ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DA FASE SÓLIDA PARA A SÍNTESE DE Mo_2C A PARTIR DO HMA

Antônia Vanessa Vasconcelos Martins Frota[1], Carlson Pereira de Souza[1], Camila Pacelly Brandão de Araújo[2]

[1]Departamento de Engenharia Química- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil
[2]Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil (pacelly.araujo@ufrn.br)

Mo_2C foi obtido a partir de reação gás sólido do heptamolibdato de amônio (HMA) em reator de leito fixo. A evolução da conversão da reação foi acompanhada através de DRX nas temperaturas de 660 e 700°C. Teores de carbono (TOC) foram medidos e utilizados para avaliação de parâmetros cinéticos pelo uso dos modelos de Avrami e de Levenspiel. Observou-se forte dependência da velocidade da reação com a temperatura, tendo sido alcançada a completa conversão a 700°C em 45min., 50% do tempo do mesmo processo a 660°C.

Palavras-chave: carbeto de molibdênio; reação gás-sólido; TOC; DRX; Avrami.

INTRODUÇÃO

Carbetos de metais refratários podem ser considerados compósitos versáteis e de grande importância industrial, tendo aplicações variadas: na indústria metalúrgica, de fabricação automobilística, de ferramentas, de exploração e de refino de petróleo, entre outras. A sua aplicação mais usual e importante desses materiais se relaciona à produção de aços conferindo propriedades diferenciadas como maiores resistências a altas temperatura, à abrasão e dureza nas ligas metálicas em que participam (Pierson, 1996; Buchel e Moretto, 2000).

O segundo uso, mais recente e igualmente promissor, tem se voltado para catálise heterogênea, atuando, principalmente, em reações industriais importantes como hidrogenação, hidrodessulfurização e hidrodesaromatização de compostos (Da Costa *et al.*, 2005; Xiao *et al.*, 2000, Furimsky, 2003), produção de gás de síntese (Gomes,2006), reforma do metano (Ma *et al.*, 2014; Cao *et al.* 2016), bem como em eletrocatálise para células a hidrogênio (Chen *et al.* 2013; Izhar e Nagai, 2008), entre outras.

Um dos pontos mais determinantes nas propriedades dos carbetos decorre do processamento empregado na sua obtenção (Pierson, 1996; Buchel e Moretto, 2000). Várias são as tecnologias utilizadas e estudadas pela literatura para esse processo: moagem de alta energia, plasma, deposição de vapor etc. e uma variedade de materiais com características distintas com relação à distribuição de tamanhos de partícula, distribuição de fases e área superficial pode ser encontrada (Liu, 2012). A síntese de carbetos por reação gás-sólido permite superar muitas das dificuldades de outros processos, produzindo materiais geralmente a temperaturas inferiores e tempos de retenção menores, bem como obtendo pós com bom controle sobre o tamanho das partículas (nanométrico), forma e estrutura cristalina (Liu, 2012; Fang *et al.*, 2009).

Apesar da vasta pesquisa voltada para obtenção desses materiais sob várias condições de fonte de carbono (Li *et al.*, 1998; Lofberg *et al.*, 2000; Mo *et al.*, 2016)), fontes de molibdênio (Gomes, 2006; Khabbaz, *et al.*, 2013; Vo e Adesina, 2011), e condições de tempo e temperatura, pouco estudo tem sido realizado para avaliação da cinética desse tipo de processamento. Esse tipo de estudo é de particular importância quando do *scale-up* de um processo de bancada para uma planta piloto e são fundamentais para avaliação da viabilidade econômica de um processo em escala industrial.

Estudos cinéticos referentes a outros carbetos tratam, por exemplo, da obtenção de TiC a partir de redução calciotérmica em atmosfera de argônio (Bavbande *et al.*, 2004), obtenção de NbC a partir de Nb_2O_5 em dois tipos de sistemas reacionais: cilindro rotativo e leito fixo micrométrico (Fontes *et al.*, 2012; Fontes *et al.*,

2011, Teixeira *et al*., 1996) e o estudo não isotérmico da obtenção de WC a partir de W metálico e metano mediante (Efeito Joule) (Kharatyan *et al.*, 2008). Lofberg *et al.* (2000) em seu estudo sobre a síntese do WC a partir do WO_3 em atmosferas de CH_4 e H_2 mostraram que a elevadas temperaturas (acima de 650°C) a difusão dos gases é rápida levando a um produto de redução uniforme, ou seja, somente após completa redução é possível a carbonetação do tungstênio metálico.

Para o carbeto de molibdênio, objeto de estudo desse trabalho, a cinética do processo por reação gás-sólido somente foi avaliada a partir do sulfeto de molibdênio e molibdênio metálico em atmosfera de CO (Suryaprakash Rao e Mankhand, 1996). Nesse estudo foi observado que a reação da molibdenita possui elevada energia de ativação, mesmo a altas temperaturas (>1200K), e que a carburização do molibdênio metálico, por outro lado, procede rapidamente até aproximadamente 30% de conversão e, em seguida, mais lentamente. A última observação pode estar relacionada com a resistência à transferência de massa e reação química, causada pela formação de produto sobre o núcleo metálico, tornando o processo mais lento, segundo um modelo de *Shrinking Core* (Murhammer *et al.*, 1986)

É objetivo do presente trabalho a avaliação da adequação de um modelo cinético para obtenção de carbeto de molibdênio obtido reator de leito fixo em atmosfera de CH_4/H_2 a partir do HMA. A atmosfera gasosa foi escolhida para facilitar a modelagem das reações envolvidas. Além disso, a fase gasosa consiste no componente majoritário do gás natural, que é a fonte de carbono disponível a mais baixo custo comercialmente na fase gasosa. A opção do reagente fonte de metal foi feita devido à sua maior reatividade em relação a outras fontes de molibdênio (molibdenita etc.).

MATERIAL E MÉTODOS

1- Estudo experimental:

Heptamolibdato de amônio (HMA) (VETEC, Brasil, 98%) foi utilizado, conforme recebido, como fonte de molibdênio. Esse material foi caracterizado por difração de raios-X (DR-X) (Bruker – D8 Advance, Cu-Kα, 40 kV, 40 mA), termogravimetria (TG/DTA) (NETZSCH TG 209F3, atmosfera de ar estagnado, taxa de aquecimento de 5°C.min-1 25-700°C) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (QUANTA-200 FEG). Para o estudo cinético proposto, aproximadamente 2g do precursor foram adicionadas a uma navícula de alumina a qual foi carregada no reator de leito fixo de alumina (d_{ext}=35mm, L=80cm) acoplado a forno resistivo (EDG Túnel FTTH-40, Brasil), conforme ilustrado na Figura 1, onde a reação gás-sólido foi processada.

O reator foi purgado com Argônio (Linde, Brasil) e, em seguida, o fluxo de CH_4 (5%) e H_2 (Linde, Brasil) foi iniciado à vazão de 15 $L.h^{-1}$ controlada por rotâmetros e controladores mássicos. As amostras foram submetidas a aquecimento com taxa 5°C.min^{-1}, até as temperaturas referentes a cada etapa do estudo cinético. A Tabela 1 apresenta as condições de temperatura e tempo de isoterma aplicadas. Foram investigadas duas temperaturas de reação (660 e 700°C). O sistema foi resfriado naturalmente para que as amostras pudessem ser retiradas e acondicionadas em porta amostras fechados. Todos os materiais foram caracterizados por DR-X (SHIMADZU XRD- 6000, Cu-Kα).

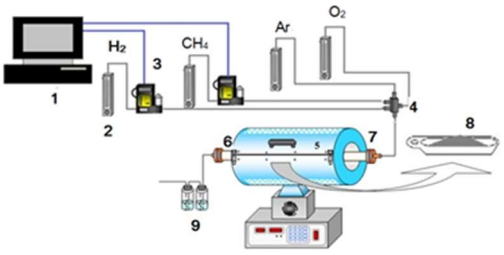


Figura 1. Aparato experimental para obtenção do Mo_2C por reação gás sólido.

Tabela 1. Condições de temperatura e tempo de isotermas utilizadas no estudo cinético.

Reação	T(°C)	t(min)
RA-1	150	0
RA-2	300	0
RA-3	450	0
RA-4	600	0
RB-1	660	0
RB-2	660	30
RB-3	660	60
RB-4	660	90
RB-5	660	120
RB-6	660	180
RC-1	700	0
RC-2	700	30
RC-4	700	45
RC-3	700	60

2 – Modelagem cinética:

As reações com interação gás-sólido podem ser tradicionalmente descritas segundo o modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami (1940) ou de

Núcleo Não-Reagido de Murhammer *et al*. (1986) e Park e Levenspiel (1975). O modelo de nucleação e crescimento baseia-se na ativação de sítios de reação seguido pelo crescimento de núcleos de produto, após um período de indução. no qual este deve atingir um tamanho crítico que balanceie as energias de formação de nova interface entre as fases, e energia livre interna da nova fase (Avrami, 1940). Este modelo, apesar de ter sido elaborado para cinética de cristalização de sólidos cristalinos, pode ser aplicado, de maneira geral, para reações químicas envolvendo fluido-partículas. A Equação 1 apresenta a relação tempo-conversão para esse caso.

$$\ln\left(\frac{1}{1-x_B}\right) = Mt^N \quad (1)$$

Onde X_B caracteriza a conversão da fase sólida, M representa a taxa de crescimento dos núcleos (h^{-1}), t é o tempo e N representa a geometria dos núcleos. N=1 formato de agulhas (unidimensional), N=2, formato de discos (bidimensional) e N=3, formato esférico (tridimensional).

Para que os dados de conversão produzam um gráfico linear, o modelo de Avrami necessita de linearização. Assim, gráficos de ln(-ln(1-X_B)) *versus* ln(t) devem produzir ajuste linear com coeficiente de correlação satisfatórios (R^2>0,9). Dessa maneira, se pode estimar os parâmetros de M (coeficiente linear) e N (coeficiente angular), respectivamente.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-x_B}\right)\right) = \ln(M) + N\ln(t) \quad (2)$$

O modelo do Núcleo Não Reagido considera, por sua vez, a existência de uma interface entre a porção não reagida do sólido e a camada de cinzas (produtos sólidos) que o envolve. Para que haja a continuidade da reação, a fase fluida deve se difundir através do filme gasoso que circunda a partícula, penetrar através da camada externa de produto formado (cinza), reagir no interior do sólido com a porção não reagida (núcleo) e difundir-se novamente para fora da partícula. Nessa abordagem, o cálculo cinético se utiliza do conceito de associação de resistências cujas magnitudes podem ser determinadas isoladamente ou em associação, sendo assim obtida a cinética da reação (Levenspiel, 1999). A etapa determinante da velocidade do processo será a mais lenta dentre: difusão na camada gasosa, difusão pela camada de produto ou reação química na superfície da partícula.

A Equação 2 representa o modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante considerando a reação química na superfície como etapa controladora, sendo τ o tempo para completa conversão do sólido, t um instante de tempo qualquer e X_B a correspondente conversão do sólido.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{1/2} \quad (3)$$

A Equação 3 apresenta a relação da conversão em função da relação t/τ considerando a etapa controladora sendo a difusão pela camada de produto formado (cinzas).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \quad (4)$$

A Equação 4 refere-se ao processo que é controlado pela difusão através do filme gasoso.

$$\frac{t}{\tau} = x_B \quad (5)$$

Todos os modelos foram testados e a conversão em cada caso foi obtida através da Equação 5.

$$x_B = \frac{TOC_i}{TOC_{teorico}} \quad (6)$$

Onde TOC_i representa o teor de carbono presente na amostra no instante i (%) e $TOC_{teórico}$ representa o teor de carbono presente no Mo_2C (%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO HMA

O molibdato de amônio (HMA) foi avaliado por meio de DRX, TG/DTA e MEV para completa descrição do material de partida usado. A Figura 2 apresenta o padrão de difração obtido pela análise de DRX e analisado com uso de software de identificação *X'Pert Highscore* e da base de dados ICSD *(International Crystal Structure Database)*. Duas fases cristalinas principais são observadas; uma não hidratada $(NH_4)_2MoO_4$ - ICSD: 4152, de estrutura triclínica, e outra, com certo teor de hidratação, $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}).4H_2O$ ICSD: 4153, de estrutura monoclínica. O tamanho do cristalito foi estimado através do método de Scherrer para este material, apresentando valor de d_p=139,20 nm.

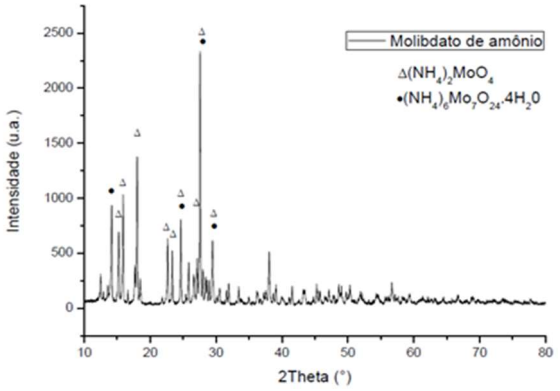
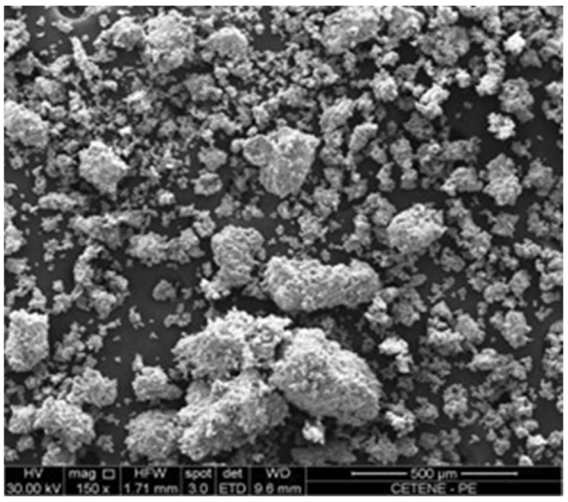


Figura 2. Padrão de difração para o molibdato de amônio utilizado como fonte de Mo.

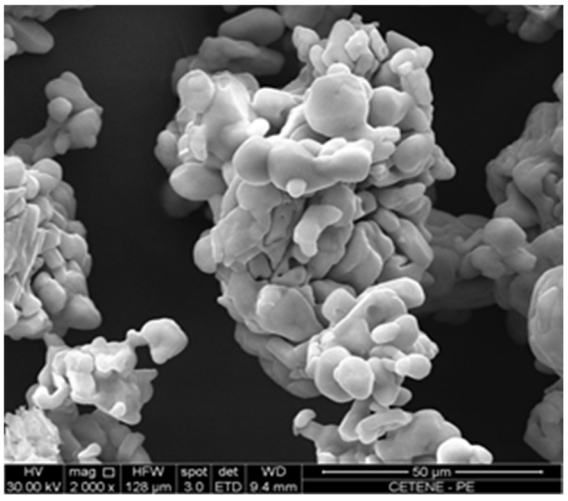
A Figura 3 apresenta as imagens de microscopia para o precursor utilizado em todas as reações. Observa-se, em (A), a característica de aglomeração do material, a

qual não é muito pronunciada, provavelmente devido ao tamanho de cristalito ser da ordem de micrômetros. Em (B) se pode verificar morfologia semelhante a placas com contornos arredondados.

Na Figura 4 o perfil de decomposição térmica do HMA é apresentado, sendo evidenciados, na Tabela 2, os eventos de perda de massa respectivos. O produto da decomposição térmica em atmosfera inerte, de acordo com os valores obtidos e a literatura pertinente, é o trióxido de molibdênio (MoO_3) produzido pela evolução das moléculas de água e amônia indicadas nas fases cristalinas observadas por DRX. Uma perda de massa total de aproximadamente 19% foi verificada. Esta se deu em três eventos bem definidos nos intervalos de 100-150°C, de 220-250°C e de 250-350°C de maior magnitude e um de menor magnitude no intervalo de 330 – 430°C, sendo estes relativos à evolução de moléculas de água e amônia (Ma *et al.*, 2014)).



(A)



(B)

Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do HMA. Em (A) com 150x e em (B) com 2000x de amplificação.

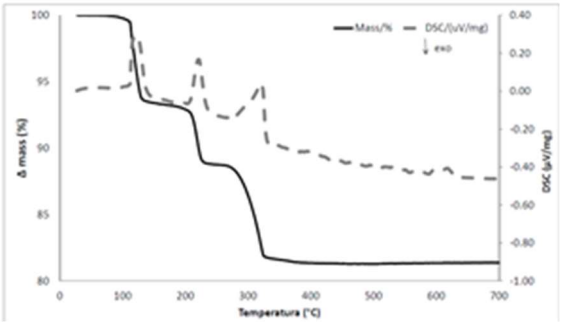


Figura 4. Perfil de decomposição térmica do HMA.

Tabela 2. Eventos de perda de massa da decomposição térmica do HMA.

Evento	Δm (%)	T i (°C)	T f (°C)
1	6.92	103	148
2	4.25	178	233
3	6.57	263	333
4	0.94	333	403
Total	18.69		

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

a) EVOLUÇÃO DA REAÇÃO POR DRX

A Tabela 3 apresenta a identificação de fases obtida através de DRX para as amostras da Tabela 1. A Figura 5 apresenta a evolução dos padrões de difração ao longo da etapa de aquecimento reativo (150 a 660°C). É possível observar que inicialmente ocorreu a decomposição térmica do molibdato de amônio em atmosfera redutora até a temperatura de aproximadamente 450°. Em primeiro momento se verificou a desidratação do precursor (RA-1), seguido da evolução de parte da amônia (RA-2) e posterior redução (RA-3). Esse processo computou uma variação mássica percentual de 18,69% referentes à decomposição térmica indicada na caracterização do material de partida e à obtenção de MoO_3, e 1,08% referentes a redução do MoO_3 para produção de Mo_4O_{11}.Essas fases cristalinas foram observadas no padrão de difração da reação RA-3 (450°C_0min), sendo o MoO_3 descrito segundo uma estrutura ortorrômbica (ICSD: 076651) e o Mo_4O_{11} (ICSD:201573) também. Essa variação mássica condiz com o apresentado por (Wienold *et al.*, 2002; Wienold *et al.*, 2001, Araújo, C. P. *et al.*, 2016).

À temperatura de 600°C observou-se a presença de exclusivamente MoO_2 (ICSD: 080830) de estrutura monoclínica, produto da continuada redução do Mo_4O_{11} pela atmosfera de hidrogênio. Isso sugeriu que a temperaturas e tempos de retenção superiores aos utilizados para obtenção dessa amostra o MoO_2 esteja sempre presente, e que, portanto, o mecanismo da obtenção de carbetos siga por uma via similar à identificada para o carbeto de tungstênio (Lofberg *et al.*, 2000) em atmosfera redutora e carburante, qual seja:

$$MoO_2 \rightarrow Mo \rightarrow Mo_2C \quad (7)$$

$$2A \rightarrow 2B \rightarrow C \quad (8)$$

Tabela 3. Evolução de fases e variação de massa percentual para o processo reativo do HMA.

Reação	Δm (%)	Fases cristalinas
RA-1	5.880	$(NH_4)_2Mo_{2,5}O_{7,5}$
RA-2	9.136	$(NH_4)_4Mo_8O_{24}$
RA-3	19.769	MoO_3 (50%) + Mo_4O_{11}
RA-4	28.488	MoO_2
RB-1	29.434	MoO_2(95%) +Mo
RB-2	37.985	MoO_2 (87%) +Mo
RB-3	43.692	Mo (41%) + Mo_2C
RB-4	41.781	Mo_2C
RB-5	42,245	Mo_2C
RB-6	41,921	Mo_2C
RC-1	31.878	MoO_2(79%) + Mo
RC-2	43.949	Mo (48%) + Mo_2C
RC-4	42.770	Mo_2C
RC-3	42.235	Mo_2C

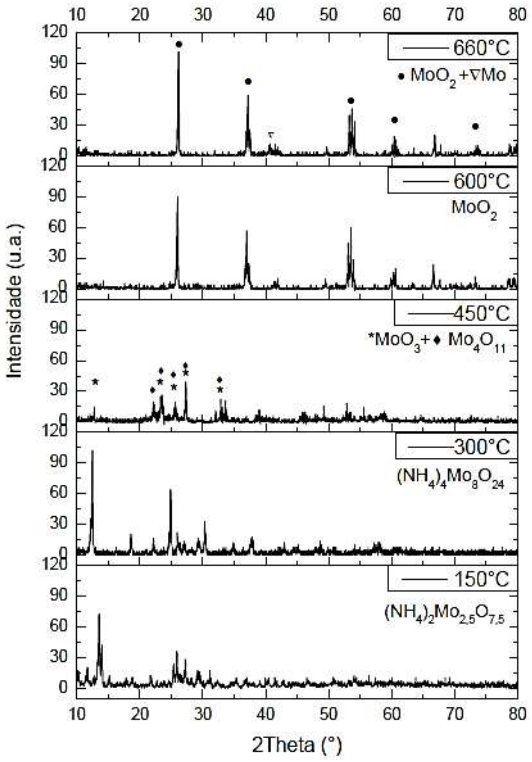


Figura 5. Evolução dos padrões de difração ao longo da etapa de aquecimento reativo (150 a 660°C)

Na Figura 6, a evolução da reação é apresentada para a temperatura de 660°C, pode-se observar que após 90 minutos de reação, a essa temperatura, foi possível a obtenção do Mo_2C puro e que maiores tempos de patamar levam somente à obtenção da mesma fase cristalina e possíveis danos às propriedades catalíticas do material em decorrência de deposição de carbono sobre a superfície

Na Figura 7 se verificou a evolução das fases cristalinas para a reação a 700°C em função do tempo de reação. Pode ser observada a obtenção de Mo_2C com 45min de patamar (metade do tempo necessário para o processo a 660°C).

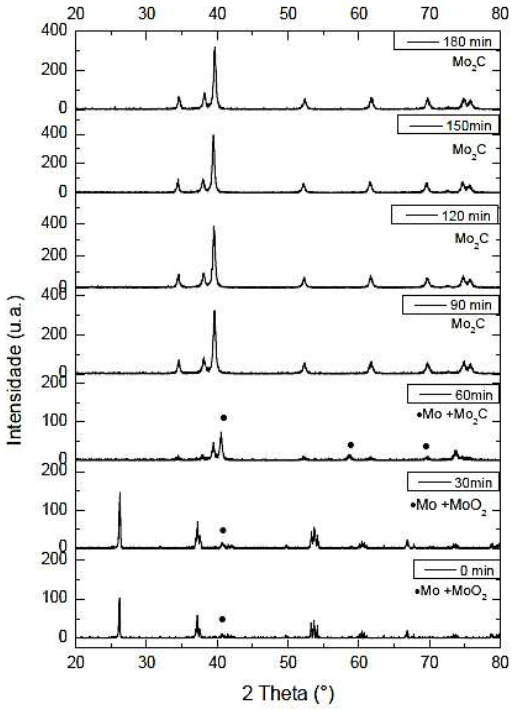


Figura 6. Evolução de fases a 660°C em função do tempo de reação.

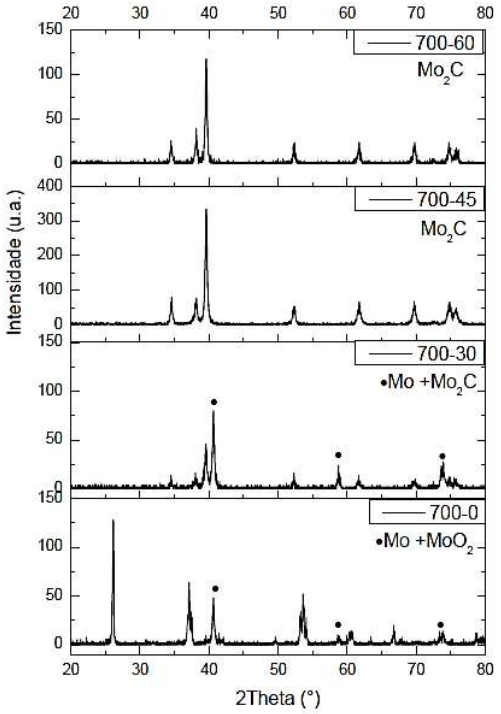


Figura 7. Evolução de fases a 700°C em função do tempo de reação.

B) ESTIMATIVA DA CONVERSÃO POR TOC

A estimativa da conversão das reações com base teor de carbono foi feita levando em consideração que o Mo_2C contém um percentual mássico de carbono de 5.884%. Assim, a equação 6 indica o progresso da reação a cada ponto. As análises somente foram realizadas em amostras na temperatura de 660°C para avaliação da sua compatibilidade com os dados produzidos por DR-X. A Tabela 4 apresenta esses valores.

Tabela 4. Teor de carbono estimado por TOC e correspondente conversão da reação.

Reação	TOC	X_B (%)	Fases cristalinas
RA-4	0.179	0.030	MoO_2
RB-1	0.208	0.035	MoO_2(95%) +Mo
RB-2	0.224	0.038	MoO_2 (87%) +Mo
RB-3	2.726	0.463	Mo (41%) + Mo_2C
RB-4	4.138	0.703	Mo_2C
RB-5	5.511	0.936	Mo_2C
RB-6	5.679	0.965	Mo_2C

C) AVALIAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS

O modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami foi inicialmente testado a partir dos dados de TOC apresentados na Tabela 4. A Tabela 5 apresenta os valores relativos às etapas de linearização da equação do modelo.

Tabela 5. Linearização do modelo de Avrami segundo dados de TOC.

Reação	1- X_B	ln(1/1- X_B)	ln(ln)	ln(t)
RA-4	0,969	0,031	-3,477	
RB-1	0,965	0,036	-3,325	0
RB-2	0,962	0,039	-3,249	3,401
RB-3	0,537	0,622	-0,474	4,094
RB-4	0,297	1,215	0,195	4,499
RB-5	0,063	2,758	1,015	4,787
RB-6	0,035	3,357	1,211	5,011

A Figura 8 apresenta a aplicação dos dados de conversão ao modelo de nucleação e crescimento de Avrami. Conforme se observou, é possível se obter uma relação linear entre os logaritmos de tal maneira que os parâmetros M e N do modelo podem ser estimados para serem M= 12,86 e N=0.3459. De fato, segundo (FONTES *et al.*, 2012) o modelo mais adequado para a descrição da formação do NbC a partir do Nb_2O_5, pelo uso de atmosfera reativa de metano e hidrogênio, em condições de fluxo semelhantes às utilizadas neste trabalho, também foi o de Nucleação e Crescimento.

Os modelos de *Shrinking Core* também foram avaliados. A Tabela 6 apresenta os dados da conversão da reação a 660°C, bem como o valor de $^{t}/_{\tau}$ correspondente e o estimado por cada um dos modelos. O valor de τ foi considerado 150 minutos, tendo em vista a conversão alcançada de 96,5% a qual, levando em conta a precisão experimental, pode ser admitida como completa.

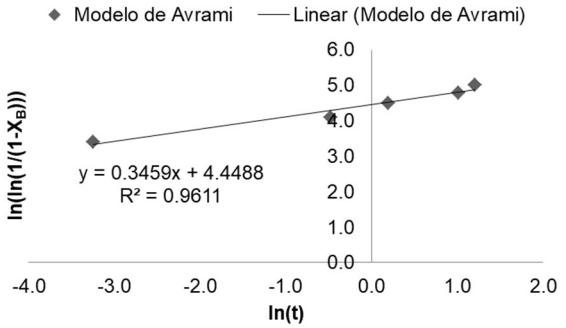


Figura 8. Avaliação do modelo de Nucleação e Crescimento para predição de parâmetros cinéticos.

Tabela 6. Valores estimados para t/τ para os modelos de controle da velocidade de reação.

EXP		MODELO					
		RQ		C.G		C.P	
t/ τ	X_B	t/ τ	δ	t/ τ	δ	t/ τ	Δ
0,20	0,04	0,01	93,57	0,04	80,97	0,00	99,75
0,40	0,07	0,19	53,17	0,46	-15,82	0,09	76,97
0,60	0,10	0,33	44,50	0,70	-17,21	0,26	56,86
0,80	0,14	0,60	24,84	0,94	-17,08	0,65	18,77
1,00	0,17	0,67	32,66	0,97	3,48	0,75	25,03

A Figura 9 apresenta graficamente a relação de concordância entre os dados experimentais e os previstos por cada um dos modelos de controle da velocidade de reação segundo o modelo de *Shrinking Core*. Foi possível observar que apesar de todos os modelos apresentarem coeficientes de correlação elevados (R^2>0,90) este coeficiente de correlação se refere ao ajuste dos dados a uma relação linear proposta em cada um dos casos. Não se verificou a concordância em extensão apreciável, de nenhum dos modelos de núcleo não reagido ao verificado experimentalmente por TOC. De fato, mesmo o modelo de controle pela camada gasosa, o qual foi o que produziu, entre os modelos de *Shrinking Core*, o melhor ajuste com os dados experimentais, erra em aproximadamente 27% em média (conforme Tabela 6).

Uma das premissas principais do modelo de *Shrinking Core* é a diminuição do tamanho do particulado, seja pela formação de produtos gasosos ou pela formação de um produto sólido de tamanho inferior ao do material reagente, o que não se verificou no caso da obtenção do Mo_2C a partir do MoO_2 (fonte de molibdênio à temperatura de 660°C).

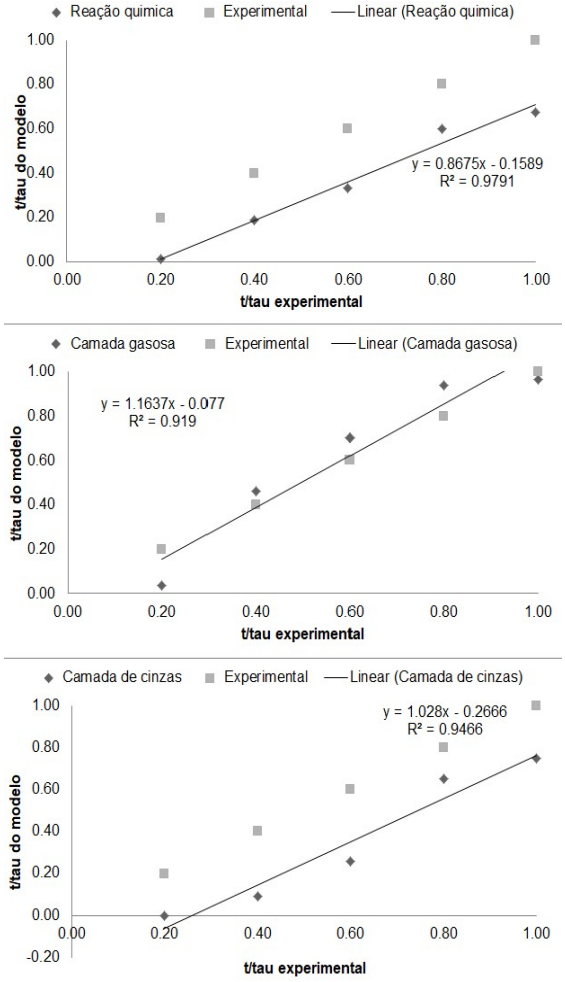


Figura 9. Avaliação dos modelos de *Shrinking core* e suas etapas controladoras da velocidade da reação.

Além disso, o modelo de Núcleo Não Reagido foi formulado inicialmente para os materiais particulados de dimensões industriais (macro) ao passo que no presente trabalho se observou que os produtos formados são de escala nanométrica. Assim, é possível que o efeito dimensional tenha sido importante.

A não concordância deste modelo com os experimentos aqui realizados também pode estar relacionada com a geometria do sistema utilizado. Diferentemente do que ocorre em leitos fixos tradicionais, no caso do sistema aqui utilizado, a fase gasosa não entra em íntimo contato com a fase sólida na totalidade do sistema. O que se observa é a maior interação da fase gasosa com a parte superior da massa de sólido contido na navícula, enquanto algumas regiões da navícula pouco acesso têm à fase gasosa. Assim, esse também pode ser um efeito importante.

CONCLUSÃO

Foi verificado por DR-X que o aumento da temperatura promoveu o aumento da velocidade da reação. Um aumento de 40°C promoveu uma diminuição de 50% do tempo requerido para a completa conversão (45 minutos a 700°C e 90 minutos a 660°C) para a obtenção do Mo_2C. Ficou demonstrado, a partir do estudo realizado, que a formação do carbeto de molibdênio, ocorre segundo as seguintes etapas nas condições experimentais aqui utilizadas:

$$MoO_2 \rightarrow Mo \rightarrow Mo_2C$$

As conversões das reações de obtenção do Mo_2C foram estimadas para a temperatura de 660°C por TOC. Foi verificada a concordância desses processos com o modelo cinético de Nucleação e Crescimento proposto por Avrami com parâmetros M= 12,86 (min^{-1}) e N= 0,3459. Essas informações são importantes para estimativas de tempos reacionais, bem como trazem luz ao efeito da temperatura sobre esse processo reacional e a sua relação com a taxa de reação. Assim, são informações essenciais para o aumento de escala do referido projeto para uma escala piloto, e uma melhor delimitação do limiar de temperaturas trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos especialmente ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e à PROPESQ-UFRN pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, **J. Chem. Phys.** 8 (1940) 212–224. doi:10.1063/1.1750631.

Araujo, C.P.B., De Souza, C.P. , Maia, L.M.D., Souto, M.V.M., Barbosa, C.M. On the synhtesis of molybdenum carbide with cobatl addition via gas solid reactions in a CH_4 /H_2 atmosphere, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 33 (2016) 577–588

Bavbande, D. V., Mishra, R., Juneja, J.M. Studies on the kinetics of synthesis of TiC by calciothermic reduction of TiO2 in presence of carbon, **J. Therm. Anal. Calorim.** 78 (2004) 775–780. doi:10.1007/s10973-004-0445-0.

Buchel, K. H. P., Moretto, H. H.; Woditsch, **Industrial Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Wiley-VCH, 2000.

Cao, J. , Ma, Y., Guan, G., Hao, X., Ma, X., Wang, Z., Kusakabe, K., Abudula, A. Reaction intermediate species during the steam reforming of methanol over metal modified molybdenum carbide catalysts, **Appl. Catal. B Environ.** 189 (2016) 12–18. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.021.

Chen, W.-F. , Muckerman, J.T., Fujita, E., Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts., **Chem. Commun. (Camb).** 49 (2013) 8896–909. doi:10.1039/c3cc44076a.

Da Costa, P., Manoli, J.M., Potvin, C., Djéga-Mariadassou, G., Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks, **Catalysis Today.** 107–108 (2005) 520–530. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.166.

Fang, Z.Z. , Wang, X., Ryu, T., Hwang, K.S., Sohn, H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials** 27 (2009) 288–299. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011.

Fontes, F.A.O.,de Sousa, J.F.,Souza, C.P., Benachour, M., Bezerra, M.B.D., Production Of Nbc from Nb_2O_5 in a rotating cylinder reactor: Kinetic study of reduction/carburization reactions, **Chemical Engineering Journal** 175 (2011) 534–538. doi:10.1016/j.cej.2011.09.105.

Fontes, F.A.O.,de Sousa, J.F.,Souza, C.P., Benachour, M., Bezerra, M.B.D., Avaliation of gas phase kinetics of the carburization and deactivation reactions aimed to produce NbC, **Chemical Engineering Journal** 184 (2012) 303–307. doi:10.1016/j.cej.2012.01.034

Furimsky, E.; Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing, **Applied Catalysis A General** 240 (2003) 1–28. doi:10.1016/S0926-860X(02)00428-3.

Gomes, K.K.P. , Síntese e caracterização co carbeto de molibdênio nanoestruturado para fins catalíticos na reação de oxidação parcial do metano, Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química,**Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, Brasil, 2006.

Izhar, S., Nagai, M. Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell, **Journal of Power Sources.** 182 (2008) 52–60. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.084.

Khabbaz, S. , Honarbakhsh-Raouf, A., Ataie, A., Saghafi, M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials** 41 (2013) 402–407. doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.05.014.

Kharatyan, S.L., Chatilyan, H.A., Arakelyan, L.H. Kinetics of tungsten carbidization under non-isothermal conditions, **Mater. Res. Bull.** 43 (2008) 897–906. doi:10.1016/j.materresbull.2007.05.003.Levenspiel, O.,**Chemical Reaction Engineering**, 3rd ed., Jon Wiley & Sons, 1999.

Li, S., Kim, W.B., Lee, J.S., Effect of the Reactive Gas on the Solid-State Transformation of Molybdenum Trioxide to Carbides and Nitrides, **Chemistry of Materials** 10 (1998) 1853–1862. doi:10.1021/cm9800229.

Liu, K., **Tungsten Carbide - Processing and applications**, Intechopen.com, 2012. doi:10.5772/3148.

Löfberg, A., Frennet, A.,Leclercq, G., Leclercq, L., Giraudon, J.M., Mechanism of WO3 Reduction and Carburization in CH4/H2 Mixtures Leading to Bulk Tungsten Carbide Powder Catalysts, **J. Catal.** 189 (2000) 170–183. doi:10.1006/jcat.1999.2692.

Ma, Y., Guan, G., Shi, C., Zhu, A., Hao, X., Wang, Z., Kusakabe, K., Abudula,A., Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy.** 39 (2014) 258–266. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.150.

Mo, T., Xu, J.,Yang, Y.,Li, Y., Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation, **Catalysis Today.** 261 (2016) 101–115. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.014.

Murhammer, D., Davis, D., Levenspiel, O., Shringking core model/reaction control for a wide size distribution of solids, **Chemical Engineering Journal** 32 (1986) 87–91. doi:10.1016/0300-9467(86)80055-7.

Park, J.Y., Levenspiel, O., The crackling core model for the reaction of solid particles, **Chemical Engineering Sciences**. 30 (1975) 1207–1214. doi:10.1016/0009-2509(75)85041-X.

Pierson, H.O., **Handbook of refradory carbides and nitrides :properties, characteristics, processing and applications**, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1996.

Suryaprakash Rao; P. P, Mankhand; T.R.P.M, Kinetics of formation of Mo2c by reaction between CO and molybdenite or molybdenum, **Mater. Trans**. 37 (1996) 239–244.

Teixeira da Silva, V.L.S., Schmal, M., Oyama, S.T. Niobium Carbide Synthesis from Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics, and Solid-State Transformation Mechanism, **Journal of Solid State Chem.** 123 (1996) 168–182. doi:10.1006/jssc.1996.0165.

Vo, D.V.N., Adesina, A.A, Kinetics of the carbothermal synthesis of Mo carbide catalyst supported on various semiconductor oxides, **Fuel Processing Technology** 92 (2011) 1249–1260. doi:10.1016/j.fuproc.2011.02.012

Wienold, J, Jentoft, . R.E., Ressler, T. Structural Investigation of the thermal decomposition pof ammonium heptamolybdate by in-situ XAFS and XRD, (2002).

Wienold, J, Jentoft, . R.E.,Timpe, O. T. Ressler, Insight in the thermal decomposition of Ammonium Heptamolybdate, (2001) 4–5

Xiao, T., York, A.P.E., Al-megren, H., Claridge, J.B., Wang, H., Green, M.L.H. Preparation of molybdenum carbide-based catalysts for deep HDN, **Chemistry (Easton)**. 3 (2000) 451–458. doi:10.1016/S1387-1609(00)01154-3.