

**CINETICA DA CLORAÇÃO DO OXIDO DE  
NIOBIO - UM ESTUDO COMPARATIVO**

Lino Rodrigues de Freitas<sup>(1)</sup>  
Eduardo Albuquerque Brocchi<sup>(2)</sup>

**RESUMO**

A cinética de cloração de pelotas e briquetes de pentóxido de nióbio foi estudada utilizando-se grafite ou monóxido de carbono como agente redutor. A etapa controladora da reação foi analisada a partir de experimentos isotérmicos realizados no intervalo de temperatura 773-1123 K, utilizando-se diferentes fluxos e composições da mistura cloradora e diferentes percentagens de agente redutor nos briquetes. Foram realizados igualmente ensaios empregando as duas alternativas de cloração no tratamento de um concentrado de pirocloro de Catalão-GO.

**ABSTRACT**

The kinetics of the chlorination of single pellets of niobium pentoxide was studied using either graphite or carbon monoxide as reducing agent. The rate controlling step was analysed from isothermal experiments carried out in the temperature range 773-1123 K under variable gas flow rates and compositions, and different amounts of graphite in the pellets. Experiments were also undertaken using both chlorination alternatives in the treatment of a Brazilian pyrochlore concentrate.

- (1) - Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph.D. Professor assistente do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ.
- (2) - Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph.D. Professor assistente do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ.

## 1) INTRODUÇÃO

A cloração encontra-se entre as rotas possíveis de serem aplicadas no âmbito da metalurgia extrativa do nióbio. Sabe-se que sua utilização pode viabilizar a produção de óxido de nióbio<sup>(1)</sup> ou nióbio metálico<sup>(2)</sup> a partir de concentrados. Mais recentemente<sup>(3)</sup>, foram identificadas as características do método visando a produção de pentacloreto de nióbio, composto este de importância marcante na elaboração de materiais óptico-eletrônicos por co-precipitação ou formação de filmes finos.

Para que a cloração de materiais contendo compostos oxidados de nióbio ocorra a níveis satisfatórios de eficiência, é fundamental a presença de um agente redutor, normalmente carbono, que pode ser utilizado tanto na forma sólida (grafite, carvão vegetal ou coque), como na forma gasosa (CO, COCl<sub>2</sub> ou CCl<sub>4</sub>).

Dentro deste panorama foi realizado o presente trabalho, no qual é apresentado um estudo comparativo da cloração do óxido de nióbio utilizando grafite ou CO como agente redutor. São estudados os efeitos das variáveis temperatura, diluição da mistura cloradora (Cl<sub>2</sub>/CO) e percentagem de grafite nos briquetes, de forma a permitir uma comparação dos dois métodos de cloração e, conseqüentemente, contribuir para um maior entendimento do processo de cloração do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, é feita uma breve análise comparativa das duas alternativas de cloração quando aplicadas ao tratamento de um concentrado de pirocloro brasileiro.

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 1) Preparação das Amostras

Tabela I apresenta as principais características das amostras utilizadas no presente trabalho. Os seguintes pontos merecem um comentário à parte:

As pelotas foram preparadas a partir de  $Nb_2O_5$  de grau técnico sintetizado a  $1300^\circ C$  por meio de uma técnica descrita anteriormente<sup>(4)</sup>.

Na preparação dos briquetes foram utilizadas prensas hidráulicas para a compactação do material pulverizado em moldes de aço inoxidável.

O concentrado de pirocloro, originário de Catalão (GO), foi utilizado na granulometria original do fabricante (97% <100 mesh); sua análise química completa é apresentada na Tabela II.

O grafite utilizado, tanto na cloração de  $Nb_2O_5$  como na do pirocloro, era de pureza espectrográfica.

### 2) Procedimento Experimental

O método empregado consistiu em medir a variação de peso das amostras, as quais reagem isotermicamente com a mistura cloradora. No caso da cloração com misturas  $Cl_2-CO$ , as variações de peso foram registradas continuamente em termobalança, enquanto na cloração em presença de grafite os briquetes eram retirados periodicamente do forno e pesados. O procedimento experimental detalhado, assim como as aparelhagens utilizadas, foram descritos pelos autores em publicações anteriores<sup>(4-8)</sup>.

A análise dessas figuras permite as seguintes observações:

- Na temperatura de 700°C, a cloração em presença de CO (independentemente de diluição com argônio) é mais rápida do que em presença de grafite, ao se utilizar uma percentagem desse agente redutor próxima do valor estequiométrico - por volta de 9%.
- A 700°C, as velocidades são comparáveis ao se empregar misturas Cl<sub>2</sub>-CO e 20% de grafite; ainda nesta temperatura a reação é mais rápida com 40% de grafite.
- Qualquer que seja a quantidade de agente redutor empregada, a 800°C a cloração em presença de grafite é definitivamente mais rápida do que em presença de CO.

Tais resultados acham-se consolidados na figura 3, que indica a quantidade percentual clorada após 10 minutos de reação para as diversas condições, nas duas temperaturas ensaiadas.

Em ambas as alternativas de cloração, foram empregadas vazões elevadas da mistura cloradora (0,15 l/min para o grafite e 0,3 l/min para o CO) a fim de garantir que a transferência de massa na camada limite gasosa não fosse a etapa controladora do processo.

A análise dos resultados das figuras 1 e 2, assim como daqueles obtidos em outros ensaios não apresentados no presente trabalho<sup>(8.7)</sup>, mostra que para 9% de grafite a reação é mais sensível a variações de temperatura, indicando uma região de controle por reação química. Entretanto, a 800°C e 20 ou 40% de grafite, observou-se<sup>(8.7)</sup> uma maior resistência à penetração do cloro no interior das amostras. Isso foi confirmado pela análise morfológica dos briquetes parcialmente clorados, a qual evidenciou uma grande diferença na concentração de grafite

entre a superfície e o interior das amostras.

No caso do CO, a velocidade de cloração é constante ao longo do tempo no intervalo 650-800°C, qualquer que seja a composição da mistura cloradora<sup>(4,5)</sup>. Além disso, a análise morfológica das amostras indicou que o perfil de concentração do nióbio é o mesmo tanto no centro como na superfície das pelotas parcialmente atacadas. Em outras palavras, a reação ocorre em todo o volume da amostra, indicando controle por reação química. Essa conclusão foi corroborada no desenvolvimento de um modelo de cinética heterogênea<sup>(4)</sup>, cujos resultados mostraram um valor de módulo de Thiele<sup>(11)</sup> próximo de 1,0, o que é característico de um fenômeno controlado pela reação química.

#### 4) CLORAÇÃO DO PIROCLORO DE CATALÃO

As experiências preliminares demonstraram<sup>(4,8)</sup> que as curvas termogravimétricas da cloração de concentrados de pirocloro, seja usando grafite ou CO como agente redutor, diferem substancialmente daquelas obtidas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro. Essa diferença deve ser atribuída à formação de cloretos não voláteis - Ba, Na, Fe<sup>2+</sup>, Mn, Pb e terras raras no caso do pirocloro de Catalão - o que se traduz por um aumento de peso dos briquetes nos primeiros minutos de reação.

As figuras 4 e 5 mostram a quantidade percentual de nióbio volatilizado em função do tempo de cloração para diversas temperaturas ao se utilizar diferentes quantidades de grafite ou monóxido de carbono como redutor<sup>(4,8)</sup>. No caso desse último, a cloração foi realizada com misturas equimolares Cl<sub>2</sub>-CO-Ar. Muito embora as temperaturas ensaiadas não sejam as mesmas para os dois tipos de redutor, nota-se que a reação é muito mais favorecida no caso do grafite. Deve-se ressaltar, entretanto, que as quantidades de grafi-

empregadas - 20 e 30% do peso total do briquete - foram bastante superiores ao valor estequiométrico, que para o concentrado ensaiado é próximo de 10%.

Essa diferença de comportamento dos dois tipos de redutor está associada a diversos fatores, entre os quais salienta-se a formação de fases condensadas durante a cloração. No caso do CO, à medida que a reação progride, a formação dos cloretos não voláteis mencionada anteriormente dificulta a difusão da mistura cloradora para o interior da amostra. Por outro lado, ao se utilizar grafite, o próprio redutor é consumido durante a cloração, o que implica num aumento sensível da porosidade da amostra com o tempo de reação e, como somente o cloro deve difundir, seu acesso aos grãos de pirocloro fica facilitado.

## 5) CONCLUSOES

Foram apresentados os resultados de um estudo comparativo sobre a cloração de pelotas e briquetes cilíndricos de pentóxido de nióbio utilizando-se dois tipos de agente redutor: monóxido de carbono e grafite.

A 700°C, os aumentos tanto na quantidade de grafite, como na pressão parcial de CO, contribuem para um aumento significativo da velocidade de reação. Nesta temperatura, as taxas de gaseificação do nióbio são muito próximas nos seguintes casos: 9% grafite/misturas Cl<sub>2</sub>-CO-Ar e 20% grafite/misturas Cl<sub>2</sub>-CO. Nestas condições, as velocidades de gaseificação são praticamente constantes e o processo é controlado pela reação química.

A 800°C a quantidade de nióbio clorado por unidade de tempo é nitidamente superior ao se empregar grafite, qualquer que seja o percentual deste redutor. Ainda a 800°C, e principalmente ao se utilizar 20 ou 40% de grafite, a penetração do cloro no interior dos briquetes é dificultada, sugerindo uma mudança no controle de químico para difusional.

Ao se empregar grafite como redutor, a cloração do nióbio contido no pirocloro de Catalão é muito superior à obtida com monóxido de carbono na faixa de temperatura 700-850°C.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Prof. Danton Heleno Gameiro (UFOP) pela utilização de alguns dos resultados experimentais obtidos na sua dissertação de mestrado, desenvolvida no Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) Habashi, F. e Malinsky, I. - Technical Niobium Oxide from Pyrochlore, CIM Bulletin, v.82(761), p 85-90, 1975
- 2) Whalley, B.J.P., Ingraham, T.R. e Marier, P. - The preparation of NbCl<sub>5</sub> from Ore Concentrates of Columbian Mining Products Ltd., Oka, Qué., Mines Branch Investigation Report IR 60-123, 1960.
- 3) Sato, N. e Nanjo, M. - Separation of Niobium from Ferroniobium by Chlorination, Metallurgical Transactions, v.16B, p 639-644, 1984.
- 4) Freitas, L.R. - Chloruration de l'Oxyde de Niobium, Tese de Doutorado, Ecole Polytechnique de Montréal, 1983.
- 5) Freitas, L.R. e Ajersch, F. - Chlorination Kinetics of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Chemical Engineering Communications, v.30, p 19-33, 1984.
- 6) Brocchi, E.A. - Reduction Chlorination Reactions of Niobium and Tantalum Oxide Containing Materials, Tese de Doutorado, Imperial College, 1983.
- 7) Brocchi E.A. e Jeffes, J.H.E. - Reduction Chlorination of Niobium Pentoxide, Extraction Metallurgy '85, I.M.M., p 741-756, 1985.

- 8) Gameiro, D.H. e Brocchi, E.A. - Aspectos da Cloração Redutora de Concentrados de Pirocloro, XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, v.2, p 247-268, 1985.
- 9) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63ª Edição, CRC Press, Boca Raton, EUA, 1982.
- 10) Lind, R. e Ingles, T.A. - The Chlorination of Niobium Ores and Oxides, United Kingdom Atomic Energy Authority, Industrial Groups R & DB(C), TN-106, 1954.
- 11) Wen, C.Y. - Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models, Industrial and Engineering Chemistry, v.60(9), p 34-54, 1968.



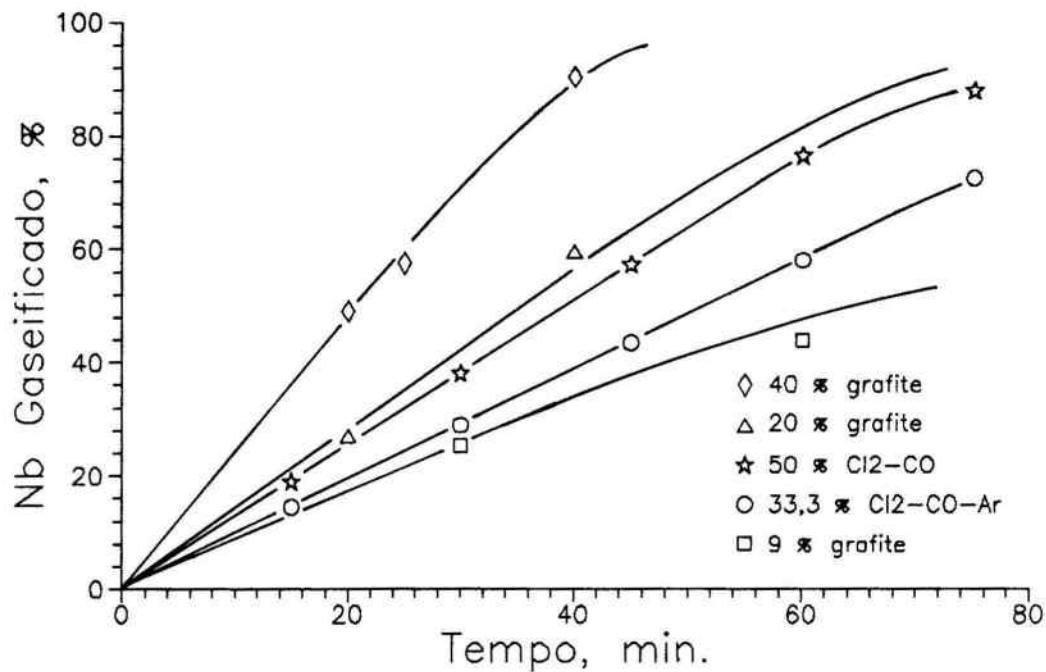


FIGURA 1 - Cloração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro em presença de grafite e monóxido de carbono - percentual de nióbio gaseificado em função do tempo de cloração a 700°C.

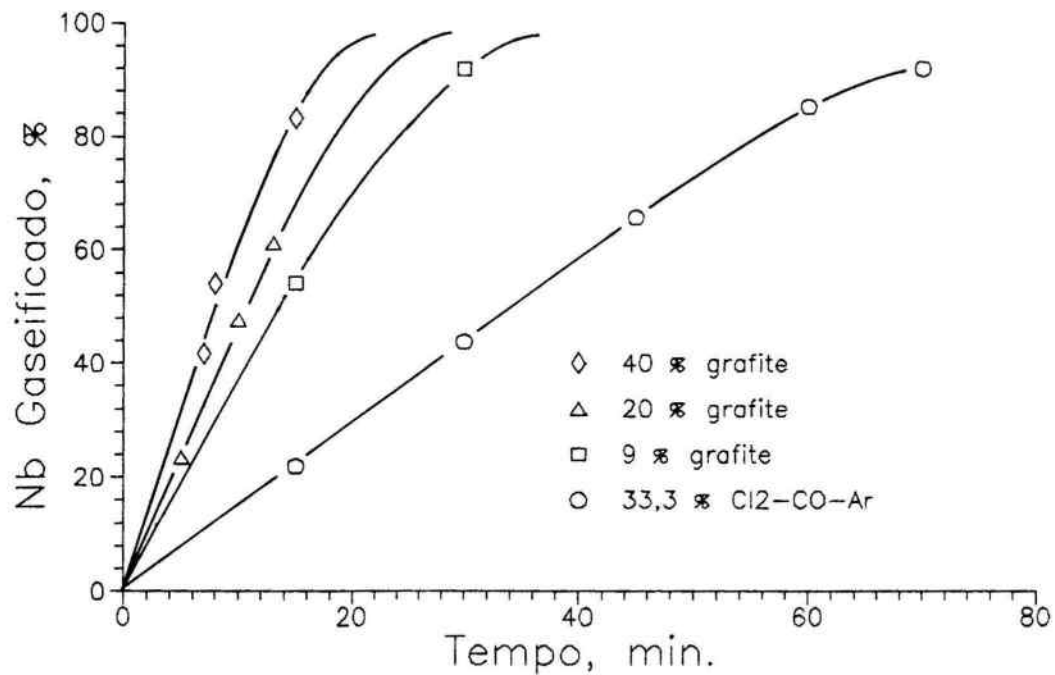


FIGURA 2 - Cloração de  $Nb_2O_5$  puro em presença de grafite e monóxido de carbono - percentual de nióbio gaseificado em função do tempo de cloração a  $800^\circ C$ .

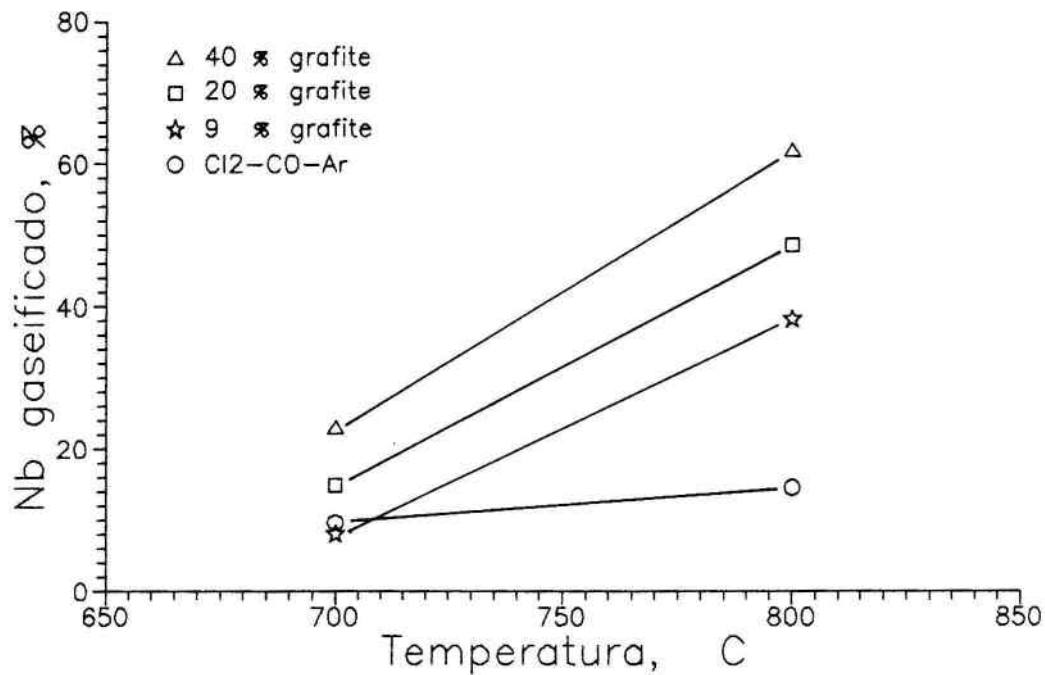


FIGURA 3 - Cloração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro em presença de grafite e monóxido de carbono - influência da temperatura na quantidade de nióbio gaseificado após 10 minutos de reação.

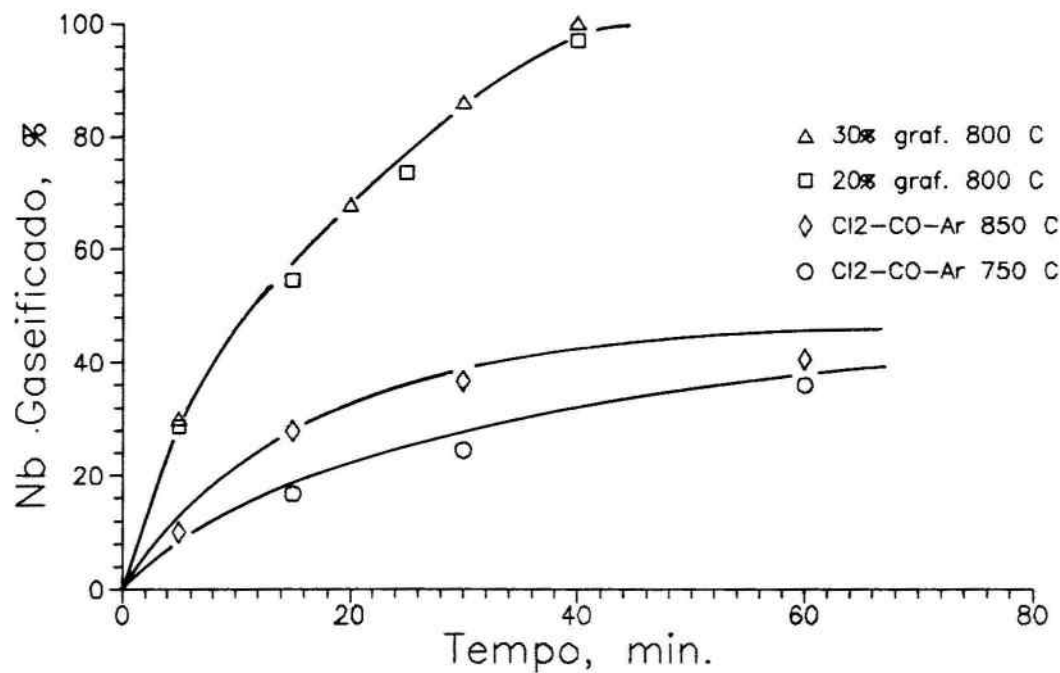


FIGURA 4 - Cloração do piroclore de Catalão em presença de CO e de grafite - percentual de nióbio gaseificado em função do tempo de cloração.

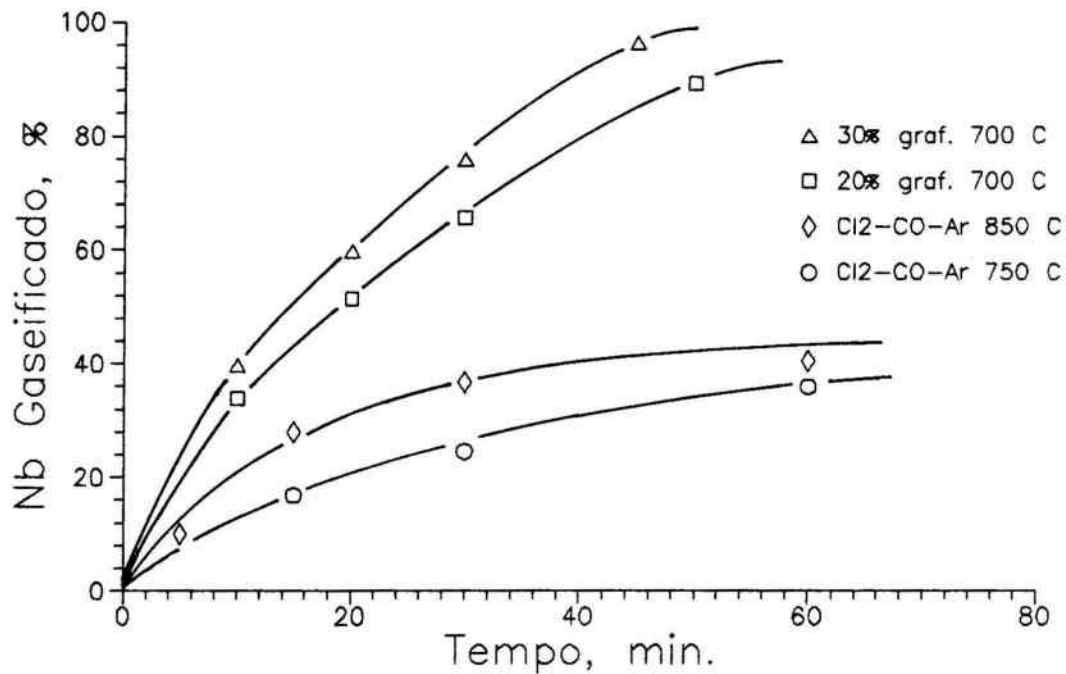


FIGURA 5 - Cloração do pirocloro de Catalão em presença de CO e de grafite - percentual de nióbio gasificado em função do tempo de cloração.