

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 dos cristais 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 óxido. 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% de Mo. 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. Foi produzido 4g de molibdênio metálico com um teor de 99% de Mo.

PALAVRAS-CHAVE: molibdênio; lixiviação; redução.

ABSTRACT

Brazil has no official reserves of molybdenum so the informal production of molybdenite concentrate from artisanal mining activity emerges as an alternative to the domestic market demand. In this work the molybdenite from Carnaíba was used to produce molybdenium using roasting and leaching with NH_4OH followed by reduction with hydrogen. The molybdenite crystals have about 38% molybdenum and 10% mica. The roasted sample showed an enhancement of the Mo content due to the conversion of sulfide oxide. After leaching 89% Mo was a recovered. The molybdates generated from the acidification of the leach liquor have 82.42% Mo. The molybdenum oxide formed after heating the molybdates indicates good crystallinity and high purity. The molybdenum obtained after reduction had a porous structure. The molybdenum content is 99%.

KEYWORDS: molybdenum; leach; reduction.

1. INTRODUÇÃO

A produção convencional do molibdênio envolve fragmentação e separação da molibdenita por flotação, como sub-produto da concentração de sulfetos de cobre, especialmente calcopirita. 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:

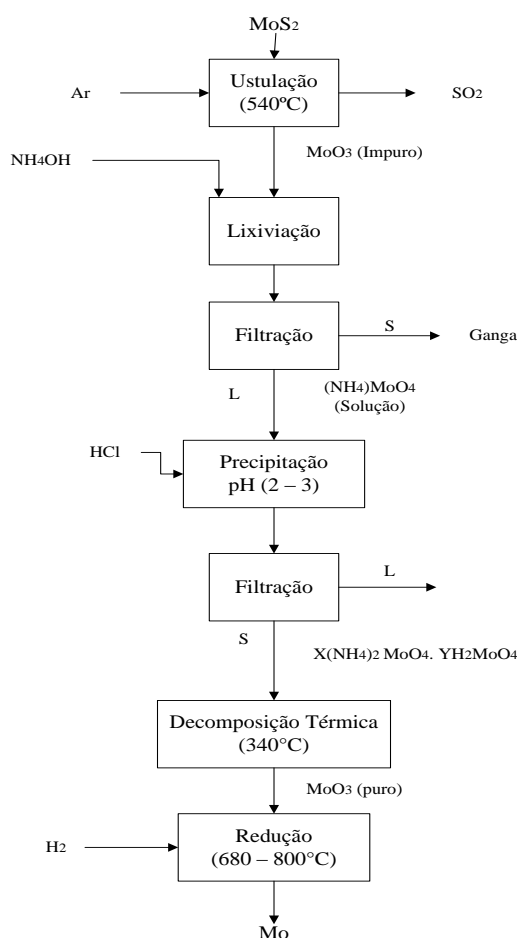


Figura 1. Fluxograma da produção do molibdato de amônia.

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 $450\text{-}650^\circ \text{C}$. Posteriormente o MoO_2 é convertido em molibdênio metálico a uma temperatura de $650\text{-}800^\circ \text{C}$, através da redução com hidrogênio (MUKHERJEE AND GUPTA, 1989; GUPTA, 1992; HABASHI, 1999).



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, marca?) 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).

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 I 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).

Tabela I. Análise dos maiores elementos da molibdenita

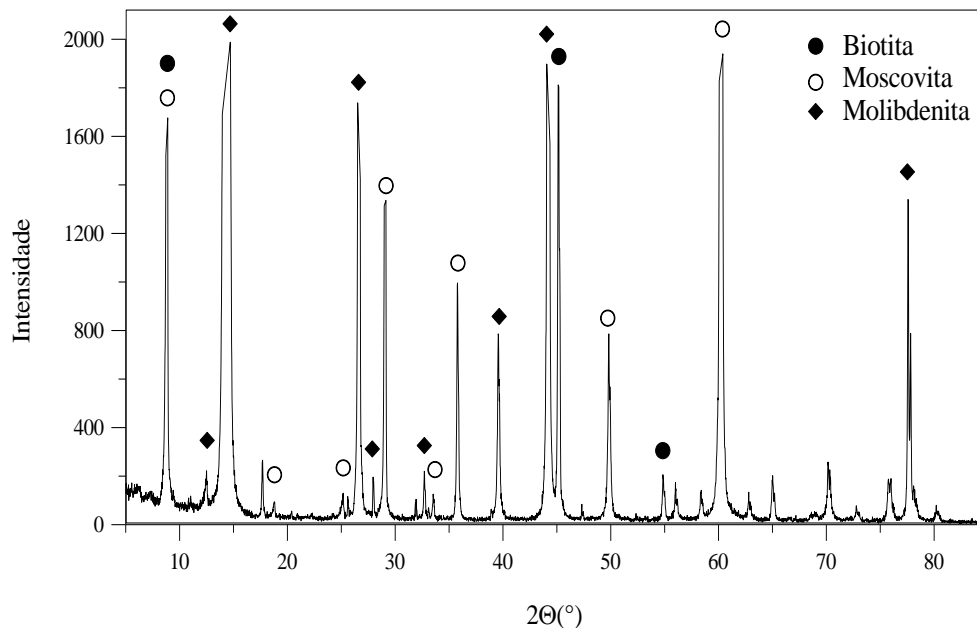
Elemento	%
Mo	38
Mg	1,80
Al	1,20
K	1,10
Fe	0,71
Si	<5

A tabela II 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).

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).

Tabela II. 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

**Figura 2. Difratograma 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.

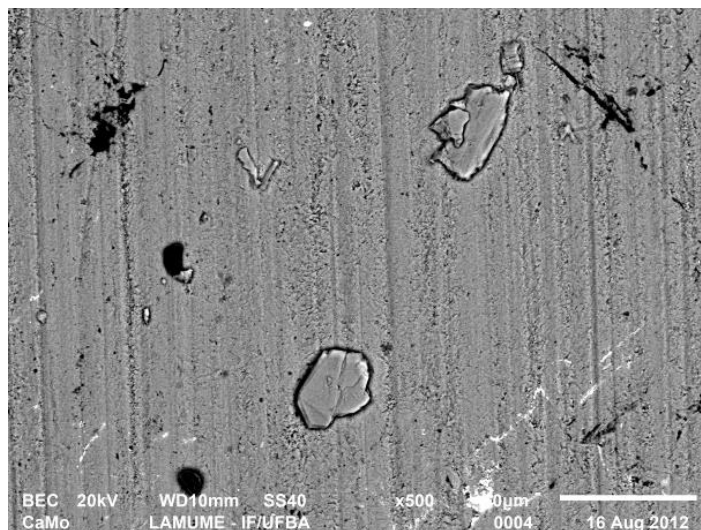


Figura 3. Imagem em elétrons secundários do cristal da molibdenita.

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 MoO_3 . O teor de molibdênio na amostra que era 38% passou a ser de 48%, após a ustulação.

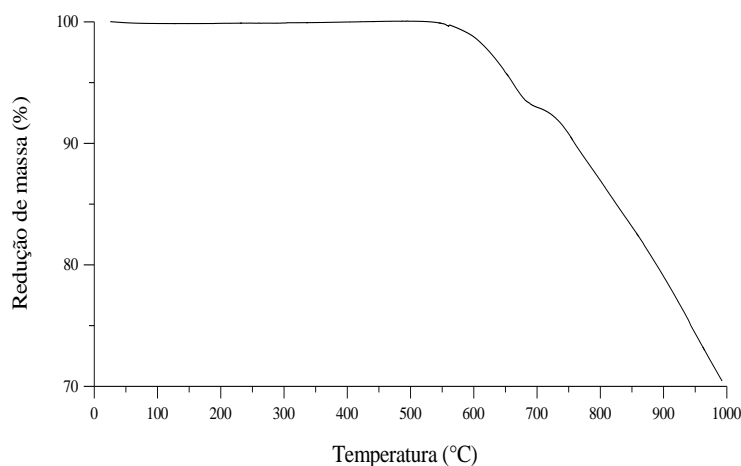


Figura 4. Análise termogravimétrica do minério.

Após a lixiviação com NH_4OH 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.

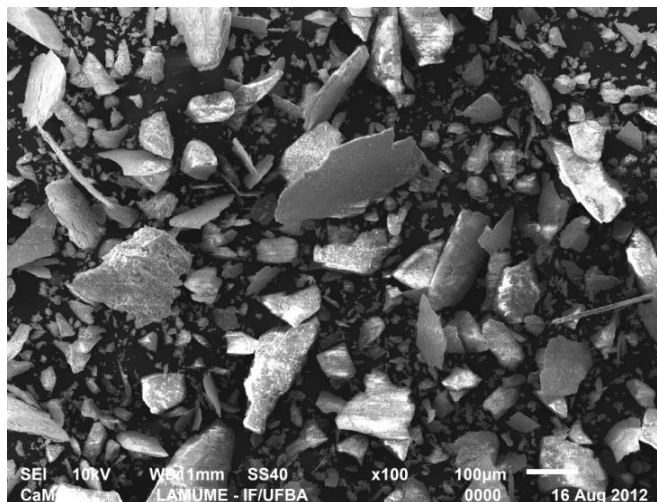


Figura 5. Imagem em elétrons secundário do rejeito da lixiviação.

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.

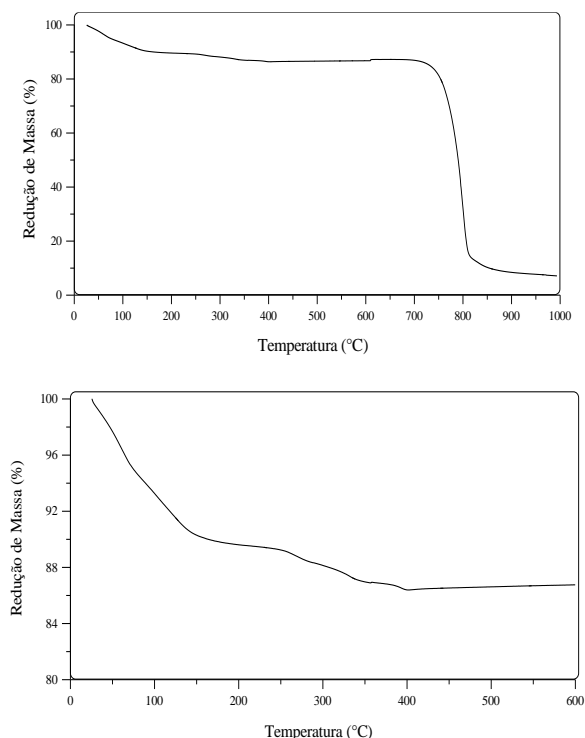


Figura 6. Análise termogravimétrica do molibdato de amônia.

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).

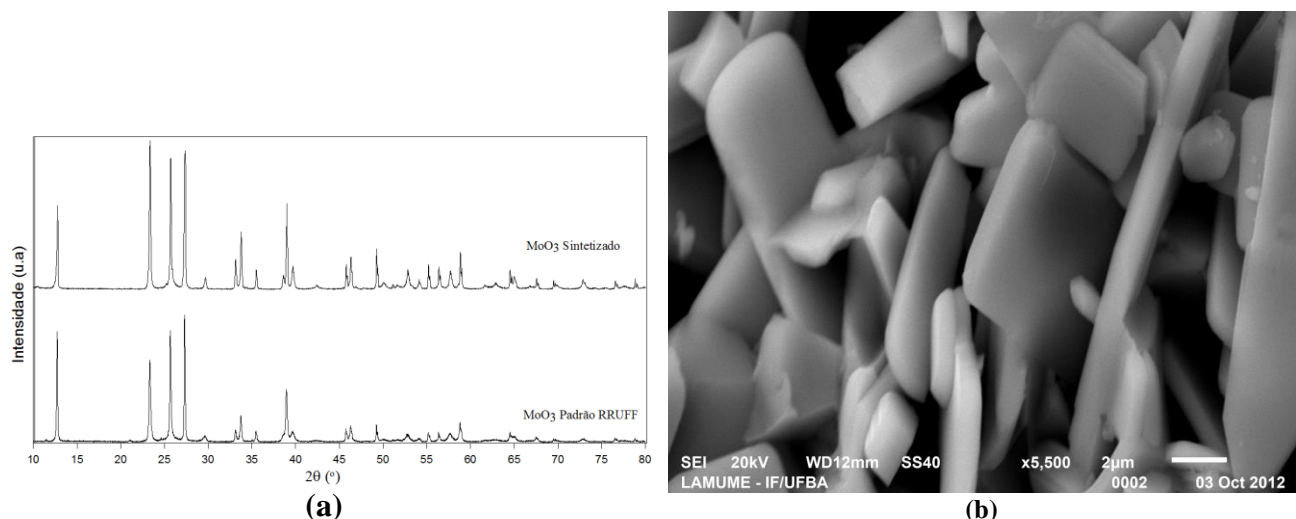


Figura 7. Óxido de molibdênio.

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%.

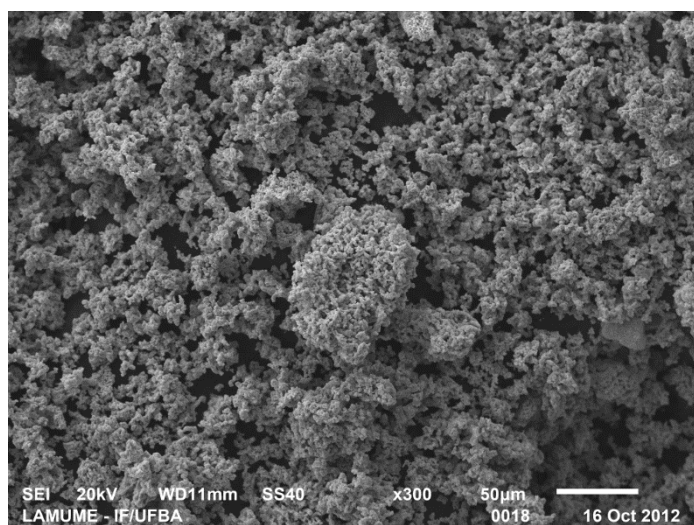


Figura 8. Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.

4. CONCLUSÕES

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 dos projetos 550294/2011-2 e 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 das difrações de raios X apresentadas 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.
- 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.
- MUKHERJEE, T. K. AND GUPTA, C.K., Hydrometallurgy in Extraction Processes, Vols. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- SANTANA, A.J., MOREIRA M.D., COUTO P.A.A., Esmeralda de Carnaíba e Socotó, Bahia: geologia e potencialidade econômica. Brasil, 1995.