

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A descrição dos procedimentos de laboratório e da linha experimental e métodos de análise serão apresentados neste capítulo, correlacionando os fundamentos teóricos com as soluções adotadas.

4.1.As Matérias-Primas

Considerando o sistema discutido nos capítulos anteriores, temos a reação da hematita (óxido férrico) com o enxofre na forma de vapor diluído em uma corrente de gás inerte, como princípio para a síntese proposta neste trabalho.

Foi considerado que a matéria-prima limitante para a qualidade da pirita obtida é o Fe_2O_3 , pois a sua composição química, a morfologia das partículas e a distribuição de diâmetros das mesmas são parâmetros de extrema relevância para o comportamento cinético do sistema, bem como para a pureza do produto final. Por isso, optou-se por utilizar um óxido de ferro da Alfa-Aesar, com grau de pureza maior ou igual a 99,945% e tamanho de partículas médio garantido de 8 μm .

Quanto ao enxofre, foi utilizado o produto da VETEC química com pureza maior ou igual a 95%. Este material é comercializado em pó e atende à necessidade do sistema de volatilização.

4.2.A Linha de Síntese

Com o propósito de obter um sistema eficiente, garantindo uma alta taxa de reação e um produto de qualidade, foi elaborada uma linha experimental que permitisse uma ustulação gás-sólido, em leito fluidizado.

Os reagentes utilizados são o enxofre, inicialmente em pó e o óxido de ferro III (hematita, Fe_2O_3). Desta forma, foi construída uma linha de gás inerte (Argônio) que alimenta uma unidade de vaporização de enxofre. O enxofre vaporizado é obtido pelo aquecimento através de uma resistência de imersão

instalada num reservatório de inox, isolado por uma cuba de *fiber-frax* (material patenteado isolante e flexível).

O Argônio passa através de uma placa porosa e, assim, carrega o enxofre volatilizado para a atmosfera interna do reator, onde há outra placa porosa que suporta o óxido férrico que será suspenso pela força de arraste do gás e, então, reagirá com o enxofre contido na atmosfera do reator. A Figura 4.1 apresenta uma visão geral da linha experimental instalada no Laboratório de Química Militar do Centro Tecnológico do Exército.

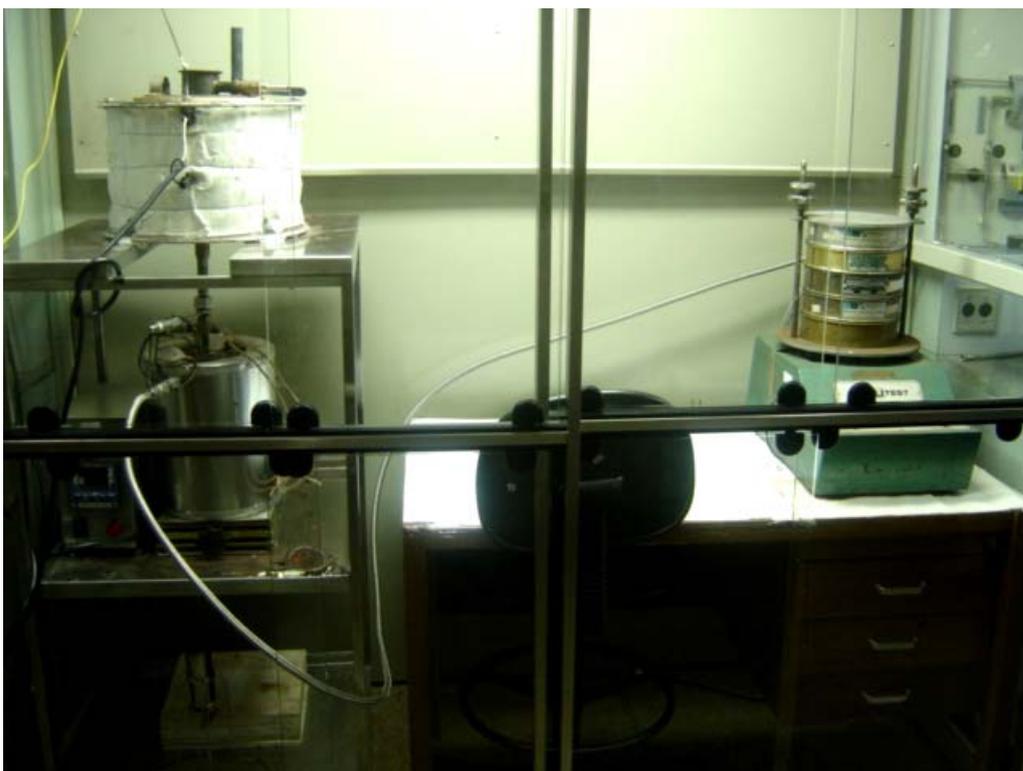


Figura 4.1 – Linha de síntese utilizada para obtenção da pirita.

Nas Figuras 4.2 a 4.4 é detalhado o conjunto volatilizador (peça inferior) e o forno com o reator (peça superior), ambos instalados sob uma bancada móvel, dentro de uma capela *walk-in*. O volatilizador utiliza uma placa controladora da marca THERMA, modelo TH91D, que permite o controle proporcional-integral-derivativo (PID) e, desta forma, se pode calibrar a sensibilidade da controladora à inércia térmica do sistema, através de um emissor de pulsos, garantindo uma alta estabilidade térmica após atingir a temperatura de processo.



Figura 4.2 – Bancada móvel com o conjunto reator e volatilizador e caixa controladora.



Figura 4.3 – Destaque para o controlador de temperatura e entrada de gás inerte para o volatilizador.



Figura 4.4 – Destaque para o forno e saída de gás do reator.

Nas Figuras 4.5 e 4.6, é possível observar com mais detalhes o reator e o volatilizador. Nestas imagens, é importante destacar a construção do reator que apresenta uma peça inferior, na qual está instalada a placa porosa e uma parte superior com um alargamento de seção. Este alargamento é típico de reatores de leito fluidizado e o objetivo é reduzir a velocidade do gás após o contato com o reagente, evitando, desta forma, alta taxa de arraste de material para fora do reator.

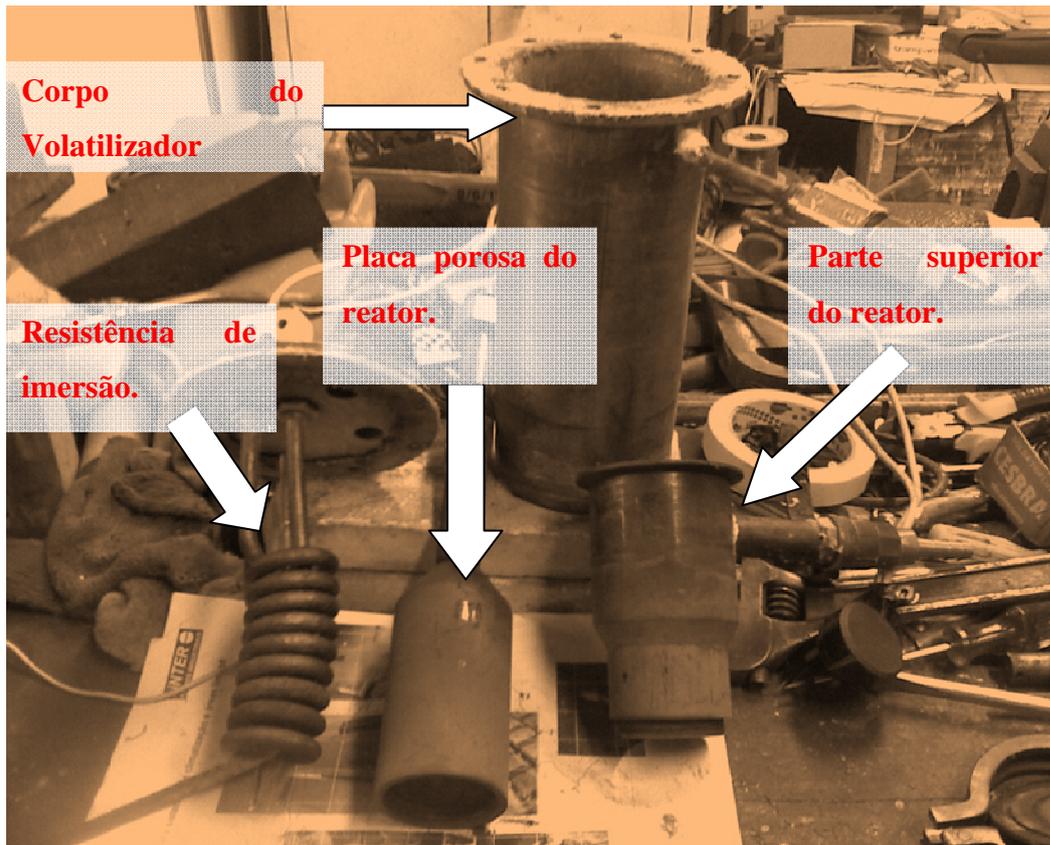


Figura 4.5 – Reator e volatilizador desmontados, onde se destaca a resistência elétrica de imersão, e os componentes do reator.



Figura 4.6 – Vista superior interna do reator, destacando o alargamento de seção e a placa porosa.

4.2.1. Procedimento Experimental da Síntese

Após a apresentação dos principais componentes da linha de síntese se faz necessária a descrição dos procedimentos adotados para a realização da síntese. O fluxograma apresentado na Figura 4.7 detalha os procedimentos adotados.

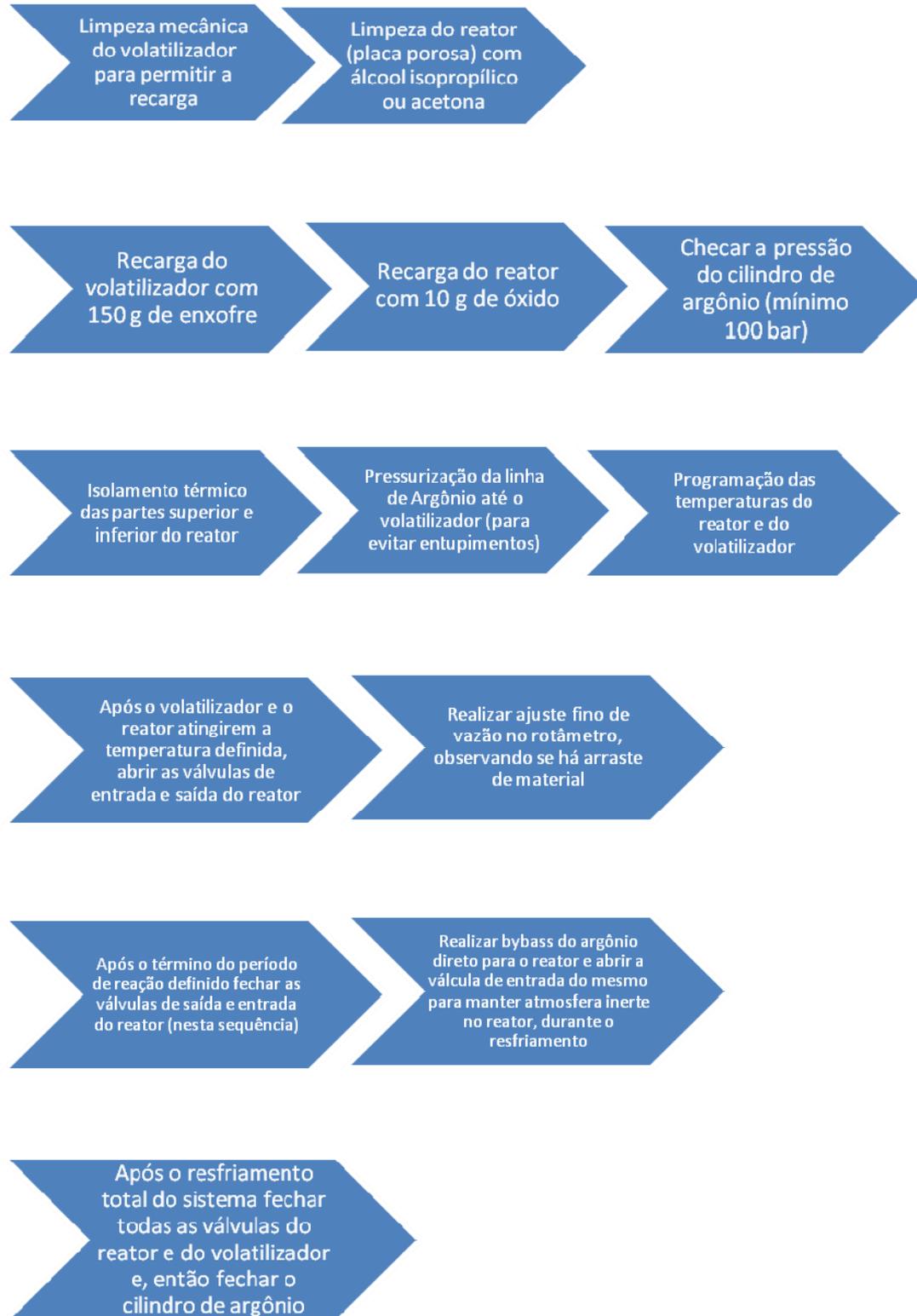


Figura 4.7 – Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental.

Entre todas as etapas realizadas de acordo com o fluxograma da Figura 4.7, alguns cuidados devem ser observados para que seja obtido um bom desempenho

operacional. O primeiro cuidado a ser tomado é manter uma pressão mínima de argônio dentro do volatilizador, sempre que o mesmo estiver acima da temperatura de fusão do enxofre ($112,8^{\circ}\text{C}$), caso contrário pode ocorrer refluxo de enxofre líquido, devido ao princípio de vasos comunicantes, para uma parte fria do sistema, ocasionando o entupimento da linha, pela solidificação deste material.

Outro ponto importante são as vedações e, mais especificamente, na região da placa porosa do reator. Primeiramente, fugas de gás ocasionam uma leitura incorreta de vazão do rotâmetro, já que parte do gás está se perdendo e, além disso, se não houver estanqueidade, o gás percorrerá caminhos preferenciais, minimizando a perda de carga e reduzindo a estabilidade do leito fluidizado.

Por fim, o isolamento térmico, também deve ser bem realizado, podendo ser utilizado *fiber-frax*, especialmente no forno do reator, que possui maiores dimensões e, portanto, maiores perdas térmicas. As taxas de aquecimento observadas para o reator e para o volatilizador mudam, consideravelmente, com um bom isolamento. Na Figura 4.8 foram determinadas as taxas de aquecimento do reator antes e após a instalação do material isolante, destacando-se que entre 400 e 500°C torna-se muito mais difícil o aquecimento sem isolamento, devido ao aumento das perdas térmicas.

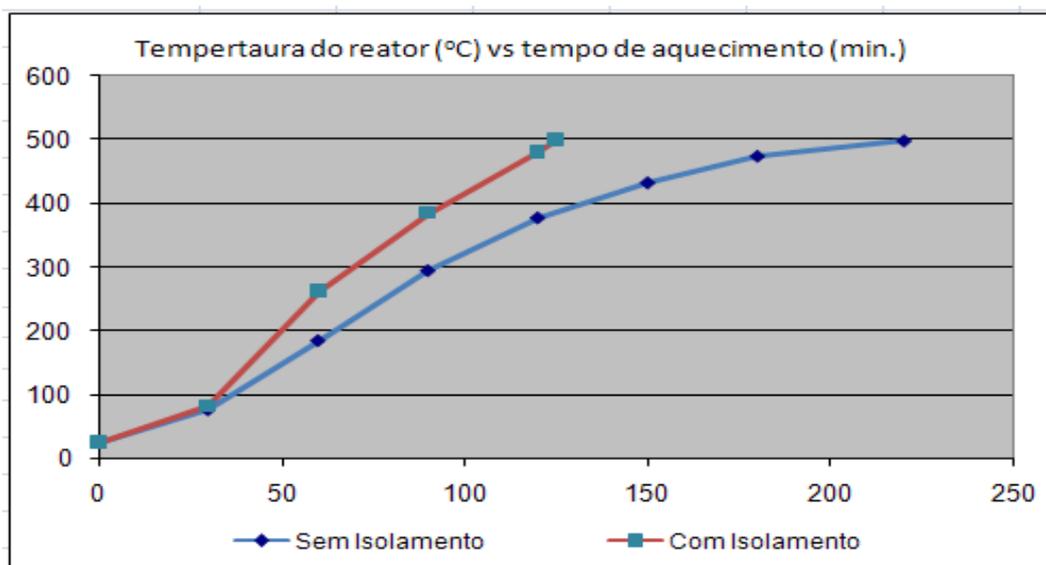


Figura 4.8 – Avaliação da taxa de aquecimento do reator com e sem o isolamento térmico adequado.

As condições experimentais da síntese foram definidas tendo em vista as principais variáveis de operação que podem impactar na taxa de reação. Assim, o estudo foi planejado em função da temperatura de reação (interior do reator), da temperatura de volatilização do enxofre (que impacta na pressão parcial de enxofre no reator) e, finalmente, do tempo de reação. Os pontos investigados estão de acordo com a descrição a seguir:

1. Temperatura do reator: 500 e 550°C
2. Temperatura do volatilizador de enxofre: 250° e 350°C
3. Tempo de reação: 0,5, 1, e 2 horas.

Obs.: A vazão de argônio foi mantida constante durante os experimentos em 50 ml/min.

4.3.Análise das Amostras

A metodologia adotada para análise das amostras obtidas ao final de cada corrida visa avaliar a conversão final da hematita em FeS₂, para cada condição experimental, além do grau de pureza do produto e a sua microestrutura.

Para atingir os objetivos supracitados foram utilizadas as técnicas de difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.1.Difração de Raios-X

Esta técnica permite identificar diferentes fases cristalinas nas amostras obtidas, através da difração da radiação que apresenta um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares dos cristais. A partir da Lei de Bragg, é possível determinar as distâncias interplanares das fases encontradas nas amostras, de acordo com a relação: $2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda$, na qual d é a distância interplanar característica, θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro e λ e o comprimento de onda da radiação utilizada.

A partir da avaliação termodinâmica, foram determinadas as fases que poderiam estar presentes na amostra que são, essencialmente, sulfatos, sulfetos e óxidos de ferro. Desta forma, utilizando a análise quantitativa pelo método Rietveld, é possível estabelecer os percentuais destas fases na amostra e, portanto, conhecer a conversão alcançada em cada ensaio.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura utiliza a interação dos elétrons, disparados a partir de uma fonte, com os elétrons e os núcleos dos átomos das amostras, que pode ou não dissipar energia. Para as análises realizadas neste trabalho foi utilizado o detector elétrons retroespalhados (BSE).

Na análise de BSE é obtido um contraste na imagem a partir no número atômico dos elementos presentes na amostra (interação elétrons-núcleo). Além disso, a imagem do MEV possui uma alta profundidade de foco, permitindo, mesmo em maiores aumentos, observar características de superfície e morfologia das amostras.

Também foi utilizado o detector de Raios-X que permite identificar transições de elétrons dos elementos encontrados no produto analisado, devido à excitação eletrônica provocada pelo bombardeamento oriundo da fonte do MEV. Isto porque, a amostra emite Raios-X característicos quando os elétrons, inicialmente excitados, retornam a sua camada energética original, permitindo identificar os elementos químicos. Apesar de ser possível obter uma análise química auxiliar ao resultado do DRX, não há como conhecer as fases presentes, como neste último método.