

# Cloração do óxido de nióbio em presença de CO

Lino R. Freitas \*  
Frank Ajersch \*\*

1. INTRODUÇÃO
2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS
3. CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO
4. CLORAÇÃO DO NIOBATO DE CÁLCIO
5. CLORAÇÃO DE CONCENTRADOS DE PIROCLORO
6. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS
7. CONCLUSÕES
8. BIBLIOGRAFIA

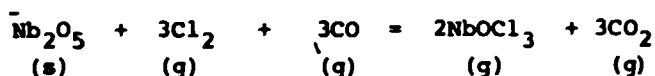
\* Engenheiro Metalurgista do Depto. de Pesquisas Tecnológicas da Companhia Vale do Rio Doce - CVRD

\*\* Professor Titular da École Polytechnique de Montréal, Canadá

## Resumo

A cinética da cloração do pentóxido de nióbio em presença de CO foi estudada no intervalo de temperatura 500-800°C. Foi analisada a influência das seguintes variáveis sobre a velocidade de reação: fluxo gasoso, geometria e volume das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, temperatura de reação e composição da mistura cloradora.

Dentro das condições experimentais estudadas, a reação de cloração possui o seguinte balanço estequiométrico:



Paralelamente foram realizados experimentos com dois outros materiais: o composto CaO.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (sintetizado em laboratório) e concentrados de pirocloro. É feita uma análise das analogias e diferenças de comportamento dos 3 materiais face ao método de cloração empregado.

Este trabalho foi realizado na École Polytechnique da Universidade de Montreal, Canadá.

## 1. Introdução

As técnicas de cloração constituem-se numa etapa importante na preparação de certos metais refratários. Do ponto de vista industrial, elas desempenham um papel de grande importância na produção do titânio e do zircônio através do conhecido processo Kroll. O uso da cloração na extração do nióbio, tântalo e tungstênio, a partir de seus concentrados, foi objeto de inúmeras pesquisas aplicadas (1-3), muito embora não pareça ter havido nenhuma aplicação industrial de vulto até o momento.

Os óxidos e concentrados dos metais refratários são normalmente clorados em presença de um redutor — carbono, CO ou SO<sub>2</sub> — ou por substâncias do tipo CCl<sub>4</sub> ou COCl<sub>2</sub>. Como os concentrados contêm várias espécies que reagem simultaneamente, o mecanismo global da reação é, às vezes, difícil de se visualizar. Desta forma, o estudo da reação do óxido puro — o principal constituinte do minério ou concentrado — é uma etapa importante para a compreensão dos fenômenos mais complexos das clorações industriais.

Inúmeras pesquisas abordaram os aspectos cinéticos da cloração dos óxidos de titânio e zircônio. No caso do óxido de nióbio, a literatura sobre o assunto é relativamente incompleta, em especial nos casos em que se emprega um redutor gasoso.

O presente trabalho é dedicado ao estudo da reação entre o pentóxido de nióbio e misturas gasosas Cl<sub>2</sub> - CO. Além da análise da estequiometria da reação, são examinados os efeitos das seguintes variáveis sobre a velocidade de reação: fluxo gasoso, peso das amostras, composição da mistura cloradora e temperatura de cloração. Experimentos abordando a cinética da cloração em presença de CO

de dois outros materiais foram igualmente realizados. Primeiramente estudou-se a cloração do composto CaNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, composto este de grande importância na composição do mineral pirocloro. Em segundo lugar, foi estudada a ação das misturas Cl<sub>2</sub> - CO sobre dois tipos de pirocloro, um originário de Catalão-CO, o outro de St-Honoré, Canadá. Finalmente é feita uma breve análise das analogias e diferenças de comportamento dos três materiais face ao método de cloração utilizado.

## 2. Métodos experimentais

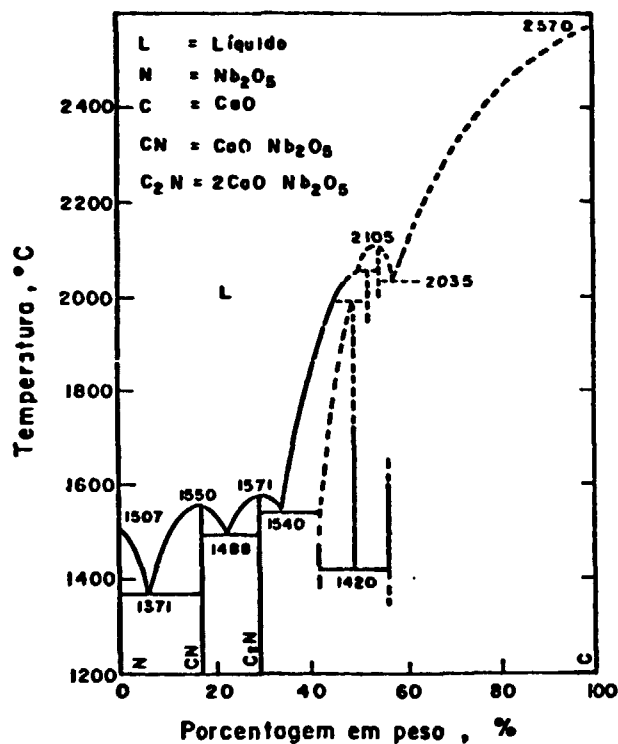
### 2.1. Materiais empregados

O óxido de nióbio utilizado é de pureza técnica — material granulado com um mínimo de 99,5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — tendo sido fornecido pela Companhia Fansteel Metals. Com este material calcinado a 1300°C, durante 24 horas, foram preparadas pelotas e briquetes cilíndricos para os ensaios de cloração. A análise por difração de raios-X do produto calcinado revelou unicamente a presença da fase α - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com os dados de Roth (4).

O composto CaNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi obtido por recristalização a partir do estado líquido, como sugerido por Rowland e seus colaboradores (5). A Figura 1 mostra o diagrama de fases do sistema CaO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, segundo Jongejan (6). Observa-se que o composto CaO.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui um ponto de fusão congruente a 1550°C.

Inicialmente, carbonato de cálcio e óxido de nióbio são misturados em proporções estequiométricas e calcinados a 1000°C. O produto calcinado é introduzido num cadinho de platina para a etapa de fusão, a qual

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA  
CaO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JONGEJAN, 1969)



realiza-se a 1650°C, em atmosfera oxidante. O líquido é mantido nesta temperatura durante uma hora, sendo, em seguida, resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Após a fusão, o bloco solidificado é pulverizado e o material obtido é aglomerado sob a forma de briquetes cilíndricos para os testes de cloração.

O concentrado de piroclore empregado é originário de Catalão - GO e sua análise química encontra-se na Tabela I. Para as experiências de cloração foram preparados briquetes cilíndricos deste material, sem o uso de agentes aglomerantes.

TABELA I - ANÁLISE QUÍMICA DO PIROCLORO DE CATALÃO

Composto	% Peso	Composto	% Peso
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51,3	ThO <sub>2</sub>	1,1
BaO	13,3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2
Na <sub>2</sub> O	7,2	SrO	0,2
(TR) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	5,5	MgO	0,1
TiO <sub>2</sub>	4,5	SnO <sub>2</sub>	<0,1
MnO	2,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
SiO <sub>2</sub>	1,5	F	<0,01
PbO	1,0	P.A.F.	1,6

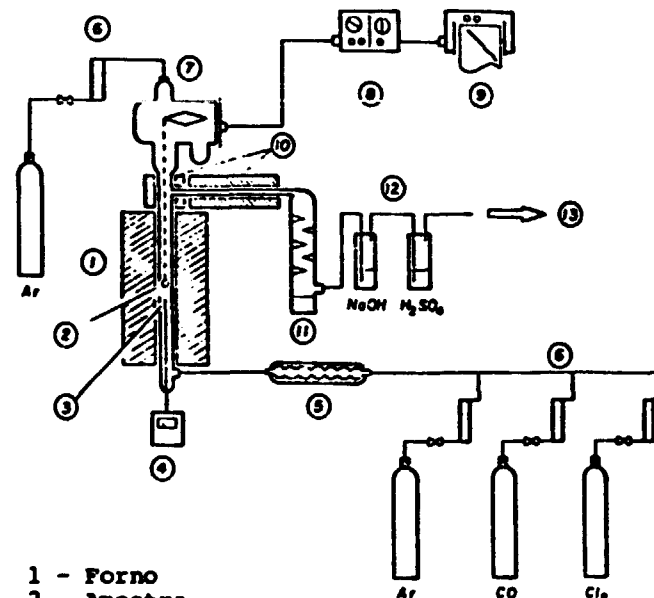
\* TR = Terras Raras.

## 2.2. Métodos e dispositivos experimentais

O método utilizado consiste em medir a variação de peso da amostra, a qual reage isotermicamente com

uma corrente gasosa de cloro e monóxido de carbono, diluída com argônio em alguns casos. As variações de peso são registradas continuamente por meio de uma termobalança (CAHN, modelo RH). Os cloretos metálicos voláteis são coletados sob forma de pó num condensador mantido à temperatura ambiente. O dispositivo experimental é mostrado na Figura 2 e sua descrição detalhada foi feita por Freitas e Ajersch (7, 8).

FIGURA 2 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE TERMOGRAVIMETRIA

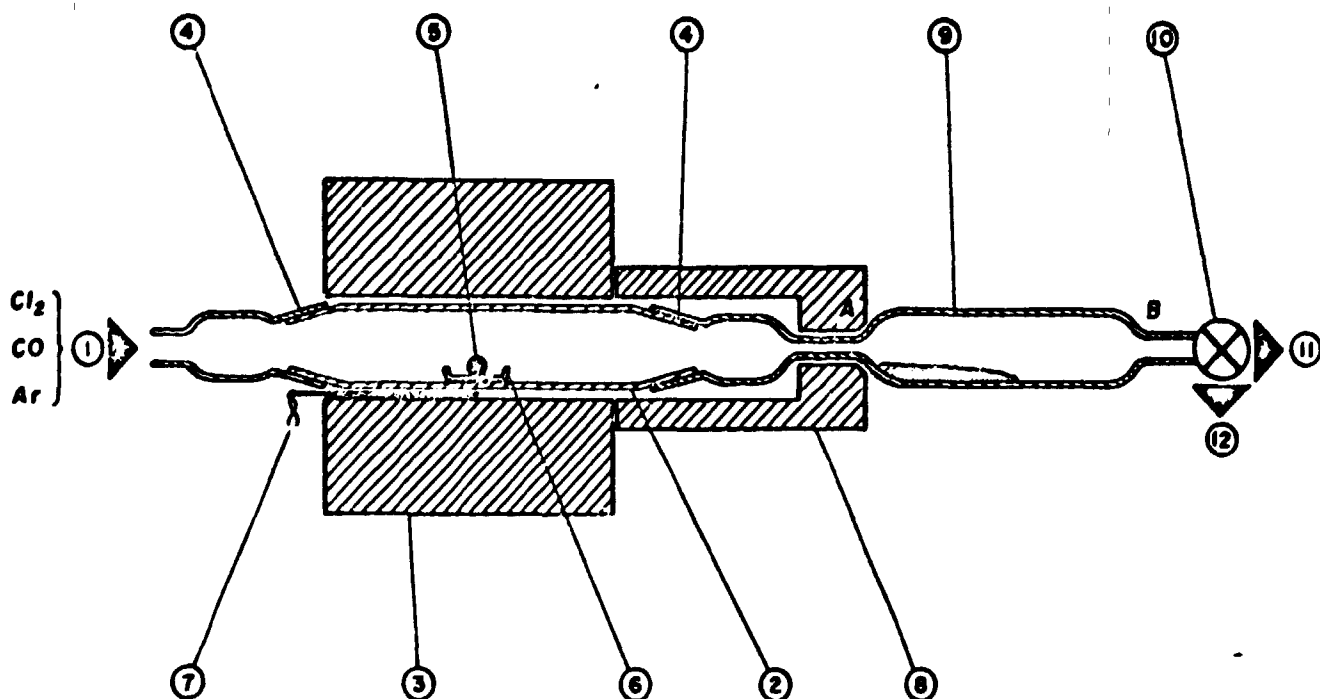


- 1 - Forno
- 2 - Amostra
- 3 - Termopar (Cr-Al)
- 4 - Milivoltímetro
- 5 - Unidade de mistura e secagem dos gases
- 6 - Fluxômetros
- 7 - Termobalança (CAHN)
- 8 - Amplificador
- 9 - Registrador
- 10 - Aquecimento
- 11 - Condensador
- 12 - Sistema de lavagem de gases
- 13 - Saída dos gases

A análise dos produtos de reação — assim como a das fases sólidas presentes na amostra — é feita por difração de raios-X e técnicas convencionais de análise química. A superfície de reação é analisada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL, modelo T-300) e um analisador de imagens (QUANTIMET 720, Cambridge Instruments).

Sendo os cloretos de nióbio substâncias extremamente higroscópicas, sua manipulação deve ser realizada em atmosfera isenta de umidade. Levando em conta essa exigência, foi igualmente concebida a montagem experimental ilustrada na Figura 3. Uma vez obtida uma quantidade suficiente do produto sólido no condensador (9), este é selado com auxílio de um maçarico nas extremidades A e B. O material condensado pode então ser manipulado numa caixa de luvas com atmosfera inerte.

Para a identificação dos cloretos, foram empregados dois métodos. No primeiro, determina-se a relação Cl/Nb do composto, de acordo com o procedimento sugerido por McCarley e Torp (9). Lixivia-se o condensado numa solução ligeiramente amoniacal e, após ebulição, o resíduo é filtrado, calcinado a 600°C e pesado como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; o cloro é dosado pelo método clássico de Volhard. O segundo método consiste na análise por difração de raios-X do cloreto pulverizado, por meio da técnica Debye-Scherrer.



- 1 - Entrada dos gases
- 2 - Reator
- 3 - Forno
- 4 - Juntas esmerilhadas
- 5 - Amostra
- 6 - Barqueta do quartzo
- 7 - Termopar (Cr-Al)
- 8 - Aquecimento
- 9 - Condensador
- 10 - Válvula de dupla saída
- 11 - Saída dos gases
- 12 - Ligação com a bomba de vácuo

### 3. Cloração do óxido de nióbio

#### 3.1. Estudo da estequiometria da reação

Análises por difração de raios-X em amostras de  $Nb_2O_5$  parcialmente cloradas indicaram que não há formação de cloretos sólidos durante a reação. As raias obtidas são as mesmas do material inicial,  $\alpha - Nb_2O_5$ , indicando que todos os produtos da reação de cloração são voláteis nas condições experimentais empregadas.

Pesquisas anteriores (10, 11) demonstraram que na cloração do óxido de nióbio em presença de carbono sólido, no intervalo 450 - 1000°C, há formação simultânea dos compostos  $NbOCl_2$  e  $NbCl_5$ , quaisquer que sejam as condições experimentais adotadas. Entretanto, quando se utilizam misturas  $Cl_2 - CO$ , não há referências na literatura quanto aos produtos de reação. Cabe mencionar, contudo, que no caso da cloração de  $TiO_2$  e  $ZrO_2$ , os cloretos metálicos são os mesmos, quer o agente redutor seja o carbono sólido ou o gás CO (12, 13).

Os resultados do presente trabalho são apresentados na Tabela II. O fato de que a relação Cl/Nb é próxima do valor estequiométrico 3, indica que obtêm-se essencialmente o composto  $NbOCl_2$ . Observa-se também que as variações de temperatura e composição da mistura cloradora têm pouca influência no produto de reação. O composto  $NbOCl_2$  foi também identificado por meio de difração de raios-X, estando o espectro

obtido em excelente acordo com o de Sands e seus colaboradores (14).

Conclui-se, portanto, que a cloração do pentóxido de nióbio em presença de CO pode ser representada pela seguinte reação:

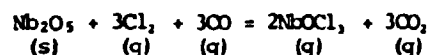


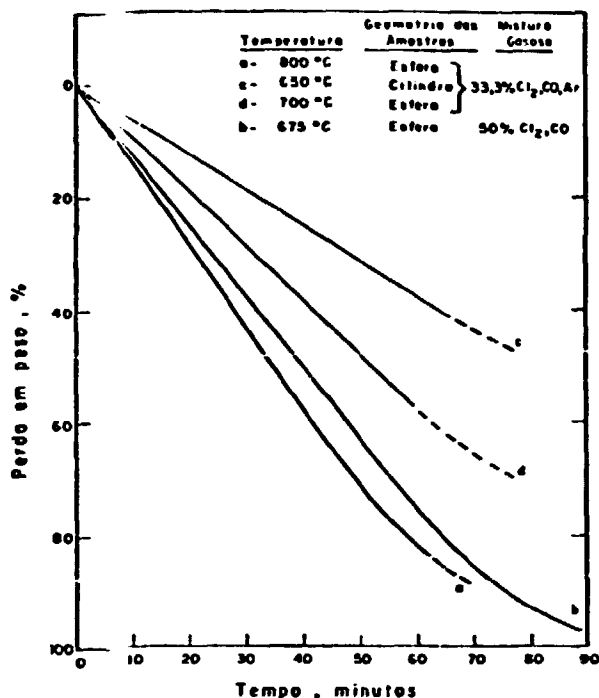
TABELA II - CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO: ANÁLISE DO PRODUTO DE REAÇÃO

TEMPERATURA (°C)	$P_{Cl_2}$ (atm)	$P_{CO}$ (atm)	RELAÇÃO Cl/Nb
500	0,33	0,33	3,1
650	0,50	0,33	3,0
650	0,50	0,50	3,2
800	0,33	0,33	3,2

#### 3.2. Resultados cinéticos

Sendo  $Nb_2O_5$  a única fase sólida presente durante a reação, a quantidade percentual reagida F (ou conversão percentual) é função direta da perda de peso das amostras. A Figura 4 indica uma série de curvas termogravimétricas típicas observadas durante os testes de cloração. Estas curvas foram normalizadas em relação a um peso inicial de 100%.

FIGURA 4 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS TÍPICAS DA CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE NÍOBIO



Observa-se que as pelotas exibem uma perda de peso linear até 60% de conversão, pelo menos, o que caracteriza uma velocidade de reação constante neste intervalo. Os briquetes cilíndricos apresentam um comportamento semelhante, muito embora a parte linear do termograma não se estenda até o mesmo nível de conversão.

Foi investigada a influência do fluxo gasoso de misturas equimolares Cl<sub>2</sub> - CO sobre a velocidade de

reação a 650°C e os resultados estão resumidos na Tabela III. Observa-se que entre 150 e 300 ml/min., o fluxo não tem qualquer influência sobre a quantidade clorada por unidade de tempo,  $\Delta m/\Delta t$ . A Tabela III mostra também os efeitos da geometria e peso inicial das amostras. Considerando estes resultados, é evidente que a velocidade de reação pode ser expressa pela quantidade reagida por unidade de tempo, por unidade de massa inicial da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qualquer que seja sua geometria. Essa velocidade, constante até  $F = 0,6$ , pelo menos, depende da concentração de Cl<sub>2</sub> e CO na fase gasosa, da temperatura de cloração e da porosidade inicial da amostra de óxido de nióbio. Matematicamente, pode-se escrever:

$$v = \frac{-1}{m_0} \frac{dm}{dt} = f(T, P_i, \epsilon_0), \text{ onde:}$$

$v$  = velocidade de reação ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $m$  = massa da amostra no tempo  $t$  (g)  
 $m_0$  = massa inicial da amostra (g)  
 $T$  = temperatura (°C)  
 $\epsilon_0$  = porosidade inicial da amostra.

Como  $v$  independe do fluxo gasoso e da geometria das amostras, elimina-se a difusão na camada limite gasosa, como etapa controladora do processo. Além disso, observações sobre o aspecto morfológico das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durante a cloração, indicam que suas dimensões mantêm-se inalteradas durante a parte linear dos termogramas. Entretanto, as pelotas e briquetes originalmente compactos e resistentes (Resistência à compressão = 70 kg, para  $\epsilon_0 = 30\%$ ), tornam-se extremamente frágeis com o progresso da reação. Isso indica que os gases reagentes penetram uniformemente no interior das amostras, consumindo o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> numa reação do "tipo combustão". Em outras palavras, a reação ocorre em todo o volume da amostra, não se limitando a uma interface bem definida, o que é característico de um processo controlado por reação química. Este ponto foi evidenciado por Freitas (7) através de um modelo matemático de cinética heterogênea.

TABELA III - INFLUÊNCIA DO FLUXO GASOSO, DA GEOMETRIA E DO PESO INICIAL DAS AMOSTRAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO A 650°C

COMPOSIÇÃO DA FASE GASOSA	FLUXO ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )	GEOMETRIA DAS AMOSTRAS	PESO INICIAL (g)	POROSIDADE INICIAL	$\Delta m/\Delta t$ ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$v$ ( $10^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )
50% Cl <sub>2</sub>	150	Esférica	2,66	0,30	31,6	11,9
	200	Esférica	2,66	0,30	28,9	10,9
	300	Esférica	2,71	0,30	30,8	11,3
50% CO	200	Esférica	2,66	0,30	28,9	10,9
		Esférica	3,79	0,31	35,7	9,4
		Esférica	4,45	0,33	43,0	9,7
33,3% Cl <sub>2</sub>	300	Esférica	2,68	0,36	16,6	6,2
33,3% CO		Cilíndrica	3,41	0,36	21,5	6,3
33,3% Ar		Cilíndrica	2,85	0,36	16,5	5,8

A influência da temperatura sobre a velocidade de reação de pelotas ( $\epsilon_0 = 30\%$ ) de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com misturas equimolares de Cl<sub>2</sub> - CO - Ar foi estudada no intervalo 600 - 800°C. Os resultados, em coordenadas de Arrhenius,  $\log v \times 1/T$ , encontram-se na Figura 5. Nota-se que a velocidade apresenta uma anomalia por volta de 650°C, fato que foi também observado por Ketov e Kulesov (15) em seu trabalho sobre a cloração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com várias misturas gasosas. Esse fenômeno é análogo ao da cloração dos óxidos de titânio e

zircônio em presença de CO, como demonstrado por outros autores (12, 13, 16). A analogia é ainda mais evidente se for levado em conta que as anomalias nas curvas de Arrhenius ocorrem na mesma faixa de temperatura e isto para os três óxidos em questão.

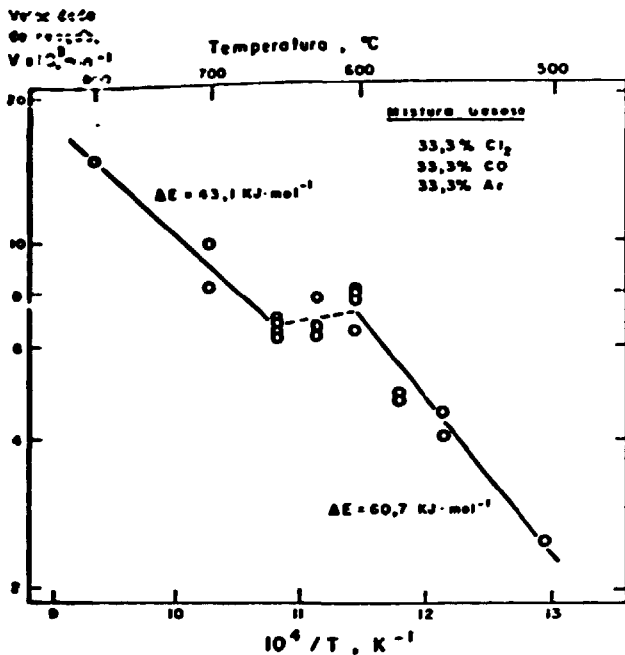
Foi examinado o efeito das pressões parciais de Cl<sub>2</sub> e CO sobre a velocidade de cloração a 650°C e os resultados são apresentados em coordenadas logarítmica na Figura 6. Analisando-se os resultados das Figuras

3 e 4, para se explicar a velocidade de reação na faixa de temperatura 650 - 800°C como:

$$v = k [\exp(-E_a/RT)] P_{Cl_2}^{0,55} P_{CO}^{0,65}$$

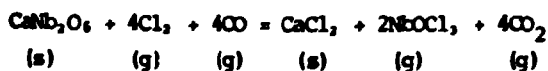
onde  $k$  é uma constante e a energia de ativação aparente  $E_a$  é igual a 43,1 kJ/mol; no intervalo 500 - 600°C o seu valor é 60,7 kJ/mol.

FIGURA 5 - CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO



#### 4. Cloração do niobato de cálcio

A exemplo do óxido de nióbio, foi realizada uma série de experiências preliminares com o intuito de se estabelecer a estequiometria da reação de cloração do composto  $CaNb_2O_6$ . Nestes experimentos, realizados com misturas equimolares de  $Cl_2$  -  $CO$  -  $Ar$  a 700°C, observou-se que a relação  $Cl/Nb$  do produto gasoso de reação é de cerca de 3, evidenciando a formação do composto  $NbOCl$ , (g). Paralelamente, balanços de massa em amostras parcialmente cloradas de niobato de cálcio, demonstraram que para cada mol de  $Nb_2O_5$  volatilizado, há formação de dois átomos-grama de cloro sob forma condensada, correspondendo ao composto  $CaCl_2$ , (s). Por conseguinte, a reação global se escreve:



A Figura 7 ilustra as curvas cinéticas da reação de briquetes de niobato de cálcio com misturas equimolares de  $Cl_2$  -  $CO$  -  $Ar$ , para três temperaturas diferentes. Estas curvas mostram os valores da quantidade percentual reagida  $F$ , em função do tempo de cloração. Se  $\Delta m$  representa a perda de peso de uma amostra de massa inicial  $m_0$ , o valor de  $F(t)$  é dado por:

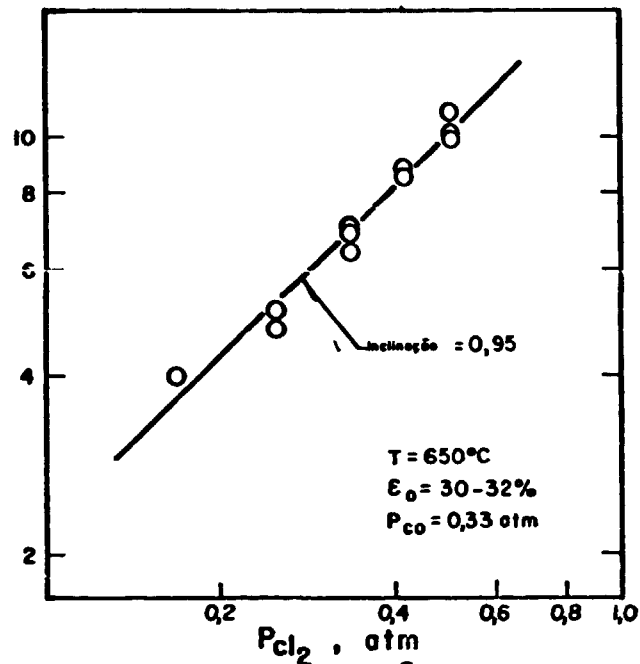
$$F(t) = \frac{\Delta m}{m_0} \times 1,526$$

Nota-se que os valores de  $F$  não são muito afetados por variações de temperatura no intervalo estudado.

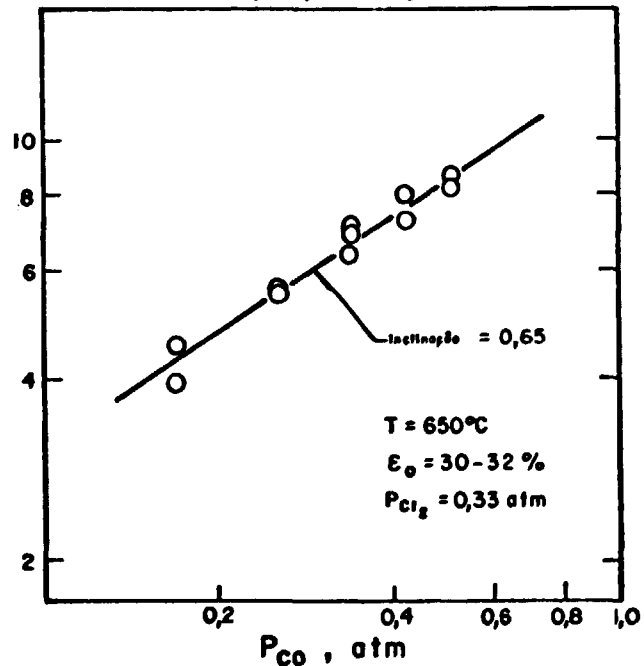
Nota-se igualmente que as curvas da Figura 7 diferem daquelas observadas na cloração do óxido de nióbio. No caso de niobato de cálcio, a velocidade de reação decresce progressivamente após cerca de 15 minutos,

FIGURA 6 - CLORAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO: VELOCIDADE DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS DE  $Cl_2$  E  $CO$

Velocidade de reação,  $V \times 10^3, \text{ min}^{-1}$



Velocidade de reação,  $V \times 10^3, \text{ min}^{-1}$

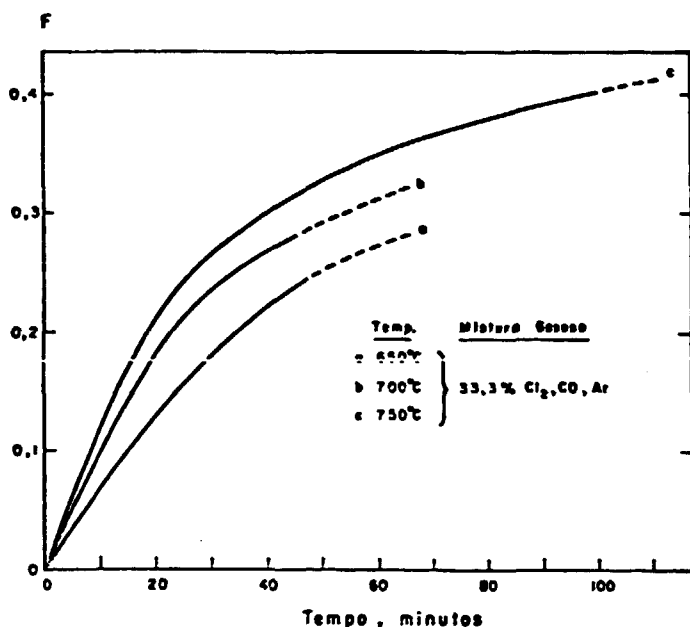


o que deve ser atribuído à formação de uma camada de  $CaCl_2$ , (s) em torno dos grãos não clorados de  $CaNb_2O_6$ , camada esta que dificulta o progresso da reação. De acordo com o chamado modelo topoquímico (17), demonstra-se (7) que a difusão através da camada de  $CaCl_2$ , (s) é a etapa que controla a reação de cloração do niobato de cálcio.

#### 5. Cloração de concentrados de pirocloro

O pirocloro brasileiro é na realidade um bariopirocloro também conhecido pela dominação de pandaita. No caso particular do bariopirocloro de Catalão, sua análise

FIGURA 7 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CLORAÇÃO DO NIOBATO DE CÁLCIO



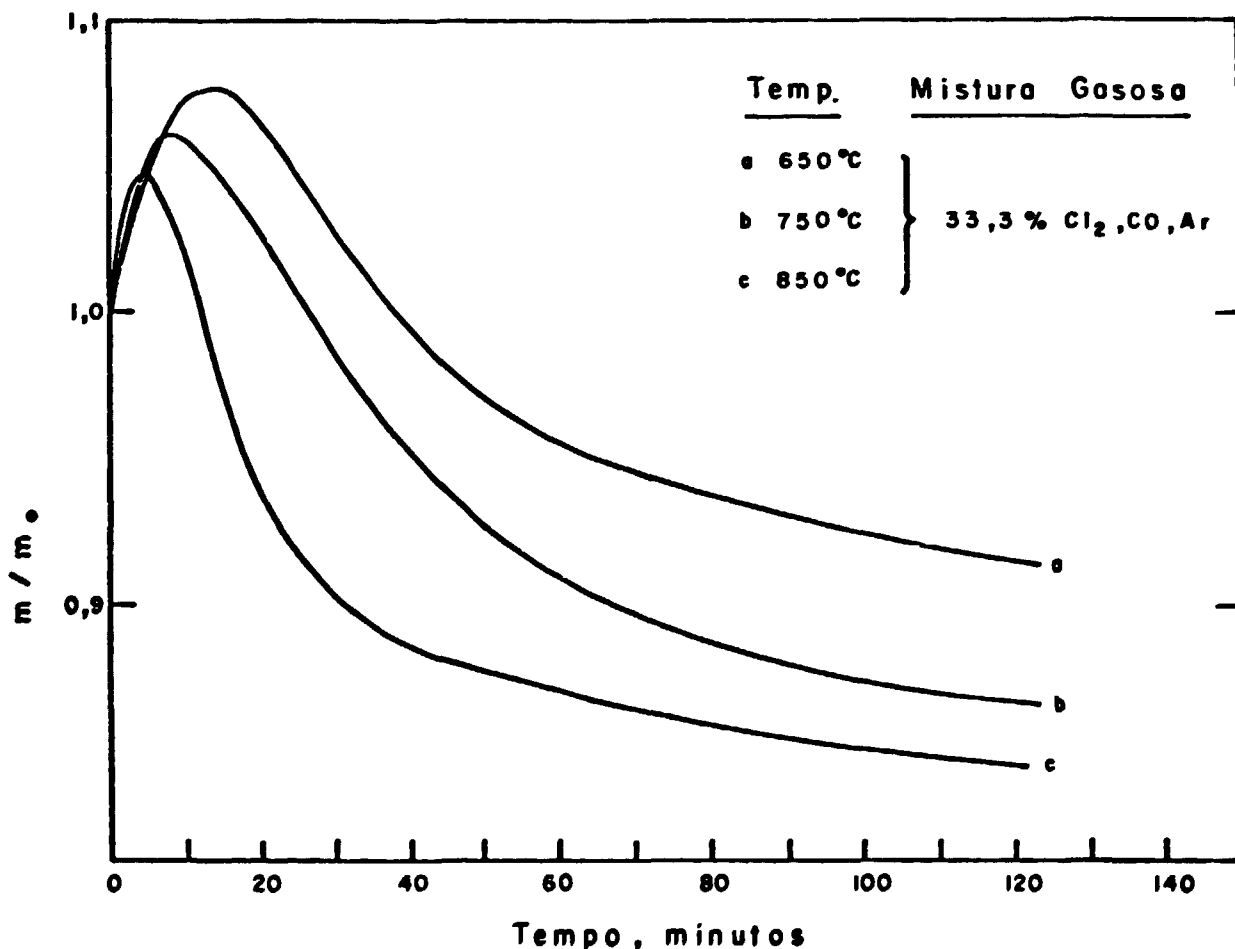
química (vide Tabela I) indica que ele é constituído de uma mistura de niobatos de bário e sódio, diferente, portanto, dos pirocloros ditos normais—  $\text{CaO.Nb}_2\text{O}_5.\text{NaF}$  encontrados, por exemplo, no Canadá.

Experiências preliminares mostraram que não há praticamente reação entre o pirocloro de Catalão e misturas  $\text{Cl}_2 - \text{CO}$  até 575°C. Essas experiências mostraram também que um pirocloro canadense (St-Honoré, Québec) não é atacado por estas mesmas misturas até 750°C. Esta diferença de reatividade entre os dois materiais pode ser, portanto, atribuída à ausência de fluor no concentrado brasileiro.

A Figura 8 mostra as curvas de variação relativa de peso ( $m/m_0$ ) de briquetes de pirocloro de Catalão, quando submetidos à ação de misturas equimolares de  $\text{Cl}_2 - \text{CO} - \text{Ar}$ , a 650, 750 e 850°C, respectivamente. Observa-se que estas curvas são sensivelmente diferentes daquelas apresentadas pelos compostos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .

As concentrações dos constituintes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$  acham-se indicadas na Tabela IV. Finalmente a percentagem volatilizada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é representada em função do tempo de cloração e, como mostra a Figura 9, essa percentagem não é muito influenciada por variações de temperatura no intervalo considerado.

Figura 8 - Curvas termogravimétricas da cloração do pirocloro de Catalão



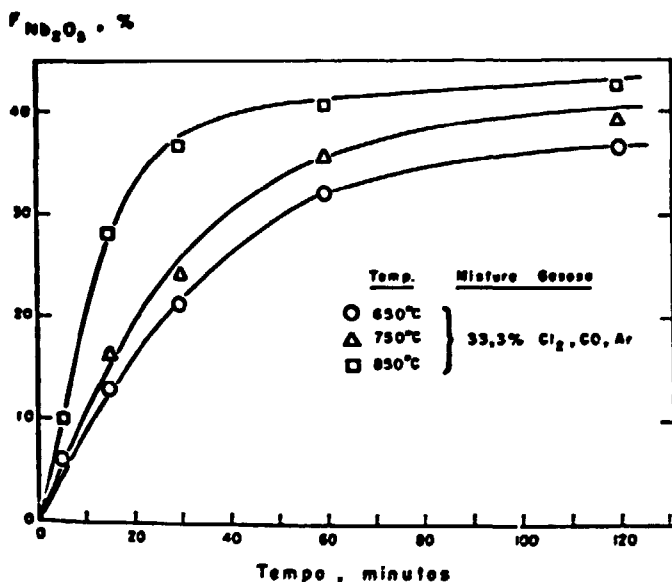
Analisando esses resultados, é possível dividir qualitativamente em 3 etapas o fenômeno da cloração do pirocloro de Catalão. Na primeira etapa há formação de cloretos sólidos de Na, Ba, Pb e Fe (II). Isto se traduz por um aumento do peso da amostra, ainda que já ocorra volatilização de Nb e Ti. Na segunda etapa, observa-se uma importante perda de

massa, perda causada pela formação dos cloretos gasosos de nióbio, titânio e ferro (III). Na última fase, a atividade dos constituintes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$  diminui consideravelmente, o que implica em pouca volatilização dessas espécies. Esses três estágios se sobrepõem parcialmente e sua duração varia de acordo com a temperatura empregada.

TADELA IV - CONCENTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS CONSTITUENTES DURANTE A CLORAÇÃO DO PIROCLORO DE CATALÃO

Temperatura (°C)	Tempo (min)	% Peso			
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	Cl
450	5	46,0	4,0	12,2	10,0
	10	41,4	3,8	12,5	17,5
	30	39,1	3,6	12,9	18,0
	60	36,3	3,5	13,6	19,5
	120	35,5	3,3	15,6	19,2
750	15	42,2	3,9	12,9	15,1
	30	40,8	3,8	13,3	15,9
	60	36,5	3,8	14,3	17,5
	120	35,3	3,6	14,6	17,7
850	5	44,2	4,0	12,7	12,5
	15	37,9	3,8	13,8	15,1
	30	36,2	3,8	14,7	16,5
	60	35,0	3,7	15,2	16,6
	120	34,4	3,6	14,6	16,5

FIGURA 9 - CLORAÇÃO DO PIROCLORO DE CATALÃO: QUANTIDADE PERCENTUAL VOLATILIZADA DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CLORAÇÃO



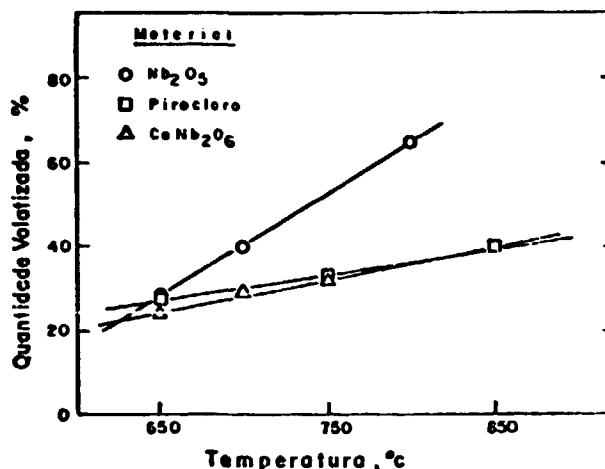
## 6. Comparação dos resultados

A Figura 10 mostra os valores da quantidade percentual volatilizada  $F$ , após 45 minutos de reação, em função da temperatura, para os três materiais estudados. É evidente que os aumentos de temperatura têm uma influência muito mais marcante no caso do óxido de nióbio do que para o composto  $CaNb_2O_6$  ou o pirocloro.

Para esses dois últimos, aliás, os valores de  $F$  são aproximadamente os mesmos.

Analisando agora os produtos de reação, é importante fazer uma distinção entre os que são voláteis e as fases condensadas. No que se referiu aos produtos voláteis, os três materiais estudados apresentam analogias, já que o produto de reação é o oxiclreto gasoso  $NbOCl_2$ .

FIGURA 10 - QUANTIDADE PERCENTUAL VOLATILIZADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS MATERIAIS  $Nb_2O_5$ ,  $CaNb_2O_6$  E PIROCLORO



No que concerne às fases condensadas, há uma diferença fundamental: no caso do óxido de nióbio, o único produto de reação é gasoso, o que se traduz por uma velocidade de reação constante até 60 - 70% de conversão. Já no caso dos dois outros materiais, há formação de fases condensadas, acarretando um decréscimo da velocidade de reação.

No caso do niobato de cálcio a reação é do tipo topoquímico (17), sendo a difusão na camada de  $CaCl_2$  (s) a etapa que controla o processo. Levando em consideração as analogias das curvas que exprimem as variações de  $F$  em função do tempo e da temperatura para o  $CaNb_2O_6$  e pirocloro, pode-se supor que a cloração do pirocloro seja igualmente topoquímica. Esta reação seria também controlada pela difusão da mistura cloradora através da camada de cloretos sólidos.

## 7. Conclusões

Foi estudada a cinética da cloração em presença de CO dos materiais  $Nb_2O_5$ ,  $CaNb_2O_6$  e pirocloro.

No caso da reação do óxido de nióbio, demonstrou-se que há formação exclusiva de  $NbOCl_2$ , o que constitui uma diferença quanto à cloração do mesmo material em presença de carbono; onde se obtém simultaneamente os compostos  $NbCl_5$  e  $NbOCl_2$ . A reação se caracteriza por uma velocidade constante até 60 - 70% de conversão e o fenômeno é controlado pela reação química.

O composto  $CaNb_2O_6$  decompõe-se em  $NbOCl_2$  gasoso e  $CaCl_2$  sólido quando atacado por misturas  $Cl_2$ -CO-Ar. Após 60 minutos de reação a 750°C, a quantidade percentual reagida é de cerca de 35%, quantidade que no caso do óxido de nióbio vale 70%, aproximadamente.

Quanto à cloração de concentrados de pirocloro, foi evidenciada uma diferença importante: o pirocloro denominado "normal" mostrou-se resistente à ação das misturas  $Cl_2$ -CO até 750°C, enquanto o baropirocloro reage com as mesmas misturas a partir de 575°C. Os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que a formação de fases condensadas durante a cloração em presença de CO provoca um importante decréscimo na velocidade de reação.



## 8. Bibliografia

- (1) HENDERSON A.W. Chlorination of ores and concentrates. Journal of Metals, 16 (2): 155-160, 1964.
- (2) HABASHI F. & MALINSKY I. Technical niobium oxide from pyrochlore. CIM Bulletin, 68 (761): 85-90, 1975.
- (3) HIRAYAMA C. & JOHANSEN H. A. Extraction of tungsten by high-temperature chlorination. In: SYMPOSIUM ON HIGH TEMPERATURE METAL HALIDE CHEMISTRY. The Electrochemical Society, 1977, p.381-91
- (4) ROTH R.S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 62 (1): 27-38, 1959.
- (5) ROWLAND J.F., et alii. The crystallography of compounds in the calcium oxide-niobium pentoxide system, In: ADVANCES IN X-RAY ANALYSIS. Nova York, Plenum, 1960.
- (6) JONGEJAN A. Phase relationships in the high-temperature part of the system CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Journal of the Less-Common Metals, 19 (3): 193-202, 1969.
- (7) FEITAS L.R. Chloruration de l'oxyde de niobium. École Polytechnique, 1983. (Tese de Doutorado)
- (8) FREITAS L.R. & AJERSCH F. Chlorination kinetics of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In: AICHE SUMMER NATIONAL MEETING, Denver, 1983.
- (9) MC CARLEY R.E. & TORP B.A. The preparation and properties of niobium (IV) compounds. Inorganic chemistry, 2 (3): 540-546, 1963.
- (10) SÖE P. Recherches sur quelques chlorures de niobium. Bulletin de la Société Chimique de France, memoires, 5ieme serie, 6: 830-837, 1939.
- (11) LIND R. & INGLES T.A. The chlorination of niobium ores and oxides. United Kingdom Atomic Energy Authority, Industrial Groups R & DB (C) TN-106, 1954.
- (12) BARIN I. & SCHÜLER W. On the kinetics of the chlorination of titanium dioxide in the presence of solid carbon. Metallurgical Transactions B, 11: 199-206, 1980.
- (13) WINDSBERG A., et alii. The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon and carbon monoxide. Metallurgical Transactions, 3: 517-523, 1972.
- (14) SANDS D.E., et alii. The crystal structure of NbOCl<sub>3</sub>. Acta Cryst., 12: 21-23, 1959.
- (15) KETOV A.N. & KOLESOV I.M. Sobre a Cinética de cloração do pentóxido de nióbio. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., 9 (5): 70-72, 1966 (em russo)
- (16) NEUSCHÜTZ D., et alii, Zur Kinetik der chlorierenden Verflüchtigung von Metalloxiden, Erzmetall, 27 (7-8): 371-378, 1974.
- (17) SZEKELY J. & THEMELIS N. Rate phenomena in process metallurgy. Toronto, John Wiley and Sons, 1971.