Anais do I WENDEQ - Trabalho Completo
I Web Encontro Nacional de Engenharia Química
Evento Online - 05 a 09 de julho de 2021

AVALIAÇÃO DE DADOS CINÉTICOS PARA A SÍNTESE DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO POR REAÇÃO GÁS-SÓLIDO

Amanda Araujo Gomes da Silva[1], Laercio Martins de Mendonça Filho[1], Ruan Sávio da Costa Tertuliano[1], Carlson Pereira de Souza[1], Camila Pacelly Brandão de Araújo[1]

[1]Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, Brasil (e-mail: pacelly.araujo@ufrn.br)

A síntese de carbetos refratários por reação gás-sólido é interessante industrialmente já que esses materiais podem ser utilizados na fabricação de inúmeros dispositivos eletroeletrônicos. Nesse estudo, a síntese de WC foi estudada a partir da avaliação de dados disponíveis na literatura. Foram estimadas as constantes cinéticas para a reação considerada de primeira ordem obtendo valores de k= 0,00181 min^{-1} com R^2 = 0,9646 para reações de síntese a T=850°C, Q=17L/h e 2 horas de isoterma.

Palavras-chave: reação gás-sólido; carbeto de tungstênio; cinética.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com aplicações versáteis é um dos maiores objetivos da Ciência e Engenharia de Materiais. O processamento desses materiais e o estudo das condições mais eficientes para produzi-los também é de grande interesse para a Engenharia Química (Araújo, 2018).

Carbetos são compostos químicos nos quais o carbono se combina com um elemento metálico ou semimetálico formando uma estrutura que combina propriedades de metais e cerâmicas, originando produtos com uma gama de propriedades únicas (Pierson, 1996).

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 (Araújo, 2018; Ettmayer, 1989; Fang et al., 2009; Koc e Kodambaka, 2000; Leclercq et al., 1996)

Um dos pontos mais determinantes nas propriedades dos carbetos decorre do processamento empregado na sua obtenção (Buchel et al., 2000; Pierson, 1996). Várias são as tecnologias utilizadas e estudadas pela literatura para esse processo: moagem de alta energia (Torres e Schaeffer, 2010), plasma, deposição de vapor, entre outros, 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 rota mais tradicional de obtenção do carbeto de tungstênio se dá através da reação do carbono sólido (negro de fumo) com uma fonte de tungstênio metálico, a qual é obtida principalmente a partir do ácido tungístico, óxido de tungstênio azul (TBO) ou tunsgtato de amônio (Borovinskaya,2012). Neste processo a reação em fase sólida se dá em atmosfera redutora de hidrogênio em fornos de grafite no intervalo de temperaturas de 1400 – 1800°C e longos períodos de reação. Nesse tipo de processo três etapas principais estão presentes: adsorção do carbono ao tungstênio metálico, difusão interatômica do carbono e nucleação e crescimento da fase carbeto (De Medeiros, 2002; De Medeiros, 2009; Elsevier, 1970).

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 (nanométricas), forma e estrutura cristalina (Fang et al., 2009; Liu, 2012).

Apesar da vasta pesquisa voltada para obtenção desses materiais com várias condições de fonte de carbono (Li et al., 1998; Lofberg et al., 2000; Mo et al., 2016), de tempo e temperatura reacional, pouco estudo tem sido realizado para avaliação de parâmetros cinéticos 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.

A cinética química procura analisar e caracterizar os fatores que influenciam a velocidade de uma reação química e identificar os mecanismos com que ela se processa. Muitas variáveis podem afetar a velocidade de uma reação química e para tanto, deve-se considerar a natureza da reação no que diz respeito ao número de fases envolvidas, bem como a presença ou não de catalisadores.

Estudos cinéticos referentes à obtenção de 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., 2011; Teixeira da Silva, 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).

Para o carbeto de tungstênio, objeto de estudo deste trabalho, De Medeiros (2009) obteve o carbeto de tungstênio puro após uma hora de reação à temperatura de 850°C através de reação heterogênea (fases sólida e gasosa) com uma mistura de CH_4 e H_2 em reator de leito fixo. O estudo dos parâmetros que afetam o tempo da reação foi realizado chegando-se à conclusão da dependência fundamental com a carga inicial de precursor (TBO ou APT) e com a composição e vazão da fase gasosa.o que está de acordo com o previamente estudado por Leclercq et al. (1996). Nesse trabalho, De Medeiros (2009) apresenta variadas condições de processamento por reação gás sólido, mostrando dados de consumo da fase gasosa ao longo do processo reacional, porém nenhum dado cinético foi efetivamente obtido nessa ocasião.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como intuito a avaliação desses dados para estimativa dos parâmetros cinéticos referentes a esse processo de síntese.

MATERIAL E MÉTODOS

1- Obtenção de dados de conversão

O presente trabalho utilizou os dados de conversão da fase gasosa do processo reativo disponíveis no artigo de De Medeiros et al. (2009). Esses dados foram adquiridos com uso da ferramenta "Digitizer" do software ORIGIN ®. Nesse processo é possível extrair ponto a ponto todos os dados plotados nos gráficos publicados.

Para a análise aqui realizada foram consideradas duas condições de reação:

Tabela 1. Condições experimentais analisadas

Reação	%CH4	Q (L/h)	T (°C)
R1	5	17	850
R2	5	17	800

2- Tratamento de dados

Para analisar a cinética da síntese de WC, os dados de consumo de metano, temperatura e tempo de reação foram convertidos em fluxo molar (mol/s) a partir da Equação (1).

$$F_{CH4} = \frac{Q_{CH4}\ x\ Patm}{R\ x\ T} \qquad (1)$$

Onde, $F_{CH4,}$ P_{atm}, R, Q_{CH4} e T são, respectivamente, fluxo molar de metano (mol/s), Patm, constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K), vazão de metano (mol/s) e Temperatura (K).

Por fim, utilizou-se a lei de velocidade integrada (Equação 2) para analisar se modelo cinético de primeira ordem se adequa a reação.

$$\ln ln\left(\frac{C_{CH4,t}}{C_{CH4,i}}\right) = \ln ln\left(\frac{C_{CH4,i}}{C_{CH4},t}\right) = k\ x\ t \qquad (2)$$

Sendo, $C_{CH4,i}$ a concentração de metano inicial e $C_{CH4,t}$ as no tempo t, respectivamente.

A constante cinética foi calculada por meio da Equação 2, plotando-se os dados de concentração de CH_4 em função do para as temperaturas 800ºC e 850ºC.

3- Avaliação

O processo reacional analisado pode ser descrito pelas equações estequiométricas de decomposição do APT (Eq. 3), redução do trióxido de tungstênio (Eq. 4) e carburação do tungstênio (Eq. 5 e 6) (De Medeiros et al., 2009; Leclercq et al., 1996; Tertuliano, 2017).

$$\left(NH_4\right)_{10}\left(H_2W_{12}O_{42}\right).4\,H_2O\ \Delta\rightarrow\ 12WO_3 + 16H_2O + \qquad (3)$$

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O \quad (4)$$

$$2W + CH_4 \rightarrow W_2C + 2H_2 \quad (5)$$

$$W_2C + CH_4 \rightarrow 2WC + 2H_2 \quad (6)$$

Quando as reações químicas ocorrem por mecanismos que se desenvolve em múltiplas etapas, a etapa mais lenta limita a taxa global da reação. Essa etapa, denominada de etapa determinante da velocidade, governa a lei de velocidade da reação como um todo (Brown et al., 2005).

Segundo De Medeiros et al. (2009), a reação limitante de velocidade é a segunda etapa da carburização do tungstênio, ou seja, a Equação 4 controla a velocidade na síntese de WC. Dessa forma, o presente trabalho focou o estudo cinético na transformação de W_2C para WC. A taxa de reação de carburização do W_2C foi considerada de primeira ordem, Equação (2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra um aumento crescente no consumo de metano até 170 min, seguido de uma redução progressiva até o final da reação. Esse comportamento sugeriu que a reação de cementação ocorre em etapas: a primeira etapa (até o 170 min) representa a formação do W_2C, e a segunda etapa representa a nucleação de WC (De Medeiros et al., 2009).

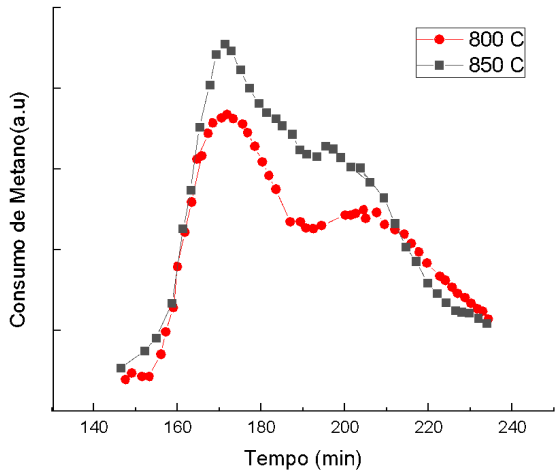


Figura 1. Consumo de metano ao longo do processo reacional. $C_{CH4,i}$= 12, 15 mol/m^3 e Q = 17L/h

A Tabela 2 mostra as constantes cinéticas obtidas a partir da inclinação das curvas (Figura 2). Os dados utilizados correspondem a segunda etapa da reação de cementação (Equação 6) para 2h de isotermas na temperatura de 800ºC e 850ºC. Observou-se uma tendência ao comportamento linear ordem (R^2 > 0,89), validando assim, a hipótese sugerida que a reação determinante é uma reação de primeira. Os valores da constante cinética k (min^{-1}) determinados, conforme esperado, aumentam com a temperatura, resultando em um aumento na taxa de reação (Atkins, De Paula, 2004).

Tabela 2. Constante cinética das reações analisadas.

Reação	T (°C)	k (min^{-1})	R^2
R1	850	0,00181	0,9646
R2	800	0,00116	0,8957

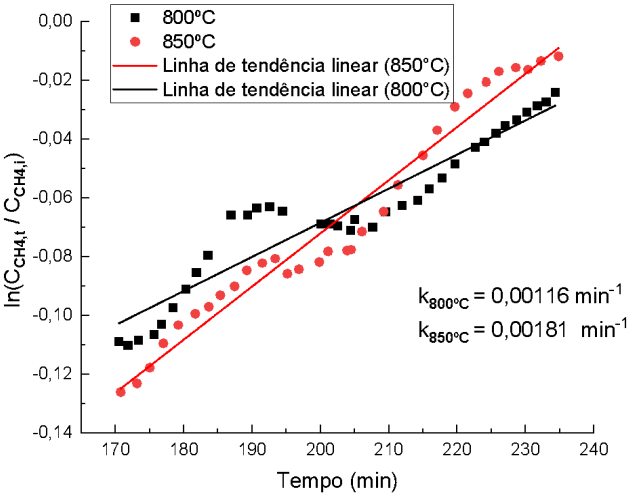


Figura 2. Determinação gráfica da constante cinética da segunda etapa da reação de cementação. T=800ºC e 850ºC

CONCLUSÃO

A análise cinética realizada a partir dos dados de conversão de metano na síntese de WC desenvolvida por De Medeiros et al. (2009) mostrou que modelo cinético de primeira ordem se adequa a etapa limitante de velocidade da reação ($W_2C \rightarrow WC$). A partir da lei de velocidade integrada (Equação 2) foram calculadas as constantes cinéticas de 0,00181 min^{-1} e 0,00161 min^{-1} para 2h de isoterma na temperatura de 850ºC e 800ºC, respectivamente, constatando o aumento esperado da constante cinética com a elevação da temperatura. Observou-se no gráfico de $\ln(C_{CH4}/ C_{CH4,i})$ versus tempo um comportamento linear, R^2 de 0,9646 (850ºC) e 0,8957 (800ºC).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à PROPESQ-UFRN e ao seu programa de iniciação científica, o qual permitiu a incentivou a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Camila Pacelly Brandão de. **Óxidos e carbetos de Mo com adição de Co: estudo do efeito da metodologia de adição de dopante e da cinética da obtenção por reação gás-sólido**. 2018. 129f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

ATKINS, Peter. DE Paula, J. **Físico-Química** Volume 3. 7º ed. [S.l.]: LTC Editora, 2004.

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. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.78, p.775–780, 2004

BOROVINSKAYA, I. et al. **Tungsten Carbide – Processing and Applications**. 1ª. ed. [S.l.]: INTECH, 2012.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: A ciência central.** 9º edição ed. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005.

BUCHEL, K.H.., MORETTO, H.H. & WODITSCH, P. **Industrial Inorganic Chemistry** 2ª ed., Wiley-VCH, 2000.

DE MEDEIROS, F. F. P. Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura através de reação gás-sólido em reator de leito fixo. Natal: [s.n.], 2002.

DE MEDEIROS, F. F. P. et al. Carburization of ammonium paratungstate by methane: The influence of reaction parameters. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 1, p. 43–47, jan. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.03.001>.

ELSEVIER. R**efractory Materials: A series of Monographs**. [S.l.]: [s.n.], v. 7, 1970.

ETTMAYER, P. **Hardmetals and Cermets**. Annual Review of Materials Science, v. 19, n. 1, p. 145–164, 1989.

FANG, Z. Z. et al. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide - A review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 288–299, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011>.

FONTES, F.A.O., SOUSA, J. F., SOUZA, C.P., BENACHOUR, M., BEZERRA, M.B.D. Production Of NbC from Nb2O5 in a rotating cylinder reactor: Kinetic study of reduction/carburization reactions. **Chemical Engineering Journal,** v. 175, n.1, p.534–538, 2011.

KHARATYAN, S.L., CHATYLYAN, H.A. & ARAKELYAN, L.H.. Kinetics of tungsten carbidization under non-isothermal conditions. **Materials Research Bulletin**, v.43, n.4, p.897–906, 2008.

KOC, R.; KODAMBAKA, S. K. ChemInform Abstract: Tungsten Carbide (WC) Synthesis from Novel Precursors. **ChemInform**, v. 31, n. 49, p. no-no, 5 dez. 2000a. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.200049235>.

LECLERCQ, G. et al. Study of the Preparation of Bulk Powder Tungsten Carbides by Temperature Programmed Reaction with CH4+ H2Mixtures. Journal of Catalysis, v. 158, n. 1, p. 142–169, jan. 1996. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951796900159>.

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**, v.10, n.7,

LIU, K.,. T**ungsten Carbide - Processing and applications** 1ª ed., Intechopen.com, 2012. p.1853–1862, 1998.

LOFBERG, 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. **Journal of Catalysis**, v.189, n.1, p.170–183, 2000.

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**, v.261, p.101– 15, 2016.

PIERSON, H.,. **Handbook of refradory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications** 1ª ed., Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1996.

TERTULIANO, Ruan Sávio da Costa. **Síntese, caraterização e avaliação cinética da obtenção de WC-Co através de reação gás - sólido**. 2017. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

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 Chemistry**, v.123, n.1, p. 168–182.1996.

TORRES, C. D. S.; SCHAEFFER, L. Effect of high energy milling on the microstruture and properties of wc-ni composite. **Materials Research,** v. 13, n. 3, p. 293–298, 2010.