

PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO NATURAL

A.C. SOUZA¹ e L.R.P. DE ANDRADE LIMA²

¹ Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial

² Universidade Federal da Bahia, Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

E-mail para contato: lelo@ufba.br

Resumo – A produção do molibdênio metálico envolve fragmentação e separação de sulfeto de molibdênio (molibdenita) por flotação seguido de ustulação visando à produção de óxido de molibdênio, que é lixiviado por hidróxido de amônia. O molibdato resultante é precipitado por acidificação e após aquecimento é degradado resultando 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 48%. 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 o 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.

A ustulação, a lixiviação e a redução do óxido de molibdênio seguem as reações:



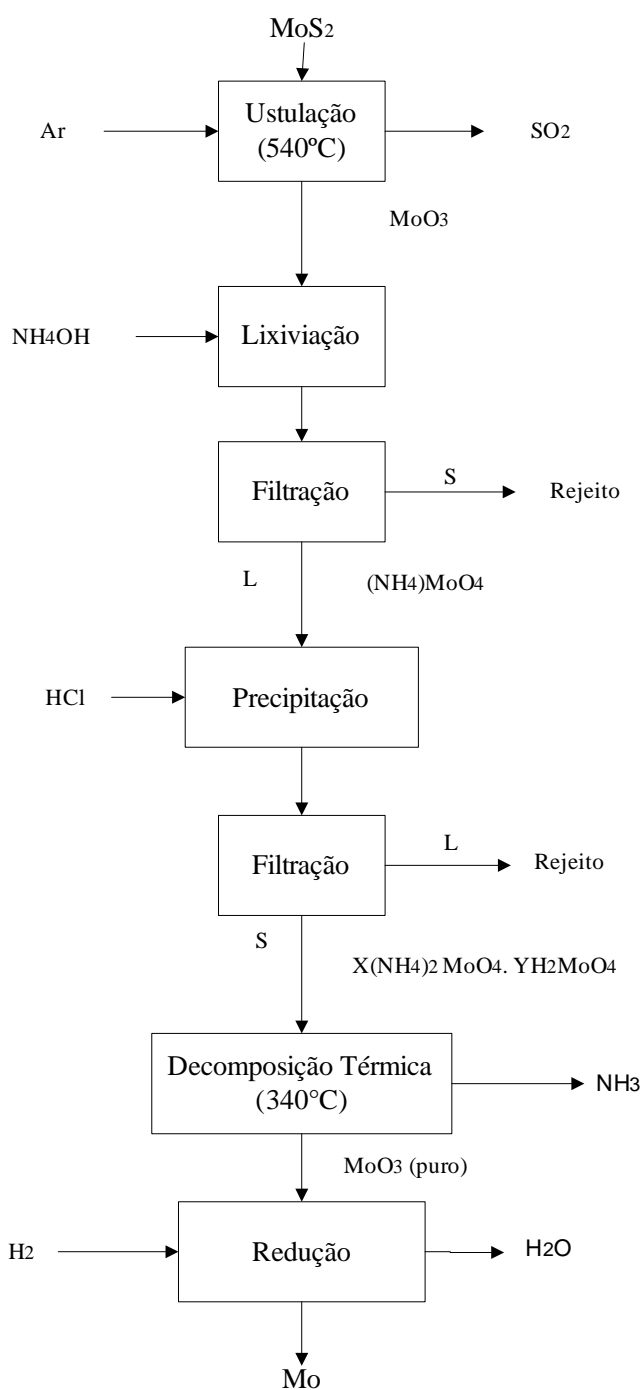


Figura 1 - Fluxograma da produção do molibdênio metálico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

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 $\text{NH}_4(\text{OH})$, 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.

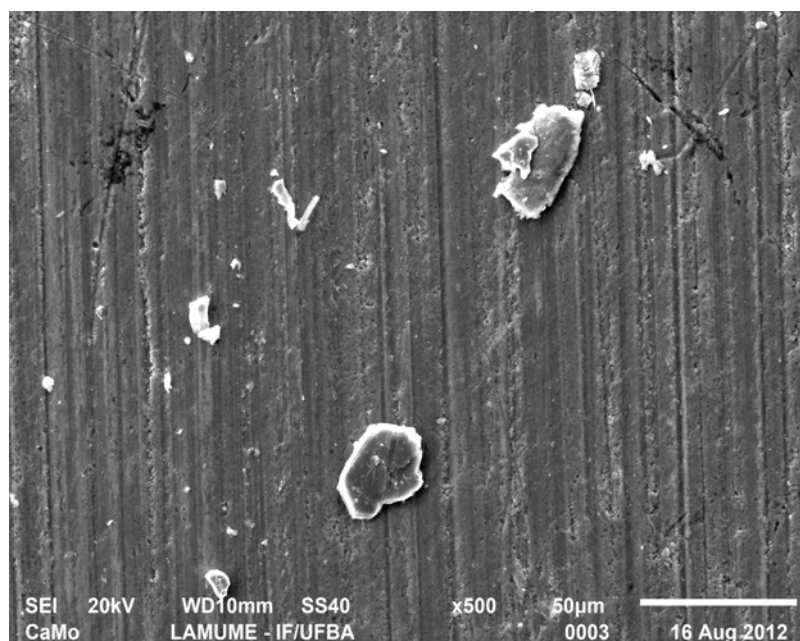


Figura 2 - Imagem em elétrons secundário do cristal de molibdenita natural.

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 apresentou 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.

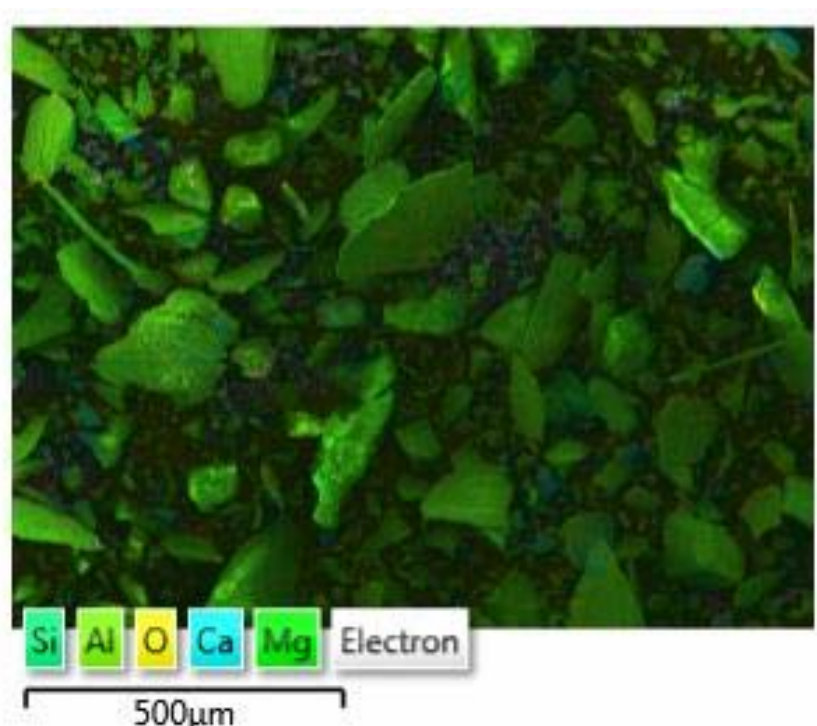


Figura 3 - Imagem em elétrons secundário do rejeito da lixiviação.

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 indica a presença de 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.

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.

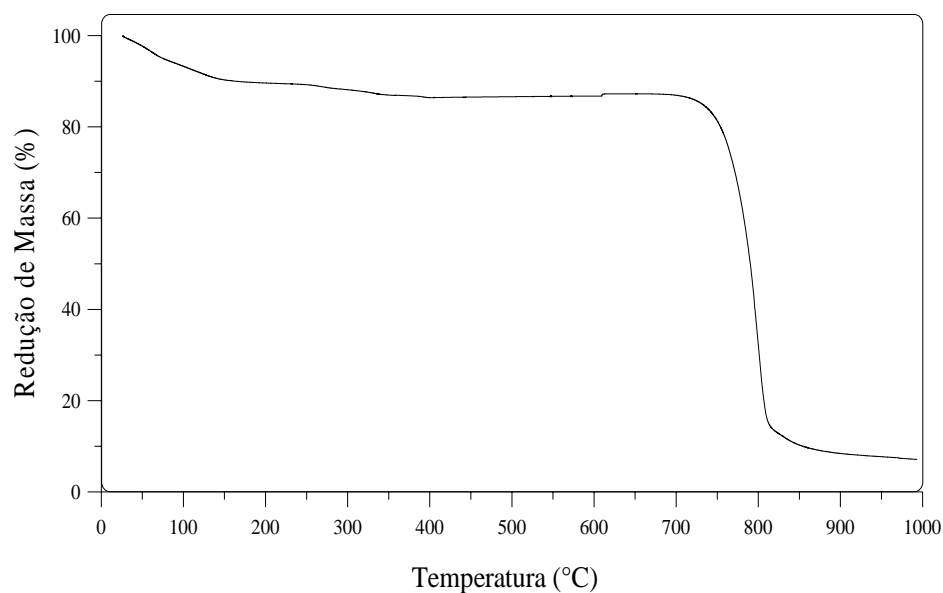


Figura 4 - Análise termogravimétrica do molibdato de amônia.

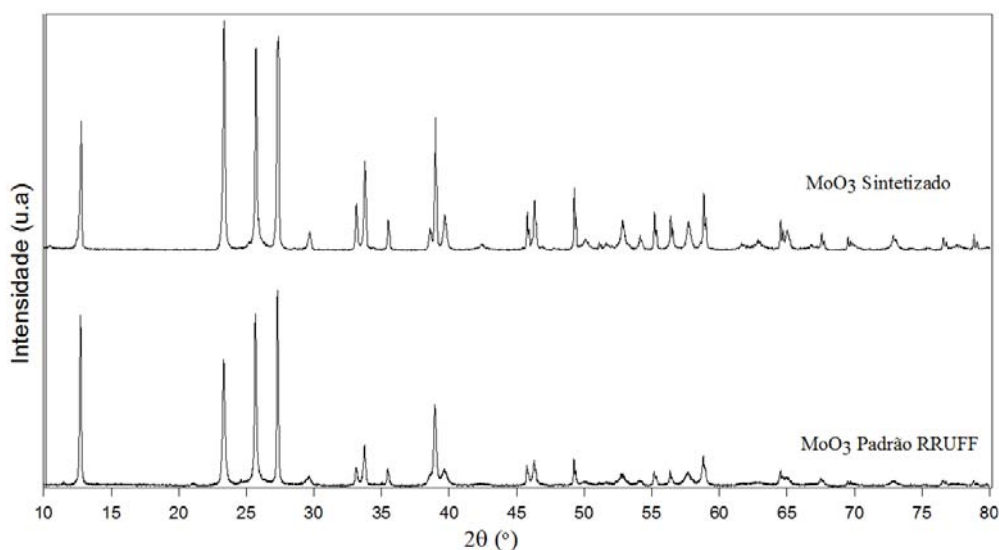


Figura 5 - Difratograma do óxido de molibdênio.

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.

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

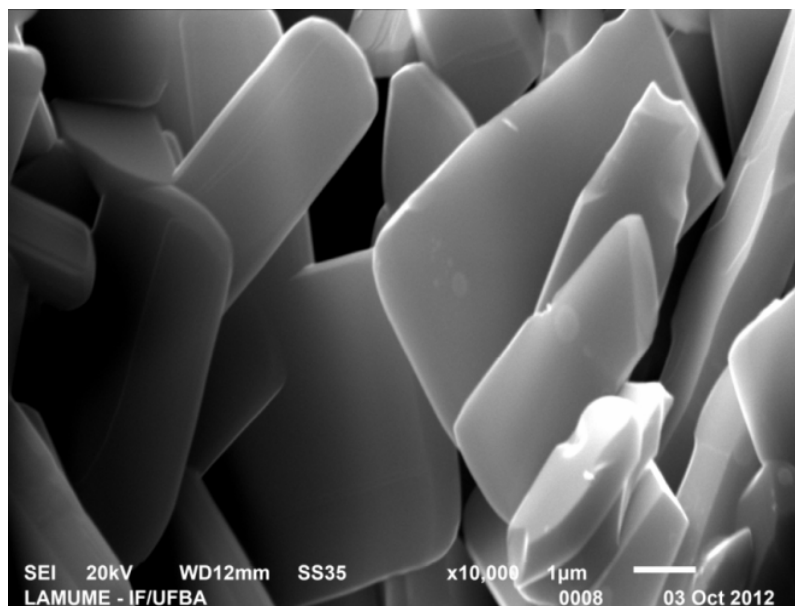


Figura 6 - Imagem em elétrons secundários do óxido de molibdênio produzido.



(a)



(b)

Figura 7 - a) Navícula de alumina com óxido de molibdênio a ser inserida no forno para redução, b) Navícula de alumina com molibdênio metálico produzido após a 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.

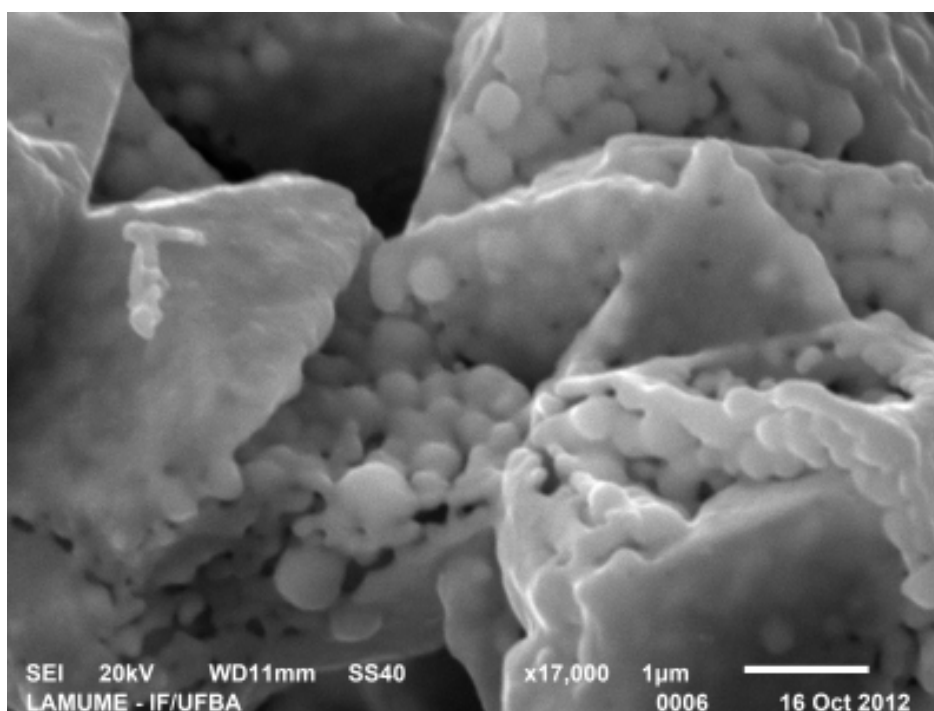


Figura 8 - Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.

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 pelo suporte financeiro a este estudo através do projeto número 550294/2011-2 e de 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. O Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMUME) é agradecido pela realização das imagens das amostras.

6. 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.

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

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

SOUZA, A.C.; 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. 438-445, 2013.