



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ANA CAROLINA SANTOS DE SOUZA

**PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR
DA MOLIBDENITA DE CARNAÍBA (BAHIA)**

**SALVADOR
2014**

ANA CAROLINA SANTOS DE SOUZA

**PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR
DA MOLIBDENITA DE CARNAÍBA (BAHIA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Luiz Rogério P. de Andrade Lima.

**SALVADOR
2014**

PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR DA MOLIBDENITA DE CARNAÍBA (BAHIA)

Ana Carolina Santos de Souza

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima, D. Sc.

Cristiano Hora de Oliveira Fontes, D. Sc.

Luís Alberto Dantas Barbosa, D. Sc.

Eduardo de Albuquerque Brocchi, D. Sc.

SALVADOR

2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A Coordenação e secretaria do PEI- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, pela atenção e disponibilidade.

Agradeço ao meu orientador Prof. Luiz Rogério de Andrade Lima, pelos ensinamentos, paciência e oportunidade de tornar esse desejo, uma realidade.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio familiar incondicional. A vocês, minha eterna gratidão. Aos meus irmãos, que sempre me incentivaram e torceram por mim.

A Samy pelo companheirismo e presença constante em minha vida. Ter você ao meu lado, torna essa vida mais acolhedora.

A todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da dissertação apresentada a UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR DA MOLIBDENITA DE CARNAÍBA (BAHIA)

Ana Carolina Santos de Souza

Julho/2014

No município de Pindobaçu, região central do estado da Bahia ocorre uma produção de concentrado de molibdenita **de maneira informal**, como subproduto da exploração do berilo verde na Serra de Jacobina. Nesta região há ocorrência natural do sulfeto de molibdenita em 3 formas: disseminada, associada com talco e em cristais. O Brasil não possui reservas oficiais de molibdênio, desta forma, o concentrado produzido na região surge como uma alternativa para a demanda do mercado nacional. Neste trabalho foram utilizados os cristais de molibdenita de Carnaíba para a produção de molibdatos e molibdênio metálico de alta pureza usando lixiviação e ustulação seguida de lixiviação com os seguintes reagentes: NH_4OH , Na_2CO_3 e NaClO . As lixiviações ocorreram por até 1 hora, seguidas por precipitação e redução com hidrogênio. A composição química do cristal da molibdenita apresentou 38% de molibdênio e aproximadamente 10% de micas. A amostra ustulada apresentou um aumento do teor de Mo em função da conversão do sulfeto em SO_2 . Após a lixiviação com NH_4OH e Na_2CO_3 houve uma recuperação de aproximadamente 99% de Mo, enquanto que a lixiviação com NaClO não obteve dissolução de molibdênio. O líquido enriquecido obtido em uma das lixiviações com Na_2CO_3 apresentou um excesso de ferro que não permitiu a precipitação dos molibdatos. Os molibdatos gerados com a acidificação do licor da lixiviação com NH_4OH apresentaram um teor de 69% de Mo. O óxido de molibdênio formado após o aquecimento dos molibdatos indica boa cristalinidade e elevada pureza, sob a forma de prismas. O molibdênio metálico obtido após a redução apresentou uma estrutura porosa devido à retirada do oxigênio e formação da água. O molibdênio metálico produzido apresentou um teor de 99% de Mo e perda de aproximadamente 14%, em geral em função de erros de cálculos o que indica um rendimento geral de 85% no processo. **Um estudo concluiu** que o custo do produto obtido em laboratório é menor do que o preço praticado no mercado, demonstrando assim a viabilidade econômica do **processo**.



Palavra-Chave: Molibdenita, Lixiviação, Precipitação, Redução, Molibdênio.

Abstract of dissertation presented to PEI/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION OF MOLYBDENUM METAL FROM MOLYBDENITE OF CARNAÍBA (BAHIA)

Ana Carolina Santos de Souza

July/2014

In the municipality of Pindobaçu, north-central region of the state of Bahia is a production of molybdenite concentrate informally, as a byproduct of exploitation of green beryl Sierra de Jacobina. In this region there is a natural occurrence of sulfide molybdenite in 3 forms: disseminated, associated with talc and crystals. Brazil has no official reserves of molybdenum, so the concentrate produced in the region emerges as an alternative to the demand of the domestic market. NH_4OH , Na_2CO_3 and NaClO . This study crystals of molybdenite Carnaíba for producing molybdenum metal molybdates and high purity using the roasting and leaching followed by leaching with the following reagents were used. The leaching occurred for up to 1 hour, followed by precipitation and reduction with hydrogen. The chemical composition of molybdenite crystal showed 38% molybdenum and approximately 10% of mica. Ustulated the sample showed an increase of Mo content on the basis of the conversion of sulphide into SO_2 . After leaching with NH_4OH and Na_2CO_3 there was a recovery of approximately 99% Mo, while not leaching NaClO obtained dissolving molybdenum. The enriched liquid obtained in one of leaching with Na_2CO_3 had an excess of iron that did not allow the precipitation of molybdates. The molybdates generated by acidification of the leach liquor with NH_4OH showed a content of 69% molybdenum. The molybdenum oxide formed after heating the molybdates indicates good crystallinity and high purity in the form of prisms. Metallic molybdenum obtained after the reduction had a porous structure due to withdrawal of oxygen and formation of water. The molybdenum metal produced had a water content of 99% Mo and approximately 14% loss in general due to errors of calculation which indicates an overall yield of 85% in the process. One study concluded that the cost of the product obtained in the laboratory is less than the price on the market, thus demonstrating the economic viability of the process.

Keyword: molybdenite, leaching, precipitation, reduction, Molybdenum

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2	24
FUNDAMENTOS	24
2.1 Molibdenita.....	24
2.2 Estrutura da molibdenita	25
2.3 Propriedades do molibdênio	25
2.3.1 Propriedades físicas	25
2.3.2 Propriedades químicas	26
2.4 Compostos químicos.....	26
2.4.1 Óxidos.....	27
2.4.2 Molibdatos	27
2.5 Processo de produção de compostos de molibdênio.....	28
2.5.1 Produção de trióxido de molibdênio.....	28
2.5.2 Produção de molibdato de sódio.....	29
2.5.3 Produção de pó de molibdênio metálico	30
CAPÍTULO 3	31
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 Hidrometalurgia de minerais de molibdênio.....	31
3.1.1 Ustulação e lixiviação.....	31
3.1.2 Lixiviação direta	38
3.2 Hidrometalúrgia sob pressão.....	47
3.2.1 Lixiviação com ácido nítrico	47
3.2.2 Lixiviação em meio alcalino	50
3.3 Agentes de lixiviação da molibdenita.....	51
3.4 Precipitação de produtos de molibdênio.....	54

3.4.1	Soluções alcalinas.....	54
3.4.2	Soluções amoniacais.....	55
3.4.3	Soluções ácidas.....	55
3.3	Redução com hidrogênio	56
CAPÍTULO 4		61
MATERIAIS E MÉTODOS.....		61
4.1	Preparação da amostra	61
4.2	Ensaio de extração do molibdênio	61
4.2.1	Lixiviação com hipoclorito de sódio	62
4.2.2	Lixiviação com carbonato de sódio	62
4.2.3	Lixiviação com hidróxido de amônia	63
4.3	Precipitação.....	64
4.3.1	Líquido enriquecido da lixiviação com carbonato de sódio	64
4.3.2	Líquido enriquecido da lixiviação com hidróxido de amônia	64
4.4	Redução	65
4.5	Caracterização das amostras	66
4.5.1	Difração de raios X.....	66
4.5.2	Espectrometria de fluorescência de raios X	67
4.5.2	Ativação neutronica.....	67
4.5.3	Análise termogravimétrica	68
4.5.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura	68
CAPÍTULO 5		69
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		69
5.1	Caracterização da molibdenita.....	69
5.2	Análise das lixiviações.....	77
5.3	Produção do metal	95
5.4	Perdas do processo.....	97

5.5 Análise econômica preliminar	98
CAPÍTULO 6	100
CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS	103
ANEXO - A	108
Perfil geológico da região de Carnaíba.....	108
ANEXO - B	118
Propriedades dos compostos de molibdênio.....	118
ANEXO - C	122
A análise dos cristais de molibdenita de Carnaíba	122
ANEXO - D	124
Imagens em elétrons secundários do óxido de molibdênio produzido.....	124
ANEXO - E	126
Imagens em elétrons secundários do molibdênio metálico produzido	126
ANEXO - F.....	128
Eletrolixiviação da molibdenita de Carnaíba (BA)	128
ANEXO - G.....	132
Patentes sobre produção de molibdênio	132
ANEXO - H.....	157
Trabalho apresentado no XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Goiânia - GO, 20 a 24 de Outubro 2013	157
ANEXO - I	166
Trabalho aceito no XX Congresso de Engenharia Química - Florianópolis - SC, 19 a 22 de Outubro 2014	166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição das reservas de molibdênio (Adaptado de GARCIA <i>et al.</i> , 2011).....	15
Figura 1.2 - Fluxograma de separação de Cu-Mo (Adaptado de SHIRLEY, 1979).	16
Figura 1.3 - Fluxograma de separação de Cu-Mo (Adaptado de GUPTA, 1992).....	18
Figura 1.4 - Produção artesanal do concentrado de molibdenita no garimpo de Carnaíba - BA.	19
Figura 1.5 - Fluxograma do processo de produção de molibdênio metálico.....	22
Figura 1.6 - Fluxograma do processo de produção do molibdato de cálcio.....	23
Figura 2.1 - Relação entre alguns compostos de molibdênio (Adaptado de SEBENIK <i>et al.</i> , 1997).....	26
Figura 2.2 - Compostos de molibdênio ustulados (Adaptado de SEBENIK <i>et al.</i> , 1997).	28
Figura 3.1 – Produção de molibdênio metálico (Adaptado de HABASHI, 1999).	33
Figura 3.2 - Difratograma do molibdênio metálico obtido (Adaptado de MANUKYAN <i>et al.</i> , 2011).....	34
Figura 3.3 – Micrografia do molibdênio metálico obtido (MANUKYAN <i>et al.</i> , 2011).35	
Figura 3.4 – Perfil de temperatura da redução (Adaptado de MANUKYAN <i>et al.</i> , 2011).	36
Figura 3.5 – Análise DTA/TG do molibdato de amônia (Adaptado de MANUKYAN <i>et al.</i> , 2011).....	36
Figura 3.6 - Efeito do pH na extração de molibdênio (Adaptado de WERREN <i>et al.</i> , 1977).....	39
Figura 3.7 - Efeito da temperatura na extração de molibdênio (Adaptado de WERREN <i>et al.</i> , 1977).....	39
Figura 3.8 - Efeito da concentração de hipoclorito de sódio na extração de molibdênio (Adaptado de WERREN <i>et al.</i> , 1977).	40
Figura 3.9 - Diagrama do sistema Cu-H ₂ O -MoO ₄ . (WERREN e MOUNSEY, 1983). 42	
Figura 3.10 - Diagrama do sistema Ca-H ₂ O -MoO ₄ . (WERREN e MOUNSEY, 1983).	43
Figura 3.11 - Efeito da temperatura na extração do molibdênio (Adaptado de YOUCAI <i>et al.</i> , 2010).....	44

Figura 3.12 - Efeito da concentração de hipoclorito de sódio na extração do molibdênio (Adaptado de YOUCAI <i>et al.</i> , 2010).....	45
Figura 3.13 - Fluxograma do processo de eletrolixiviação de molibdenita (Adaptado de GUPTA, 1992).	46
Figura 3.14 - Diagrama Eh - pH do sistema Mo-S-H ₂ O (Adaptado de GUPTA, 1992). 48	
Figura 3.15 - Superfície do óxido de molibdênio. (WERNER e HUGO, 2002).	56
Figura 3.16 – Formação dos cristais em forma de prismas. (WERNER e HUGO 2002).	57
Figura 3.17 – Molibdênio metálico obtido. (WERNER e HUGO 2002).	58
Figura 3.18 - Modelo do (010) face do trióxido de molibdênio (KENNEDY e BEVAN, 1974).	59
Figura 3.19 - Modelo do (100) face do trióxido de molibdênio (KENNEDY e BEVAN, 1974).	59
Figura 3.20 - Micrografia eletrônica de varredura do trióxido de molibdênio (KENNEDY e BEVAN, 1974).	60
Figura 4.1 – Esquema utilizado na redução do molibdênio metálico.	65
Figura 4.2 - Forno utilizado para a redução.	66
Figura 4.3 – Reator nuclear SLOWPOKE (GRANT, 2011).	67
Figura 5.1 - Difratoograma do minério.	72
Figura 5.2 - Imagem da superfície polida do cristal de molibdenita.	73
Figura 5.3 - Imagem em elétrons secundários do cristal da molibdenita.	74
Figura 5.4 - Análise termogravimétrica do minério.	76
Figura 5.5 – Influencia do pH na concentração do hipoclorito (NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2009).	80
Figura 5.6 – Difratoograma do molibdato de sódio produzido.	82
Figura 5.7 – Molibdato de cálcio produzido.	83
Figura 5.8 - Diagrama de concentração Fe ⁺³ (Adaptado de KING, 1979).	84
Figura 5.9 - Diagrama de concentração Fe ⁺⁺ (Adaptado de KING, 1979).	85
Figura 5.10 - Imagem em elétrons secundários do rejeito da lixiviação.	86
Figura 5.11- Imagem em elétrons secundário do rejeito da lixiviação, com identificação das micro análise química.	88
Figura 5.12 - <i>Spectrum</i> do rejeito da lixiviação.	89
Figura 5.13 - Difratoograma do rejeito da lixiviação.	90
Figura 5.14 - Análise termogravimétrica do molibdato de amônia.	92

Figura 5.15 - Difratoograma do óxido de molibdênio.....	93
Figura 5.16 - Imagem em elétrons secundários do óxido de molibdênio produzido.....	94
Figura 5.17 - (a) Óxido de molibdênio em navícula de combustão para inserir no forno para redução e (b) Molibdênio metálico produzido após redução.....	95
Figura 5.18 - Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.....	96
Figura 5.19 – Cinética da ustulação.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais minérios de molibdênio.....	14
Tabela 3.1 - Dados típicos do processo de lixiviação.....	49
Tabela 3.2 - Agente de lixiviação para a molibdenita.....	53
Tabela 3.3 - Condições para precipitação de vários compostos de ferro-molibdênio....	55
Tabela 5.1 - Análise dos maiores elementos da molibdenita	69
Tabela 5.2 - Análise dos elementos traços da molibdenita.....	71
Tabela 5.3 - Resultados da lixiviação com Hipoclorito de Sódio comercial.....	77
Tabela 5.4 – Resultados da lixiviação com Hipoclorito de Sódio da VETEC.....	78
Tabela 5.5 - Teor dos elementos obtidos a partir da evaporação do licor da lixiviação.	81
Tabela 5.6 - Reguladores de pH utilizados para produção do molibdato.....	83
Tabela 5.7 – Resultados obtidos no teste cinético.....	86
Tabela 5.8 – 2θ das micas.....	91

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O molibdênio é frequentemente usado em aplicações metalúrgicas, tais como na produção de aços inoxidáveis. Os aços com elevada resistência à corrosão em meio salino, rico em cloretos, sulfatos, hidrogênio e gás sulfídrico, **exige** o uso de aços especiais, como o aço ASTI 316 e os aços duplex e superduplex, que contém de 8 a 25% de molibdênio.

A principal ocorrência natural de molibdênio se dá através da molibdenita (MoS_2). A Tabela 1.1 apresenta os principais minerais de molibdênio. É possível observar que os teores de molibdênio variam de cerca de 16 a 60%. A molibdenita normalmente ocorre associada com outros sulfetos metálicos como galena, pirita, calcopirita, dentre outros.

Tabela 1.1 - Principais minérios de molibdênio.

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Teor (%)</i>	<i>Estrutura</i>
Koehlinita	$(\text{BiO})_2\text{MoO}_4$	15,7	Ortorrômbico
Umhoita	$\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19,1	Variável
Chilliagita	$\text{Pb}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$	19,6	Tetragonal
Wulfenita	PbMoO_4	21,1	Tetragonal
Ilsemanita	$\text{MoO}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	< 34,0	Amorfo
Lindgrenita	$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$	35,2	Monoclínica
Ferro-molibdênio	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	39,1	Ortorrômbico
Mourita	$\text{UO}_2 \cdot 5(\text{MoO}_2(\text{OH})_2)$	44,4	Monoclínica
Powelita	CaMoO_4	48,0	Tetragonal
Molibdenita	MoS_2	59,9	Hexagonal

Fonte: (GUPTA, 1992)

As reservas de molibdenita estão concentradas na China, EUA, Chile e Canadá (Figura 1.1). O Brasil não possui reservas oficiais de molibdênio, no entanto existe uma **produção informal** do concentrado proveniente da atividade garimpeira na Serra de Jacobina, localizada no município de Pindobaçu, região centro-norte do estado da Bahia, que teve início na década de 60, na busca por esmeraldas. Nesta região a molibdenita é explorada como subproduto da extração de esmeralda, pois ela ocorre associada ao berilo em sua fase pneumatolítica da formação de pegmatitos.

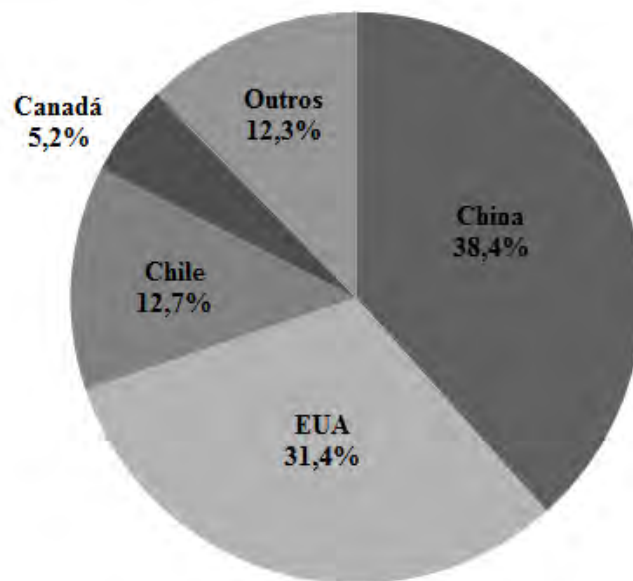


Figura 1.1 - Distribuição das reservas de molibdênio (Adaptado de GARCIA *et al.*, 2011).

Na maior parte dos depósitos, a molibdenita geralmente vem acompanhada por pirita, fluorita, e pequenas quantidades de estanho, tungstênio, chumbo e zinco. O conteúdo de molibdenita varia de 0,1 a 0,5%. Alguns exemplos típicos de depósitos de molibdênio são os depósitos de: molibdênio pórfiro, cobre pórfiro e cobre -molibdênio pórfiro. Aproximadamente 50% da produção de molibdênio vêm de depósitos de cobre-molibdênio pórfiro.

Em função da baixa concentração da molibdenita nos depósitos, é necessário aplicar técnicas visando sua concentração. A concentração geralmente é feita usando flotação, como subproduto da produção de sulfetos de cobre.

Os fluxogramas de separação de cobre-molibdênio são relativamente complexos e variam amplamente, especialmente quando o concentrado é submetido a tratamento térmico antes da separação. Um fluxograma de flotação típico utilizado na separação cobre - molibdênio é mostrado na Figura 1.2.

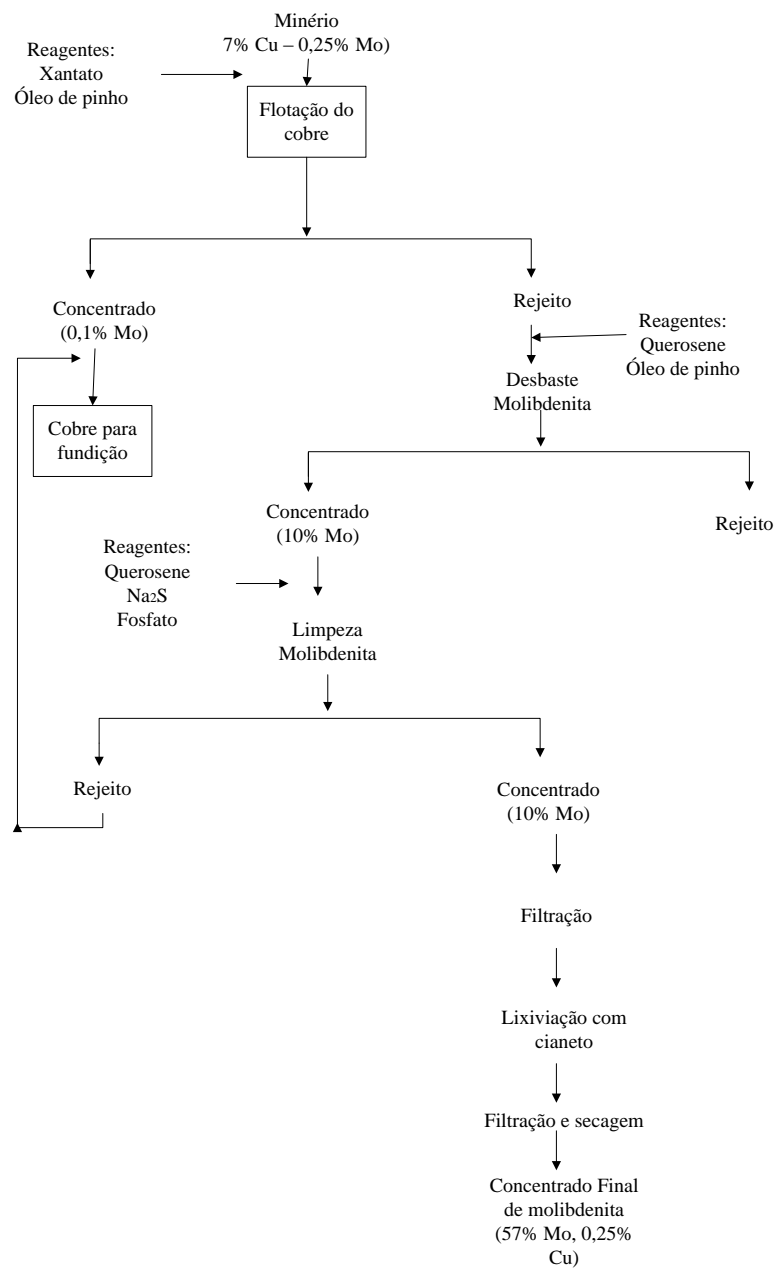


Figura 1.2 - Fluxograma de separação de Cu-Mo (Adaptado de SHIRLEY, 1979).

Na usina Cananea, no México, o minério possui concentração de 7% de cobre e 0,25% de molibdênio. É flotado visando a separação do cobre, com xantato e óleo de pinho. O concentrado é utilizado na fundição enquanto o rejeito é submetido a um desbaste visando a concentração da molibdenita.

A flotação da molibdenita depende dos reagentes (coletor, depressor, espumante e reguladores de pH) utilizados. Na maioria das operações de separação de cobre - molibdênio, o xantato é utilizado como coletor, enquanto o óleo de pinho fornece estabilidade às bolhas. O querosene é utilizado como um coletor atuando no recobrimento das partículas minerais para fornecer seletividade à flotação da molibdenita. Na maior parte das plantas, a cal é utilizada como um regulador de pH, bem como para a depressão da pirita durante a operação de limpeza. O pH da flotação frequentemente adotado é superior a 11.

No fluxograma a molibdenita é submetida a 2 flotações, o concentrado obtido na limpeza é submetido a tratamentos com lixiviação, (ideal para minérios com baixos teores), obtendo um concentrado final com 57% de molibdênio.

Outro fluxograma de separação de cobre-molibdênio é apresentado na Figura 1.3. O processo descrito ocorre em El Salvador, onde o minério com 1,14% de cobre e 0,028% de molibdênio passa por um estágio de fragmentação para em seguida ser flotado, utilizando xantato e óleo de pinho. Secundariamente, pode ser utilizado isopropil tiocarbonato. O concentrado com 40% de cobre é usado na fundição enquanto o rejeito segue para as etapas de limpeza e desbaste numa célula de flotação. O último rejeito da flotação é aproveitado na fundição, enquanto o concentrado é submetido a uma lixiviação com cianeto de sódio, obtendo um concentrado final com 56,3% de molibdênio e 0,26% de cobre. Observa-se que a conclusão dos dois processos é análoga utilizando lixiviação.

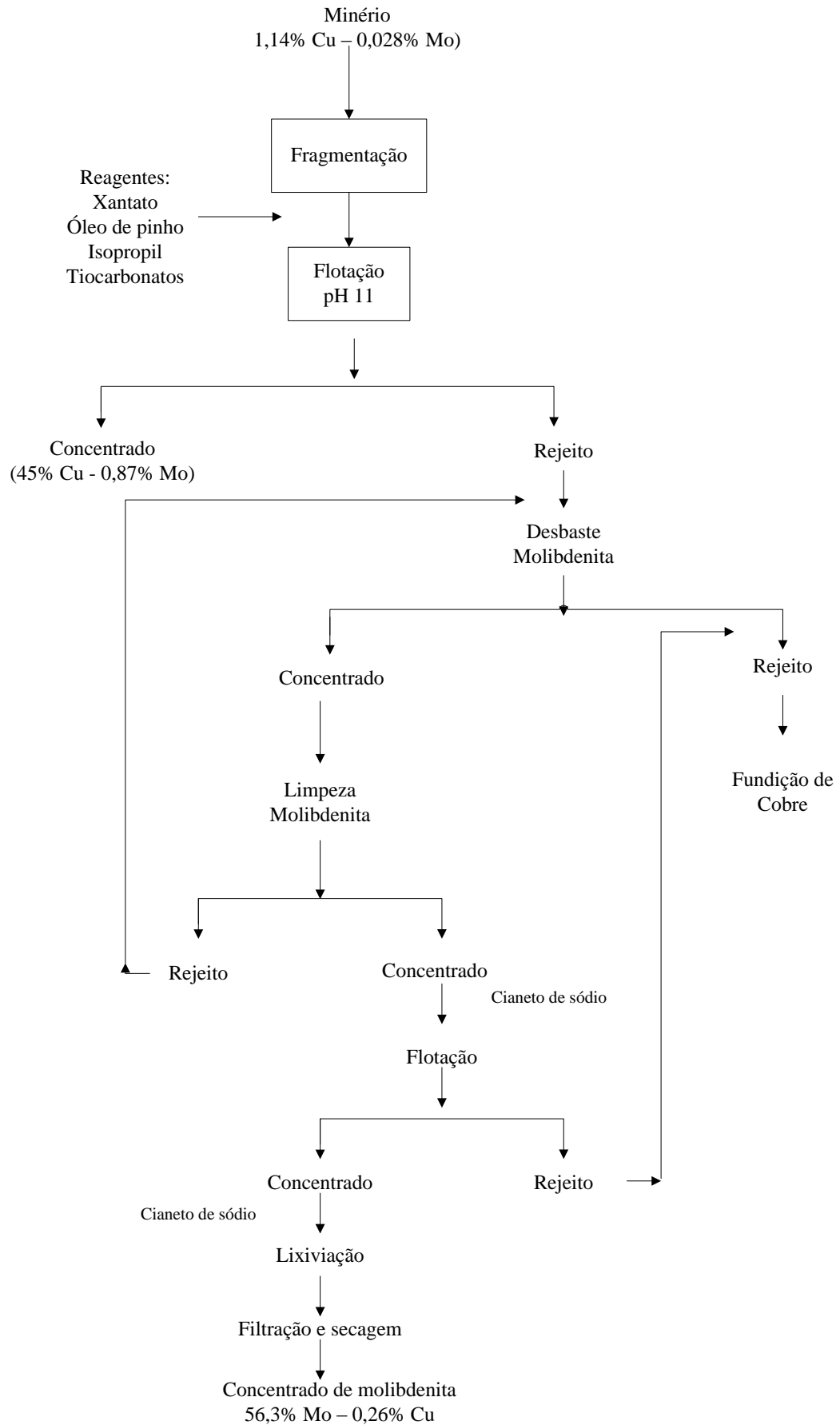


Figura 1.3 - Fluxograma de separação de Cu-Mo (Adaptado de GUPTA, 1992).

No município de Pindobaçu, Bahia, o beneficiamento da molibdenita é feita de forma artesanal, como pode ser observado na Figura 1.4. A fragmentação ocorre em dois estágios, primeiro o material vindo da mina é britado utilizando um britador de mandíbula, em seguida o minério é transportado por correia ao segundo estágio de fragmentação em um moinho de martelos. A granulometria da moagem não é definida, pois não é usada classificação. O minério moído é bombeado para a etapa de flotação, que ocorre em um tanque de 3 m³ utilizando somente óleo de pinho com tempo de condicionamento de 2 minutos para realizar a flotação da molibdenita. O material flotado é coletado, seco e armazenado, enquanto o rejeito é depositado a céu aberto.



Figura 1.4 - Produção artesanal do concentrado de molibdenita no garimpo de Carnaíba - BA.

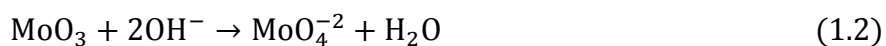
O concentrado da molibdenita pode ser usado como lubrificante sólido ou ser tratado com ácido fluorídrico para a dissolução de silicatos remanescentes (MADEIRA E WILBU, 1963). O concentrado também pode ser empregado para a produção de óxidos de molibdênio ou molibdênio metálico de alta pureza. Neste caso, duas estratégias podem ser usadas: lixiviação direta e ustulação seguida de lixiviação.

Neste trabalho, será enfocada a produção do molibdênio metálico de alta pureza a partir da molibdenita de Carnaíba, Bahia, usando 3 rotas que envolvem lixiviação, precipitação assim como redução.

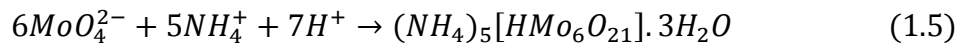
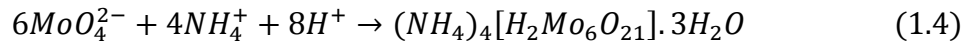
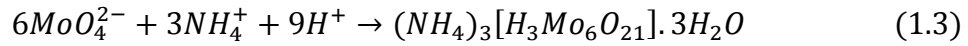
Foram utilizadas 3 rotas objetivando comparar os métodos a partir da lixiviação direta e ustulação seguida de lixiviação. Para a lixiviação direta foi escolhido o hipoclorito de sódio por tratar-se de um reagente barato. Na rota utilizando ustulação e lixiviação, foram comparadas as técnicas de lixiviação alcalina e amoniacal. A lixiviação amoniacal é uma rota comum e já bem estabelecida para a produção do molibdênio metálico, enquanto a lixiviação alcalina utilizando carbonato de sódio é similar à amoniacal, sendo vantajosa para produção de molibdatos utilizados para a inibição de bactérias redutoras em poços de petróleo. No trabalho desenvolvido em JESUS, *et al.*, 2013, são utilizados os molibdatos produzidos a partir dos cristais da molibdenita de Carnaíba para comprovar a eficiência no controle da redução do sulfato biogénico em poços de petróleo.

A produção do molibdênio metálico de alta pureza é importante, pois trata-se da matéria prima necessária para obtenção do sulfeto de molibdênio de alta pureza utilizado na confecção de dispositivos eletrônicos flexíveis, menores, mais rápidos e com menor consumo de energia.

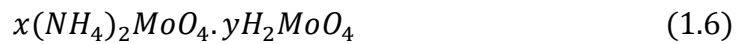
O processo tradicional para o tratamento do molibdênio é sumarizado na Figura 1.5, compreende as etapas de ustulação da molibdenita, seguida por lixiviação com hidróxido de amônia para a produção de óxidos de molibdênio de acordo com as reações:



O líquido enriquecido obtido é purificado com acidificação para a precipitação de uma série de molibdatos:



Estes precipitados podem ser considerados como composto de:



Onde $x = 1,5; 2$ e $2,5$ enquanto $y = 4,5; 4$ e $3,5$ respectivamente. Este produto é degradado termicamente para a produção do óxido de molibdênio puro. Em seguida o óxido é reduzido com hidrogênio em duas fases. Inicialmente o óxido de molibdênio (MoO_3) é convertido em MoO_2 em um intervalo de temperatura de $450\text{-}650$ °C. Posteriormente o MoO_2 é convertido em molibdênio metálico a uma temperatura de $650\text{-}800$ °C, através de redução com hidrogênio (MUKHERJEE e GUPTA, 1989).



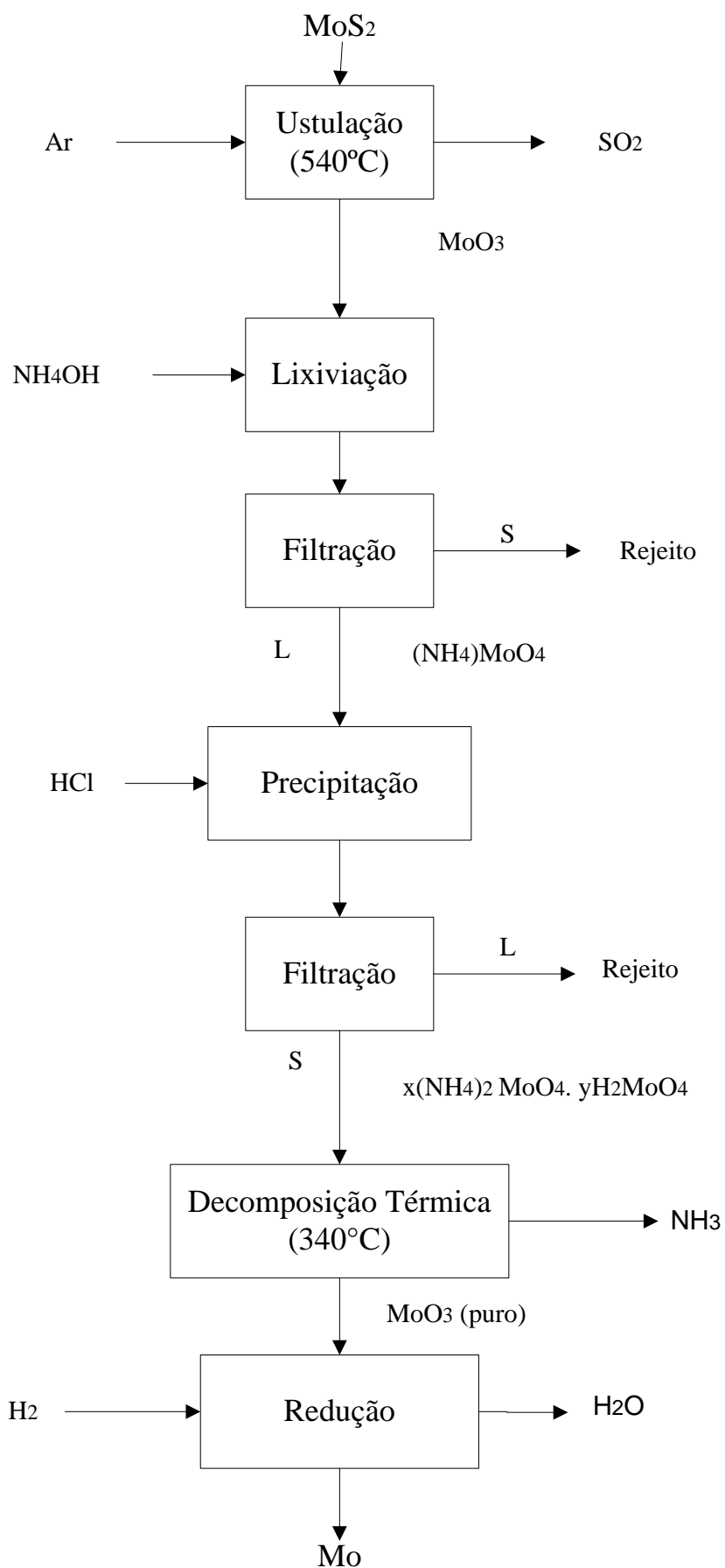


Figura 1.5 - Fluxograma do processo de produção de molibdênio metálico.

A lixiviação com carbonato de sódio (Figura 1.6) é um método viável e tem fluxograma análogo ao apresentado na Figura 1.5 na obtenção do molibdato.

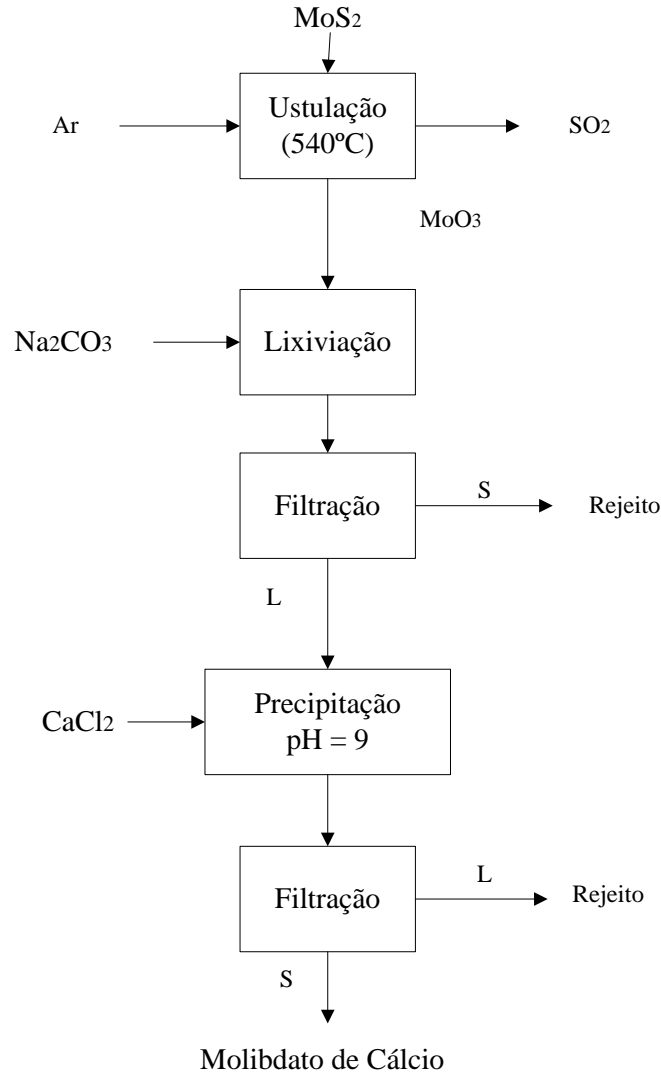
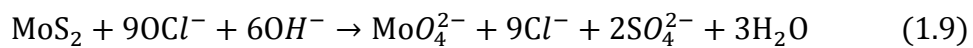


Figura 1.6 - Fluxograma do processo de produção do molibdato de cálcio.

Outra rota hidrometalúrgica envolve a lixiviação direta da molibdenita com hipoclorito de sódio, representado pela Equação 1.9 (BHAPPU *et al.*, 1963):



CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

O molibdênio é um elemento raro, sua abundância é de apenas $1,5 \times 10^{-6}$ por cento da crosta da terra, no entanto, é um dos metais cujo abastecimento futuro é razoavelmente seguro, devido à existência de grandes reservas. O metal ocorre em um número relativamente pequeno de espécies minerais, e algumas de suas características são apresentadas na Tabela 1.1. Estas espécies de minerais são basicamente de dois tipos: sulfídicos e oxigenados. A molibdenita pertence aos sulfídicos, os oxigenados são a wulfenita (PbMoO_4), powelita (CaMoO_4), ferro-molibdenita ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e ilsemanita ($\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Entre estes minerais apenas molibdenita, powelita, ferro-molibdenita e wulfenita apresentaram valor industrial.

2.1 Molibdenita

Dentre os minerais de molibdênio que ocorrem na natureza, hoje, a molibdenita é a mais importante e abundante. Assemelham-se a chumbo, galena e grafite e devido a isso, foram confundidos com eles no passado. Apenas mais tarde foi demonstrado que molibdenita e grafite não contêm chumbo e, portanto, são bastante diferentes da galena.

A molibdenita, como muitos outros minerais, hospeda outros elementos na sua estrutura, por substituição. As substituições, conforme estabelecido por GOLDSCHMIDT, 1937, dependem, principalmente, da carga elétrica e da semelhança dos raios do íon envolvido. Considerando os raios e a carga iônica, existem vários íons, como por exemplo, Ti^{4+} , Cr^{3+} , Nb^{4+} , Ta^{5+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} e W^{4+} , que em princípio, são capazes de substituir a molibdenita.

2.2 Estrutura da molibdenita

A molibdenita possui uma estrutura hexagonal com simetria de seis pólos e duas moléculas por célula unitária. Cada átomo de enxofre é equidistante de três átomos de molibdênio e cada átomo de molibdênio é rodeado por seis átomos de enxofre como os cantos de um prisma trigonal.

Existem dois tipos de ligações que podem ser estabelecidas entre os átomos. São as ligações covalentes entre as camadas de enxofre e átomos de molibdênio (S- Mo) e de van der Waals, entre enxofre – molibdênio - enxofre (S-Mo-S), o último vínculo é considerado mais fraco do que o anterior, e como resultado o enxofre facilmente se decompõe. Isto dá à molibdenita propriedades especiais como um lubrificante sólido.

2.3 Propriedades do molibdênio

2.3.1 Propriedades físicas

O molibdênio pertence ao sexto grupo da tabela periódica, e ocorre entre o cromo e o tungstênio, possui número atômico 42 e peso atômico de 95,94. Contém sete isótopos estáveis com massas 92, 94, 95, 96, 97, 98 e 100, em proporções que variam de 9,04% (Mo^{94}) para 23,78% (Mo^{98}). O raio atômico é 1,39 Å e o iônico do Mo^{+4} é 0,68 e do Mo^{+6} é 0,65 Å.

Possui um elevado ponto de fusão, aproximadamente 2610 °C, apenas carbono, tungstênio, rênio, tântalo e ósmio possuem pontos de fusão ainda mais elevados por volta de 5560 °C. A sua densidade é 10,22 g/cm³ a 20 °C. O coeficiente de expansão térmica é aproximadamente um terço da metade da maioria dos aços, o que proporciona uma estabilidade dimensional a temperaturas elevadas e conseqüentemente reduz o perigo do cracking. Possui uma boa condutividade térmica, juntamente com um baixo calor específico o que permite que o molibdênio seja aquecido ou resfriado rapidamente com menores resultantes de tensões térmicas que a maioria dos outros metais. A condutividade elétrica diminui com a temperatura e isto o torna um metal adequado para aplicações elétricas.

2.3.2 Propriedades químicas

Um dos principais problemas do molibdênio é a sua incapacidade para resistir à oxidação em elevadas temperaturas. Há oxidação a cerca de 400 °C, em temperaturas acima de 600 °C em atmosferas oxidantes, ocorre a formação de trióxido de molibdênio volátil, acima de 700 °C, o metal é rapidamente oxidado por meio de vapor para o dióxido de molibdênio.

2.4 Compostos químicos

A molibdenita (MoS_2) é praticamente a única fonte para a produção do molibdênio metálico, assim como suas ligas e compostos. Esta comumente sofre uma oxidação a aproximadamente 500 °C dando origem ao trióxido de molibdênio (MoO_3). Diversas rotas podem ser utilizadas para produção de trióxido de molibdênio, molibdatos e o molibdênio metálico (Figura 2.1).

A seguir são apresentados alguns compostos obtidos a partir de uma ocorrência natural de sulfeto de molibdenita (MoS_2).

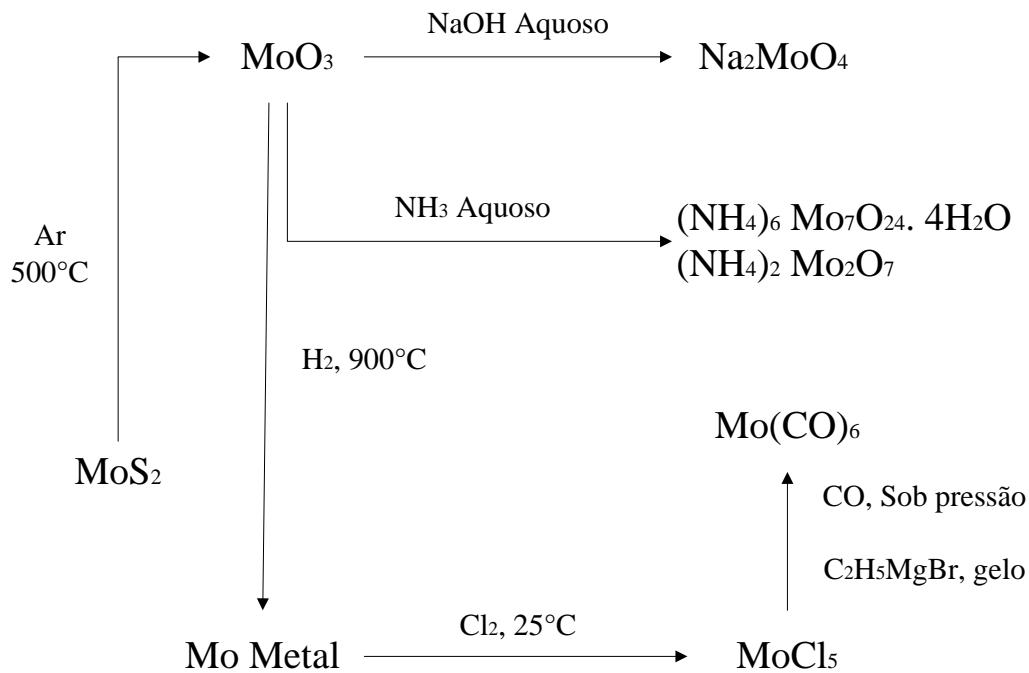


Figura 2.1 - Relação entre alguns compostos de molibdênio (Adaptado de SEBENIK *et al.*, 1997).

2.4.1 Óxidos

O molibdênio forma uma série de óxidos em que o trióxido, MoO_3 , e o dióxido, MoO_2 , são os mais comuns e mais estáveis.

O trióxido de molibdênio (MoO_3), é o mais importante a partir do qual a maioria dos compostos são produzidos. Reage com ácidos fortes, como o ácido sulfúrico concentrado, para formar o complexo, MoO_2^{2+} e MoO_4^{4-} , que por sua vez formam compostos solúveis. Reage facilmente com amônia para a formação de molibdatos. E é reduzido comercialmente a molibdênio por hidrogênio acima de 500 °C. Um número de metais como sódio, potássio, magnésio, alumínio e silício também já foram utilizados para reduzir o óxido.

O dióxido de molibdênio (MoO_2), é um pó marrom escuro produzido por uma redução térmica, do trióxido com hidrogênio entre 450 a 470 °C. Sua densidade é 6,34 g/cm^3 e seu calor de formação é 141 kcal/mol. A reação entre o trióxido e o hidrogênio em temperaturas superiores a 500°C leva à formação de molibdênio metálico.

2.4.2 Molibdatos

Os sais de ácido molibdico são conhecidos como molibdatos e aqueles de poliácidos como polimolibdatos. A composição dos molibdatos normais corresponde à fórmula $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ ou M_2MoO_4 , onde M_2O é um óxido metálico monovalente. Em contraste, a taxa de $\text{M}_2\text{O}:\text{MoO}_3$ no polimolibdato é menor do que a unidade e varia ao longo de uma vasta gama. Assim, por instância, dimolibdatos ($\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$), paramolibdatos ($3\text{M}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$, $5\text{M}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$), metamolibdatos ($\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$, $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$), decamolibdatos ($\text{M}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_3$), e muitos outros conhecidos. Polimolibdatos formam-se na neutralização de uma solução de molibdato de um metal alcalino, ou quando o MoO_3 é dissolvido em uma solução de molibdato. O pH da solução influencia fortemente as espécies de molibdênio presentes. Apenas molibdato de ânions (MoO_4^{2-}) estão presentes em soluções com pH maior ou igual a 6,5. No intervalo de pH entre 2,5 e 6,5 de polimerização ocorre com a formação de poliânions

($\text{Mo}_6\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$, e outros). O Anexo - B apresenta alguns tipos de molibdatos e paramolibdatos.

2.5 Processo de produção de compostos de molibdênio

2.5.1 Produção de trióxido de molibdênio

O trióxido de molibdênio é o principal produto comercial da molibdenita. O composto é utilizado na produção de aços e também como material de partida para os outros produtos de molibdênio como: molibdato de amônia, trióxido de molibdênio puro, molibdato de sódio, ferro molibdênio e molibdênio metálico.

A molibdenita é convertida em MoO_3 através de ustulação numa atmosfera oxidante, num forno. O trióxido de molibdênio contém tipicamente menos que 0,1% de enxofre. A Figura 2.2 mostra as diferentes composições de molibdênio durante a ustulação.

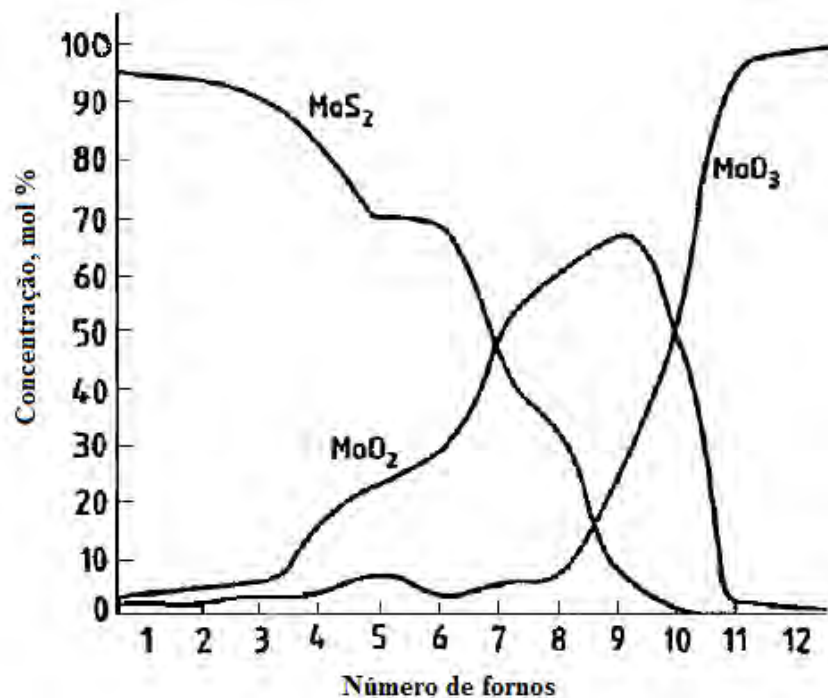
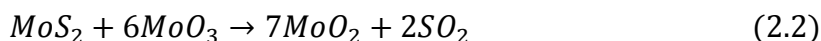
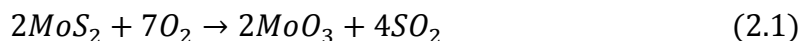


Figura 2.2 - Compostos de molibdênio ustulados (Adaptado de SEBENIK *et al.*, 1997).

A maior parte do enxofre é removida por oxidação nos fornos de acordo com as reações:



A composição do forno na ustulação é principalmente de MoO_2 com menos de 20% de MoO_3 e MoS_2 . A reação do MoO_3 com MoS_2 para formar MoO_2 é impulsionado pelo poder oxidante do MoO_3 , de modo que a produção de MoO_3 é limitado até que a maior parte do MoS_2 seja removido.

Uma vez que a disponibilidade de MoS_2 é menor do que a disponibilidade de MoO_3 , o MoO_2 é rapidamente convertido para MoO_3 . Embora esta reação seja exotérmica, não é suficiente para manter as temperaturas acima de 525 °C, necessária para completar a remoção de enxofre e de conversão para MoO_3 .

2.5.2 Produção de molibdato de sódio

Molibdato de sódio pode ser produzido a partir de MoO_3 , embora este óxido puro seja um material comum e mais caro. O trióxido de molibdênio é lixiviado e em seguida, dissolvido em hidróxido de sódio entre 50-70 °C para produzir uma solução quase saturada. Após a filtração, a solução é evaporada para produzir o molibdato de sódio desidratado. Se a cristalização é realizada abaixo de 10 °C, o deca-hidrato é formado. Os cristais são recuperados por centrifugação a 70 °C. Molibdato de sódio anidro é produzido por secagem a mais de 100 °C.

2.5.3 Produção de pó de molibdênio metálico

O pó de molibdênio metálico é produzido industrialmente por redução de compostos de molibdênio de alta pureza com o hidrogênio. Os seguintes compostos são usados:

- Trióxido de molibdênio puro (MoO_3);
- Hexamolibdato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$;
- Molibdato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

A redução é geralmente realizada em dois estágios inicialmente ocorre a redução do MoO_3 para MoO_2 e em seguida ao pó de molibdênio metálico. Isto dá rendimentos satisfatórios de um pó completamente reduzido com a distribuição de tamanho de partícula desejada e suficientemente elevada área superficial específica, em um período de tempo razoável. O MoO_2 é reduzida a pó de molibdênio a cerca de 1050 °C. O pó tem um tamanho de partícula de 2-10 μm , e uma área de superfície específica de 0,1-1 m^2/g .

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrometalurgia de minerais de molibdênio

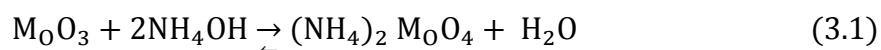
O termo hidrometalurgia designa processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação metal/impurezas envolve reações de dissolução do mineral em meio aquoso. O processo hidrometalúrgico compreende, de forma geral, três etapas. A lixiviação é **pré-requisito** de muitos processos hidrometalúrgicos, **está** seguida de separação sólido-líquido, onde o rejeito é lavado e descartado ou tratado para recuperação de subprodutos. O licor da lixiviação pode ser tratado diretamente para precipitar o metal, ou ser concentrado e purificado, antes de seguir com o tratamento.

3.1.1 Ustulação e lixiviação

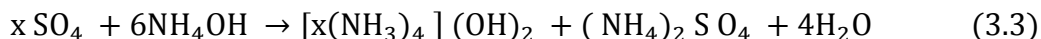
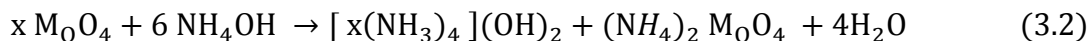
3.1.1.1 Lixiviação amoniacal

Segundo GUPTA, 1992, para a produção de compostos de molibdênio, dos quais o mais importante é o trióxido de molibdênio, deve-se submeter este a processos piro-hidrometalúrgico. O processo consiste na ustulação do concentrado seguido de lixiviação com uma solução de hidróxido de amônia. A lixiviação é realizada com uma solução de oito a dez por cento de hidróxido de amônia, em vasos, tambores, ou cubas equipadas com agitadores mecânicos.

A lixiviação do trióxido de molibdênio passa por uma calcinação em solução de acordo com a reação química:



Cobre, zinco, molibdato de níquel e sulfatos dissolvem em amônia através da reação, onde x representa cobre, níquel, etc:



Assim poucas impurezas presentes na calcinação são extraídas na solução amoniacal. A fim de reduzir estas impurezas ocorre uma lavagem com água a priori, dentro deste processo alguns molibdênios são perdidos por causa da maior solubilidade do MoO_3 em água na presença de impurezas. Dependendo da composição da calcinação o grau de extração de molibdênio na solução amoniacal varia de 80 a 95%.

A lixiviação com hidróxido de amônia é um dos métodos mais populares e também já foi estudada por HABASHI, 1999, seguindo as etapas propostas no fluxograma da Figura 3.1 onde a molibdenita é submetida a uma oxidação, com injeção de ar e liberação de SO_2 produzindo trióxido de molibdênio impuro, que é usado na lixiviação com hidróxido de amônia. Após a lixiviação é produzido um sólido reagido e um líquido enriquecido que é acidificado com ácido clorídrico para a precipitação dos molibdatos de amônia. Esses molibdatos sofrem uma decomposição térmica para formação do óxido de molibdênio puro que segue para a etapa de redução com hidrogênio para a formação do molibdênio metálico de alta pureza.

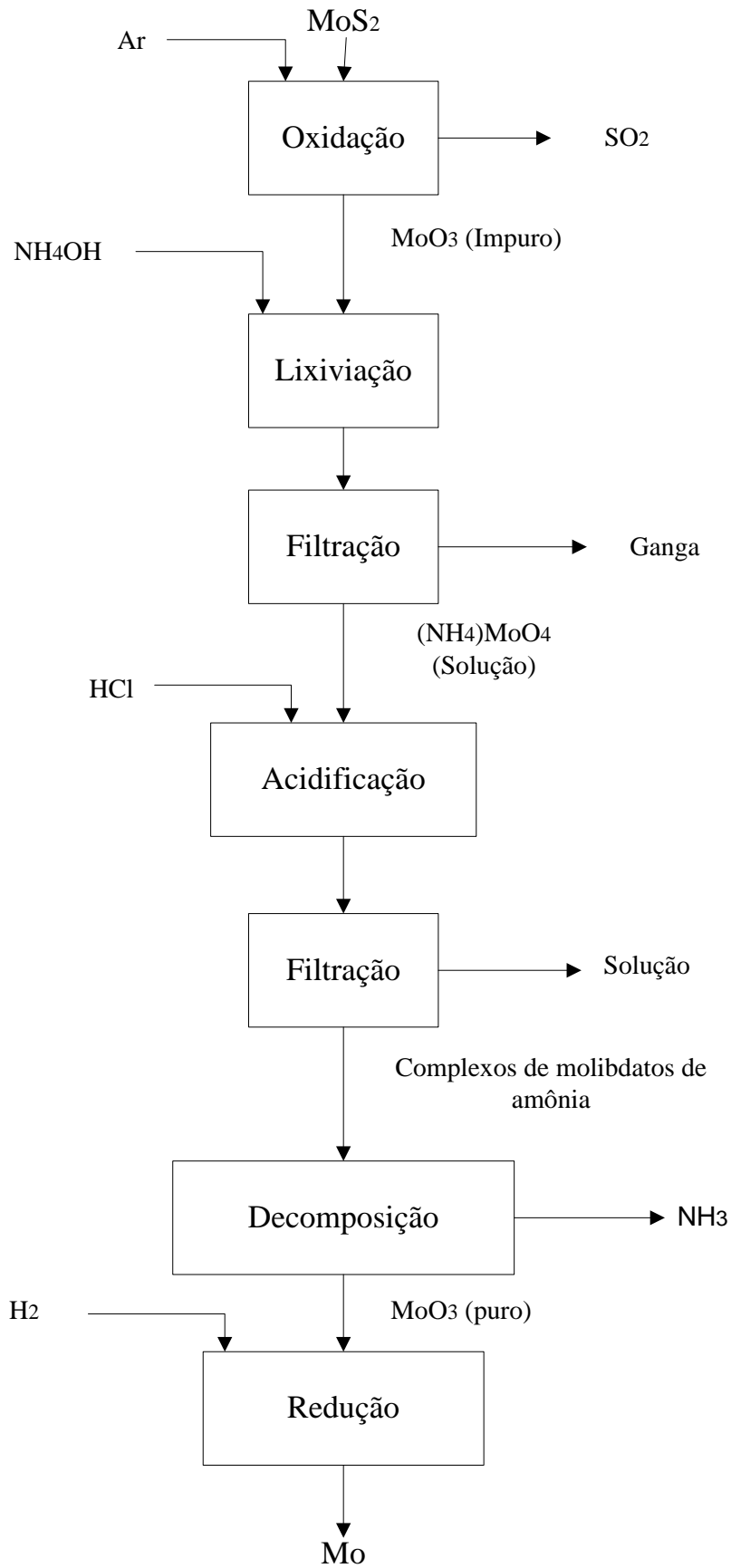


Figura 3.1 – Produção de molibdênio metálico (Adaptado de HABASHI, 1999).

MANUKYAN *et al.*, 2011, propôs a redução direta do molibdato de amônia, sem a necessidade da degradação para a formação do óxido puro em um único estágio de combustão de misturas metálicas, de Zn e Mg, como redutor.

A mistura dos agentes redutores produz uma elevada temperatura (2350 °C) devido à rápida reação e como resultado parte do magnésio é vaporizado sobre a amostra e o material obtido consiste de Mo, MgO e um composto não identificado. Provavelmente, este composto seja óxido complexo de Mg e Mo.

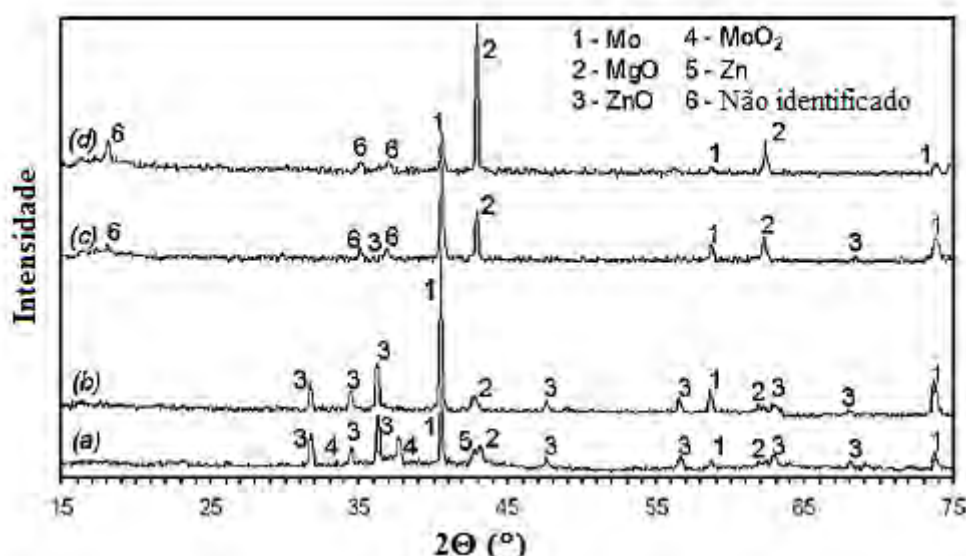


Figura 3.2 - Difratoograma do molibdênio metálico obtido (Adaptado de MANUKYAN *et al.*, 2011).

A Figura 3.2 apresenta o difratograma do composto obtido, a partir das diferentes misturas de zinco e magnésio. MANUKYAN *et al.*, 2011 definiu o composto como $AMT + (21-x)Zn + xMg$, onde (a) $x = 6$, (b) $x = 9$, (c) $x = 16$ e (d) $x = 21$, AMT é o molibdato de amônia tetraédrico.

O estudo indica que a baixas pressões ($P < 2$ MPa) o MoO₂ não é reduzido, permanecendo na amostra. As amostras reagiram em pressões elevadas (4 a 5 MPa). A faixa de pressão de 2 a 3 MPa é o ideal, com produtos de Mo, ZnO e MgO.

A Figura 3.3 apresenta as micrografias das amostras obtidas entre 1400-1500 °C. Na Figura 3.3(a) o tamanhos dos agregados variam de 5 a 15 micras onde as partículas em cinza escuro são MgO determinado a partir de microanálise . As partículas brancas, sobre a superfície do MgO contêm zinco, oxigênio e molibdênio. A Figura 3.3(b) mostra uma visão ampliada de uma superfície com partículas de óxido de zinco. As partículas menores na imagem é molibdênio e a figura 3.3(c) apresenta os cristais de ZnO, bem formados.

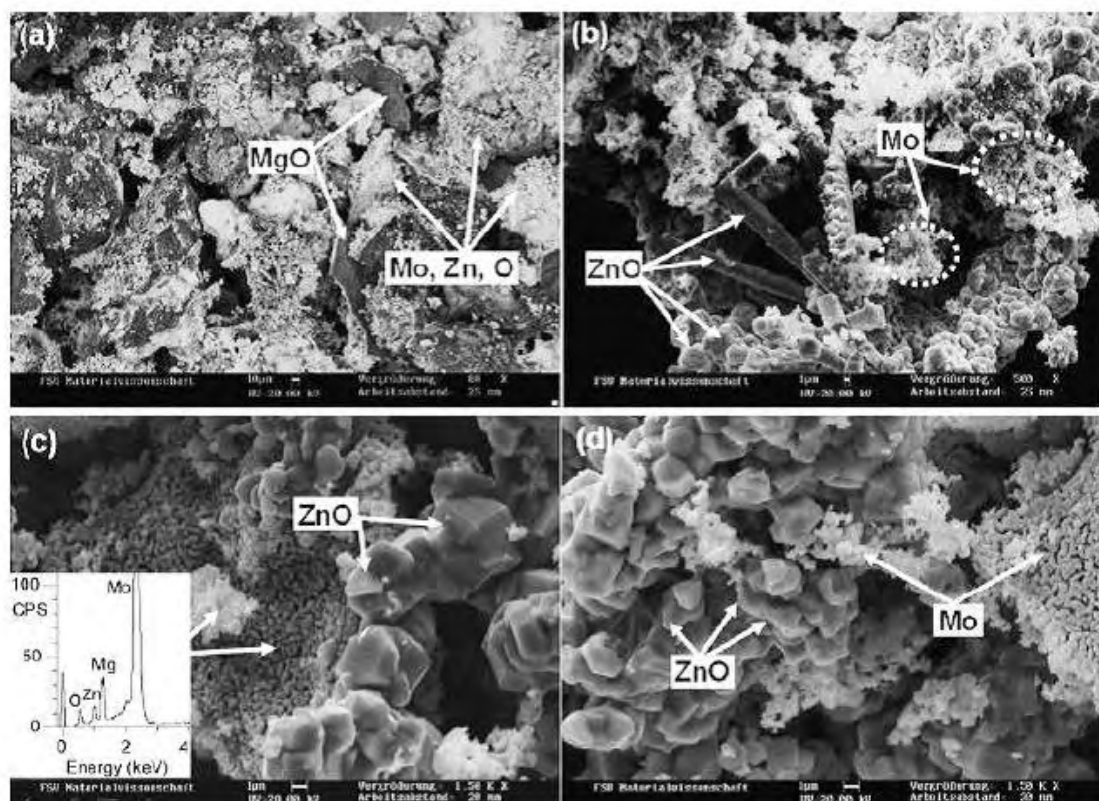


Figura 3.3 – Micrografia do molibdênio metálico obtido (MANUKYAN *et al.*, 2011).

O perfil de temperatura para a combustão é apresentada na Figura 3.4 e indica que de 2,5 a 3,5 segundos a temperatura cresce de 25 a 200 °C. A isoterma de 3,5 a 4,5 s encaixa bem com o início da decomposição do molibdato mostrado nas curvas de DTA/TG (Figura 3.5). A temperatura sobe de 4,5 a 6,5 segundos e atinge 1250 °C. O perfil de temperatura contém dois fluxos de calor que varia 130 e 50 °C/s, a taxa de aquecimento durante o primeiro intervalo coincide com o ponto de fusão do magnésio

(650 °C), isto significa que a redução do trióxido de molibdênio teve início com a fusão do magnésio. A segunda geração de calor é observada a 1150 °C, e pode-se concluir que este fluxo de calor corresponde à reação de $\text{MoO}_2 + \text{Zn}$.

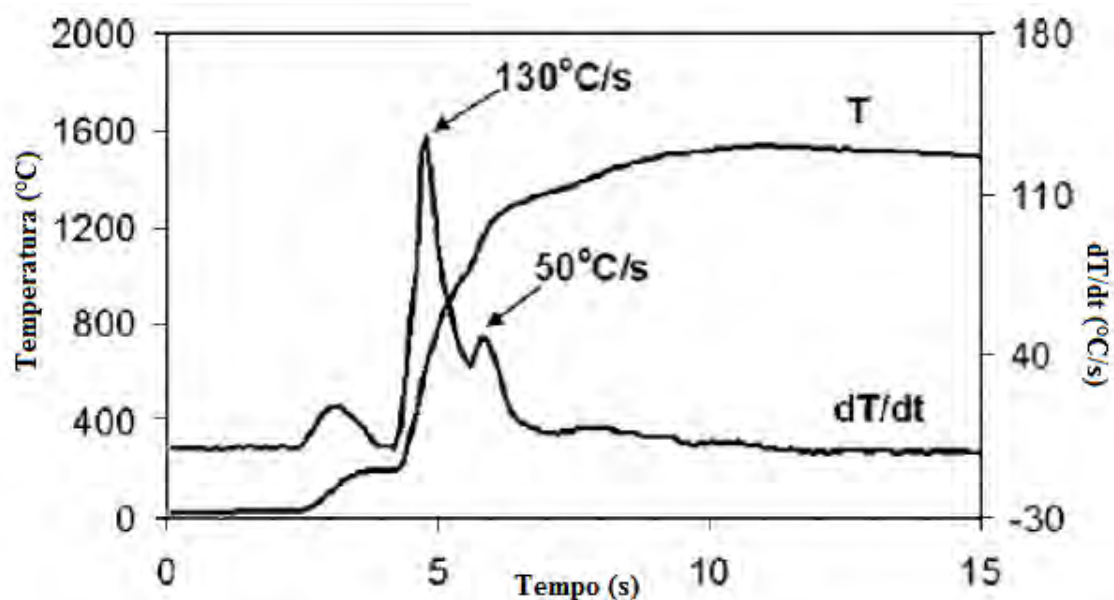


Figura 3.4 – Perfil de temperatura da redução (Adaptado de MANUKYAN *et al.*, 2011).

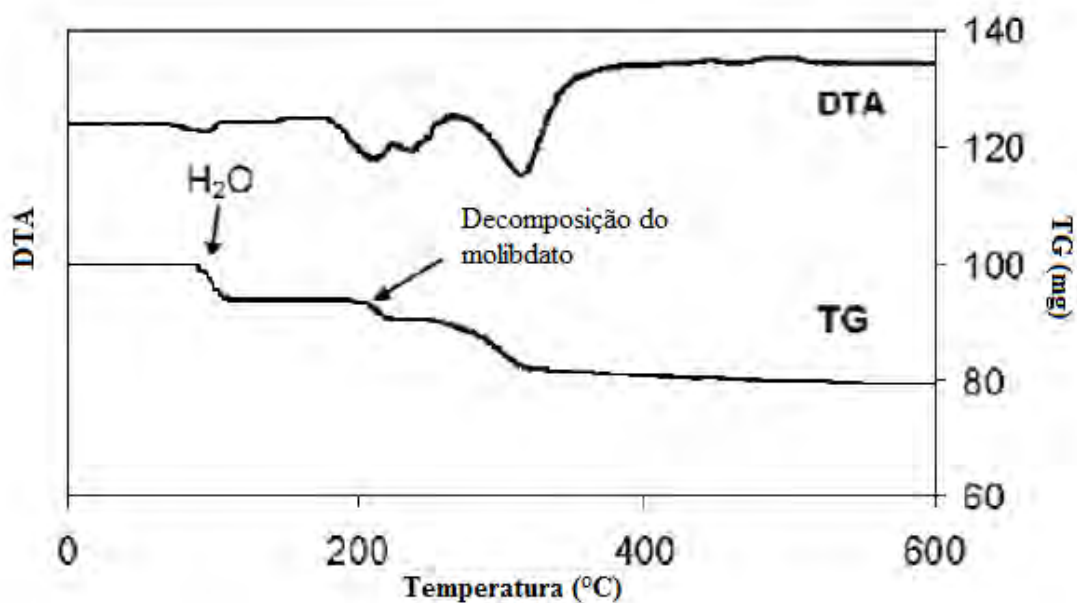


Figura 3.5 – Análise DTA/TG do molibdato de amônia (Adaptado de MANUKYAN *et al.*, 2011).

As condições do processo são dependentes da composição das misturas aplicadas a redução e da pressão do gás inerte. Os ajustes desses parâmetros pode reduzir o molibdato de amônio a molibdênio metálico. A metodologia é atraente por ocorrer em uma única etapa com economia de energia.

3.1.1.2 Lixiviação com carbonato de sódio

A lixiviação alcalina é vantajosa para minerais que possuem um baixo teor e produtos intermediários que contêm certa quantidade de molibdênio. O processo envolve essencialmente ustulação do sulfeto concentrado, lixiviação com carbonato de sódio e precipitação de molibdato de cálcio a partir da solução. (GUPTA, 1992)

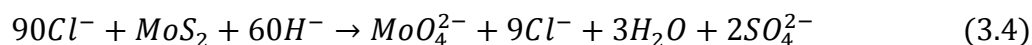
A lixiviação é realizada com cerca de 8 a 10% de carbonato de sódio e é implementada em quatro a cinco fases contracorrentes em vasos de ferro equipados com agitadores e aquecida com vapor seco. Juntamente com o molibdênio, uma parte da sílica, fosforo, arsênio e cobre presente no concentrado é dissolvida. Acredita-se que a dissolução do cobre ocorre a partir de complexos de carbonato de cobre. Contudo, se a solução no fim da lixiviação é neutra ou ligeiramente alcalina, o complexo de carbonato de cobre é decomposto e o cobre é precipitado como carbonato básico. A maior parte da sílica também é precipitada sob as mesmas condições. Cerca de 50 a 70 g de molibdênio por litro são processados para a precipitação de molibdato de cálcio da solução filtrada.

Vários fatores tais como pH da solução, quantidade de precipitantes presente e da concentração inicial de molibdênio influenciam na precipitação. Para obter a precipitação de pelo menos 98% do molibdênio na solução é necessário realizar o processo em solução neutra ou fracamente alcalina. É necessário também utilizar um pequeno excesso de cloreto de cálcio. O cristal precipitado de molibdato de cálcio é lavado com água para remover o sulfato e então separado por filtração, seguida de calcinação a 600 °C num forno Mufla. Normalmente após a precipitação do molibdato de cálcio, permanece na solução cerca de 1 g de molibdênio.

3.1.2 Lixiviação direta

3.1.2.1 Lixiviação com hipoclorito de sódio

BHAPPU *et al.*, 1963, estudou a lixiviação da molibdenita com hipoclorito de sódio e concluiu que, embora este reagente oferecesse a possibilidade de lixiviação seletiva e rápida, seu custo para a produção do sal o tornava pouco atraente. Por esta razão, pesquisadores vêm trabalhando com o reagente objetivando o desenvolvimento de um processo comercial para o tratamento de concentrados. Nos estudos, foi mostrado que o concentrado de molibdenita respondia à lixiviação em solução básica de acordo com a equação estequiométrica:



Em que 9 moles de hipoclorito são necessários para a lixiviação de um mol de molibdenita. Baseado em um custo de energia de 20 mil / kWh.

Os resultados apresentados por **WERREN *et al.*, (1977) indicam** que a dissolução de molibdênio em minérios em que o mesmo ocorre associado com cobre ocorre somente em solução alcalina perto do pH 9, (Figura 3.6) e velocidade de agitação acima de 780 RPM. A temperatura também tem efeito sobre a dissolução como é apresentado na Figura 3.7. Observa-se que a temperatura ótima ocorre próxima a 34 °C.

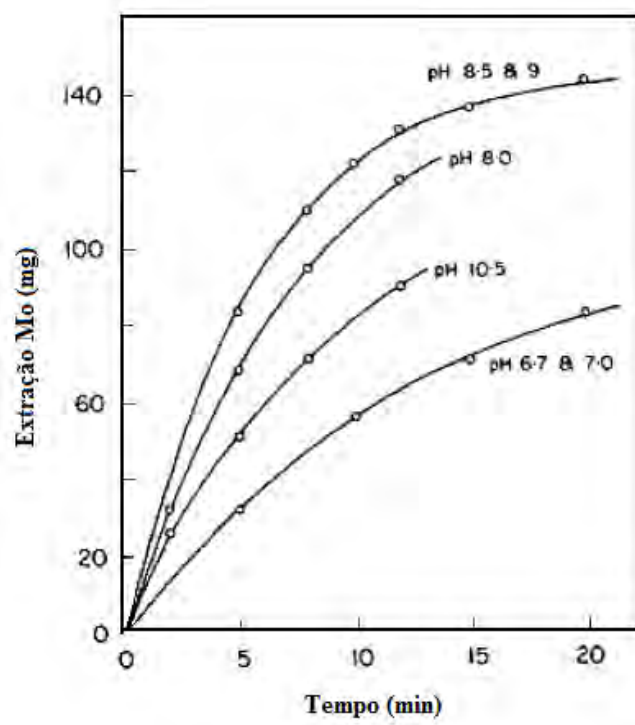


Figura 3.6 - Efeito do pH na extração de molibdênio (Adaptado de WERREN *et al*, 1977).

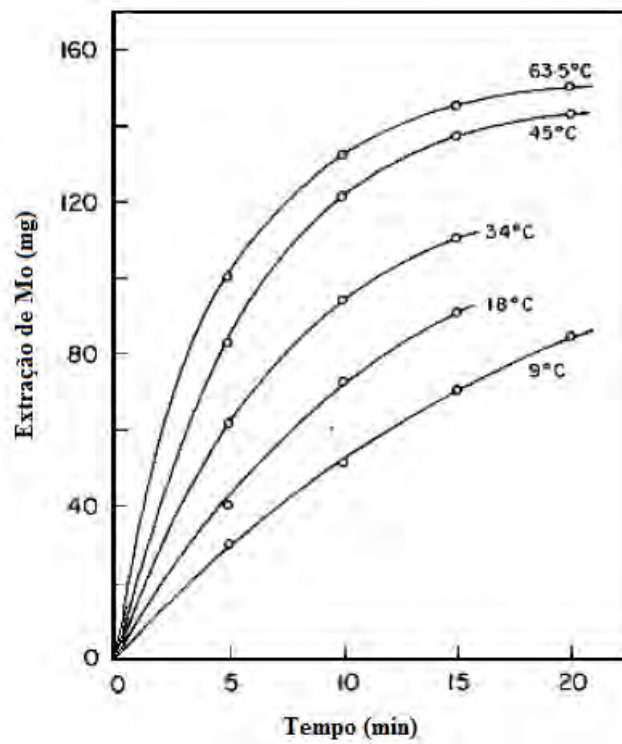


Figura 3.7 - Efeito da temperatura na extração de molibdênio (Adaptado de WERREN *et al*, 1977).

O pH e a temperatura da solução têm efeito direto sobre a taxa de decomposição do hipoclorito de sódio. Assim a máxima utilização eficiente do reagente ocorre num pH elevado e a baixa temperatura.

O efeito da concentração de hipoclorito de sódio também foi observado. Como mostrado na Figura 3.8, é visível a dependência na concentração do hipoclorito, que vai aumentando a extração à medida que aumenta a concentração presente na solução. No entanto, observa-se que em uma concentração acima de 16 g/l o efeito já não é mais observado tornando a concentração de 8% um valor ótimo.

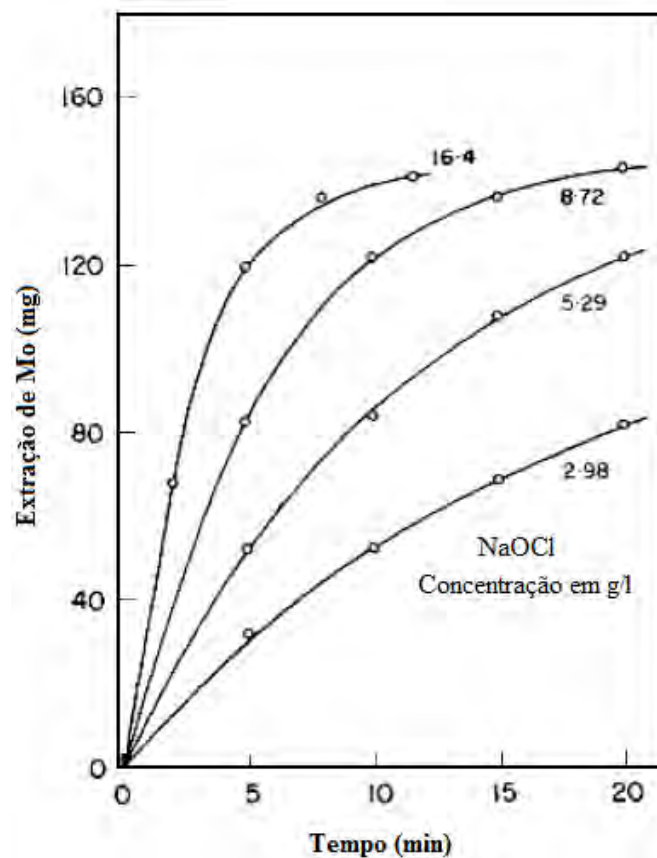
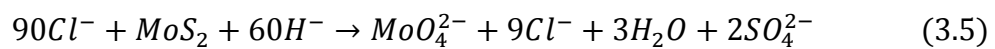


Figura 3.8 - Efeito da concentração de hipoclorito de sódio na extração de molibdênio (Adaptado de WERREN *et al.*, 1977).

O experimento alcançou recuperações maiores que 98%, com um consumo excessivo de hipoclorito de sódio. Posteriormente, novos experimentos foram realizados sem o excesso de hipoclorito e foi possível alcançar recuperação de 98% utilizando os parâmetros ótimos demonstrados.

Segundo WERREN e MOUNSEY, 1983, a eficiência do hipoclorito de sódio está associada às reações:



Em seus estudos as recuperações foram em torno de 93 – 94% em condições semelhantes ao estudo de WERREN *et al.*, 1977. A particularidade do experimento foi a adição de carbonato. No entanto na ausência do carbonato a recuperação foi de 74% de molibdênio.

As baixas extrações de molibdênio a partir de minério de cobre em ensaios de lixiviação com um pH 5,5 e 6,5 são coerentes com a precipitação de molibdênio como cobre molibdato, de acordo com a área de estabilidade para este composto mostrado no diagrama Eh - pH (Fig. 3.9).

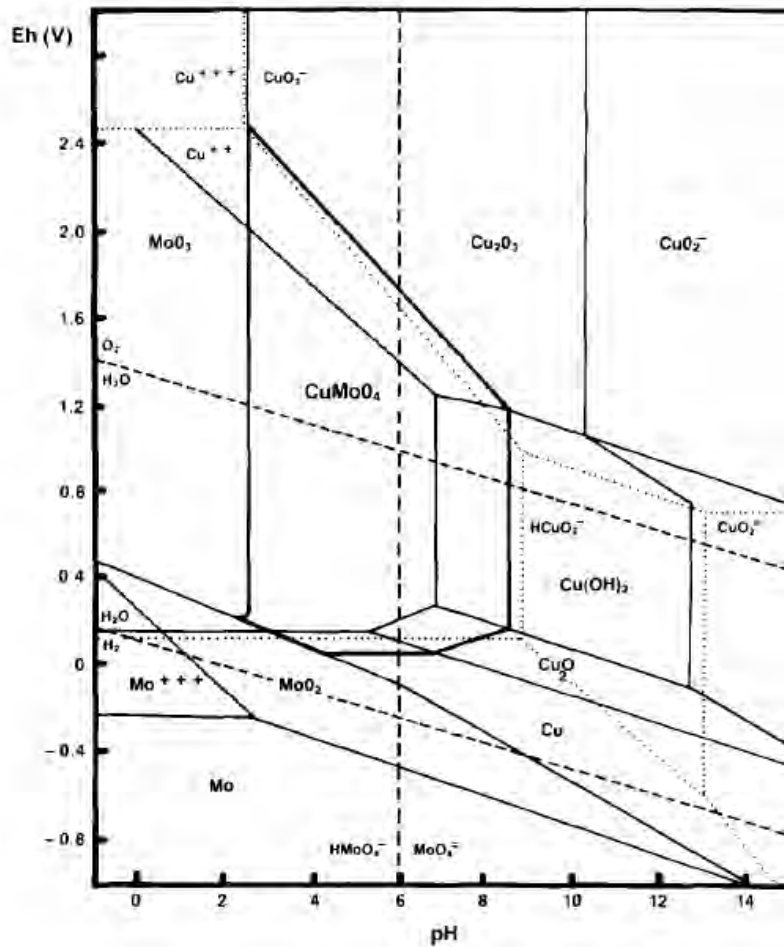


Figura 3.9 - Diagrama do sistema Cu-H₂O -MoO₄. (WERREN e MOUNSEY, 1983).

A alta extração obtida em pH 6,5 na presença de carbonato (Figura 3.10) pode ser atribuída à formação do complexo aquoso de Cu (CO₃) em soluções fracamente ácidas. Este complexo é suficientemente estável em pH 6,0 para evitar a precipitação de molibdato de cobre, mas em pH 5,5 o íon Cu²⁺ predomina e, assim, combina com MoO₄²⁻, formando o molibdato de cobre insolúvel. O aumento da extração de molibdênio na presença de carbonato em pH 9 - 10, poderia ser atribuída ao íon CO₃²⁻ removendo íons de cálcio na solução.

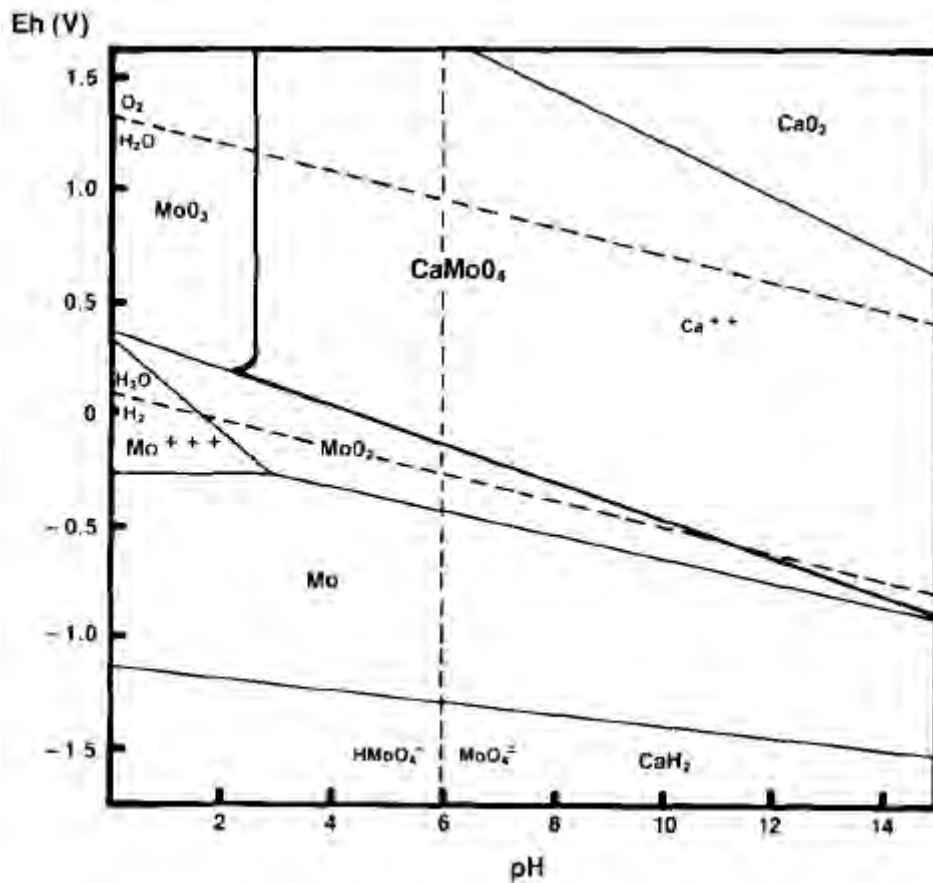
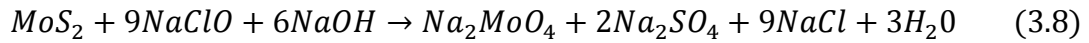


Figura 3.10 - Diagrama do sistema Ca-H₂O-MoO₄. (WERREN e MOUNSEY, 1983).

Além do seu papel no aumento da recuperação de molibdênio, o carbonato também desempenha um papel significativo no retardamento do início da decomposição do hipoclorito. Esta rápida decomposição pode ser correlacionada com a precipitação de cobre a partir da solução, e sugere-se que o catalisador ativo é um composto de cobre contendo o elemento no estado de oxidação +3. O papel do carbonato pode ser estabilizar as três espécies de cobre e retardar a nucleação.

WEIPING *et al.*, 2011, realizou um experimento semelhante aos citados anteriormente, com tempo de lixiviação, concentração de hipoclorito e carbonato de sódio e pH relativamente dentro das mesmas condições a alcançou recuperação de 96,3% de molibdênio.

Para YOUCAI *et al.*, 2010 a principal reação química da lixiviação com hipoclorito de sódio é:



A lixiviação ocorre com os parâmetros considerados ótimos:

- i) Tempo de lixiviação: 4 horas
- ii) Concentração de hipoclorito: 8%
- iii) Temperatura: 50 °C
- iv) Velocidade de agitação: 500 RPM

A extração é afetada pela temperatura (Figura 3.11). Foi observado que a extração não pode ser completa em baixas temperaturas, enquanto que em temperaturas elevadas, o processo tem desvantagens como maior consumo de energia. Assim, foram utilizadas temperaturas médias entre 20 e 80 °C.

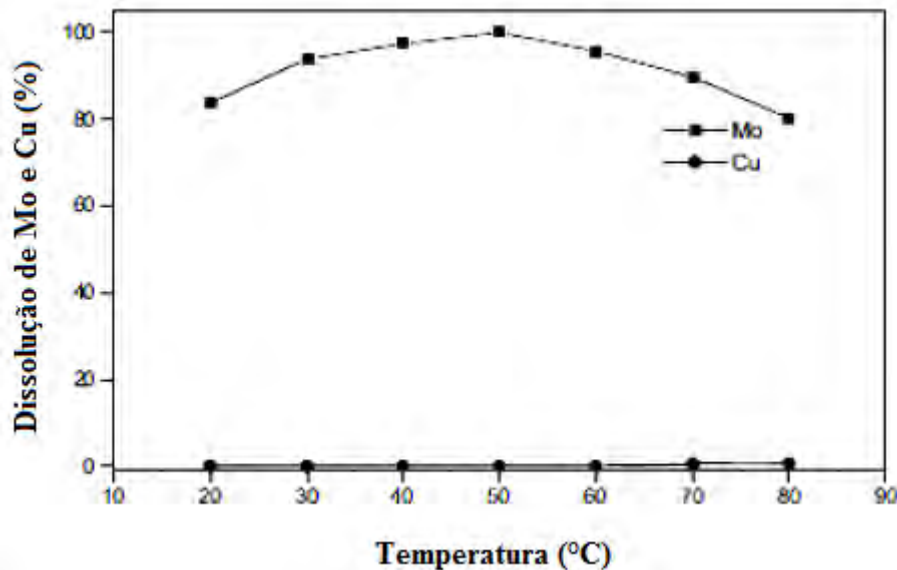


Figura 3.11 - Efeito da temperatura na extração do molibdênio (Adaptado de YOUCAI *et al.*, 2010).

As concentrações de hipoclorito de sódio variaram de 1 a 10% neste estudo. A Figura 3.12 mostra o efeito do hipoclorito na extração. No molibdênio, a extração

aumenta de 16,3 para 99,9% quando o de hipoclorito de sódio aumenta a concentração de 1 a 8%. O aumento do nível de hipoclorito de sódio a 10% não afeta significativamente, portanto, a concentração ótima é de 8%.

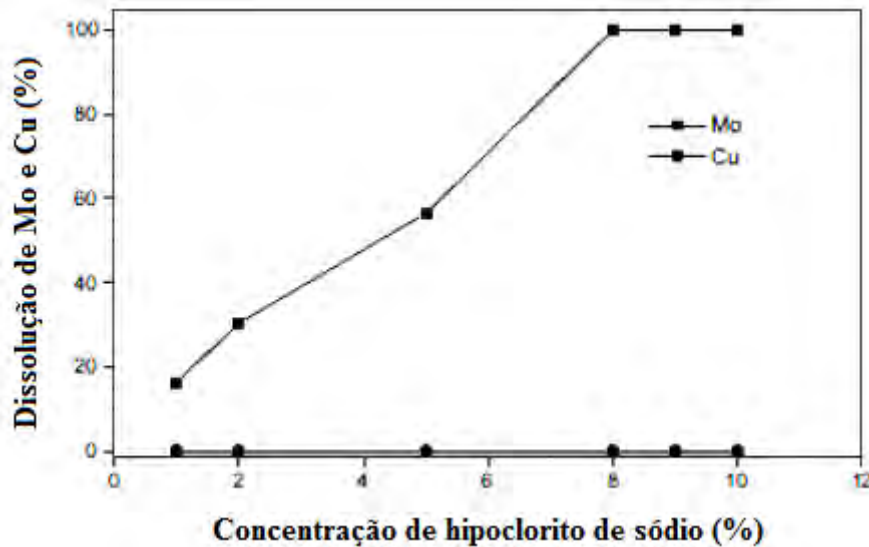


Figura 3.12 - Efeito da concentração de hipoclorito de sódio na extração do molibdênio (Adaptado de YOUCAI *et al.*, 2010).

A eletrolixiviação é uma alternativa a ser considerada para a dissolução direta da molibdenita devido a sua imensa versatilidade e ao seu aceitável custo operacional, pois, praticamente, o único reagente utilizado neste método é cloreto de sódio. O processo de eletrolixiviação tem início na superfície anódica com a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso. Na superfície catódica ocorre a redução da água, com a produção de hidrogênio e íons hidroxila. O ácido hipocloroso é gerado simultaneamente no seio da solução através da reação do cloro, gerado no ânodo, com a fase aquosa. Dependendo do pH do meio, pode ocorrer a dissociação do ácido hipocloroso com a formação de íons hipoclorito e hidrogênio. Os íons hidrogênio reagem com os íons hidroxila, gerados no cátodo, para formar água. Durante o processo ocorre ainda geração química de íons clorato. Posteriormente com o progressivo aumento do pH haverá formação dos íons hipoclorito que dissolverão a molibdenita, que poderá ser posteriormente reduzida no cátodo. Os maiores desafios atuais na área de eletro-oxidação aplicada ao tratamento de minerais corresponde a definição das condições operacionais ótimas para o tratamento

de rejeitos específicos e o desenvolvimento de novas geometria das células eletrolíticas para maximizar a eficiência do processo.

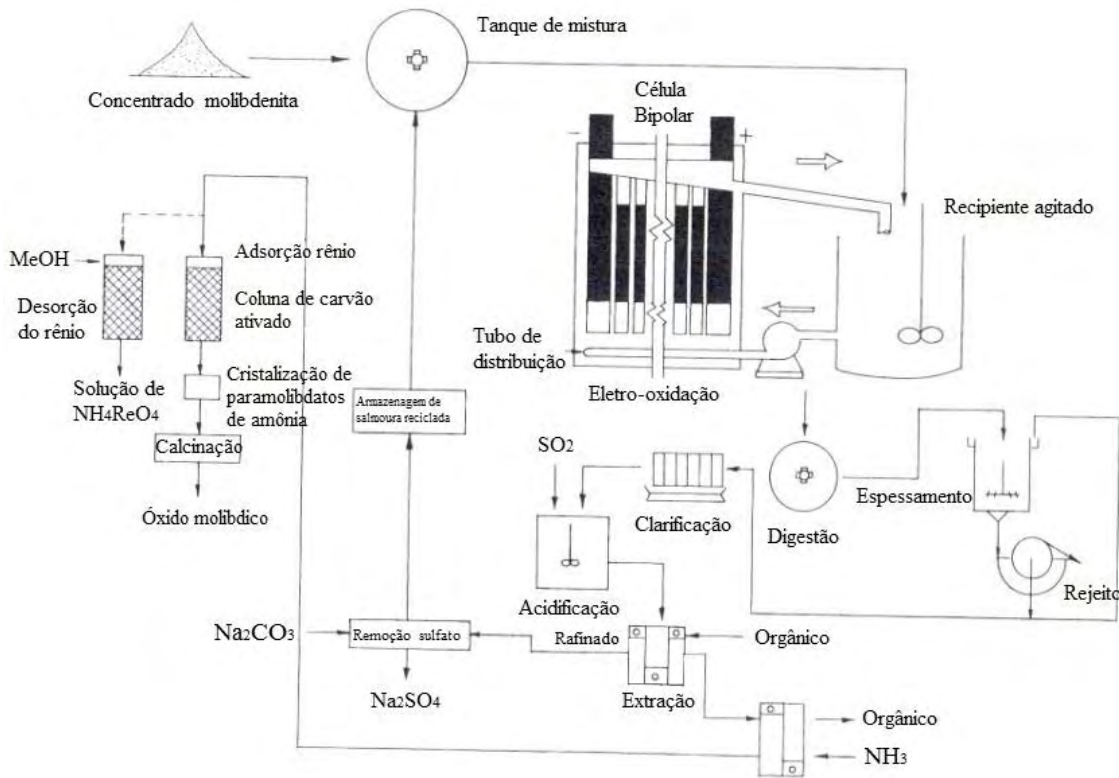


Figura 3.13 - Fluxograma do processo de eletrolixiviação de molibdenita (Adaptado de GUPTA, 1992).

Na eletrolixiviação usa-se uma solução aquosa de cloreto de sódio. Na superfície do ânodo os íons cloreto são oxidados a cloro gasoso. No cátodo ocorre a redução da água, com a produção de hidrogênio e íons hidroxila. O ácido hipocloroso é gerado simultaneamente na solução através da reação do cloro com água. Dependendo do pH do meio, pode ocorrer a dissociação do ácido hipocloroso com a formação de íons hipoclorito e hidrogênio. Os íons hidrogênio reagem com os íons hidroxila, gerados no cátodo, para formar água. Durante o processo ocorre ainda geração química de íons clorato, que dissolve diversos elementos (SOBRAL *et al.*, 2000, DE ANDRADE LIMA *et al.*, 2008).

3.2 Hidrometalúrgia sob pressão

Um processo hidrometalúrgico para a extração de metais a partir de minérios concentrados ou materiais secundários, compreende essencialmente três passos básicos, a dissolução do metal, purificação da solução lixiviada e subsequente recuperação da solução purificada. Embora estas operações sejam realizadas frequentemente em uma temperatura ambiente, há vantagem em operar em uma temperatura acima do ponto de ebulição da solução, ou seja, a pressão superior à atmosférica. Em tais casos o termo hidrometalúrgia sob pressão é aplicada.

Embora muitas destas reações operacionais sejam viáveis a temperatura ambiente a partir de considerações termodinâmicas, na prática fatores cinéticos frequentemente evitam que o estado termodinamicamente estável seja alcançado em um período de tempo razoável. Assim, se o hidrogênio borbulha numa solução de sulfato de cobre, a uma temperatura ambiente, o cobre metálico não é precipitado, embora esta seja a forma termodinamicamente estável do cobre sob estas condições. O cobre metálico é precipitado quando a solução de cobre entra em contato com o hidrogênio a uma temperatura e pressão elevada no autoclave.

As primeiras experiências na hidrometalurgia com pressão foram relatadas por BEKETOFF, 1859, que descobriu que a prata metálica é formada quando a solução de nitrato de prata é aquecida na presença de hidrogênio em tubos de vidro selados. A partir do ponto de pressão indicado para a recuperação de alumina a partir da bauxita. As próximas seções trazem aplicações destes processos, no campo da extração do molibdênio.



3.2.1 Lixiviação com ácido nítrico

O ácido nítrico é um agente oxidante conhecido em muitas aplicações na lixiviação de sulfetos metálicos, incluindo a molibdenita. O diagrama (Figura 3.14), Eh-pH para o sistema Mo - S - H₂O, mostra a área sombreada como a zona de estabilidade do MoS₂, em meios ácidos.

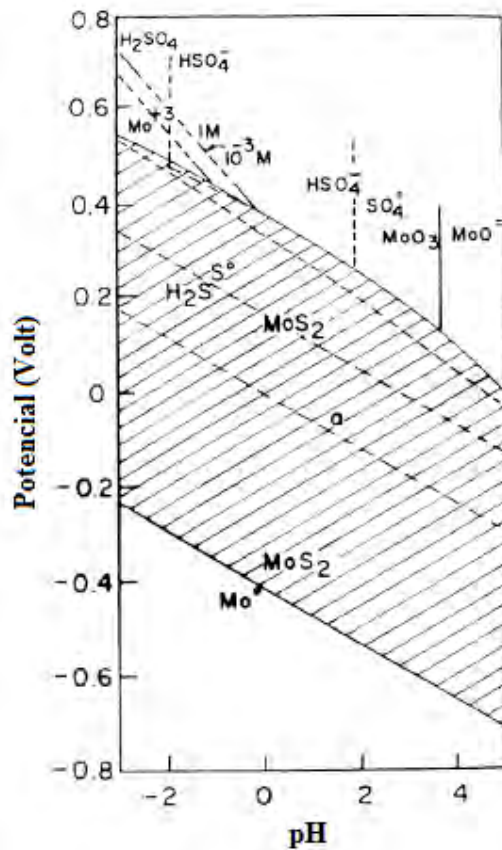
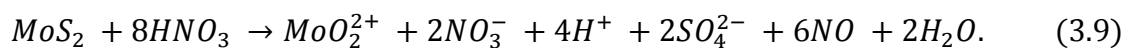


Figura 3.14 - Diagrama Eh - pH do sistema Mo-S-H₂O (Adaptado de GUPTA, 1992).

Observa-se no diagrama Eh – pH que a lixiviação da molibdenita em meio ácido é termicamente estável na faixa de pH até 4 e potencial de -0,2 até aproximadamente 0,56 volts, acima destes valores outros compostos são formados. O mineral de molibdenita é conhecido por se dissolver lentamente em ácido nítrico diluído, a temperatura ambiente. Neste caso a forma oxidada do molibdênio é o ácido molíbdico (H_2MoO_4), que não é solúvel em qualquer extensão apreciável a menos que H_2SO_4 , também esteja presente no lixiviante. Quando MoS_2 é lixiviado com HNO_3 , o molibdênio dissolve sob a forma de cátion MoO_2^{2+} como a reação:



Um método hidrometalúrgico para a conversão de concentrados de molibdenita em óxidos de molibdênio consiste da lixiviação sob pressão do concentrado de molibdenita com ácido nítrico, onde os sulfetos metálicos são dissolvidos e então separados a partir de óxido molibdíco por filtração. O ácido nítrico atua como catalisador para o processo de oxidação durante o qual o radical nitrato é reduzido para NO_2 gás e é regenerada para oxigênio.

A combinação de oxigênio e NO_2 , sob condições controladas de temperatura e pressão convertem os minerais de sulfeto de ácido sulfúrico e sulfatos metálicos, algum ferro para óxido de molibdênio férrico hidratado em trióxido de molibdênio, cerca de 20% de ácido molibdíco solúvel e todo o rénio contido na molibdenita em sais solúveis de rénio. As reações são exotérmica e uma vez alcançada a temperatura de reação, é necessário remover o calor, a fim de controlar a taxa de oxidação e pressão do gás no vaso, para regenerar os óxidos de nitrogênio para o ácido nítrico. É neste sentido que o ácido nítrico atua como um catalisador oxidante. Sendo continuamente regenerado por óxidos de nitrogênio acima e na suspensão do autoclave, através de oxigênio gasoso injetado. Podemos mencionar que a regeneração de óxidos de nitrogênio em ácido nítrico por oxigênio gasoso é caracterizado por uma exotermia elevada, o que é muito mais associada com a oxidação de sulfetos de enxofre para sulfato de enxofre e de sulfetos metálicos para óxidos metálicos. O resfriamento do volume gasoso no autoclave assume uma maior importância que o resfriamento do volume da lama. Alguns dos dados relativos ao processo de lixiviação são mostrados na Tabela 3.1. A densidade da suspensão da molibdenita no autoclave é feita até cerca de 16% de sólidos.

Tabela 3.1 - Dados típicos do processo de lixiviação.

<i>Processos</i>	<i>Dados Típicos</i>
Tempo aproximado para a reação de oxidação	1,5 kg
Temperatura da cúpula do autoclave	205°C
Pressão total na cúpula (átomos)	6,5
Oxidação da molibdenita	95 a 97%
Perdas de ácido nítrico	0,2 kg
Temperatura da lama	150 a 160°C
Consumo de oxigênio	1,8 kg

Fonte: (GUPTA, 1992)

O produto na saída do autoclave é bastante viscoso, uma vez que o trióxido de molibdênio precipitado é tixotrópico e não engrossa e/ou filtra bem. A filtração pode ser realizada em filtro prensa, em filtros de correia cobertos por papel e/ou sobre um filtro de pré-revestimento. O bolo filtrado é bem lavado para remover os sais solúveis, incluindo os sulfatos antes da secagem do precipitado. O filtrado possui cerca de 25% do molibdênio contido na alimentação do autoclave, ácido sulfúrico na faixa de 20 a 25%, sulfatos ferrosos e férrico, todo o rênio contido na alimentação do autoclave de oxidação, e um pouco de ácido nítrico residual utilizado como catalisador em autoclaves de oxidação.

3.2.2 Lixiviação em meio alcalino

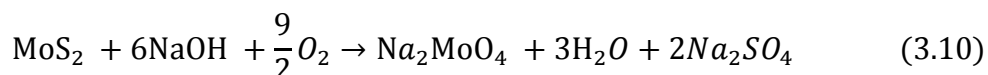
3.2.2.1 Hidróxido de potássio

A lixiviação da molibdenita com hidróxido de potássio foi investigada por DRESHER, *et al.*, 1956. Os estudos foram conduzidos ao longo de um intervalo de temperatura de 100 a 175 °C, com diferentes concentrações de hidróxido de potássio e pressão variando de 0 a 175 PSIA de oxigênio. Eles descobriram que a lixiviação da molibdenita está em conformidade com um mecanismo linear. A taxa de lixiviação é controlada pela pressão do oxigênio e a concentração de hidróxido de potássio. Estudos laboratoriais em lotes têm indicado que a molibdenita pode ser dissolvida sob condições de temperatura e pressão moderada. As perspectivas de aplicação comercial parecem promissoras, tendo em vista a facilidade da dissolução e as condições relativamente não corrosivas envolvidas no processo.

3.2.2.2 Hidróxido de sódio

Um estudo sobre a oxidação da molibdenita com hidróxido de sódio em um autoclave foi relatado por BARRY *et al.*, 1972. Neste processo, uma suspensão de hidróxido de sódio e concentrado de molibdenita é carregado em um autoclave. A

temperatura é elevada a cerca de 200 °C e o oxigênio é introduzido para manter uma sobre pressão de 300 a 400 PSIA. Após a oxidação estar completa, a suspensão é descarregada e uma separação sólido-líquido é realizada. A recuperação do molibdênio na fase aquosa é relatada como sendo em mais de 95%. Gangas e impurezas de metais não ferrosos são rejeitados, indo para rejeitos descartáveis. A oxidação no autoclave é exotérmica e procede de acordo com a reação química:

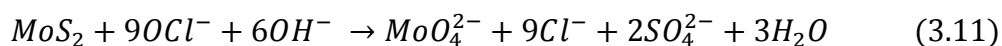


3.3 Agentes de lixiviação da molibdenita

As conclusões mais relevantes sobre os agentes de lixiviação da molibdenita são:

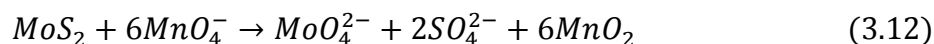


- i) Concentrados de molibdenita respondem rapidamente a lixiviação à base de solução de hipoclorito de acordo com a equação estequiométrica:

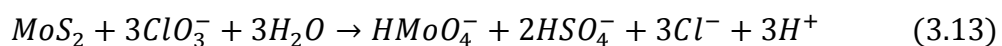


Em que 9 moles de hipoclorito são necessários para lixiviar 1 mole de molibdenita. Na lixiviação com hipoclorito, vê-se que o hipoclorito é consumido quase inteiramente pela molibdenita. Muito pouco ou nada é consumido por minerais de ganga contidos nos minerais. A taxa de lixiviação e a extensão da extração de molibdênio para os concentrados bem como para minérios de baixo teor dependem da concentração de hipoclorito inicial e o tamanho da partícula.

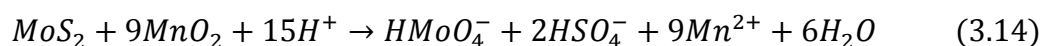
- ii) Permanganato básico ou ligeiramente ácido reage com a molibdenita de acordo com a reação:



- iii) O persulfato de sódio age muito bem com a molibdenita. É necessário, contudo um catalisador de íon de prata.
- iv) A molibdenita é oxidada em ácido nítrico diluído, contudo, não é solúvel em qualquer extensão a menos que seja adicionado ácido sulfúrico à solução da lixiviação.
- v) Uma alta taxa de dissolução é observada com o dióxido de cloro em água. O gás é explosivo e precisa ser utilizado em solução diluída para uma operação segura. Acredita-se que o dióxido de cloro provavelmente sofra desproporcionalmente em solução para o clorato e o hipoclorito. O hipoclorito em solução básica é em seguida o agente oxidante na fase inicial. À medida que o hipoclorito reage com a molibdenita, a solução se torna ácida.
- vi) Clorato de sódio ácido é um agente de lixiviação para a molibdenita e outros sulfetos metálicos. A reação global pode ser representada como:



- vii) Um meio de lixiviação que consiste em dióxido de manganês e ácido sulfúrico se revela eficaz para a dissolução da molibdenita. Quando o dióxido de manganês e molibdenita são misturados em uma solução de ácido sulfúrico forte, eles reagem de acordo com a reação:



Esta reação é estudada num intervalo de 25 a 103 °C e depende da temperatura, concentração de manganês, concentração do ácido e da área da superfície da molibdenita e do dióxido de manganês. O sulfato de manganês tem um efeito catalítico

sobre a reação global. A aplicação deste processo parece ser limitada a altos teores ou concentrados.

A Tabela 3.2 lista vários reagentes que podem ser usados para a oxidação da molibdenita. Cada agente de lixiviação tem seus méritos e deméritos outros testes são necessários para o estabelecimento de reagentes mais adequados.

Tabela 3.2 - Agente de lixiviação para a molibdenita.

<i>Meio de lixiviação</i>	<i>Características</i>
Permanganato de potássio e ácido sulfúrico ($KMnO_4 + H_2SO_4$)	A lixiviação é rápida, a precipitação de MnO_2 ocorre como produto final abaixo de 2N de ácido sulfúrico, uma quantidade grande de ácido é necessária para evitar a precipitação, e isto contribui para o custo do processo.
Persulfato de sódio e ácido sulfúrico ($Na_2S_2O_8 + H_2SO_4$)	Prata é necessária como um catalisador
Ácido Nítrico (HNO_3)	A reação não é rápida, o ácido molibdíco precipita como produto final, para a dissolução do precipitado é necessário adicionar ácidos inorgânicos fortes.
Solução de dióxido de cloro na água ($ClO_2 + H_2O$)	A reação é caracterizada por uma elevada taxa de reação, no entanto, é utilizado um gás explosivo a partir de uma solução diluída.
Clorato de sódio e ácido sulfúrico ($NaClO_3 + H_2SO_4$)	A taxa de lixiviação dependente da concentração de clorato e pH da solução
Dióxido de manganês e de ácido sulfúrico ($MnO_2 + H_2SO_4$)	A taxa de lixiviação é lenta e a aplicabilidade é limitada
Solução cáustica saturada com oxigênio ($NaOH + O_2$)	Muito lenta a pressões atmosféricas.

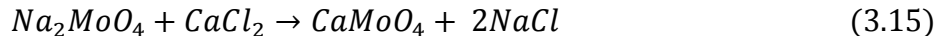
Fonte: (GUPTA, 1992)

3.4 Precipitação de produtos de molibdênio

A precipitação de produtos de molibdênio constitui o ponto de conclusão de qualquer fluxograma do processo hidrometalúrgico referente à extração de molibdênio. A natureza do precipitado e a técnica de precipitação dependem principalmente da história da solução.

3.4.1 Soluções alcalinas

Em soluções alcalinas o molibdênio está presente como molibdato de sódio. O metal pode ser precipitado a partir da solução, como molibdato de cálcio. A precipitação de molibdênio como molibdato de cálcio pode ser provocada pela adição de cloreto de cálcio na solução com pH 9 e uma temperatura de 90 °C, de acordo com a reação:



Molibdato de cálcio é um precipitado denso, branco. Ele encontra aplicação como um aditivo nos processos de fabricação de aço, e também como material de partida para a produção do molibdênio metálico e suas ferroligas.

Tendo em vista o fato de que o molibdênio ocorre como ferro-molibdênio, **MUKHERJEE et al., 1988**, deu uma importante contribuição ao estabelecer a viabilidade da recuperação do molibdênio empregando o íon férrico como um agente de complexação. Foram estabelecidos parâmetros sob a qual o molibdênio poderia ser precipitado como produtos com razões diferentes de óxido férrico e trióxido de molibdênio. Os produtos e as espécies predominantes em diferentes valores de pH, tal como sugerido, são apresentados na Tabela 3.3. A recuperação de molibdênio contida no produto precipitado depende do pH.



Tabela 3.3 - Condições para precipitação de vários compostos de ferro-molibdênio.

<i>pH</i>	<i>Espécies predominantes</i>	<i>Produtos propostos</i>	<i>Taxa de Fe₃O₃:MoO₃</i>
1,0	$Fe^{3+} + 3HMoO_4^-$	Fe (HMoO ₄) ₃	1:6
1,0- 2,4	$Fe(OH)^{2+} + 2HMoO_4^-$	Fe(OH)(HMoO ₄) ₂	1:4
2,4- 3,2	$Fe(OH)^{2+} + HMoO_4^-$	Fe(OH) ₂ (HMoO ₄)	1:2

Fonte: (GUPTA, 1992)

3.4.2 Soluções amoniacais

Esta solução é submetida à cristalização para a recuperação de paramolibdato de amônia, $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$, ou à neutralização para recuperar o metal como polimolibdato de amônia, $(NH_4)_2 Mo_4 O_{13} \cdot 2H_2O$. Soluções caracterizadas por uma elevada concentração de molibdênio são encaminhadas através do processo de cristalização.

3.4.3 Soluções ácidas

A recuperação do molibdênio em soluções ácidas foi estudada no processo descrito por PETERS, 1976, à lixiviação com ácido nítrico da molibdenita produziu uma solução contendo 100 g/l MoO_3 . Esta solução foi aquecida a cerca de 80 °C, resultando na precipitação rápida do óxido hidratado, como cristais. No caso da solução ácida gerada pela lixiviação de ácido nítrico-sulfúrico, a precipitação de molibdênio ocorreu com uma hora a uma temperatura de 95 °C. Óxidos molíbdicos hidratados são um pouco voláteis e requisitam uma calcinação a baixa temperatura antes da sua introdução, como um aditivo, para um forno siderúrgico. Nenhum problema é confrontado, no entanto, na produção de pó de molibdênio ou de ligas não ferrosas, quando este tipo de material é utilizado.

3.3 Redução com hidrogênio

WERNER e HUGO, 2002 estudaram o mecanismo de redução do óxido de molibdênio, com hidrogênio em duas fases. Inicialmente o óxido de molibdênio (MoO_3) é convertido em MoO_2 e posteriormente o MoO_2 é convertido em molibdênio metálico de acordo com as reações:



A Figura 3.15 apresenta a superfície do óxido obtido (MoO_3) submetido á redução, onde é possível observar placas na sua superfície.

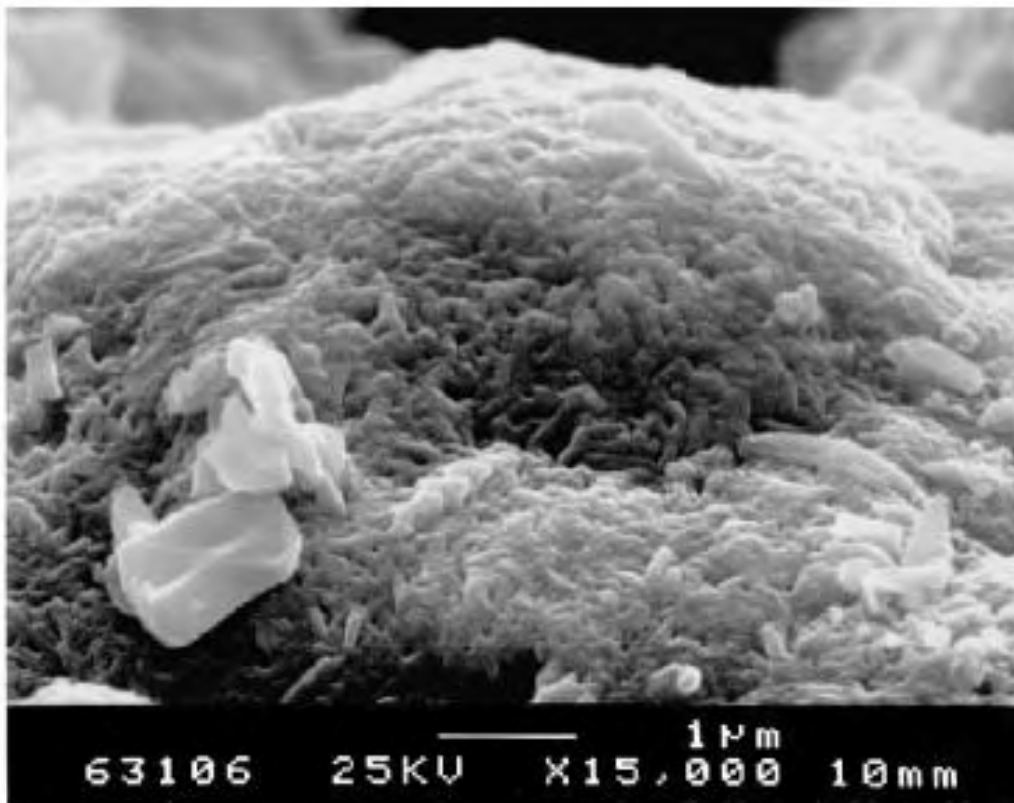
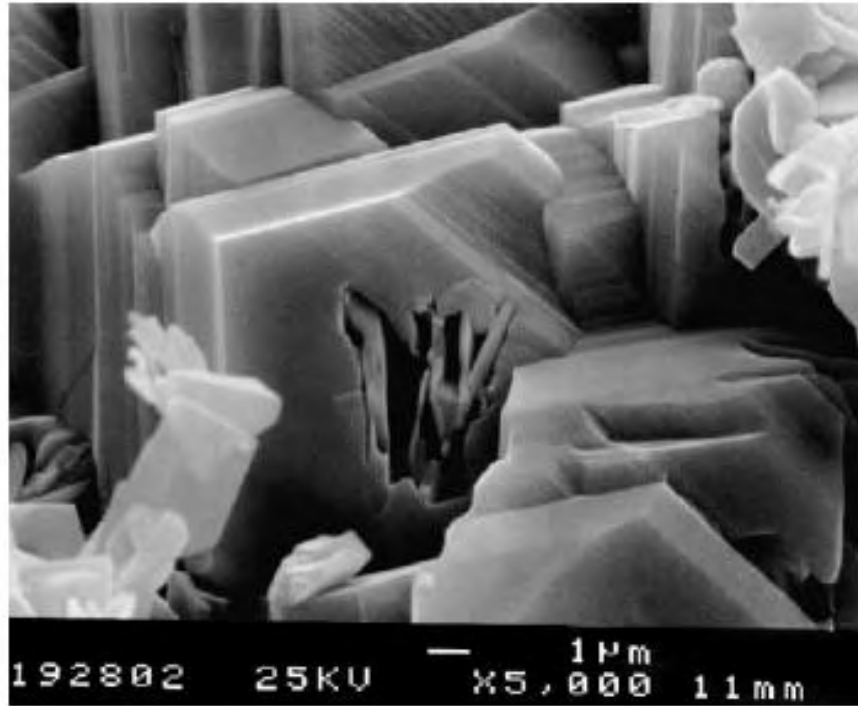
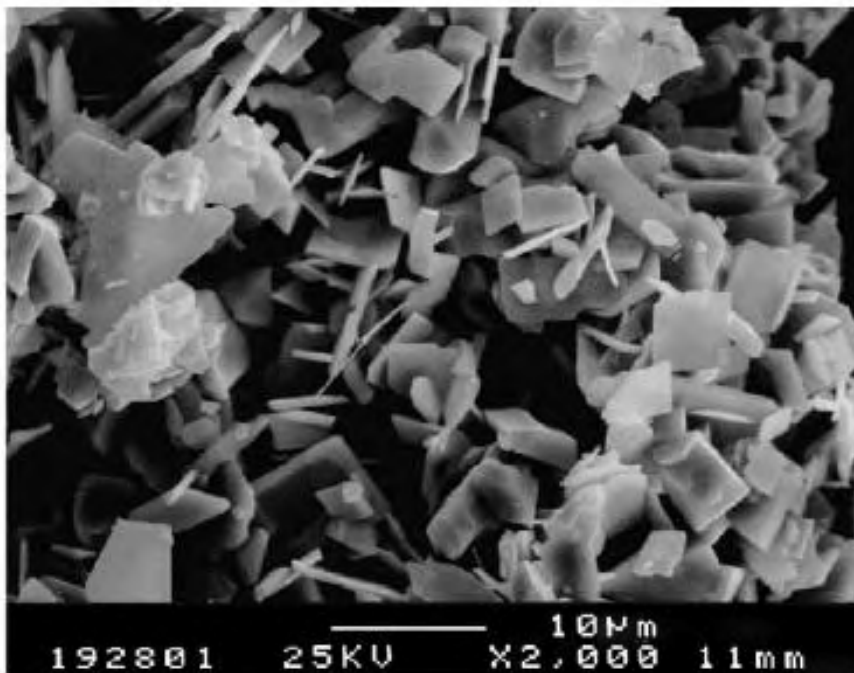


Figura 3.15 - Superfície do óxido de molibdênio. (WERNER e HUGO, 2002).

A Figura 3.16 mostra a formação dos cristais com prismas de MoO_2 . As pequenas placas presentes na superfície do MoO_3 desenvolvem-se e é possível observar a forma prismática com variados tamanhos.



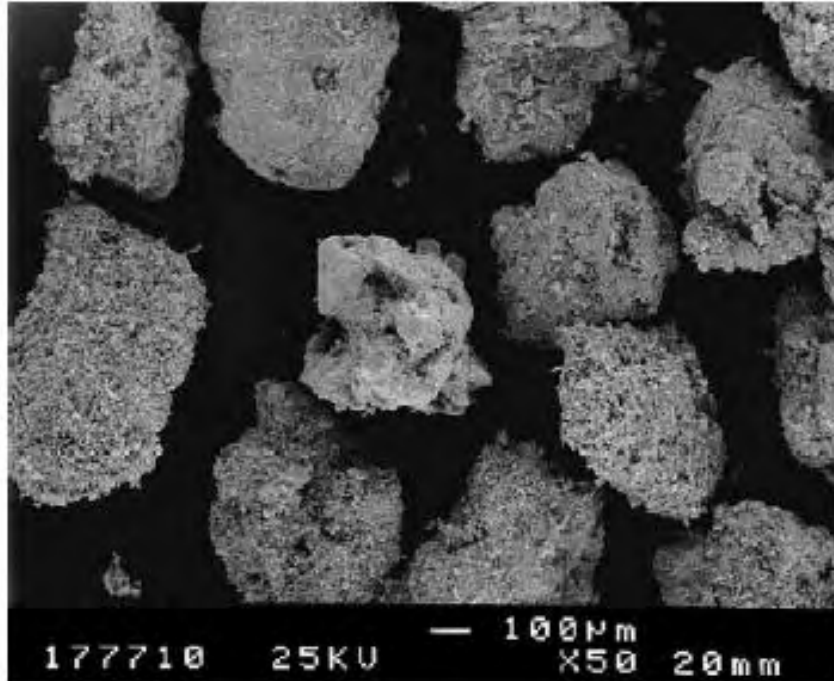
(a)



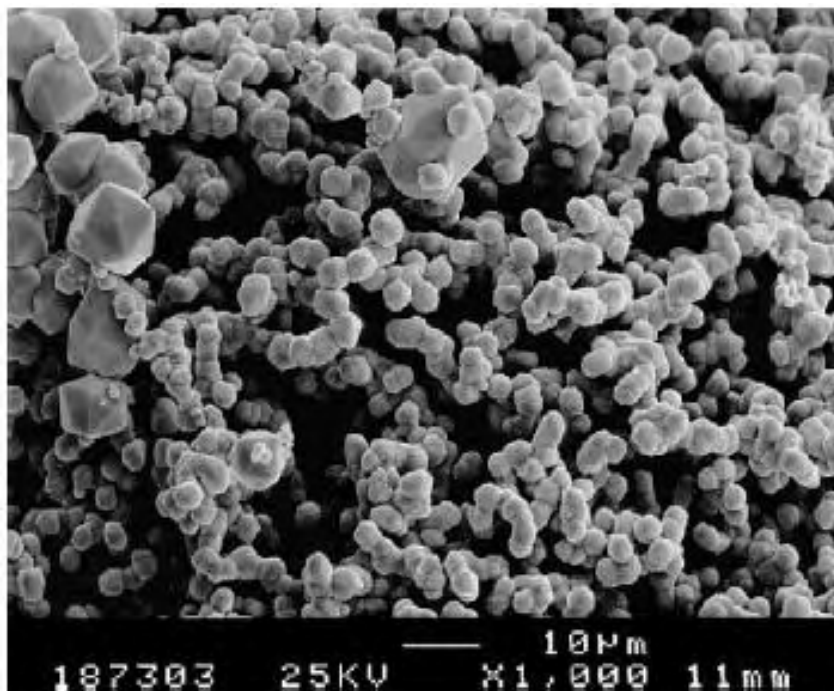
(b)

Figura 3.16 – Formação dos cristais em forma de prismas. (WERNER e HUGO 2002).

O passo final da etapa de redução do MoO_2 para molibdênio metálico é apresentado na Figura 3.17, consiste de aglomerados porosos, construídos sobre as plaquetas. Após a redução completa, o molibdênio metálico apresentou uma forma esférica e porosa.



(a)



(b)

Figura 3.17 – Molibdênio metálico obtido. (WERNER e HUGO 2002).

KENNEDY e BEVAN, 1974, desenvolveram um estudo cinético da redução do trióxido de molibdênio para dióxido de molibdênio por hidrogênio no intervalo de temperatura de 480-600 °C e em seguida a redução para o metal no intervalo de 650 – 800 °C.

A estrutura do trióxido de molibdênio é bastante incomum, sendo construída a partir de octaedros, empilhados um sobre o outro, onde as camadas são mantidas em conjunto pela força de van der Waals. (Figura 3.18 e 3.19)

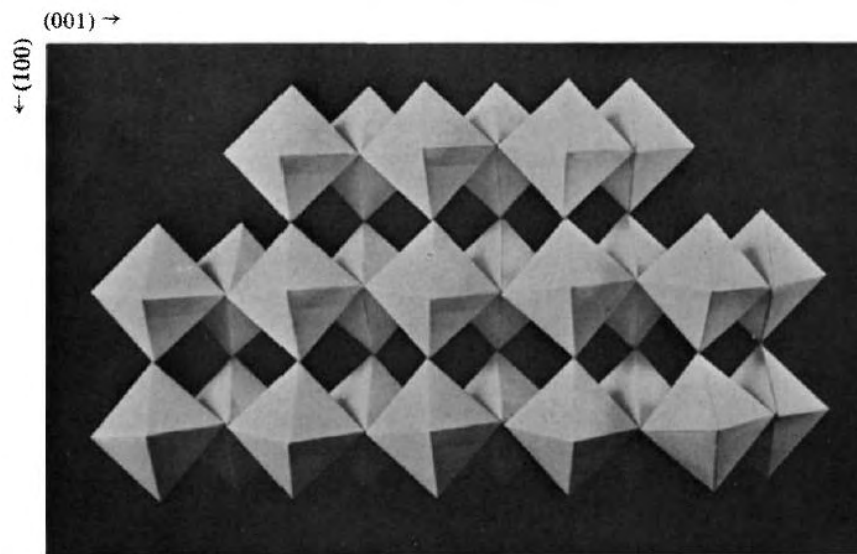


Figura 3.18 - Modelo do (010) face do trióxido de molibdênio (KENNEDY e BEVAN, 1974).

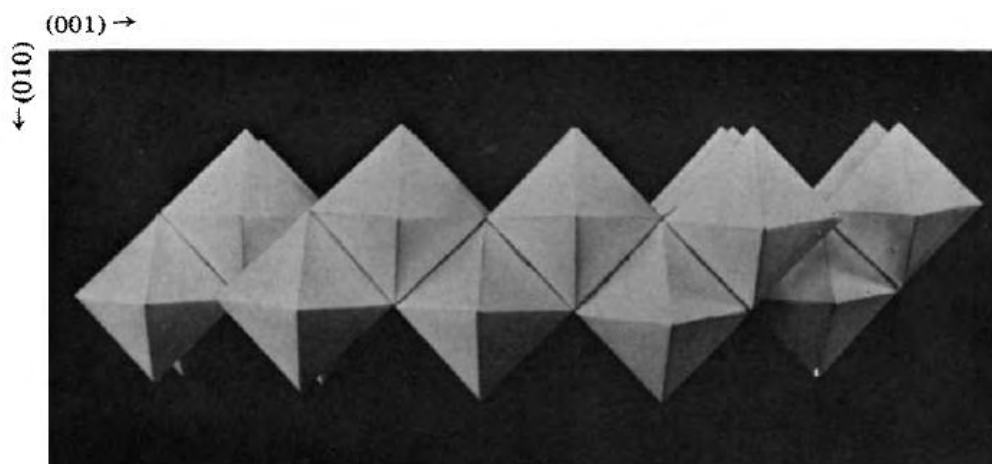


Figura 3.19 - Modelo do (100) face do trióxido de molibdênio (KENNEDY e BEVAN, 1974).

O trióxido de molibdênio utilizado no estudo apresentou 66,5% de molibdênio, 16 ppm de ferro, 14 ppm de enxofre, 120 ppm de silício, 20 ppm de estanho e 30 ppm de tungstênio. A micrografia de varrimento da amostra é apresentada na figura 3.20. É possível observar que o pó é composto de agregados com variados tamanhos com formato prismático.

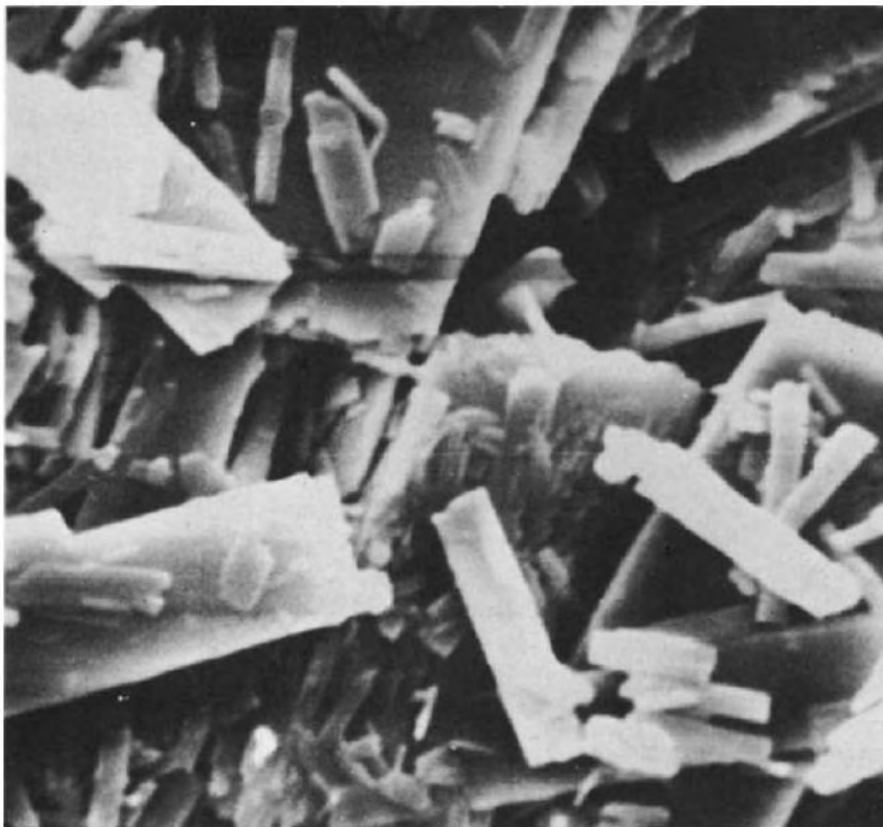


Figura 3.20 - Micrografia eletrônica de varredura do trióxido de molibdênio (KENNEDY e BEVAN, 1974).

A redução do MoO_3 , possibilitou uma análise térmica do material no intervalo de temperatura de 500 a 675 °C que corresponde à redução ao dióxido de molibdênio, o intervalo de 680 a 900 °C indica a formação do molibdênio **metálico**.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação da amostra

As amostras de molibdenita foram obtidas na região de Carnaíba, Bahia, onde existem três tipos de molibdenita: a disseminada, a associada com talco e os cristais. Neste trabalho, foram utilizados cristais de molibdenita de duas regiões distintas sem especificação do seu depósito de origem e um rejeito da flotação da molibdenita.

Os cristais foram homogeneizados e fragmentados em um Gral de porcelana da marca Chiarotti, de 225 mm, com capacidade de 1735 ml, para evitar possíveis contaminações em seguida foi realizada análise granulométrica em um peneirador vibratório equipado com um conjunto de peneiras segundo a série Tyler. A faixa de trabalho neste estudo foi classificada abaixo da peneira de 48 malhas em função do método utilizado na fragmentação. Posteriormente uma parcela da amostra foi separada num cadinho de porcelana da Chiarotti para ustulação por 15 horas a 540 °C numa mufla.

4.2 Ensaios de extração do molibdênio

Para avaliar a dissolução do molibdênio contido no minério foram realizados ensaios de lixiviação com carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de amônia (NH_4OH) e hipoclorito de sódio (NaClO), este último com lixiviação direta.

Os testes de lixiviação foram realizados em uma capela modelo PERMUTION, para evitar o escape de gases tóxicos, utilizando um agitador magnético modelo RH-KT/C, béquer de 500 ml e uma baqueta metálica.

4.2.1 Lixiviação com hipoclorito de sódio

Para este experimento foram utilizados 2 tipos de materiais:

- i) 100 g do cristal da molibdenita, com teor de 41,35%;
- ii) 100 g de um rejeito da flotação da molibdenita, com teor de 218 ppm.

O ensaio utilizou dois tipos de hipoclorito de sódio:

- i) Comercial: uma solução aquosa à base de hipoclorito e água com teor entre 2,0 e 2,5% de NaClO;
- ii) VETEC P.A da Química fina com teor entre 4 e 6% e peso molecular de 74,44.

Os testes de lixiviação foram realizados por 24 horas, utilizando 233 ml de uma solução aquosa de NaClO, em uma polpa de 30% de sólidos, durante este tempo foram coletadas amostras de polpa em intervalos regulares de tempo (0,5; 1; 2; 4 e 24 horas), com o objetivo de observar a cinética de extração sendo imediatamente filtradas a vácuo. A análise de molibdênio foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.

4.2.2 Lixiviação com carbonato de sódio

Para este experimento, foi utilizado 64,37 g de trióxido de molibdênio, com teor de 66,56% obtido após a ustulação da molibdenita (ver Figura 1.5). A massa de molibdênio era de 42,84 g.

O ensaio utilizou carbonato de sódio anidro P.A. (Na_2CO_3), da marca Vetec Química fina, com peso molecular igual a 105,99. A lixiviação ocorreu por 1 hora, com uma solução constituída de 80 g de Na_2CO_3 e 257,50 ml de água destilada em uma polpa de 20% de sólidos. O teste foi realizado com um excesso estequiométrico de carbonato na solução para garantir a realização da mesma.

4.2.3 Lixiviação com hidróxido de amônia

Neste experimento, foram utilizados 100,77 g de molibdenita com teor de 45,19% de molibdênio, o mesmo foi ustulado e passou a apresentar 94,21 g de trióxido de molibdênio, com teor de 66,56% de molibdênio (ver Figura 1.5). A massa de molibdênio era de 62,60 g.

Optou-se em dividir a massa do trióxido de molibdênio para repetição dos testes. Assim, para cada teste foram utilizados 31,35g de MoO_3 . Que representava 14,17g de massa de molibdênio.

O ensaio utilizou hidróxido de amônia (NH_4OH) P.A da ECIBRA com densidade de 0,910 e peso **molécula** igual a 35,05. A lixiviação ocorreu por 1 hora, com uma solução constituída de 65 g de NH_4OH em uma polpa com 32,4% de sólidos. O teste foi realizado com um excesso estequiométrico de hidróxido de amônia na solução para garantir a realização da mesma.


Os testes foram realizados em um recipiente parcialmente fechado para evitar evaporação. Foi utilizado um agitador magnético modelo, RH-KT/C com uma velocidade de rotação suficiente para garantir que todo o sólido estivesse em suspensão.

Ao final do processo, foi realizada a filtração da polpa, através de uma bomba a vácuo modelo 355. B-2 da Quimis com papel de filtro quantitativo azul de retenção nominal para 2 μm usado na filtração de precipitados finos, para filtração lenta (1500 segundos), produzindo um sólido reagido e um líquido enriquecido.

O rejeito foi seco a 60 °C em uma estufa enquanto uma parte da fase líquida foi separada num béquer de 300 ml e foi evaporada numa estufa a aproximadamente 100 °C por 5 horas, para a obtenção de um sal, a outra parte do líquido enriquecido seguiu para a etapa de precipitação.

4.3 Precipitação

4.3.1 Líquido enriquecido da lixiviação com carbonato de sódio

O líquido enriquecido da lixiviação com Na_2CO_3 , sofreu um ajuste até o mesmo atingir o pH 9 com o auxílio de 2 reagentes: 

- i) Hidróxido de sódio (NaOH) P.A. da LABSYNTH, com peso molecular igual a 40,0.
- ii) Cal hidratada.

Em seguida, no agitador magnético modelo RH-KT/C, que também possuía placa de aquecimento, o líquido foi aquecido até atingir a temperatura de 90 °C para em seguida ser adicionado cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), da Quimis com peso molecular de 110,99, visando a precipitação de molibdatos de cálcio. Os molibdatos foram filtrados com papel de filtro quantitativo azul de retenção nominal para 2 μm , usado na filtração de precipitados finos, para filtração lenta (1500 segundos) e um funil comum.

4.3.2 Líquido enriquecido da lixiviação com hidróxido de amônia

O líquido enriquecido da lixiviação com NH_4OH , foi acidificado com cerca de 30 ml de HCl (37%) P.A. da Química Moderna com peso molecular igual a 36,46; livre de material em suspensão ou sedimentado, visando a precipitação dos molibdatos de amônia. Os molibdatos foram filtrados com papel de filtro quantitativo azul de retenção nominal para 2 μm usado na filtração de precipitados finos, para filtração lenta (1500 segundos) e um funil comum.

4.4 Redução

Os molibdatos gerados foram secos e aquecidos por 3 horas a 340 °C numa mufla, visando a degradação dos molibdatos e formação de óxido de molibdênio (ver Figura 1.5). O óxido obtido em seguida foi aquecido em uma atmosfera de hidrogênio em um forno tubular CARBOLINE modelo, STF 16/180 na faixa de temperatura de 200 a 955 °C, visando à redução do óxido de molibdênio e formação do molibdênio metálico. A taxa de aquecimento adotada foi de 50 °C/min (KUNDA, 1965).

A Figura 4.1 apresenta o esquema utilizado na redução onde:

- 1 – Indica os medidores de pressão;
- 2 – Refere-se ao cilindro de hidrogênio;
- 3 – Forno utilizado na redução;
- 4 – Armadilha onde a água é armazenada.

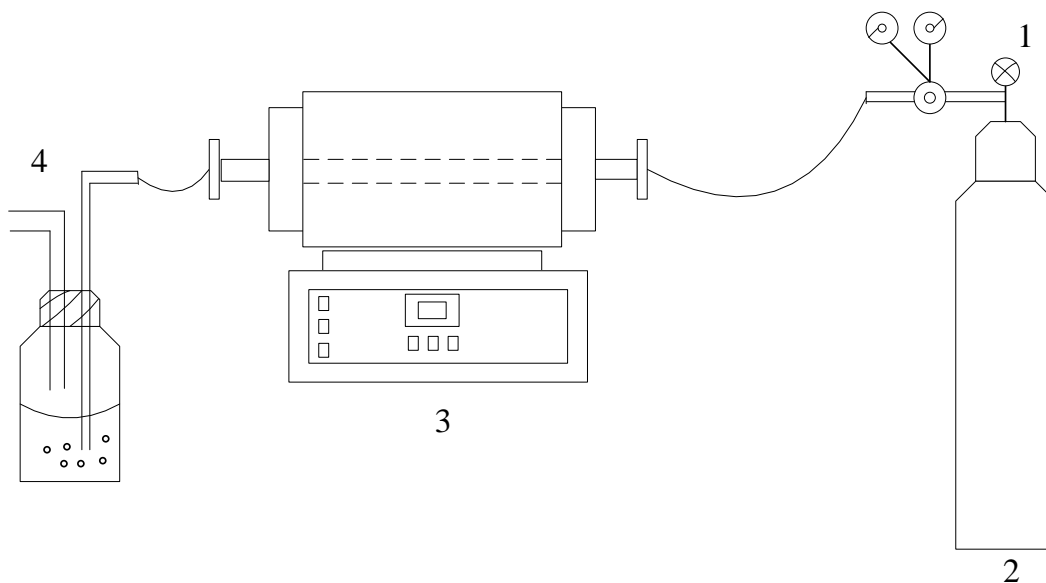


Figura 4.1 – Esquema utilizado na redução do molibdênio metálico.

A Figura 4.2 apresenta o sistema real utilizado para a redução com o cilindro e o forno.



Figura 4.2 - Forno utilizado para a redução.

4.5 Caracterização das amostras

Foram realizadas caracterizações químicas, morfológicas, mineralógicas e térmicas dos cristais de molibdenita e dos materiais gerados nas etapas subsequentes do tratamento, através das diversas técnicas descrita abaixo.

4.5.1 Difração de raios X

A análise por difração de raios X das amostras foi realizada no difratômetro modelo XRD-6000, fabricado pela Shimadzu Corporation. O difratômetro realiza medidas de difração de raios X em amostras cristalinas em condições normais de temperatura e pressão atmosférica, com *default* em ângulos entre 10 e 80°. O equipamento trabalha com fonte de cobre com λ igual a 1,54 Å.

4.5.2 Espectrometria de fluorescência de raios X

A análise química foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Este método de análise é utilizado para determinar a existência de elementos químicos na amostra e identificá-los, tanto qualitativamente como quantitativamente. Este ensaio foi realizado utilizando o equipamento portátil Thermal Scientific Analyser Niton XL3T.

4.5.2 Ativação neutronica

A análise por ativação neutronica foi realizada no reator do Departamento de Engenharia Física, Escola Politécnica da Universidade de Montreal, Canadá. No Anexo - C encontra-se a análise obtida.

O reator nuclear SLOWPOKE é a principal equipamento do laboratório. Há um pequeno reator do tipo piscina que operou de 1976 a 1997 com o combustível original, 1 kg de urânio enriquecido a 93% de U-235. Em 1997, graças a uma doação da NSERC o combustível foi substituído por 5kg de urânio enriquecido a 20% de U-235. Na potência máxima de 20 kW, o fluxo de nêutrons nos cinco locais de irradiação do reator é $10^{12}/\text{cm}^2/\text{s}$.



Figura 4.3 – Reator nuclear SLOWPOKE (GRANT, 2011).

4.5.3 Análise termogravimétrica

A análise térmica foi realizada em uma termobalança, modelo TG-50 da Shimadzu. Utilizou-se cadinho de alumina, com porta- amostra, a análise foi realizada sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, à razão de aquecimento 10 °C/mim, da temperatura ambiente até 1000 °C.

4.5.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LAMUME, no Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia. As amostras foram analisadas por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), sistema de Oxford Instruments, da Shimadzu equipado com um sistema de energia dispersiva por raios-X (EDS), para a obtenção da composição físico-química e da morfologia. As amostras foram recobertas com deposição de íons metálicos de liga de ouro-paládio (Au-Pd) em um metalizador de plasma de argônio. Neste processo, as amostras foram colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o Au-Pd foi bombardeado com átomos de gás inerte (argônio). Os átomos de Au-Pd foram depositados sobre a amostra.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da molibdenita

Inicialmente, foi realizada a caracterização química através da técnica de análise de ativação neutrônica. O resultado das análises realizadas no Departamento de Engenharia Física, da Universidade de Montreal, é apresentado na Tabela 5.1 e 5.2. As tabelas resumem os resultados da análise química dos cristais de molibdenita, onde é possível observar todos os elementos contidos na amostra, desde os maiores elementos até os traços. Nota-se que os elementos que se apresentam em maior proporção são: molibdenita, magnésio, alumínio, potássio, ferro e sílica. De posse destes resultados é possível calcular a quantidade dos óxidos presentes na amostra, percebe-se que a molibdenita está presente com 70% de MoS_2 .

Tabela 5.1 - Análise dos maiores elementos da molibdenita

<i>Elementos</i>	<i>%</i>	<i>Compostos</i>	<i>%</i>
Mo	38	MoS_2	70
Mg	1,80	MgO	2,98
Al	1,20	AlO_3	2,27
K	1,10	KO	1,32
Fe	0,71	FeO_3	1,02
Si	<5	SiO_2	13,54

Uma análise da superfície do cristal juntamente com os resultados obtidos na análise química nos leva a supor que o cristal da molibdenita é composto por molibdenita em maior proporção e em seguida por elementos que compõem as micas tais como:

- i) Muscovita: $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$;
- ii) Flogopita: $(KMg_3(Si_3Al)O_{10}(F,OH)_2)$;
- iii) Biotita: $(K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$;
- iv) Clinocloro: $(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$.

A Tabela 5.2 apresenta a análise dos elementos traço nos cristais de molibdenita. A análise traz um importante dado ao observarmos que o rênio se apresenta como um elemento traço nos cristais da Carnaíba, já que este normalmente é obtido como um subproduto do processamento da molibdenita e possui valor industrial. O cobre não apresenta teores relevantes. Informação interessante, já que 50% da produção de molibdênio vêm de depósitos de cobre – molibdênio e os processos de concentração são voltados para este tipo de situação. Nióbio e rubídio fazem parte dos elementos metalogênicos na evolução química do granito de Carnaíba, o rubídio pode estar presente, também por substituir o potássio, pois possui raio iônico similar. O cromo é o responsável pela cor verde das esmeraldas de Carnaíba, decorrente do seu elevado teor nas rochas ultramáficas, concentrando-se no berilo (SANTANA, *et al.*, 1995). A presença de manganês e tungstênio é explicada pela ocorrência de depósitos na região. (Figura A.1 – Em Anexo- A). A Serra de Jacobina possui um conglomerado aurífero e atualmente o ouro é o único sendo trabalhado em escala industrial, sendo extraído a partir de veios de quartzo. MILESI *et al.*, 2002, realizou uma análise da composição geoquímica dos depósitos hidrotermais na região detectando a presença de níquel, cobalto, vanádio, tório, zircônio, nióbio e tântalo.

Tabela 5.2 - Análise dos elementos traços da molibdenita.

<i>Elementos</i>	<i>Teor (mg/kg)</i>
Mn	391
Rb	331
Na	231
Ni	142
W	98
Cr	86
Cs	78
Se	63
Zn	60
Zr	60
Nd	16
Co	11,4
V	10,2
Ga	9
Ce	7,6
Ta	6,8
Ag	6,3
Th	0,94
Sc	0,9
Eu	0,8
Tb	0,34
Au	0,17
Lu	0,12
Cu	<100
Re	<2

Os resultados obtidos por meio da difração de raios-X (Figura 5.1) identificam os elementos cristalinos presentes nos cristais de molibdenita e corroboram os resultados descritos na tabela 5.1, confirmando a presença de molibdenita e micas como os elementos mais abundantes. Os picos com maior intensidade e frequência estão relacionados com a molibdenita e muscovita. A biotita se apresenta com menor frequência, apesar de ser identificada em picos de grande intensidade. Os picos maiores da molibdenita encontram-se a $2\theta = 14,2^\circ$; $26,64^\circ$ e $44,16^\circ$, enquanto os maiores picos da muscovita se encontram em $2\theta = 60,16^\circ$ e $8,82^\circ$ a biotita apresenta os maiores picos a $2\theta = 45,14^\circ$ e $8,82^\circ$.

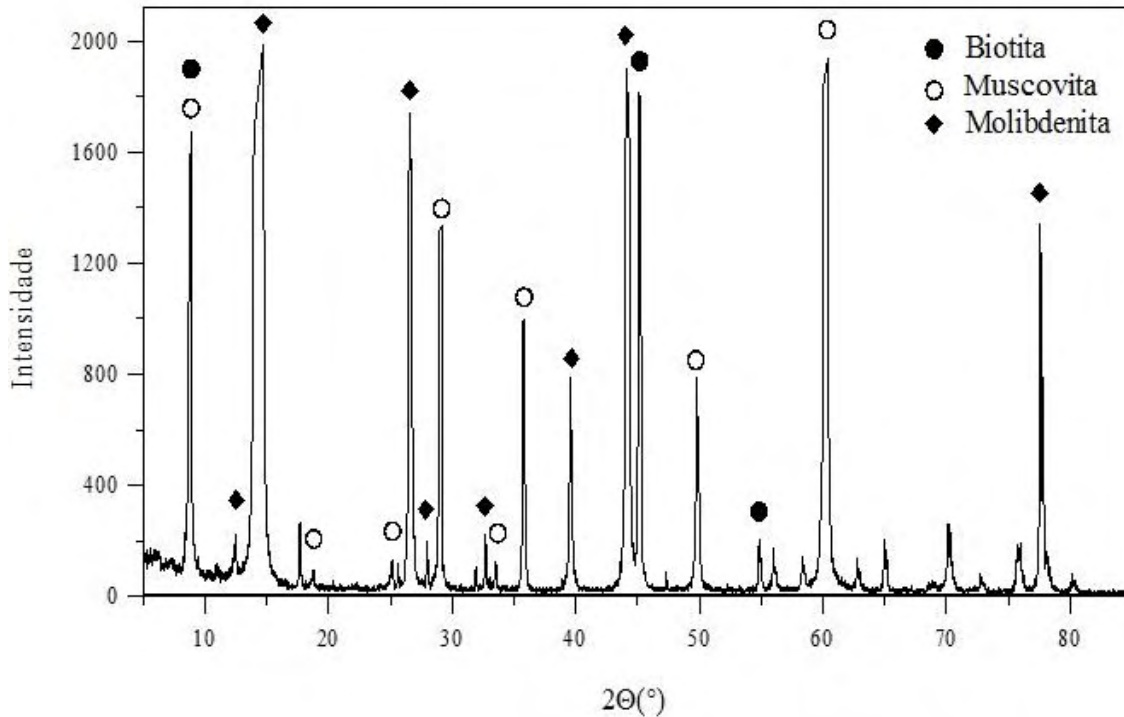


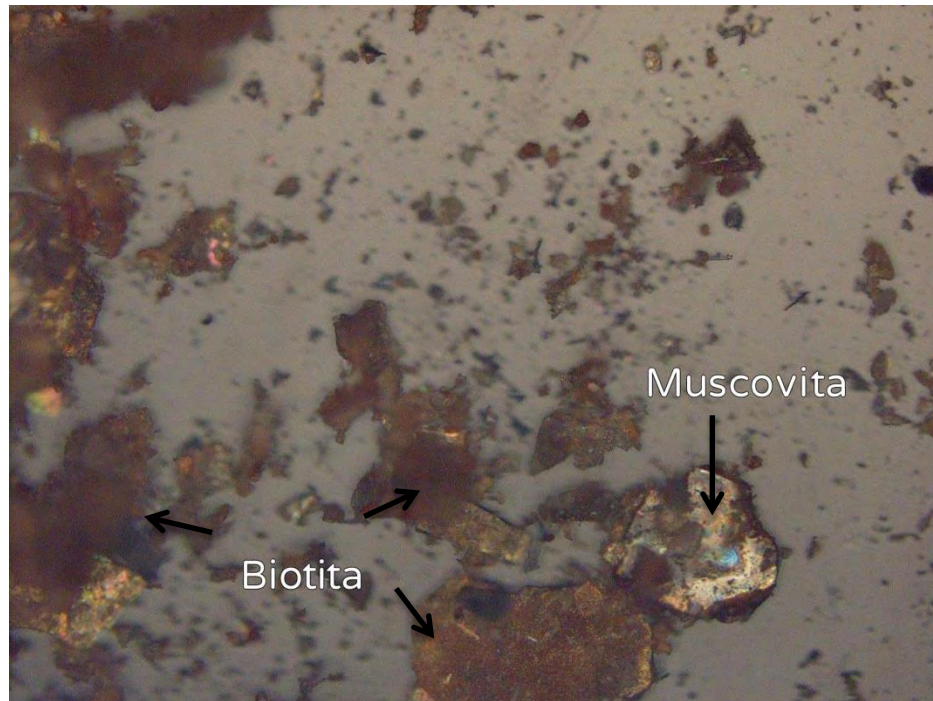
Figura 5.1 - Difratoograma do minério.

Ao identificarmos os picos presentes no difratograma do minério, houve certa dificuldade na determinação das micas presentes na amostra, tais como:

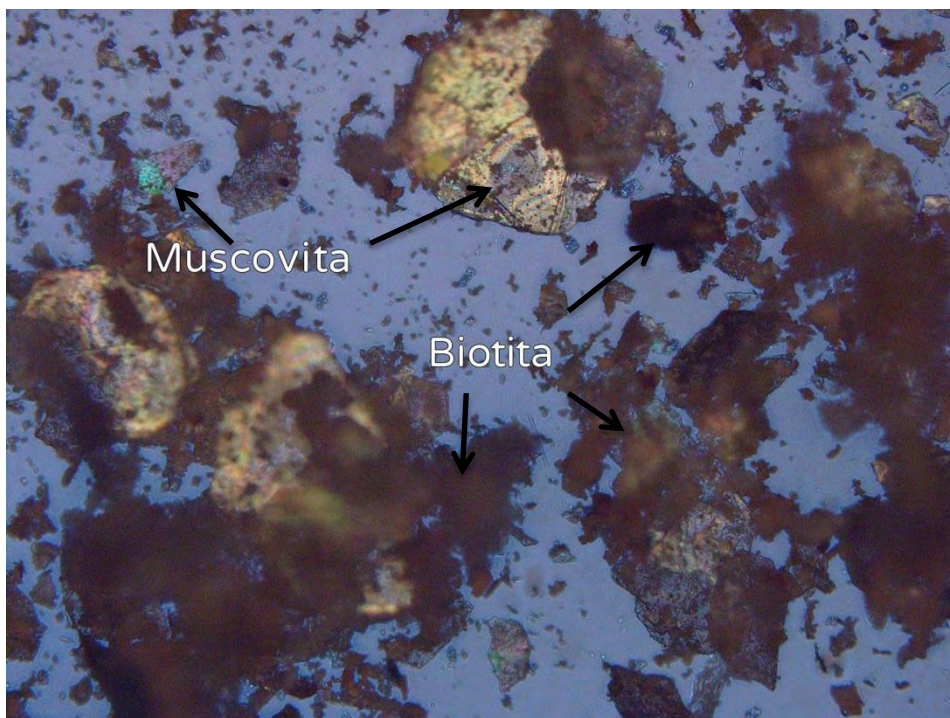
- i) Muscovita: $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$;
- ii) Flogopita: $(KMg_3(Si_3Al)O_{10}(F,OH)_2)$;
- iii) Biotita: $(K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$;
- iv) Clinocloro: $(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$.

As micas possuem certa similaridade composicional e estrutural que torna difícil sua identificação pelas técnicas de difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura. No entanto, elas são distinguíveis através do microscópio ótico. Observa-se que as micas presentes na amostra são biotita e muscovita, uma vez que a muscovita é incolor e a figura de interferência é nitidamente biaxial, enquanto a biotita é marrom ou esverdeada, pleocróica. Pleocroísmo é o fenômeno que certos minerais anisotrópicos, transparentes e coloridos apresentam, de absorverem a luz de maneira seletiva segundo suas diferentes direções de vibração. Desta forma, quando um mineral é pleocróico, girando-se a platina do microscópio ele muda de cor. A Figura 5.2 apresenta a imagem

das micas na superfície do cristal da molibdenita polido através de microscópio petrógrafo de luz polarizada.



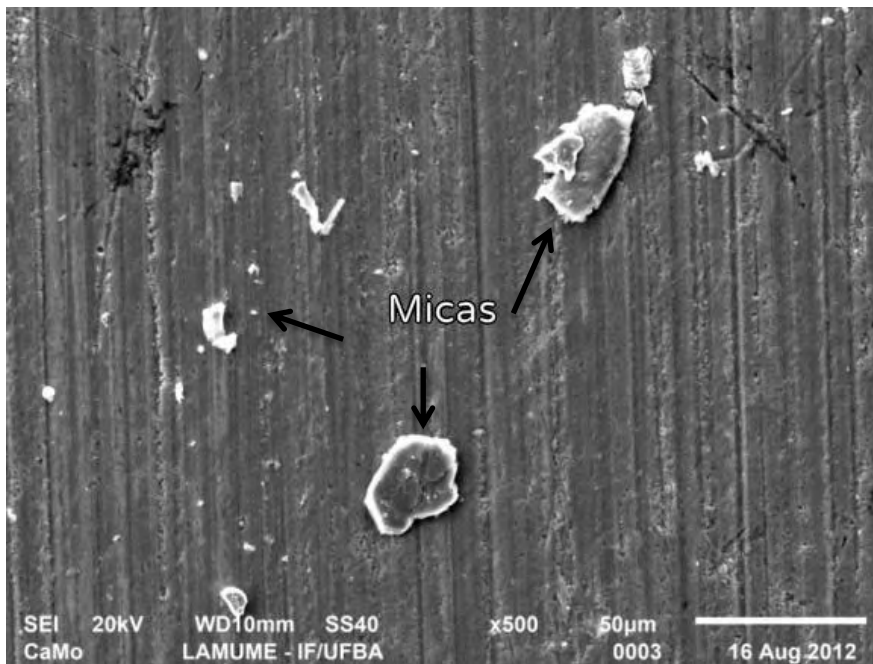
(a)



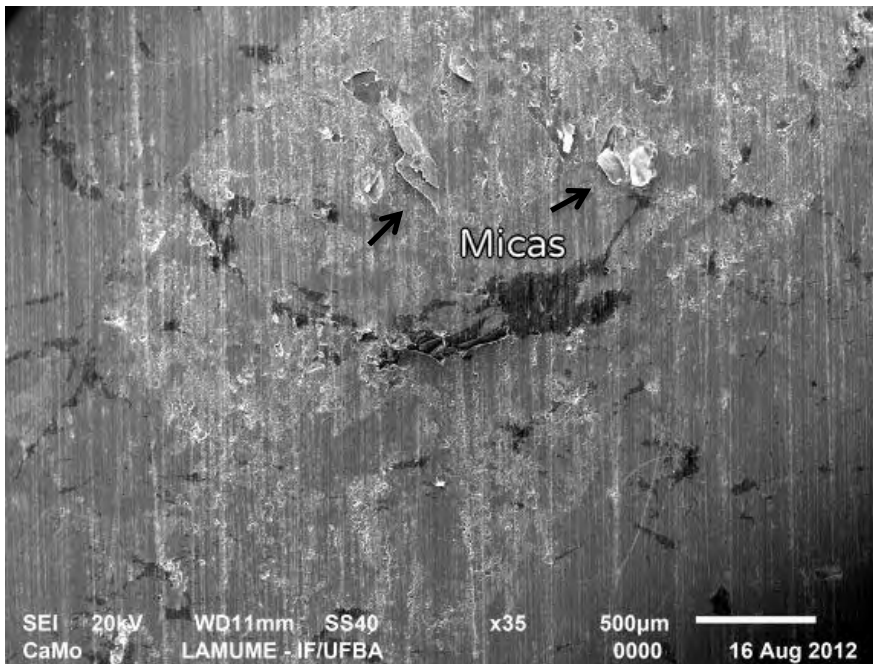
(b)

Figura 5.2 - Imagem da superfície polida do cristal de molibdenita.

A Figura 5.3 apresenta imagem em elétrons secundários de um cristal de molibdenita. Neste tipo de técnica, a imagem é formada pelo contraste do relevo da amostra, fornecendo informações de sua topografia. É possível perceber no cristal da molibdenita a presença de placas na superfície com distintas orientações, formatos alongados e tamanhos variados das micas, possivelmente biotita e muscovita.



(a)



(b)

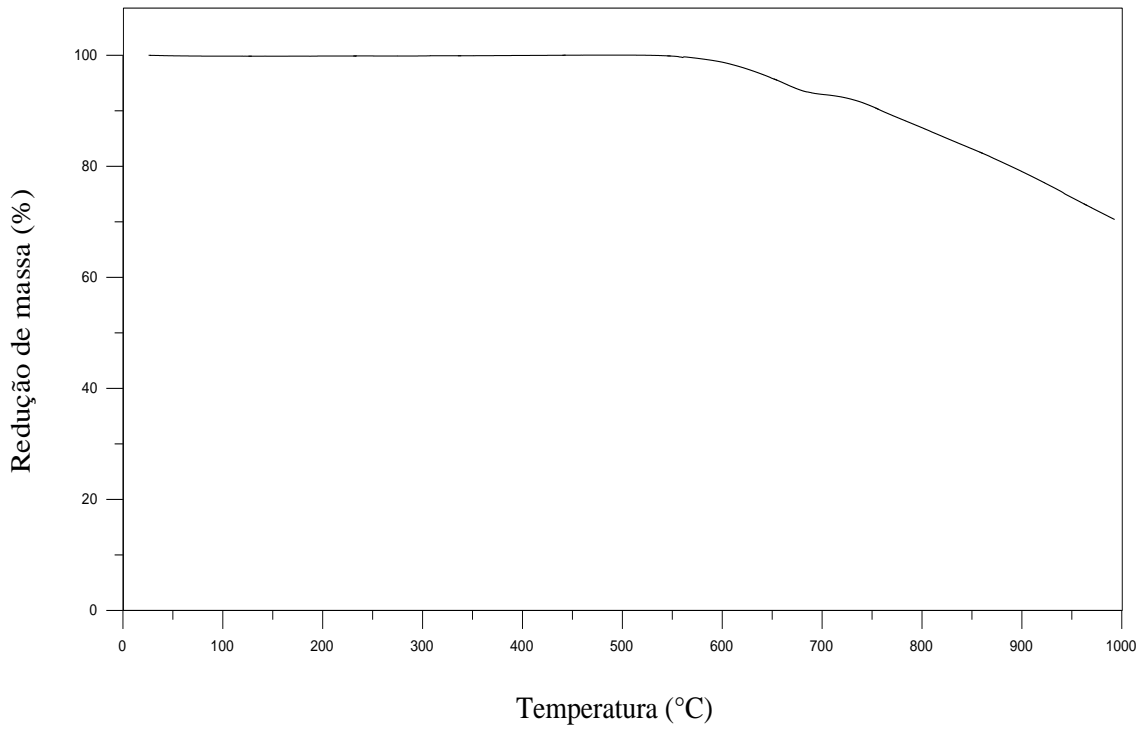
Figura 5.3 - Imagem em elétron secundários do cristal da molibdenita.

Para avaliar a dissolução do molibdênio contido no cristal nos ensaios de lixiviação com hidróxido de amônia e carbonato de sódio, é necessário ustular a molibdenita em uma mufla em atmosfera oxidante, para a formação do trióxido de molibdênio. Assim foi realizada uma caracterização térmica, para determinar a temperatura na qual ocorre a conversão da molibdenita em trióxido de molibdênio.

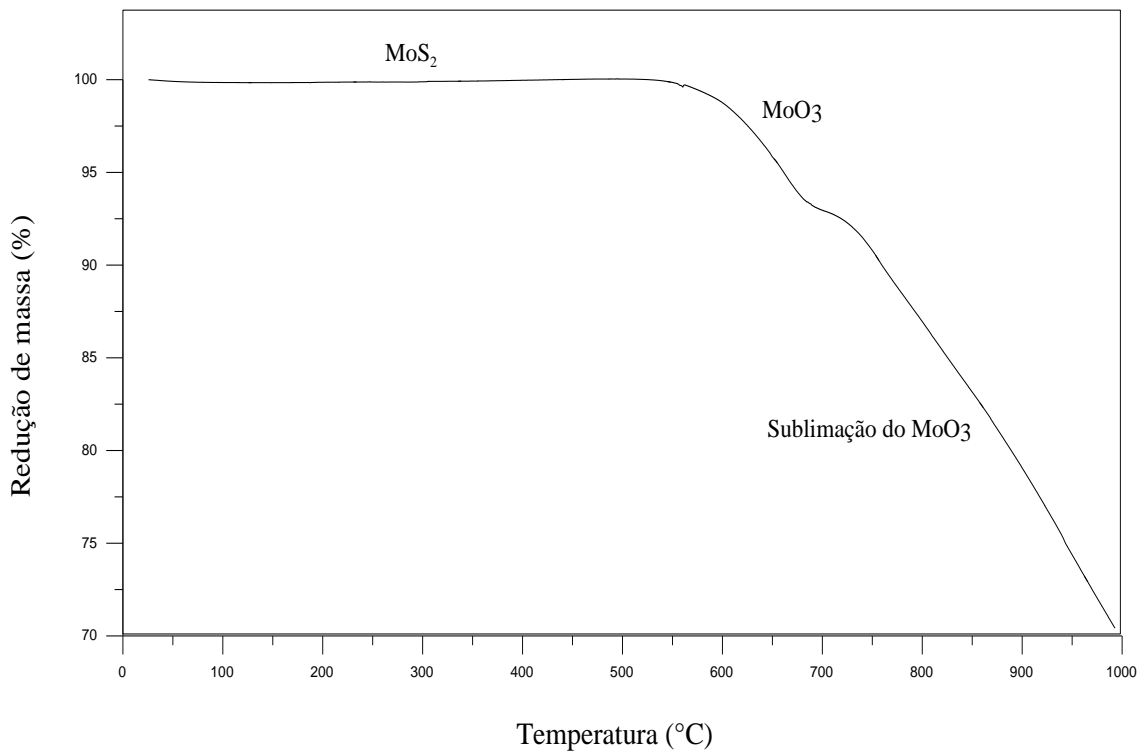
O comportamento térmico da amostra do cristal de molibdenita foi avaliado por análise termogravimétrica (TG). A curva obtida está ilustrada na Figura 5.4. A amostra apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 500 °C e revela a presença de duas regiões de perda de massa. A primeira região ocorre na temperatura de aproximadamente 550 °C. A partir desta temperatura, observa-se o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até 600 °C com uma redução da massa de cerca de 4% devido à conversão da molibdenita em trióxido de molibdênio. Esperava-se uma perda de massa em torno de 10% mas a repetição dos testes demonstrou que para o minério de Carnaíba, a perda de massa obtida é de 4%. Este valor é atribuído às características do minério, que possui micas em sua composição, que apesar das altas temperaturas, não são degradadas.

A segunda região de perda de massa ocorre acima de 600 °C, com perda de massa de 25%, referente à sublimação do trióxido de molibdênio. Um dos principais problemas do molibdênio é a sua incapacidade para resistir à oxidação em elevadas temperaturas. Em temperaturas acima de 600 °C em atmosferas oxidantes, ocorre formação de trióxido de molibdênio volátil. Foi observado no gráfico da Figura 5.4(b) que a redução da massa possível na amostra do cristal de molibdenita é de 70%. Os outros 30% são atribuídos às micas, que apesar do aumento da temperatura não são degradadas.

Após a ustulação, a amostra apresentou 48% de molibdênio devido à redução da massa pela eliminação do SO₂.



(a)



(b)

Figura 5.4 - Análise termogravimétrica do minério.

5.2 Análise das lixiviações

5.2.1 Lixiviação com hipoclorito de sódio

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos na lixiviação com hipoclorito de sódio comercial com teor de 2,5% no cristal da molibdenita e no rejeito da flotação. Foi observado na lixiviação dos cristais da molibdenita que o hipoclorito foi consumido nos primeiros 30 minutos, não obtendo dissolução de molibdênio.

Na lixiviação com o rejeito, a concentração de hipoclorito vai decaindo ao longo do experimento. No entanto, a quantidade é satisfatória para a realização de todo o ensaio. O hipoclorito comercial é capaz de alcançar recuperações maiores que 90% de molibdênio, se tornando um reagente eficiente na extração de rejeitos ou minérios de baixo teor.

Tabela 5.3 - Resultados da lixiviação com Hipoclorito de Sódio comercial.

<i>Tempo</i>	<i>Rejeito da flotação da molibdenita</i>	<i>Cristais de molibdenita</i>
(h)	Teor (ppm)	Teor (%)
0,5	198	41
1	135	41
2	108	41
4	53	41
24	29	41

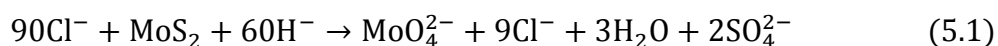
A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos na lixiviação com hipoclorito de sódio P.A da Vetec Química fina com teor entre 4 e 6% e peso molecular de 74,44. Como o hipoclorito Comercial se mostrou eficiente na extração do rejeito, os testes com o hipoclorito da Vetec se limitaram apenas aos cristais da molibdenita. Nota-se na lixiviação dos cristais da molibdenita que o hipoclorito foi consumido em 1 hora, obtendo pouca dissolução de molibdênio. O hipoclorito da VETEC apesar de possuir uma

concentração maior (4 – 6%), também não foi capaz de obter recuperações satisfatórias de molibdênio.

Tabela 5.4 – Resultados da lixiviação com Hipoclorito de Sódio da VETEC.

<i>Tempo</i>	<i>Cristais de molibdenita</i>
(h)	Teor (ppm)
0,5	40
1	39
2	39
4	39
24	39

BHAPPU *et al.*, 1963, estudou a lixiviação da molibdenita com hipoclorito de sódio e concluiu que o concentrado reagia em solução de acordo com a equação estequiométrica, em que 9 moles de hipoclorito são necessários para a lixiviação de um mol de molibdenita:



Assim, conclui-se que a concentração de 2,5% do hipoclorito comercial é satisfatória para o caso de rejeitos ou minérios de baixo teor, em que o decaimento de hipoclorito ao longo do processo satisfaz a equação 5.1.

Possivelmente não ocorreu a dissolução do molibdênio na lixiviação com o hipoclorito da VETEC e no comercial nos cristais por falta de hipoclorito na reação, para minimizar esse efeito é necessário adicionar hipoclorito na solução até a dissolução desejada ou a relação 9:1 não se aplicará em relação aos cristais. Foi observado na literatura que o uso do hipoclorito de sódio é fortemente utilizado em concentrados de minério de cobre com baixo teor de molibdênio.


YOUNCAI *et al.*, 2010 descreveu a remoção de molibdênio a partir de um concentrado de cobre utilizando hipoclorito. Os resultados mostraram que o tempo de lixiviação, temperatura, velocidade de agitação e a concentração de hipoclorito de sódio afetam significativamente a remoção do molibdênio. Os parâmetros considerados ótimos foram:

- i) Tempo de lixiviação: 4 horas;
- ii) Concentração de hipoclorito: 8%;
- iii) Temperatura: 50°C.

Comparativamente, os parâmetros utilizados no estudo com o rejeito e os cristais da molibdenita:

- i) Tempo de Lixiviação: 24 horas
- ii) Concentração de hipoclorito: 2,5% (Comercial) e 6% (VETEC);
- iii) Temperatura: 24 °C.

YOUNCAI *et al.*, 2010 afirma que a dissolução do molibdênio aumenta à medida que o tempo de extração aumenta. No entanto, o tempo máximo seria de apenas 4 horas. A dissolução no rejeito da flotação ocorre por 24 horas. Possivelmente a extração demorou tanto porque ocorreu em temperatura ambiente. No entanto, foi utilizada uma concentração inferior ao proposto por YOUNCAI *et al.*, 2010, e mesmo assim a recuperação foi elevada.

WERREN *et al.*, (1977), também desenvolveu um trabalho com hipoclorito a partir de minério de cobre molibdênio alcançando recuperações de 98% a partir de parâmetros ótimos como: 

- i) pH: 9
- ii) Velocidade de agitação: 780 RPM
- iii) Temperatura: 34°C
- iv) Concentração de hipoclorito: 8%

O trabalho de WERREN *et al.*, (1977) indica que a extração ocorreria em minutos, tornando-se mais eficiente que YOUNCAI *et al.*, 2010. A principal diferença nos trabalhos desenvolvidos está na faixa de pH do hipoclorito e na temperatura.

O hipoclorito de sódio é fabricado por absorção de cloro em soda cáustica de acordo com a reação:



Quando o pH é superior a 9,5, a ionização do hipoclorito é praticamente completa:



Quando o pH está entre 9,5 e 5,5, o hipoclorito existe em equilíbrio com o ácido hipocloroso, dependendo do valor de pH:

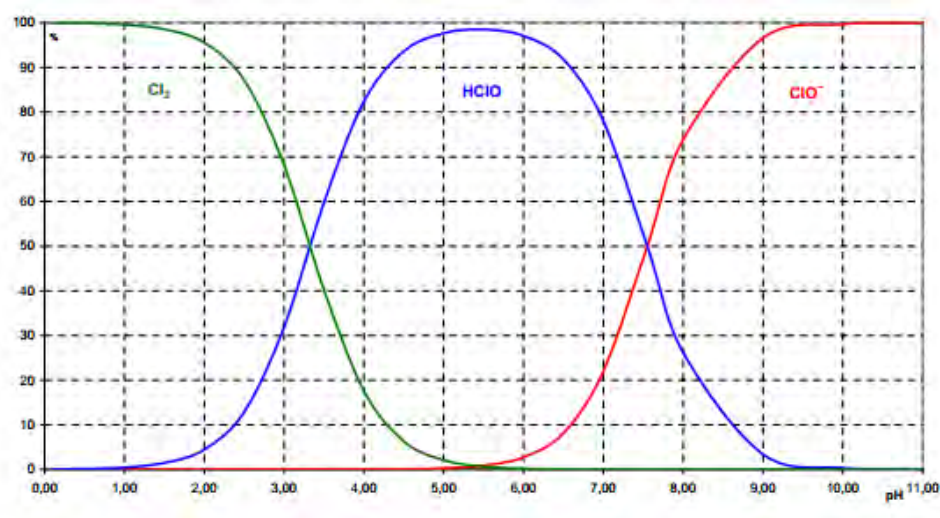


Figura 5.5 – Influência do pH na concentração do hipoclorito (NASCIMENTO *et al.*, 2009).

Apesar de WERREN *et al.*, (1977) e YOUNCAI *et al.*, 2010 trabalharem em faixas de pH distintas ainda assim estão dentro da zona de influência do ácido hipocloroso.

Como o objetivo deste trabalho é a produção do molibdênio metálico, a rota hidrometalúrgica utilizando hipoclorito de sódio para os cristais da molibdenita de Carnaíba não se apresentou eficiente já na etapa da lixiviação por não ser possível a dissolução do molibdênio nos cristais.

5.2.2 Lixiviação com carbonato de sódio

Foram realizadas lixiviações com minérios de dois depósitos distintos (sem especificações de sua origem) com o carbonato de sódio (Na_2CO_3). O rejeito da lixiviação revelou a presença de 1,3% de molibdênio a partir da amostra 1 e 2,78% de molibdênio a partir da amostra 2, o que indica uma dissolução de 99 e 97% de molibdênio respectivamente.

Os cristais de molibdenita dos dois depósitos apresentavam teores semelhantes, confirmando que as recuperações são satisfatórias para os minérios independentemente dos depósitos pertencentes.

Em seguida parte do líquido enriquecido foi separado para evaporação para determinação de molibdênio no líquido numa estufa a aproximadamente 100 °C por 5 horas, obtendo um sal, com as seguintes composições químicas (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 - Teor dos elementos obtidos a partir da evaporação do licor da lixiviação.

<i>Amostra 1</i>		<i>Amostra 2</i>	
Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
Mo	23,01	Mo	34,08
Fe	0,012	Fe	0,09
Cr	0,07	Cr	0,02

A Figura 5.6 mostra o difratograma do sal obtido após a evaporação do líquido enriquecido, a partir da amostra 1. Nota-se que o sal é composto predominantemente por molibdato de sódio (Na_2MoO_4) e sua forma hidratada ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Outras espécies presentes são: carbonato sódio e o óxido de sódio molibdênio hidratado.

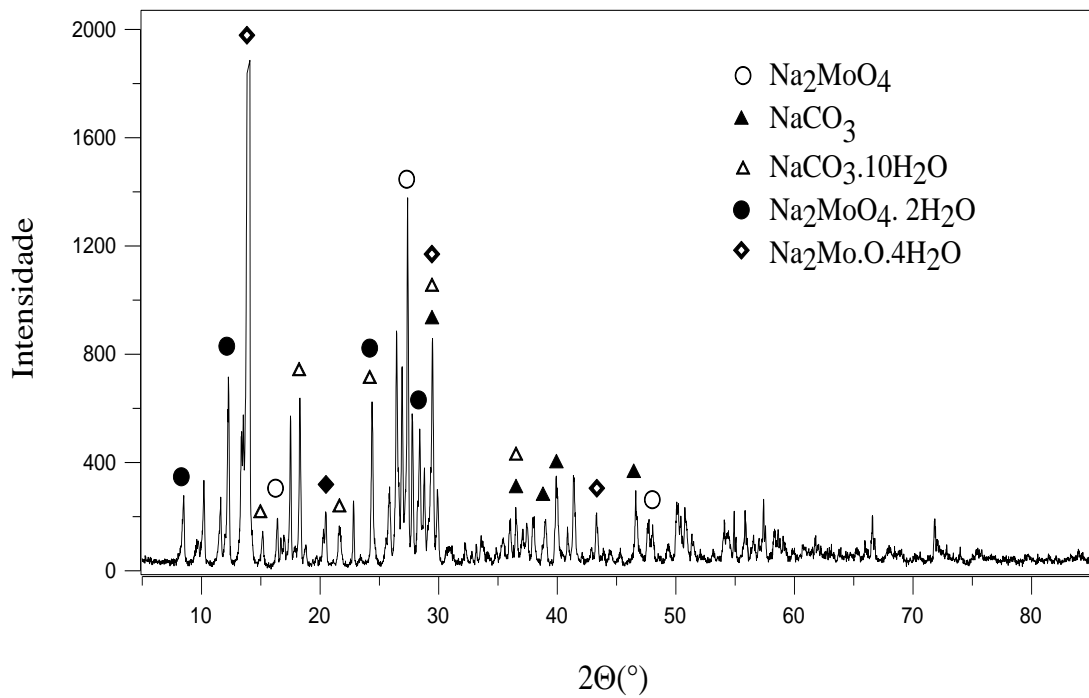


Figura 5.6 – Difratograma do molibdato de sódio produzido.

A determinação da concentração de molibdênio no licor é feita através do teor de molibdênio obtido no sal, a quantidade de água evaporada e o volume inicial do líquido enriquecido. Assim concluiu-se que a concentração era de 0,72 mol/l ou aproximadamente 103,92 g/l. O restante do licor foi ajustado até uma faixa de pH 9 e aquecido a temperatura de 90 °C. Foi necessário ajustar o licor na faixa indicada utilizando cal hidratada ou hidróxido de sódio na forma de pastilha. Em seguida, foi tratado com cloreto de cálcio para a precipitação dos molibdatos de cálcio. A Tabela 5.6 indica os valores obtidos a partir dos diferentes reguladores de pH.

Tabela 5.6 - Reguladores de pH utilizados para produção do molibdato.

<i>Regulador de pH</i>	<i>Molibdatos gerados(g)</i>	<i>Teor (%)</i>
Hidróxido de Sódio	4,5	50,8
Cal	21,92	49,98

Foi gerado 4,5 g de um precipitado de molibdatos de cálcio com teor de 50,8% de molibdênio a partir do licor onde foi adicionado hidróxido de sódio para ajustar a faixa de pH e 21,92 g de molibdatos de cálcio com teor de 49,48% de molibdênio a partir do licor onde foi adicionado cal hidratada para ajustar a faixa de pH. Nota-se que com a precipitação utilizando cal como regulador de pH, se obtém uma quantidade maior do molibdato de cálcio, devido ao fato da cal apresentar uma maior solubilidade. A cal além de gerar uma maior quantidade de molibdatos é um reagente mais simples com ampla disponíveis no mercado brasileiro com boa qualidade e preço competitivo.

A Figura 5.7 apresenta o difratograma do molibdato de cálcio produzido a partir da amostra 1. Nota-se a predominância de molibdatos de cálcio na amostra, e em menores quantidades encontra-se cloreto de ferro (FeCl_3), sua forma hidratada ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cálcio hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

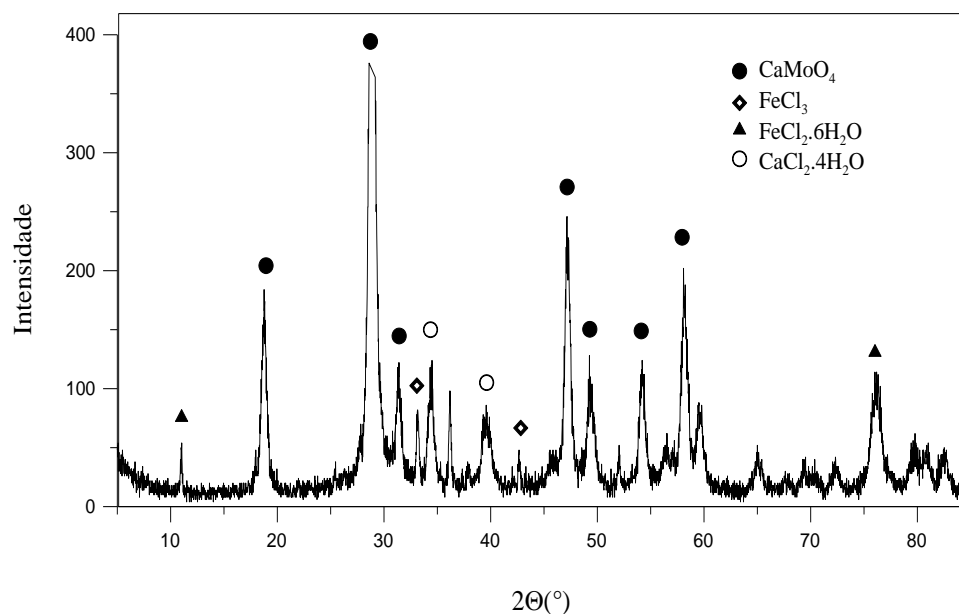


Figura 5.7 – Molibdato de cálcio produzido.

O líquido enriquecido da amostra 2 apresentou um excesso de ferro que não permitiu a precipitação e produção dos molibdatos de cálcio. Acredita-se que o ferro estava na sua forma Fe^{+2} ou Fe^{+3} .

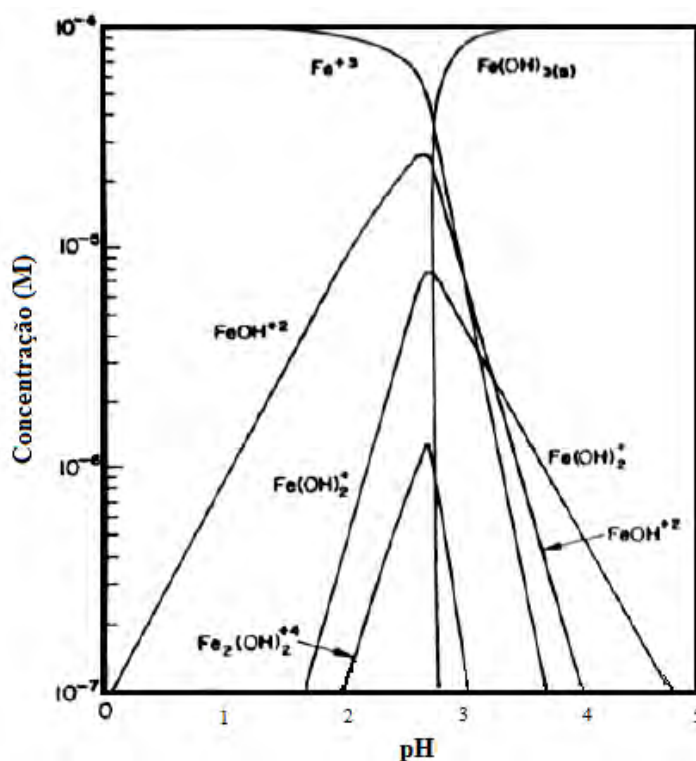


Figura 5.8 - Diagrama de concentração Fe^{+3} (Adaptado de KING, 1979).

Desta forma, tentou-se precipitar o ferro utilizando hidróxido de sódio, mas o método adotado não se apresentou eficiente, possivelmente pelo ferro se encontrar na forma Fe^{+2} . Utilizou-se também, peróxido de hidrogênio, mas este apresentava um problema por precipitar o ferro apenas em pH 9 (Figura 5.9) correndo o risco assim de precipitar algum molibdênio também. O método, no entanto, foi ineficiente, pois nenhum ferro foi precipitado.

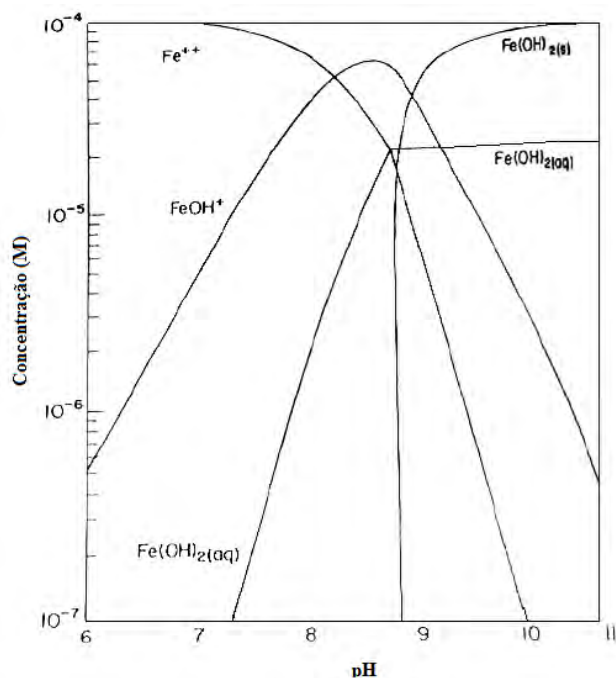


Figura 5.9 - Diagrama de concentração Fe^{2+} (Adaptado de KING, 1979).

Na literatura observa-se que além do molibdênio o carbonato de sódio dissolve uma parte da sílica, fosforo, arsênio e cobre presente no concentrado. Possivelmente o carbonato está dissolvendo também o ferro presente na mica, provocando o excesso deste na solução. Como não foi possível precipitar o ferro e este pode se tornar um problema recorrente no processo utilizando o carbonato optou-se em não seguir com esta rota de produção do molibdênio metálico.

5.2.3 Lixiviação com hidróxido de amônia

Os testes preliminares ocorreram conforme GUPTA, 1992, sugeriu, com 8 a 10% de hidróxido de amônia e foi realizado por um período de 24 horas alcançando recuperações em torno de 80% de molibdênio. Objetivado aumentar a recuperação e diminuir o tempo de lixiviação, novos testes foram realizados com um excesso estequiométrico de hidróxido de amônia. Inicialmente, realizou-se um teste cinético para determinar o tempo de lixiviação. Os resultados se encontram na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultados obtidos no teste cinético.

<i>Lixiviação</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Rejeito (g)</i>	<i>Teor Mo (%)</i>	<i>Massa de molibdênio (g)</i>
1	1	5,82	2,32	20,73
2	1,50	5,48	1,57	0,04
3	3,50	5,08	1,3	0,02
4	7,50	4,88	0,99	0,01

Analisando-se os resultados, foi observado que o tempo de lixiviação cairia de 24 horas para 7,5 horas, após o teste de cinética. No entanto, ao calcular as massa de molibdênio das 4 lixiviações e suas respectivas recuperações, percebemos que a maior parte da extração ocorre em apenas 1 hora obtendo massa de 20,73g de molibdênio e recuperação de 99,34%.

Após a lixiviação com NH_4OH da amostra ustulada, o rejeito foi analisado por fluorescência de raios-X, que revelou a seguinte composição: 4,3% de Fe; 1,6% de K; 1,6% de Ca e 2,32% de Mo que indica uma dissolução de 99% de Mo. A Figura 5.10 mostra uma fração do rejeito feita no microscópio eletrônico de varredura, em elétrons secundários. Nota-se que esta fração é composta essencialmente de micas cujo tamanho apresenta significativa variação, que em geral não se apresentam sobrepostas.

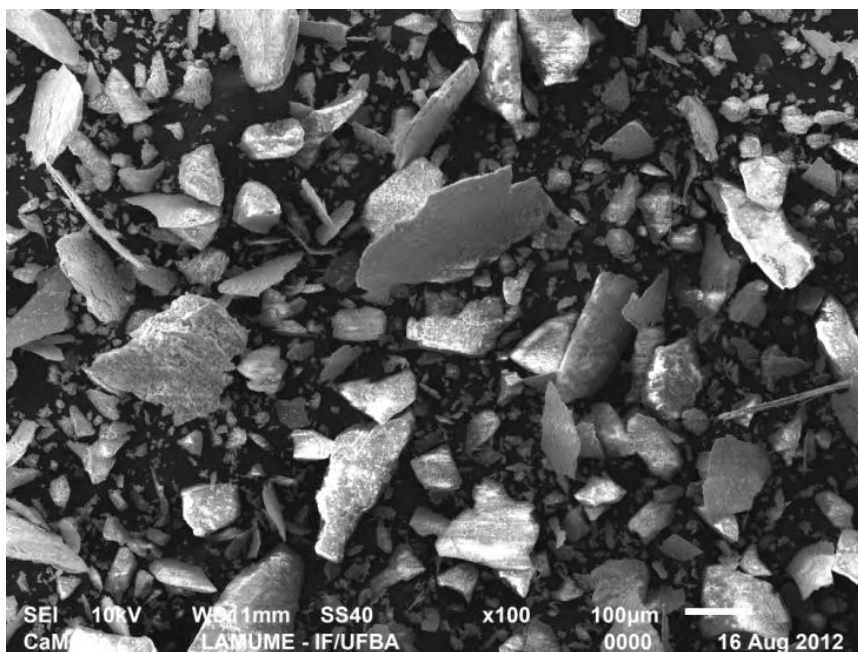
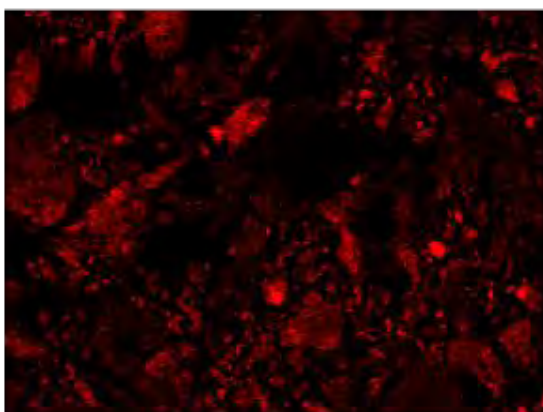
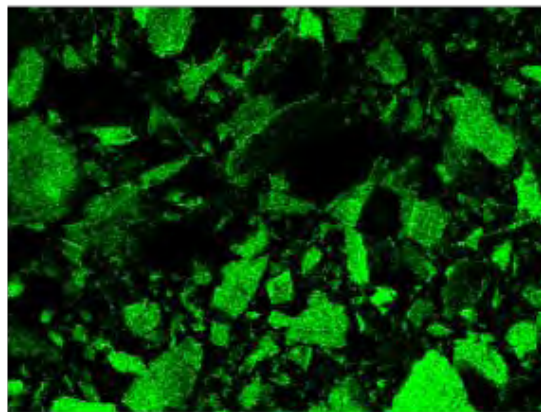
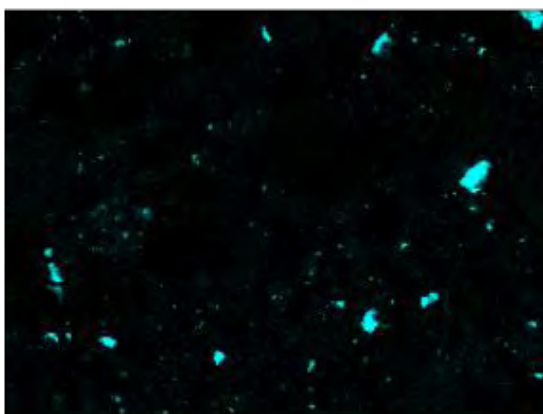
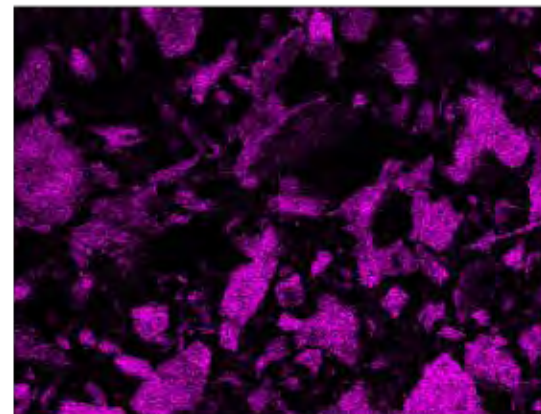


Figura 5.10 - Imagem em elétrons secundários do rejeito da lixiviação.

De forma geral, as micas encontram-se destituídas de inclusões sólidas, ocorrendo com tom monocromático de cinza. Essas variações nas tonalidades de cinza correspondem a variações na composição química do rejeito. O sinal EDS (Figura 5.11) fornece imagens que além da topografia da amostra traz também informações sobre sua composição. Observa-se através da microanálise que os principais elementos presente no rejeito são: O, Mg, Al, Si e Ca. Durante a caracterização mineralógica realizada no microscópio eletrônico de varredura pelo EDS identificaram-se quimicamente nove regiões. Assim, confirmou-se a presença marcante de substância que compõem as micas.

Mo L α 1500 μ m**Mg K α 1_2**500 μ m**Ca K α 1**500 μ m**K K α 1**500 μ m

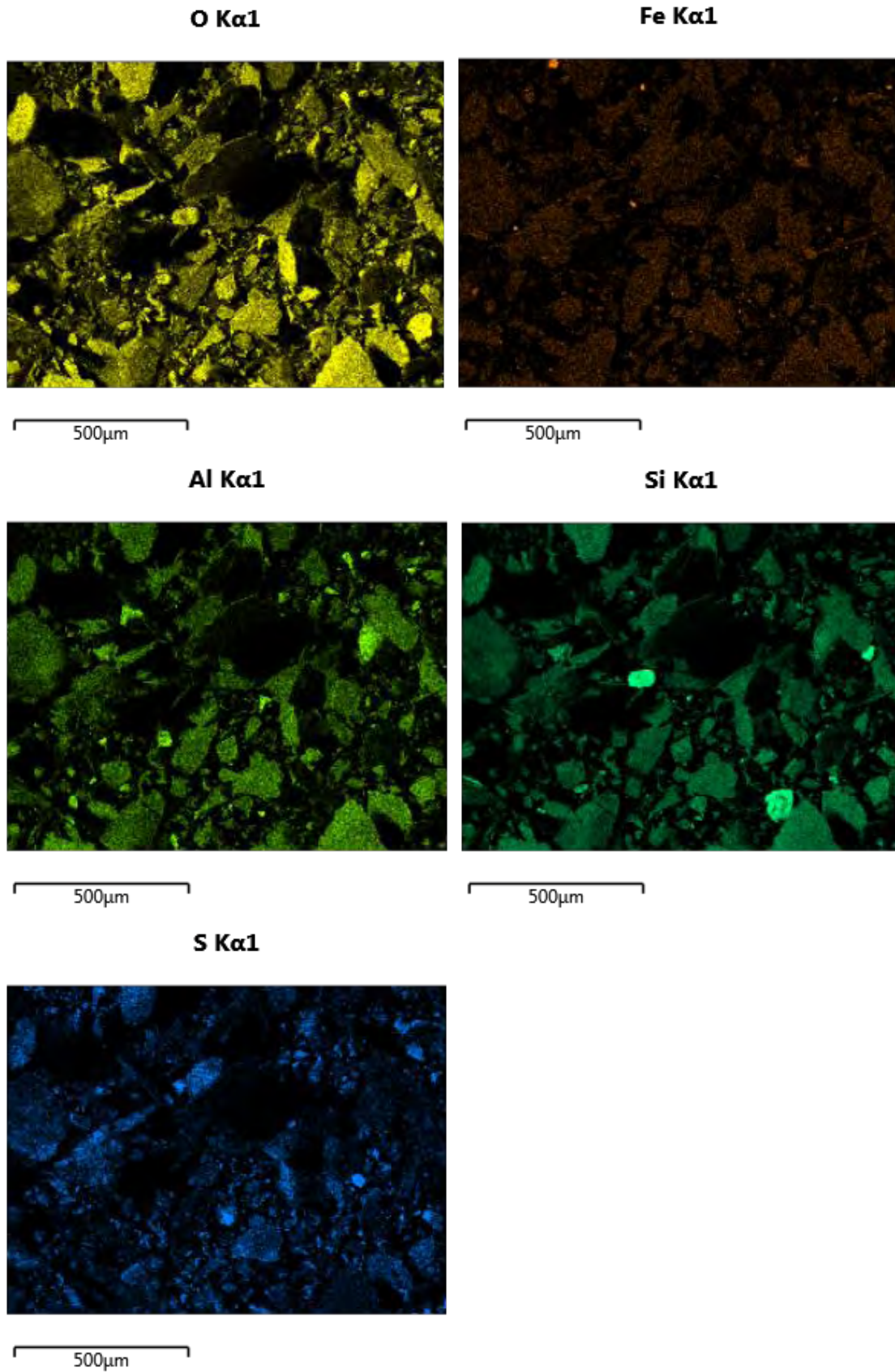


Figura 5.11- Imagem em elétrons secundário do rejeito da lixiviação, com identificação das micro análise química.

O *spectrum* (Figura 5.12) fornecido pela microanálise química indica uma concentração aparente dos elementos presentes na amostra do rejeito com 40,75% de oxigênio, 13,21% de alumínio, 5,57% de magnésio, 5,35% de ferro, 4,40% de alumínio, 4,37% de potássio, 2,76% de molibdênio, 1,32% de cálcio e 1,14% de enxofre.

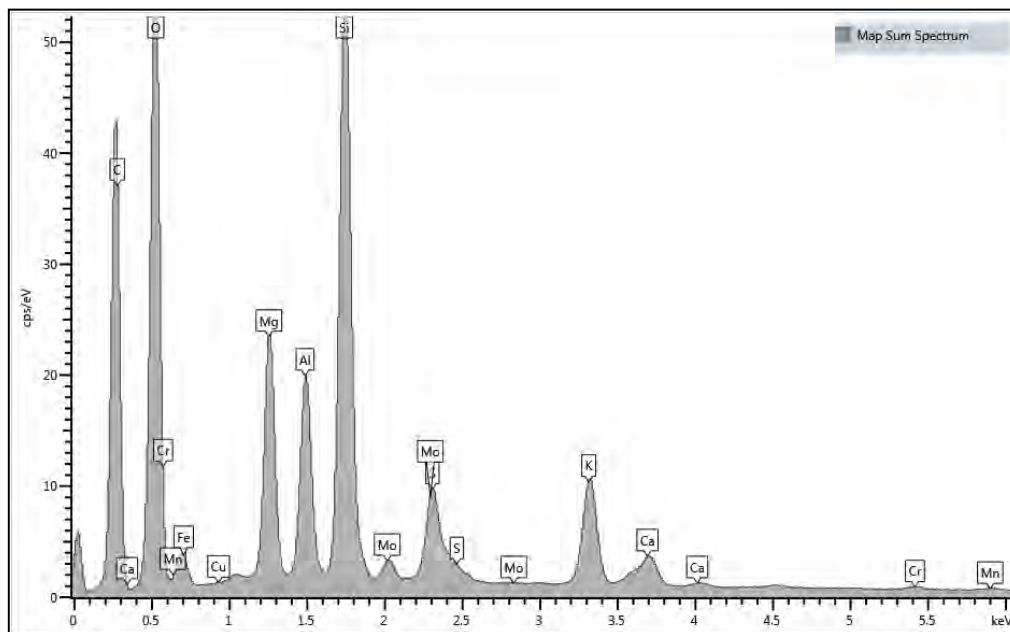


Figura 5.12 - *Spectrum* do rejeito da lixiviação.

Os resultados obtidos por meio da difração de raios-X do rejeito da lixiviação, apresentado na Figura 5.13, confirma a presença de micas como os elementos mais predominantes na amostra.

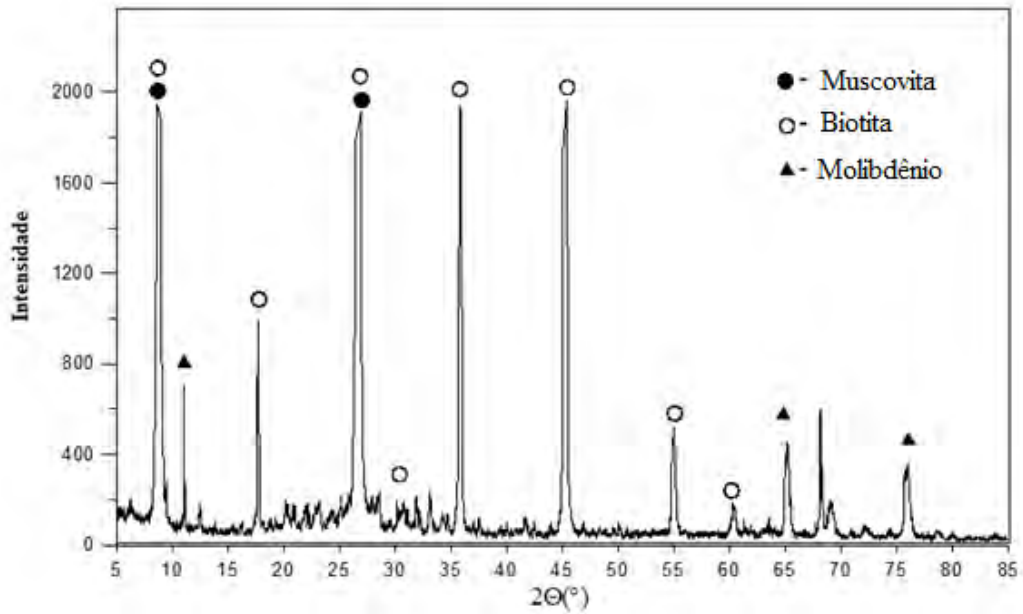


Figura 5.13 - Difratograma do rejeito da lixiviação.

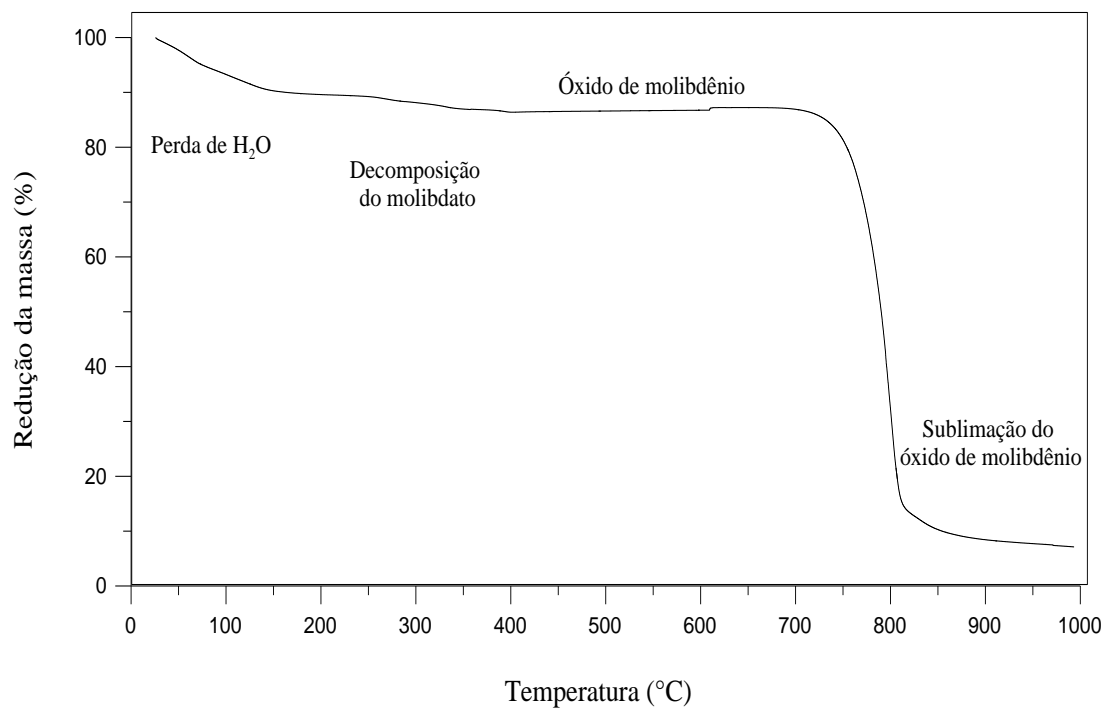
O difratograma do rejeito identifica diversos tipos de micas tais como: flogopita, muscovita, biotita, clinocloro, clorita e albita. Como já foi dito anteriormente as micas possuem similaridades composicionais e estruturais que não permitem sua diferenciação através da técnica de difração de raios-X. Como já se sabe que possivelmente as micas dos cristais da molibdenita são biotita e muscovita, apenas estas foram identificadas, apesar delas apresentarem 2θ bastante semelhantes, conforme é apresentado na Tabela 5.8. Observa-se que biotita e flogopita possuem 2θ iguais em 8,75. Outros valores apresentam-se bastantes próximos e podem ser confundidos para a biotita, flogopita, albita e muscovita com 2θ por volta de: 26,42; 26,50; 27,68; 25,80 respectivamente. Para outros valores de 2θ , essa semelhança volta a ocorrer, como pode ser observado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – 2θ das micas.

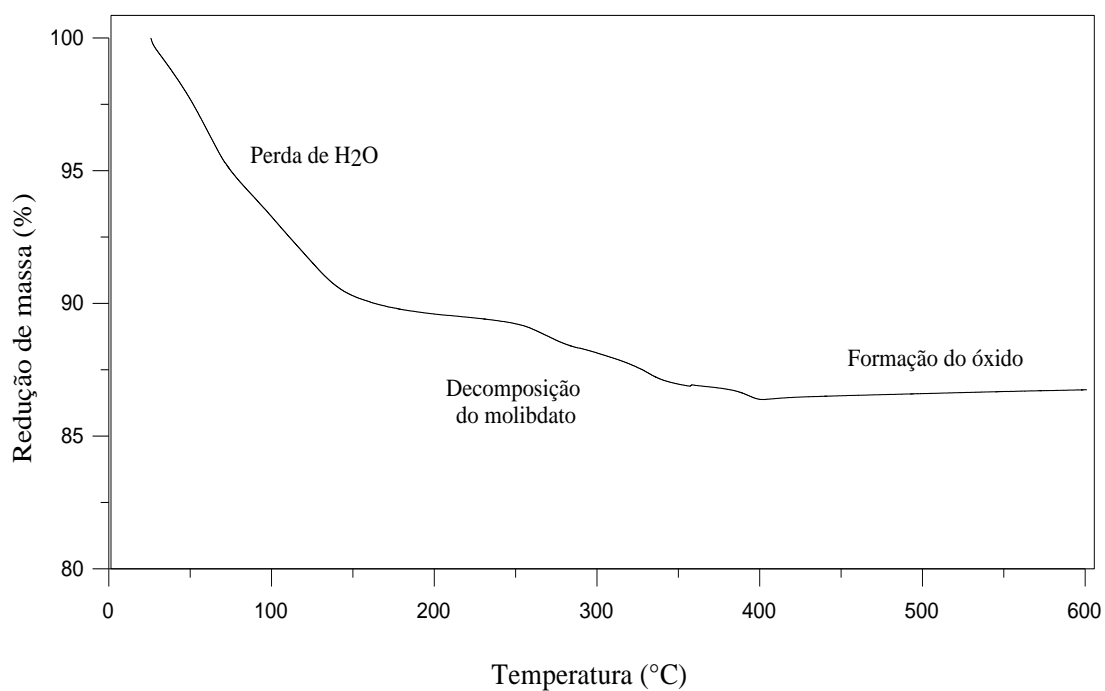
2θ (Biotita)	2θ (Flogopita)	2θ (Albita)	2θ (Clinocloro)	2θ (Muscovita)
8,75	8,75	22,04	24,92	27,42
26,42	26,50	27,68	35,31	23,39
33,66	34,19	24,30	45,11	25,80
36,65	8,72	27,86	60,06	12,81
41,38	44,83	27,95	6,26	73,00
45,30	60,02	28,31	12,39	33,93
54,93	41,38	36,80	18,62	38,98
60,02	54,58	30,48	*	*

O comportamento térmico do molibdato de amônia foi avaliado através de análise termogravimétrica. A curva ilustrada na Figura 5.14 revela 2 regiões de perda de massa. A primeira região ocorre em uma temperatura de até 400 °C com uma redução de 15% da massa referente à decomposição do molibdato e formação de óxido de molibdênio. A segunda região ocorre em aproximadamente 800 °C devido à sublimação do óxido de molibdênio. Foi produzido 20 gramas do molibdato de amônia, com teor de 69% de molibdênio.

Após a decomposição térmica do molibdato, foi produzido aproximadamente 18 gramas de óxido de molibdênio, sob a forma de prismas. Como a quantidade de MoO_3 inicial era de 21,26 g e foi possível produzir 18 g do óxido de molibdênio, isto indica uma perda de 14,96%.



(a)



(b)

Figura 5.14 - Análise termogravimétrica do molibdato de amônia.

A difração de raios-X do óxido de molibdênio formado (Figura 5.15), foi avaliado na faixa de 2θ de 10 – 80°. Os picos identificados pelos padrões de referência fornecidos pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) foram comparados com o padrão RRUFF e indicam que o óxido produzido tem boa cristalinidade e pureza elevada.

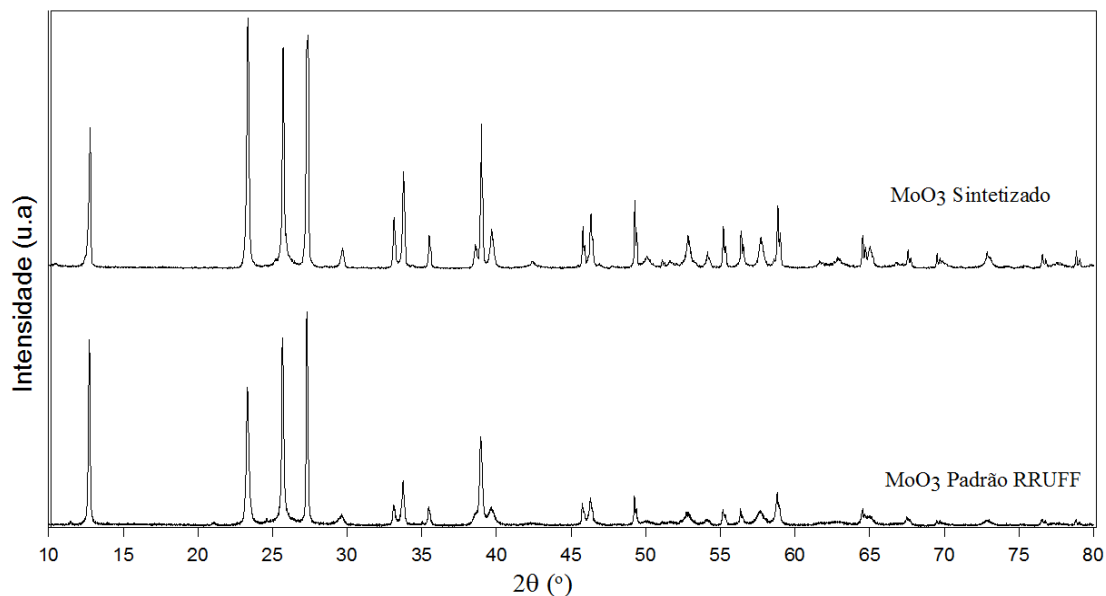
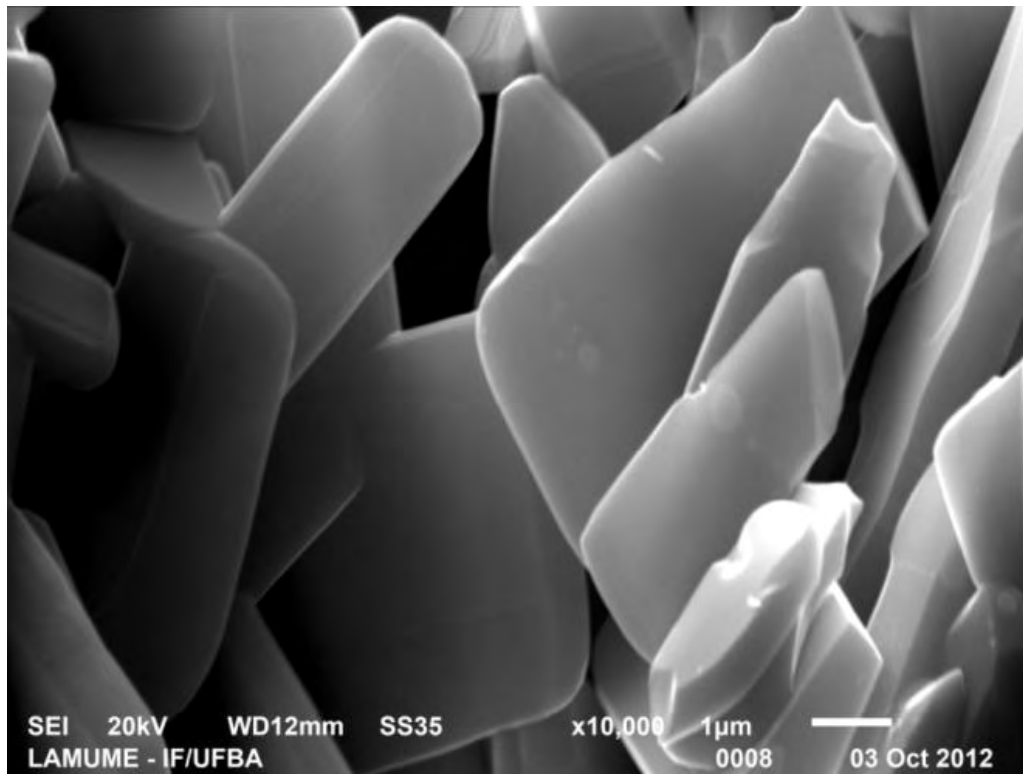
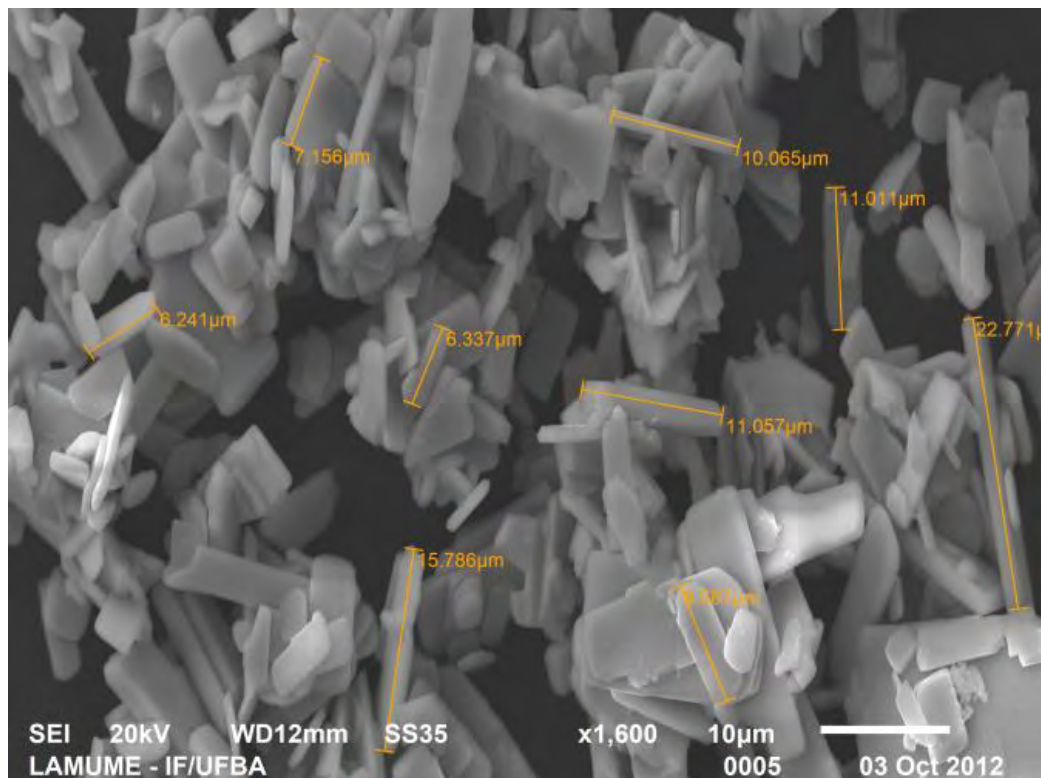


Figura 5.15 - Difratoograma do óxido de molibdênio.

A Figura 5.16 apresenta a imagem do óxido de molibdênio em elétrons secundários, onde pode ser observada a forma de prismas, alongados com tamanhos variados, e em geral espessura fina (KENNEDY E BEVANS, 1974). A fração analisada indica prismas com tamanhos de até 22,77 micra.



(a)



(b)

Figura 5.16 - Imagem em elétrons secundários do óxido de molibdênio produzido.

Fazendo uma comparação entre o óxido produzido a partir dos cristais de Carnaúba percebe-se uma semelhança na forma prismática dos óxidos obtidos por WERNER e HUGO, 2002 e KENNEDY e BEVAN, 1974. Nas figuras 3.16 e 3.20 no Capítulo 3 nota-se a forma prismática. O óxido obtido por WERNER e HUGO, 2002, apresenta algumas placas sobre a superfície, tendo seus cristais prismáticos desenvolvidos apenas no processo de redução para formação do dióxido de molibdênio, como pode ser visto na figura 3.15. O óxido de KENNEDY e BEVAN, 1974, é o mais semelhante na forma, quantidade e posicionamento.

Foi observado que uma característica do óxido de molibdênio durante a degradação do molibdato de amônia é a formação de bastões com tamanhos variados em formatos de prismas.

5.3 Produção do metal

Para a produção do metal foi utilizado o óxido de molibdênio (Figura 5.17(a)) obtido após a degradação do molibdato de amônia. Foram produzidos 16 g de molibdênio metálico (Figura 5.17(b)) com teor de 99% de molibdênio.



(a)

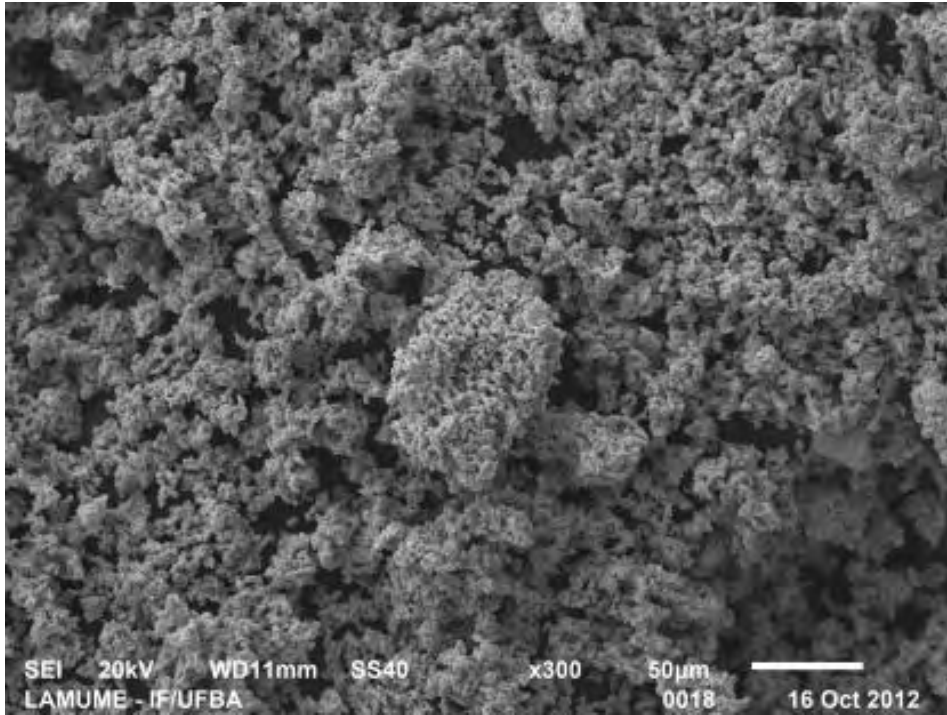


(b)

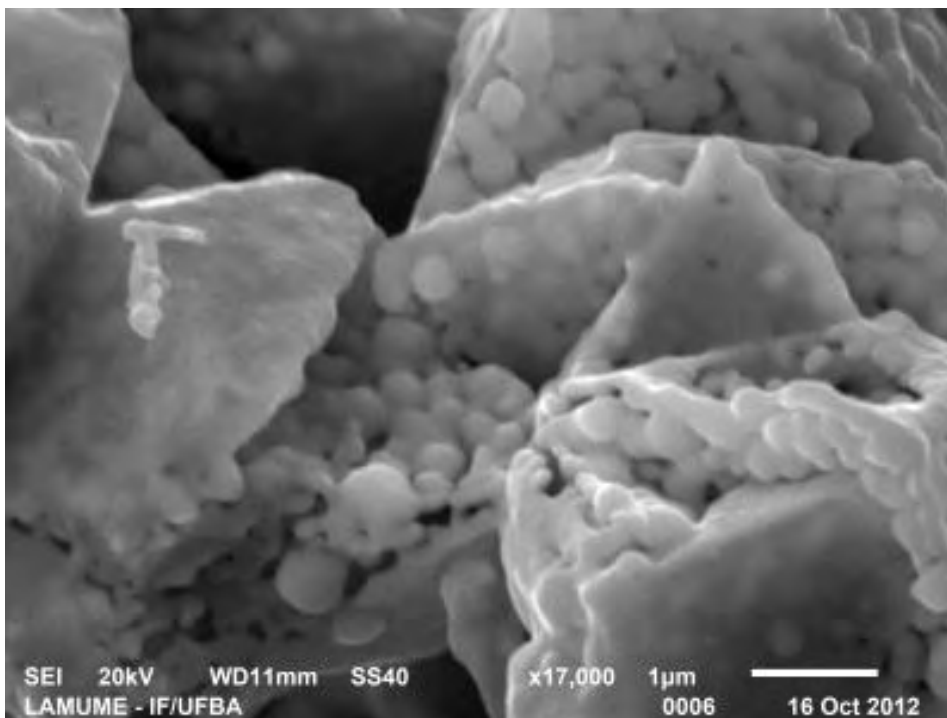
Figura 5.17 - (a) Óxido de molibdênio em navícula de combustão para inserir no forno para redução e (b) Molibdênio metálico produzido após redução.

A figura 5.18 mostra a imagem em elétrons secundários dos cristais de molibdênio metálico obtidos após a redução do óxido de molibdênio. Nota-se que houve uma alteração da forma devido à retirada do oxigênio e formação de água, o que

provoca a formação de uma estrutura porosa. Outras imagens do molibdênio metálico podem ser visualizadas no Anexo - E, com mais detalhes de sua forma após a redução.



(a)



(b)

Figura 5.18 - Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.

MANUKYAN *et al.*, 2011, propôs a redução direta do molibdato de amônia, baseado em um único estágio de combustão com a mistura de Zn e Mg como redutor. No entanto, foi observado no difratograma (Figura 3.2), no Capítulo 3 que o material obtido não possui uma pureza elevada. A Figura 3.3 mostra a micrografia do molibdênio metálico obtido e percebe-se que diferentemente do molibdênio da Figura 5.18, que revelou apresentar 99% de Mo a imagem do metal de MANUKYAN *et al.*, 2011 revela a presença de dois óxidos o que indica uma redução na pureza. Apesar da redução da pureza, o molibdênio apresenta uma forma porosa semelhante ao obtido no presente trabalho. O processo convencional utilizando hidrogênio em duas fases é vantajoso, pois minimiza a formação de voláteis e possibilita a formação do metal de alta pureza.


A principal vantagem associada a este método está na economia de energia obtida na redução em uma única etapa, no entanto, apesar da economia, o método não atende aos objetivos do presente estudo de produzir um óxido de elevada pureza.

WERNER e HUGO, 2002, realizaram a redução com hidrogênio e o metal apresentou estrutura porosa semelhante ao obtido com os cristais de Carnaíba. Como o método com hidrogênio provoca a retirada de água era esperada tal estrutura. É observado na Figura 5.18 que a estrutura porosa ocorre sobre os prismas, mantendo um pouco da sua forma, enquanto o metal de WERNER e HUGO, 2002, o metal passou a ter um formato esférico (Figura 3.17).

5.4 Perdas do processo

Não houve recuperações nos cristais de molibdenita na rota utilizando hipoclorito de sódio tanto comercial como com concentração maior da Vetec. Sendo assim, serão discutidas apenas as perdas de processo em relação às rotas utilizando carbonato de sódio e hidróxido de amônia.

As perdas no processo até o momento da produção dos molibdatos de cálcio e de amônia representaram apenas 14,96%, pois utilizando as duas rotas a dissolução obtida foi de 99% de molibdênio.

O rendimento global do processo até a obtenção do metal foi de 85%. As perdas possivelmente estão associadas a erros de medição. 

5.5 Análise econômica preliminar

A análise econômica realizada na pesquisa envolveu apenas a comparação dos custos para a produção do molibdato de amônia **obtido em laboratório** em relação ao preço praticado no mercado. A análise não levou em conta, variáveis externas como: mão de obra, impostos, lucro. Sendo tratada apenas como uma base preliminar para futuros estudos.

O custo envolvido na etapa de ustulação refere-se à energia gasta pela mufla. O experimento foi realizado por 15 horas, no entanto, observa-se que a mufla consumia energia por 1 minuto e durante 7 minutos não havia passagem de corrente elétrica. Foi realizada uma cinética da ustulação para determinação do tempo ideal, como pode ser observado na Figura 5.19. No entanto a cinética foi realizada utilizando um cadinho de porcelana da Chiarotti, e o ideal seria utilizar uma navícula de combustão. Desta forma acredita-se que o tempo de ustulação seria menor que 15 horas.

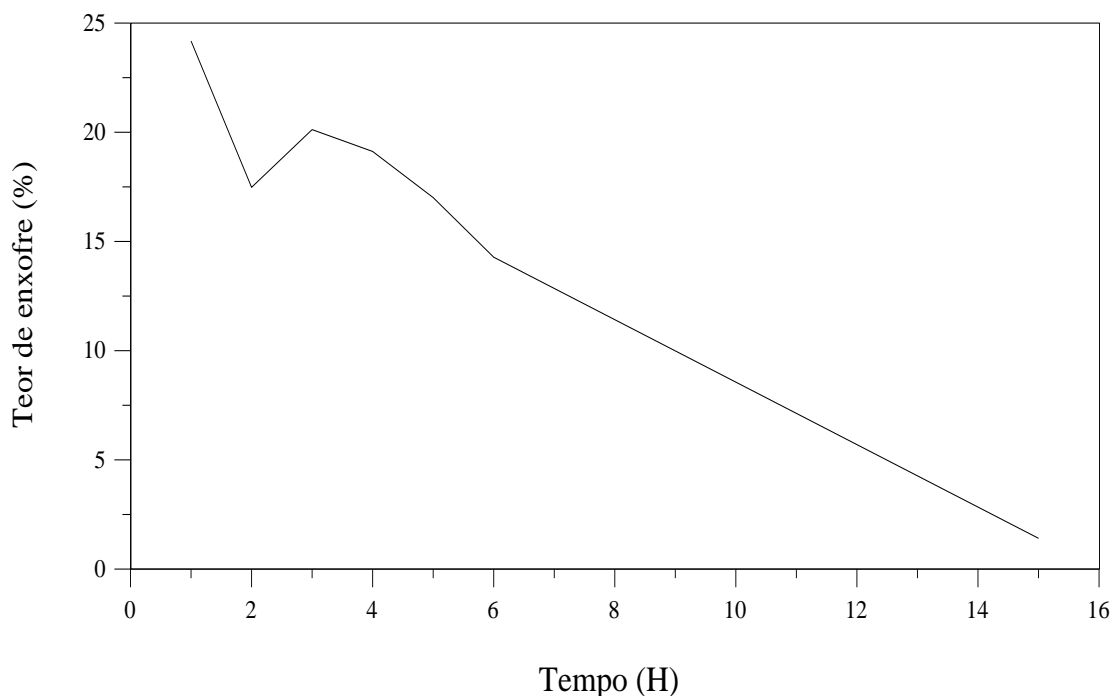






Figura 5.19 – Cinética da ustulação.

Assim, das 15 horas de execução da ustulação o consumo real de energia foi por aproximadamente 2 horas. A mufla utilizada possui potência de 3,52 kW, assim a energia consumida foi de 6,864 kWh. O custo com energia com uma tarifa de R\$ 0,29 seria de aproximadamente R\$ 2,00. 

O custo envolvido na etapa de lixiviação refere-se principalmente a reagentes utilizados nesta etapa. No experimento, a lixiviação foi realizada com hidróxido de amônia. O litro do reagente custa cerca de R\$ 17,00. Para o ensaio, foi utilizada uma massa de 65,25 gramas, aproximadamente 71 ml. Assim, o custo referente ao hidróxido de amônia seria de R\$ 1,21. 

O custo envolvido na etapa de precipitação está associado ao reagente utilizado para a realização da precipitação. No experimento, a precipitação foi realizada com ácido clorídrico. O litro do reagente custa cerca de R\$ 18,00, para o ensaio foi utilizado uma massa de 30,15 gramas, aproximadamente 27 ml. Assim o custo referente ao hidróxido de amônia seria de R\$ 0,49. 

O custo envolvido na etapa de decomposição refere-se à energia gasta pela mufla. O experimento foi realizado por 50 minutos. A mufla utilizada possui potência de 3,52 kW. Assim, a energia consumida foi de 2,93 kWh. O custo com energia com uma tarifa de R\$ 0,29 é de R\$ 0,30.

Foram produzidos 20 gramas de molibdato de amônia em laboratório a um custo de R\$ 5,00. Foi izada uma pesquisa de mercado para analisar os preços praticados e concluiu-se que 100 gramas do molibdato de amônia tem preço por volta de R\$ 56,00. Comparativamente, é possível produzir 100 gramas de molibdato a um custo de R\$ 25,00 o que torna a método praticado inicialmente viável.

A tonelada do molibdênio metálico é vendida por US\$ 30.200 e possui um mercado competitivo. Foram produzidos 16 gramas de molibdênio metálico, a um custo de R\$ 7,80 a produção em grande escala em laboratório não parece ser viável.



CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O Brasil não possui reservas oficiais de molibdênio. O concentrado produzido aqui é subproduto da exploração de esmeralda no garimpo de Carnaíba, município de Pindobaçu, Bahia, que se iniciou na década de 60 e está em funcionamento há mais de 40 anos. Nesta região existem três tipos de ocorrência natural de sulfeto de molibdenita: a disseminada, a associada com talco e os cristais.

Os depósitos de molibdenita geralmente apresentam 0,1 – 0,5% de molibdênio, sendo necessário aplicar técnicas flotação para sua concentração. O concentrado obtido pode ser empregado como um lubrificante seco ou tratado através de rotas hidrometalúrgicas para a produção de óxidos de molibdênio ou molibdênio metálico de alta pureza.

Este estudo enfocou a produção de molibdênio metálico a partir dos cristais de molibdenita da Carnaíba, já que esta região possui condições de **tornar-se a primeira jazida de molibdenita do país com perspectiva de suprir a demanda de molibdênio do mercado nacional.** O molibdênio metálico de alta pureza é a matéria prima para obtenção do sulfeto de molibdênio de alta pureza utilizado na confecção de dispositivos eletrônicos flexíveis, menores, mais rápidos e com menor consumo de energia, ocupando uma posição de destaque na indústria eletrônica por se tratar de um material semicondutor eficiente.

Os cristais de molibdenita da Carnaíba apresentaram 38% de molibdênio, 10% de micas e menos de 2% de rênio. Após o tratamento térmico a molibdenita apresentou 4% de perda de massa em função da conversão em trióxido de molibdênio em uma temperatura de aproximadamente 500 °C com atmosfera oxidante. O trióxido de molibdênio apresentou teor de 66,56% de molibdênio.

Para avaliar a dissolução do molibdênio contido no minério foram aplicadas técnicas de lixiviação com carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de amônia (NH_4OH) e hipoclorito de sódio (NaClO). Com base nos métodos empregados pode-se concluir que:

Os cristais de molibdenita apresentaram baixa taxa de dissolução de molibdênio ou nenhuma durante a lixiviação com hipoclorito de sódio comercial com teor de 2,5% de NaClO e com o hipoclorito de sódio mais concentrado da Vetec com teor entre 4 a 6% de NaClO , devido ao rápido consumo deste pela molibdenita. Comparativamente, foi utilizado um rejeito da flotação da molibdenita e o hipoclorito de sódio se apresentou eficiente na extração de molibdênio a partir deste rejeito, obtendo uma alta taxa de dissolução e recuperação superior a 90%. **O estudo indica que o hipoclorito de sódio é um reagente eficiente na extração de minério de molibdênio de baixo teor.**

Os cristais de molibdenita de depósitos distintos foram submetidos a tratamento térmico e apresentaram alta taxa de dissolução de molibdênio durante a lixiviação com o carbonato de sódio alcançando recuperação de 99% de molibdênio. O líquido enriquecido obtido após a lixiviação apresentou uma elevada concentração de molibdênio com aproximadamente 103,92 g/l. Este licor foi ajustado a pH 9 através de cal hidratada e hidróxido de sódio em forma de pastilha e precipitado com cloreto de cálcio. Foi gerado 21 g de molibdato a partir do licor com cal com teor de 49% de molibdênio e 4,5g do licor com hidróxido de sódio com teor de 50,8%.

O segundo líquido enriquecido obtido após a lixiviação apresentou um excesso de ferro na solução. Foram utilizados hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio visando a precipitação do ferro, mas não foi obtido êxito. O excesso de ferro impediu a precipitação dos molibdatos de cálcio, não sendo possível prosseguir com a redução para obtenção do metal.

O trióxido de molibdênio apresentou alta taxa de dissolução de molibdênio durante a lixiviação com hidróxido de amônia alcançando recuperação de 99% de molibdênio.

O rejeito da lixiviação apresentou teor de 2,32% de molibdênio; 4,3% de ferro; 1,6% de potássio e 1,6% de cálcio demonstrando a presença marcante das micas no rejeito.

O processo tradicional utilizando como reagente hidróxido de amônia foi o mais eficiente possibilitando o prosseguimento nas demais etapas para a produção do metal. O hipoclorito de sódio não obteve dissolução do molibdênio, enquanto o carbonato apresenta um risco com a concentração excessiva do ferro no licor impossibilitando a precipitação do molibdato.

Os molibdatos gerados com a acidificação do licor da lixiviação com hidróxido de amônia apresentaram teor 69% de molibdênio.

O óxido de molibdênio formado após o aquecimento dos molibdatos foi comparado com o padrão RRUFF e percebe-se que ele apresenta uma elevada pureza e boa cristalinidade, sob a forma de prismas alongados com variados tamanhos.

O molibdênio metálico obtido após a redução apresentou uma estrutura porosa devido à retirada do oxigênio e formação da água. O molibdênio metálico produzido apresentou um teor de 99% de molibdênio e perda de aproximadamente 14% em geral em função a erros de cálculo o que indica um rendimento geral de 85% no processo.

O processo desenvolvido em laboratório se apresentou preliminarmente viável após uma comparação com os preços praticados em mercado.

O aproveitamento das reservas apreciáveis de molibdênio na região depende de investimentos consistentes em pesquisa, melhores técnicas de extração, segurança e recuperação dos veios e de subprodutos, pouco se conhece sobre a perspectiva que oferece as áreas de molibdenita de Carnaíba. Faltam pesquisas para definir a distribuição das ocorrências, determinação de teores, e formas de recuperação e aproveitamento.

REFERÊNCIAS

BARRY, H. F., HALLADA, C. J., and MCCONNEL, R. W., U.S. Patent 3,656,88, April 18, 1972.

BEKETTOFF, N., On the action of hydrogen at various pressures on metal salt solution, C. R. Acad. Sci. (Paris), 48, 442,1859.

BHAPPU, R. B., *et al.*, New Mexico Bureau & Mineral Resources, Circular 66, 1963.

BRUNELLI, T. A. *et at.*, Production of molybdenum metal, US Patent n° 4,595,412. 1986.

CARPENTER, K. H., e WHORLEY, G. E., Reduction of MoO₃ and ammonium molybdates by ammonia in a rotary furnace, US Patent 4,547,220; 1985.

CLOPPET, R. *et al.*, Process for the production of molybdenum dioxide, US Patent 3,336,100; 1967.

COUTO, P. A. A., SILVA, E. A. e LIMA, R., Garimpos de esmeralda de Carnaíba e Socotó, Bahia. Brasília, Convênio DNPM-CPRM, v. 4, cap. 15, p. 259-269, 1991.

DE ANDRADE LIMA, L.R.P., BERNARDEZ, L.A., BARBOSA, L.A.D., Characterization and Treatment of Artisanal Gold Mine Tailings. Journal of Hazardous Materials, 150, 747-753, 2008.

DRESHER, W. H., WADSWORTH, M. E., and FASSEL, W. M., A kinetic study of the leaching of molybdenite, J. Met., 8, 794, 1956.

FOOS, R. A. *et al.*, Process for the preparation of molybdenum metal, US Patent n° 3,146,093; 1964.

GARCIA, A. F., *et al.*, Estudo do potencial da molibdenita para confecção de dispositivos eletrônicos. Anais Congresso INATEL, 2011.

GRANT, C., International Centre for Environmental and Nuclear Sciences, University of the West Indies, Regional practical workshop on the decommissioning of radioactively contaminated facilities – NECSA, South Africa, 2011.

GRIFFON, J. C., KREMER, M. R., MISI, A., Estudo estrutural e genético da jazida de esmeralda de Carnaíba (Bahia). *Anais da Academia Brasileira de Geociências*, Rio de Janeiro, v. 39, n. 4, 1967.

GAO, L. O. e SEEGOPPAUL, P., Method of forming molybdenum carbide catalyst, US Patent 6,207,609 B1, 2001,

GOLDSCHMIDT, V. M., The principle of distribution of chemical elements in minerals and rocks, *J. Chem. Soc.*, 655, 1937.

GUPTA, C. K., Extractive Metallurgy of Molybdenum, CRC Press, 1992.

HABASHI, F., Textbook of Hydrometallurgy, Second edition, *Métallurgie Extractive Québec*, 1999.

HEYTMEIJER, H.R., Fluidized bed process for the production of molybdenum, US Patent 3,264,098; 1966.

IREDELL, C. V. *et al.*, Manufacture of Molybdenum, US Patent 2,154,322; 1948.

JESUS, E.B., *et al.*, Control of the biogenic sulfate reduction by molybdate. International Symposium on Applied Molecular Microbiology in Oil Systems (ISMOS), Rio de Janeiro, 2013.

JOHNSON, L. M. *et al.*, Molybdenum metal powder and production thereof, Patent US 2008/0213122 A1, 2008.

KELLY, J. C. R. *et al.*, Preparation of molybdenum, US Patent 2,776,887; 1957.

KENNEDY, M. J. AND BEVANS C., A kinetic study of the reduction of molybdenum trioxide by hydrogen, *Journal of the Less-Common Metals*, 36 (1974) 23 – 30, 1974.

KING, R. P., *The principles of flotation*, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1979.

KUNDA, V., Molybdenum Recovery Process, U.S. Patent 3,196,004, 1965.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL, *Le SLOWPOKE*, Canadá, 1976. Disponível em: < <http://www.polymtl.ca/nucleaire/LTN/SLP.php>>. Acesso em: 18/11/2013.

LONDON METAL EXCHANGE, Historical price graph for molybdenum, Londres, 1877. Disponível em: < <http://www.lme.com/metals/minor-metals/molybdenum/>>. Acesso em: 17/05/2014.

MADEIRA, J. e WILBU, J. T., Molybdenum disulfide treating process, US 31012521, 1963.

MANUKYAN *et al.*, Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction, *Chemical Engineering Journal*, p. 925-930, 2011.

MAY, W. A., e COLO, b., Fluid bed reduction to produce flow molybdenum metal, US Patent n° 5,330,557; 1994.

MCCORMICK E. V., Continuous single stage process for the production of molybdenum metal, Patent US 2001/0049981; 2001.

MILESI, J. P., *et al.*, The Jacobina paleoproterozoic gold-bearing conglomerates, Bahia, Brazil: a “hydrothermal shear-reservoir” model. *Journal Elsevier - Ore Geology Reviews* 19, pp. 97-98, 2002.

MOREIRA, M. D., e SANTANA, A. J., O garimpo de Carnaíba: geologia e perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32. Salvador. *Anais: SBG*, v. 3, p. 862-870, 1982.

MOREIRA, M. D. e SILVA, R.W.S., “Esmeralda de Carnaíba, Bahia: Geologia e Desenvolvimento de Garimpo”, In: *Série Arquivos Abertos*, Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, Salvador, Brasil, 2006.

MUKHERJEE, T. K. and GUPTA, C.K., *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, Vols. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.

MUKHERJEE, T. K., MENON, P. R., SHUKLA, P. P., and GUPTA, C. K., Recovery of molybdenum metal powder from a low grade molybdenite concentrate, paper presented at Proc. of CHEMECA 88, Sydney, August 28 – 31, 1988.

NASCIMENTO, L., *et al.*, Modelagem termoquímica da desinfecção por cloro gasoso, Revista do Departamento de Química e Física do Departamento de Engenharia. TECNO-LÓGICA, 2009.

NEUMANN, N. F. *et al.*, Molybdenum and ferromolybdenum production, US Patent 3,865,573; 1975.

PETERS, E., Direct leaching of sulfides: chemistry and applications, *Metall. Trans.*, 7B, 505, 1976.

RENNIE, R. F., Reduction of molybdenum trioxide, US Patent 2,398,114; 1946.

SANTANA, A.J., MOREIRA M.D., COUTO P.A.A., *Esmeralda de Carnaíba e Socotó, Bahia: geologia e potencialidade econômica*. Brasil, 1995.

SARGENT, G. W., Process of recovering molybdenum from molybdenite, US Patent n° 1,401,924. 1921.

SEBENIK, R. F. *et al.*, *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume I: The Metal Industry, Refractory Metals*. Department Mine and Métallurgie, Canada, 1997.

SHIRLEY, J. F., *International Molybdenum Encyclopaedia*, Vol. 2, Processing and Metallurgy, Sutulov, Ed., Intermet Publications, Santiago, Chile, 1979.

SOBRAL, L.G.S., SANTOS, R.L.C., BARBOSA, L.A.D., Electrolytic treatment of mercury-loaded activated carbon from a gas cleaning system, *The Science of the Total Environment*, 261, 195-201, 2000.

SOUZA, A.C. e DE ANDRADE LIMA, L.R.P., Produção de molibdênio metálico a partir da molibdenita de Carnaíba (Bahia). *Anais do XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, p. 438, 2013.

SOUZA, A.C. e DE ANDRADE LIMA, L.R.P., Produção de molibdênio metálico a partir de sulfeto de molibdênio natural. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

WARREN, I. H., *et al.*, The leaching of molybdenite with sodium hypochlorite solutions, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 16, p.11-20, 1977.

WARREN, I. H. and MOUNSEY, D.M., Factors influencing the selective leaching of molybdenum with hypochlorite from copper/molybdenum sulphide minerals. Elsevier Science, Amsterdam, *Hydrometallurgy*, pg 343 – 354, 1983.

WEIPING, L., *et al.*, Extraction of molybdenum from low-grade Ni-Mo ore in sodium hypochlorite solution under mechanical activation. *Minerals Engineering*, 2011.

WERNER V.S. e HUGO M.O., Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, p. 261–269, 2002.

WEYER, H. W., *et al.*, Direct reduction of molybdenum oxide to substantially metallic molybdenum, US Patent 4,045,216; 1977.

YOUCAI, *et al.*, Molybdenum removal from copper ore concentrate by solution hypochlorite leaching. *Mining Science and Technology (China)*, pg 61-64, 2010.

ANEXO - A

Perfil geológico da região de Carnaíba

A feição geológica mais marcante da região de Carnaíba é caracterizada por uma antiforme na área dos garimpos. Na zona de fechamento da estrutura, o núcleo é quase todo ocupado pelo granito de Carnaíba, limitado a leste e sul por gnaisses e migmatitos, que separam de outro granito, o de Mirangaba. A morfologia geral da área em torno do granito de Carnaíba tem a composição média de um biotita-muscovitagranito (MOREIRA & SANTANA, 1982).

As esmeraldas de Carnaíba possuem uma interessante particularidade, visto apenas na região de Carnaíba. O verde da esmeralda é atribuído ao cromo em sua estrutura cristalina, decorrente do elevado teor deste elemento na geologia local.

O processo de formação da jazida de esmeralda, em Carnaíba, iniciou-se entre cinco e oito quilômetros de profundidade, com temperatura entre 600° e 800°C e pressões de 1.000 a 2.000 atmosferas entre as etapas pegmatíticas e pneumatolítica.

Além da esmeralda e berilo, ocorrências de molibdenita foram identificadas por GRIFFON *et al.*, 1967, que a descreveram como associada ao berilo na forma de lamelas hexagonais, ou formando agregados em torno de cristais de berilo.

A molibdenita é explorada como subproduto, associada à fase pneumatolítica da formação de pegmatitos, o que pode ser reforçado pela presença de scheelita, identificada no garimpo do Bode. Outros minerais que podem despertar atenção na região de Carnaíba, associados ou não à esmeralda/berilo, são: alexandrita, powellita (isomorfo da scheelita), afrisita, calcopirita, pirita, pirrotita, ouro, cristal-de-rocha, ametista, apatita e amianto, (COUTO *et al.*, 1991).

A esmeralda de Carnaíba foi descoberta na primeira metade da década de 60, são mais de quarenta anos de garimpagem, que ainda assim, persiste em apresentar condições favoráveis a novos achados.

No ano de 2000 iniciou-se o Projeto Avaliação das Mineralizações de Esmeralda de Carnaíba, executado pela CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, com atividades de pesquisa e exploração com sondagem rotativa e levantamentos aerogeofísicos. Foram realizados dez furos em Carnaíba de cima totalizando 2.824 metros de profundidade. Em 2005 foram executados mais nove furos em Carnaíba de cima e quatro furos na faixa Bráulia-Marota – Arrozal e área do Bode. Os 13 furos totalizaram 3.483 metros. A Tabela A.1 apresenta os dados quantitativos e físicos dos programas de sondagem.

Tabela A.1 – Dados de sondagem no projeto de Avaliação das Mineralizações de Esmeralda de Carnaíba. (MOREIRA & SILVA, 2006)

ANO	FURO	LOCAL	COORDENADAS	COTA DA BOCA DO FURO	EXTENSÃO	INCLINAÇÃO	VEIO SUPERIOR		VEIO INFERIOR	
			UTME / UTMN	m	m		PROF (m)	ESPESS. (m)	PROF. (m)	ESPESS. (m)
1981	F1	Carnaíba de Cima	341600/8815321	876	289,71	90°	*	*	278,00	6,55
	F2		341573/8815610	855	354,35	90°	236,90	8,20	341,20	7,20
	F3		341200/8816040	879	321,85	90°	241,50	13,85	*	*
	F4		341800/8815077	874	210,05	90°	110,00	2,00	*	*
Sub-total					1.175,96					
2000	F1A	Carnaíba de Cima W	341387/8815821	887	400,00	NS/70°	230,20	11,40	*	*
	F2A		340800/8815884	877	306,65	NS/70°	98,00	14,70	297,00	0,70
	F3A		340604/8815818	842	175,55	NS/70°	*	*	136,10	3,30
	F4A		340603/8815920	858	282,30	NS/70°	51,70	18,60	250,30	16,70
	F5A		340800/8815723	836	220,87	NS/70°	*	*	97,00	1,20
	F6A		341000/8815788	862	131,35	NS/65°	84,50	4,70	*	*
	F7A		341000/8815942	886	325,30	NS/70°	212,80	23,80	256,70	2,90
	F8A		341600/8815853	885	352,20	NS/75°	306,20	19,80	*	*
	F9A		340601/8815724	824	150,00	NS/65°	*	*	29,00	4,10
	F10A		341400/8816210	882	480,00	NS/70°	337,10	32,60	*	*
Sub-total					2.824,20					
2005	F1B	Carnaíba de Cima E	341800/8814960	850	298,25	NS/70°	*	*	*	*
	F2B		341600/8815491	851	349,40	90°	194,65	11,75	331,67	4,48
	F3B		341800/8815320	890	325,30	NS/70°	194,25	0,70	311,35	0,75
	F4B		(Furo suspenso)	-	-	-	-	-	-	-
	F5B		342000/8814880	843	119,00	NS/70°	29,03	0,37	-	*
	F6B		342200/8814600	818	121,80	NS/70°	*	*	*	*
	F7B	Carnaíba de Cima W	340576/8816051	888	315,75	90°	147,15	4,90	307,35	2,25
	F8B	Carnaíba de Cima N	341947/8816051	920	446,95	90°	*	*	*	*
	F9B	Carnaíba de Cima N	342600/8816378	958	255,20	S20°W/70°	*	*	*	*
	F10B	Carnaíba de Cima W	340400/8816051	880	364,95	90°	122,41	13,09	357,80	1,45
	F11B	Bráulia-Marota	341481/8813662	589	225,55	EW/60°	Veios não detectados			
	F12B		342176/8811846	543	221,60	EW/60°	Idem			
	F13B		342050/8812896	583	233,70	EW/60°	Idem			
F14B	342170/8812308		581	206,25	EW/60°	Idem				
Sub-total					3.483,70					
TOTAL					7.483,86					

* Veios (previstos) não constatados

A partir de 23 furos de sonda, foi detectada a continuidade das condições favoráveis à ocorrência de esmeralda e berilo em níveis profundos. Mapas e perfis de sondagem com certo nível de detalhe indicam o prolongamento das rochas de potencial positivo.

Mesmo em maiores profundidades, as reservas remanescentes podem ser equivalentes ao total retirado em todos os anos de existência dos garimpos.

Os veios-camada superior e inferior acham-se pouco explorados na área dos furos 2B, 1 e 3B, da mesma forma que acontece no veio camada inferior na área dos furos 7A, 3A e 4A, até o limite norte do garimpo, na região do furo 3, as chances em maiores profundidades são consideradas boas. Isto ocorre pois os veios mineralizados em Carnaíba de Cima são garimpados até a profundidade de 250 metros em função das dificuldades operacionais.

O aproveitamento de apreciáveis reservas remanescentes na região dependerá, cada vez mais, de investimentos consistentes em pesquisas geológicas, desenvolvimento de melhores técnicas de extração, segurança e a recuperação dos veios, gema e de subprodutos, com destaque para a molibdenita, que pouco se conhece sobre a perspectiva que oferece nas áreas da esmeralda de Carnaíba. Todas as informações são voltadas para as pesquisas com as esmeraldas, desta forma supõe-se que nos filões mineralizados possa haver ocorrências de molibdenita em função de sua forma de ocorrência. De todo modo é possível observar nas Figuras A.3 a A.6 que as possíveis ocorrências estão localizadas em profundidades em torno de 800m, o que inviabiliza atualmente o surgimento de uma mina de molibdenita além de faltar pesquisas para definir a distribuição das ocorrências, determinação de teores, e formas de recuperação e aproveitamento.

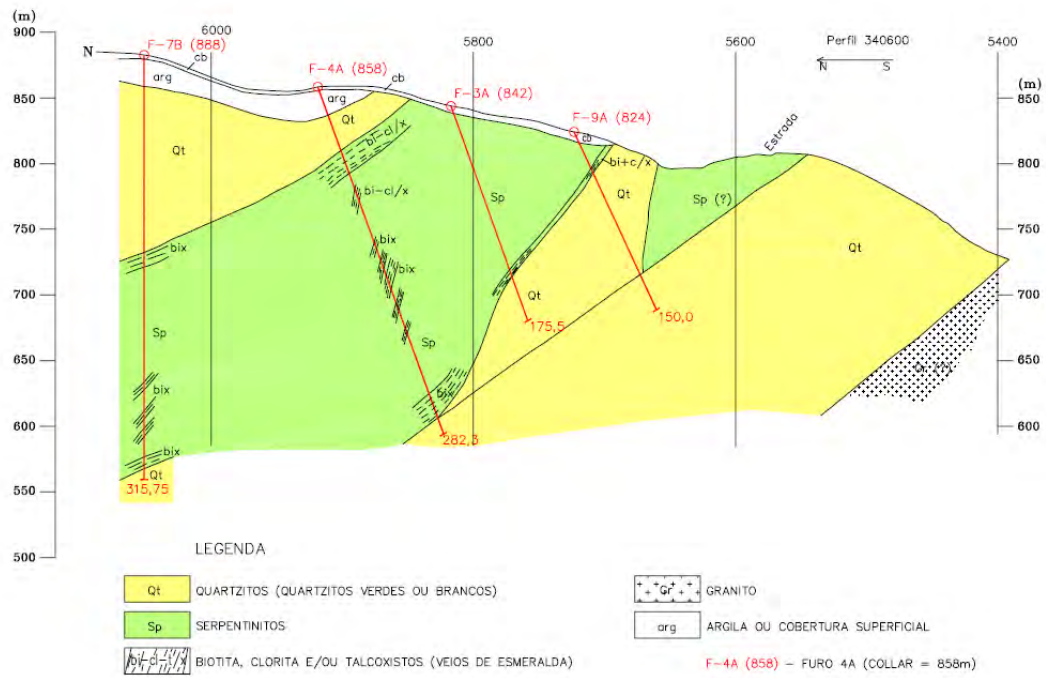
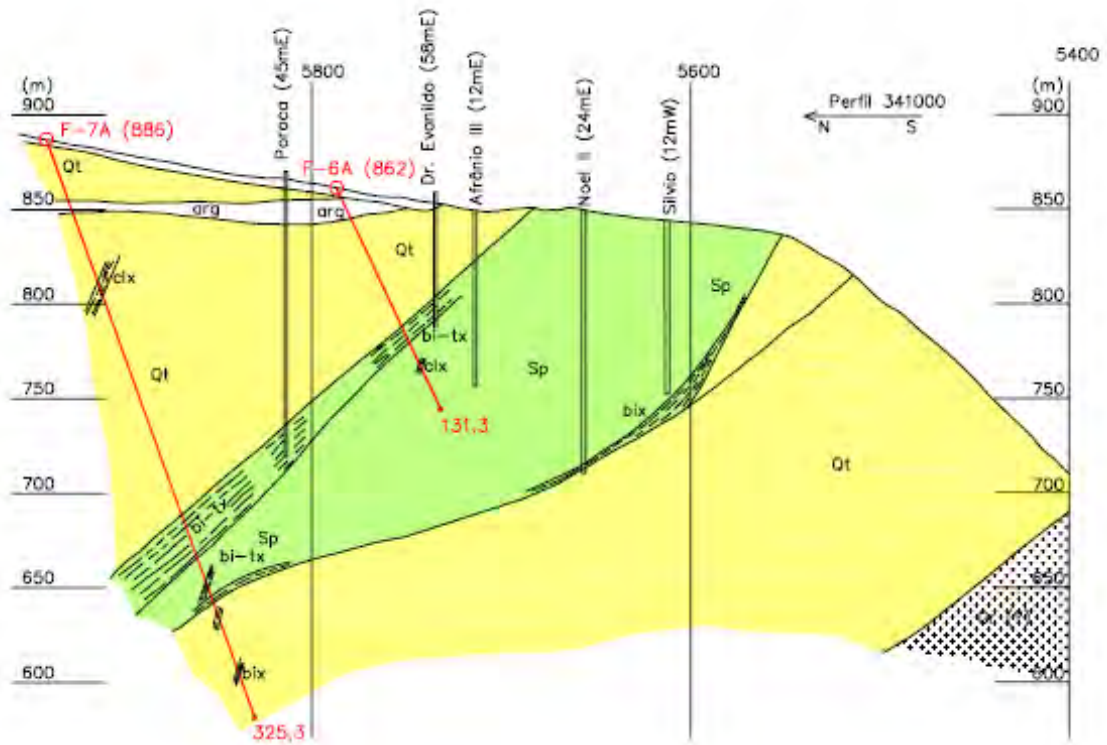


Figura A.3 - Perfil dos furos 3A e 4A, localizado em Carnaíba de cima, próximo ao garimpo do Mundé.

(MOREIRA & SILVA, 2006)



LEGENDA

- Qt QUARTZITOS (QUARTZITOS VERDES OU BRANCOS)
- Sp SERPENTINITOS
- BIOTITA, CLORITA E/OU TALCOXISTOS (VEIOS DE ESMERALDA)
- GRANITO
- arg ARGILA OU COBERTURA SUPERFICIAL
- Ⓢ F-7A (886) - FURO 7A (COLAR = 886m)
- SERVIÇO DE GARIMPO

Figura A.4 - Perfil do furo 7A, localizado em Carnaíba de Cima.

(MOREIRA & SILVA, 2006).

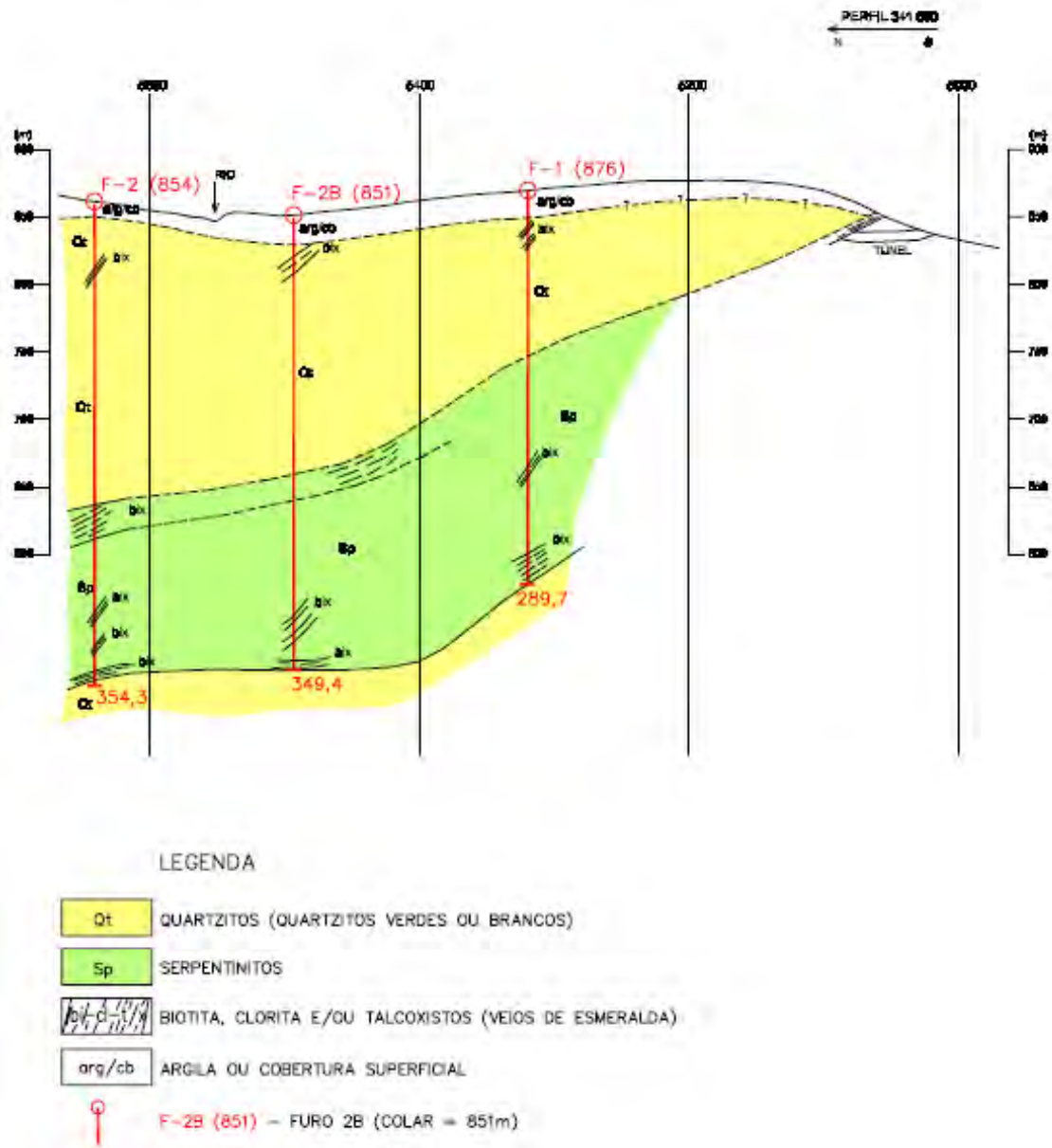
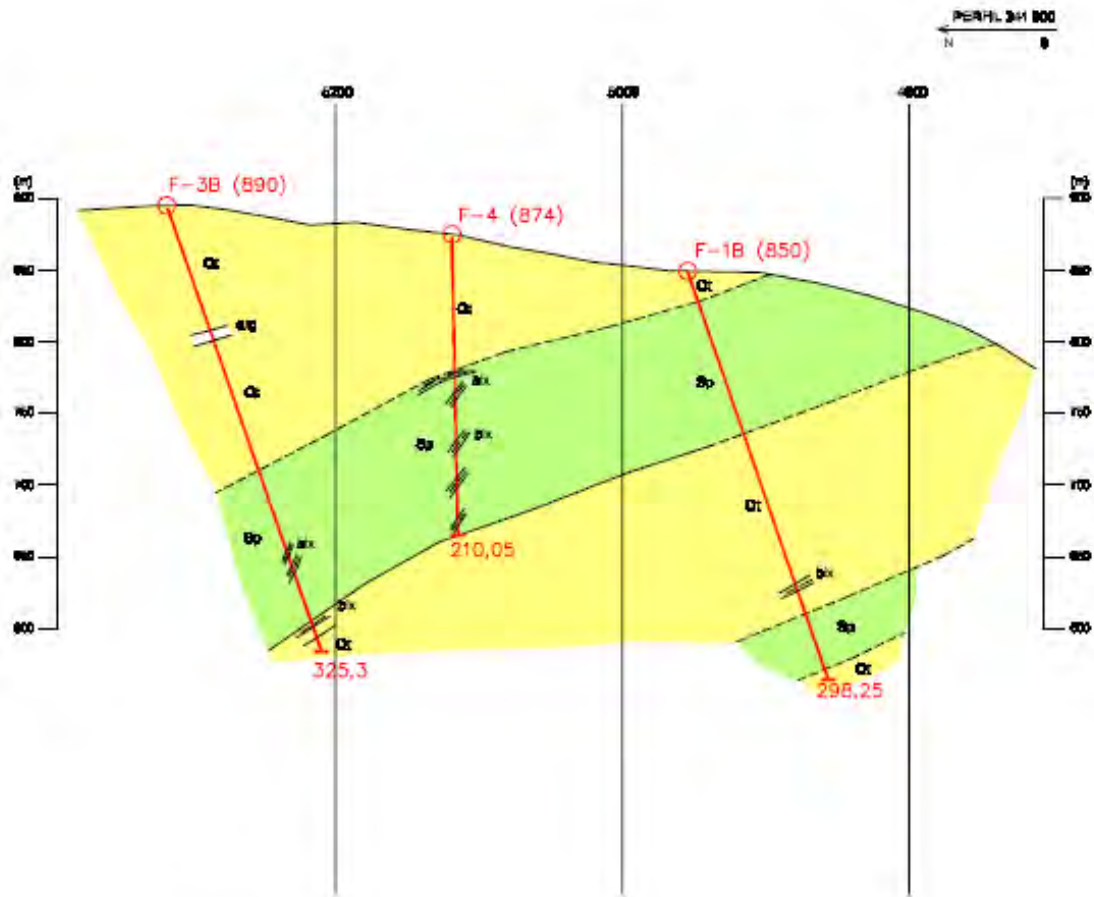


Figura A.5 - Perfil dos furos 2B e 1 localizado em Carnaíba de Cima.

(MOREIRA & SILVA, 2006).



LEGENDA

- | | |
|-----|--|
| Qt | QUARTZITOS (QUARTZITOS VERDES OU BRANCOS) |
| Sp | SERPENTINITOS |
| | BIOTITA, CLORITA E/OU TALCOXISTOS (VEIOS DE ESMERALDA) |
| arg | ARGILA |
| | F-3B (890) - FURO 3B (COLAR = 890m) |

Figura A.6 - Perfil do furo 3B, localizado em Carnaíba de Cima.

(MOREIRA & SILVA, 2006).

ANEXO - B

Propriedades dos compostos de molibdênio

1) Molibdato de Sódio (Na_2MoO_4)

O $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, desidratado é formado entre 10 a 100°C , enquanto que o deca-hidrato é formado abaixo de cerca de 10°C . O ponto de fusão de Na_2MoO_4 anidro é 627°C e a sua densidade é $3,28 \text{ g/cm}^3$. A solubilidade do molibdato de sódio a 15°C é 39,27% e a 100°C é 45,27%.

2) Molibdato de amônia ($(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{MoO}_4$)

Quimicamente refinado por dissolução do MoO_3 (ou MoO_3 puro) em NH_4OH . A solução é filtrada e, em seguida, evaporada. Os cristais obtidos são posteriormente filtrados e secados e prontos para usar. Este é provavelmente o mais puro molibdênio disponível comercialmente no mercado hoje.

3) Molibdato de cálcio (CaMoO_4)

O sal é preparado a partir de soluções aquosas de molibdatos pela adição de cloreto de cálcio. Ele também pode ser preparado por interação do óxido de cálcio e anidridos molíbdico a temperaturas acima de 450°C . A densidade do sal é $4,28 \text{ g/cm}^3$ e funde a 1520°C .

4) Molibdato de Ferro

Existem duas formas, sendo um o ferromolibdato, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o outro o molibdato ferroso, FeMoO_4 . O ferromolibdato separa-se como um precipitado amarelo quando o cloreto férrico ou sulfato é adicionado a uma solução de molibdato de sódio. A precipitação do ferromolibdato correspondente a um valor de pH de 3,5 aproximadamente. O precipitado formado a valores de pH mais elevados contém ferro e tem uma cor castanha, enquanto que o precipitado formado em valores mais baixos de pH contém ácido molíbdico. O ferromolibdato decompõe-se para os seus óxidos

constituintes Fe_3O_3 , e MoO_3 , quando aquecido acima de 600°C . Molibdato ferroso não é precipitado a partir de soluções de molibdato, uma vez que os ions Fe^{2+} reduz MoO_4^{2-} , FeO e MoO_3 , a mistura é aquecida 500 a 600°C na ausência de ar para obter o molibdato ferroso.

5) Molibdato de chumbo (PbMoO_4)

É um sal, branco moderadamente solúvel e ocorre na natureza como o mineral wulfenita. O sal pode ser preparado por precipitação a partir de soluções de molibdatos de metais alcalinos ou por aquecimento de uma mistura de PbO e MoO_3 de 500 a 600°C . A densidade de molibdato de chumbo é 6,92 e o seu ponto de fusão é de 1065°C .

6) Molibdato de cobre (CuMoO_4)

O molibdato de cobre anidro, CuMoO_4 , é um pó verde-amarelado que é preparado por aquecimento de uma mistura de CuO e MoO_3 de 500 a 700°C . O sal derrete a 820°C . Os molibdatos de cobre, verde brilhante são precipitados a partir de soluções aquosas de molibdato de sódio pela adição de sais de cobre. Dependendo das condições de precipitação a composição de precipitados, corresponde à fórmula $\text{CuO} \cdot 3\text{CuMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou assume a composição do mineral lindgrenite, $2\text{CuMoO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

7) Paramolibdato de sódio ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$)

Cristaliza a partir de soluções de molibdato de sódio quando estas são neutralizadas para um pH 5. A solubilidade do hidrato cristalino a 30°C são 157 gramas por 100 gramas de água. O sal anidro é moderadamente solúvel em água.

8) Paramolibdato de amônia ($3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Cristaliza-se a partir de solução amoniacal em que a proporção molecular $\text{NH}_3:\text{MoO}_3$ é 6:7 ou ligeiramente superior. Esta relação é obtida por evaporação da solução, expulsando assim amônia ou neutralizando parte da amônia. Sua solubilidade em água a 20°C é de cerca de 300 g/l de 80 a 90°C é cerca de 500 g/l. Paramolibdato de amônia começa a decompor a 150°C . A amônia evoluiu com formação de tetramolibdato, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ e a 350°C é completamente expulsa e MoO_3 , é deixado para trás. Este sal de amônia é um produto comercial comum de molibdênio e é um intermediário para a produção de MoO_3 puro.

9) Fosfomolibdato de amônia ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Este é um dos sais mais populares que pertencem a este tipo de compostos. É um sal moderadamente solúvel que é precipitado quando uma solução de molibdato de amônio em ácido nítrico é tratada com uma solução de fosfato contendo ácido nítrico. Esta reação é usada extensivamente para a detecção e a determinação analítica de ácido fosfórico.

ANEXO - C

A análise dos cristais de molibdenita de Carnaíba

Rapport d'analyseActivation Neutronique

M Luiz R.P. de Andrade Lima
 McGill University
 Dept. Chemical Engineering
 3610 University Street
 Room 6100
 Montreal, Quebec
 H2A 2B2

le 6 juin 2006

Concentration (ppm)		Concentration (ppm)	
Mocar2		Mocar2	
Na	231	In	<0.05
Hg	1.8%	Sn	<50
Al	1.2%	Sb	<1
Si	<5%	Te	<150
S	Mo	I	<10
Cl	<150	Cs	78
K	1.1%	Ba	<50
Ca	Mo	La	<1
Sc	0.9	Ce	7.6
Ti	<250	Pr	<20
V	10.2	Nd	16
Cr	86	Sm	<0.5
Mn	391	Eu	0.8
Fe	7121	Gd	<10
Co	11.4	Tb	0.34
Ni	142	Dy	<1
Cu	<100	Ho	<3
Zn	60	Ta	<1
Ga	9	Yb	<2
Ge	<25	Lu	0.12
As	<1	Kf	<0.05
Se	63	Ta	6.8
Br	<2	W	98
Rb	331	Re	<2
Sr	<20	Os	<0.6
Zr	60	Ir	<0.002
Mo	38%	Pt	<20
Ru	<1	Au	0.17
Pd	<6	Hg	<15
Ag	6.3	Th	0.94
Cd	<15	U	<5

Précision = ±5%

Jean Et-Pierre
 IGN

Figura C.1 – Resultado da análise por ativação neutronica realizada Universidade de Montreal, Canadá.

ANEXO - D

Imagens em elétrons secundários do óxido de molibdênio produzido.

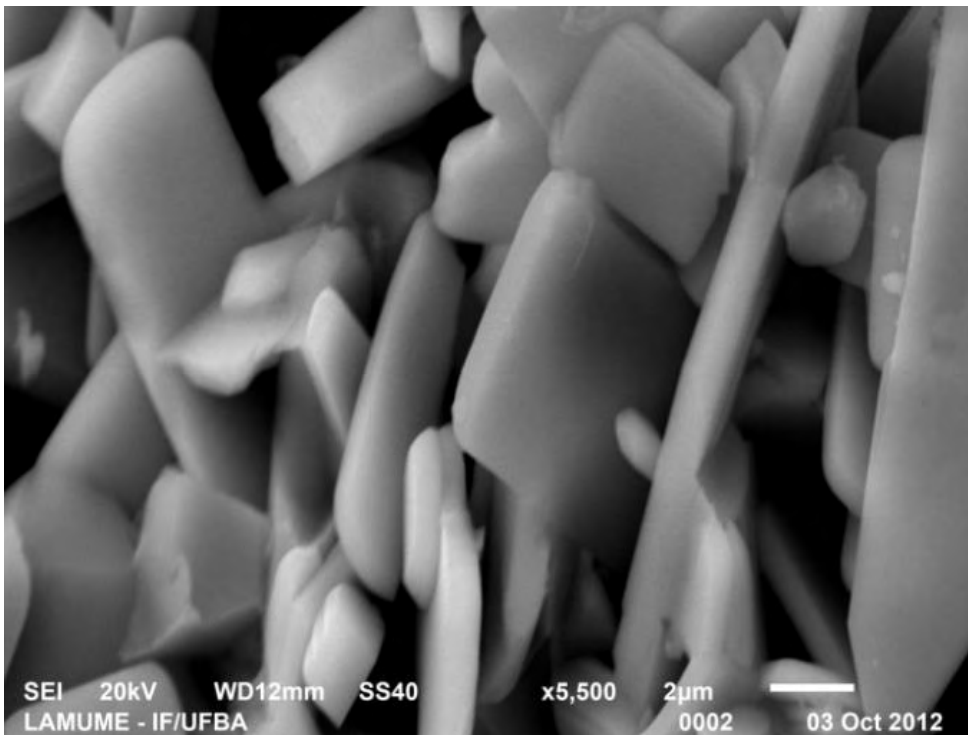
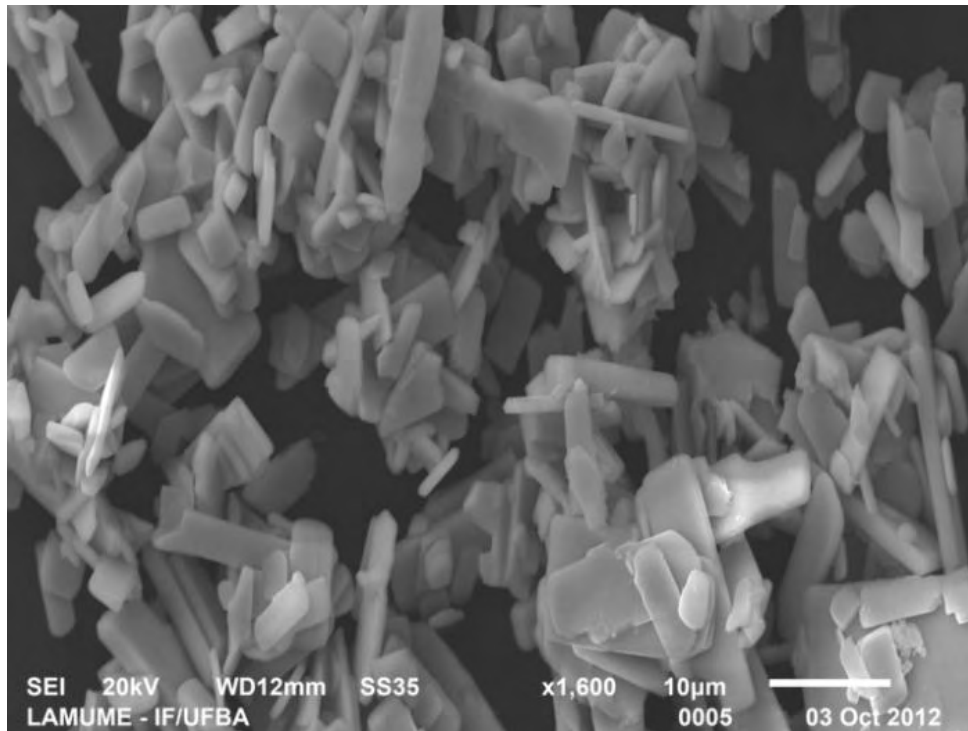


Figura D.1 - óxido de molibdênio produzido sob a forma de prismas.

ANEXO - E

**Imagens em elétrons secundários do molibdênio
metálico produzido**

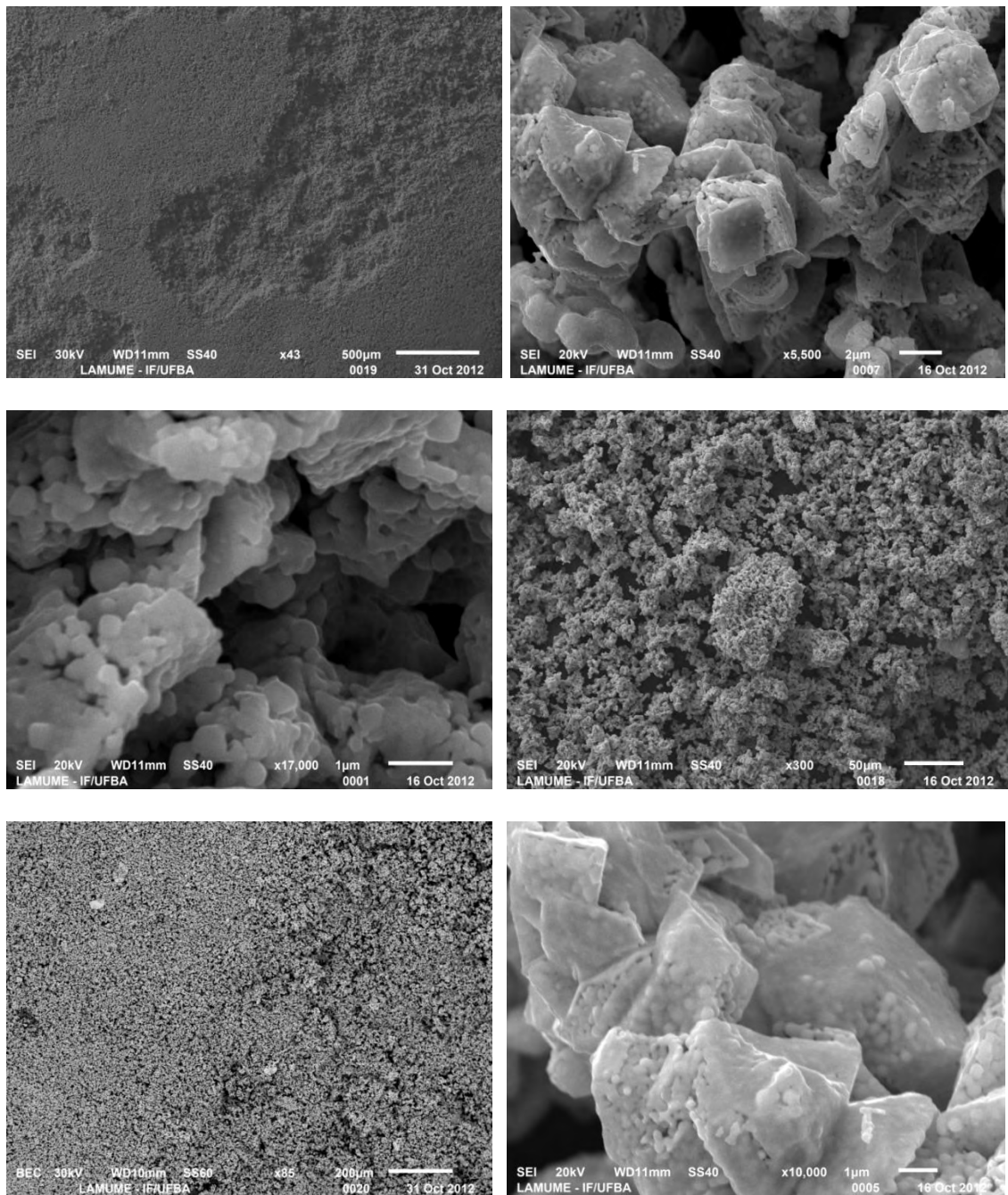


Figura E.1 - Molibdênio metálico produzido.

ANEXO - F

Eletrolixiviação da molibdenita de Carnaíba (BA)

Um estudo preliminar indicou que a molibdenita de Caraíba pode ser dissolvida através de eletrolixiviação a partir de uma solução de clorato de sódio.

Os testes de eletrolixiviação foram realizados no sistema mostrado na Figura F.1, que consiste de uma fonte estabilizada de corrente que alimenta os eletrodos dispostos em um reator de 500 ml.

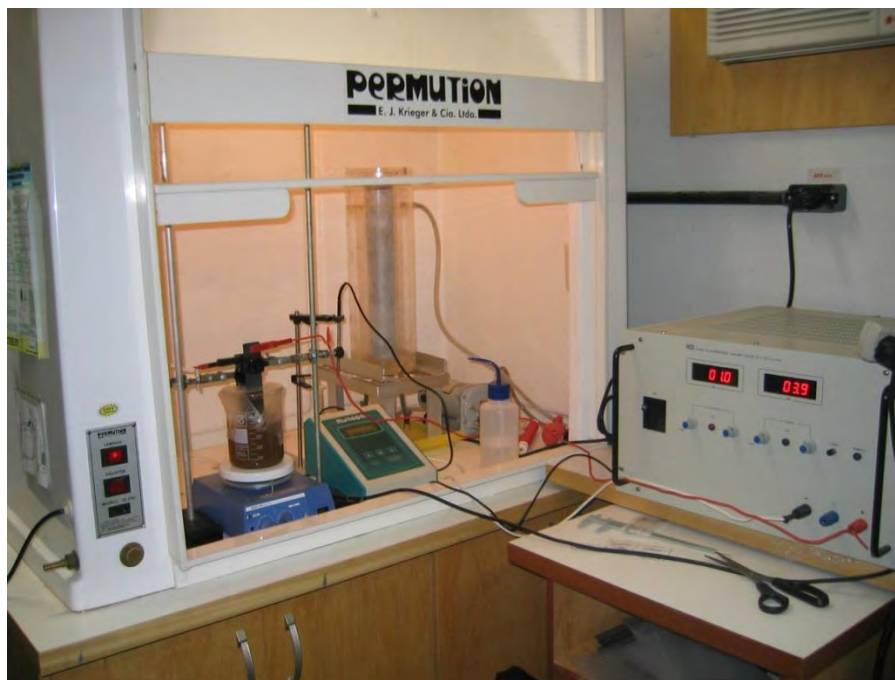


Figura F.1 - Montagem experimental para a eletrolixiviação (DE ANDRADE LIMA *et al.*, 2008).

Utilizou-se em cada experimento 20 gramas do rejeito e 250 ml de uma solução aquosa dois molar de cloreto de sódio. Foi utilizado um agitador magnético com uma velocidade de rotação suficiente para garantir que todo o sólido estivesse em suspensão. Como ânodo foi utilizado um eletrodo de grafita com dimensões de 2 x 54 x 40 mm e como cátodo foi utilizado um eletrodo de aço inoxidável AISI 316 com 2,0 x 4,5 x 40,0 mm. O espaçamento dos eletrodos foi de 25,4 mm. O pH foi ajustado para 1,6 e controlado com adição de ácido clorídrico. A tensão foi mantida entre 5,0 e 5,5 V e a corrente em 2,0 A (o que resultou em uma densidade de corrente de cerca de 5,3 A/dm²). Os testes foram realizados a temperatura ambiente, cerca de 26 °C.



Figura F.2 – Detalhe da montagem experimental (DE ANDRADE LIMA *et al.*, 2008).

O efeito do tempo de reação foi observado coletando-se amostras ao longo de 1, 2, 3 e 5 horas de lixiviação (Figura F.3). As amostras foram de polpa foram filtradas, produzindo um sólido reagido e um líquido enriquecido, e a remoção do pó eletrodepositado na superfície do cátodo. As amostras foram analisadas para avaliação da efetividade do processo.

Posteriormente foi realizada uma análise de difração de raios-X do minério e do rejeito obtido após a eletrolixiviação. Através da Figura F.4 é possível comparar os picos de molibdenita antes e após a eletrolixiviação. Percebemos que a técnica é eficiente na dissolução da molibdenita.

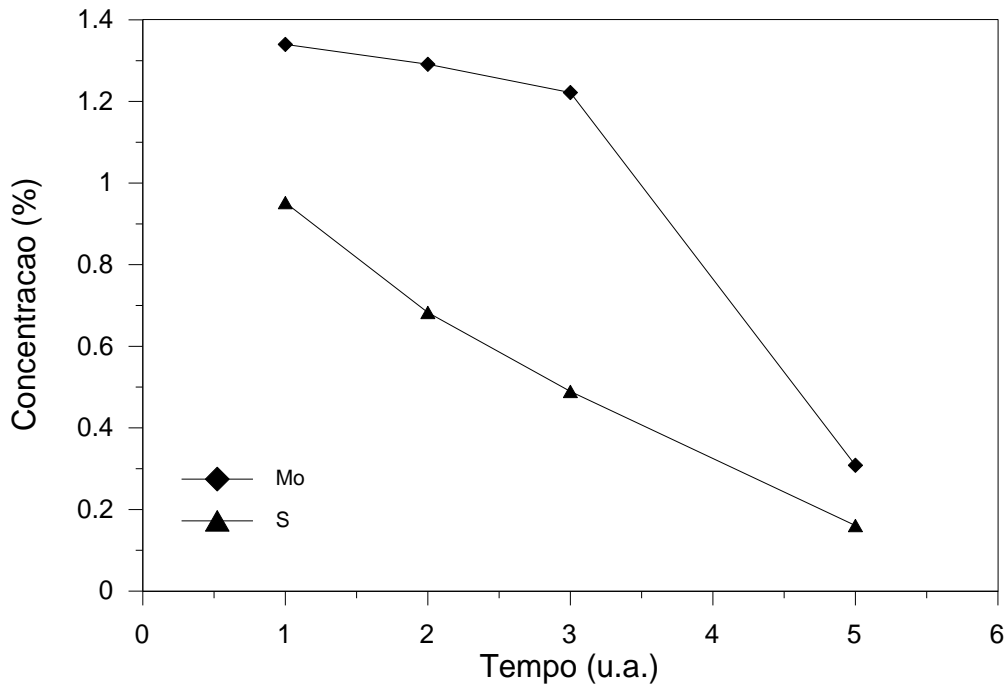


Figura F.3 - Evolução da concentração do molibdênio e enxofre no sólido durante a eletrolixiviação do minério de Carnaíba.

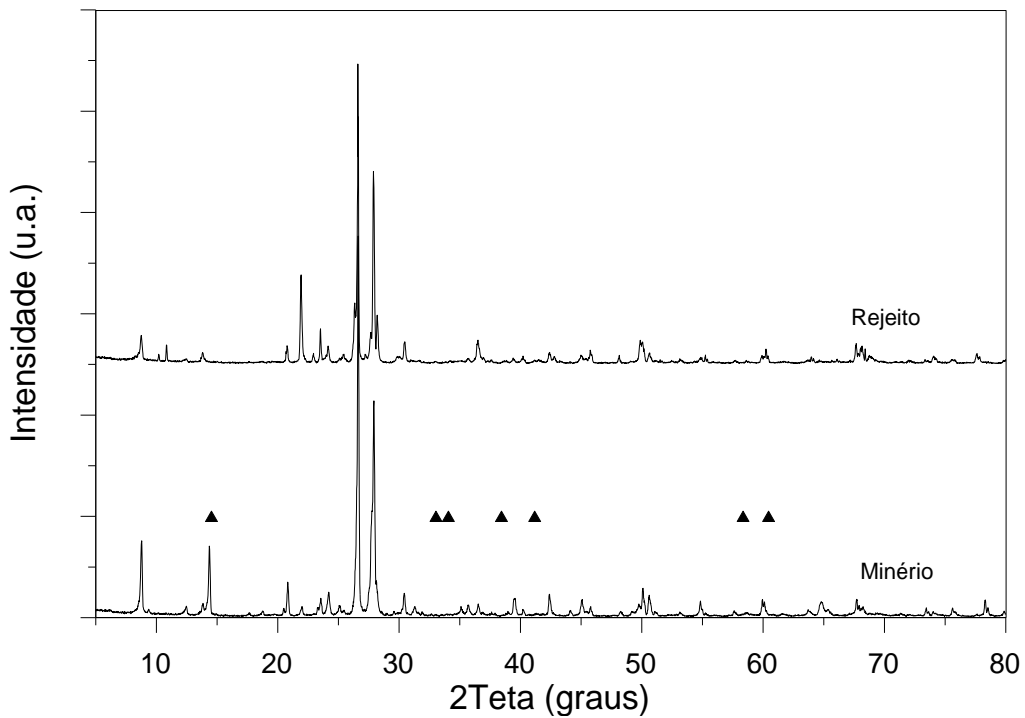


Figura F.4 - Difração de raios X do minério de Carnaíba e do rejeito da eletrolixiviação mostrando a redução dos picos referentes à molibdenita (indicada por triângulos).

ANEXO - G

Patentes sobre produção de molibdênio

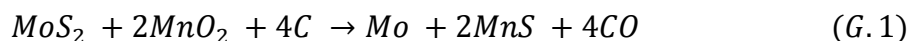
Diversos autores desenvolveram processos relacionados à produção do molibdênio, que constituíram novos métodos de trabalho e conseqüentemente patentes. A seguir é apresentado um alguns resumo dos processos.

a) US PATENTE 1,401,924 - (SARGENT, 1921)

SARGENT, 1921, desenvolveu um processo referente à recuperação de molibdênio a partir da molibdenita utilizando óxido de manganês na presença de um agente redutor tal como carbono que constitui a Patente 1,401,924, intitulado: Processo para a recuperação do molibdênio a partir da molibdenita.

O objeto da invenção proporciona um método através do qual o molibdênio, substancialmente livre de enxofre, pode ser recuperado economicamente a partir da molibdenita, e também pode proporcionar um método para produzir uma liga de molibdênio de baixo teor de enxofre.

A invenção, em seus aspectos mais amplos se refere, a descoberta de que a molibdenita se combina com um óxido de manganês com uma reação exotérmica que produz calor quase suficiente para tornar a reação contínua e auto sustentavel após a molibdenita e o óxido metálico ter sido aquecido à temperatura de reação. A reação ocorre com dióxido de manganês na presença de um agente redutor tal como carbono. A reação ocorre em uma temperatura elevada, numa fornalha com o auxílio de um cadinho. No entanto, o processo pode ser realizado de preferência em um forno elétrico. Antes de ser introduzida no forno a molibdenita é fragmentada e o pó é misturado com dióxido de manganês em pó e um agente de redução adequado tal como carbono, na forma de carvão vegetal, coque e semelhantes. Quando as proporções adequadas destes materiais são usadas, verificou-se que a uma temperatura de cerca de 2000° F a seguinte reação realiza-se:



Verificou que o dióxido de carbono passa como um gás, e que substancialmente vai formando molibdênio puro e na parte inferior do forno, uma escória líquida separa-se e flutua sobre, o molibdênio.

b) US PATENTE 2,398,114 – (RENNIE, 1946)

RENNIE, 1946, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 2,398,114; intitulado Redução do trióxido de molibdênio.

As figuras a seguir apresentam o esquema da invenção proposta por RENNIE.

- i) A Figura G.1 apresenta o receptáculo (11) que contém uma quantidade de pó de trióxido de molibdênio (12), na forma em que é recebida.

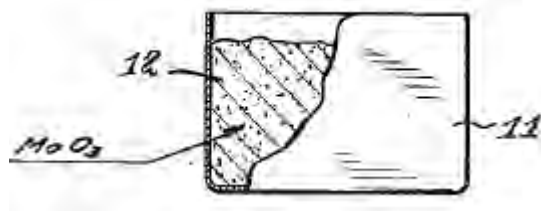


Figura G.1 – Esquema do processo de redução (RENNIE, 1946).

- ii) De acordo com a Figura G.2, o MoO_3 é molhado através da tubulação de água (13) com auxílio do bico de pulverização (14).

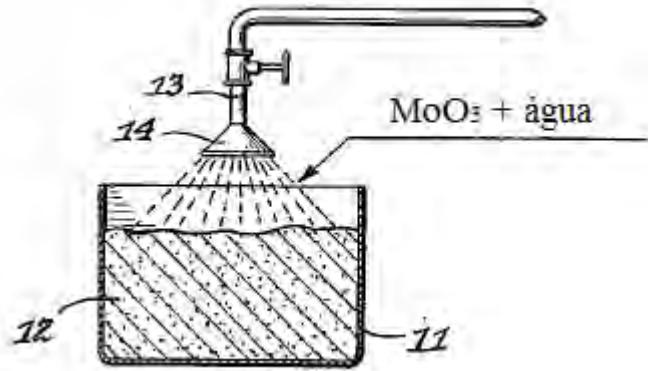


Figura G.2 – Esquema do processo de redução (RENNIE, 1946).

- iii) Em seguida, a polpa é colocada numa máquina de granulação (15), como mostrado na Figura G.3, para que o trióxido de molibdênio forme grânulos (16). Estes grânulos podem ser secos de qualquer forma desejada ou cair sobre uma correia (17), que passa por baixo do ar de secagem como um ventilador (18). Ele é finalmente descarregado sobre barcos (19) formados de metal relativamente refratário tal como níquel.

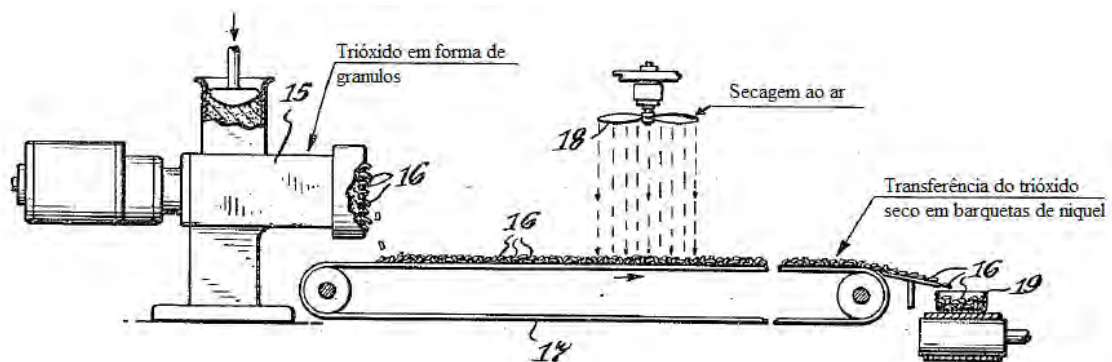


Figura G.3 – Esquema do processo de redução (RENNIE, 1946).

- iv) É desejável que os barcos se estendam de uma extremidade a outra dentro do tubo de aquecimento tal como ilustrado na figura G.4.

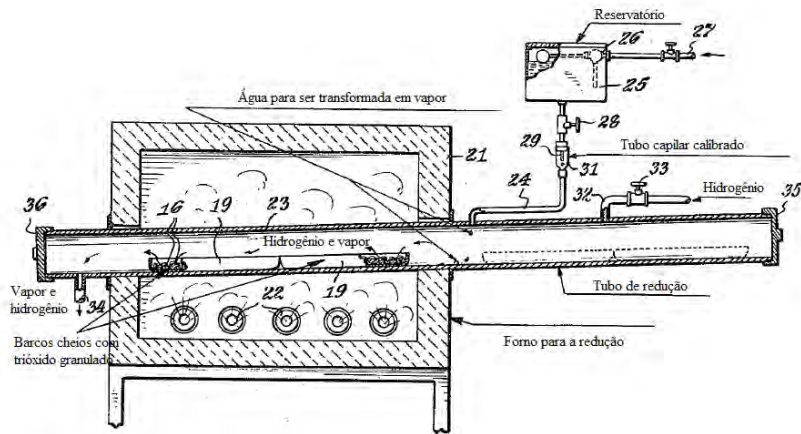


Figura G.4 – Esquema do processo de redução (RENNIE, 1946).

A operação de redução começa a uma temperatura de cerca de 180°C , a temperatura aumenta ao longo de um período de meia hora a cerca de 430°C tempo durante o qual uma corrente lenta de hidrogênio é emitida a partir do tubo (32). A redução ocorre por aproximadamente 2 horas a uma temperatura de aproximadamente 1040°C . Após a redução a temperatura do forno vai diminuindo gradualmente.

c) US PATENTE 2,154,322; 1948 – (IREDELL, 1948)

A presente invenção refere-se à fabricação de molibdênio, e, a otimização das propriedades do metal. O principal objetivo é produzir molibdênio metálico a partir da adição de um composto de boro a um composto de molibdênio, tais como um óxido intermediário, ou óxidos, antes da redução. A redução ocorre num atmosfera redutora com o gás hidrogênio e 0,01 a 0,5% de óxido bórico.

O processo ocorre de acordo com as figuras abaixo:

- i) A Figura G.5 é uma vista em corte axial de uma fornalha de redução em que o produto bruto pode ser inicialmente reduzido a um óxido inferior.

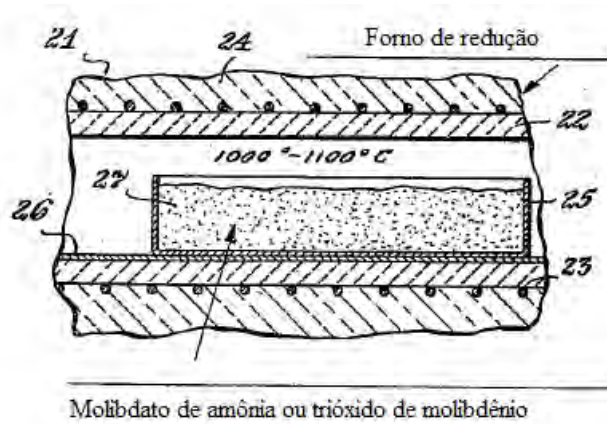


Figura G.5 – Esquema do processo de redução (IREDELL,1948).

O molibdato de amônia ou o trióxido de molibdênio (27) é colocado em barcos (25) para ser inserido no forno para a redução. Os barcos são apoiados em um tubo (22) ou tira (26), onde podem se deslocar no forno.

ii) A Figura G.6 é uma vista em corte vertical de uma peneira

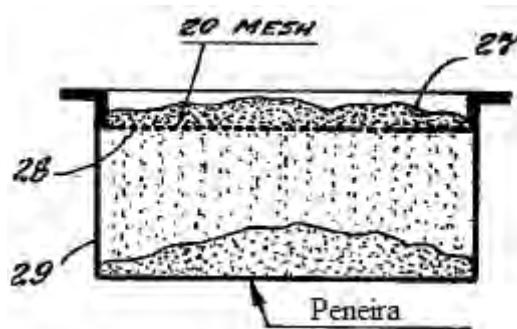


Figura G.6 – Esquema do processo de redução (IREDELL,1948).

O material parcialmente reduzido passa por uma peneira (20) para remover as protuberâncias, o material passante fica armazenado num receptáculo (29).

- iii) A Figura G.7 é uma vista em corte vertical de um recipiente que ilustra a mistura do molibdênio parcialmente reduzido com um composto de boro.

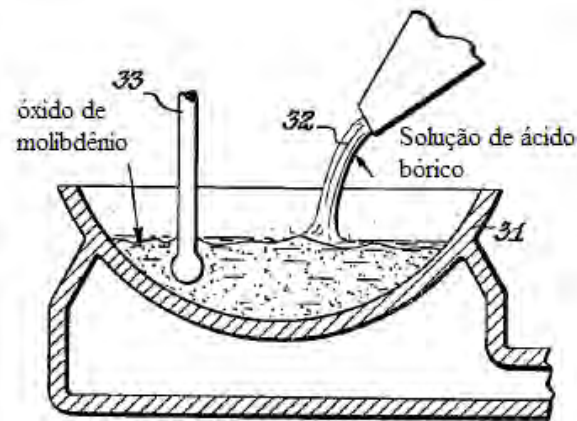


Figura G.7 – Esquema do processo de redução (IREDELL,1948).

- iv) A Figura G.8 é uma vista em corte vertical do aparelho da Figura G.7, que ilustra a subsequente mistura.

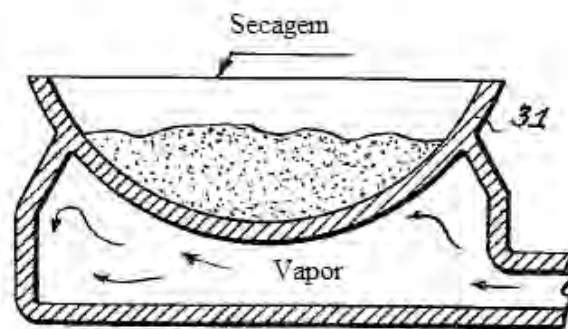


Figura G.8 – Esquema do processo de redução (IREDELL,1948).

- v) A Figura G.9 é uma vista que corresponde a G.8, mas mostrando a agitação subsequente do material seco.

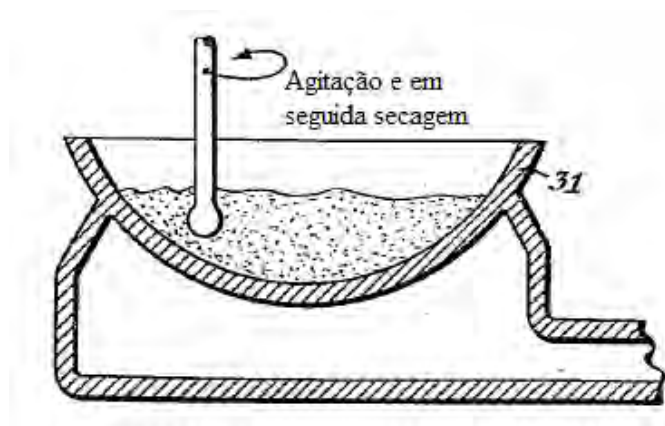


Figura G.10 – Esquema do processo de redução (IREDELL,1948).

O método consiste em um composto intermediário (óxido ou dióxido), obtido após a redução do molibdato de amônio ou de trióxido de molibdênio, com um composto de boro, de preferência o óxido, convenientemente sob a forma de solução de ácido bórico. A dopagem é realizada misturando intimamente o óxido intermediário, ou óxidos, com a quantidade adequada de solução de ácido bórico. Resultados desejáveis foram obtidos com cerca de 0,5% de óxido bórico em dióxido de molibdênio. Uma gama preferida situa-se entre 0,01% e 0,5%, a parte mais desejável do referido intervalo entre 0,25% sendo e 0,5%.

A redução do óxido é realizada em um forno, a uma temperatura de 1100° C, e aí mantida durante cerca de vinte horas, de modo que haja a redução completa e a remoção do excesso de boro como um hidreto. A julgar pela cor da chama do hidrogênio que é queimado, ele leva aproximadamente 1/2 hora para remover o boro.

d) US PATENTE 2,776,887 – (KELLY, *et al.*, 1957)

KELLY, *et al.*, 1957, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 2,776,887; intitulado Preparação de molibdênio.

O metal produzido de acordo com a invenção, depois de uma redução padrão de hidrogênio a 1100° C sai do forno, mantendo uma pequena percentagem de carbono atômica-disperso, que é benéfica durante as operações subsequentes de sinterização. A mistura pode então ser reduzida de maneira convencional ou a temperaturas mais baixas, tal como entre 1100° e 800° C durante 2 a 6 horas, sendo entendido que em geral as temperaturas mais baixas requerem tempos mais longos para efetuar a redução completa. É necessário passar o pó através de uma tela em 200 malha de acordo com a prática convencional. Antes da invenção, verificou-se ser necessário 5 horas para reduzir o dióxido a uma temperatura de cerca de 1100° C.

e) US PATENTE 3,146,093 – (FOOS, *et al.*, 1964)

FOOS, *et al.*, 1964, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 3,146,093; intitulado Processo para preparação do molibdênio metálico.

Para a produção do metal de molibdênio, a molibdenita é convertida em MoO_3 pela queima num forno a cerca de 593° C. O concentrado resultante passa por processos químicos. Embora este MoO_3 seja de alta pureza, os rendimentos são apenas de 60 a 70%. A otimização do concentrado envolve o tratamento químico aquoso alcalino e amoniacal, utilizando produtos químicos, tais como Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ou NH_4OH sob pressão, seguido por acidificação controlada para precipitar MoO_3 hidrato ou molibdato de amônia. Os rendimentos são ligeiramente maiores neste método porque varios licores podem ser convenientemente reciclados, mas é óbvio que o método é

considerado caro e demorado. O pó de molibdênio metálico é preparado a partir do MoO_3 em alta temperatura, em duas fases com hidrogênio. A primeira fase ocorre a cerca de 600°C porque MoO_3 é volátil acima desta temperatura. Concentrações elevadas de água nos vapores leva à formação de pó de molibdênio grosseiro, o que seria inaceitável em certos processos metalúrgicos. O segundo estágio ocorre entre 950° e 110°C de acordo com a equação:



f) US PATENTE 3,196,004 – (KUNDA, 1965)

KUNDA, 1965, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 3,196,004, intitulado: Processo para a recuperação do molibdênio.

Esta invenção refere-se a um novo processo para a produção do metal de molibdênio a partir de material de molibdênio e mais particularmente do sulfeto de molibdênio concentrado.

Há dois métodos comumente usados para o tratamento da molibdenita, para a recuperação de metais de molibdênio. No primeiro método, a molibdenita é ustulada em cerca de 500°C para expulsar substancialmente todo o enxofre como o dióxido de enxofre, deixando o trióxido de molibdênio, MoO_3 . O trióxido de molibdênio é lixiviado com uma solução de hidróxido de amônio aquoso diluído. A solução é evaporada para a obtenção dos cristais de molibdato de amônia, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. O molibdênio metálico é obtido por redução com hidrogênio a uma temperatura de aproximadamente 1093°C . No segundo método o trióxido de molibdênio é purificado por volatilização em sílica numa fornalha e o MoO_3 condensado, purificado é reduzido com hidrogênio para produzir molibdênio metálico. Há um número de problemas encontrados no tratamento da molibdenita por estes métodos convencionais. No processo mencionado, a pureza do molibdênio recuperado é baixa. No segundo processo acima referido os rendimentos de molibdênio são maiores do que o obtido na primeira, mas a recuperação total do molibdênio é relativamente baixa na ordem de 60 a 70%.

Além disso, é evidente que este método seria caro e demorado. A invenção busca superar os problemas dos processos anteriores e fornece um método relativamente simples e eficiente de recuperação do molibdênio de alta pureza a partir deste material. O método também é adaptável para aplicação de outros materiais como se tornará evidente a seguir.

No processo, a molibdenita é convertida em MoO_3 por qualquer dos métodos convencionais, em seguida o MoO_3 é lixiviado, em uma solução de sulfato de amônia à temperatura ambiente, a solução é purificada, se necessário, para remover o cobre e outras impurezas metálicas, o molibdênio é precipitado, na presença de um catalisador, a elevada temperatura e pressão com a presença de um gás redutor como o hidrogênio. Após a precipitação é obtido um sal complexo, contendo cerca de 60% Mo. Este sal é então reduzido por hidrogênio, a 982°C para produzir pó de molibdênio puro.

O processo desta invenção permite o tratamento dos concentrados com alto teor de cobre com igual facilidade como aqueles pobres em cobre. Eliminando assim a flotação para produzir um concentrado adequado para processamento pelos métodos conhecidos. O precipitado de molibdênio é muito fácil de filtrar e lavar e é muito mais simples e rapidamente reduzido ao metal de molibdênio puro do que o correspondente produto produzido por precipitação ou sublimação dos processos de arte prévia.

g) US PATENTE 3,264,098 – (HEYTMEIJER, 1966)

HEYTMEIJER, 1966, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 3,264,098; intitulado Processo para produção de molibdênio em leito fluidizado .

O processo pode ser ilustrado nas Figuras abaixo. Na figura G.11 o óxido de um metal refratário é reduzido a metal puro elementar, através da fluidificação e de um gás redutor tal como hidrogênio. O gás redutor é introduzido num tubo de vidro *Vycor*. O gás redutor é aquecido por meio de transferência de calor (3). Antes de entrar na zona de leito fluidizado, onde o óxido está localizado a fluidificação e a redução do gás é

distribuída uniformemente pela placa de distribuição de gás (4). Um vibrador vibra continuamente o sistema, enquanto está em operação.

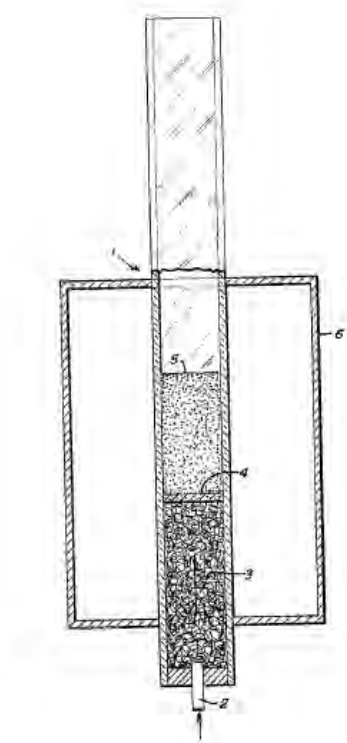


Figura G.11 – Esquema do processo de redução (HEYTMEIJER, 1966).

Na Figura G.12 em uma única fase redutora a fluidificação e a redução de gás é introduzida através de uma conduta (12) para a vertical reduzindo a câmara (11). O gás redutor é distribuído uniformemente na câmara de gás mantendo o óxido (15) em suspensão. O vibrador (14) está em contato com o aparelho e vibra continuamente o sistema durante toda a redução. Depois disso, o óxido do metal refratário é introduzido no aparelho através da abertura de alimentação (17) e o ciclo é repetido.

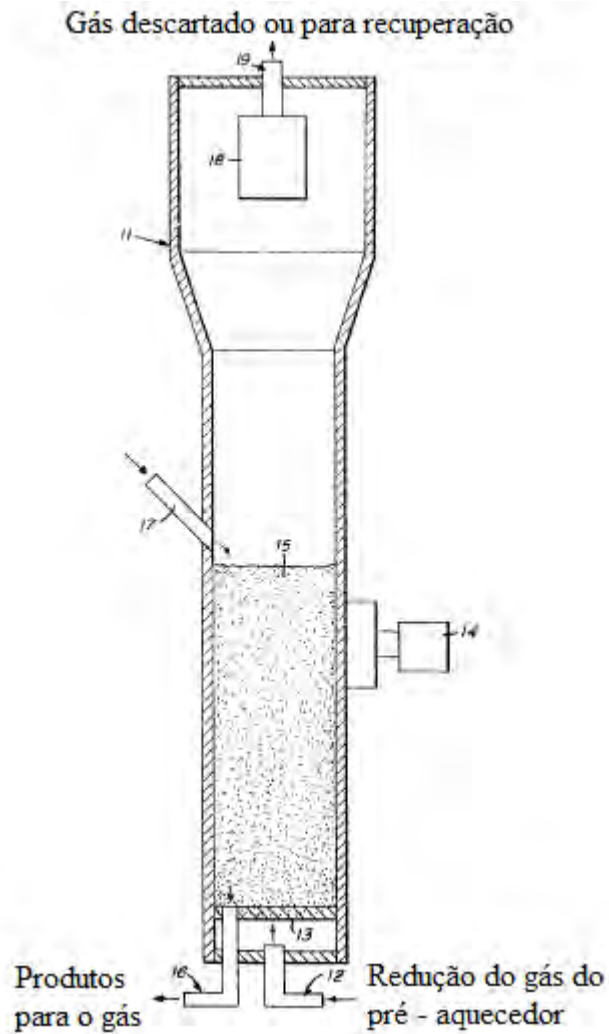


Figura G.12 – Esquema do processo de redução (HEYTMEIJER, 1966).

Na figura G.13 o gás é introduzida na vertical, reduzindo a coluna (21) através da conduta (27) na parte inferior do colo (21) com uma velocidade suficiente para manter o óxido em suspensão. O gás redutor é uniformemente distribuído por placas de distribuição de gás (23), que separam as zonas fisicamente, antes de entrar em cada uma das respectivas áreas de redução. A velocidade do gás de redução com o auxílio dos vibradores (24) mante o óxido num estado constante de agitação. O material parcialmente reduzido é extraído ou conduzido para a área de redução inferior através de tubos de descida (26) e, finalmente, para fora da câmara de redução (21), através da abertura (22) no fundo da câmara para um recipiente de produto de gás. O gás redutor usado é removido da câmara de redução (29) para a área de recuperação e/ou descarte.

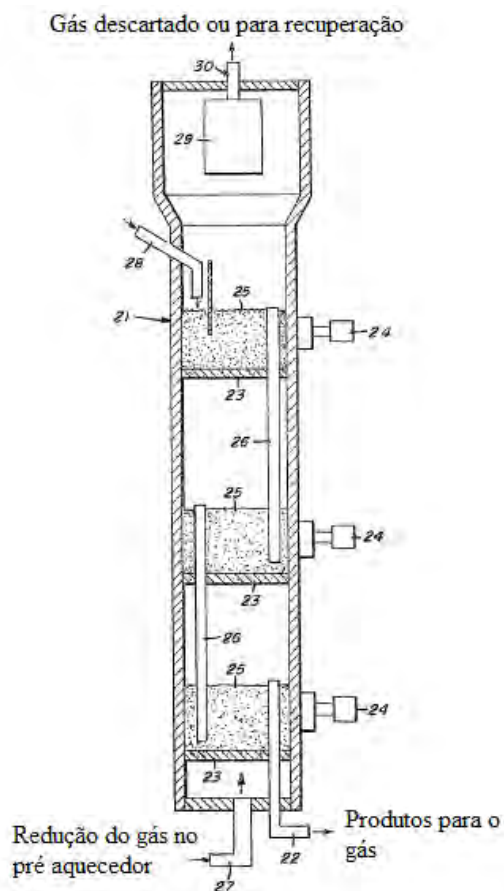


Figura G.13 – Esquema do processo de redução (HEYTMEIJER, 1966).

Gases, como o hidrogênio, metano, propano e gases semelhantes podem ser utilizados como gás redutor. O gás preferido é o hidrogênio.

Alguns materiais que podem ser usados como meios de transferência de calor tais como: aço, cobre, lã de aço. As temperaturas para a redução mais eficaz do trióxido de molibdênio e do paramolibdatos de amônia são em 650° e 1440° C.

h) US PATENTE 3,336,100 – (CLOPPET, R. et al., 1967)

Esta invenção refere-se à preparação de dióxido de molibdênio para fins industriais como a produção de aços e ligas de molibdênio. A prática industrial atual inclui a adição de uma liga de molibdênio, geralmente ferromolibdênio, que tem

a quantidade de molibdênio necessária. Outra prática compreende a adição de ferromolibdênio para o banho em fusão. Tais práticas têm desvantagens devido ao elevado ponto de fusão e uma grande densidade de ferromolibdênio, que é lento para dissolver-se no banho de aço porque a temperatura do banho é geralmente inferior à do ponto de fusão do ferromolibdênio. Por conseguinte, o ferromolibdênio permanece na parte inferior do forno e, por conseguinte, o aço é deficiente em molibdênio. Para ultrapassar os problemas anteriores, aplica-se uma prática diferente que pode ou não ser acompanhada por um agente de redução.

O uso de dióxido de molibdênio, neste último método de operação oferece vantagens consideráveis. Em primeiro lugar, requer menos agente redutor uma vez que contém não mais que 2 átomos de oxigênio em vez de 3 por átomo de molibdênio.

O processo para a produção de dióxido de molibdênio, que compreende:

- i) Mistura de produtos contendo quantidades estequiométricas de MoO_3 e MoS_2 para formar uma mistura da reação;
- ii) Aquecimento da referida mistura entre 600° e 700° C, em uma câmara com pressão acima da pressão atmosférica, formando assim um produto de reação que tem uma baixo teor de enxofre;
- iii) O produto da contém menos do que 10% SO_2 e a uma temperatura substancialmente entre 400 e 600° C, para se obter o dióxido de molibdênio;

O processo de acordo com a invenção é caracterizado pelo referido MoO_3 em grãos menores que 2 mm.

- i) US PATENTE 3,865,573 – (NEUMANN, *et al.*, 1975)

NEUMANN, *et al.*, 1975, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 3,865,573. Neste processo é utilizada uma mistura de óxidos de molibdênio para a produção do molibdênio metálico.

O processo pode ser ilustrado na Figura G.14 onde o óxido de molibdênio e óxido de ferro, são misturados em conjunto com água e briquetados antes da introdução no forno. A zona I é operada a cerca de 600°C , o que é suficiente para causar a redução do trióxido de molibdênio em dióxido de molibdênio na presença de um gás redutor tal como hidrogênio ou monóxido de carbono. O sólido (11) é um produto intermediário, que consiste essencialmente em dióxido de molibdênio que se move da zona I para II. A temperatura é mantida entre 800° e 900°C . Na zona II, tanto o dióxido de molibdênio e os óxidos de ferro são reduzido para fornecer um produto metalizado (13), contendo uma quantidade mínima de oxigênio e essencialmente livre de carbono.

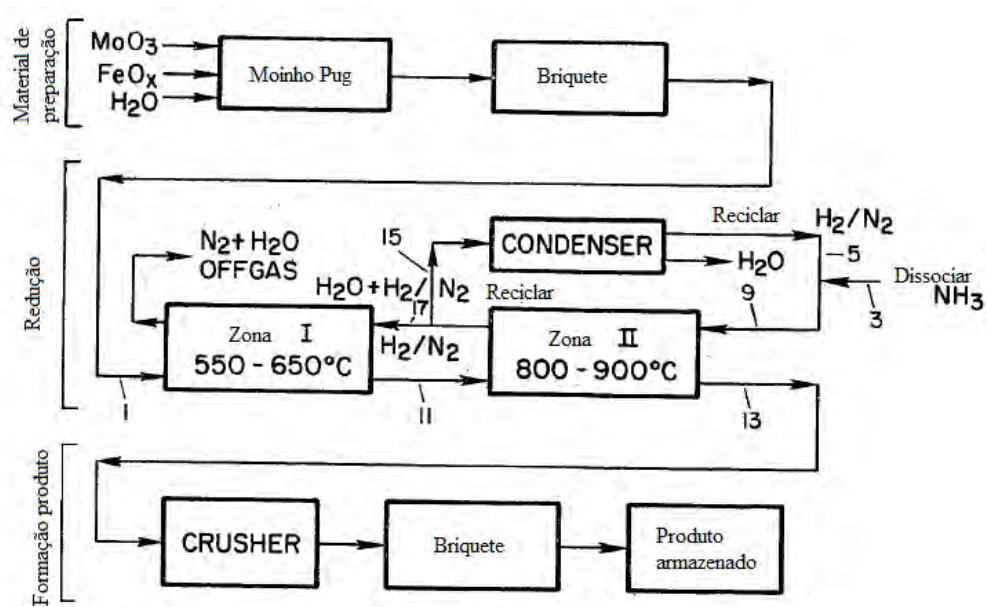


Figura G.14 – Processo para a redução do molibdênio metálico (Adaptado de NEUMANN, *et al.*, 1975).

j) US PATENTE 4,045,216 – (MEYER, *et al.*, 1977)

A presente invenção ultrapassa os problemas e desvantagens associados com os processos anteriores, proporcionando um processo contínuo eficiente para redução direta de um material.

Os benefícios e vantagens da presente invenção são alcançados por aglomeração de um concentrado em pó de trióxido de molibdênio. Depois da secagem para eliminar substancialmente toda a água introduzida durante a operação de aglomeração, os aglomerados duros e densos são introduzidos numa câmara de reação a uma velocidade contínua e controlada. Os aglomerados são na primeira zona de reação, a uma temperatura que varia entre 580° e 650° C enquanto são expostos a um gás de reação que compreende uma primeira mistura de um gás portador inerte, tal como azoto, contendo cerca de 3 moles por cento até cerca de 10 moles por cento de hidrogênio. A taxa de alimentação do material peletizado e o gás da reação é controlada para proporcionar um excesso estequiométrico de hidrogênio para efetuar uma redução da exotérmica de substancialmente todo o trióxido de molibdênio nas pelotas do dióxido de molibdênio durante o decurso do seu percurso através da primeira zona de reação, e para extrair o calor produzido exotérmicamente, de modo a manter a carga pelotizada dentro da primeira gama de temperatura de reação. Os peletes parcialmente reduzidos são transferidos continuamente a partir da saída da primeira zona de reação para uma segunda zona de reação a uma taxa controlada, que são aquecidos a uma segunda temperatura de reação acima de cerca de 900° C, e de preferência a partir de cerca de 1100° C. a 1300° C, enquanto exposta a um segundo gás de reação que consiste numa mistura de um gás de transporte inerte contendo acima de cerca de 20 moles por cento de hidrogênio. A taxa em que os peletes parcialmente são reduzidos passam através da segunda zona de reação e a taxa de fluxo do segundo gás de reação são controladas de forma a proporcionar um excesso estequiométrico de hidrogênio para efetuar a redução de todo o dióxido de molibdênio a molibdênio metálico.

A Figura G.15 compreende um diagrama esquemático do processo de redução direta de acordo com a realização da referida invenção.

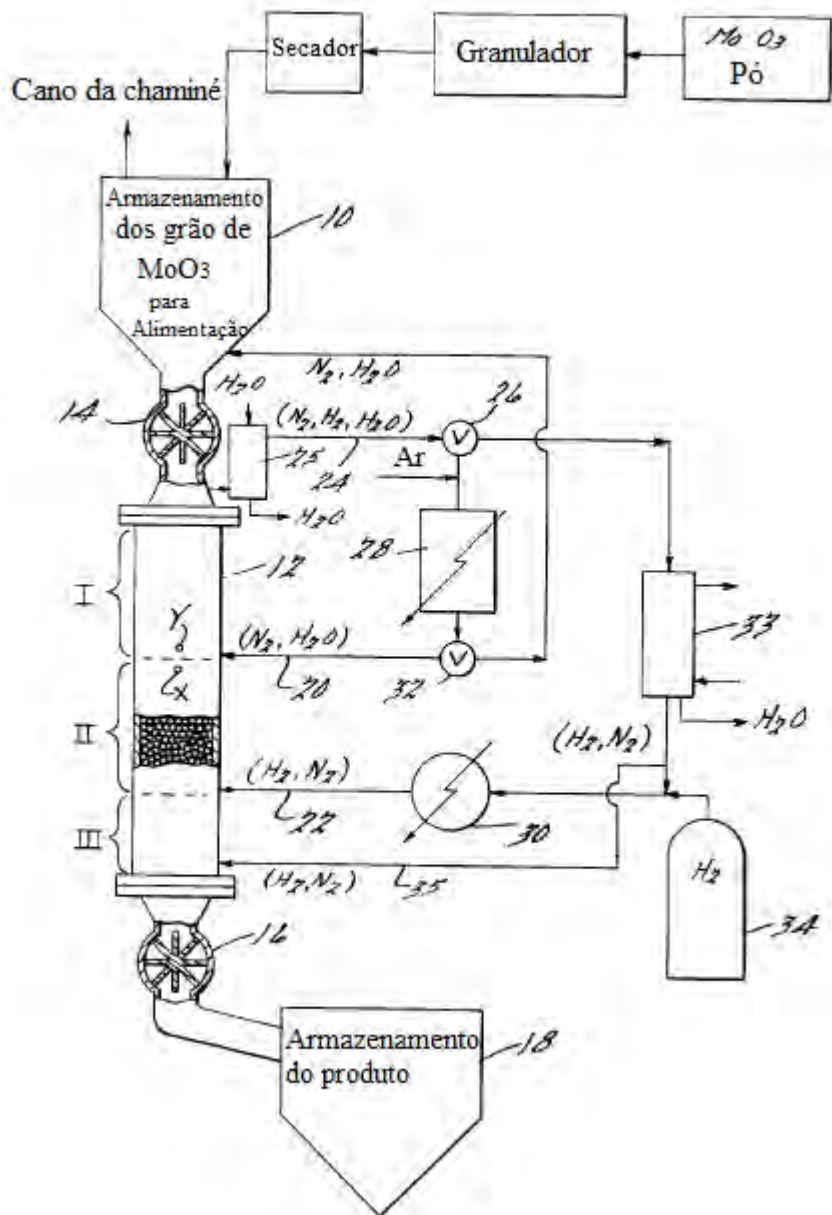
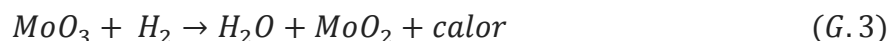


Figura G.15 – Esquema do processo de redução (MEYER, et al., 1977).

O pó do óxido de molibdênio é aglomerado de preferência com uma configuração esférica que variam em diâmetro de 1/8 de polegada até cerca de 11/4 polegadas utilizando ligantes, tais como amidos, gelatinas, açúcares, os melaços, etc , os quais estão adaptados para volatilizar durante a reação de redução direta ainda em combinação com agentes de ligação suplementares, tais como o óxido de ferro, argila de bentonita, ou semelhante, para proporcionar aglomerados que são substancialmente denso e de uma resistência suficiente para suportar as condições de pressão e

temperatura. De acordo com a prática, 98% do pó de molibdênio contendo um excesso de 90% de trióxido de molibdênio é misturado a seco utilizando um moinho misturador. A mistura de pó seco resultante é pelletizada num granulador do tipo de disco. As pelotas esféricas, que são produzidas, são, subsequentemente, secas a 110° C.

Verificou-se que o tamanho e, a configuração dos peletes são importantes na realização de um controle satisfatório da reação de redução para se obter um produto pelletizado que é completamente reduzido. A carga pelletizada, passando em sentido descendente através da primeira zona de reação, é aquecida pela ascensão de gás de reação em contracorrente a uma temperatura de pelo menos cerca de 580° C até a uma temperatura de cerca de 650° C. As temperaturas inferiores a cerca de 580° C são indesejáveis devido à lentidão com que a reação de redução realiza-se enquanto que temperaturas superiores provocar a volatilização do componente de molibdênio relativamente volátil trióxido, que tem uma tendência a sublimar em porções mais frias da. A redução parcial ocorre na primeira zona de reação prossegue de acordo com a seguinte equação:



k) US PATENTE 4,547,220 – (CARPENTER e WHORLEY, 1985)

CARPENTER e WHORLEY, 1985, desenvolveram um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente US 4,547,220, intitulado: Redução do trióxido de molibdênio e molibdato de amônia num forno rotativo.

O método utiliza um forno rotativo horizontal, em que o material a ser reduzido é alimentada em uma extremidade, que é um pouco elevada e transportada para a extremidade oposta, por uma rotação lenta de um calcinador cilíndrico. A temperatura pode variar de cerca de 300° C a 700° C, preferivelmente cerca de 450° C.

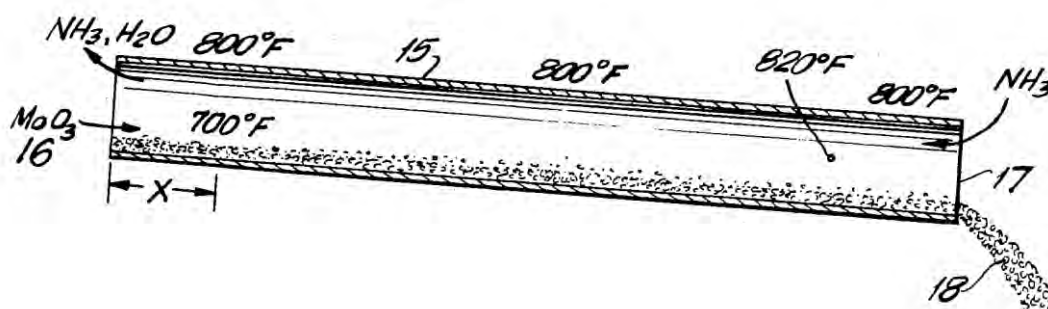


Figura G.16 – Esquema do processo de redução (RENNIE, 1946).

1) US PATENTE 4,595,412 – (BRUNELLI *et al.*, 1986)

BRUNELLI *et al.*, 1986, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente 4,595,412. Neste processo é utilizado um sal de molibdato de amônia para a produção do molibdênio metálico num forno até aproximadamente 1095°C.

De acordo com esta invenção, os sais de molibdato de amônia é aquecido numa atmosfera a uma temperatura não superior a 775° C, de preferência entre cerca de 540° a 775° C durante um tempo suficiente para converter a maior parte do sal ao dióxido de molibdênio. O tempo de aquecimento necessário depende da temperatura, do tamanho da partícula e do forno. O ambiente redutor preferido é cerca de 75% molar de hidrogênio e 25% molar de nitrogênio ou para todos os efeitos práticos, dissociada de amônia. Antes desta invenção, a redução do trióxido de molibdênio com o dióxido de molibdênio era realizada num forno de tubo estacionário com o trióxido de molibdênio. O método preferido de redução do sal de molibdatos de amônia é por meio de um forno de tubo rotativo.

O dióxido de molibdênio resultante é então aquecido numa atmosfera redutora, até 1095° C para converter a maior parte do dióxido de molibdênio para o pó de

molibdênio metálico. O tempo de aquecimento necessário depende da temperatura, o tamanho da carga e o tamanho da fornalha. A atmosfera redutora é o hidrogênio.

m) US PATENTE 5,330,557 – (MAY e COLO, 1994)

MAY e COLO, 1994, desenvolveram um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente US 5,330,557. Neste processo é utilizado trióxido de molibdênio para a produção do molibdênio metálico conduzido em um leito fluidizado.

O processo pode ser ilustrado na Figura G.17. No desenho os caracteres (11) e (12) designam os reatores de leito fluidizado, que pode ser aquecido externamente, tal como indicado por (13) e (14). Em cada reator há uma placa de distribuição (15) que serve de entrada do gás redutor de fluidização (17) e (18). Um pré-aquecedor, (19) é utilizado para trazer o gás de fluidificação que entra para reduzir a temperatura. O trióxido de molibdênio a ser reduzido é introduzido no reator (11) através do alimentador (21). O ponto de alimentação (27) de MoO_3 é preferível, pelo menos cerca de 20% da profundidade do leito (22), a fim de reduzir o MoO_3 a MoO_2 . Se o MoO_3 é alimentado por cima, o refinado vai derreter e aderir às paredes superiores do reator. O leito (22) no reator é quase inteiramente MoO_2 . O óxido flui através do tubo (23) para servir como alimento para o reator (12) convertendo quase inteiramente em pó de molibdênio. As partículas reduzidas de molibdênio são removidos da parte inferior do reator de (12) a (25). O gás para redução contém, pelo menos, 50% em volume de hidrogênio. Na primeira fase é utilizado uma temperatura de pelo menos 560°C até 620°C , de preferência 580°C .

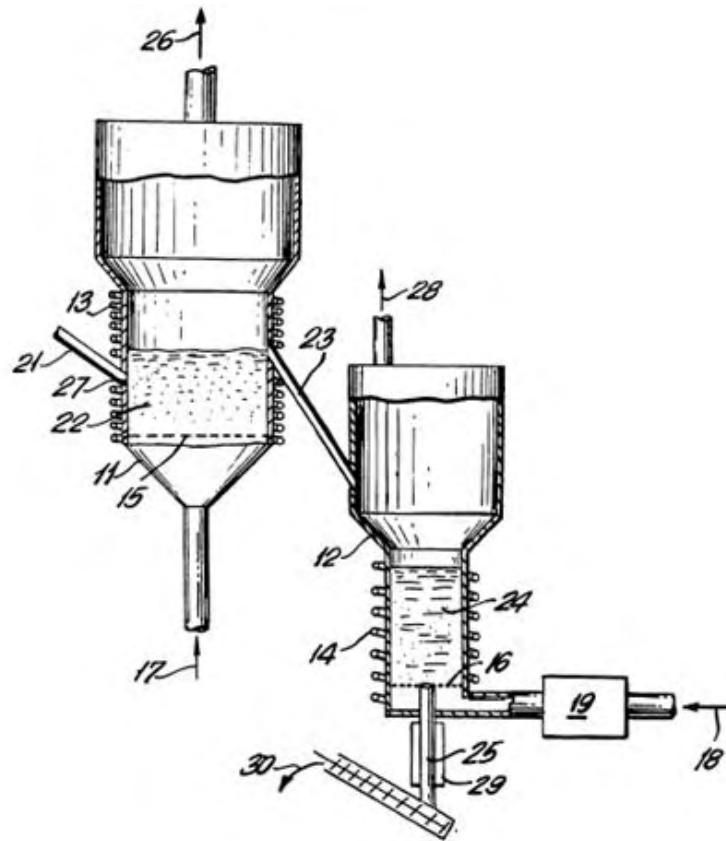


Figura G.17 – Equipamento utilizado para a redução (MAY e COLO, 1994).

Na segunda etapa, é utilizada uma temperatura de pelo menos 1025° C. Esta temperatura é empregada devido à cinética de reação e o de tempo de residência. Temperaturas acima de 1075° C são evitadas por causa das limitações físicas dos materiais de construções. O produto contém menos do que 1% de oxigênio e pelo menos, 96% do MoO_2 será reduzido para molibdênio metálico.

n) US PATENTE 6,207,609 B1 – (GAO e SEEGOPPAUL, 2001)

GAO e SEEGOPPAUL, 2001, desenvolveram um processo referente à produção do carboneto de molibdênio, que constitui a Patente US 6,207,609 B1, intitulado: Método de formação de catalisador de carboneto de molibdênio.

A invenção tem como particularidade a constatação que molibdatos como molibdato de amônia podem ser formados diretamente, por reação de uma mistura de hidrogênio e monóxido de Carbono. O molibdato é aquecido a partir de uma temperatura abaixo de 300° C para uma temperatura de até 850° C a uma velocidade de cerca de 2 - 20° C/min, na presença de hidrogênio.

A reação é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono numa proporção de 3:1 e 1:1 ar de preferência na razão de 1:1. Proporção (em volume) de outros gases, como o metano ou de etileno também pode ser usado.

O molibdato inicia a decomposição a cerca de 300° C. Ele se decompõe em óxidos, que em algum momento pode ser amorfo. A redução e a cementação do óxido resultante ocorre ao mesmo tempo, quando a temperatura estiver acima de 400° C. Uma temperatura entre 550-600° C, por 5 horas leva a formação do carboneto de molibdênio.

o) US PATENTE 2001/0049981 A1 – (MCCORMICK, 2001)

MCCORMICK, 2001, desenvolveu um processo referente à produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente US 2001/0049981 A1. Neste processo é utilizado trióxido de molibdênio ou dimolibdato de amônia para a produção do molibdênio metálico num forno tubular rotativo perfilado termicamente com múltiplas zonas com uma atmosfera de hidrogênio.

O perfil térmico compreende três zonas. A primeira zona é de preferência mantida a uma temperatura entre 400° e 650° C, mais preferivelmente a cerca de 550° C. É preferível manter a primeira zona abaixo da temperatura de sublimação do trióxido de molibdênio (cerca 650° C) para evitar a perda excessiva de material. A segunda zona

é mantida a cerca de 800° C e a terceira zona é de preferência mantido a cerca de 1000° C.

p) US PATENTE 2008/0213122 A1 – (JOHNSON *et al.*, 2008)

JOHNSON *et al.*, 2008 desenvolveu um processo referente a produção do molibdênio metálico, que constitui a Patente US 2008/0213122 A1. O método utiliza molibdato de amônia, que é reduzido através do fornecimento de um gás redutor, causando uma reação exotérmica entre o molibdato e o gás. Esta reação produz um gás suplementar, causando uma reação endotérmica entre o produto da reação intermediária e o gás. A temperatura final produz o pó de molibdênio metálico com partículas geralmente esféricas e uma superfície entre 1 m²/g e 3 m²/g. O molibdênio metálico produzido apresenta vantagens tanto em processos de sinterização como em processos convencionais.

O processo pode ser ilustrado na Figura G.18. O equipamento compreende um forno (14), que possui uma zona de aquecimento inicial (16) e uma zona de aquecimento final (18). Opcionalmente, o forno pode possuir uma zona de aquecimento intermediária (20). Um tubo (22) estende-se através do forno, de modo que o molibdato de amônia (24) seja movido por meio das zonas de aquecimento do forno, tal como é ilustrado.

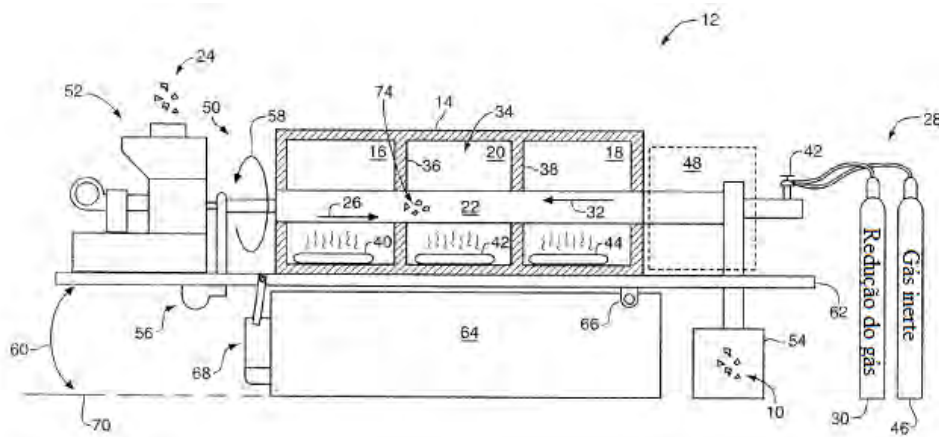


Figura G.18 – Equipamento usado para a redução (Adaptado de JOHNSON *et al.*, 2008).

O gás do processo (28) também pode ser usado para manter uma pressão substancialmente constante no interior do tubo a uma taxa pré-determinada. O equipamento possui um sistema de transferência (50) que contém um sistema de alimentação (52), para alimentar o material precursor para dentro do tubo e para recolher o pó de molibdênio metálico (10) que é produzido no tubo de processo. O tubo pode ser movimentado no interior da câmara (34) através de um sistema de acionamento adequado (56). O tubo pode ser inclinado (60) dentro da câmara da fornalha e ser montado sobre uma plataforma (62) que pode subir por uma base (64) de modo que possa ser movimentado em torno do eixo (66). O conjunto de elevação (68) pode ser operado para aumentar ou diminuir uma extremidade da plataforma em relação à base.

A temperatura na zona inicial (16) ocorre constante por volta de 600°C . O molibdato de amônia pode permanecer nesta zona por cerca de 40 minutos. Na zona final o produto também permanece por 40 minutos a uma temperatura de aproximadamente 770°C a 950°C . O gás redutor utilizado é o hidrogênio. O produto final é apresentado na Figura G.19.

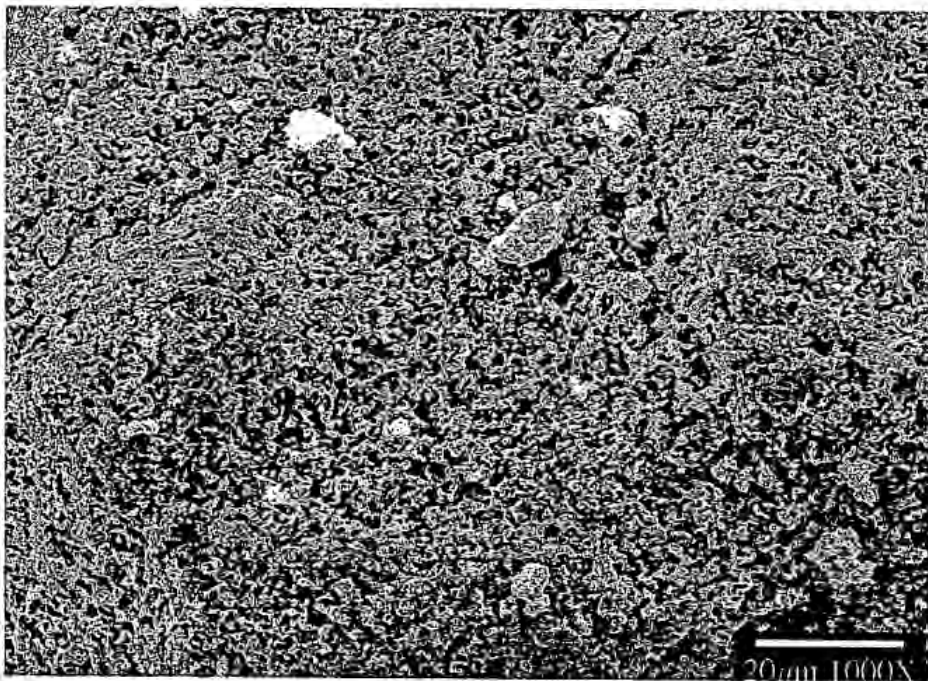


Figura G.19 – Molibdênio metálico produzido (JOHNSON *et al.*, 2008).

ANEXO - H

**Trabalho apresentado no XXV Encontro Nacional de
Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa
Goiânia - GO, 20 a 24 de Outubro 2013**

PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR DA MOLIBDENITA DE CARNAÍBA (BAHIA)

Souza, A.C.¹, Andrade Lima, L.R.P.²

¹ Universidade Federal da Bahia. asouza1@ufba.br

² Universidade Federal da Bahia. lelo@ufba.br

RESUMO

O Brasil não possui reservas oficiais de molibdênio, assim a produção informal do concentrado de molibdenita da atividade garimpeira de Carnaíba surge como uma alternativa para a demanda do mercado nacional. Neste trabalho a molibdenita de Carnaíba foi usada para a produção de molibdênio metálico usando ustulação e lixiviação com NH_4OH seguida por redução com hidrogênio. A composição química do cristal da molibdenita apresentou 38% de molibdênio e aproximadamente 10% de micas. A amostra ustulada apresentou um aumento do teor de Mo em função da conversão do sulfeto em SO_2 . Após a lixiviação com NH_4OH houve uma recuperação de aproximadamente 89% Mo. Os molibdatos gerados com a acidificação do licor da lixiviação apresentaram um teor de 82,42% de Mo sob a forma de bastões. O óxido de molibdênio formado após o aquecimento dos molibdatos indica boa cristalinidade e elevada pureza. O molibdênio metálico obtido após a redução apresentou uma estrutura porosa devido à retirada do oxigênio e formação da água. Foi produzido 4g de molibdênio metálico com um teor de 99% de Mo o que indica um rendimento de 10%.

PALAVRAS-CHAVE: Molibdênio; Lixiviação; Redução.

ABSTRACT

Brazil has no official reserves of molybdenum so informal production of molybdenite concentrate from mining activity, the Carnaíba emerges as an alternative to the domestic market demand. In this work Carnaíba of molybdenite was used to produce molybdenum metal roasting and leaching using NH_4OH followed by reduction with hydrogen. The chemical composition of molybdenite crystal showed 38% molybdenum and approximately 10% mica. Ustulated The sample showed an increase of the Mo content as a function of conversion of sulphide into SO_2 . After leaching NH_4OH there was a recovery of approximately 89% Mo. The molybdates generated from the acidification of the leach liquor had a content of 82.42% Mo in the form of rods. The molybdenum oxide formed after heating the molybdates indicates good crystallinity and high purity. The molybdenum metal obtained after reduction had a porous structure due to withdrawal of oxygen and water formation. 4g was produced with a metallic molybdenum content Mo 99% indicating a yield of 10%.

KEYWORDS: Molybdenum; Leach; Reduction.

1. INTRODUÇÃO

A produção convencional do molibdênio envolve fragmentação e separação da molibdenita por flotação, como subprodutos da concentração de calcopirita e bornita. Rotas hidrometalúrgicas podem ser usadas para o tratamento de concentrados de molibdenita ou minérios de baixo teor visando a produção de óxidos de molibdênio ou molibdênio metálico (Habashi, 1999). A rota mais comum é sumarizada na figura 1, onde se utiliza a ustulação da molibdenita, seguida por lixiviação com hidróxido de amônia de acordo com as reações:

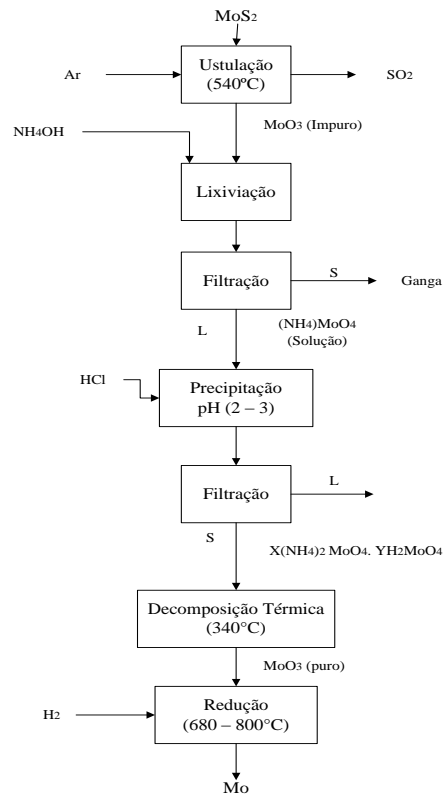
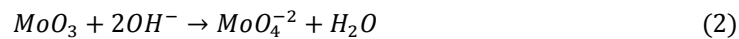
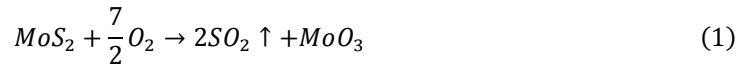
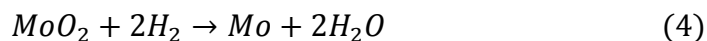
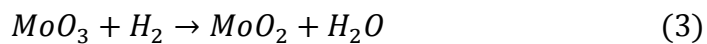


Figura 1- Fluxograma da produção do molibdênio Metálico. (Andrade Lima, 2011)

A redução do óxido de molibdênio com hidrogênio ocorre em duas fases. Inicialmente o óxido de molibdênio MoO_3 é convertido em MoO_2 em um intervalo de temperatura de 450-650°C. Posteriormente o MoO_2 é convertido em molibdênio metálico a uma temperatura de 650-800°C, através da redução com hidrogênio (Mukherjee e Gupta, 1989).



2. METODOLOGIA

Foram realizadas caracterizações químicas, físicas e mineralógicas dos cristais de molibdenita e dos materiais gerados nas etapas subsequentes do tratamento, para obter informações mais detalhadas, sobre sua composição e estrutura. Foram utilizadas: espectrometria de fluorescência de raios-X, análise de difração de raios-X, análise termogravimétrica, análise por microscopia eletrônica de varredura e ativação neutronica.

A amostra dos cristais de molibdenita foi fragmentada e classificada em uma peneira de 50 malhas Tyler e ustulada de 15 a 24 horas a 540°C. Realizou-se a lixiviação a 20°C por 24 horas, com uma solução de 10% de NH₄(OH) em uma polpa com 30% de sólido (73g), em um recipiente parcialmente fechado para evitar evaporação. Foi utilizado um agitador magnético modelo, RH-KT/C com uma agitação suficiente para manter o minério em suspensão. Após a lixiviação a polpa foi filtrada e o rejeito foi lavado com água destilada até pH neutro, o material foi posteriormente seco a 60°C. Em seguida, o licor da lixiviação foi acidificado com HCl visando a precipitação dos molibdatos de amônia, o precipitado foi filtrado, seco e aquecido por 3 horas a 340°C, visando a degradação dos molibdatos e formação de óxido de molibdênio (ver figura 1).

Mencionada

O precipitado foi em seguida aquecido em uma atmosfera de hidrogênio em um forno tubular CARBOINE modelo, STF 16/180 na faixa de temperatura de 200 a 955°C, visando à redução do óxido de molibdênio e formação do molibdênio metálico. A taxa de aquecimento adotada foi de 50°C/min (Kunda, 1965).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a análise química dos cristais de molibdenita, feitas com ativação neutronica. Nota-se que o teor de MoS₂ é de 63%, enquanto os outros elementos que se apresentam em maior proporção são Mg, Al, K Fe e Si. Estes elementos possivelmente compõem as micas observadas nas amostras (moscovita KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂, flogopita KMg₃(Si₃Al)O₁₀(F,OH)₂, e biotita K(Mg,Fe)₃(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂). A tabela 2 apresenta a análise dos elementos traço nos cristais de molibdenita. O cobre e o rênio não apresentam teores relevantes e o rubídio está presente, por substituir o potássio, pois possui raio iônico similar. A presença de manganês, cromo e tungstênio é explicada pela ocorrência de depósitos na região (Santana, *et al.*, 1995).

Tabela 1 - Análise dos maiores elementos da molibdenita

Elemento	%
Mo	38
Mg	1,80
Al	1,20
K	1,10
Fe	0,71
Si	<5

Tabela 2 - Análise dos elementos traços da molibdenita.

Elemento	mg/kg
Mn	391
Rb	331
Na	231
Ni	142
W	98
Cr	86
Cs	78
Se	63
Zn	60
Zr	60
Nd	16
Co	11.4
V	10.2
Ga	9
Ce	7.6
Ta	6.8
Ag	6.3
Th	0.94
Sc	0.9
Eu	0.8
Tb	0.34
Au	0.17
Lu	0.12
Cu	<100
Re	<2

A figura 2 mostra o padrão de difração de raios X dos cristais da molibdenita. Observa-se que são constituídos predominantemente por molibdenita e micas (biotita e moscovita).

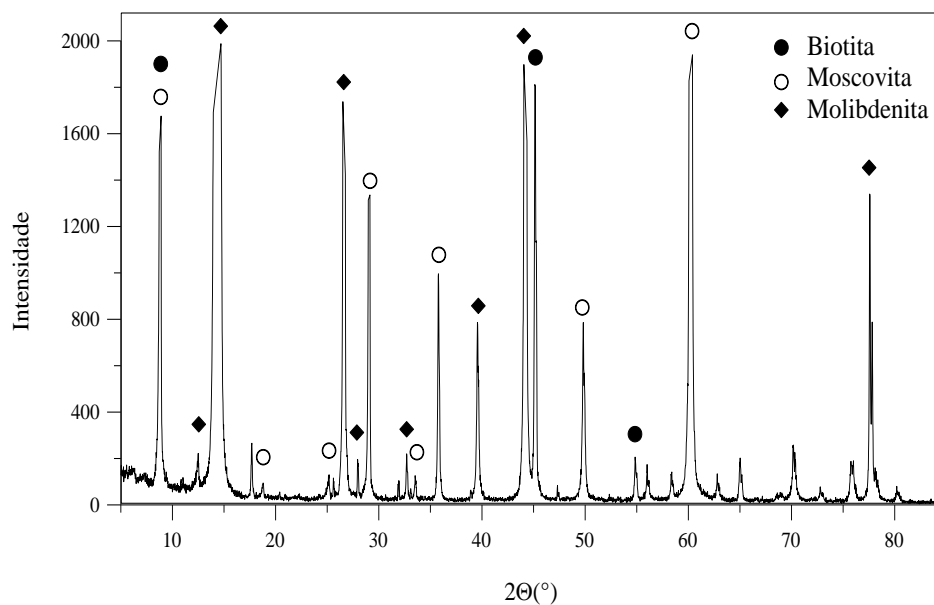


Figura 2 - Difratoograma do minério.

A figura 3 apresenta uma imagem de elétrons secundários de um cristal de molibdenita onde é possível perceber a presença de placas na superfície com distintas orientações, formatos alongados e tamanhos variados das micas.

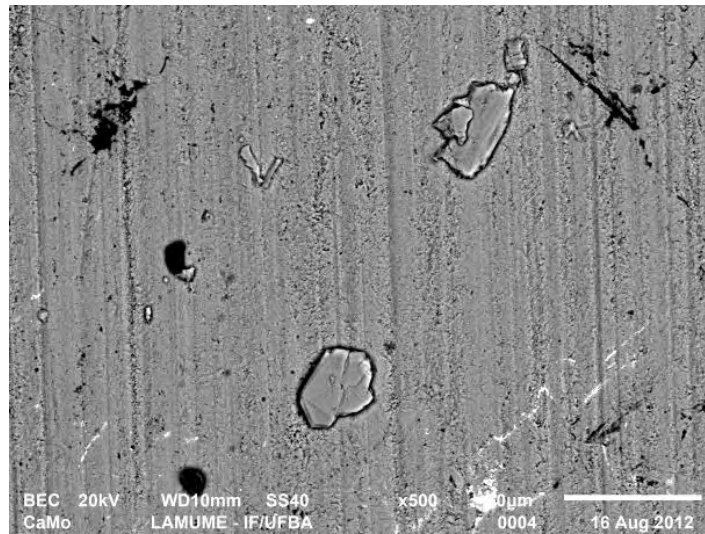


Figura 3 – Imagem em elétrons secundários do cristal da molibdenita.

A análise termogravimétrica da molibdenita (figura 4) mostra que na temperatura de aproximadamente 550° C ocorre uma redução da massa de cerca de 4% devido a conversão da molibdenita em trióxido de molibdênio. Acima de 600°C nota-se uma perda de massa de 25%, devido a sublimação do **MoO₃**.

O teor de molibdênio na amostra que era 38% passou a ser de 48%, após a ustulação.

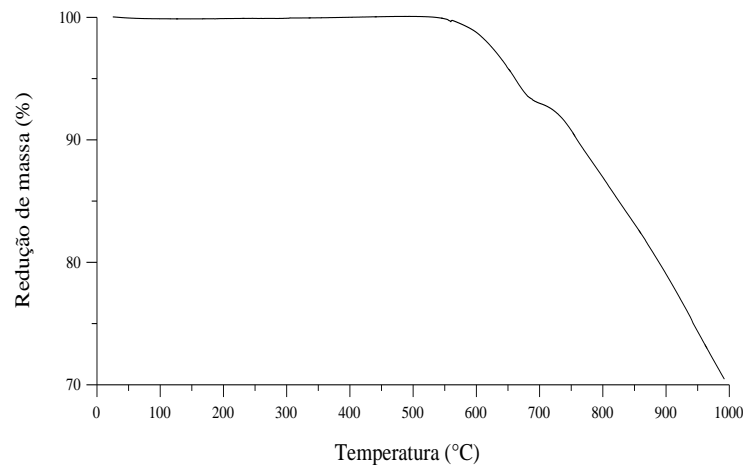


Figura 4 - Análise termogravimétrica do minério.

Após a lixiviação com **NH₄OH** da amostra ustulada, o rejeito apresentou a seguinte composição: 4,46% de **Fe**; 3,97% de **Mo**; 3,50% de **K**; 2,47% de **Al** e 0,149% de **Mg**. O que indica uma recuperação de cerca de 89,5% de **Mo**. A figura 5 mostra a imagem em elétrons secundários do rejeito da lixiviação e evidencia a presença de placas de espessura fina (micas) com tamanhos variados que em geral não se apresentam sobrepostas.

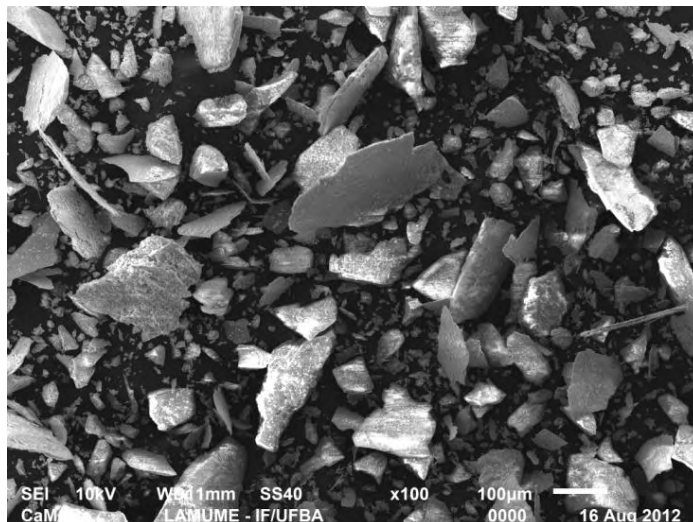


Figura 5 - Imagem em elétrons secundário do rejeito da lixiviação.

O licor da lixiviação foi tratado com **HCl**, gerando 16g um precipitado de molibdatos de amônia. A análise deste material indicou um conteúdo de 82% de molibdênio.

A análise termogravimétrica deste precipitado (figura 6), mostra uma redução de 15% da massa em uma temperatura de até 400° C referente à decomposição do molibdato e formação de óxido de molibdênio. Em 800°C ocorre uma importante redução de massa devido à sublimação do óxido de molibdênio.

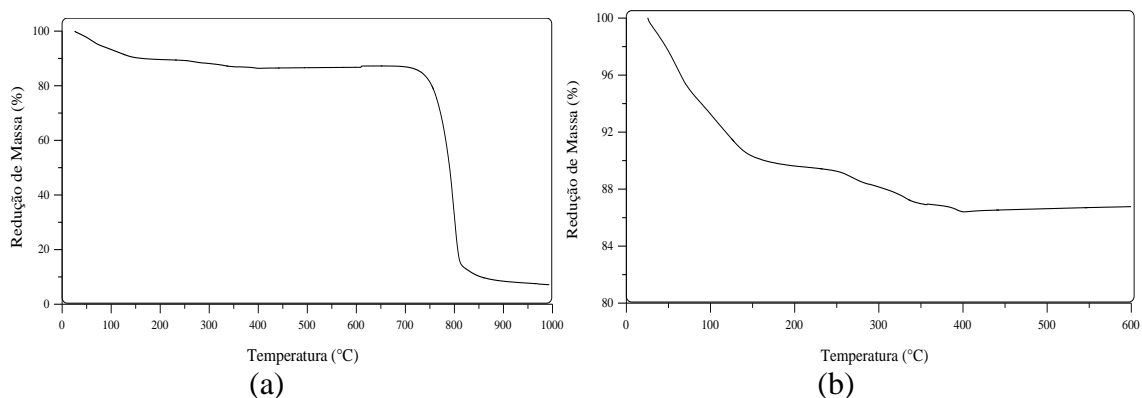
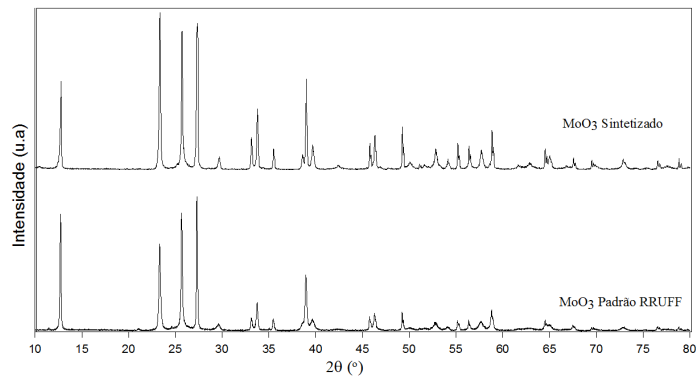
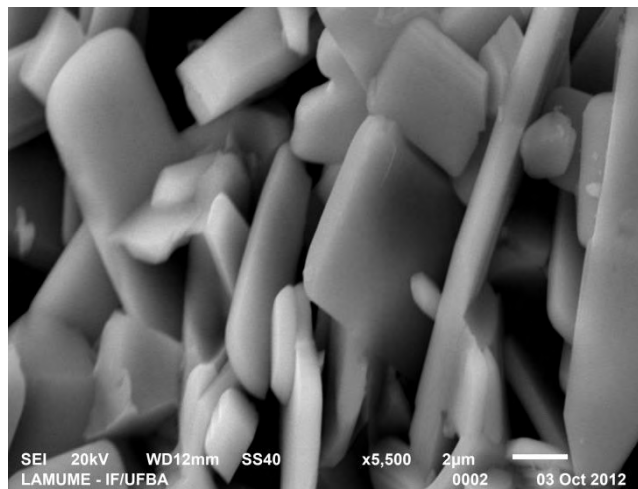


Figura 6 – Análise termogravimétrica do molibdato de amônia.

A difração de raios -X do óxido de molibdênio formado (figura 7a) indica que o óxido produzido tem boa cristalinidade e pureza elevada. A figura 7b apresenta a imagem do óxido de molibdênio em elétrons secundários, onde pode ser observada a forma de bastões, alongados com tamanhos variados, e em geral espessura fina (Kennedy e Bevans, 1974).



(a)



(b)

Figura 7 – Óxido de molibdênio.

A figura 8 mostra a imagem em elétrons secundários dos cristais de molibdênio metálico obtidos após a redução do óxido de molibdênio. Nota-se que houve uma alteração da forma devido à retirada do oxigênio e formação de água o que provoca a formação de uma estrutura porosa. O teor do molibdênio produzido foi de 99%. Foi produzido cerca de 4g o que indica um rendimento de 10%.

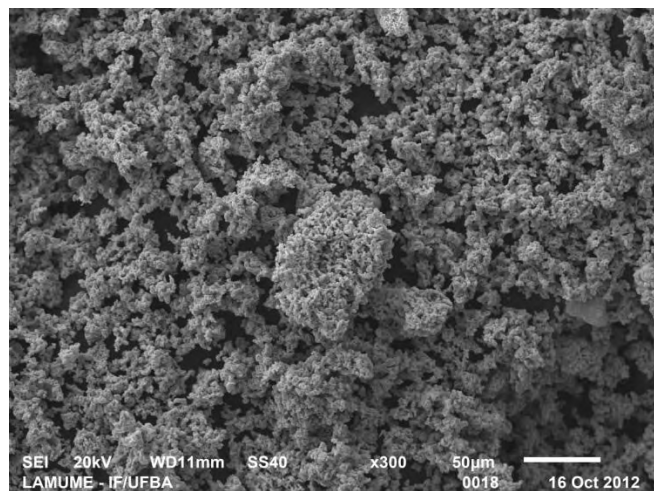


Figura 8 – Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho é apresentado o tratamento da molibdenita de Carnaíba- BA visando a produção de molibdênio metálico. O cristal da molibdenita apresentou um teor de 63% de MoS_2 e aproximadamente 10% de micas. O método aplicado se inicia com a ustulação da molibdenita e posterior lixiviação com NH_4OH seguida por redução com hidrogênio. A amostra ustulada apresentou um teor de 48% de Mo, devido à conversão do sulfeto em SO_2 . Após a lixiviação o rejeito apresentou 3,97% de Mo o que indica uma recuperação de 89% Mo. Os molibdatos gerados com a acidificação do licor apresentou um teor de 82% de Mo sob a forma de bastões, alongados com tamanhos variados e, em geral, espessura fina. O óxido formado após o aquecimento dos molibdatos indica boa cristalinidade e elevada pureza. O molibdênio metálico obtido após a redução apresentou uma estrutura porosa devido à retirada do oxigênio e à formação da água. O teor do molibdênio produzido foi de 99%; no entanto, o rendimento foi baixo.

5. AGRADECIMENTOS

O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) é agradecido pelo suporte financeiro a este estudo através do projeto número 550294/2011-2 e da bolsa de pesquisador para L.R.P. de Andrade Lima (projeto número: 302024/2011-5). A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia são agradecidos pela concessão de uma bolsa de mestrado para A.C. Souza. O laboratório do grupo de Processos e Tecnologia (PROTEC-UFBA) é agradecido pela realização da difração de raios x apresentado neste estudo.

6. REFERÊNCIAS

ANDRADE LIMA, L.R.P. AND NUNES J.N., Lixiviação de molibdenita do rejeito do garimpo de Esmeralda de carnaíba (Bahia). XXIV ENTMME- 2011.

GUPTA, C.K., Extractive Metallurgy of Molybdenum, CRC Press, 1992.

HABASHI, F., Textbook of Hydrometallurgy, Second Edition, Métallurgie Extractive Québec, 1999.

MUKHERJEE, T. K. AND GUPTA, C.K., Hydrometallurgy in Extraction Processes, Vols. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.

KENNEDY, M. J. AND BEVANS C., A kinetic study of the reduction of molybdenum trioxide by hydrogen, Journal of the Less-Common Metals, 36 (1974) 23 – 30.

KUNDA, V., Molybdenum Recovery Process, U.S. Patent 3,196,004, 1965.

SANTANA, A.J., MOREIRA M.D., COUTO P.A.A., Esmeralda de Carnaíba e Socotó, Bahia: geologia e potencialidade econômica. Brasil, 1995.

ANEXO - I

**Trabalho aceito no XX Congresso de
Engenharia Química
Florianópolis - SC, 19 a 22 de Outubro 2014**

PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO NATURAL

A.C. SOUZA¹ e L.R.P. DE ANDRADE LIMA¹

¹ Universidade Federal da Bahia, Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais
E-mail para contato: lelo@ufba.br

Resumo – A produção do molibdênio envolve fragmentação e separação de sulfeto de molibdênio (molibdenita) por flotação seguida de ustulação visando à produção de óxido de molibdênio, que é lixiviada por hidróxido de amônia. O molibdato resultante é precipitado por acidificação e após aquecimento é degradado resultando num óxido de molibdênio de alta pureza. A redução com hidrogênio deste óxido gera o molibdênio metálico. Neste estudo esta rota foi aplicada para o sulfeto de molibdênio natural que ocorre na região de Carnaíba (BA). A amostra do sulfeto de molibdênio natural apresentou um teor de molibdênio de 38%. A recuperação da lixiviação foi de 90% e os molibdatos gerados com a acidificação do licor apresentaram uma forma prismática com espessura fina. O óxido formado após o aquecimento dos molibdatos indica boa cristalinidade e elevada pureza. O molibdênio metálico obtido após a redução apresentou uma estrutura porosa e teor de 99%. O rendimento global do processo foi de 85%.

1. INTRODUÇÃO

O sulfeto de molibdênio natural (MoS_2) é a principal matéria prima usada para a produção do molibdênio metálico, assim como suas ligas e compostos (DORFLER e LAFERTY, 1981; CROWN, 1994; PRASAD et. al., 1997). O concentrado da molibdenita pode ser obtido através da rota convencional que envolve fragmentação e separação da molibdenita por flotação, sobretudo como subproduto da produção de sulfetos de cobre.

As propriedades do molibdênio são frequentemente exploradas como revestimentos para aumentar a resistência térmica dos materiais e diminuir seu desgaste. Diversos tipos de aço de elevada resistência a corrosão contém de 8 a 25% de molibdênio (OLIVARES, 2005; MAGYAR, 2007).

Para a obtenção de molibdênio metálico e compostos de molibdênio de alta pureza são usadas rotas piro e hidrometalúrgicas (HABASHI, 1999). A Figura 1 sumariza a rota adotada para a obtenção de produtos de molibdênio de elevada pureza, onde é utilizado ustulação do sulfeto de molibdênio natural, seguida por lixiviação com hidróxido de amônia e redução do óxido de molibdênio com hidrogênio.

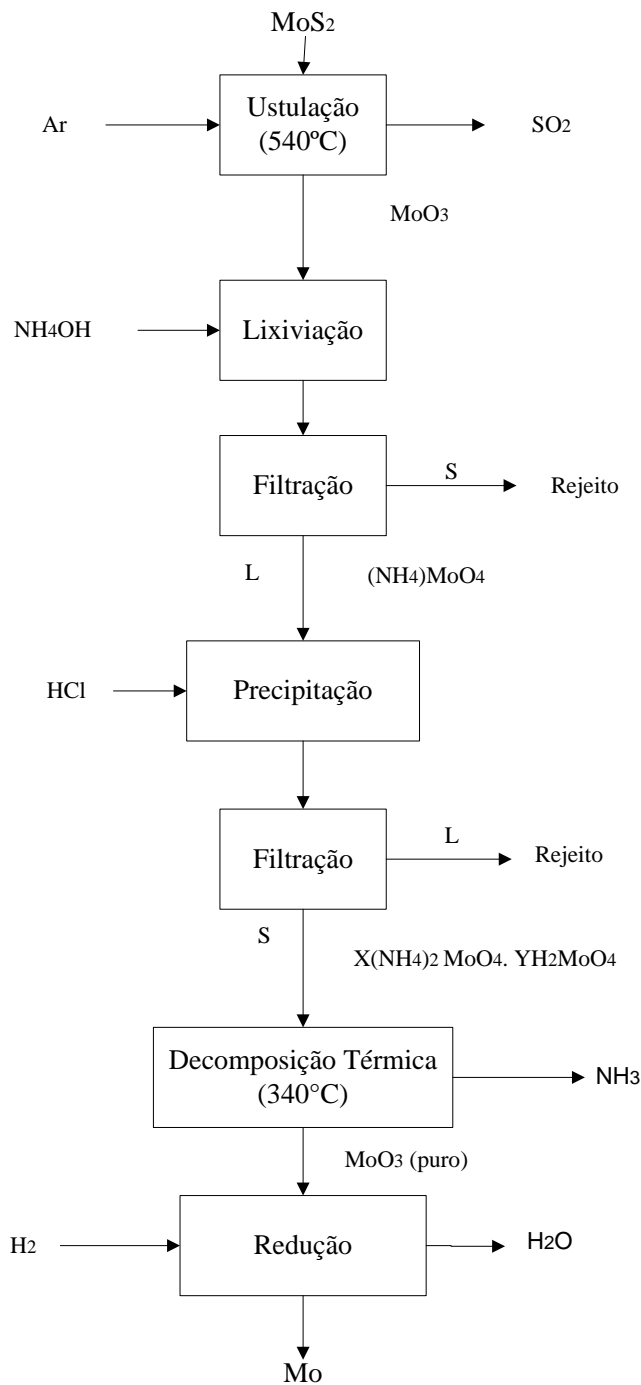
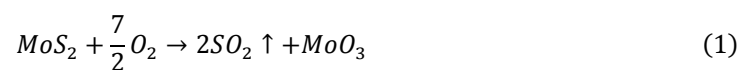
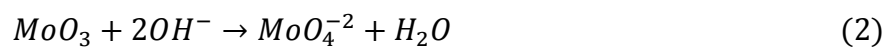


Figura 1 - Fluxograma da produção do molibdênio metálico.

A ustulação da molibdenita, a lixiviação com hidróxido de amônia e a redução do óxido de molibdênio seguem as reações:





2. METODOLOGIA

Inicialmente o sulfeto de molibdênio natural foi fragmentado, classificado e ustulado a 540°C. A lixiviação ocorreu a 24°C por 1 hora, com uma solução com excesso estequiométrico de NH₄(OH), para garantir a realização da reação em uma polpa com 31% de sólidos, em um recipiente parcialmente fechado para evitar evaporação. Foi utilizado um agitador magnético modelo, RH-KT/C com uma agitação suficiente para manter o minério em suspensão.

Após a lixiviação a polpa foi filtrada e o rejeito foi lavado com água destilada até pH neutro, o material foi posteriormente seco a 60°C. Em seguida, o licor da lixiviação foi acidificado com HCl até alcançar pH entre 1 e 2, visando a precipitação dos molibdatos de amônia, o precipitado foi filtrado, seco e aquecido 340°C, visando a degradação dos molibdatos e formação de óxido de molibdênio que posteriormente foi reduzido em uma atmosfera de hidrogênio em um forno tubular CARBOINE modelo, STF 16/180 na faixa de temperatura de 200 a 955°C, visando à redução do óxido de molibdênio e formação do molibdênio metálico (KUNDA, 1965).

O sulfeto de molibdênio natural foi analisado por ativação neutrônica e o minério ustulado foi lixiviado e o rejeito foi analisado por fluorescência de raios X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sulfeto de molibdênio natural apresentou 38% de molibdênio os demais elementos em maior proporção são: Mg com 1,80%, Al com 1,20%, K com 1,10%, seguindo por Fe com 0,71% e Si com menos de 5%. A figura 2 mostra a superfície do cristal natural com micas.

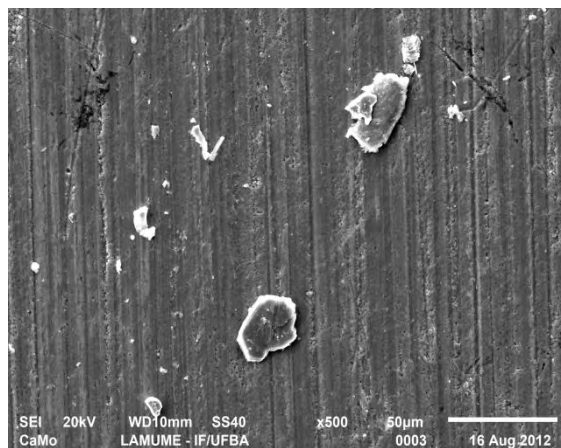


Figura 2 - Imagem em elétrons secundário do cristal de molibdenita natural.

Após a ustulação do sulfeto de molibdênio natural, o teor de molibdênio na amostra passou a ser de 48% devido a redução da massa com eliminação do SO_2 . O rejeito da lixiviação revelou a seguinte composição: 4,35% de Fe; 2,02% de K; 1,72% de Ca e 1,31% de Mo que indica uma dissolução de 99% de Mo. A figura 3 mostra uma fração do rejeito feita no microscópio eletrônico de varredura, em elétrons secundários. Nota-se que esta fração é composta essencialmente pelos demais elementos que se encontram em maior proporção na amostra. Através da imagem e sabendo-se a composição do minério observa-se que o rejeito é composto por micas cujo tamanho apresenta significativa variação que em geral não se apresentam sobrepostas tais como: moscovita, flogopita e biotita.

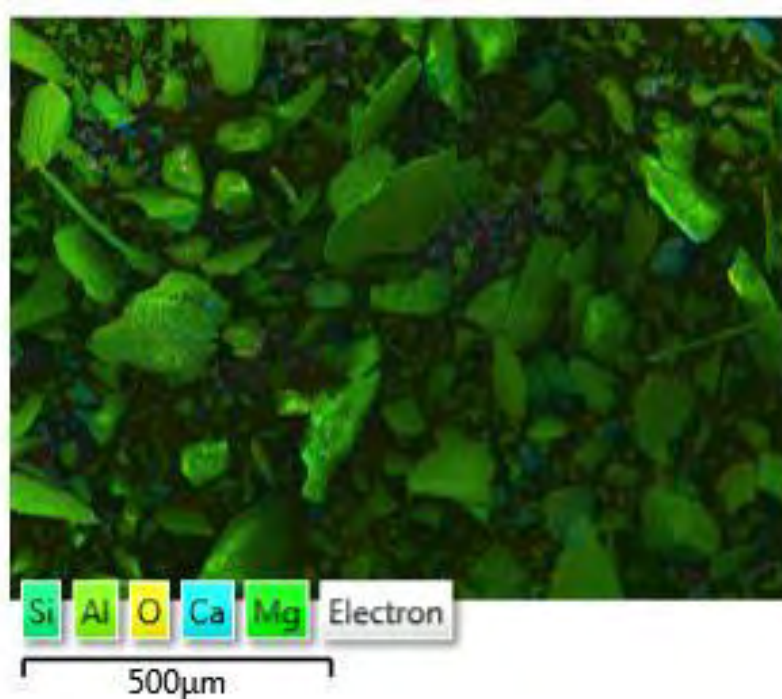


Figura 3 - Imagem em elétrons secundário do rejeito da lixiviação.

O licor da lixiviação foi tratado com HCl, gerando um precipitado de molibdatos de amônia, a análise deste material indicou um conteúdo de 69% de molibdênio. O comportamento térmico do molibdato de amônia foi avaliado através de análise termogravimétrica. A curva ilustrada na Figura 4 revela 2 regiões de perda de massa. A primeira região ocorre em uma temperatura de até 400°C com uma redução de 15% da massa referente à decomposição do molibdato e formação de óxido de molibdênio. A segunda região ocorre em aproximadamente 800°C devido à sublimação do óxido de molibdênio.

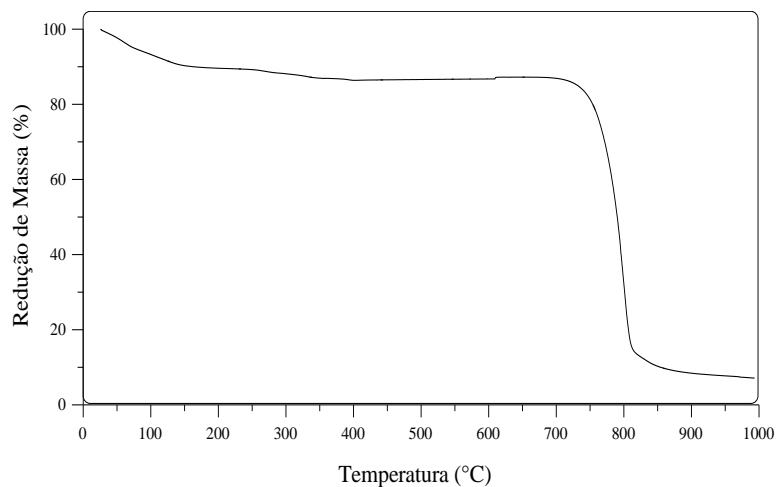


Figura 4 - Análise termogravimétrica do molibdato de amônia.

Após a decomposição térmica do molibdato foi produzido o óxido de molibdênio. A difração de raios-X do óxido de molibdênio formado (figura 5). Os picos identificados pelos padrões de referência fornecidos pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) foram comparados com o padrão RRUFF e indica que o óxido produzido tem boa cristalinidade e pureza elevada.

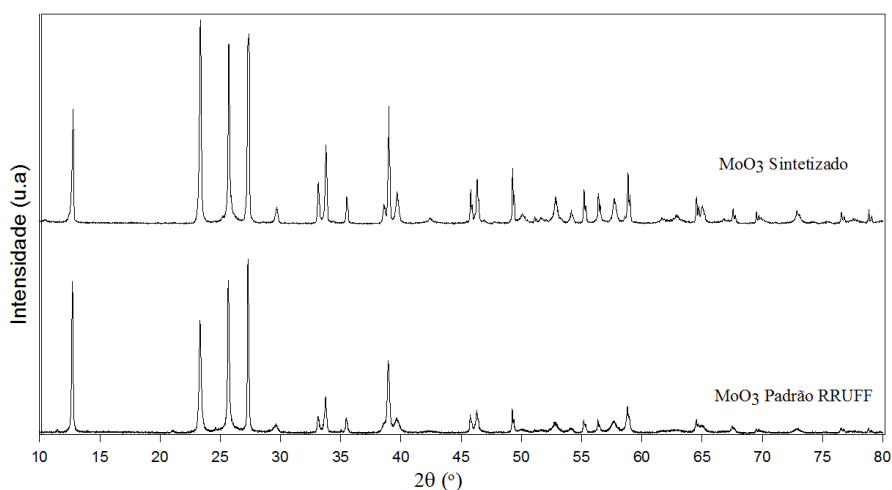


Figura 5 - Difratograma do óxido de molibdênio.

A figura 6 apresenta a imagem do óxido de molibdênio em elétrons secundários, onde pode ser observada a forma de prismas, alongados com tamanhos variados, e em geral espessura fina (KENNEDY E BEVANS, 1974). A fração analisada indica prismas com tamanhos de até 22,77 micra.

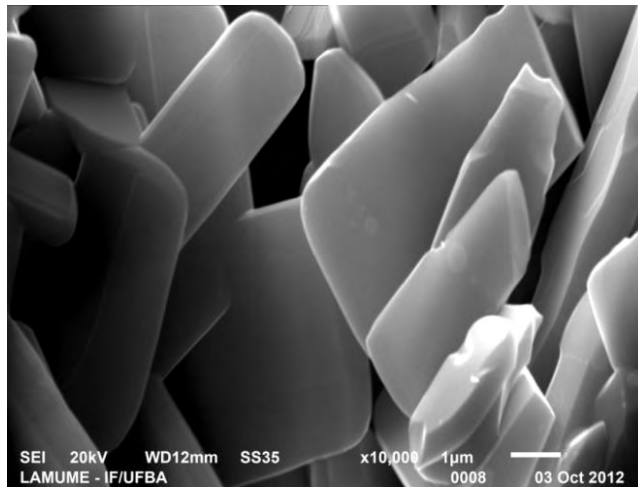


Figura 6 - Imagem em elétrons secundários do óxido de molibdênio produzido.

Para a produção do metal foi utilizado o óxido de molibdênio (Figura 7a) obtido na lixiviação com hidróxido de amônia. Foi produzido molibdênio metálico (Figura 7b) com teor de 99% de molibdênio.



a)



b)

Figura 7 - Óxido de molibdênio em barqueta para inserir no forno para redução e molibdênio metálico produzido após redução.

A figura 8 mostra a imagem em elétrons secundários dos cristais de molibdênio metálico obtidos após a redução do óxido de molibdênio. Durante o processo de redução ocorre injeção de hidrogênio e retirada de oxigênio devido a formação de água em função disto ocorre uma alteração da estrutura prismática. Nota-se que o molibdênio metálico produzido apresenta estrutura porosa.

As perdas no processo durante a produção dos molibdatos de amônia forma de apenas 14,96% visto que a dissolução obtida foi de 89%. O rendimento do processo até a obtenção do metal foi de 90% as perdas possivelmente estão associadas a erros de medição.

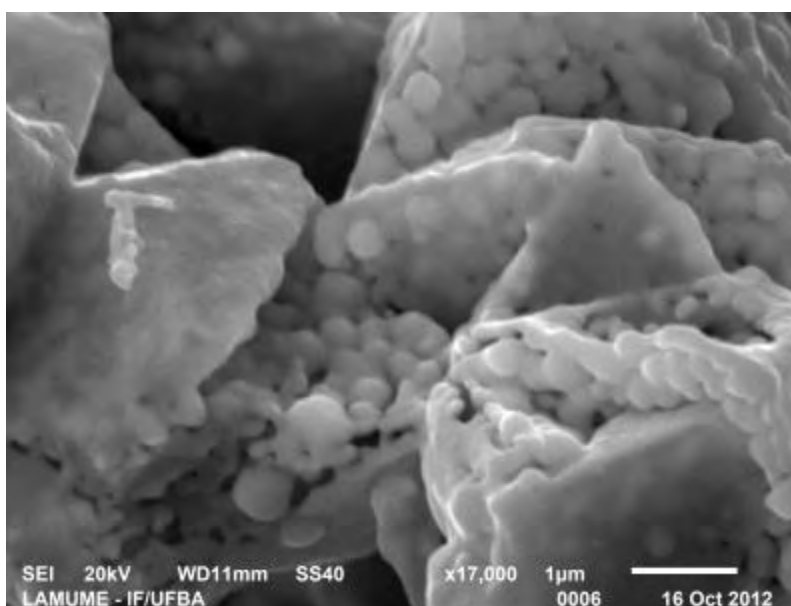


Figura 8 - Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho é apresentado o tratamento do sulfeto de molibdênio natural da região de Carnaíba- BA visando a produção de molibdênio metálico. O sulfeto de molibdênio natural apresentou um teor de 38% de Mo e aproximadamente 10% de micas. O experimento se inicia com a ustulação do sulfeto de molibdênio natural e posterior lixiviação com NH_4OH seguida por redução com hidrogênio. A amostra ustulada apresentou um teor de 48% de Mo devido à redução da massa causada pela formação de SO_2 . Após a lixiviação o rejeito apresentou 3,97% de Mo o que indica uma dissolução de 89% Mo. Os molibdatos de amônia gerados com a acidificação do licor apresentaram uma forma de prismática com tamanhos variados e espessura fina. O óxido formado após o aquecimento dos molibdatos indica boa cristalinidade e elevada pureza. O molibdênio metálico obtido após a redução apresentou uma estrutura porosa devido à retirada do oxigênio e à formação da água. O teor do molibdênio produzido foi de 99% o rendimento geral do processo foi de 85%.

5. AGRADECIMENTOS

O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) é agradecido o suporte financeiro do projeto número 550294/2011-2 e da bolsa de pesquisador para L.R.P. de Andrade Lima (projeto número: 302024/2011-5). A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia são agradecidos pela concessão de uma bolsa de mestrado para A.C. Souza. O laboratório do grupo de Processos e Tecnologia (PROTEC-UFBA) é agradecido pela realização da difração de raios x apresentado neste estudo.

5. REFERÊNCIAS

CROWN, P., *Statistics and analysis of worlds mineral industry*. Mineral Year Book. McMillan Press Ltd, London, pp. 176 –181, 1994.

DORFLER, R. R., LAFERTY, J.M., Review of molybdenum recovery processes. *Journal of Metals*, v.33, 48–53, 1981.

HABASHI, F., *Textbook of hydrometallurgy*, Second Edition, Métallurgie Extractive Québec, 1999.

KENNEDY, M. J.; BEVANS C., A kinetic study of the reduction of molybdenum trioxide by hydrogen, *Journal of the Less-Common Metals*, v. 36, p.23-30, 1974.

KUNDA, V., Molybdenum recovery process, U.S. Patent 3,196,004, 1965.

MAGYAR, M. J., Molybdenum, *Minerals Yearbook*, USGS, 2007.

PRASAD, P. M., MANKHAND, T.R., PRASAD, A. J. K.. Molybdenum extraction processes: an overview. *NML Technical Journal* , v.39, 39-58, 1997.

OLIVARES, G., *Mercado nacional e internacional del molibdênio*, Comision Chilena Del Cobre, 2005.

SOUZA, A.C. e DE ANDRADE LIMA, L.R.P., Produção de molibdênio metálico a partir da molibdenita de Carnaíba (Bahia). *Anais do XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, p. 438, 2013.