

## 2 Revisão bibliográfica

No caso da metalurgia extrativa do vanádio, um considerável esforço de pesquisa tem sido realizado ao longo dos anos para a extração do vanádio em produtos intermediários, a partir de vários minérios, concentrados e fontes secundárias de matérias-primas, utilizando as diferentes rotas e processos discutidos previamente no item 1.2.

Para o titânio, o nióbio e o tântalo, o emprego do método de cloração no processamento de diferentes minérios e concentrados já está consagrado comercialmente<sup>(18, 19)</sup>. Todavia, o mesmo não ocorre no caso do vanádio, onde o uso comercial desse método tem sérias limitações, relacionadas com a baixa eficiência do processo para minérios e concentrados contendo menos de 5 a 10% de  $V_2O_5$ , o que ocorre na quase unanimidade das vezes. Esta baixa eficiência, por outro lado, deve-se basicamente à complexidade operacional inerente ao manuseio dos resíduos de cloretos.<sup>(10)</sup>

Por isso, para produzir cloretos e oxicloretos de vanádio, a maioria dos pesquisadores recomenda que se parta de matérias-primas com uma maior concentração de vanádio, a saber: escórias de vanádio (uma escória oriunda do processamento de titanomagnetitas contém, tipicamente, 25% de  $V_2O_5$  ou 14% de V), ferrovanádio e pentóxido de vanádio puro ou de grau técnico.

O presente trabalho trata da cloração do pentóxido de vanádio, através do gás cloro e na presença de carbono sólido, mais especificamente, do grafite, como agente redutor.

Nesse contexto, a revisão bibliográfica oferecida neste capítulo consiste de um relato dos principais aspectos de trabalhos relevantes sobre a cloração do pentóxido de vanádio. Estes, contudo, não se limitam ao uso do gás cloro e do grafite e cobrem adicionalmente outros agentes de cloração e formas de carbono, incluindo o tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ).

Assim sendo, a apresentação dos trabalhos foi dividida nas seguintes categorias, seguindo, dentro de cada uma, a ordem cronológica de publicação:

1. Cloração com gás cloro e carbono sólido.
2. Cloração com tetracloreto de carbono.
3. Cloração em meio salino fundido.
4. Estudos cinéticos e de cloração.

Quanto às referências de processo (categorias 1 a 3), os trabalhos que enfocavam mais de um tipo de processo de cloração foram alocados na categoria que se julgou mais representativa.

## 2.1. Escopo da pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica para a revisão aqui apresentada utilizou originalmente as seguintes fontes:

- a) Página da CAPES, como meio de consulta geral e de acesso às seguintes bases de dados:
  - Periódicos: Science Direct e ACS publications.
  - Patentes: USPTO, European Patent Office e CENET.
- b) Chemical Abstracts: coleções existentes nas bibliotecas da PUC–Rio e do Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro (período 1907-2004).
- c) Metal Abstracts: coleção (incompleta), existente na Biblioteca do CTC da PUC–Rio (período 1968-2002).
- d) Coleções de periódicos (cerca de 20 títulos especializados nas áreas de Química e Metalurgia), livros, enciclopédias e obras de referência diversas existentes nas bibliotecas da PUC–Rio.
- e) Dissertações, teses e trabalhos acadêmicos, pertencentes ao acervo do DCMM da PUC–Rio.
- f) Pesquisa na Internet: Altavista, Google e outros sites de busca.

## 2.2. Apresentação dos trabalhos

### 2.2.1. Cloração com gás cloro e carbono sólido

AMIROVA, S. A. et al.<sup>(20)</sup> estudaram a cloração de oxitricloreto de vanádio ( $\text{VOCl}_3$ ) na presença de carbono, resultando na redução do  $\text{VOCl}_3$  a tricloreto de vanádio ( $\text{VCl}_3$ ), com a subsequente cloração deste último a tetracloreto de vanádio ( $\text{VCl}_4$ ). As condições ótimas de processo eram: 600 °C, contato de vapores com carbono por um tempo mínimo de 6s e consumos específicos de 0,205 kg de  $\text{Cl}_2$  e de 0,045-0,06 kg de C /kg  $\text{VOCl}_3$ .

CARTER, R. et al.<sup>(21)</sup> conceberam um processo de produção de oxitricloreto de vanádio ( $\text{VOCl}_3$ ), através do tratamento com cloro e 1,0 a 1,5%

de carbono sólido, de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) finamente moído em um leito fluidizado com pó de alumina. Assim, 13,5 lb de  $V_2O_5$ , com tamanho de partícula de 75 a 185  $\mu$ , eram misturadas com 1,5 lb de coque, de 250-850  $\mu$ , e 8,5% de alumina, de 100  $\mu$ , e fluidizados em um tubo de *Vycor*, com vazão de gás cloro de 0,04 ft<sup>3</sup>/min, a 950 – 1050 °F (510 – 565 °C). A produção de  $VOCl_3$  ocorria sem sinterização. Os produtos gasosos passavam através de um ciclone e depois em um condensador de *quench*, contendo  $VOCl_3$ . Graus de alta pureza de  $VOCl_3$  podiam então ser obtidos por destilação fracionada.

SHEKA, I. A. e YANKELEVICH, R. G.<sup>(22)</sup> pesquisaram o processo de carbocloração do  $V_2O_5$ , grau técnico, em fase sólida. Briquetes não-calcinados de  $V_2O_5$ -carbono, na proporção  $V_2O_5:C$  de 5:1, foram aquecidos inicialmente a 300–350 °C, em corrente de gás cloro, para produzir oxitricloreto de vanádio ( $VOCl_3$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). O rendimento máximo de  $VOCl_3$  foi de 83%. Quando se elevou a temperatura acima de 400 °C, o tetracloreto de vanádio ( $VCl_4$ ) foi detectado no condensado líquido. A 500–900 °C, o  $VOCl_3$  era reduzido pelo carbono a tricloreto de vanádio ( $VCl_3$ ) e monóxido de carbono (CO). O  $VCl_3$ , por sua vez, podia desproporcionar a dicloreto de vanádio ( $VCl_2$ ) e tetracloreto de vanádio ( $VCl_4$ ), se não houvesse excesso de cloro, ou combinar-se com cloro para formar  $VCl_4$ , se cloro em quantidade suficiente estivesse presente. O rendimento de  $VCl_4$  atingiu 60%, em peso, a 800 °C.

SAEKI, Y. et al.<sup>(23)</sup> observaram que, na cloração do  $V_2O_5$  para produzir  $VOCl_3$ , a presença de carbono reduzia a temperatura de cloração de 525 para 205 °C. O produto da cloração, na presença de carbono, era  $VOCl_3$ , uma mistura de  $VOCl_3$  mais  $VCl_4$  ou apenas  $VCl_4$ , dependendo da temperatura e da relação molar  $V_2O_5/C$ . O  $VCl_4$  era formado pelo aquecimento de  $V_2O_5/C$ , na relação molar de 1:5, a 1000 °C.

Pesquisadores da STAUFFER CHEMICAL CO.<sup>(24)</sup> conceberam um processo de preparação de  $VCl_4$  pela reação de  $VOCl_3$  e cloro em um leito fluidizado de carvão ativo a pelo menos 500 °C. A temperatura de cloração podia chegar a até 1000 °C, em uma velocidade espacial de 700–2500 h<sup>-1</sup> e com um excesso estequiométrico de cloro de até 50% em relação à quantidade requerida para a completa conversão de  $VOCl_3$  em  $VCl_4$ . O produto era uma mistura de  $VOCl_3$  e  $VCl_4$ , separável por destilação. O  $VOCl_3$  era preparado pela reação de  $V_2O_5$  e cloro em um leito fluidizado de  $V_2O_5$  e carvão ativo a 350-500 °C.

COTTER, J. T. e SKRZERC, A. E.<sup>(25)</sup> realizaram a cloração de  $V_2O_5$  em um leito fluidizado de carbono reagente, obtendo-se um efluente contendo

cloretos de vanádio e cloro não-reagido. Tal corrente era encaminhada para a adsorção dos cloretos e do cloro através de um leito de carbono adsorvente. Este último, com os cloretos de vanádio e o cloro adsorvidos, era reciclado para o estágio de cloração como carbono reagente. Assim, carbono, contendo 0,28g de  $\text{Cl}_2$  e 0,12g  $\text{VOCl}_3/\text{g}$  de C, reagiu com  $\text{V}_2\text{O}_5$  e cloro (em excesso de 3%) em um leito fluidizado a 410–415 °C. Depois de 2 horas, 98,1% do cloro e 98,5% do vanádio foram convertidos, respectivamente, numa mistura de  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{VCl}_4$ .

KAWABUCHI, M. et al.<sup>(26)</sup> conceberam um processo que se caracterizava pelo aquecimento a  $350 \pm 50$  °C de uma mistura de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e C, na proporção de 6 a 10:1, como um leito fluidizado, por uma mistura de cloro e nitrogênio na proporção 3 a 5,5:1. Quando a temperatura de reação era inferior a 950–1050 °F (510–565 °C), usava-se um vaso de ferro como reator. Assim,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , carbono, cloro e nitrogênio, com vazões mássicas, respectivamente, de 8,3, 1,0, 11,0 e 2,0 kg/h, foram reagidos a 350 °C numa torre de 1,0 m de altura e 0,31 m de diâmetro para produzir 15,5 kg de  $\text{VOCl}_3$ , com rendimento de 98 %.

FENG, H. H. et al.<sup>(27)</sup> propuseram um processo de cloração de oxicloreto de vanádio ( $\text{VOCl}_3$ ) a tetracloreto de vanádio ( $\text{VCl}_4$ ) na presença de carvão ativado tendo um baixo teor de enxofre (menos de 1% em peso), sendo a temperatura de reação entre 350 e 800 °C, preferivelmente entre 350 e 650 °C. Reactores de leito fixo ou de leito fluidizado podiam ser utilizados. A estabilidade do  $\text{VCl}_4$  obtido era melhorada pela adição de tricloreto de fósforo, evitando assim a sua decomposição espontânea em tricloreto de vanádio ( $\text{VCl}_3$ ) e cloro em temperaturas inferiores a 63 °C.

IWAI, T.; MIZUNO, M. e MIURA, M.<sup>(28)</sup> propuseram um processo de produção de cloretos dos elementos B, Si, Zr e V, representando uma variante do processo de cloração com carbono sólido. Aqui, partículas de carvão ativado eram inicialmente impregnadas com uma solução aquosa de um composto, exceto cloreto, do elemento em questão e aquecidas em atmosfera de um gás inerte ( $\text{N}_2$ , He ou Ar), a 300 – 800 °C, para finalmente reagir com gás cloro, na mesma faixa de temperatura. No caso particular do vanádio, a impregnação do carvão ativado era feita com uma solução aquosa de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Depois de filtração e secagem a 200 °C, as partículas impregnadas eram socadas em um reator constituído por um tubo de quartzo com diâmetro interno de 24 mm e aquecidas por 1 hora a 500 °C, com passagem de gás argônio a 200 ml/min. O gás argônio era então substituído por gás cloro, que passava pelo interior do tubo (vazão de 110 ml/min), a 500 °C, durante 1,5 horas

O produto gasoso do tubo de reação era finalmente resfriado com gelo e o líquido obtido, de cor vermelho-marrom, destilado, produzindo tetracloreto de vanádio ( $VCl_4$ ). O rendimento em  $VCl_4$  foi de 52%.

JACOB, K. A.<sup>(29)</sup> concebeu um processo de produção de haletos e oxihalatos de vanádio em um reator de leito fluidizado tendo elementos de filtro permeáveis a gás.  $V_2O_5$  ou oxihalato de vanádio era reagido com um halogênio na presença de partículas de carbono. Assim,  $V_2O_5$  e C foram tratados com  $Cl_2$  em um reator de leito fluidizado a 300 – 400 °C. O vapor de  $VOCl_3$  formado passava nos elementos de filtro localizados no topo do reator, sendo então recolhido em um coletor. O entupimento era minimizado mantendo-se a temperatura do filtro superior a 130 °C.

YAMASHITA, S. e HATA, K.<sup>(30)</sup> estudaram a cloração de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) e de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) na presença de carbono. Quando uma parte do carbono era misturada com o óxido e o carbono remanescente era colocado no topo da mistura como uma camada, a concentração de  $VOCl_3$  no produto era menor do que quando este era obtido com todo o carbono misturado. Por outro lado, ao se passar o produto gasoso através da camada de carbono aquecido, posicionada no fundo da mistura de óxido e carbono, nenhum oxitricloreto era obtido. No caso da cloração do  $V_2O_5$ , era requerida uma temperatura de 800 °C para o carbono aquecido. Além disso, era preciso passar cloro, na temperatura de cloração, pela camada de carbono aquecido, cujo peso devia ser cerca de duas vezes aquele do óxido. Quando se usava excesso de carbono, o rendimento do produto da cloração decrescia, aparentemente como resultado de sua adsorção pelo carbono.

### 2.2.2. Cloração com tetracloreto de carbono

TIMOFEEV et al.<sup>(31)</sup> estudaram a cloração de óxido de vanádio, contendo 46 a 48% de V, 3 a 4% de Fe e 0,5% de Ti, na temperatura de 300 – 600 °C, por tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ), adicionado a uma taxa de 0,2 a 2,5 kg/h. A reação iniciava-se a 300 °C, sendo a temperatura ótima de 350 °C. Com o aumento da temperatura, a concentração total de vanádio no produto decrescia de 27%, a 300 °C, para 12%, a 600 °C. Acima de 400 °C, ocorria o aparecimento de tetracloreto de vanádio ( $VCl_4$ ), cuja concentração aumentava para 1,6% a 600 °C. A concentração de  $VOCl_3$  no produto final não dependia da taxa de adição de  $CCl_4$  e era de até 90%, sendo  $CCl_4$  o restante. Quando se elevava o fluxo de

$\text{CCl}_4$  para um valor acima de 20 kg/h, a temperatura de reação era aumentada para 400 – 500 °C.

TIMOFEEV et al.<sup>(32)</sup> propuseram um processo de cloração de  $\text{VOCl}_3$  a  $\text{VCl}_4$  por aquecimento com  $\text{CCl}_4$  a 550 – 600 °C, com subsequente condensação dos produtos da reação.

### 2.2.3. Cloração em meio salino fundido

AMIROVA, S. A. et al.<sup>(33)</sup> desenvolveram um processo de cloração de escórias de vanádio em um meio de cloretos de metais alcalinos fundidos. As seguintes vantagens foram apontadas para este processo: ausência da formação de produtos gasosos de  $\text{VCl}_4$ ; aumento do grau de extração de vanádio para 93 – 94% e intensificação do processo de cloração. Quase todo o titânio e algum do silício contidos na escória eram extraídos como condensado líquido. A composição média do produto líquido, em temperaturas de processo de 700 – 720 °C, era (% em peso): 60 a 65% de  $\text{VOCl}_3$ , 20 a 25% de  $\text{TiCl}_4$  e 15 a 20% de  $\text{SiCl}_4$ .

AMIROVA, S. A. et al.<sup>(34)</sup> pesquisaram o tratamento de  $\text{V}_2\text{O}_5$  grau técnico em meio fundido, contendo 84,6% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , com 5 a 25 litros/h de cloro, na temperatura de 700 – 900 °C e presença de um agente redutor, constituído por coque de petróleo calcinado a 800 °C. A relação  $\text{V}_2\text{O}_5$ –agente redutor era de 1:2 ou 1:5. A cloração na presença de carbono produzia uma mistura de  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{VCl}_4$ . A cloração sem o agente redutor produzia somente  $\text{VOCl}_3$ . O rendimento máximo de  $\text{VOCl}_3$  a 850 °C foi de 80 g/h para um fluxo de cloro de 20 litros/h. Usando uma relação coque– $\text{V}_2\text{O}_5$  de 1:15, a produção de  $\text{VOCl}_3$  foi de 300 g/h, com uma conversão de cloro de aproximadamente 90%. A taxa de cloração aumentava com a elevação da temperatura.

AMIROVA, S.A et al.<sup>(35)</sup> observaram que, na cloração de escórias de vanádio em meio de cloretos de metais alcalinos fundidos, os índices de processo dependiam da quantidade de vanádio nas escórias. Assim, para uma concentração de  $\text{V}_2\text{O}_5$  nas escórias de 10 – 12% e temperatura de 700 a 720 °C, o consumo de meio fundido era de 4 t por tonelada de oxitricloreto de vanádio ( $\text{VOCl}_3$ ). Um aumento na concentração de  $\text{V}_2\text{O}_5$  para 20%, bem como a elevação simultânea da temperatura para 750 – 800 °C, reduzia a quantidade total de resíduos clorados por mais de quatro vezes.

INYUSHKINA, T. I. et al.<sup>(36)</sup> realizaram o tratamento de  $V_2O_5$ , em um leito recheado, com HCl a 200 – 400 °C. O vanádio foi substancialmente volatilizado a  $VCl_4$  através da formação intermediária de cloro e  $VCl_3$  e desproporcionamento deste último a  $VCl_4$  e  $VCl_2$ . A fração de  $V_2O_5$  reagida ao longo de 1 h foi 35% a 200 °C e 90% a 400 °C. O pentóxido de vanádio, contido em banhos fundidos equimolares de KCl e  $MgCl_2$ , foi também volatilizado sob uma atmosfera redutora, registrando-se um alto rendimento a 500 – 700 °C.

KUTSENKO, S. A. e CHIZHOV, N. N.<sup>(37)</sup> pesquisaram a cloração de ferrovanádio em meio salino fundido. Pela interação do ferrovanádio com o cloro contido em um meio de cloretos de metais alcalinos fundidos, na presença de pequenas quantidades de agentes redutores carbonosos, produzia-se  $VCl_4$  puro. A taxa de extração de vanádio a  $VCl_4$  em diferentes meios de trabalho decrescia na seguinte seqüência: NaCl > NaCl – KCl > KCl. Para converter o ferrovanádio em  $VCl_4$ , os seguintes parâmetros foram recomendados: meio de trabalho constituído por mistura equimolar de NaCl – KCl ou NaCl; temperatura de 750 a 780 °C e concentração de ferrovanádio no meio fundido de 10 a 15% (em peso). Outrossim, como o processamento de ferrovanádio estava ligado à produção de resíduos de cloretos de ferro, de difícil manuseio, foi recomendada a utilização de um ferrovanádio mais concentrado, contendo até 80 – 90% de  $V_2O_5$ .

#### 2.2.4. Estudos cinéticos e de cloração

VARHEGYI, G. e IVAN, L.<sup>(38)</sup> estudaram o mecanismo e a cinética da cloração do vanádio. Em temperaturas baixas, a taxa era determinada pela reação química; em temperaturas altas, a difusão limitava o processo global. Um reator de cloração e um método de produção de  $VCl_4$ , envolvendo a cloração cineticamente controlada do vanádio, foram desenvolvidos. O  $VCl_4$  obtido era adequado para a produção posterior de vanádio de alta pureza.

KUTSENKO et al.<sup>(39)</sup> estudaram a cinética da cloração de  $V_2O_5$  grau técnico em meio fundido de cloretos de sódio e de potássio. A cloração sem um agente redutor mostrou que a taxa de cloração aumentava com o acréscimo da temperatura e da concentração de  $V_2O_5$  no meio fundido. A solubilidade de  $Cl_2$  no meio fundido foi determinada: a concentração de íon  $Cl^-$  no meio aumentava com a temperatura e com o tempo, por causa do acúmulo de oxicloreto de ferro. O efeito de iniciação do óxido de ferro contido no  $V_2O_5$  grau técnico foi estudado.

MINK, G. et al.<sup>(40)</sup> estudaram a cinética da cloração de pentóxido de vanádio com tetracloreto de carbono, a 350 – 600 K, em pressões parciais de  $\text{CCl}_4$  menores que  $10^4$  Pa. De acordo com o mecanismo proposto, o processo de cloração era precedido por uma fraca e reversível adsorção dissociativa do  $\text{CCl}_4$  na superfície do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . No segundo estágio, o  $\text{CCl}_4$  adsorvido removía parte dos átomos superficiais de O, substituindo-os por Cl e levando à formação de gás  $\text{CO}_2$ . Contudo, paralelamente a isso, a superfície parcialmente clorada e deficiente em oxigênio liberava fosgênio ( $\text{COCl}_2$ ). Na medida em que eram removidos mais e mais átomos de O da superfície, a taxa do último processo aumentava progressivamente. A interação do gás  $\text{COCl}_2$  com a superfície contendo cloro levava, finalmente, à formação de  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{CO}_2$ , que eram os produtos finais da reação de cloração.

MINK, G et al.<sup>(41)</sup> fizeram estudos comparativos da cinética e do mecanismo de cloração de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e de  $\text{TiO}_2$  (anatásio) com  $\text{CCl}_4$ . A ordem de reação em  $\text{CCl}_4$  foi de 0,5 e  $\sim 1$ , enquanto a energia de ativação aparente foi de  $77 \pm 5$  e  $118 \pm 7$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente para a cloração de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e de  $\text{TiO}_2$ . Em ambos os casos, uma adsorção dissociativa do  $\text{CCl}_4$  precedia a reação e a transformação de  $\text{CCl}_4$  em  $\text{COCl}_2$  era admitida ocorrer através do intermediário  $\text{COCl}_2$  adsorvido. Com  $\text{V}_2\text{O}_5$ , o  $\text{COCl}_2$  era menos reativo que o  $\text{CCl}_4$ , tal que, durante o processo de cloração, a concentração de  $\text{COCl}_2$  na fase gás podia atingir um nível considerável. Já no sistema  $\text{TiO}_2 - \text{CCl}_4$ , apenas traços de  $\text{COCl}_2$  foram detectados. No estágio inicial da reação, ocorria a troca, passo a passo, dos átomos superficiais de O pelos de Cl, enquanto os intermediários metálicos envolvidos eram íons de V ou Ti de baixo estado de valência.

MINK, G et al.<sup>(42)</sup> investigaram a adsorção de  $\text{CCl}_4$  em  $\text{V}_2\text{O}_5$ , bem como a cinética, em regime estabelecido, da reação de cloração, empregando métodos volumétricos e termogravimétricos. Apesar da adsorção observável em temperatura inferior a 420 K ser de caráter físico, foi sugerido que uma adsorção dissociativa também ocorria. A energia de ativação aparente da cloração foi de  $77 \pm 5$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e a ordem da reação de 0,5 em  $\text{CCl}_4$ .

MINK, G. et al.<sup>(43)</sup> estudaram o estágio inicial da reação de  $\text{CCl}_4$  com  $\text{V}_2\text{O}_5$  pelas técnicas de MS e XPS. De acordo com o mecanismo proposto, o  $\text{CCl}_4$  sofria uma adsorção dissociativa, transformando-se em  $\text{CO}_2$  através do  $\text{COCl}_2$  adsorvido, enquanto os átomos superficiais de V envolvidos iam ganhando, passo a passo, dois átomos de cloro antes da formação do produto final volátil, oxicloreto de vanádio ( $\text{VOCl}_3$ ).

MINK, G. et al.<sup>(44)</sup> realizaram um estudo cinético e termodinâmico comparativo da cloração de  $V_2O_5$  com  $CCl_4$ ,  $COCl_2$  e  $Cl_2$ . Em temperaturas onde o controle químico era predominante, foram calculadas energias de ativação aparentes de 77, 48 e 126  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a cloração com  $CCl_4$ ,  $COCl_2$  e  $Cl_2$ , respectivamente. Para a interpretação das curvas conversão versus tempo dentro da faixa global de conversão, foi admitida uma distribuição não-uniforme do tamanho de partícula. Por outro lado, considerou-se que a fase sólida era composta de placas finas de diferentes espessuras. Com esse modelo, foi obtida uma correspondência satisfatória entre as curvas cinéticas medidas e calculadas.

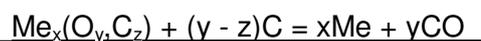
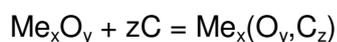
PASQUEVICH, D. M. et al.<sup>(45)</sup> investigaram o papel do carbono no mecanismo da carbocloração dos óxidos de metais refratários. Estudando a carbocloração do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) através de medidas termograviméticas e da técnica de microscopia eletrônica de varredura, propuseram que o processo ocorria em dois estágios de reação, ambos envolvendo átomos de cloro como intermediários. Contudo, o mecanismo associado com cada estágio parecia ser diferente. No estágio inicial, rápido, o carbono catalisava a dissociação das moléculas de  $Cl_2$ , havendo formação de átomos de cloro na fase gasosa. No segundo estágio, lento, os átomos de cloro eram adsorvidos na superfície do carbono e reagiam com o  $ZrO_2$  para produzir tetracloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ ) e  $O_2$ . Os sítios reativos de carbono eram então removidos pela reação química com oxigênio ou pelo envenenamento com outros produtos de reação.

GABALLAH, I. et al.<sup>(46)</sup> estudaram a cloração de  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  e  $V_2O_5$  puros através de uma mistura gasosa de  $Cl_2 + N_2$  pelo método termogravimétrico, na faixa de 500 a 1000 °C. As variações de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) das reações de carbocloração e os diagramas de estabilidade de fases dos compostos desses metais refratários foram calculados. Os efeitos das variáveis fluxo de gás total, temperatura e pressão parcial de cloro foram investigados em condições isotérmicas. O valor determinado para as energias de ativação aparentes da cloração de  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  and  $V_2O_5$  situou-se entre 150 e 250  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . As ordens de reação para a cloração desses óxidos foram similares e de cerca de 0,8.

ALLAIN, E. et al.<sup>(47)</sup> investigaram a cinética da carbocloração de  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  and  $V_2O_5$  por misturas gasosas de  $Cl_2+CO+N_2$  entre 380 e 1000 °C. Foram calculados as variações de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) das reações de carbocloração e os diagramas de estabilidade de fases dos compostos desses

metais refratários. A influência das variáveis fluxo de gás total, temperatura e pressões parciais dos reagentes sobre a reatividade foi investigada. Para as energias de ativação aparentes, abaixo de 650 °C, foram obtidos, respectivamente para MoO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, os seguintes valores: 83, 75, 110 e 100 kJ.mol<sup>-1</sup>. Acima dessa temperatura, o gráfico de Arrhenius exibiu uma taxa irregular, atribuída à decomposição térmica de COCl<sub>2</sub> e/ou a mudanças estruturais dos óxidos de metais refratários. A ordem de reação de carbocloração desses óxidos com respeito a Cl<sub>2</sub> + CO foi determinada. Para tais óxidos metálicos, obteve-se uma taxa de reação máxima para uma relação Cl<sub>2</sub>/CO próxima de 1,0 na mistura de cloração.

Finalmente, MANUKYYAN, N. V. e MARTIROSYAN, V. H.<sup>(48)</sup>, ofereceram uma nova interpretação para o mecanismo “contato – difusão” da cloração de óxidos por cloro. Na cloração de óxidos em meio carbotérmico (sistema Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-C-Cl<sub>2</sub>), afirmaram os autores serem os mecanismos já concebidos em muitos casos contraditórios, além de não descreverem completamente os processos físico-químicos que ocorriam no sistema. Assim, com o apoio de dados termodinâmicos para as reações de diferentes óxidos metálicos, propuseram que o processo ocorria através de um mecanismo de duas etapas, compreendendo inicialmente a formação, por exemplo, de oxicarbeto do tipo Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>, seguida de sua transformação em cloretos pela redução carbotérmica:



Assim, no processo de carbocloração do TiO<sub>2</sub>, a conversão de oxicarbeto de titânio (por exemplo, o TiO<sub>0,7</sub>C<sub>0,3</sub>) em tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>) é possível termodinamicamente:



Essa nova proposição de mecanismo seria aplicável também a outros sistemas de reação de óxidos, a exemplo do sistema Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Cl<sub>2</sub> (cloração na ausência de carbono), caso em que haveria a formação inicial de oxicloretos (por exemplo, TiOCl<sub>2</sub>), seguida de sua transformação em cloreto metálico (TiCl<sub>4</sub>) pela ação redutora do cloro.

As tabelas 5, 6 e 7 oferecem o mapeamento quantitativo das referências de processo (categorias 1 a 3 acima) segundo, respectivamente, o tipo de documento, a data (década) de publicação e os principais países de origem.

Tipo de Processo	Cl <sub>2</sub> (g) + C (s)	CCl <sub>4</sub> (g)	Cloretos fundidos	Total geral
Estudos e artigos	4	1	4	9
Patentes	7	1*	—*	8
Total	11	2	4	17

\* A pesquisa nos bancos de patentes não incluiu o levantamento de referências para estes processos.

Tabela 5 – Distribuição das referências de processo por tipo de documento

Tipo de Processo	Cl <sub>2</sub> (g) + C (s)	CCl <sub>4</sub> (g)	Cloretos fundidos	Total geral
Década 1960	3	—	1	4
Década 1970	3	2	3	8
Década 1980	5	—	—	5
Década 1990	—	—	—	—
2000 – 2004	—	—	—	—
Total	11	2	4	17

Tabela 6 – Distribuição das referências de processo por data de publicação

Tipo de Processo	Cl <sub>2</sub> (g) + C (s)	CCl <sub>4</sub> (g)	Cloretos fundidos	Total geral
EUA	4	—	4	8
Ex-URSS	2	2	—	4
Japão	3	—	—	3
Outros	2	—	—	2
Total	11	2	4	17

Tabela 7 – Distribuição das referências de processo por país de origem

Quanto aos estudos sobre cinética e mecanismos de cloração do pentóxido de vanádio, surgiram principalmente a partir da década de 1980, embora trabalhos pioneiros tenham sido publicados ainda nas décadas de 1960–70. Entre os 12 trabalhos aqui apresentados, 2 são de caráter geral sobre óxidos de metais refratários, um enfoca a cloração do vanádio metálico e outro aborda o estudo comparativo de diferentes agentes de cloração, ao passo que 8 contemplam, especificamente, um certo tipo de cloração do pentóxido de vanádio (4 sobre cloração com tetracloreto de carbono, 2 com cloretos fundidos, um com mistura gasosa de cloro e nitrogênio e outro com mistura gasosa de cloro, monóxido de carbono e nitrogênio).

A Tabela 8 mostra a frequência com que os diferentes processos de cloração do pentóxido de vanádio foram cobertos nesses estudos cinéticos.

Tipos de processo	Frequência
$\text{Cl}_2$ (g) ou $\text{Cl}_2$ (g) + $\text{N}_2$ (g)	2
$\text{Cl}_2$ (g) + $\text{CO}$ (g) + $\text{N}_2$ (g)	1
$\text{CCl}_4$ (g)	5
$\text{COCl}_2$ (g)	1
Cloretos fundidos	2

Tabela 8 – Processos cobertos nos estudos cinéticos e de mecanismos

Os dados e informações anteriores remetem às seguintes conclusões:

1. Historicamente, e em especial nos países do Ocidente, o processo de cloração do pentóxido de vanádio com gás cloro e carbono sólido tem sido objeto de apreciável interesse acadêmico e também comercial, como sinalizam os pedidos de privilégio e as patentes de invenção por empresas industriais.
2. O processo de cloração do pentóxido de vanádio em meio de cloretos de metais alcalinos fundidos foi objeto de intensa pesquisa, nas décadas de 1960 e 1970, na antiga União Soviética, onde, aliás, foi originalmente desenvolvido<sup>(10)</sup>. Contudo, não se dispõe da confirmação de seu uso em escala industrial.
3. O processo de cloração do pentóxido de vanádio com tetracloreto de carbono suscitou interesse comercial e foi objeto de estudos cinéticos sistemáticos na década de 1980. Todavia, a partir da década de 1990, tais estudos voltaram-se para o uso de misturas de gases como agentes de cloração (misturas gasosas  $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$  e  $\text{Cl}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ ). Esse movimento pode encontrar justificativa no banimento do uso do tetracloreto de carbono nos termos do Protocolo de Montreal (que estabeleceu a descontinuação do seu uso, em nível mundial, até janeiro de 2010), por sua condição de principal matéria-prima dos clorofluorcarbonos (CFC's), agravada por suas características toxicológicas, inclusive as cancerígenas<sup>(49, 50)</sup>.
4. Por outro lado, o aspecto mencionado no item anterior aponta, tanto para a renovação do interesse pelo processo de cloração com carbono sólido, como para o emprego de novos agentes de cloração, ainda não utilizados até aqui. Nesse contexto, é interessante notar que, na abrangente pesquisa bibliográfica aqui realizada, não se identificou nenhum estudo específico sobre a cinética da cloração do pentóxido de vanádio utilizando gás cloro e carbono sólido. Daí, a oportunidade do presente trabalho.