14,94 g, respectivamente para 100,00 g de Co_3O_4 (ensaios 5, 13 e 21) e 50,00 g de Co_3O_4 (ensaio 27).

Em princípio, as condições de fluidização foram fixadas entre os limites observados de vazão de fluidização mínima e de vazão terminal à temperatura ambiente (2 ± 3 e 14 ± 3 l/min, respectivamente), para cada uma das temperaturas de ensaio. Procedeu-se dessa forma diante da impossibilidade experimental de avaliar os citados limites a temperaturas mais altas.

Assim sendo, no ensaio 5 foi usada uma vazão constante de 3 ± 3 l/min de hidrogênio (pouco superior à vazão de fluidização mínima observada à temperatura ambiente, 2 ± 3 l/min). No entanto, os resultados

não foram satisfatórios: a forma típica de uma curva de conversão *versus* tempo (alta conversão nos instantes iniciais, estabilização depois) não foi atingida; além disso, a reação foi muito mais lenta do que o relatado na literatura [50,61].

Por outro lado, o sistema de reação apresentou um problema: a água produzida na reação se condensou antes de chegar aos absorvedores e se acumulou num espaço morto existente antes das válvulas VG1 e VG2 (ver figura 15). Mais: houve, de acordo com a inclinação relativa das válvulas, um acúmulo preferencial antes de uma das duas válvulas. Esse problema se repetiu no ensaio subsequente à mesma temperatura (ensaio 13). Para minimizá-lo, nesses dois ensaios, não foram considerados como valores válidos aqueles relativos ao absorvedor que, em virtude do acúmulo, absorvia uma quantidade menor de água. Somou-se esse valor ao do outro absorvedor (que absorvia mais água), de modo que os dados, inicialmente tomados de 10 em 10 minutos, foram plotados de 20 em 20 minutos.

Ainda no ensaio 5, notou-se que, nos minutos iniciais da reação, o hidrogênio deixava de passar no borbulhador (sem aumento da pressão interna lida no manômetro M2). Deduziu-se que o hidrogênio foi consumido em razão maior do que foi introduzido, o que eliminou a condição de leito fluidizado e "atrasou" a reação. Tentando minorar esse efeito, sem abdicar dos limites de fluidização, foi feita uma alteração efetiva no ensaio 13.

Com a finalidade de aumentar a velocidade da reação, foi aumentada a vazão de hidrogênio, nos primeiros 20 minutos do ensaio 13, para até 8 ± 3 l/min (ainda abaixo da vazão terminal observada à temperatura ambiente, 14 ± 3 l/min). De fato, notou-se que o hidrogênio não deixou de produzir bolhas na saída, o que atesta que não faltou gás redutor, e que o leito se manteve fluidizado. Com efeito, o gráfico de conversão obtido passou a ter uma forma mais condizente com a esperada. Entretanto, os valores obtidos estavam ainda muito abaixo dos encontrados na literatura.

No ensaio subsequente a 600°C (o 21), foram introduzidas duas

importantes alterações. A primeira foi em relação à montagem do equipamento em si. Para se eliminar definitivamente o problema do acúmulo de água no espaço morto antes das válvulas VG1 e VG2, essas válvulas foram trocadas por apenas uma, também de abertura rápida, daqui por diante denominada VG. Por conseqüência, o procedimento teve que ser mudado quando da medida das massas de água absorvida em cada absorvedor. Assim, a prática adotada foi: rapidamente fechar as válvulas VG e VA3, de modo a impedir o acesso de mais hidrogênio ao sistema; desconectar um absorvedor do sistema; conectar o outro absorvedor; reabrir as válvulas; medir normalmente a massa absorvida de água no absorvedor retirado. Dessa forma, havendo acúmulo de água antes da válvula VG, esta quantidade é depositada quando da abertura da válvula VG no absorvedor, sendo sua massa contada no intervalo de tempo correspondente à sua produção. Anteriormente o que houve foi um "atraso" na resposta do sistema.

Paralelo à modificação no sistema, ainda no ensaio 21, foi alterada a vazão de hidrogênio para um valor constante ao longo do tempo e igual a 10 ± 3 l/min. Explica-se: notou-se nas curvas de conversão dos dois primeiros ensaios uma tendência à estabilização em torno dos 90% de conversão. Isso sugeriu que uma boa parcela de água poderia estar "parada" dentro do sistema, pois a vazão de hidrogênio não seria suficientemente grande para arrastá-la para fora. Para colher os dados iniciais relativos a uma provável reação mais rápida, foi adotado também o procedimento de se fazerem as medidas de quantidade absorvida de água de 5 em 5 minutos, a partir do ensaio 21.

Pois bem, os resultados de conversão-tempo do ensaio 21 foram os melhores até então, comprovando o acerto nas mudanças efetuadas. Além disso, o arraste de partículas finas foi desprezível (cerca de 0,01 g retidas no filtro de finos). Porém, a água contida no absorvedor de segurança A3, nos ensaios anteriores em torno de 1% de m_{Rg}^* , aumentou sensivelmente para cerca de 5% de m_{Rg}^* . Em outras palavras, houve arraste

significativo de água dos absorvedores A1 e A2 para o A3, o que introduziu uma indeterminação maior nas medidas.

Outro problema que continuou sem solução foi a tendência à estabilização da curva na faixa dos 90% de conversão. Acrescente-se a isso o fato de que, embora sensivelmente mais altos que nos ensaios anteriores, os valores de conversão no tempo continuaram abaixo do esperado.

Nesse ponto, o desafio foi: é possível aumentar ainda mais a velocidade da reação, sem aumentar a sua parcela de indeterminação? A proposta apresentada foi: de um lado, aumentar ainda mais a vazão (para 14 ± 3 l/min de hidrogênio, valor igual àquele observado para a vazão terminal, à temperatura ambiente, e bem superior ao calculado para 600°C), de modo a garantir que toda a água produzida dentro do reator chegasse o mais breve possível ao local de medição (os absorvedores); de outro, evitar o arraste significativo de água para além dos absorvedores A1 e A2.

Para resolver o segundo problema foi adotada a seguinte estratégia: diminuiu-se a quantidade inicial de Co_3O_4 no reator para 50 g, de modo que a quantidade de água formada fosse menor; introduziu-se um flange tipo "sanfona", entre o manômetro M2 e a válvula VG, para aumentar a perda de carga dos gases de saída, e condensar boa parte da água já ali. Além disso, outra mudança no procedimento foi introduzida: quando da primeira medida de quantidade de água absorvida (no absorvedor A1), toda a sílica-gel foi trocada, de maneira a evitar ao máximo o arraste da água produzida que é absorvida em sua maior parte no primeiro intervalo de tempo no absorvedor A1.

Sendo assim, foram obtidos os dados correspondentes ao ensaio 27 na temperatura de 600°C . Esses se aproximaram, finalmente, dos valores encontrados por outros pesquisadores, e atingiram em relativamente pouco tempo valores próximos à conversão máxima.

Por outro lado, o arraste de finos continuou desprezível (em torno de 0,01 g), comprovando mais uma vez a tese de que é possível se operar

com fluidização com velocidades superiores às terminais de boa parte das partículas envolvidas [53]. Além disso, a água que passou para o absorvedor A3, apesar do aumento da vazão, se estabilizou em aproximadamente 5% da m_{Rg}^* , parcela essa naturalmente introduzida na indeterminação do resultado da conversão.

Portanto, mais nenhuma alteração no procedimento ou no equipamento foi feita a partir de então, podendo-se considerar que os ensaios principais (a partir do 23) foram realizados em condições idênticas, a saber:

- a) uso de apenas uma válvula (VG) antes dos absorvedores;
- b) mudança no procedimento relativa ao item (a);
- c) acréscimo de um flange tipo "sanfona" entre o manômetro M2 e a válvula VG;
- d) vazão de hidrogênio constante ao longo do ensaio e igual a 14 ± 3 l/min;
- e) massa inicial de Co_3O_4 igual a $50,00 \pm 0,02$ g;
- f) troca da massa de sílica-gel após a primeira pesagem do absorvedor A1;
- g) massa de finos arrastada menor ou igual a 0,01 g;
- h) massa de água contida em A3 menor ou igual a 5% da m_{Rg}^* ;
- i) leituras nos manômetros M1 e M2 respectivamente iguais a $1,5 \pm 0,4$ e $0,0 \pm 0,3$ kg_f/cm².

6.2.2. Ensaio Principais

Dentro das condições finais descritas em 6.2.1, foram feitos 6 ensaios de redução considerados válidos na faixa de 300 a 800°C (mais dois, ditos de repetibilidade, a 700 e 800°C). Os resultados encontram-se na figura 28 e nas tabelas 33 a 38.

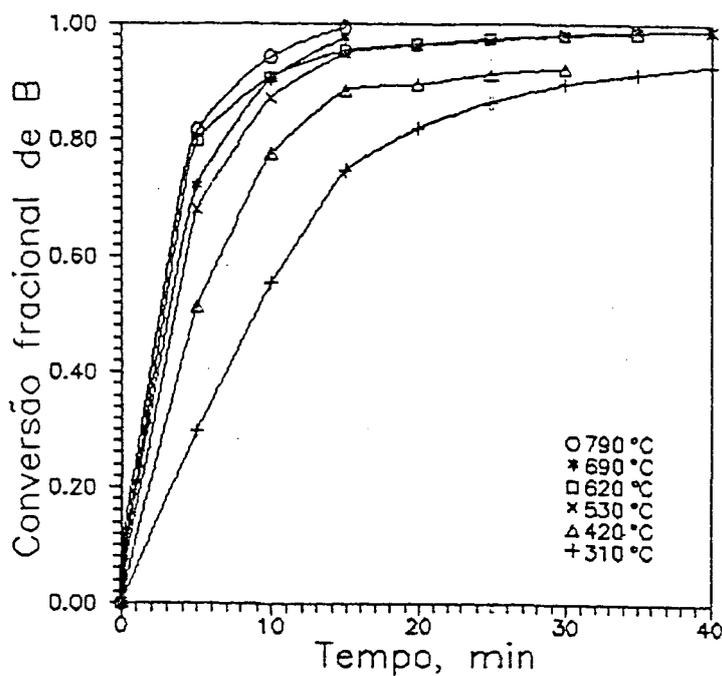


Figura 28. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co no tempo (310-790°C).

t , min	m_{Rg} , g	X_{B} , adim.	$g(X_{\text{B}})$, adim.
0	0,00	0,00	0,00*
5	4,46	0,30	0,11*
10	8,29	0,56	0,24*
15	11,18	0,75	0,37*
20	12,26	0,82	0,44*
25	12,93	0,87	0,49*
30	13,40	0,90	0,53*
35	13,65	0,91	0,56*
40	13,88	0,93	0,59

* pontos considerados para a regressão linear.

Tabela 33. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($310 \pm 20^\circ\text{C}$, ensaio 29).

t , min	m_{Rg} , g	X_B , adim.	$g(X_B)$, adim.
0	0,00	0,00	0,00*
5	7,67	0,51	0,21*
10	11,59	0,78	0,39*
15	13,23	0,89	0,51*
20	13,40	0,90	0,53*
25	13,66	0,91	0,56*
30	13,81	0,92	0,58

* pontos considerados para a regressão linear.

Tabela 34. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($420 \pm 20^\circ C$, ensaio 25).

t , min	m_{Rg} , g	X_B , adim.	$g(X_B)$, adim.
0	0,00	0,00	0,00*
5	10,16	0,68	0,32*
10	13,05	0,87	0,50*
15	14,19	0,95	0,63*
20	14,42	0,97	0,67
25	14,53	0,97	0,70
30	14,69	0,98	0,74
35	14,76	0,99	0,77
40	14,77	0,99	0,78

* pontos considerados para a regressão linear.

Tabela 35. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($530 \pm 30^\circ C$, ensaio 26).

t , min	m_{Rg} , g	X_B , adim.	$g(X_B)$, adim.
0	0,00	0,00	0,00*
5	11,95	0,80	0,42*
10	13,58	0,91	0,55*
15	14,27	0,95	0,64
20	14,43	0,97	0,68
25	14,58	0,98	0,71
30	14,66	0,98	0,73
35	14,73	0,99	0,76

* pontos considerados para a regressão linear.

Tabela 36. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($620 \pm 30^\circ C$, ensaio 27).

t , min	m_{Rg} , g	X_B , adim.	$g(X_B)$, adim.
0	0,00	0,00	0,00*
5	10,78	0,72	0,35*
10	13,52	0,91	0,54*
15	14,59	0,98	0,71

* pontos considerados para a regressão linear.

Tabela 37. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($690 \pm 30^\circ C$, ensaio 32).

t , min.	m_{Rg} , g	X_B , adim.	$g(X_B)$, adim.
0	0,00	0,00	0,00*
5	12,20	0,82	0,43*
10	14,10	0,94	0,62*
15	14,86	0,99	0,83

* pontos considerados para a regressão linear.

Tabela 38. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($790 \pm 40^\circ C$, ensaio 33).

Embora tenha sido uma intenção inicial manter a temperatura o mais estável possível, dentro da faixa escolhida de estudo, isso não foi conseguido. Assim, por exemplo, a redução programada para $300^\circ C$ foi conduzida a $310 \pm 20^\circ C$. Tal fato, no entanto, não modificou a metodologia de cálculo das constantes cinéticas. Foram usados, portanto, os valores médios de temperatura, sendo a sua variação incluída na indeterminação dos resultados. A razão em si para a variação de temperatura é discutida posteriormente.

Nota-se a coerência entre as séries de pontos obtidos, com exceção da curva de $620^\circ C$, que, por algum período, apresenta conversões superiores às da de $690^\circ C$. Isso pode ser remontado à parcela de indeterminação da medida, tanto de X_B ($\pm 5\%$ em relação a cada valor obtido) quanto da própria temperatura.

Os valores de $g(X_B)$, por sua vez, são calculados a partir dos valores de X_B colocados na equação 17, e têm uma indeterminação do resultado de 5% em relação a cada valor. O gráfico de $g(X_B)$ (fator de forma igual a 3, para partículas esféricas), contra o tempo está na figura 29. Nota-se, analogamente ao gráfico de X_B , a coerência quase completa dos dados obtidos.

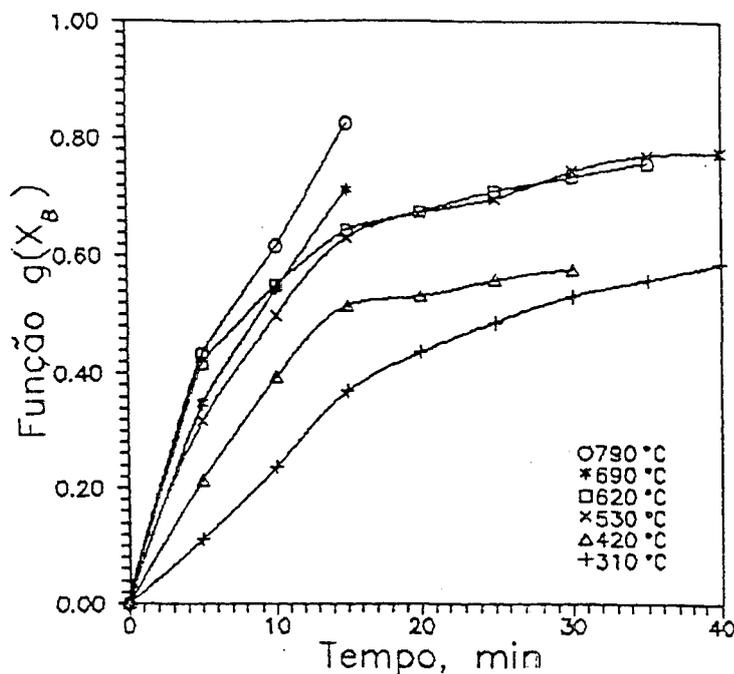


Figura 29. Função $g(X_B)$ contra tempo (310-790°C).

Na seqüência do roteiro proposto por EWANS [48] para o cálculo das constantes cinéticas de uma reação gás-sólido, obtem-se a regressão pelo método dos mínimos quadrados, considerando como pontos válidos de $g(X_B)$, aqueles que correspondem a um X_B cujo valor seja o primeiro imediatamente superior a 0,90 (aproximadamente a porção linear da curva).

Dessa forma, foram obtidas 6 retas (que, por conveniência, foram feitas passar pela origem), e plotadas comparativamente aos pontos que lhes deram origem nas figuras 30, 31 e 32. O número de pontos utilizados, relativos à reta de regressão, foi limitado por restrições do próprio método de medição experimental utilizado.

Pode-se notar, também aqui, a exceção na ordem crescente de temperatura (figura 32), que diz respeito à inversão das curvas de $g(X_B)$ versus tempo relativas a 620 e 690°C.

Para o plote de Arrhenius, $\ln k_s$ versus $1/T$ (sendo k_s a constante de velocidade da reação de primeira ordem com base na superfície), foi organizada a tabela 39. As indeterminações dos resultados de ambos $\ln k_s$ e $1/T$ situam-se na faixa de 5% do valor de cada resultado.

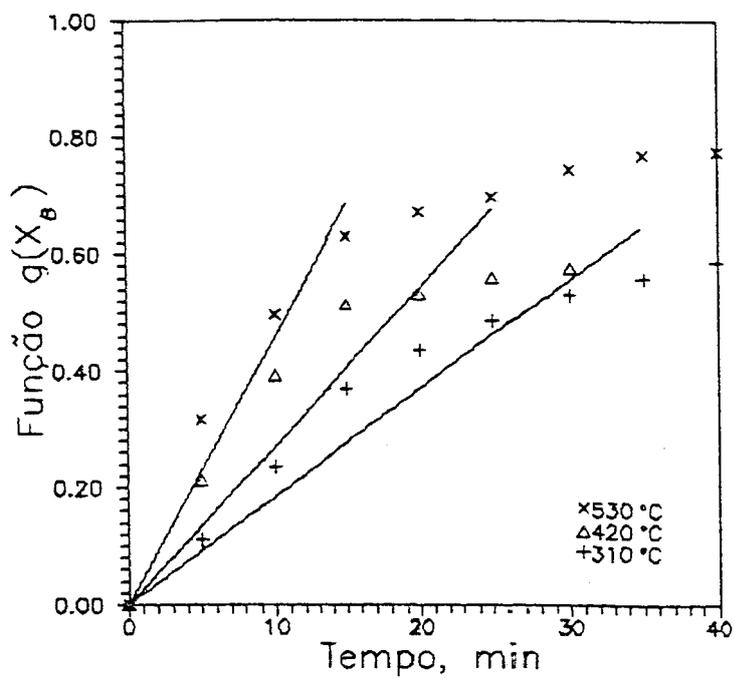


Figura 30. Regressão linear da função $g(X_B)$ (310-530°C) e pontos experimentais.

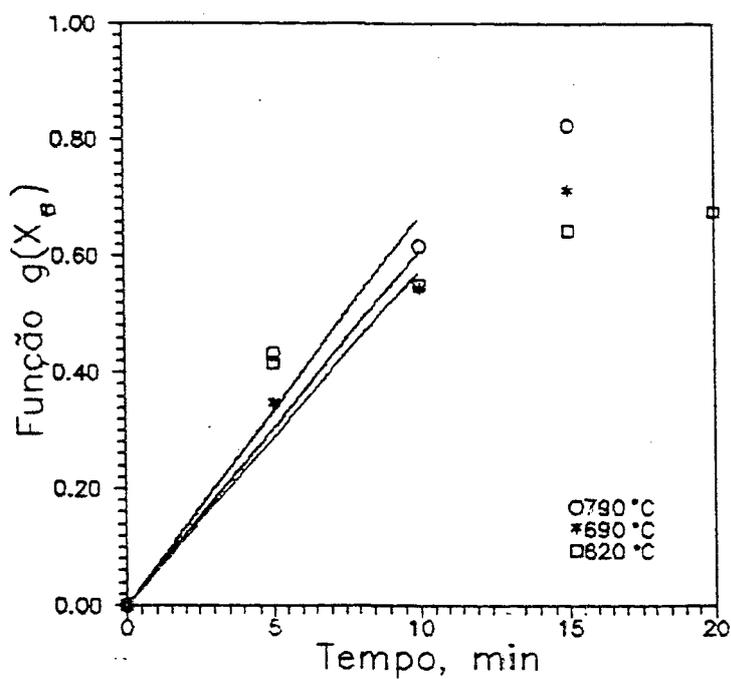


Figura 31. Regressão linear da função $g(X_B)$ (620-790°C) e pontos experimentais.

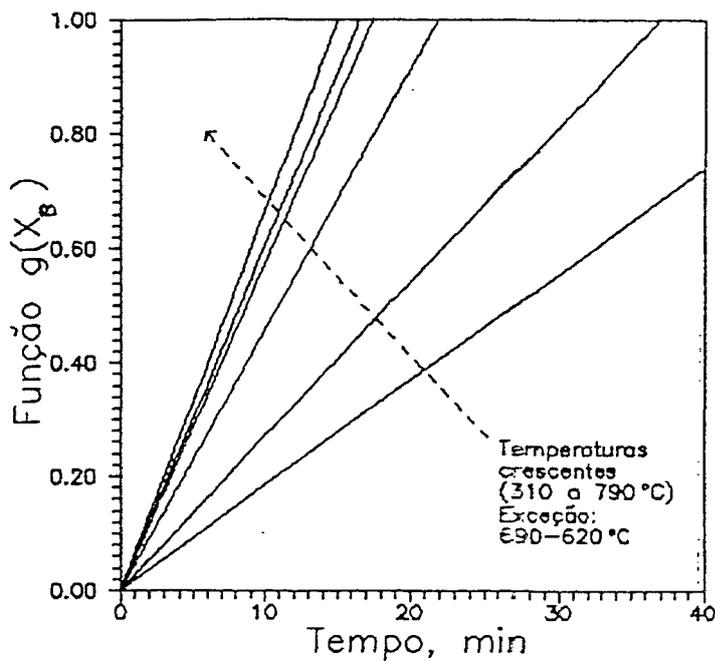


Figura 32. Regressão linear da função $g(X_B)$ (310-790°C).

T, K	$1/T, K^{-1}$	A_1, min^{-1}	$C_{Ag}, \text{gmol/cm}^3$	$k_s, \text{cm/s}$	$\ln k_s$
583	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{-5}$	-9,86
693	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$9,08 \cdot 10^{-5}$	-9,31
803	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	-8,64
893	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$6,06 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-4}$	-8,25
963	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,74 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	-8,23
1063	$9,41 \cdot 10^{-4}$	$6,66 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$3,42 \cdot 10^{-4}$	-7,98

Tabela 39. Dados para o plote de Arrhenius da redução do Co_3O_4 por H_2 .

Na tabela 39, A_1 é o coeficiente angular das retas de regressão do tipo

$$g(X_B) = A_1 t + B_1 \quad (77)$$

onde o coeficiente linear $B_1 = 0$.

A equação 77 pode ser igualada à 21, de modo que k_s possa ser calculado para cada temperatura. Assim,

$$k_s = \frac{3 A_1}{b C_{Ag} S_B} \quad (78)$$

onde:

$b = 0,25$ (coeficiente estequiométrico)

$S_B = 3,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{gmol}$ [75] (superfície específica molar da partícula sólida)

A_1 é o valor de coeficiente angular da equação 77 para cada temperatura e C_{Ag} , a concentração de A no seio do gás, deve ser também calculada para cada temperatura pela lei dos gases ideais:

$$C_{Ag} = p/R_g T \quad (79)$$

onde

$p = 1 \text{ atm}$

$R_g = 82,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{gmol} \cdot \text{K}$ (constante dos gases)

T , em K

Assim, por fim, obtem-se o plote de Arrhenius (figura 33). Comparando os valores obtidos neste trabalho com os da literatura pode-se observar uma coerência dos valores obtidos com aqueles que se situam na mesma ordem de grandeza de superfície específica. Uma aparente

contradição: altos valores de superfície específica dão baixas velocidades de reação (e vice-versa), tem sua explicação. LILIUS [59,60] e GALLEGOS [61] já observaram o mesmo comportamento. Pós com grande superfície específica produzem um metal altamente reativo na superfície das partículas, que tende a sinterizar rapidamente, impedindo através da formação de uma verdadeira casca, a penetração de gás redutor ou mesmo a saída da água produzida.

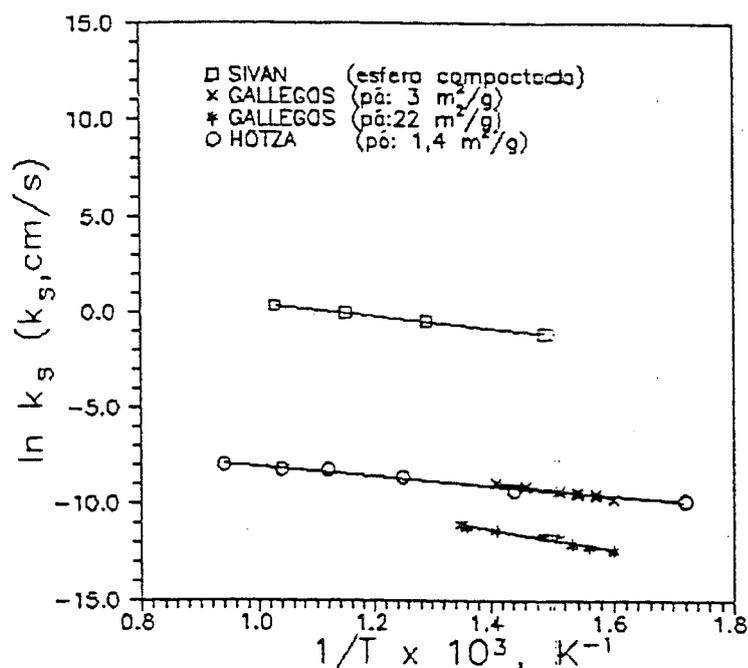


Figura 33. Plote de Arrhenius da redução do Co_3O_4 por H_2 .

Pode-se, na seqüência, avaliar as constantes cinéticas, a partir dos dados obtidos neste trabalho. A equação de Arrhenius [84] diz que

$$k_s = k_{s0} e^{-E_a/R_k T} \quad (80)$$

onde k_{s0} é o fator pré-exponencial; E_a , a energia de ativação; R_k , a constante dos gases (1,987 cal/gmol.K); e T , a temperatura (em K).

Linearizada a equação 80 fica

$$\ln k_s = \ln k_{s0} - E_a/R_k (1/T) \quad (81)$$

que também pode ser entendida como uma reta do tipo

$$\ln k_s = B_2 - A_2 (1/T) \quad (82)$$

Os coeficientes angular e linear da equação 82, A_2 e B_2 , respectivamente, podem ser obtidos através de uma regressão linear a partir dos dados da tabela 39. Assim, para

$$A_2 = -2526 \text{ K}^{-1}$$

$$B_2 = -5,55 \text{ cm/s}$$

calculam-se

$$k_{s0} = e^{B_2} \quad (83)$$

$$E_a = A_2 \cdot R_k \quad (84)$$

Dessa forma foram obtidos os seguintes valores (com 5% de indeterminação):

$$k_{s0} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$E_a = 5,0 \cdot 10^3 \text{ cal/gmol}$$

Esses valores quando comparados com os da literatura são consistentes. O fator pré-exponencial k_{s0} está ligado diretamente à velocidade de reação: quanto mais rápida a reação, maior o seu valor.

Nesse caso, o valor obtido de k_{s0} , $3,9 \cdot 10^{-3}$ cm/s situa-se acima daquele de maior superfície específica, $1,68 \cdot 10^{-3}$ cm/s, e é pouco superior àquele de superfície específica da mesma ordem de grandeza, $3,54 \cdot 10^{-3}$ cm/s (GALLEGOS [61]), ficando bem abaixo daquele de esfera compactada, $3,63 \cdot 10^2$ cm/s (SIVAN [50]). Tal comportamento é justificável em função das diferentes superfícies específicas.

Por sua vez, o valor de E_a é o menor comparado aos outros da literatura (SIVAN: 6 kcal/gmol; GALLEGOS: 8,03 e 7,77 kcal/gmol). A energia de ativação traduz a maior ou menor sensibilidade da velocidade de reação em relação à temperatura. Assim, uma reta mais "íngreme" significa uma reação altamente sensível ao aumento (ou diminuição) de temperatura. Por outro lado, a energia de ativação pode apresentar valores diferentes, dependendo do intervalo calculado. De fato, o valor de E_a aqui obtido se aproxima mais do de SIVAN, cuja faixa de temperatura pesquisada (400-700°C) é mais próxima da faixa de temperatura deste trabalho. Já a E_a calculada aqui se distancia dos valores de GALLEGOS, que trabalhou numa faixa de temperatura mais restrita (327-527°C).

Por conseguinte, a figura 34 mostra duas retas comparadas de regressões lineares, a primeira (linha cheia) se vale de todos os pontos (310-790°C) e a segunda (linha tracejada) usa apenas os pontos correspondentes a 420, 530 e 620°C (não por acaso, aproximadamente a mesma faixa de trabalho de GALLEGOS). Desta maneira, foram obtidos outros valores bem mais próximos daqueles da literatura, tanto para k_{s0} ($0,0104 \pm 0,0005$ cm/s) como para E_a ($6,5 \pm 0,3$ kcal/gmol).

Na seqüência, foram plotados junto aos dados originais as curvas de regressão obtidas através dos valores calculados de k_{s0} e E_a (figuras 35 e 36). Nota-se uma boa aproximação dos dados reais, considerando ainda a indeterminação dos resultados originais. Na figura 37, há uma reunião de todas as curvas, evidenciando o caráter crescente de velocidade de reação à medida que se aumenta a temperatura.

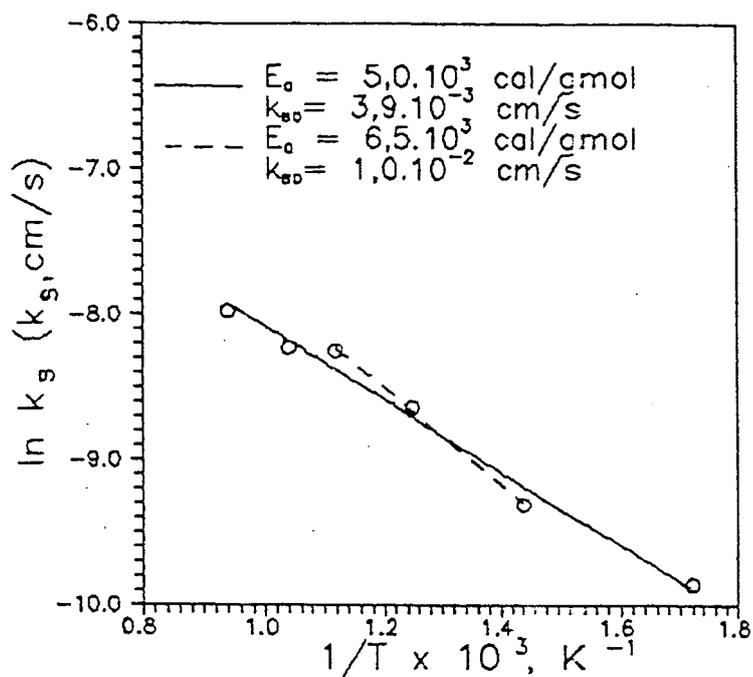


Figura 34. Plote de Arrhenius da redução do Co_3O_4 por H_2 :
duas possibilidades.

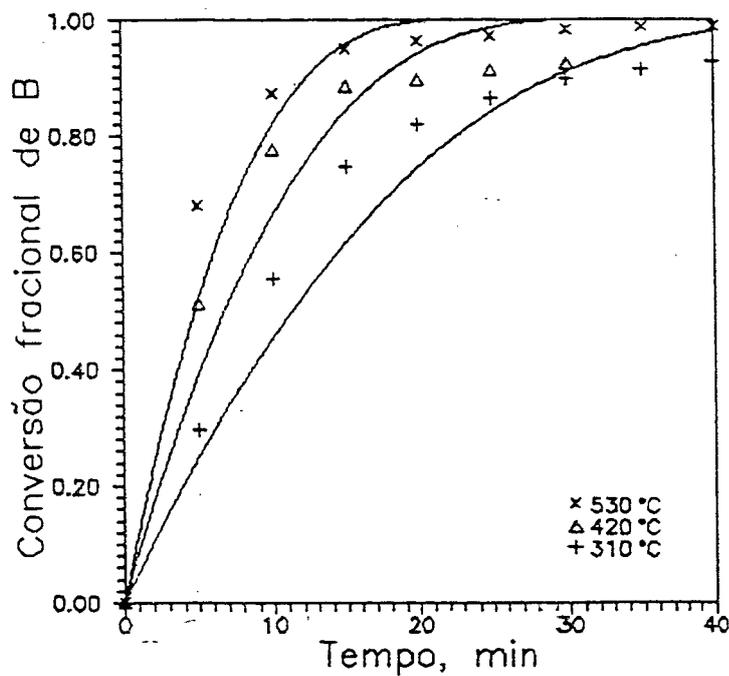


Figura 35. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co
com curva de regressão (310-530°C).

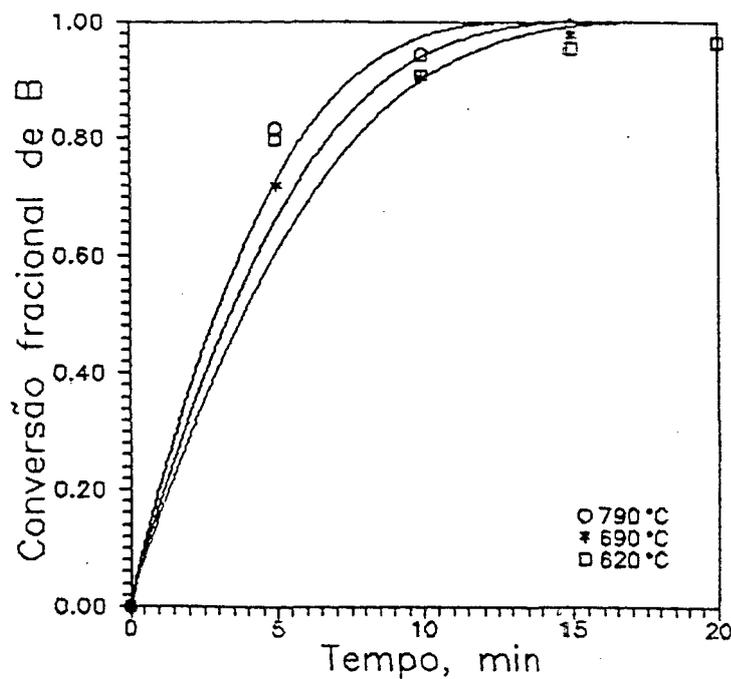


Figura 36. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co com curva de regressão (620–790°C).

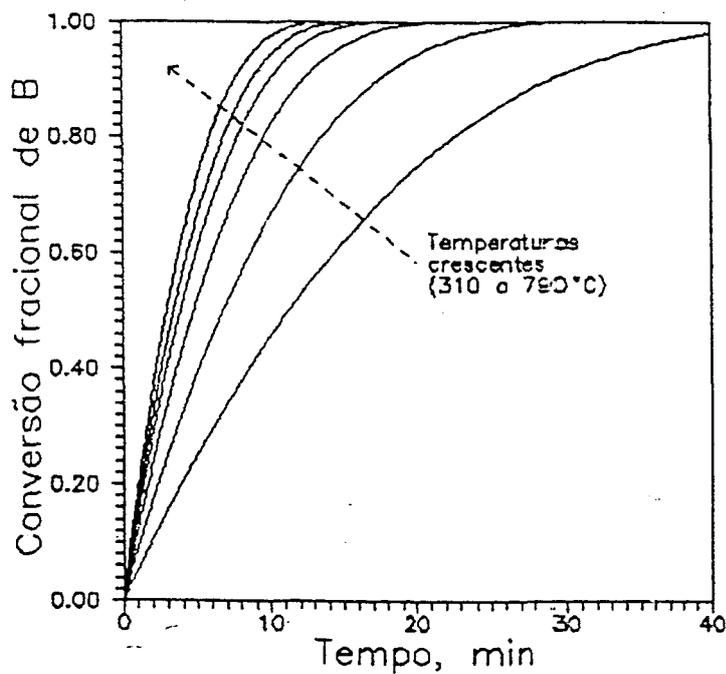


Figura 37. Conversão fracional de Co_3O_4 a Co com curva de regressão (310–790°C).

São apresentados ainda dados de repetibilidade dos ensaios realizados. Nas tabelas 40 e 41 encontram-se dados referentes a mais dois ensaios realizados respectivamente a temperaturas iniciais de 700 e 800°C. Os gráficos correspondentes estão nas figuras 38 e 39, e atestam uma boa consistência dos ensaios.

Ressalve-se o fato de que, embora os ensaios 23 e 24 apresentem indeterminações de resultado menores que os correspondentes 32 e 33, esses últimos foram os utilizados. Isso se justifica por duas razões: os valores mais altos de conversão obtidos e o maior número de avaliações de temperatura ao longo do ensaio, o que aumenta a confiabilidade dos dados obtidos.

t , min	m_{Rg} , g	X_B , adim.
0	0,00	0,00
5	9,70	0,65
10	13,08	0,88
15	13,87	0,93

Tabela 40. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($710 \pm 20^\circ C$, ensaio 23).

t , min	m_{Rg} , g	X_B , adim.
0	0,00	0,00
5	12,22	0,82
10	13,99	0,94
15	14,61	0,98

Tabela 41. Cinética de redução do Co_3O_4 por H_2 ($800 \pm 10^\circ C$, ensaio 24).

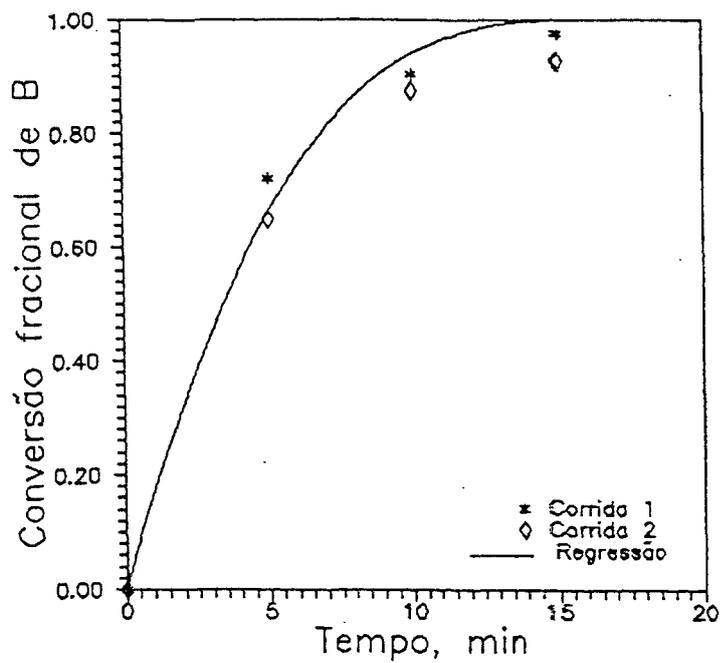


Figura 38. Ensaio de repetibilidade para redução do Co_3O_4 por H_2 ($710 \pm 20^\circ\text{C}$, ensaio 23).

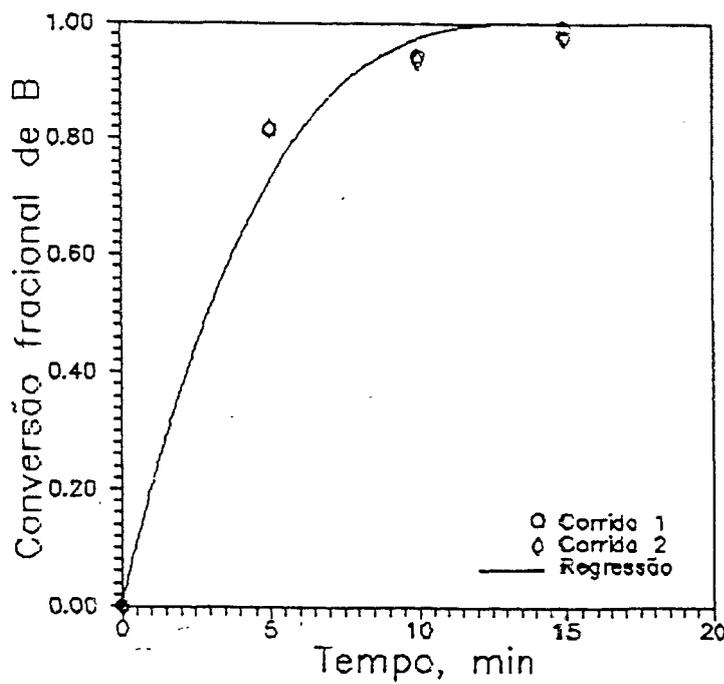


Figura 39. Ensaio de repetibilidade para redução do Co_3O_4 por H_2 ($800 \pm 10^\circ\text{C}$, ensaio 24).

temperatura ao longo dos 6 ensaios válidos realizados. Nota-se uma elevação inicial na temperatura de todos os ensaios, em especial nos de temperatura mais baixa, fato esse justificável pelo caráter exotérmico da reação de redução do Co_3O_4 (com exceção a 790°C). Os dados correspondentes estão na tabela 42 (com as indeterminações referidas aos valores médios obtidos).

SIVAN [50] também verificou o aumento da temperatura nos instantes iniciais para a mesma reação. Os dados comparativos deste e daquele trabalho encontram-se na figura 41, para a temperatura inicial de 600°C . A diferença nos picos, em termos de tempo e de área sobre a curva, pode ser explicada, respectivamente, por ser aquela uma reação mais rápida do que esta (menor superfície específica), e por se tratar aquela de uma reação que empregou em torno de 5 g de Co_3O_4 , contra 50 g desta.

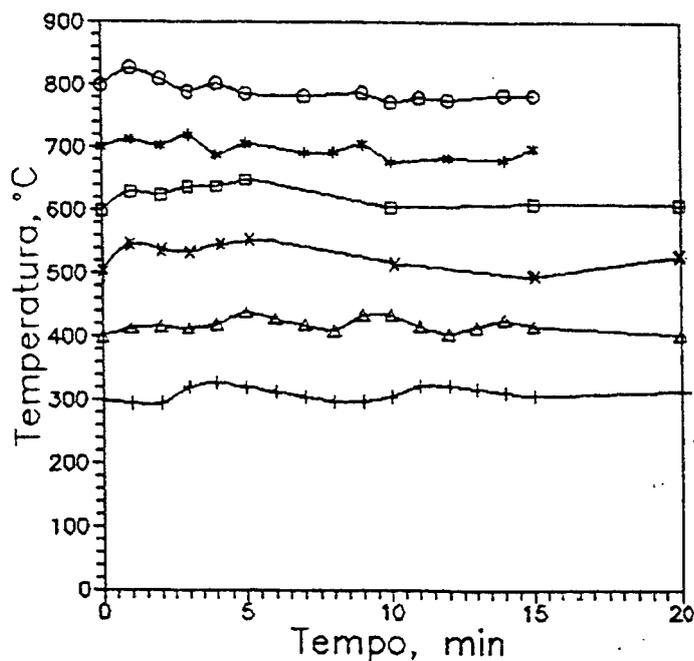


Figura 40. Variação da temperatura no tempo na redução de Co_3O_4 por H_2 .

Ensaio	29	25	26	27	32	33
t , min	T , °C					
0	300	400	500	600	700	800
1	295	413	549	630	713	827
2	295	417	539	625	703	810
3	319	413	532	637	720	789
4	328	420	552	638	688	802
5	321	438	558	648	706	786
6	314	428				
7	306	418			692	782
8	299	410			692	
9	298	433			705	787
10	306	433	518	605	677	772
11	323	416				780
12	323	405			683	776
13	318	415				
14	313	426			680	784
15	307	417	496	610	698	783
20	315	405	528	609		
25	295	404	517	597		
30	313	410	516	601		
35	288		516	589		
40	284		517			
Média,	3,1	4,2	5,3	6,2	6,9	7,9
$\times 10^{-2}$ °C	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$

Tabela 42. Variação da temperatura ao longo da reação de redução de Co_3O_4 por H_2 .

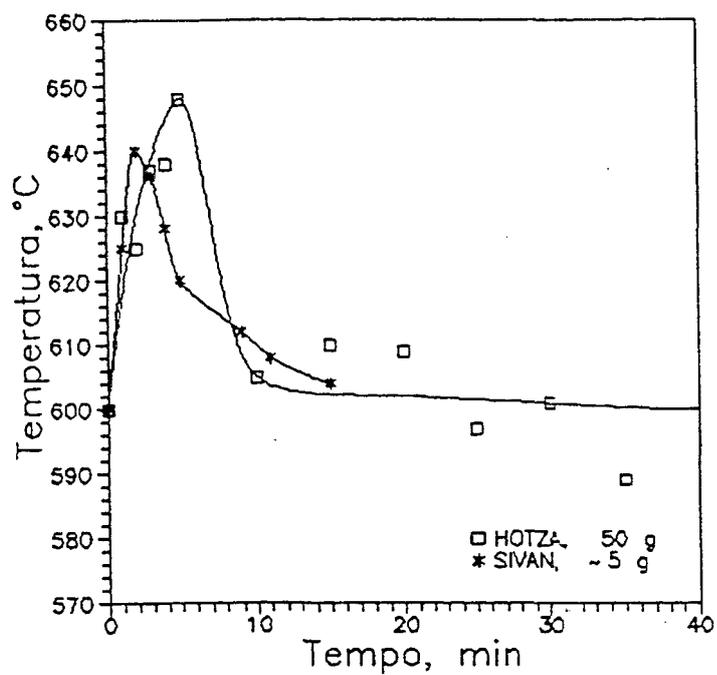


Figura 41. Variação da temperatura no tempo na redução de Co_3O_4 por H_2 (temperatura inicial: 600°C).

6.2.3. Cálculos de Difusão e Transferência de Massa

Para confirmar a hipótese inicial de que a reação química é a etapa controladora na reação de redução do Co_3O_4 , seguiu-se a metodologia empregada por EVANS [48].

Assim, o primeiro teste efetuado foi em relação à difusão nos poros. Para cada temperatura foi calculado o módulo de reação, σ (equação 23). Os dados usados para o cálculo foram:

$$d_p = 0,00228 \pm 0,00001 \text{ cm (diâmetro médio da partícula sólida)}$$

$$S_p = 3,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{gmol} \text{ [75] (superfície específica molar da partícula sólida)}$$

$$\rho_B = 2,52 \cdot 10^{-2} \text{ gmol/cm}^3 \text{ [44] (densidade molar de B)}$$

$$F_p = 3 \text{ [48] (fator de forma para uma partícula sólida esférica)}$$

Precisou-se ainda da estimativa de D_e , a difusividade efetiva do gás nos poros do sólido (equação 24). Para tanto, calcularam-se, para cada temperatura, ϵ_p , a porosidade da partícula sólida, τ_p , a tortuosidade da partícula e D , a difusividade do par de gases $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$. Os valores dessas três propriedades foram estimados a partir de equações de regressão de pontos citados por SIVAN [50], pontos esses obtidos por sua vez da equação de Gilliland [84].

$$\epsilon_p = 9,99999 \cdot 10^{-5} T + 0,4727, \text{ adimensional (T em K)} \quad (85)$$

$$\tau_p = -6,6667 \cdot 10^{-3} T + 9,486667, \text{ adimensional (T em K)} \quad (86)$$

$$D = 5,3 \cdot 10^{-3} T - 1,4069, \text{ cm}^2/\text{s (T em K)} \quad (87)$$

Os resultados obtidos nos cálculos estão expressos na tabela 43. A indeterminação máxima do resultado de σ é de $\pm 0,05 \cdot 10^{-3}$.

T, K	ϵ_p	τ_p	$D, \text{cm}^2/\text{s}$	$D_e, \text{cm}^2/\text{s}$	$\sigma \cdot 10^3$
583	0,53	6	1,68	0,160	0,96
693	0,54	5	2,27	0,252	1,06
803	0,55	4	2,85	0,381	1,10
893	0,56	4	3,33	0,529	1,08
963	0,57	3	3,70	0,686	1,05
1063	0,58	2	4,23	1,020	0,96

Tabela 43. Cálculo do módulo de reação de redução do Co_3O_4 por H_2 .

Como pode ser observado, todos os valores de σ foram inferiores a 0,3. Portanto, pode-se afirmar que, de acordo com o critério adotado (equação 22), a difusão nos poros não será a etapa controladora.

Por outro lado, foi feito um teste para avaliar a influência da transferência de massa externa à partícula no controle da reação de redução do Co_3O_4 . Ainda seguindo a proposta de EVANS [48], foi feito o cálculo do tempo teórico para completar a reação sob condições exclusivas de controle de transferência de massa, t' (equação 25).

Foram usados d_p , ρ_B e ϵ_p para o cálculo de t' , tais como relatados no cálculo da difusão nos poros. Além disso, foi necessária a estimativa do coeficiente de transferência de massa, k_{tm} (equação 25). Nesse cálculo, por sua vez, foram usados os valores de d_p e D obtidos anteriormente e do número de Reynolds para a partícula sólida, Re_p , obtido através de uma adaptação da equação 48:

$$Re_p = \frac{d_p \rho_A u_A}{\mu_A} \quad (88)$$

Na equação 88, d_p é conhecido, μ_A , a viscosidade de A, é calculada (para cada temperatura) pela equação 71; ρ_A , a densidade de A, e u_A , a velocidade de A, precisam ser calculados:

$$\rho_A = C_{Ag} M_A \quad (89)$$

onde

$$M_A = 2 \text{ g/gmol [62] (massa molecular de A)}$$

C_{Ag} , a concentração de A no seio do gás, é calculada pela equação 79.

$$u_A = \frac{4q_A}{\pi d_t^2} \quad (90)$$

onde

$$q_A = 230 \pm 50 \text{ cm}^3/\text{s (vazão de A)}$$

$$d_t = 4,79 \pm 0,01 \text{ cm (diâmetro do tubo)}$$

Daí, obteve-se

$$u_A = 13 \pm 3 \text{ cm/s}$$

Finalmente, os resultados obtidos nos cálculos de t' estão expressos na tabela 44. As indeterminações máximas dos resultados são, respectivamente, $\pm 0,002$ para Re_p , $\pm 0,2 \text{ cm/s}$ para k_{tm} , e $\pm 0,09 \text{ s}$ para t' .

T, K	$\rho_A, g/cm^3$	$\mu_A, g/cm \cdot s$	Re_p	$k_{tm}, cm/s$	t', s
583	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,19
693	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,23
803	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,28
893	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,32
963	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,9	0,35
1063	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,9	0,41

Tabela 44. Cálculo de t' na redução do Co_3O_4 por H_2 .

Como se pode observar, os valores estimados de t' são desprezíveis em relação ao tempo requerido para reação completa (o menor deles, a $790^\circ C$, é de cerca de 14 min ou 840 s). Assim, fica atestado, segundo o critério aqui adotado, que a transferência de massa no sistema em estudo não interfere significativamente na velocidade da reação.

6.2.4. Cálculos de Balanços Materiais e Energéticos

Foram ainda elaborados cálculos de balanços materiais, cuja finalidade foi o de obter os dados usados nas curvas de regressão de X_B-t , e cálculos de balanços energéticos, com o objetivo de determinar Q a cada temperatura de reação, visando encontrar o modo mais econômico de guiar o processo de redução de Co_3O_4 por H_2 .

Primeiramente, foram efetuados cálculos de balanços materiais, aplicando as constantes cinéticas obtidas neste experimento (E_a e k_{s0}), às equações 16, 17 e 80 (equação de Arrhenius). Assim, foi obtida a equação 91:

$$X_B = 1 - (1 - bk_s C_{Ag} S t/3)^3 \quad (91)$$

onde t , em s, varia de um intervalo de 0 a um tempo determinado, e as demais grandezas assumem os valores mencionados anteriormente.

Desse modo, puderam ser avaliadas as conversões de Co_3O_4 ao longo dos primeiros 40 minutos de reação para todas as temperaturas pesquisadas.

t , min	Conversão fracional de Co_3O_4 (X_B)					
	310°C	420°C	530°C	620°C	690°C	790°C
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,5			0,29	0,35	0,39	0,44
5,0	0,25	0,39	0,52	0,61	0,66	0,73
7,5			0,69	0,79	0,84	0,90
10,0	0,46	0,67	0,82	0,90	0,94	0,97
12,5			0,90	0,96	0,98	0,99
15,0	0,62	0,84	0,96	0,99	1,00	
17,5			0,98	1,00		
20,0	0,75	0,94	0,99			
22,5			1,00			
25,0	0,84	0,98				
30,0	0,91	1,00				
35,0	0,95					
40,0	0,98					

Tabela 45. Conversão de Co_3O_4 a Co (regressão a partir das constantes cinéticas obtidas experimentalmente).

Os dados obtidos estão na tabela 45 (com indeterminação de 5% em relação a cada valor) e foram usados nas figuras da seção 6.2.2 em que há curvas de regressão.

Por outro lado, os dados obtidos de X_B podem, a qualquer tempo, ser convertidos a número de moles de produtos ou reagentes. Portanto, equações de balanço material podem ser escritas da seguinte forma:

$$n_{Bc} = X_B n_{Bi} \quad (92)$$

$$n_{Sg} = X_B (s/b) n_{Bi} \quad (93)$$

$$n_{Ac} = X_B (a/b) n_{Bi} \quad (94)$$

$$n_{Rg} = X_B (r/b) n_{Bi} \quad (95)$$

E mais ainda a equação

$$n_{Ae} = \frac{pq_A t}{R_g T_e} \quad (96)$$

onde

n se refere ao número de moles de H_2 (A), Co_3O_4 (B), H_2O (R), e Co (S), índices: i, inicial; c, consumido; g, gerado; e, que entra;

$p = 1 \text{ atm}$

$q_A = (2,3 \pm 0,7) \cdot 10^1 \text{ cm}^3/\text{s}$ (vazão de A)

$R_g = 82,05 \text{ cm}^3 \text{ atm/gmol.K}$ [43]

$T_e = 298 \text{ K}$ (temperatura de entrada)

e t , tempo em s, variável dentro de um intervalo determinado.

As equações 92 a 96, mais as equações de balanço material (28 a 31,

desenvolvidas em 3.4.1), podem ser utilizadas nas equações de balanço energético (34 a 43, desenvolvidas em 3.4.2), se valendo ainda dos dados termodinâmicos obtidos da literatura (tabelas 7 e 8, seção 3.2).

Para um tempo t^* , necessário para conversão completa do Co_3O_4 a Co , a várias temperaturas na faixa de 25 a 1000°C , foram calculados os respectivos Q , em J, calor que é necessário fornecer ao sistema para que a reação ocorra (desconsiderando perdas), e W , em W, a potência mínima necessária do forno. Esta última, avaliada por

$$W = Q/t \quad (97)$$

quando t assume o valor particular de t^* .

Os dados calculados estão tabelados (tabela 46) e plotados (figuras 42 a 44). As indeterminações dos resultados de Q e W são da ordem de 5% em relação a cada valor. No entanto, no caso de Q , foram preservados todos os algarismos significativos para avaliação do seu valor mínimo com maior acuidade, e só então foi calculada a indeterminação.

Como pode ser observado nos gráficos, o tempo para conversão completa decresce exponencialmente, à medida que aumenta a temperatura. Por outro lado, a potência requerida aumenta linearmente com a temperatura. Por sua vez, a quantidade de calor fornecida ao sistema apresenta um ponto de mínimo a 745°C , com o valor de 185,531 kJ (expressos mais precisamente: $745 \pm 35^\circ\text{C}$ e 186 ± 9 kJ). Portanto, define-se, dessa maneira uma faixa ótima de trabalho, se o que se quer é economia de energia (desconsiderando as perdas, que não são lineares com a temperatura).

Ressalve-se ainda que os dados obtidos, rigorosamente, só são válidos dentro do intervalo de temperatura estudado (para o qual foram

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$t^*, \text{ min}$	$Q, \text{ kJ}$	$W, \text{ W}$
25	1727,3	0,000	0
50	973,9	400,803	7
75	599,5	494,216	14
84	512,6	498,826	16
100	395,8	490,114	21
125	276,4	457,100	28
150	202,2	418,535	34
175	153,7	382,222	41
200	120,6	350,388	48
225	97,2	323,264	55
250	80,2	300,412	62
275	67,4	281,228	70
300	57,7	265,124	77
310	54,5	259,426	79
325	50,1	251,583	84
350	44,1	240,173	91
375	39,3	230,541	98
400	35,3	222,398	105
425	32,0	215,510	112
450	29,3	209,684	119
475	27,0	204,766	127
500	25,0	200,627	134
525	23,3	197,161	141
550	21,8	194,281	148
575	20,6	191,913	156
600	19,4	189,993	163
625	18,5	188,476	170
650	17,6	187,313	178
675	16,8	186,467	185
700	16,1	185,906	192
725	15,5	185,603	200
745	15,5	185,531	206
750	14,9	185,535	207
775	14,4	185,680	215
790	14,1	185,862	219
800	14,0	186,021	222
825	13,5	186,541	230
850	13,2	187,228	237
875	12,8	188,069	245
900	12,5	189,053	252
925	12,2	190,170	260
950	11,9	191,413	267
975	11,7	192,775	275
1000	11,5	194,247	282

Tabela 46. Resultados do balanço energético na redução do Co_3O_4 por H_2 .

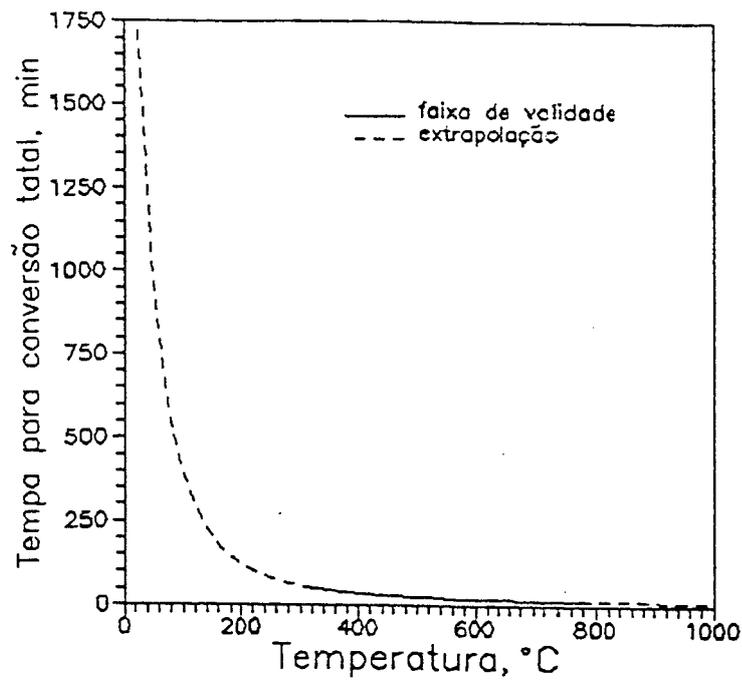


Figura 42. Tempo para conversão completa de Co_3O_4 a Co (25-1000°C).

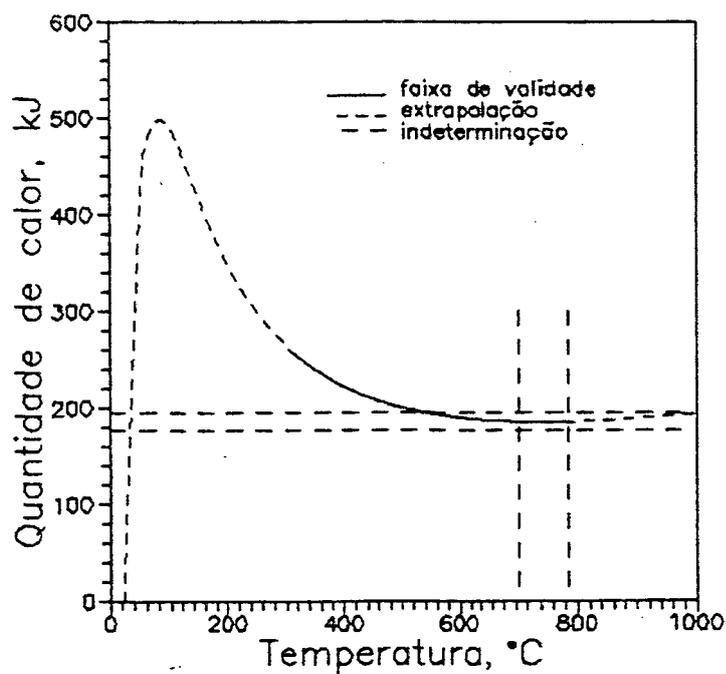


Figura 43. Quantidade de calor fornecida ao sistema de reação para conversão completa de Co_3O_4 a Co (25-1000°C).

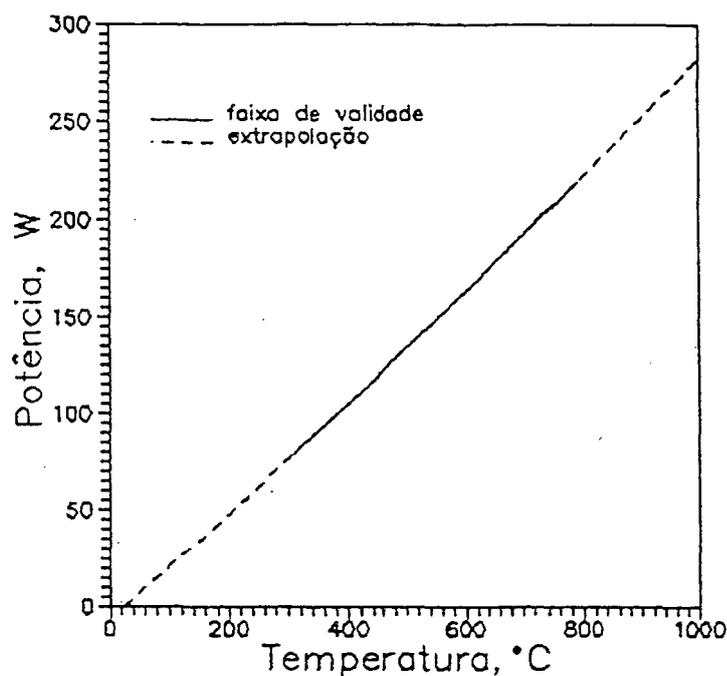


Figura 44. Potência requerida mínima do forno para conversão completa de Co_3O_4 a Co (25-1000°C).

determinadas as constantes cinéticas), ou seja, de 310 a 790°C. Valores fora dessa faixa estão indicados nas figuras 42 a 44 por linhas tracejadas.

6.2.5. Caracterização do Pó de Cobalto

Com a finalidade de avaliar a validade das hipóteses levantadas neste trabalho, foram realizadas várias análises com o produto da redução, o pó de cobalto, bem como foi observado o seu comportamento em diferentes situações.

Assim, foi realizada uma análise de superfície específica, pelo método BET (Brunnauer-Emmett-Teller), no IPEN/CBTN/CNEN-São Paulo-SP. A área da superfície específica medida do pó de Co (ensaio-20; temperatura

de redução: 500 ± 10 °C, $X_B = 0,90 \pm 0,01$) foi $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ [74] (sem informação sobre incerteza de medição). Esse valor é da mesma ordem de grandeza da medida para Co_3O_4 ($1,4 \text{ m}^2/\text{g}$), o que concorda razoavelmente com a hipótese inicial de partículas de tamanho constante, para a aplicação do modelo cinético de núcleo não-reagido.

Além disso, foi feita uma análise química com uma amostra de pó de cobalto, obtida da redução parcial do Co_3O_4 ($X_B = 0,96 \pm 0,01$), a 600°C (ensaio 8). A análise química fornecida pelo IPT-São Paulo acusou o valor médio de 3 amostras de 0,54 % em massa de oxigênio [73], com a ressalva de que tal análise foi feita fora da faixa de incerteza de medida do equipamento (3% até 2000 ppm). Esse valor em percentagem mássica de oxigênio corresponde a um X_B igual a 0,98 (ou, mais precisamente, $0,98 \pm 0,03$, admitindo-se como válida a citada incerteza de medida do equipamento). Sendo assim, admite-se que os cálculos de conversão efetuados concordam em grau satisfatório com a análise de teor de oxigênio efetuada.

Além disso, notou-se que as amostras de pó de cobalto reduzido a baixas temperaturas (310 e 420°C , principalmente a 310°C) são pirofóricas à temperatura ambiente. Isso está de acordo com a literatura; segundo KLAR [19], pós reduzidos a partir dos óxidos em temperaturas inferiores a 30% da temperatura de fusão (inferiores a 447°C , no caso do cobalto) serão pirofóricos. Por outro lado, os pós de cobalto reduzidos a altas temperaturas (690 e 790°C) se apresentaram sob a forma de aglomerados pré-sinterizados. Tal fenômeno se manifestou também ao longo dos ensaios preliminares ao ponto de, num determinado momento, os poros da superfície do filtro dentro do tubo reator serem quase que totalmente obstruídos.

Foram feitas, ainda, micrografias, em microscópio ótico, de amostras de pó de cobalto, reduzido a partir do Co_3O_4 , em várias temperaturas. Para caracterizar a influência da temperatura de redução

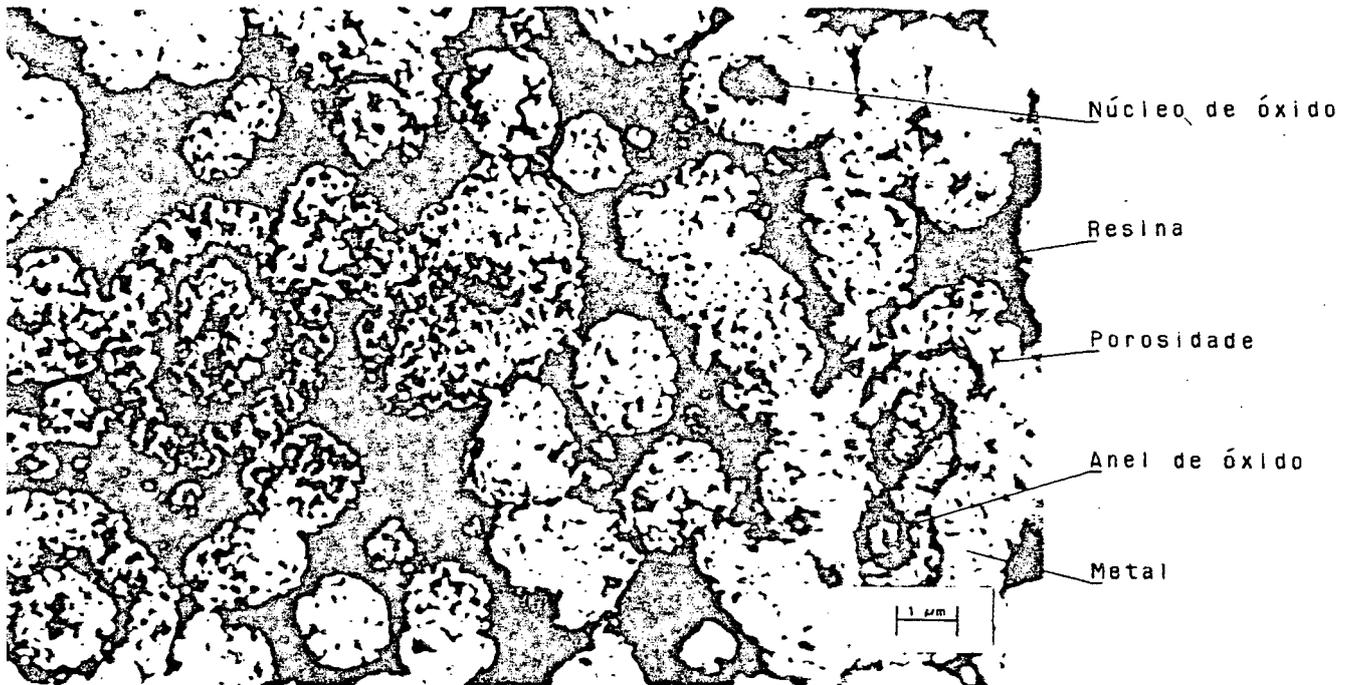


Figura 45. Micrografia de pó de cobalto obtido por redução do Co_3O_4 por H_2 ($420 \pm 20^\circ\text{C}$, ensaio 25).

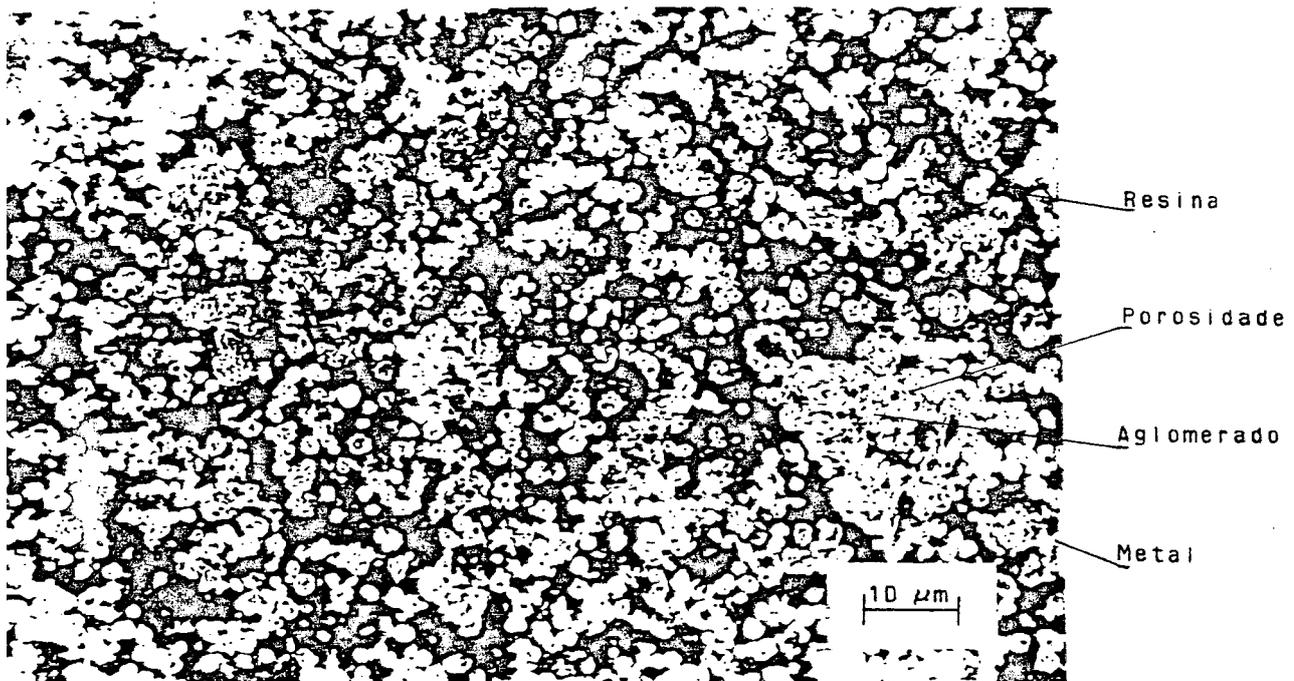


Figura 46. Micrografia de pó de cobalto obtido por redução do Co_3O_4 a por H_2 ($800 \pm 10^\circ\text{C}$, ensaio 12).

sobre as propriedades do pó foram selecionadas duas micrografias: uma de pó obtido a baixa temperatura ($420 \pm 20^\circ\text{C}$, ensaio 25, figura 45) e outra de um pó obtido a alta temperatura ($800 \pm 10^\circ\text{C}$, ensaio 12, figura 46).

Nota-se, na figura 45, que os pós de cobalto apresentam poros finos. Por conseqüência, esses pós devem ter áreas de superfícies específicas grandes e alta resistência a verde. Segundo KLAR [19], essas são características típicas de pós reduzidos a baixas temperaturas (menores que 30% da temperatura de fusão, 447°C , no caso do cobalto). Além disso, como a redução foi, nesse caso, parcial ($X_B = 0,92 \pm 0,01$), nota-se, também, a existência de óxido dentro das partículas, tanto no núcleo destas, como sob a forma de um anel concêntrico interno. O núcleo não-reagido encontrado está de acordo com o modelo cinético proposto [47]. Os anéis de óxido dentro das partículas, por sua vez, merecem um estudo mais metuculoso. Uma primeira hipótese, no entanto, pode ser levantada.

Segundo observações já citadas de LILIUS [59,60] e GALLEGOS [61], pós com altos valores de superfície específica produzem um metal muito reativo na superfície das partículas, que sinteriza, impedindo a introdução de hidrogênio ou até a saída da água. Pois bem, pode-se admitir que, num determinado estágio desse processo, o hidrogênio possa entrar e sair livremente das partículas, mas a água produzida (cuja molécula é consideravelmente maior que a do hidrogênio) fique retida no interior das partículas. Isso deve prosseguir até que se forme uma casca de metal sinterizado, impedindo, então, a entrada de mais hidrogênio. Por fim, dentro das partículas, devido à grande quantidade de água acumulada, o equilíbrio se refaz, ou seja, há o retrocesso da reação de redução: forma-se hidrogênio mais óxido, numa região intermediária da partícula.

Nota-se, finalmente, na figura 46, que os pós de cobalto estão aglomerados. Ainda conforme KLAR [19], altas temperaturas de redução (maiores que 894°C , no caso do cobalto) produzem pós com poros grandes

dentro das partículas (pequenas áreas de superfície específica) e podem causar sinterização e aglomeração excessivas. Como o ensaio em questão, realizado a $800 \pm 10^\circ\text{C}$, não ultrapassou esse limite crítico, essas características não foram tão extremas. No entanto, pode-se inferir que esses pós tenham melhores propriedades tecnológicas no seu emprego em metalurgia do pó, comparados aos obtidos a partir de redução a temperaturas mais baixas. Isso pode ser justificado pela maior estabilidade química (menor tendência à oxidação), pela porosidade (que deve proporcionar uma alta compressibilidade) e pela faixa granulométrica do pó obtido, 2 a 3 μm em média (que deve assegurar, por exemplo, uma mistura íntima com partículas de WC para a produção de metal duro).

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

a) Os valores calculados de velocidade (ou vazão) de fluidização mínima foram consistentes com os observados na prática, para diferentes massas à temperatura ambiente. Já os valores calculados de velocidade (ou vazão) terminal foram inferiores aos valores observados. Ambos os parâmetros observados se mostraram substancialmente independentes da massa.

b) O cálculo de ampliação de escala do reator de leito fluidizado foi efetuado, mantendo-se constante a relação altura do leito estático/diâmetro do tubo. Numa planta maior, sugere-se que se mantenha a mesma vazão de hidrogênio utilizada, para que não haja prejuízo na cinética de redução.

c) O sistema de fluidização, após algumas alterações em relação ao projeto original, mostrou-se satisfatório no acompanhamento da cinética de redução do Co_3O_4 por hidrogênio. No entanto, valores menores de indeterminação dos resultados seriam obtidos com um controlador de temperatura mais adequado (tipo PID), e com um sistema de medição mais eficiente.

d) As constantes cinéticas obtidas ($k_{s0} = 0,0039 \pm 0,0002$ cm/s, e $E_a = 5,0 \pm 0,3$ kcal/gmol, na faixa de 310 a 790°C) são comparáveis aos valores encontrados na literatura, referentes à redução de pós de Co_3O_4 por H_2 , com área de superfície específica de mesma grandeza, na mesma faixa de temperatura.

e) Calculou-se uma faixa ótima de temperatura, em termos de economia de energia, para a redução do Co_3O_4 por H_2 , como sendo de $745 \pm 35^\circ\text{C}$. O

tempo para conversão total do Co_3O_4 correspondente é de 15 ± 1 minuto.

f) Inferiu-se, a partir dos resultados obtidos, que as hipóteses relacionadas ao modelo cinético adotado para a reação de redução de Co_3O_4 (controle químico, partículas esféricas, tamanho de partícula constante no tempo, núcleo não-reagido) estavam satisfatoriamente de acordo com o previsto pelo modelo.

g) Inferiu-se, também, uma relação inversamente proporcional entre a área de superfície específica das partículas de óxido a reduzir e a velocidade da reação de redução. Tal comportamento se explica, provavelmente, pela sinterização do metal na periferia das partículas de óxido, o que impede a difusão do gás redutor para dentro das partículas ou do produto gasoso da reação para fora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGARWAL, J.C. & REDDY, B.J. The role of cobalt in industrial society. *Proceedings of the International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses*. Brussels, 1:17-20, nov. 1981.
- [2] MEDDINGS, B. Production of cobalt and cobalt alloy powders In: KLAR, E. (Coord.). *Metals handbook*. 9.ed. v.7. Powder Metallurgy. Metals Park, ASM, 1984. p. 144-6.
- [3] DOYEN, P. & HAGON, H. Preparation et utilisation des poudres de cobalt pures et alliés. *Revue Universelle de Mines*. Bruxelles, 115(4):205-9, dec. 1972.
- [4] DE BIE, E. & DOYEN, P. Production et utilisation des poudres de cobalt. *Cobalt*. (10):22-32, 1961.
- [5] LENOIR, P.; VAN PETEGHEM, A.; FENEAU, C. Extractive metallurgy of cobalt. *Proceedings of the International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses*. Brussels, 1:51-62, nov. 1981.
- [6] COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960. Chap. 2 - Occurrence, mining, and milling, p. 8-29.
- [7] DE CUYPER, J. Concentration of cobalt ores. *Proceedings of the International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses*. Brussels, 1:27-36, nov. 1981.

- [8] YOUNG, R.S. *Cobalt, its chemistry, metallurgy, and uses.* New York, Reinhold, 1960. p. 16-7.
- [9] SCHEIDWEILER, P. Cobalt resources: reserves and availability. *Proceedings of the International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses.* Brussels, 1:11-6, nov. 1981.
- [10] PEARSON, D. Recovery of cobalt from metallurgical wastes. *Proceedings of the International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses.* Brussels, 1:139-48, nov. 1981.
- [11] DE LINDE, J. Cobalt: a critical material? *Proceedings of the International Conference on Cobalt: Metallurgy and Uses.* Brussels, 1:21-4, nov. 1981.
- [12] CAMPOS FILHO, M.P. *Introdução à metalurgia extrativa e siderurgia.* Rio de Janeiro, LTC; Campinas, Unicamp, 1981.
- [13] ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. v.14. Brasília, DNPM, 1985.
- [14] ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. v.17. Brasília, DNPM, 1988.
- [15] COMPANHIA NÍQUEL TOCANTINS. Comunicação pessoal. São Paulo, mai. 1990.
- [16] HURLICH, A. Planet Earth's metal resources. *Met. Prog.* 117(5):H6, oct. 1977.
- [17] BATALHA, G.F. *Produção e propriedades mecânicas de carbonetos*

- sinterizados (metais duros WC-Co)*. Dissertação de mestrado. Florianópolis, UFSC, 1987.
- [18] MACKIW, V.N. ; BENZ, T.W. Application of pressure hydrometallurgy to the production of metallic cobalt. In: QUENEAU, P. (Ed.). *Extractive metallurgy of copper, nickel and cobalt*. New York, Interscience, 1961. p. 503-34.
- [19] KLAR, E. Chemical methods of powder production. In: KLAR, E. (Coord.). *Metals handbook*. 9.ed. v.7. Powder metallurgy. Metals Park, ASM, 1984. p. 52-5.
- [20] LENEL, F.V. *Powder metallurgy principles and applications*. Princeton, New Jersey; MPIF, 1980.
- [21] POSTER, A.R. (Ed.). *Handbook of metal powders*. Reinhold, New York, 1966. p. 109.
- [22] GRAY, D.E. (Ed.). *American institute of physics handbook*. New York, McGraw-Hill,
- sinterizados (metais duros WC-Co)*. Dissertação de mestrado. Florianópolis, UFSC, 1987.
- [18] MACKIW, V.N. ; BENZ, T.W. Application of pressure hydrometallurgy to the production of metallic cobalt. In: QUENEAU, P. (Ed.). *Extractive metallurgy of copper, nickel and cobalt*. New York, Interscience, 1961. p. 503-34.
- [19] KLAR, E. Chemical methods of powder production. In: KLAR, E. (Coord.). *Metals handbook*. 9.ed. v.7. Powder metallurgy.

- [26] COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
Chap. 5 - Physical and mechanical properties of cobalt, p. 70-120.
- [27] KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Wiley-Interscience, 1979.
- [28] TIKKANEN, M.H. et al. *Powder Metall.* 18:259, 1975.
- [29] FISCHMEISTER, H. & EXNER, H. *Plansee Pulvermetall.* 13-17, 1965.
- [30] MELLOR, J.W. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. v.14. London, Longmans; Green and Co., 1935. p. 419-859. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [31] GMELINS *Handbuch der Anorganischen Chemie*, System No. 58, Kobalt. Part A - The element and its compounds. 8.ed. Berlin, Verlag Chemie G.m.b.H., 1932. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [32] SIDGWICK, N.V. *The chemical elements and their compounds*. v.2. London, Oxford Press, 1950. p. 1375-425. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [33] DAHN, J.C. Explosivity and pyrophoricity of metal powders. In: KLAR, E. (Coord.). *Metals handbook*. 9.ed. v.7. Powder metallurgy. Metals Park, ASM, 1984. p. 194-200.

- [34] HURD, D.T. *Chemistry of the hydrides*. New York, John Wiley & Sons, 1952. p. 189-90.
- [35] YOUNG, R.S. *Cobalt*. ACS monograph no. 108. New York, Reinhold, 1948. p. 56-65. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [36] BELILES, R.P. Toxicity of metal powders. In: KLAR, E. (Coord.). *Metals handbook*. 9.ed. v.7. Powder metal- lurgy. Metals Park, ASM, 1984. p. 201-8.
- [37] WEISSBECKER, L. *Kobalt als Spurenelement und Pharmakon*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagges, 1950. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [38] MASCHERPA, P. Hematopoietic effect of cobalt. *Arch. Ital. Biol.* 82:112-20, 1930. In: COBALT MONOGRAPH. Centre d'Informaton du Cobalt, 1960.
- [39] LANGLEY, W.D. Reaction in the skin due to cobaltous chloride. *Guthrie Clin. Bull.* 18:112, 1949. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [40] ROSTENBERG, A., Jr. & PERKINS, A.J. Nickel and cobalt dermatitis. *J. Allergy*. 22:466-74, sep. 1951. In: COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
- [41] RICHARDSON, F.D.; JEFFES, J.E.H.; WHITERS, G. The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making. II - Compounds

between the oxides. *J. Iron Steel Inst.* 166:213-45, 1950.

- [42] KUBASCHEWSKI, O. & EVANS, E.L. *Metallurgical thermochemistry*. 2.ed.
London, Pergamon Press, 1956.
- [43] COBALT MONOGRAPH. Brussels, Centre d'Information du Cobalt, 1960.
Chap. 5 - The chemistry of cobalt, p. 121-69.
- [44] PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. *Manual de engenharia química*. 5.ed.
Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1986. chap. 3.
- [45] WEAST, R.C. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. 64.ed.
Cleveland, Chemical Rubber, 1984. p. D42-69.
- [46] COUGHLIN, J.P. *Contributions to the data on theoretical metallurgy*.
XII. Heats and free energies of formations of inorganic oxides.
Bulletin 542. Washington, U.S. Government Printing Office, 1954.
- [47] LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. v.2. Cálculo de
reatores. São Paulo, Edgard Blücher, 1983.
- [48] EVANS, J.W.; SONG, S.; LEON-SUCRE, C.E. The kinetics of nickel oxide
reduction by hydrogen; measurements in a fluidized bed and in a
gravimetric apparatus. *Metallurgical Transactions*. 7B:55-65, mar.
1976.
- [49] KHAJI, K.M.; DEB ROY, T.; IYENGAR, G.N.K.; ABRAHAM, K.P. Kinetics of
reduction of cobalt oxide by hydrogen in a fluidized bed.
Transactions of the Indian Institute of Metals. 27(1):40-5, feb.

1974.

- [50] SIVAN, V. & IYENGAR, G.N.K. Reduction kinetics of cobaltic oxide (Co_3O_4) in hydrogen. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 29(2):83-91, apr. 1976.
- [51] YAGI, S. & KUNII, D. 19:500, Japan, 1955.
- [52] SOHN, H.Y. & SZEKELY, J. *Chem. Eng. Sci.* 27:763-78, 1972.
- [53] KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. *Fluidization engineering*. Malabar, Florida; Krieger, 1984.
- [54] HIRSCHFELDER, J.O.; CURTIS, C.F.; BIRD, R.B. *Molecular theory of gases and liquids*. New York, Wiley, 1954.
- [55] SATTERFIELD, C.N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. Cambridge, Mass., MIT Press, 1970.
- [56] OPREA, F.I. Kinetics of reduction of nickel and cobalt oxides with hydrogen at low temperatures. *Rev. Roumaine met.* 5:321-34, 1960.
- [57] KOHL, H.K. & MARINCEK, B. Über die Kinetik der Reduktion von Kobalt(II)-oxid mit Wasserstoff. *Helvetica Chimica Acta*. 49(4):1229-37, 1966.
- [58] BRACCONI, P. & DUFOUR, L-C. Contribution à l'étude de la réduction du monoxyde de cobalt par l'hydrogène aux faibles températures. *C.R. Acad. Sc. Paris*. 270:1152-5, 1970.

- [59] LILIUS, K.R. On the effect of the structure of the metal and oxide phase on the kinetics and mechanism of the hydrogen reduction of cobalt oxide. *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemistry including Metallurgy Series.* 118:1-18, 1974.
- [60] LILIUS, K.R. The kinetics of hydrogen reduction of cobalt oxide. *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemistry including Metallurgy Series.* 119:1-21, 1974.
- [61] GALLEGOS, N.G. & PORTO LOPEZ, J.M. Kinetic study of cobalt oxides reduction by hydrogen. *Materials Chemistry and Physics.* 19:431-46, 1988.
- [62] HIMMELBLAU, D. *Engenharia química: princípios e cálculos.* 4.ed. Rio de Janeiro, Prentice-Hall, 1984. Apêndices E e F.
- [63] GOMIDE, R. *Operações unitárias.* v.1. Operações com sistemas sólidos granulares. São Paulo, R. Gomide, 1983.
- [64] YATES, J.G. *Fundamentals of fluidized-bed chemical processes.* London, Butterworths, 1983.
- [65] DAVIDSON, J.F.; CLIFT, R.; HARRISON, D. *Fluidization.* 2.ed. London, Academic Press, 1985.
- [66] ERGUN, S. *Chem. Eng. Progr.* 48:89, 1952.
- [67] WEN, C.Y. & YU, Y.H. *A. I. Ch. E. Journal.* 12:610, 1966.

- [68] LEVA, M. *Fluidization*. New York, McGraw-Hill, 1959.
- [69] FRANZ, J.F. *Chem. Eng.* 69:161, sep. 1962.
- [70] SHIRAI, T. *Fluidized beds*. Kanazawa, Kagaku-gijutsu-sha, 1958.
- [71] MATSEN, J.M. Fluidized beds. In: BISIO, A. & KABEL, R. *Scaleup of chemical processes*. New York, Wiley, 1985.
- [72] KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. *Fluidization engineering*. Malabar, Florida; Krieger, 1984. Chap. 15 - The design of noncatalytic gas-solid reactors, p. 480-516.
- [73] INDÚSTRIA QUÍMICA FORTALEZA. Comunicação pessoal. São Paulo, jun. 1990.
- [74] IPT. *Certificado n. 785.672*. Determinação do teor de oxigênio. São Paulo, mar. 1991.
- [75] COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.F. *Tecnologia química*. v.2. Operações unitárias. Lisboa, Calouste Gulbenkian, 1985.
- [76] CDTN/CNEN. *Certificado de análises n. CT1-008/91*. Medida da superfície específica. Belo Horizonte, maio 1991.
- [77] WHITE MARTINS. *Gases especiais*. Catálogo. Rio de Janeiro, White Martins, 1990. 104 p.
- [78] RIEDEL-DE HAËN. *Laboratory chemicals*. Hannover, Riedel-de Haën,

1986. p. 944.

- [79] SCHNEIDER, C.A. *Técnicas de pesquisa experimental*. Florianópolis, UFSC, 1987.
- [80] BORCHARDT, I.G. & GOMES, A.F. *Termometria termoelétrica - termopares*. Porto Alegre, Sagra, 1979. p. 27-30.
- [81] HIRAKI, I. Personal communication. In: KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. *Fluidization engineering*. Malabar, Florida; Krieger, 1984.
- [82] COUDERC, J.-P. Incipient fluidization and particulate systems. In: DAVIDSON, J.F.; CLIFT, R.; HARRISON, D. *Fluidization*. 2.ed. London, Academic Press, 1985.
- [83] KVASHA, V.B. Multiple-spouted gas-fluidized beds and cyclic fluidization: operation and stability. In: DAVIDSON, J.F.; CLIFT, R.; HARRISON, D. *Fluidization*. 2.ed. London, Academic Press, 1985.
- [84] LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. v.1. Cálculo de reatores. São Paulo, Edgard Blücher, 1983.
- [85] WHEELER, A. *Catalysis*. v.3. New York, Reinhold, 1955. p. 105.