



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

AMANDA ARAUJO GOMES DA SILVA

Avaliação cinética da síntese de carbeto de tungstênio (WC) via reação
gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura gasosa
 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ em reator de leito fixo

Natal-RN

2021

AMANDA ARAUJO GOMES DA SILVA

Avaliação cinética da síntese de carbeto de tungstênio (WC) via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura gasosa CH₄-H₂ em reator de leito fixo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Camila Pacelly Brandão de Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi

Natal-RN

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Amanda Araujo Gomes da.

Avaliação cinética da síntese de carbeto de tungstênio (WC) via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura gasosa CH₄-H₂ em reator de leito fixo / Amanda Araujo Gomes da Silva. - 2021.

43f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais, Natal, 2021.

Orientadora: Dra. Camila Pacelly Brandão de Araújo.

Coorientador: Dr. Meysam Mashhadikarimi.

1. Cinética química - Monografia. 2. Lei de Potências - Monografia. 3. Modelo de Avrami - Monografia. I. Araújo, Camila Pacelly Brandão de. II. Mashhadikarimi, Meysam. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Monografia do (a) discente Amanda Araujo Gomes da Silva, realizada em 13.09 .2021.

BANCA EXAMINADORA:

Dra. Camila Pacelly Brandão de Araújo - Orientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Dr. Meysam Mashhadikarimi - Coorientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Ma. Rayane Ricardo da Silva - Avaliador 1

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Me. Ruan Sávio da Costa - Avaliador 2

UNIVERSIDADE MAURÍCIO DE NASSAU

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Jaqueline e Teodoro, por todo amor, apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Dra. Camila Pacelly Brandão de Araújo, pela confiança e oportunidade na iniciação científica; e pelo apoio, ensinamentos e paciência na orientação do presente trabalho.

Aos meus pais, Teodoro e Jaqueline, pelo suporte, apoio e incentivo.

Aos meus companheiros de C&T, Karolayne, Allan, Nice, Érica, Diego e Gabriel, que tornaram tudo mais fácil.

A UFRN, ao DEMAT, ao LCEM e ao LS&I pela experiência e vivência acadêmica, em especial aos amigos, Rayssa, Karine, Juliana, Pamela, Vinícius e Lídia, e aos professores: Nicolau, Barra e Bismarck, por contribuir fortemente na minha formação.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalítico pelo acolhimento e pelos aprendizados, em especial a Rayane e ao Laércio pelo auxílio na realização dos experimentos.

RESUMO

A aplicação do carbetto de tungstênio (WC) destaca-se na indústria mecânica, química e aeroespacial por apresentar uma combinação única de propriedades, como elevada dureza, alto ponto de fusão, alta resistência ao desgaste, grande estabilidade química e térmica. Tradicionalmente, sua produção ocorre via reação de carburização entre uma fonte de tungstênio e uma fonte de carbono em altas temperaturas (1400°C e 1800°C) e longo período de reação. Diversos métodos de síntese de WC vêm sendo investigados com o intuito de obter pós com alta pureza e alta área superficial, e de otimizar o processamento. O Departamento de Engenharia Química da UFRN (DEQ) desenvolveu uma rota de síntese via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura de CH₄-H₂ capaz de produzir carbetto de tungstênio puro após uma hora de reação à temperatura de 850°C em reator de leito fixo. Foram estudadas variadas condições de processamento, mas não foi realizada a análise cinética dos dados. Esse tipo de análise é uma etapa fundamental para avaliar a viabilidade da implementação do processo de síntese em grande escala. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação cinética da síntese de WC desenvolvida pelo DEQ a partir de dados de conversão de metano disponíveis na literatura. Os dados da síntese foram obtidos por meio da ferramenta "Digitalize" do software Origin®, e modelados para verificar qual modelo cinético melhor se adequa a reação: a Lei de Potências (reação de primeira ordem) ou o modelo de Avrami. Os resultados indicam que o modelo de 1ª ordem se adequa aos dados experimentais analisados ($R^2 > 0,90$). Constante cinética de $k = 0,0017 \text{ min}^{-1}$ com $R^2 = 0,935$ foi determinada para reações de síntese a $T=850^\circ\text{C}$, $Q=17\text{L/h}$ e 1 hora de isoterma.

Palavras-chave: Cinética química; reação gás-sólido; modelo de Avrami; Lei de Potências

ABSTRACT

The application of tungsten carbide (WC) stands out in the mechanical, chemical and aerospace industries for presenting a unique combination of properties, such as high hardness, high melting point, high wear resistance, great chemical and thermal stability. Traditionally, its production occurs via a carburization reaction between a tungsten source and a carbon source at high temperatures (1400°C and 1800°C) and long reaction time. Several WC synthesis methods have been investigated in order to obtain powders with high purity and high surface area, and to optimize processing. The Department of Chemical Engineering at UFRN (DEQ) developed a synthesis route via gas-solid reaction between ammonium paratungstate (APT) and the CH₄-H₂ mixture capable of producing pure tungsten carbide after one hour of reaction at a temperature of 850 °C in a fixed bed reactor. Various processing conditions were studied, but kinetic data analysis was not performed. This type of analysis is a fundamental step in evaluating the feasibility of implementing the synthesis process on a large scale. Thus, the present work aims to carry out a kinetic evaluation of the WC synthesis developed by DEQ from methane conversion data available in the literature. The synthesis data were obtained using the "Digitalize" tool of the Origin® software, and modeled to verify which kinetic model best fits the reaction: the Power Law Model (first order reaction) or the Avrami Model. The results indicate that the 1st order model fits the analyzed experimental data ($R^2 > 0.90$). Kinetic constant of $k = 0.0017 \text{ min}^{-1}$ with $R^2 = 0.935$ was determined for synthesis reactions at $T = 850^\circ\text{C}$, $Q = 17\text{L/h}$ and 1 hour of isotherm.

Keywords: Chemical kinetics; gas-solid reaction; Avrami Model; Power Law Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fase W-C	6
Figura 2 - Estrutura cristalina do tungstênio metálico e dos seus carbetos	7
Figura 3 - Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 1: vazão total = 17L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g.....	22
Figura 4 - Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 2: vazão total = 17L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =800°C, massa de APT = 2g.....	23
Figura 5 - Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 3: vazão total = 17L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 4g.....	23
Figura 6 - Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 4: vazão total = 30 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 3g.	24
Figura 7 - Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 5: vazão total = 17L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g, granulometria refinada (400 mesh)	24
Figura 8 - Ajuste de 1° ordem da lei da potenciais para reação 1: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g.....	26
Figura 9 - Ajuste de 1° ordem da lei da potenciais para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =800°C, massa de APT = 2g.	26
Figura 10 - Ajuste de 1° ordem da lei da potenciais para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 4g.....	27
Figura 11 - Ajuste de 1° ordem da lei da potenciais para reação 2: vazão total = 30 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 3g.....	27
Figura 12 - Ajuste de 1° ordem da lei da potenciais para reação 5: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g, granulometria refinada (400 mesh)	28
Figura 13 - Ajuste do modelo de Avrami para reação 1: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g.....	30
Figura 14 - Ajuste do modelo de Avrami para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =800°C, massa de APT = 2g.	31
Figura 15 - Ajuste do modelo de Avrami para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 4g.	31

Figura 16 - Ajuste do modelo de Avrami para reação 4: vazão total = 30 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 3g.	32
Figura 17 - Ajuste do modelo de Avrami para reação 5: vazão total = 17 L/h, %CH ₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g, granulometria refinada (400 mesh) do APT.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do Carbetto de tungstênio (WC).....	5
Tabela 2 – Condições experimentais analisadas.....	19
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos do ajuste de 1° ordem da Lei de Potências.....	28
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos do ajuste do modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami.....	33
Tabela 5 – Valores de expoente de Avrami para diferentes transformações de fases.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[A] – Concentração do reagente A

APT – Paratungstato de amônia

Ca – Cálcio

C – Carbono

$C_{CH_4, i}$ – Concentração inicial de metano

$C_{CH_4, t}$ - Concentração de metano no tempo t.

CH₄ – Metano

F_{CH_4} - fluxo molar de metano (mol/s)

Fcc - Estrutura cristalina cúbica de face centrada

Fe – Ferro

H₂ – Hidrogênio

Hcp – Estrutura cristalina hexagonal compacta

Hex – Estrutura cristalina hexagonal simples

Ir – Irídio

k – Constante cinética de velocidade

K – Kelvin

M - Taxa efetiva de reação

Min - Minuto

N – Expoente da Avrami

N_0 - Fluxo molar inicial

N_F - Fluxo molar no instante de tempo t.

P - Fósforo

P_{atm} - Pressão atmosférica (101,3 KPa)

Pd - Paládio

Pt - Platina

Q_{CH_4} - Vazão de metano (mol/s)

R - Constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K)

T - Temperatura

WC - Carbetto de tungstênio hexagonal simples estável a temperatura ambiente

W₂C – Carbetto de tungstênio hexagonal compacto

WC_{1-xe} - Carboneto cúbico de face centrada

WO_3 - Trióxido de tungstênio

X - Fração convertida do sólido

X_{CH_4} - Fração convertida de metano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 CARBETO DE TUNGSTÊNIO	5
3.1.1 Processamento	7
3.2 REAÇÃO GÁS-SÓLIDO	8
3.3 REAÇÃO GÁS-SÓLIDO ENTRE APT E CH ₄ -H ₂	10
3.3.1. Decomposição do APT	10
3.3.2 Redução do WO ₃	11
3.3.3 Carburização do W	12
3.4 CINÉTICA QUÍMICA	13
3.4.1 Lei de Potências	14
3.4.2 Modelo de Avrami	16
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.1 OBTENÇÃO DOS DADOS	18
4.2 AVALIAÇÃO	19
4.3 TRATAMENTO DE DADOS	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1 LEI DAS POTÊNCIAS	25
5.2 MODELO DE AVRAMI	29
6 CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Os carbeto intersticiais são compostos cristalinos binários formados por um metal hospedeiro e átomos de carbono. Os átomos do metal hospedeiro possuem, geralmente, uma estrutura compacta e os átomos de carbono ocupam locais intersticiais específicos nessa estrutura. Eles combinam as propriedades físicas dos materiais cerâmicos e as propriedades eletrônicas dos materiais metálicos (PIERSON, 1996).

Pertencente ao grupo dos carbeto refratários e intersticiais, o carbeto de tungstênio (WC) apresenta alto ponto de fusão, alta dureza, coeficientes de fricção baixos, baixa reatividade, alta resistência à oxidação e boa condutividade térmica e elétrica (BOROVINSKAYA; VERSHINNIKOV; IGNATIEVA, 2017; DANG et al., 2018; LUKOVIĆ et al., 2015; POLINI; PALMIERI; MARCHESELLI, 2015; MA; ZHU, 2010).

Esta combinação única de propriedades torna o WC apropriado para várias aplicações de alta tecnologia nas indústrias mecânica, química, aeroespacial e de catálise (KOC; KODAMBAKA, 2000; LIMA et al., 2017). O WC é o constituinte mais importante dos carbonetos cimentados modernos, sendo muito utilizado em ferramentas de corte, ferramentas de mineração, cortadores de fresagem, máquinas-ferramentas e peças de desgaste (MA; ZHU, 2010; PIERSON, 1996). Também tem sido estudado como um substituto para metais nobres (Pt, Pd e Ir) nas indústrias de catálise e como eletrodo catalítico para oxidação anódica do hidrogênio em células de combustível (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005; ETTMAYER, 1989; KOC; KODAMBAKA, 2000; OYAMA, 1992).

Tradicionalmente, sua produção ocorre via reação de carburização entre uma fonte de tungstênio e uma fonte de carbono em altas temperaturas (1400°C e 1800°C) e longo período de reação (MA; ZHU, 2010; PIERSON, 1996; UPADHYAYA, 1998; WU et al., 2020).

No entanto, os pós produzidos pelo método convencional não são adequados para aplicações avançadas por produzir partículas grosseiras devido as elevadas temperaturas e períodos prolongados de processamento, e por existir o risco de contaminação com impurezas provenientes da fonte de carbono ou do processo de moagem adicional (CETINKAYA; EROGLU, 2011, 2017; KOC; KODAMBAKA, 2000; LIMA et al., 2017; MEDEIROS et al., 2001).

Dessa forma, as aplicações de alta tecnologia exigem novas formas de produção de pós com alta pureza e alta área superficial. Em muitos casos, a quantidade e a qualidade dos pós não podem mais ser atendidas pelos processos convencionais (GIRAUDON et al., 2000; KOC; KODAMBAKA, 2000; LIMA et al., 2021; MA et al., 2007; MA; ZHU, 2010; MEDEIROS; DA SILVA; DE SOUZA, 2002; OYAMA, 1992; WANG et al., 2019).

Diversos métodos de síntese de WC vêm sendo investigados com o intuito de obter pós com alta pureza e alta área superficial, além de otimizar o processamento através da redução da temperatura e/ou do tempo de processamento. Estudos mostraram que o uso de diferentes fontes de tungstênio e carbono permitem a formação de pó de WC fino em temperaturas inferiores a 1400 ° C (DE MEDEIROS et al., 2009; GAO; KEAR, 1995; JIN et al., 2011; KOC; KODAMBAKA, 2000; LECLERCQ et al., 1996; MEDEIROS et al., 2001; WU et al., 2020).

Os agentes de carburização gasosos oferecem a vantagem de baixas temperaturas de carburação porque as moléculas gasosas podem reagir em todas as superfícies expostas das partículas precursoras, enquanto tal contato íntimo não pode ser obtido entre partículas de sólidos, mesmo que estejam uniformemente misturados (GAO; KEAR, 1995).

O Departamento de Engenharia Química da UFRN (DEQ) desenvolveu uma rota de síntese via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura de CH₄-H₂ capaz de produzir carbeto de tungstênio puro após uma hora de reação à temperatura de 850°C em reator de leito fixo (DE MEDEIROS et al., 2009). Foi investigada a influência da temperatura, vazão do gás, composição do gás, carga e granulometria do pó precursor no processo de carburação pelo metano. No entanto, nenhuma análise cinética foi realizada. Esse tipo de análise é uma etapa fundamental para avaliar a viabilidade da implementação do processo de síntese em grande escala (ARAÚJO, 2018; LEVENSPIEL, 1974, 2000).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação cinética da síntese de WC desenvolvida por De Medeiros et al. (2009) a partir de dados de conversão de metano disponíveis no seu artigo. Os dados da síntese foram obtidos por meio da ferramenta "Digitalize" do software Origin®, e foram modelados para

verificar o modelo cinético no qual a reação melhor se adequa: Lei de Potências (considerando uma reação de primeira ordem) e o modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo analisar a cinética da síntese de carbeto de tungstênio (WC) via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura gasosa de metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) em reator de leito fixo aplicando o modelo de 1° ordem da Lei de Potências e modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Ajustar os dados experimentais da síntese de WC ao modelo de 1° ordem da Lei de Potências;
- Ajustar os dados experimentais da síntese de WC ao modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami;
- Calcular parâmetros cinéticos para dois modelos: Lei de Potências e Nucleação e Crescimento de Avrami;
- Avaliar o modelo mais adequado para a reação estudada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARBETO DE TUNGSTÊNIO

Os carbeto de metais de transição são materiais promissores para utilização em vários novos campos de tecnologia por apresentarem uma combinação única de propriedades (KOC; KODAMBAKA, 2000; LIMA et al., 2017).

O carbeto de tungstênio pertence ao grupo dos carbeto intersticiais que possuem propriedades características de materiais cerâmicos e materiais metálicos (LUKOVIĆ et al., 2015). Destaca-se por seu alto ponto de fusão, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa reatividade, elevada resistência à oxidação e alta estabilidade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica (ver Tabela 1) (BOROVINSKAYA; VERSHINNIKOV; IGNATIEVA, 2017; DANG et al., 2018; KOC; KODAMBAKA, 2000; LUKOVIĆ et al., 2015).

Tabela 1. Propriedades do Carbeto de tungstênio (WC) (Pierson, 1996).

Propriedades	Valores
Densidade	15,8 g/cm ³
Dureza Vickers	22 GPa
Módulo de elasticidade	620 – 720 GPa
Resistência transversal na ruptura	550 MPa
Ponto de fusão	2870 °C
Calor específico em 298 K	39,8 J/ mol.K

Devido a esses fatores, ele tem grande aplicabilidade nas indústrias aeroespacial, armamentista, metalurgia e química (LIMA et al., 2017). Além disso, carbonetos de tungstênio têm sido usados como suporte do eletrocatalisador de Pt em diversos processos (LAUSCHE et al., 2013; MA et al., 2007; OYAMA, 1992) e como eletrodo catalítico para oxidação anódica do hidrogênio em células de combustível (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005; ETTMAYER, 1989; KOC; KODAMBAKA, 2000; OYAMA, 1992).

No sistema binário tungstênio-carbono (ver Figura 1) são formados três compostos diferentes: W_2C , WC e WC_{1-x} . O WC é um carbeto hexagonal simples (hex), o WC_{1-x} é um carbeto cúbico de face centrada (fcc) e o W_2C (hcp) é carbeto hexagonal compacto, como mostrado na Figura 2. O WC é estável a partir de temperaturas abaixo da temperatura ambiente até 3049 K. Os outros dois carbetos, WC_{1-x} e W_2C , não são termodinamicamente estáveis à temperatura ambiente e sua formação na microestrutura final, como subprodutos, é indesejável por promover fragilidade e degradar a resistência ao desgaste (DEMETRIOU; GHONIEM; LAVINE, 2002).

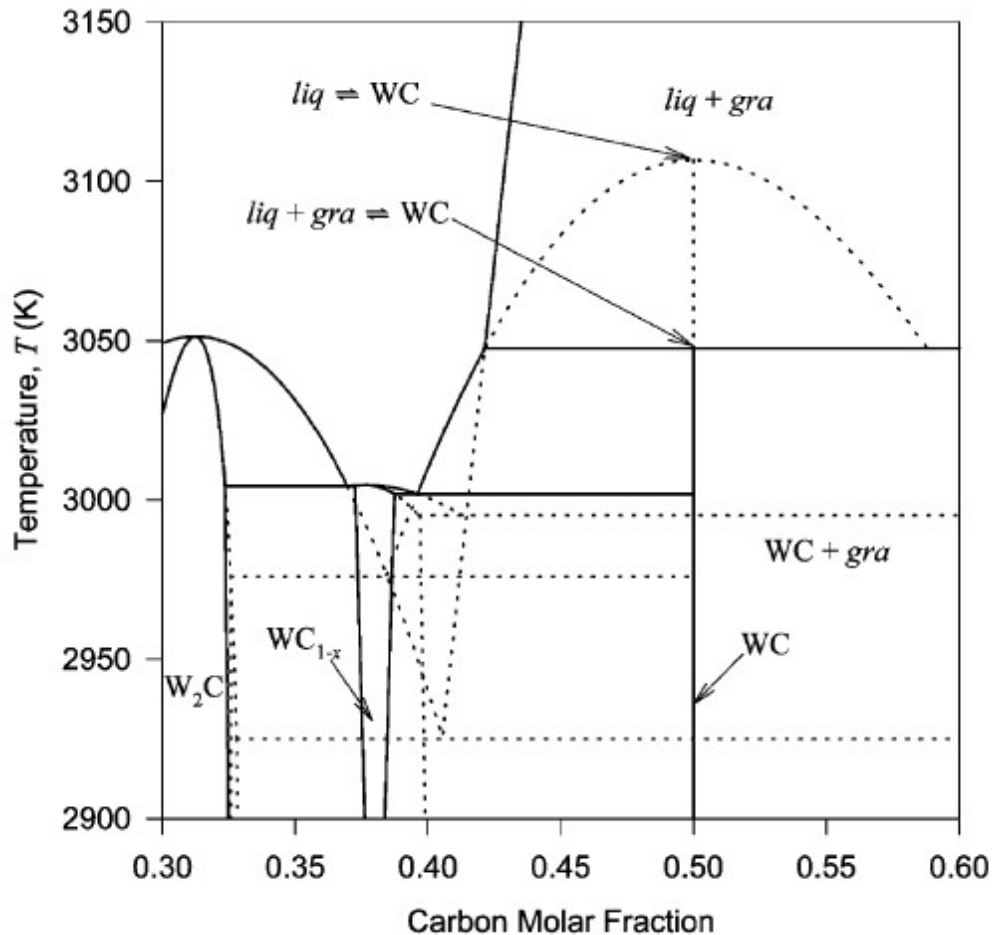


Figura 1. Diagrama de fase W-C (Demetriou; Ghoniem; Lavine, 2002)

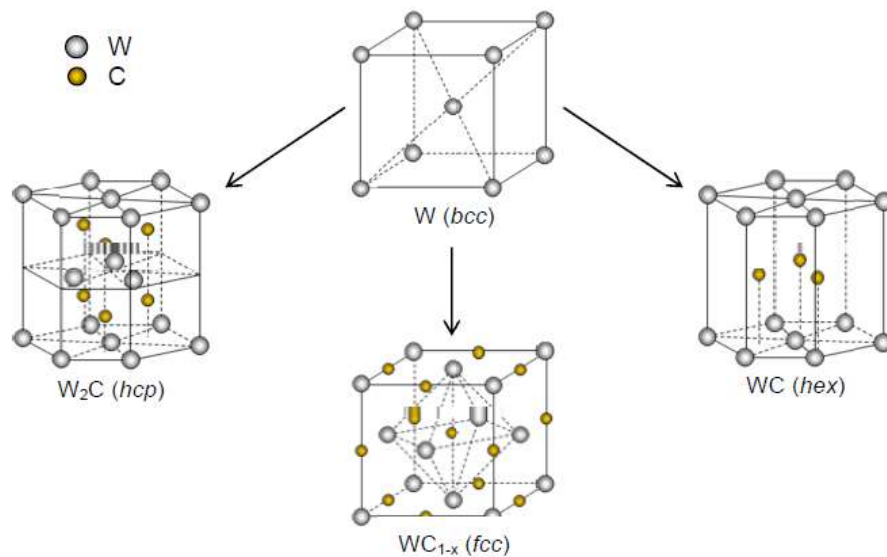


Figura 2. Estrutura cristalina do tungstênio metálico e dos seus carbeto (Feitosa, 2011)

3.1.1 Processamento

Tradicionalmente, o carbeto de tungstênio é obtido via reação de carburização do tungstênio. Neste processo, uma fonte de tungstênio, podendo ser ácido tungstico, óxido de tungstênio azul, paratungstato de amônio ou tungstênio metálico, é misturada com negro de fumo através da moagem de bolas por um longo tempo. Em seguida, essa mistura é aquecida a 1400–1800 °C em uma atmosfera de hidrogênio por 2 -10h (MA; ZHU, 2010; PIERSON, 1996; UPADHYAYA, 1998; WU et al., 2020).

Essa técnica, entretanto, produz partículas grossas de WC por necessitar de altas temperaturas e longo tempo de processamento para completa carburização. Além disso, existe o risco de contaminação por impurezas como Ca, Si, Fe, S e P provenientes do negro de fumo e de processo adicional de moagem para redução do tamanho de partículas (CETINKAYA; EROGLU, 2011, 2017; MEDEIROS et al., 2001).

Dessa forma, os pós produzidos pelo método convencional não são adequados para aplicações avançadas devido suas características indesejáveis (KOC; KODAMBAKA, 2000; LIMA et al., 2017).

Novas técnicas de síntese de carbeto metálicos refratários têm sido desenvolvidas para reduzir custos de produção e obter pós com alta pureza e área superficial. Estas investigações avaliam a otimização da produção de carbeto

usando temperaturas mais baixas, tempo de reação mais curto, precursores mais reativos e reações gás-sólido (KOC; KODAMBAKA, 2000; LIMA et al., 2017; MA; ZHU, 2010; MEDEIROS; DA SILVA; DE SOUZA, 2002; POLINI; PALMIERI; MARCHESELLI, 2015; TEIXEIRA DA SILVA; SCHMAL; OYAMA, 1996).

Dentre os métodos de síntese de WC investigados, temos: reação termoquímica, redução carbotérmica, síntese por combustão, reação gás-sólido e rotas de precursores poliméricos (JIN et al., 2011; KUMAR; SINGH; PANDEY, 2009; LIMA et al., 2021; NERSISYAN; WON; WON, 2005; ZHU et al., 2012). Em geral, o objetivo principal das pesquisas é sintetizar pó de WC fino e puro em temperatura relativamente baixa e / ou reduzir o tempo de carburização comparado com os utilizados pelo método convencional (LUKOVIĆ et al., 2015).

3.2 REAÇÃO GÁS-SÓLIDO

Reações gás-sólido são reações químicas nas quais reagentes gasosos e sólidos reagem para produzir um ou mais produtos. Elas podem ser classificadas como catalítica (quando ocorrem na presença de um catalisador) ou não catalítica.

As reações gás-sólido não catalíticas são parte integrante de muitos processos químicos e metalúrgicos, como: redução de óxidos metálicos, produção de carvão ativado, fundição de minérios e a regeneração de catalisadores (AMREI; JAMSHIDI; EBRAHIM, 2014).

Em geral, eles são extremamente complexos, e as análises realizadas para estimar a cinética química podem facilmente falhar em revelar o verdadeiro mecanismo devido ao grande número de variáveis envolvidas. Estas reações acontecem por meio de uma série de etapas químicas e difusionais, com o transporte dos reagentes da fase gasosa para a interface gás-sólido, transporte dos reagentes através de poros do sólido, adsorção física ou química dos reagentes sobre o sólido, reação química na interfase, dessorção dos produtos da reação e transporte dos produtos da interface gás-sólido para a fase gasosa. A etapa controladora da velocidade de reação é a que for mais lenta. Dessa forma, se a reação química for mais lenta que a difusão, ela controla a velocidade de reação (HABER, 1977; MELCHIORI, 2014).

A reação gás-sólido mostra-se uma maneira eficiente para aumentar a taxa de carburização em baixas temperaturas devido ao contato íntimo entre as moléculas

carbonosas e as partículas precursoras de tungstênio. A temperatura e o tempo de carburação podem ser reduzidos utilizando precursores de granulação fina por proporcionar caminhos mais curtos de difusão para carbono no sólido, assim como uma maior área de superfície para melhor absorção de carbono (CETINKAYA; EROGLU, 2011).

Vários trabalhos analisaram essa forma de síntese (ARAÚJO, 2018; CETINKAYA; EROGLU, 2011; DE MEDEIROS et al., 2009; FONTES et al., 2004, 2011, 2012; GIRAUDON et al., 2000; LIMA et al., 2021, 2017; MA et al., 2007; MEDEIROS et al., 2001; MEDEIROS; DA SILVA; DE SOUZA, 2002; POLINI; PALMIERI; MARCHESELLI, 2015; TEIXEIRA DA SILVA; SCHMAL; OYAMA, 1996; TERTULIANO, 2017). Abaixo serão apresentados alguns exemplos:

Lima et al. (2021) sintetizaram nanopartículas de WC-Ni com boa dispersão de partículas, pureza, tamanho médio de cristalito variando de 24,2 nm a 38 nm e área de superfície variando de 24,6 m² / g a 46,7 m²/ g utilizando o método de reação gás-sólido em um reator de leito fixo. A combinação de temperatura e isoterma apresentou um efeito relevante no tamanho do cristalito. Os menores tamanhos de cristalito (24,2 nm e 24,3 nm) foram encontrados nas amostras sintetizadas na menor temperatura (800 °C) e no menor tempo de reação (90 min).

Catalisadores de carboneto de tungstênio (WC) com mesoporosidade foram fabricados por reação gás-sólido na atmosfera CH₄/H₂, usado paratungstato de amônio. O microeletrodo de nanopó de Pt / WC mostrou uma atividade catalítica atraente na evolução de hidrogênio com a=0,29V. A densidade da corrente de troca da evolução do hidrogênio foi comparável ao eletrodo de Pt (MA et al., 2007).

Cetinkaya e Eroglu (2011) realizaram análises comparativas da carburação de partículas de tungstênio a temperaturas relativamente baixas (900-1100K) sob diferentes atmosferas. O estudo demonstrou que os pós nanocristalinos de WC podem ser sintetizados a partir de WO₃ em temperaturas relativamente baixas em um curto período de tempo sob atmosfera de CH₄ puro e diluído. Partículas nanométricas de tungstênio com tamanhos médios de 50-70 nm foram sintetizadas a partir de WO₃ na presença de H₂ e CH₄ durante o aquecimento para temperaturas de carburação de 900-1100 K.

Medeiros et al. (2001) relataram a síntese de pós de WC a 850°C em duas horas por carburação de paratungstato de amônio e óxido de tungstênio azul com uma mistura de H₂ –CH₄. Cristalitos de WC menores que 1 µm foram produzidos. Os

resultados indicaram que o tamanho de partícula, a forma e a porosidade dependem do tipo de precursor e do tamanho da partícula precursora. A redução da temperatura de carburação e a elevação da taxa de carburação acarretaram na obtenção de partículas de WC mais finas por evitar a ativação térmica dos mecanismos de crescimento e limitar o tempo de crescimento.

De Medeiros et al. (2009) relataram a obtenção de WC via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio e metano a baixa temperatura em períodos curtos. A influência de parâmetros de reação como temperatura, fluxo de gás, composição do gás de reação e carga de pó foram investigadas por cromatografia gasosa e DRX com refino de Rietveld. Os resultados mostraram que a taxa geral de reação (redução e carburização) pode ser aumentada pelo aumento da temperatura, fluxo de gás, quantidade de metano na atmosfera, redução da granulometria do pó e diminuição da carga do pó. Parâmetros como o fluxo de gás, granulometria do pó e a carga de pó antecipam o início da carburação, aumentando a taxa de redução. Foi sintetizado pós de WC de grão fino e alta área superficial específica (~ 35 m / g).

3.3 REAÇÃO GÁS-SÓLIDO ENTRE APT E CH₄-H₂

As investigações sobre reação gás-sólido entre o paratungstato de amônio e mistura gasosa de hidrogênio - metano apresentam o consenso que ela ocorre em três etapas: decomposição do APT, redução do WO₃ e carburização do W (CETINKAYA; EROGLU, 2011; GIRAUDON et al., 2000; LIMA et al., 2021; LÖFBERG et al., 2000; MEDEIROS; DA SILVA; DE SOUZA, 2002).

As reações de redução e de carburização ocorrem na seguinte sequência (Equação 1):



3.3.1. Decomposição do APT

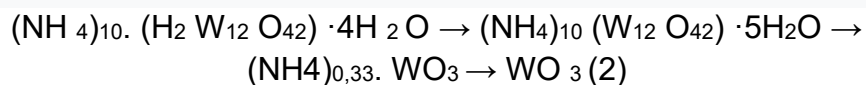
O paratungstato de amônio (NH₄)₁₀. [H₂W₁₂O₄₂] · 4H₂O é a principal matéria prima usada na fabricação de produtos de tungstênio. Esse composto é formado por

um ânion de paratungstato $[\text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42}]^{10-}$, 10 cátion NH_4^+ e 4 moléculas de água cristalina (MARASHI; VAHDATI KHAKI; ZEBARJAD, 2012).

Análises termoanalíticas e espectroscópicas sugerem que a transformação do APT em WO_3 ocorre em quatro etapas de perda de massa: a 120°C (endotérmica), 195°C (endotérmica), 265°C (exotérmica) e 359°C (endotérmica) (MOHAMED; MANSOUR; ZAKI, 1989).

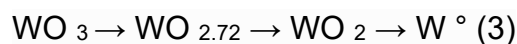
A decomposição térmica inicia-se com a liberação de água e traços de amônia, formando o paratungstato de amônio anidro. Seguindo novamente com a liberação de amônia. Durante a terceira e quarta etapas, a amônia e a água estrutural são liberadas e a decomposição do APT em WO_3 é completa (MARASHI; VAHDATI KHAKI; ZEBARJAD, 2012).

Para Fouad, Nohman e Zaki (2000), a decomposição do APT em atmosfera de hidrogênio ocorre na sequência abaixo (Equação 2):



3.3.2 Redução do WO_3

A redução de WO_3 acontece através de três etapas sequenciais de redução (Equação 3). Na primeira etapa ocorre a formação de $\text{WO}_{2.72}$, seguindo pela conversão de $\text{WO}_{2.72}$ em WO_2 . Por fim, WO_2 é convertido diretamente em W° metálico (FOUAD, 1997; JIN et al., 2011).



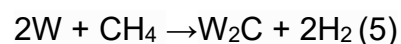
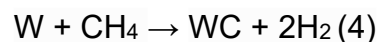
A etapa de redução é uma parte muito importante no processo de síntese do carbeto porque pode controlar a forma e o tamanho de partícula de tungstênio. Em um ambiente seco, preserva-se o tamanho e a forma das partículas precursoras durante a reação. No entanto, em uma atmosfera úmida, a redução é acompanhada pelo crescimento das partículas W e mudança de forma (MEDEIROS et al., 2001).

O estudo desenvolvido por Cetinkaya e Eroglu (2017) investigou a reação do pó de WO_3 em fluxo de H_2-CH_4 a 900–1300 K por 60 min e 120 min. Técnicas de medição de massa, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterizar os produtos. Os resultados mostram uma maior influência da temperatura na extensão da carburização. Nas temperaturas de 900K e 1100 K, a carburização foi incompleta devido ao suprimento lento de C da fase gasosa e à difusão de C no estado sólido. Enquanto, a 1200 K e 1300 K foi obtido WC monofásico para ambos os tempos de reação devido ao aumento do suprimento de C. A formação de WC no sistema $WO_3-CH_4-H_2$ consistiu na redução do óxido seguida pela carburização de W. Para os autores, a redução do óxido ocorre antes da cementação devido à alta difusividade da molécula de hidrogênio. O tamanho médio das partículas de pó aumentou com a temperatura de 0,15 μm (900 K) e 1 μm (1300 K), mas não foi influenciado pelo tempo de reação.

3.3.3 Carburização do W

A carburização do tungstênio metálico por gases carbonáceos ocorre em temperatura mais baixa e em taxas mais altas em comparação ao método tradicional devido à maior reatividade do material precursor e ao melhor contato entre os reagentes gás-sólido (MEDEIROS et al., 2001).

A reação de carburização de W com metano (CH_4) pode prosseguir de acordo com as Equações 4 e 5 (KOC; KODAMBAKA, 2000).



Os resultados obtidos por Cetinkaya e Eroglu (2011) indicam a ocorrência de dois estágios durante a carburização do tungstênio. No primeiro estágio, a conversão é rápida e a taxa inicial aumenta com o aumento da temperatura (Equação 4). No segundo estágio, a taxa de reação torna-se mais lenta (Equação 5)

A formação de carbeto de tungstênio requer W metálico e carbono ativo. Na formação da nova fase (WC), duas etapas são críticas: a formação de carbono ativo

C* na superfície W e a difusão de C* no W metálico. Se a redução do óxido de tungstênio em W for lenta, a quantidade de C* formado será baixa devido à falta de superfície de W, e a difusão de C em W será rápida, levando à formação de W₂C. Por outro lado, se a redução do óxido de tungstênio em W for rápida, haverá W suficiente para a formação de C*, e a difusão de C em W se tornará a etapa limitante. Como resultado, a fase WC será formada (ZHU et al., 2012).

A cinética do processo de cementação envolve essencialmente a decomposição de CH₄ e a difusão de átomos de C na partícula. A pirólise do metano inicia com reações homogêneas na fase gasosa, onde espécies intermediárias contendo C se formam. A adsorção das espécies resulta na formação de C na superfície das partículas por reações heterogêneas. A difusão intersticial de átomos de carbono no núcleo sólido acarreta na formação das fases de carbetos. Quando as fases de carboneto se formam, a difusão de carbono ocorre através delas para alcançar o núcleo W não reagido (CETINKAYA; EROGLU, 2011).

3.4 CINÉTICA QUÍMICA

A cinética química é o estudo dos fatores que influenciam a velocidade de uma reação química e os mecanismos envolvidos. Define-se a velocidade de reação como a variação na concentração do reagente ou produto com o tempo devido à(s) reação(ões) química(s) (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005; LE BRAS, 1997; LEVENSPIEL, 1974).

Os objetivos principais da análise cinética são a determinação da equação de velocidade de reação e a determinação da influência da temperatura na velocidade.

Não há um método geral para realizar a determinação da velocidade de uma reação. Geralmente, os dados experimentais são ajustados em uma série de modelos cinéticos para determinar qual dentre estes modelos melhor descreve o experimento. Este procedimento é repetido até ser encontrado o modelo que se adeque aos dados experimentais (GALWEY; BROWN, 1998; PANIAGO; FREDERICO, F. CAMPOS FILHO, SUYAMA; COUTO, 1990).

A taxa de uma reação química pode ser modificada através da alteração da concentração das partículas reagentes, da pressão do sistema (se algumas das partículas reagentes estiverem na fase gasosa), do tamanho das partículas (se

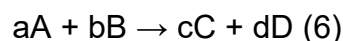
algumas das partículas reagentes estiverem no estado sólido), da temperatura do sistema e da utilização de catalisadores (VAZZOLER, 2019).

O estudo da cinética química é de fundamental importância na engenharia química pois permite projetar adequadamente equipamentos para efetuar a reação química de interesse em escala industrial (LEVENSPIEL, 1974). Os parâmetros cinéticos permitem que as taxas de reação sejam obtidas em diferentes condições de processamento. Isso é importante durante o aumento de escala dos processos térmicos de laboratório para escala de reator (FEDUNIK-HOFMAN; BAYON; DONNE, 2019).

Vários processos de transferência podem influenciar as taxas químicas. O reconhecimento dessas interferências é de fundamental importância durante qualquer estudo de cinética, principalmente naqueles estudos que servirão de base para projetos de reatores de produção (J.M. BERTY, 1999).

3.4.1 Lei de Potências

O modelo cinético mais simples pressupõe que a taxa de reação é proporcional ao produto da concentração dos reagentes. Considerando a reação geral (Equação 6), as moléculas dos reagentes A e B devem colidir para reagirem, e a probabilidade da colisão será proporcional ao produto de suas concentrações (ATKINS, PETER. DE PAULA, 2004; DENISOV; SARKISOV; LIKHTENSHEIN, 2003).



A expressão matemática que relaciona a velocidade da reação e a concentração dos reagentes é chamada de lei de velocidade da reação, lei cinética ou lei da taxa (ARNAUT; FORMOSINHO; BURROWS, 2007a; JUNIOR; CRUZ, 2012).

A lei de velocidade pode ser escrita pela Equação 7:

$$r_a = k(T) \cdot [A]^n [B]^m \quad (7)$$

Onde $k(T)$ é a constante de proporcionalidade chamada de constante de velocidade, $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos reagentes.

A magnitude de k varia com a temperatura, portanto, determina como a temperatura influencia na velocidade. Os expoentes n e m são conhecidos como ordens da reação e indicam como a velocidade é afetada pela concentração de cada reagente. A ordem total da reação é a soma das ordens de cada reagente na lei de velocidade. Os expoentes devem ser determinados experimentalmente (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005).

Quando vários reagentes estão envolvidos na reação, dois métodos são aplicados:

1. No primeiro método, utiliza-se um dos reagentes abaixo da proporção estequiométrica da reação (denominado de reagente limitante) para negligenciar o consumo dos demais reagentes durante o tempo de reação. Neste caso, uma mudança na taxa de reação é determinada apenas pela concentração do reagente limitante.
2. No segundo método, todos os reagentes são utilizados respeitando a proporção estequiométrica. Os reagentes são consumidos numa proporção constante, e a velocidade da reação é determinada pela concentração de qualquer produto (DENISOV; SARKISOV; LIKHTENSHEIN, 2003).

Uma reação de 1° ordem é aquela cuja velocidade depende da concentração de um único reagente elevado a primeira potência.

$$ra = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (8)$$

Integrando a Equação 8, temos como solução:

$$\ln A_t - \ln A_0 = -kt \quad (9)$$

$$\ln A_t = -kt + \ln A_0 \quad (10)$$

A constante cinética (k) pode ser determinada a partir do gráfico de $\ln ([A_t] / [A_0])$ versus tempo. E a velocidade da reação no instante t pode ser obtida a partir da

inclinação da curva correspondente ao ponto t na abscissa (ARNAUT; FORMOSINHO; BURROWS, 2007b).

3.4.2 Modelo de Avrami

O modelo de nucleação e crescimento de Avrami descreve a cinética de muitas reações de estado sólido, incluindo cristalização, transição cristalográfica, decomposição e crescimento do filme em superfícies sólidas (FANFONI; TOMELLINI, 1998; SINHA; MANDAL, 2021). Esse método também é frequentemente aplicado às reações de gás-sólido (ARAÚJO, 2018; FONTES et al., 2011).

O modelo de Avrami considera que a mudança de fase em um sistema passível de transformação ocorre por meio da nucleação de embriões de uma nova fase. Estes embriões são arranjos aleatórios e transitórios que se assemelham a nova fase. Quando a mudança de fase começa, alguns embriões crescem até atingir um tamanho crítico, tornando-se núcleos. Ao longo desse processo, o número de embriões vai decaindo com o tempo devido à transformação de embriões em núcleos e crescimento dos núcleos. Desta forma, a cristalização ocorre devido às aglomerações de núcleos em crescimento que é descrita por processos isotérmicos ou não-isotérmicos (AQUINO, 2010; SANTOS, 2018; SOUSA, 2013).

A maioria das reações gás-sólido começam com a formação de núcleos na superfície sólida, conforme a reação progride, esses núcleos crescem, se sobrepõem uns aos outros, cobrindo a superfície (AMREI; JAMSHIDI; EBRAHIM, 2014).

A cinética de transformações de fase envolvendo nucleação e o crescimento em condições isotérmicas é descrita através da Equação 11:

$$X = 1 - \exp(-Mt^N) \quad (11)$$

Onde X é a fração transformada no tempo t , M é uma constante cinética função da temperatura, chamada de taxa efetiva de reação, N é um parâmetro que reflete a taxa de nucleação e/ou o crescimento morfológico, chamado de expoente de Avrami (FANFONI; TOMELLINI, 1998; HENDERSON, 1979; SOUSA, 2013).

Aplicando-se o logaritmo natural na Equação 11 duas vezes, obtemos a Equação 12:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right] = N \cdot \ln(M) + N \cdot \ln(t) \quad (12)$$

Os valores de N e M são determinados a partir de um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(t)$ (SANTOS, 2018). Esta relação permite obter o expoente de Avrami através do coeficiente angular do gráfico, assim como a constante de velocidade (AQUINO, 2010).

O valor do expoente de Avrami corresponde ao tipo de nucleação (homogênea ou heterogênea) e indica dimensionalidade de crescimento dos cristais. A dimensionalidade da cristalização é definida com base no mecanismo de transformação relacionada com a taxa de nucleação do material. O expoente de Avrami pode assumir os seguintes valores, para nucleação volumétrica: $N \geq 4$ indica crescimento tridimensional dos cristais; $N=3$, crescimento bidimensional; e $N=2$ crescimentos unidimensional. Para $N=1$, a nucleação ocorre na superfície (SANTOS, 2018).

O modelo de crescimento e nucleação expresso na equação de Avrami (Equação 11) foi desenvolvido baseando-se em suposições que nem sempre são respeitadas durante as transformações de fases, são elas: condições de transformação isotérmica, nucleação espacialmente aleatória e taxa de crescimento da nova fase dependente apenas da temperatura (crescimento linear) (AQUINO, 2010; HENDERSON, 1979; MÁLEK, 1995).

Segundo Aquino (2010), a limitação da teoria está relacionada a taxa de nucleação não ser constante com o tempo, a variação na taxa de crescimento de núcleo para núcleo e com o tempo, os núcleos formados não estarem distribuídos aleatoriamente e os núcleos formados não serem esféricos. Mesmo assim, a modelo mostra-se válido para crescimento linear na maioria das circunstâncias e aproximadamente válida para os primeiros estágios do crescimento controlado por difusão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho baseou-se na síntese de WC desenvolvida por De Medeiros et al. (2009). Na referida pesquisa, foram avaliadas a influência da temperatura (800°C e 850°C), fluxo de gás (17L/h e 30 L/h), carga (2g e 4g) e granulometria do precursor (in natura e peneirado – 400 mesh) na obtenção de WC via reação gás-sólido entre paratungstato de amônio (APT) e a mistura gasosa de metano e hidrogênio em um reator de leito fixo.

O procedimento experimental seguido consistiu no aquecimento do APT a taxa de 5°C/min até a isoterma (850°C ou 800°C), permanecendo nesse patamar por 1 hora. Durante esse período, o precursor foi submetido sob o fluxo da mistura gasosa de CH₄ e H₂ à vazão total de 17L/h ou 30 L/h, sendo o consumo de metano acompanhado por cromatografia gasosa. Após o resfriamento, o pó obtido foi analisado por difração de raio x para verificar a obtenção da fase WC pelo processamento.

4.1 OBTENÇÃO DOS DADOS

Os dados de conversão da fase gasosa disponíveis na publicação foram utilizados para realização da análise cinética da reação. Esses dados foram adquiridos com uso da ferramenta “Digitalize” do software ORIGIN®. A ferramenta possibilita extrair ponto a ponto todos os dados plotados nos gráficos publicados.

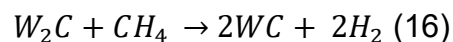
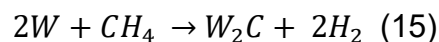
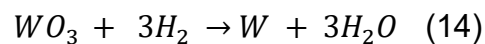
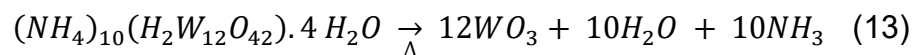
Para a análise aqui realizada, foram consideradas as condições de processamento mostradas na Tabela 2:

Tabela 2. Condições experimentais analisadas.

Reação	Q (L/h)	% CH ₄	T (°C)	Carga de APT (g)	Granulometria do APT
R1	17	5	850	2	In natura
R2	17	5	800	2	In natura
R3	17	5	850	4	In natura
R4	30	5	850	3	In natura
R5	17	5	850	2	Peneirada (400 mesh)

4.2 AVALIAÇÃO

A reação entre o APT e a mistura gasosa de metano - hidrogênio pode ser descrita pelas equações estequiométricas de decomposição do APT (Equação 13), redução do trióxido de tungstênio (Equação 14) e carburação do tungstênio (Equações 15 e 16) (DE MEDEIROS *et al.*, 2009; LECLERCQ *et al.*, 1996; TERTULIANO, 2017).



Quando as reações químicas ocorrem em múltiplas etapas, a etapa mais lenta controla a taxa global da reação. Essa etapa, denominada de etapa determinante da velocidade, governa a lei de velocidade da reação como um todo (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005). Segundo De Medeiros *et al.* (2009), a reação limitante de velocidade é a segunda etapa da carburização do tungstênio. Os resultados das pesquisas de Leclercq *et al.* (1996), Giraudon *et al.* (2000) e Cetinkaya e Eroglu (2011) corroboram com essa conclusão. Por isso, o foco da análise cinética foi a conversão de W_2C para WC .

O período de tempo analisado em cada reação foi determinado baseando-se no comportamento de consumo do metano. De Medeiros *et al.* (2009) apresentam uma sequência de gráficos mostrando o consumo de metano em função do tempo para as diferentes condições de processamento. Segundo os autores, as reações de redução podem ser identificadas, nestes gráficos, por meio dos picos de consumo do metano. O primeiro pico refere-se à formação do W_2C , entre o primeiro e segundo pico inicia-se a nucleação de WC , e segundo pico refere-se ao crescimento dos

cristais WC. Essa informação foi a base para a escolha dos intervalos de tempo selecionados para a análise cinética.

4.3 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados de consumo de metano, temperatura e tempo de reação foram convertidos em fluxo molar (mol/s) a partir da Equação (17).

$$F_{CH_4} = Q_{CH} \times P_{atm} \times R \times T \quad (17)$$

Onde, F_{CH_4} , P_{atm} , R , Q_{CH} e T são, respectivamente, fluxo molar de metano (mol/s), pressão atmosférica (101,3 KPa), constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K), vazão de metano (mol/s) e Temperatura (K).

4.3.1. Lei de Potências

Os dados de fluxo molar do CH_4 foram utilizados na lei de velocidade integrada (Equação 18) para analisar adequação do modelo cinético de primeira ordem na reação.

$$\ln C_{CH,t} = -kt + - \ln C_{CH,0} \quad (18)$$

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

A constante cinética foi calculada por meio da Equação 18, plotando-se os dados de concentração de CH_4 em função do tempo.

4.3.2. Modelo de Avrami

Pela estequiometria da reação (Equação 16), nota-se uma proporção direta entre moles de metano e moles de W_2C . Ou seja, ao ser consumido 1 mol de metano, 1 mol de W_2C também é consumido para produção de 2 moles de WC.

No desenvolvimento da análise do modelo de Avrami foi considerado que todo o metano consumido no reator durante o intervalo de tempo considerado (2ª etapa da carburização – Equação 16), reagiu para a formação do carvão. Partindo deste pressuposto, pode-se afirmar que a conversão do metano é diretamente proporcional à conversão do W_2C . Essa relação foi considerada para substituir a fração de conversão do W_2C pela fração de conversão do CH_4 nos cálculos cinéticos.

Os dados de fluxo molar do metano foram convertidos em fração de conversão através da Equação 19:

$$X = \frac{N_0 - N_F}{N_0} \quad (19)$$

Sendo X fração convertida do sólido, N_0 o fluxo molar inicial e N_F o fluxo molar no instante de tempo t.

Dessa forma, foi calculada a conversão do CH_4 em cada instante da reação. Esses dados de conversão foram utilizados no modelo de Avrami (Equação 20) para determinação da taxa de reação efetiva (M) e o expoente de Avrami (N). Os valores de N e M foram determinados a partir de um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(t)$.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - X_{CH_4}} \right) \right] = N \cdot \ln(M) + N \cdot \ln(t) \quad (20)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 3, 4, 5, 6 e 7 mostram a conversão do metano para as cinco condições de processamento estudadas. Como explicado por De Medeiros et al. (2009), os picos observados nos gráficos representam as etapas de carburização que acontecem durante a síntese do WC.

O processo de carburização inicia com a deposição de carbono na superfície W, e carburização de superfície. Espécies de carbono difundem-se no volume do sólido para formar W_2C (LECLERCQ et al., 1996). A transformação de W_2C em WC é mais lenta e é controlada pela taxa de depósito de carbono na superfície do sólido (CETINKAYA; EROGLU, 2011; GIRAUDON et al., 2000).

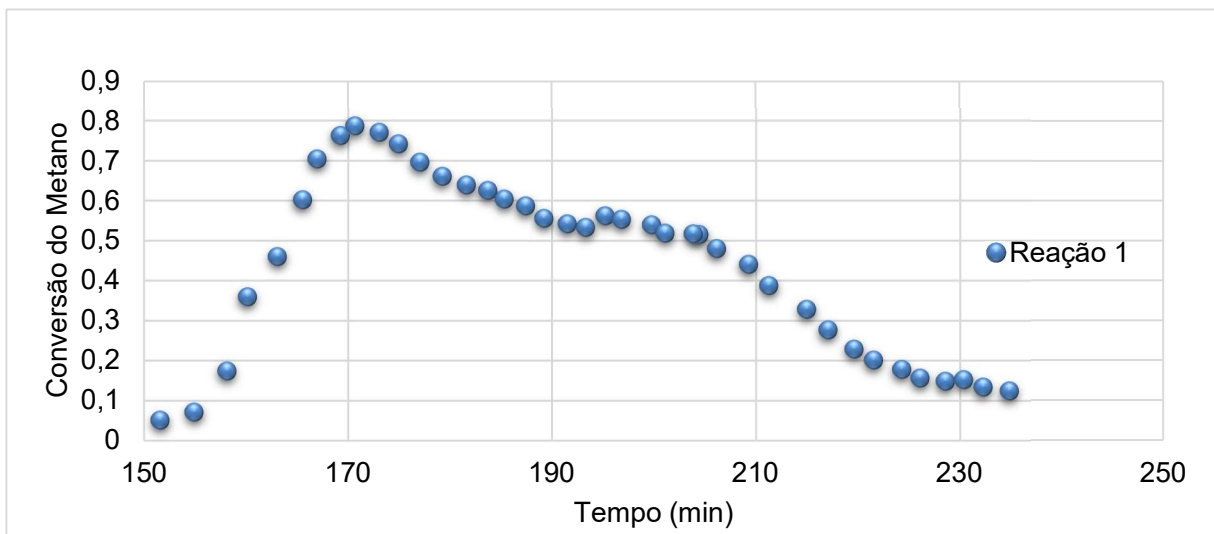


Figura 3. Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 1: vazão total = 17L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 2g.

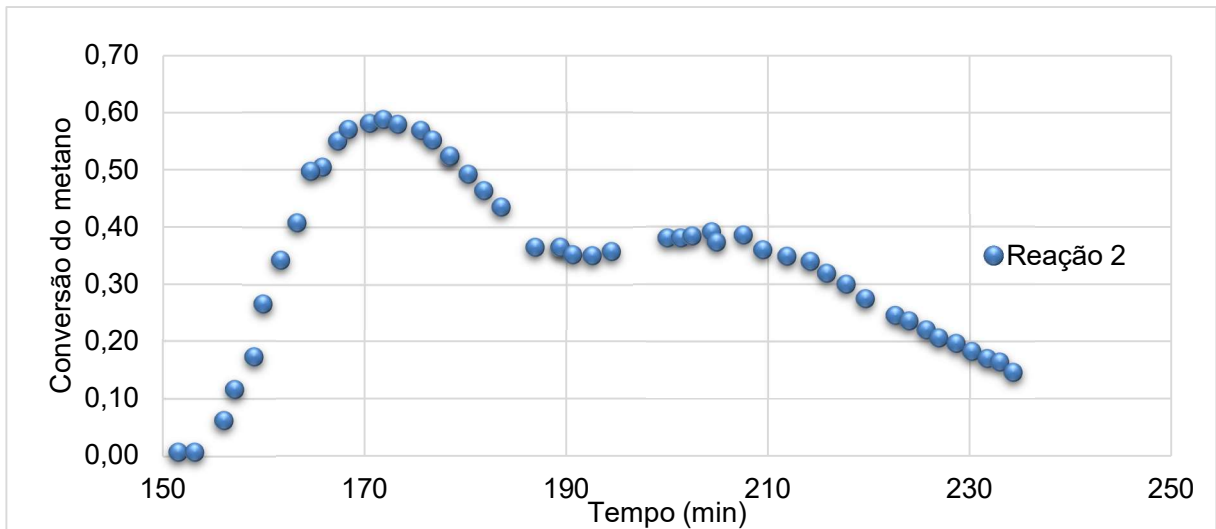


Figura 4. Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 2: vazão total = 17L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 800°C, massa de APT = 2g

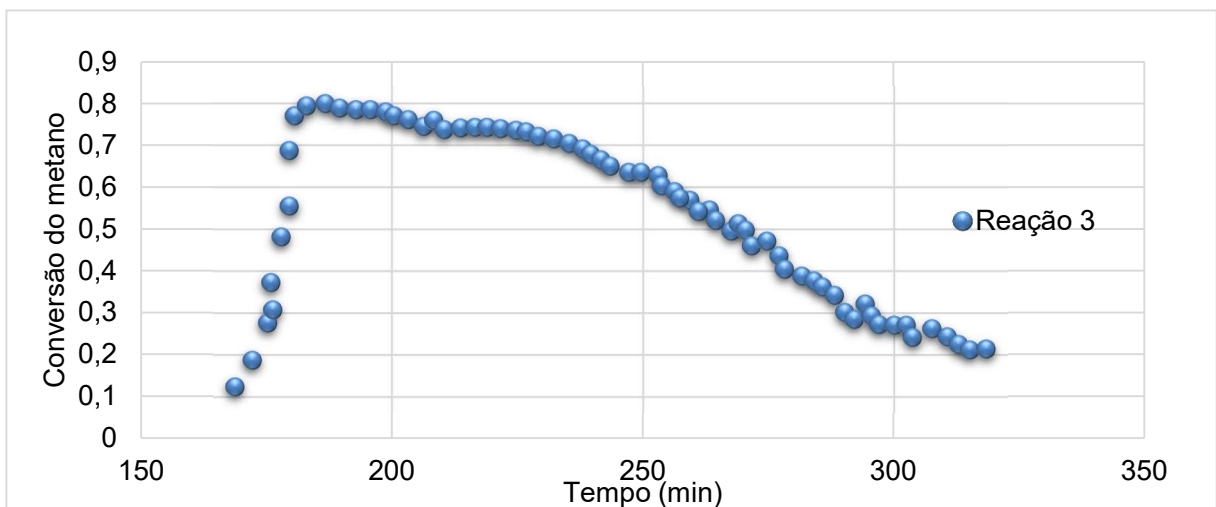


Figura 5. Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 3: vazão total = 17L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 4g

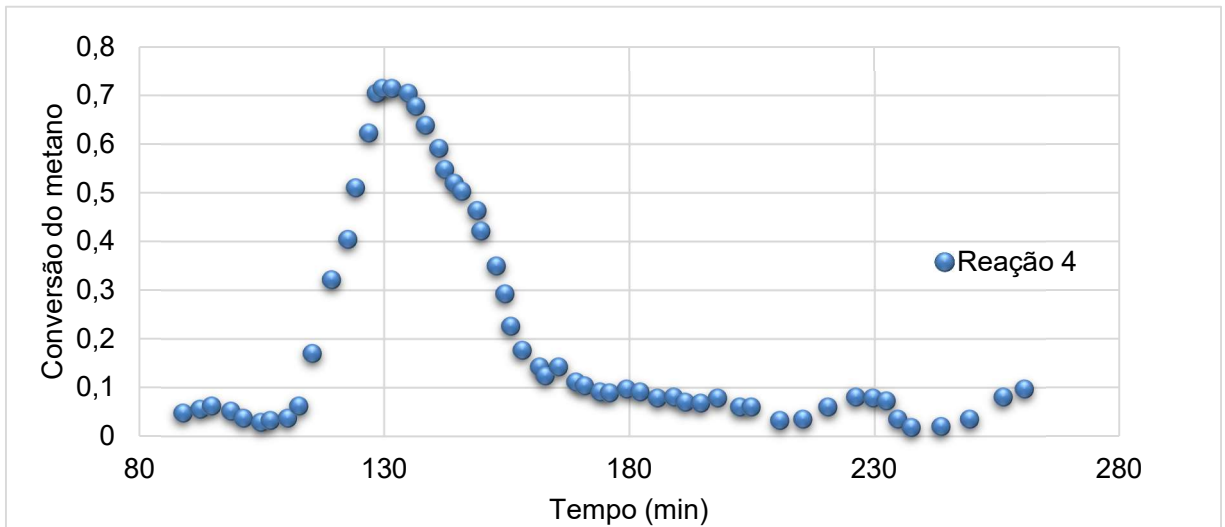


Figura 6. Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 4: vazão total = 30 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 3g.

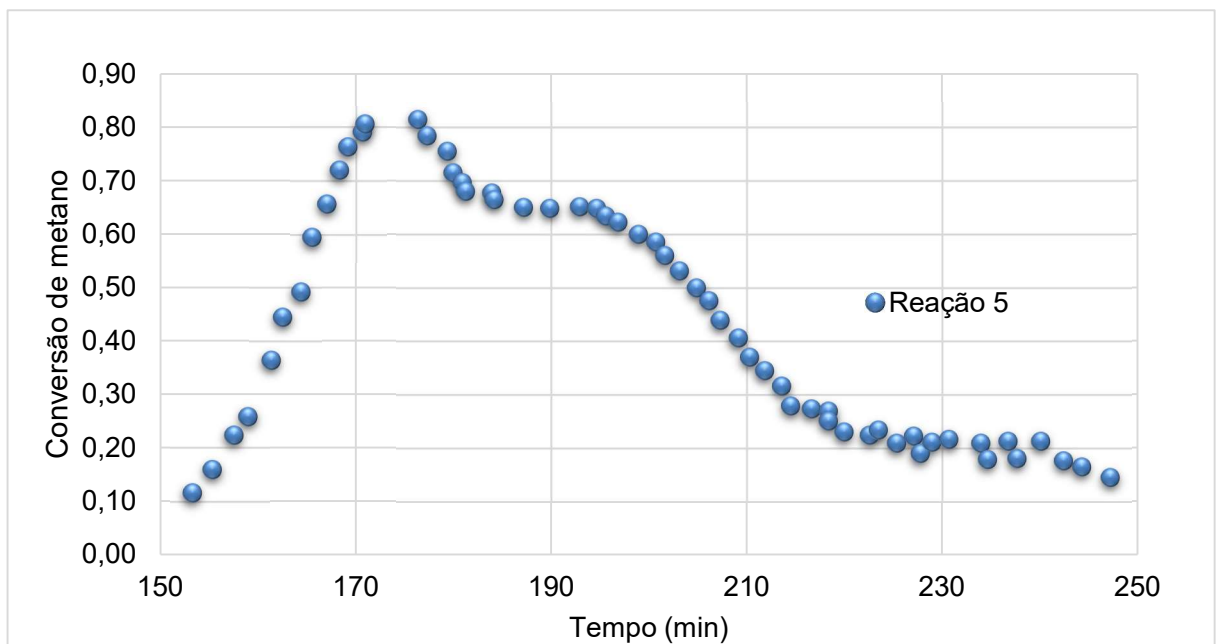


Figura 7. Gráfico de conversão do metano versus tempo para reação 5: vazão total = 17L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 2g, granulometria refinada (400 mesh).

As alterações nas condições de processamento modificaram significativamente a disposição dos picos nos gráficos de conversão de metano em função do tempo, com exceção da temperatura.

Analisando as Figuras 3 e 4, percebe-se um comportamento similar das curvas, diferenciando-se um da outra pelos valores máximos alcançados no eixo das ordenadas. Ou seja, as etapas de carburização ocorreram aproximadamente nos mesmos períodos de tempo, mas em menor grau para a temperatura de 800°C.

O aumento de carga do APT (Figura 5) acarretou em um prolongamento no período de carburização, observado pelo aumento do tempo necessário para a estabilização da conversão do metano ($X \leq 0,20$). Na R3, os valores de conversão caem para valores menores que 0,20 apenas após 300 min, enquanto nas demais condições, essa estabilização ocorre aproximadamente após 230 min para R1, R2 e R5, e 160 min para R4.

Na Figura 6, verifica-se uma diferença considerável no consumo de metano devido a elevação da vazão total dos gases. Os picos tornaram-se estreitos e quase indistinguíveis. Além disso, houve a antecipação dos picos para 130 min, indicando que a maior disponibilidade de carbono acelerou a reação de redução e a reação de carburização.

Observando as Figuras 3 e 7, nota-se um comportamento bem semelhante entre as curvas, ambas possuem picos bem definidos e ocorrem nos mesmos intervalos de tempo (170 a 210 min). A diferença encontra-se na transição entre os picos. Na R5, o período de transição é mais curto, podendo indicar uma aceleração na difusão e na nucleação da nova fase (WC).

5.1 LEI DAS POTÊNCIAS

As Figuras 8, 9, 10, 11 e 12 mostram o ajuste de 1° ordem da Lei de Potências para os dados experimentais. Na Tabela 3, os parâmetros dos ajustes foram reunidos para facilitar a análise.

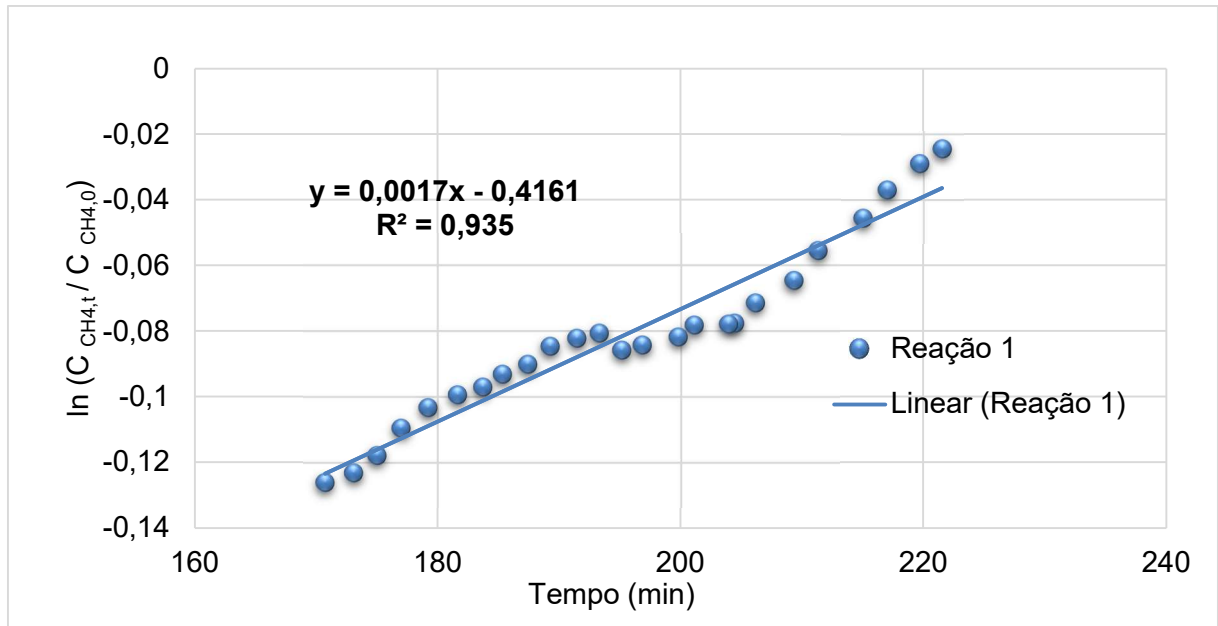


Figura 8. Ajuste de 1º ordem da lei da potenciais para reação 1: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 2g.

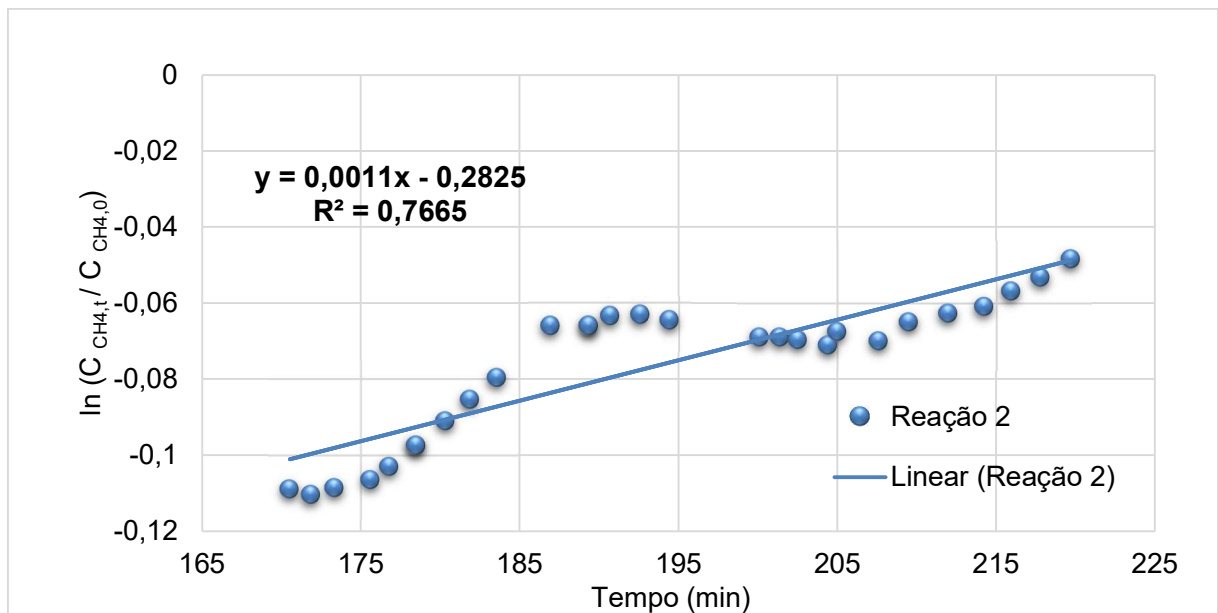


Figura 9. Ajuste de 1º ordem da lei da potenciais para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura =800°C, massa de APT = 2g.

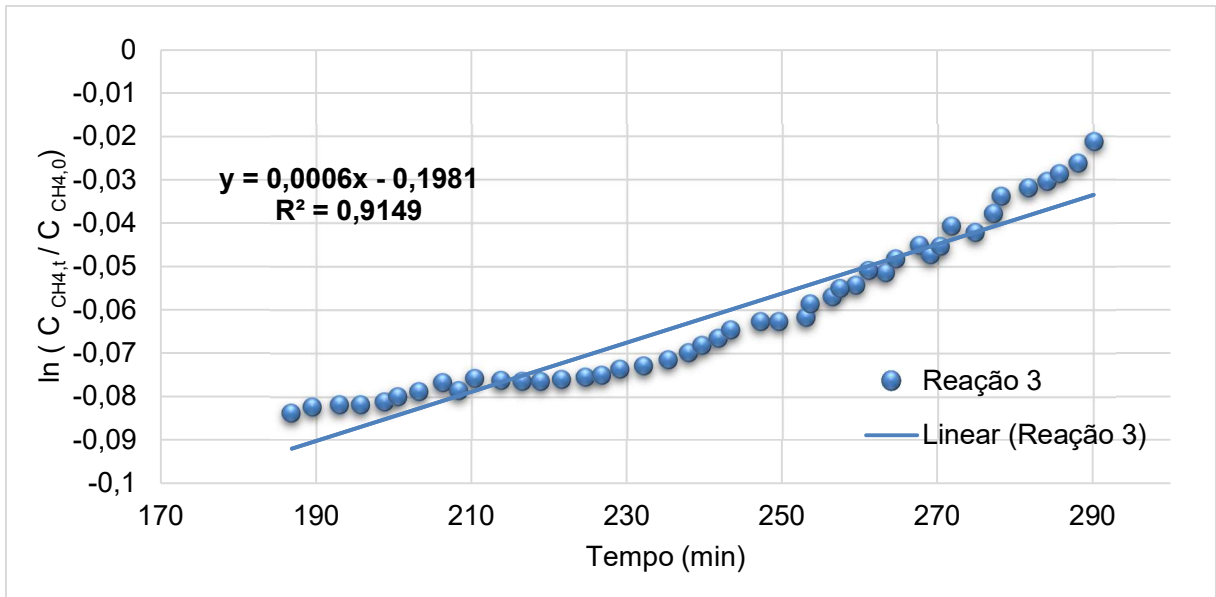


Figura 10. Ajuste de 1º ordem da lei da potências para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 4g.

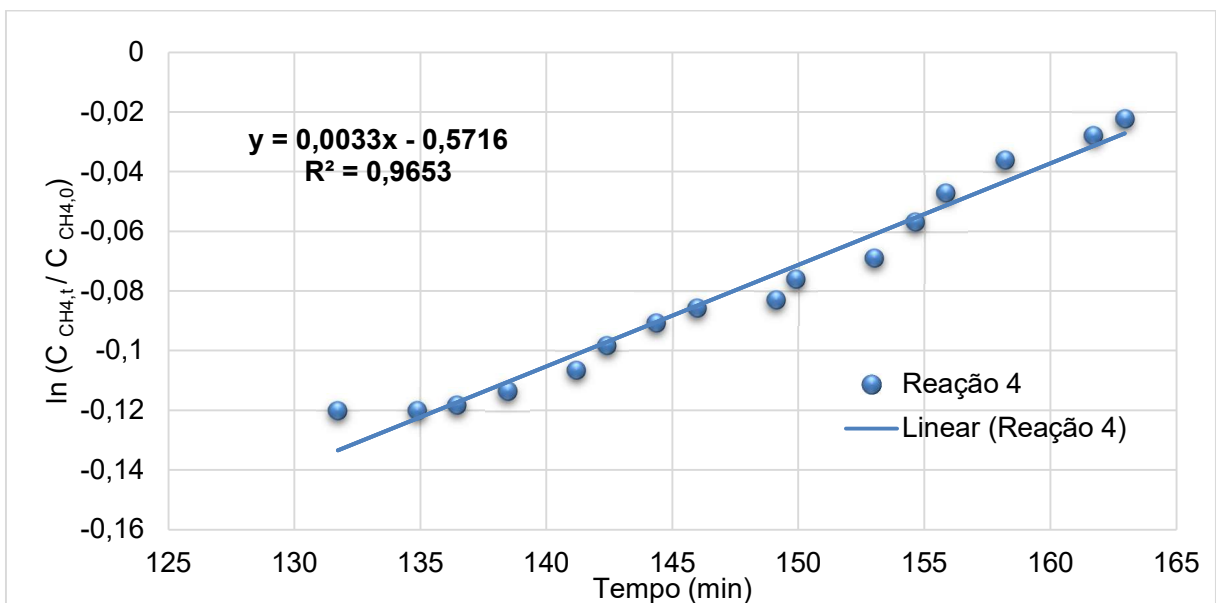


Figura 11. Ajuste de 1º ordem da lei da potências para reação 2: vazão total = 30 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura =850°C, massa de APT = 3g.

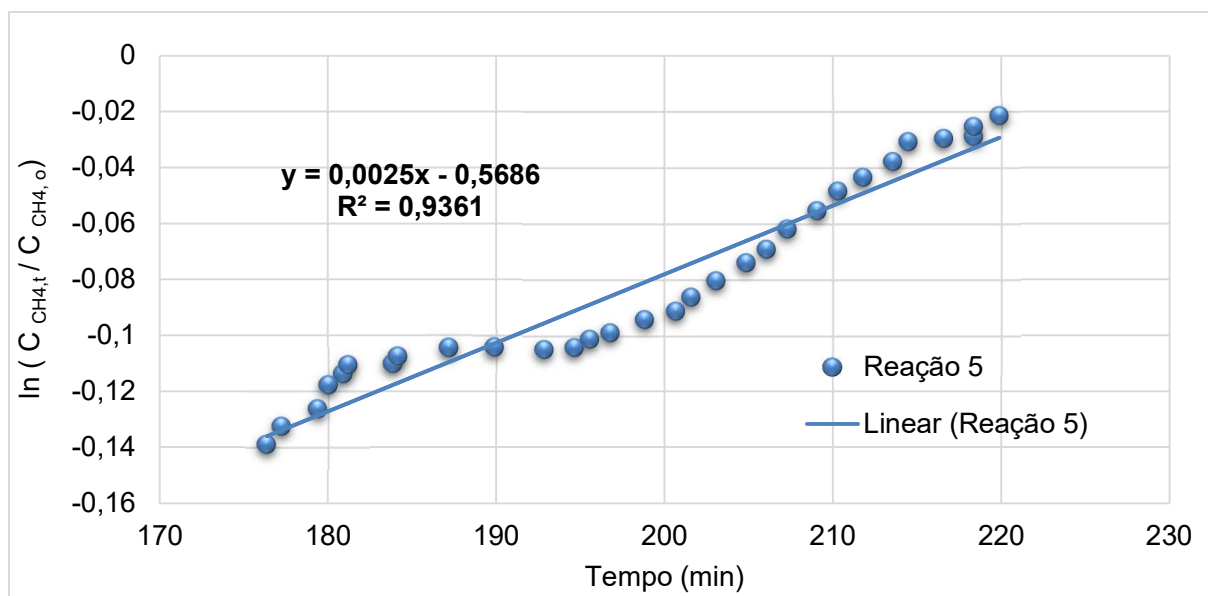


Figura 12. Ajuste de 1º ordem da lei das potências para reação 5: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 2g, granulometria refinada (400 mesh).

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos do ajuste de 1º ordem da lei das potências

Reações	K (min ⁻¹)	R ²
R1	0,0017	0,935
R2	0,0011	0,7665
R3	0,0006	0,9149
R4	0,0033	0,9653
R5	0,0025	0,9361
Média	0,00184	0,90356

O coeficiente de correlação (R^2) apresentou uma média aritmética de 0,904, demonstrando uma boa adequação ao modelo. Todos coeficientes encontrados estão bem próximos à média, exceto para a reação 2 que apresenta o valor mais discrepante ($R^2=0,7665$).

A reação 2 utilizou a isoterma de transformação de 800°C, e nessa condição, De Medeiros et al. (2009) constatou por difração de raio X a presença de 10% em peso de W₂C nos pós obtidos. Cetinkaya e Eroglu (2017) também constataram a carburação incompleta do W₂C na temperatura de 900-1000K na reação entre WO₃ e H₂-CH₄ com patamar de 60 e 120 min devido ao suprimento lento de C da fase gasosa e à difusão de C no sólido. Essa conversão incompleta W₂C pode

justificar o menor grau de adequação ao modelo de 1° ordem. Desconsiderando a R2, a média aritmética do coeficiente de correlação sobe para 0,937.

O maior grau de adequação foi apresentado para a reação 4 ($R^2 > 0,96$). Comparando os parâmetros cinéticos das reações 1 e 4, percebe-se um incremento de 94% na constante de velocidade. O aumento do fluxo gasoso gerou um aumento significativo na taxa de reação devido à maior disponibilidade de carbono. Os requisitos básicos para a completa conversão do W_2C é a disponibilidade de C em quantidade suficiente e a taxa de difusão de C adequada. Uma disponibilidade abaixo do necessário de C ou uma difusão lenta de C acarretam em uma reação de carburação incompleta (CETINKAYA E EROGLU, 2011).

Por outro lado, o aumento da carga de APT acarretou uma redução de 35% na constante de velocidade. Observando as Figuras 3 e 5, nota-se um retardo de aproximadamente 30 min para a diminuição e a estabilização da conversão do metano ($X \leq 0,20$), evidenciando uma maior dificuldade para a obtenção do WC. O aumento na carga do precursor de tungstênio, conseqüentemente, aumenta o caminho que os átomos de carbono devem percorrer para completa conversão de todo o sólido. Essa dificuldade no processo difusional atrasa o processo de redução do WO_3 quando comparado a reação padrão (R1) e da carburização (DE MEDEIROS et al., 2009).

A redução na granulometria proporcionou um acréscimo de 47% na constante cinética quando comparado com reação padrão (R1). A redução da granulometria do pó precursor fornece caminhos de difusão mais curtos para C no sólido, assim como uma maior área de superfície para melhor absorção de C (CETINKAYA E EROGLU, 2011).

Em resumo, os valores da constante cinética encontradas pelo ajuste de 1° ordem indicam que a taxa de reação foi aumentada através do aumento do fluxo de metano ($k_{R4} = 0,0033 \text{ min}^{-1}$), refinamento na granulometria do precursor ($k_{R5} = 0,0025 \text{ min}^{-1}$), da redução da carga do precursor ($k_{R1} = 0,0017 \text{ min}^{-1}$ e $k_{R3} = 0,0006 \text{ min}^{-1}$) e do aumento da temperatura ($k_{R1} = 0,0017 \text{ min}^{-1}$ e $k_{R2} = 0,0011 \text{ min}^{-1}$). Isso está de acordo com os resultados de De Medeiros et al. (2009).

5.2 MODELO DE AVRAMI

As Figuras 13, 14, 15, 16 e 17 mostram o ajuste dos dados experimentais ao modelo de nucleação e crescimento de Avrami. O expoente de Avrami (N) e a constante cinética (M) foram determinadas pela linearização da fração de conversão de CH₄ em função do tempo (Equação 12). Os respectivos valores foram determinados a partir do coeficiente angular e linear do gráfico $\ln[-\ln(1 - x)]$ versus $\ln(t)$ e eles estão reunidos na Tabela 4.

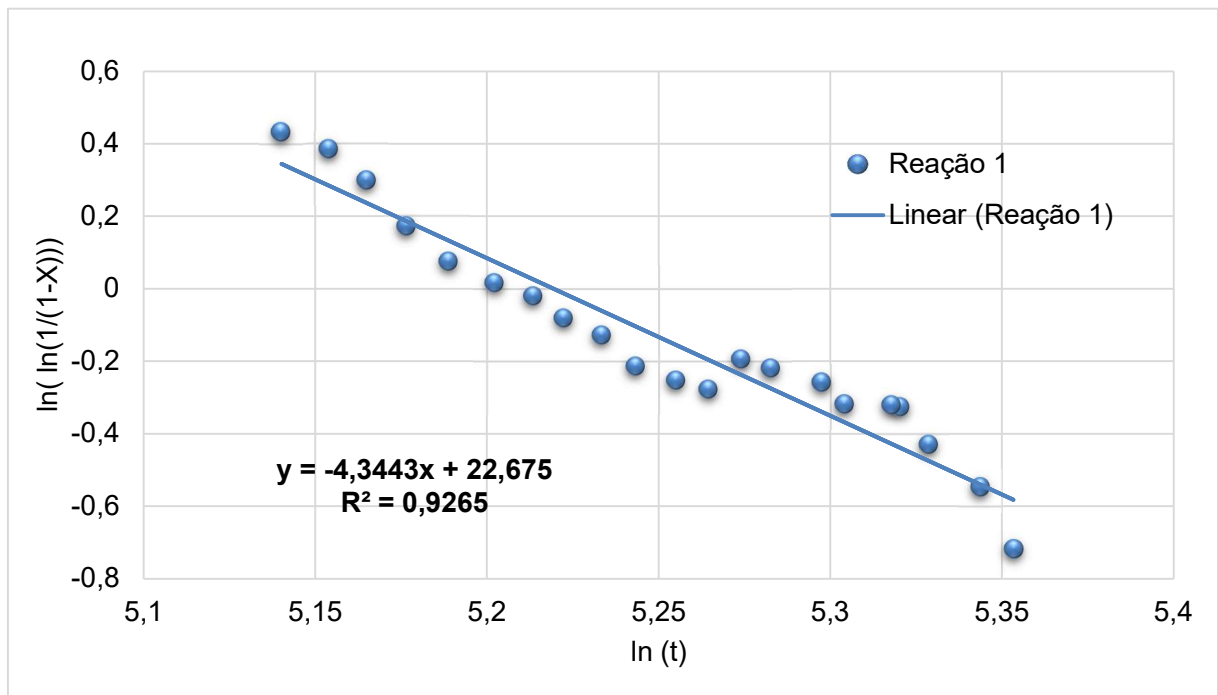


Figura 13. Ajuste do modelo de Avrami para reação 1: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 2g.

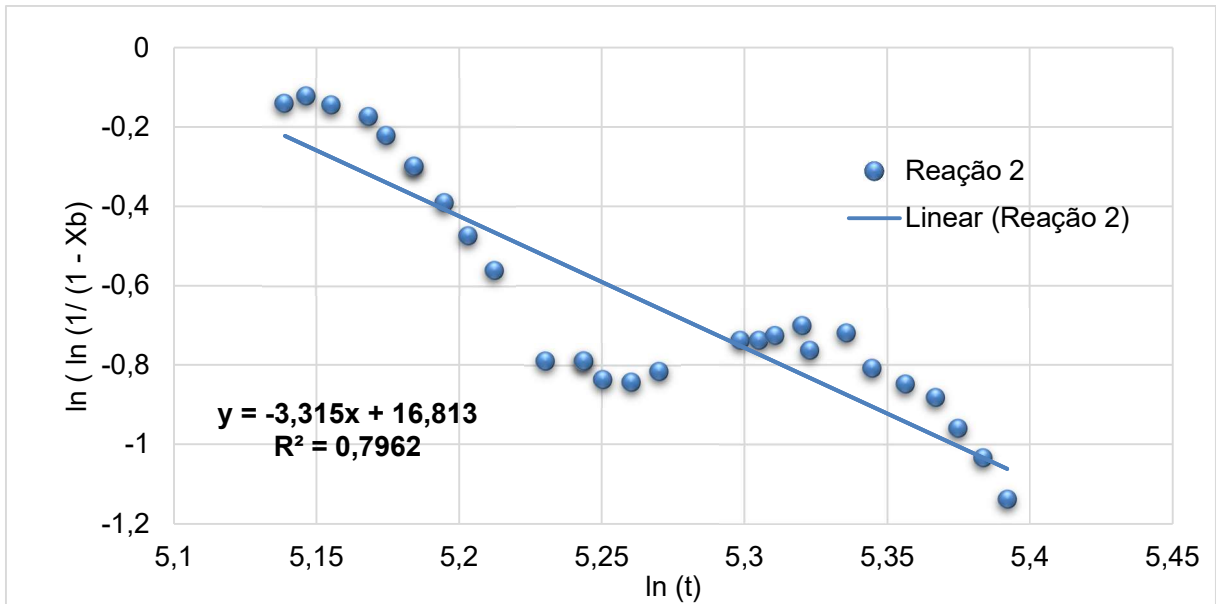


Figura 14. Ajuste do modelo de Avrami para reação 2: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 800°C, massa de APT = 2g.

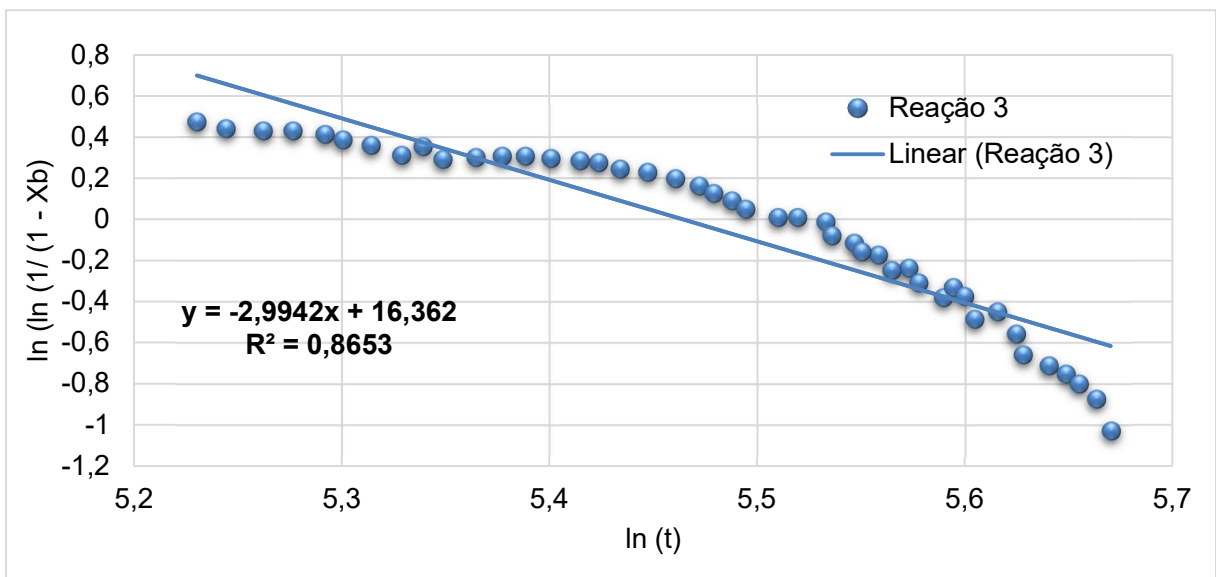


Figura 15. Ajuste do modelo de Avrami para reação 3: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 4g.

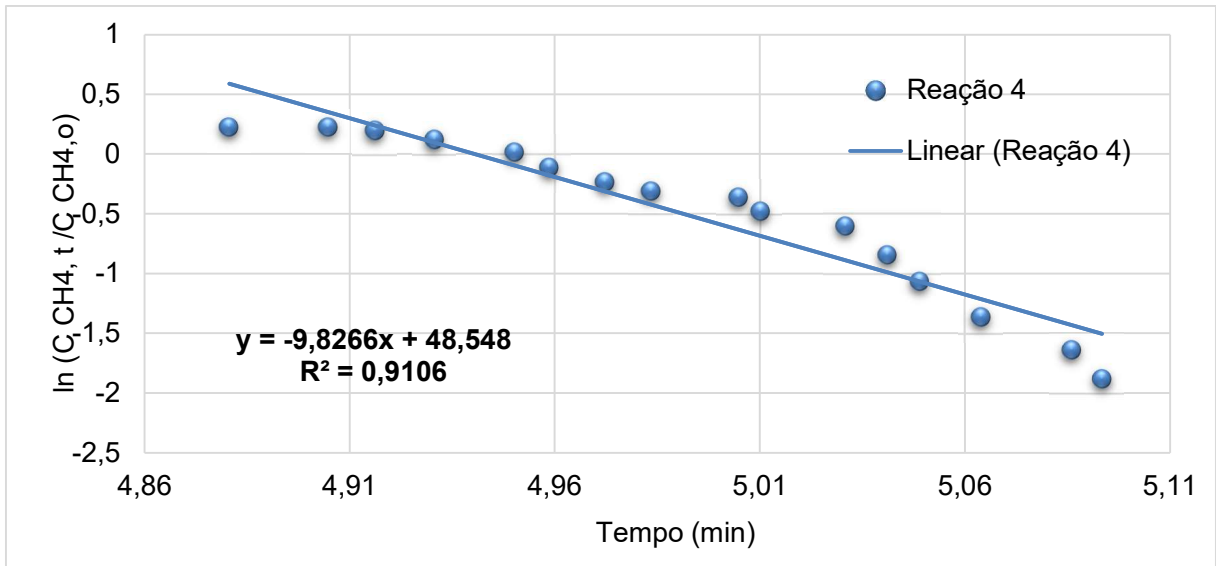


Figura 16. Ajuste do modelo de Avrami para reação 4: vazão total = 30 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 3g.

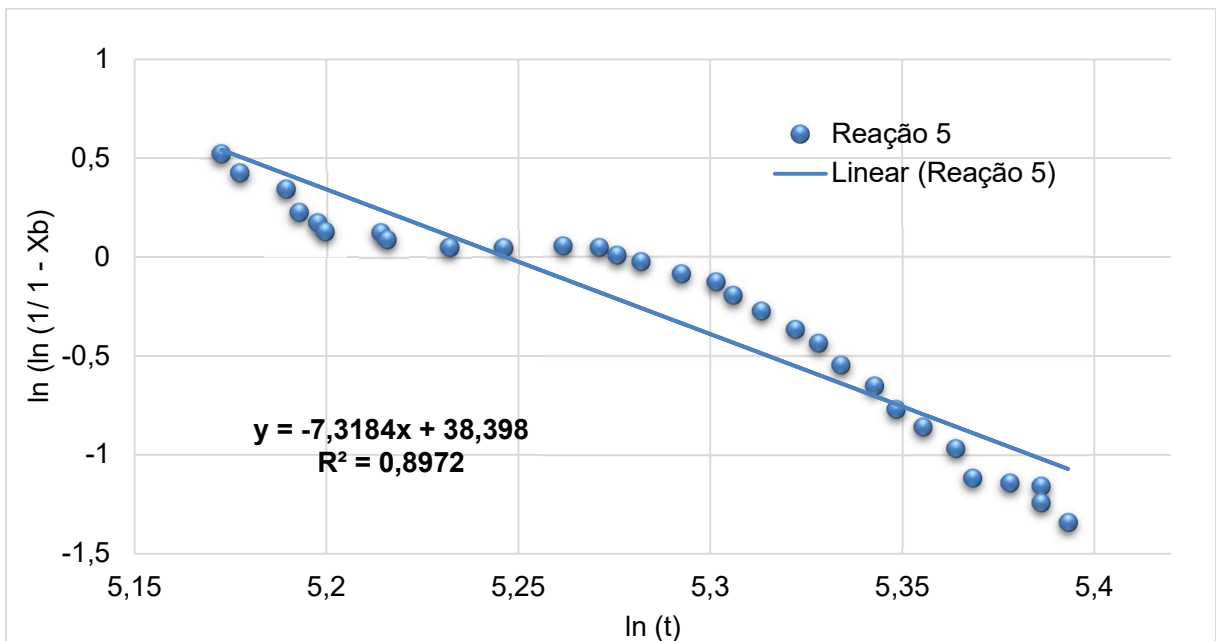


Figura 17. Ajuste do modelo de Avrami para reação 5: vazão total = 17 L/h, %CH₄ = 5, Temperatura = 850°C, massa de APT = 2g, granulometria refinada (400 mesh) do APT.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos do ajuste do modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami.

Reações	Ln (M)	N	R²
R1	22,675	4,3443	0,9265
R2	16,813	3,315	0,792
R3	16,362	2,9942	0,8653
R4	48,548	9,8266	0,9106
R5	38,398	7,3184	0,8972
Média	28,5592	5,5597	0,87832

Os coeficientes de correlação (R^2) para o modelo de Avrami apresentou uma média aritmética de 0,878, demonstrando uma menor adequação aos dados experimentais quando comparado ao ajuste de 1° ordem da lei das potências (R^2 médio > 0,90).

Todos os valores estão bem próximos à média. No entanto, quando comparada às demais reações, a reação 2 apresenta novamente o valor com maior discrepância ($R^2=0,792$). Desconsiderando a reação 2, a média dos coeficientes passa a ser igual a 0,899, ainda assim, o coeficiente de correlação é menor que o modelo 1° ordem.

Os valores da taxa de reação efetiva (M) indicam o grau de influência dos parâmetros de processamento analisados. O fluxo de gás mostrou ter maior influência na taxa de reação. Isso pode ser justificado pela maior disponibilidade de carbono na superfície do sólido. Seguido da redução na granulometria do precursor, redução da massa do APT e aumento da temperatura.

Segundo Zhu et al. (2012), as etapas críticas para a formação do WC são a formação do carbono ativo C^* na superfície W e a difusão de C^* no W metálico. Os parâmetros analisados influenciam diretamente nestas etapas: a redução da granulometria proporciona um aumento na área superficial disponível para o carbono interagir com o W; o aumento de temperatura acarreta no aumento da taxa de difusão; e a redução na massa diminui o caminho a ser percorrido para a completa conversão do sólido.

Os valores de N encontrados variam de 2,99 a 9,83, e apresenta média aritmética de 5,56, indicando que a nucleação e o crescimento podem ocorrer por mais de um mecanismo. As reações 1, 4 e 5 apresentaram valores superiores a 4, correlacionado este valor a Tabela 5, tem-se que o crescimento da fase é controlado pela transformação polimórfica com uma taxa de nucleação crescente. Para as

reações 2 e 3, o crescimento da fase é uma transformação controlada pela difusão com uma taxa de nucleação crescente ($N > 2,5$).

Tabela 5. Valores de expoente de Avrami para diferentes transformações de fases (MÁLEK, 1995).

Transformação	N
<i>Transformações polimórficas, precipitação descontínua, reações eutetóides e reações com controles na interface</i>	
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	4 – 3
Taxa de nucleação zero (saturação de sítios)	3
Nucleação em arestas de grãos após saturação	2
<i>Transformações com crescimento controlado por difusão</i>	
<i>Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas</i>	
Taxa de nucleação crescente	>2,5
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5-2,5
Taxa de nucleação zero	1,5
<i>Crescimento de partículas com volume apreciável</i>	
Agulhas e plaquetas finitas e longas	1
Engrossamento de cilindros longos (agulhas)	1
Engrossamento de placas muito grandes	0,5

As reações 1, 4 e 5 apresentam condições de processamento que facilitam o processo de difusão: alta temperatura, alta área superficial e maior disponibilidade de carbono pelo aumento do fluxo gasoso. Por outro lado, as reações 2 e 3, possuem condições que dificultam o processo de difusão devido ao aumento de massa e a menor temperatura de transformação.

6 CONCLUSÃO

O trabalho desenvolveu a análise cinética da síntese do carbeto de tungstênio (WC) via reação gás-sólido entre paratungstato de amônia (APT) e a mistura gasosa de hidrogênio (H₂) – metano (CH₄) aplicando o modelo de 1° ordem da Lei de Potências e o modelo de Nucleação e Crescimento de Avrami.

Os dados experimentais de consumo de metano, tempo e temperatura obtidos da literatura foram convertidos em fluxo molar e fração de conversão para serem modelados matematicamente nos modelos cinéticos escolhidos.

Os resultados indicam que o modelo de 1° ordem da lei das potências adequa-se aos dados experimentais ($R^2 > 0,90$). Os parâmetros cinéticos calculados apontam o grau de influência na taxa de carburização do W₂C seguem a seguinte ordem: fluxo de metano ($k_{R4} = 0,0033 \text{ min}^{-1}$), granulometria do precursor ($k_{R5} = 0,0025 \text{ min}^{-1}$), redução da carga do precursor ($k_{R1} = 0,0017 \text{ min}^{-1}$ e $k_{R3} = 0,0006 \text{ min}^{-1}$) e temperatura ($k_{R1} = 0,0017 \text{ min}^{-1}$ e $k_{R2} = 0,0011 \text{ min}^{-1}$).

Os coeficientes de correlação (R^2) para o modelo de Avrami apresentou uma média aritmética de 0,878, demonstrando uma menor adequação aos dados experimentais quando comparado ao ajuste de 1° ordem da Lei das Potências. Os valores do expoente de Avrami (N) encontrados variaram de 2,99 a 9,83, apresentando a média aritmética de 5,56. Isso indica que a nucleação e o crescimento podem ocorrer por mais de um mecanismo. As reações 1, 4 e 5 apresentaram valores de N superiores a 4, indicando que o crescimento é controlado pela transformação polimórfica (W₂C → WC), enquanto o crescimento de fase das reações 2 e 3 é controlado pela difusão ($N > 2,5$). O aumento de temperatura (800°C para 850°C), a utilização de precursores com granulometria mais fina (APT refinado com peneira 400 mesh) e redução da massa do precursor (4g para 2g) são suficientes para facilitar a difusão ao ponto da transformação W₂C → WC ser a etapa controladora da reação.

REFERÊNCIAS

AMREI, Hossein Delavari; JAMSHIDI, Esmail; EBRAHIM, Habib Ale. Quantized Method Solution for Various Fluid-Solid Reaction Models. *[S. l.]*, p. 1–47, 2014.

AQUINO, Leandro Augusto Bittencourt Hummel De. **Caracterização da zona crítica através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do aço bifásico DP600** **Caracterização da zona crítica através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do aço bifásico DP600**. 2010. Centro Universitário da FEI, *[S. l.]*, 2010.

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. *[S. l.]*, p. 129, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/26510>.

ARNAUT, Luis; FORMOSINHO, Sebastiao; BURROWS, Hugh. Reaction Rate Laws. *In: Chemical Kinetics*. [s.l.] : Elsevier, 2007. a. v. 15p. 15–32. DOI: 10.1016/B978-044452186-6/50002-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044452186650002X>.

ARNAUT, Luis; FORMOSINHO, Sebastiao; BURROWS, Hugh. Experimental Methods. *In: Chemical Kinetics*. [s.l.] : Elsevier, 2007. b. v. 263p. 33–75. DOI: 10.1016/B978-044452186-6/50003-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444521866500031>.

ATKINS, PETER. DE PAULA, Julio. **Físico-Química Volume 3**. Sétima Edi ed. [s.l.] : LTC Editora, 2004.

BOROVINSKAYA, Inna P.; VERSHINNIKOV, Vladimir I.; IGNATIEVA, Tatyana I. Tungsten Carbide. **Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, *[S. l.]*, p. 406–407, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-804173-4.00162-9.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: A ciência central**. 9º edição ed. [s.l.] : Pearson Prentice Hall, 2005.

CETINKAYA, S.; EROGLU, S. Comparative kinetic and structural analyses of nanocrystalline WC powder synthesis from pre-reduced W under pure and diluted CH₄

atmospheres. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 214–220, 2011. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.10.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.009>.

CETINKAYA, S.; EROGLU, S. Thermodynamic Analysis and Synthesis of Fine WC Powder in the WO₃-CH₄-H₂ System Using Excessive CH₄. **Jom**, [S. l.], v. 69, n. 10, p. 2003–2008, 2017. DOI: 10.1007/s11837-017-2503-7.

DANG, Jie; WU, Yijie; LV, Zepeng; LV, Xuewei. Preparation of tungsten carbides by reducing and carbonizing WO₂ with CO. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 745, p. 421–429, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.224. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818307114>.

DE MEDEIROS, F. F. P.; DA SILVA, A. G. P.; DE SOUZA, C. P.; GOMES, U. U. Carburization of ammonium paratungstate by methane: The influence of reaction parameters. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 43–47, 2009. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.03.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.03.001>.

DEMETRIOU, Marios D.; GHONIEM, Nasr M.; LAVINE, Adrienne S. Modeling of graphitization kinetics during peritectic melting of tungsten carbide. **Acta Materialia**, [S. l.], v. 50, n. 20, p. 4995–5004, 2002. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00311-7.

DENISOV, E. T.; SARKISOV, O. M.; LIKHTENSHEIN, G. I. General ideas of chemical kinetics. *In*: **Chemical Kinetics**. [s.l.] : Elsevier Science, 2003. p. 1–15. DOI: 10.1016/b978-044450938-3/50022-3.

FANFONI, M.; TOMELLINI, M. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review. **Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica D - Condensed Matter, Atomic, Molecular and Chemical Physics, Biophysics**, [S. l.], v. 20, n. 7, p. 1171–1182, 1998. DOI: 10.1007/BF03185527.

FEDUNIK-HOFMAN, Larissa; BAYON, Alicia; DONNE, Scott W. Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems. **Energies**, [S. l.], v. 12, n. 15, 2019. DOI: 10.3390/en12152981.

FEITOSA, Leon Fagner. **Síntese e Avaliação Catalítica de Carbetos de Tungstênio (W₂C) para a Reação de HDS**. 2011. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE

JANEIRO, [S. l.], 2011.

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**, [S. l.], v. 184, p. 303–307, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.034. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.034>.

FONTES, F. A. O.; DE SOUSA, J. F.; SOUZA, C. P.; BEZERRA, M. B. D.; BENACHOUR, M. Production Of Nbc from Nb2O5 in a rotating cylinder reactor: Kinetic study of reduction/carburization reactions. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 175, n. 1, p. 534–538, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.105. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.105>.

FONTES, F. A. O.; GOMES, K. K. P.; OLIVEIRA, S. A.; SOUZA, C. P.; SOUSA, J. F. Niobium carbide synthesis by solid-gas reaction using a rotating cylinder reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 393–403, 2004. DOI: 10.1590/S0104-66322004000300004.

FOUAD, N. E. Impacts of hydrogen spillover on the reduction behavior of tungsten oxide: Isothermal and non-isothermal approaches. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. 13–28, 1997. DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00073-9.

FOUAD, Nasr E.; NOHMAN, Ahmed K. H.; ZAKI, Mohamed I. Spectro-thermal investigation of the decomposition intermediates developed throughout reduction of ammonium paratungstate. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 343, n. 1–2, p. 139–143, 2000. DOI: 10.1016/s0040-6031(99)00339-1.

GALWEY, Andrew K.; BROWN, Michael E. Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry. In: **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. [s.l.] : Elsevier Masson SAS, 1998. v. 1p. 147–224. DOI: 10.1016/S1573-4374(98)80006-X. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80006-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80006-X).

GAO, L.; KEAR, B. H. Low temperature carburization of high surface area tungsten powders. **Nanostructured Materials**, [S. l.], v. 5, n. 5, p. 555–569, 1995. DOI: 10.1016/0965-9773(95)00265-G.

GIRAUDON, J. M.; DEVASSINE, P.; LAMONIER, J. F.; DELANNOY, L.; LECLERCQ,

L.; LECLERCQ, G. Synthesis of tungsten carbides by temperature-programmed reaction with CH₄-H₂ mixtures. Influence of the CH₄ and hydrogen content in the carburizing mixture. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 154, n. 2, p. 412–426, 2000. DOI: 10.1006/jssc.2000.8859.

HABER, J. Kinetics and mechanism of the reduction of VIb transition metal oxides and their oxysalts. **Journal of The Less-Common Metals**, [S. l.], v. 54, n. 1, p. 243–261, 1977. DOI: 10.1016/0022-5088(77)90146-1.

HENDERSON, Donald W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 301–315, 1979. DOI: 10.1016/0022-3093(79)90169-8.

J.M. BERTY. Kinetic measurements. In: ELSEVIER (org.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.: s.n.]. p. 115–143. DOI: 10.1016/S0167-2991(99)80300-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299199803000>.

JIN, Yongzhong; LIU, Dongliang; LI, Xinyue; YANG, Ruisong. Synthesis of WC nanopowders from novel precursors. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 372–375, 2011. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2011.01.007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263436811000229>.

JUNIOR, Alberto Colli Badino; CRUZ, Antonio José Gonçalves Da. **Reatores Químicos e Bioquímicos: um texto introdutório**. São Carlos, SP: Coleção UAB–UFSCar, 2012. Disponível em: http://livresaber.sead.ufscar.br:8080/jspui/bitstream/123456789/2681/1/EA_Antonio_ReatoresQuimicos.pdf.

KOC, Rasit; KODAMBAKA, Suneel K. Tungsten Carbide (WC) Synthesis from Novel Precursors. **ChemInform**, [S. l.], v. 31, n. 49, p. no-no, 2000. DOI: 10.1002/chin.200049235. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.200049235>.

KUMAR, Akshay; SINGH, K.; PANDEY, O. P. Reduction of WO₃ to nano-WC by thermo-chemical reaction route. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 677–684, 2009. DOI:

10.1016/j.physe.2008.11.016.

LAUSCHE, A. C.; SCHAIDLE, J. A.; SCHWEITZER, N.; THOMPSON, L. T. Nanoscale Carbide and Nitride Catalysts. *In: Comprehensive Inorganic Chemistry II*. [s.l.] : Elsevier, 2013. p. 371–404. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00730-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080977744007300>.

LE BRAS, Georges. Laboratory Kinetics. **The Stratosphere and Its Role in the Climate System**, [S. l.], p. 293–312, 1997. DOI: 10.1007/978-3-662-03327-2_17.

LECLERCQ, G. et al. Study of the Preparation of Bulk Powder Tungsten Carbides by Temperature Programmed Reaction with CH₄+ H₂Mixtures. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 158, n. 1, p. 142–169, 1996. DOI: 10.1006/jcat.1996.0015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951796900159>.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas - Volume 1: Cinética Química Aplicada**. 1ª edição ed. São Paulo. DOI: 032-01.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 3º ed. São Paulo: Bucher, 2000. Disponível em: www.blucher.com.br.

LIMA, Maria J. S.; SILVA, Fernando E. S.; SOUTO, Maria V. M.; ARAÚJO, Kivia F. G.; MENEZES, Roberta A. C.; FILGUEIRA, Marcello; SOUZA, Carlson P.; GOMES, Uílame U. Effect of synthesis parameters on the crystallite size of WC-Ni composite powders obtained by gas-solid reaction. **Ceramics International**, [S. l.], v. 47, n. 16, p. 23480–23487, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.064. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.064>.

LIMA, Maria Jose S.; SOUTO, M. V. M.; SOUZA, A. S.; KARIMI, M. M.; SILVA, F. E. S.; GOMES, Uilame Umbelino; DE SOUZA, Carlson P. Synthesis of Nanostructured Tungsten Carbide (WC) from Ammonia Paratungstate-APT and its Characterization by XRD and Rietveld Refinement. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 899, n. April, p. 31–35, 2017. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.899.31. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.899.31>.

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. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 189, n. 1, p. 170–

183, 2000. DOI: 10.1006/jcat.1999.2692.

LUKOVIĆ, Jelena; BABIĆ, Biljana; BUČEVAC, Dušan; PREKAJSKI, Marija; PANTIĆ, Jelena; BAŠČAREVIĆ, Zvezdana; MATOVIĆ, Branko. Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders. **Ceramics International**, [S. l.], v. 41, n. 1, p. 1271–1277, 2015. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.057.

MA, Chunan; SHENG, Jiangfeng; BRANDON, Nigel; ZHANG, Cheng; LI, Guohua. Preparation of tungsten carbide-supported nano Platinum catalyst and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 32, n. 14, p. 2824–2829, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.022.

MA, J.; ZHU, S. G. Direct solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles from mechanically activated tungsten oxide and graphite. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 623–627, 2010. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.004.

MÁLEK, Jiří. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 267, n. C, p. 61–73, 1995. DOI: 10.1016/0040-6031(95)02466-2.

MARASHI, Maryam Sadat; VAHDATI KHAKI, Jalil; ZEBARJAD, Seyed Mojtaba. Comparing thermal and mechanochemical decomposition of ammonium paratungstate (APT). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 177–179, 2012. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.08.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.08.004>.

MEDEIROS, F. F. ..; DE OLIVEIRA, S. ..; DE SOUZA, C. ..; DA SILVA, A. G. ..; GOMES, U. ..; DE SOUZA, J. .. Synthesis of tungsten carbide through gas–solid reaction at low temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, [S. l.], v. 315, n. 1–2, p. 58–62, 2001. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01214-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150930101214X>.

MEDEIROS, F. F. P.; DA SILVA, A. G. P.; DE SOUZA, C. P. Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal. **Powder Technology**, [S. l.], v. 126, n. 2, p. 155–160, 2002. DOI: 10.1016/S0032-5910(02)00042-6.

MELCHIORI, Tommaso. Study of non catalytic gas-solid reactions: development of a

single particle model. [S. I.], p. 229, 2014. Disponível em: <http://paduaresearch.cab.unipd.it/6402/>.

MOHAMED, M. A.; MANSOUR, S. A. A.; ZAKI, M. I. Non-isothermal kinetic and thermodynamic parameters of ammonium paratungstate decomposition-a thermoanalytic study. **Thermochimica Acta**, [S. I.], v. 138, n. 2, p. 309–317, 1989. DOI: 10.1016/0040-6031(89)87267-3.

NERSISYAN, H. H.; WON, H. I.; WON, C. W. Combustion synthesis of WC powder in the presence of alkali salts. **Materials Letters**, [S. I.], v. 59, n. 29–30, p. 3950–3954, 2005. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.042. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X05007172>.

OYAMA, S. T. Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides. **Catalysis Today**, [S. I.], v. 55, p. 179–200, 1992. DOI: 10.1007/s00104-013-2551-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00104-013-2551-7>.

PANIAGO, Eucler B.; FREDERICO, F. CAMPOS FILHO, SUYAMA, Emílio; COUTO, Bráulio R. G. M. Análise Estatística e Sistema Computacional para Dados de Cinética de Primeira Ordem. **Química Nova**, [S. I.], v. 13, n. 2, p. 81–87, 1990.

PIERSON, Hugh O. Carbides of Group VI. In: **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**. [s.l.] : Elsevier, 1996. p. 100–117. DOI: 10.1016/B978-081551392-6.50007-6. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815513926500076%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815513926500076>.

POLINI, Riccardo; PALMIERI, Elena; MARCHESELLI, Gian Carlo. Nanostructured tungsten carbide synthesis by carbothermic reduction of scheelite: A comprehensive study. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. I.], v. 51, p. 289–300, 2015. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.04.036. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.036>.

SANTOS, Fabio. Expoente De Avrami Pela Equação De Jmak Para Método Não-Isotérmico De Análise Térmica. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, [S. I.], v. 1, n. 2, p. 1–14, 2018. DOI: 10.30609/jeti.2018-2.5566.

SINHA, I.; MANDAL, R. K. Expoente de Avrami sob condições de transformação de

nucleação heterogênea e transitória Palavras-chave. [S. l.], p. 1–14, 2021.

SOUSA, Edi. Cinética de cristalização em vidros teluritos do sistema TLWN. **Aleph**, [S. l.], p. 86f., 2013.

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**, [S. l.], v. 123, n. 1, p. 168–182, 1996. DOI: 10.1006/jssc.1996.0165.

TERTULIANO, Ruan Sávio da Costa. **Síntese, caracterização e avaliação cinética da obtenção de WC-Co através de reação gás - sólido** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal., 2017. DOI: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/23396>. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/23396>.

UPADHYAYA, Gopal S. Production of Metal and Carbide Powders. *In: Cemented Tungsten Carbides*. [s.l.] : Elsevier, 1998. p. 55–88. DOI: 10.1016/B978-081551417-6.50004-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815514176500046>.

VAZZOLER, Alex. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido - vol 1- Cinética de fenômenos de transferência**. Edição 1 ed. Vitória. v. 1

WU, Haoyang; WANG, Qianyu; QIN, Mingli; YIN, Ruowei; ZHANG, Ziyue; JIA, Baorui; QU, Xuanhui. Synthesis of tungsten carbide nanopowders by direct carbonization of tungsten oxide and carbon: Effects of tungsten oxide source on phase structure and morphology evolution. **Ceramics International**, [S. l.], v. 46, n. 7, p. 8787–8795, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.118. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.118>.

ZHU, Weimin et al. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 61, p. 198–206, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611018093>.