

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

A.C.S. DE SOUZA e L.R.P. DE ANDRADE LIMA

Universidade Federal da Bahia

lelo@ufba.br*

Artigo submetido em novembro/2013 e aceito em abril/2016

DOI: 10.15628/holos.2016.1832

RESUMO

O Brasil não tem reservas oficiais de molibdênio, assim a produção informal do concentrado de molibdenita da atividade garimpeira de Carnaíba é uma alternativa para a demanda do mercado nacional. Neste trabalho a molibdenita de Carnaíba foi usada para a produção de molibdênio metálico usando ustulação, lixiviação com NH₄OH, precipitação e redução com hidrogênio. Os cristais da molibdenita têm 38% de molibdênio e aproximadamente

10% de micas. Após a lixiviação com NH₄OH houve uma extração de aproximadamente 90% Mo. O óxido de molibdênio formado após o aquecimento dos molibdatos tiveram boa cristalinidade. O molibdênio metálico obtido após a redução com hidrogênio apresentou uma estrutura porosa e um teor de 99% de Mo. O rendimento global do processo é de 85%.

PALAVRAS-CHAVE: Molibdênio, Lixiviação, Redução, Hidrometalurgia.

PRODUCTION OF MOLYBDENUM METAL FROM THE CARNAÍBA MOLYBDENITE (BAHIA)

ABSTRACT

Brazil has no official reserves of molybdenum, so the artisanal production of molybdenite from the artisanal mine of Carnaíba (Bahia) is an alternative to the domestic market demand. In this work the molybdenite from Carnaíba was used to produce molybdenum using roasting, leaching with NH₄OH, precipitation and thermal degradation and reduction using hydrogen. The molybdenite

crystals have 38% of molybdenum and approximately 10% micas. The Mo extraction by leaching was close to 90%. The molybdenum oxide produced has good crystallinity. The molybdenum produced by reduction was a powder with 99% of Mo. The overall process recovery was 85%.

KEYWORDS: Molybdenum; Leach; Reduction; Hydrometallurgy

1 INTRODUÇÃO

A produção convencional do molibdênio envolve fragmentação e separação da molibdenita por flotação, como subproduto da concentração de calcopirita e bornita. Rotas hidrometalúrgicas podem ser usadas para o tratamento de concentrados de molibdenita ou minérios de baixo teor visando à produção de óxidos de molibdênio ou molibdênio metálico (Gupta, 1992; Habashi, 1999). A rota mais comum, sumarizada na Figura 1, envolve a ustulação da molibdenita a 540°C (reação 1), a lixiviação do óxido de molibdênio impuro com hidróxido de amônio (reação 2), a precipitação de molibdatos de amônia por acidificação (reações 3, 4 e 5), a decomposição térmica dos molibdatos de amônia a 340°C com a produção de óxido de molibdênio de alta pureza (reação 6).

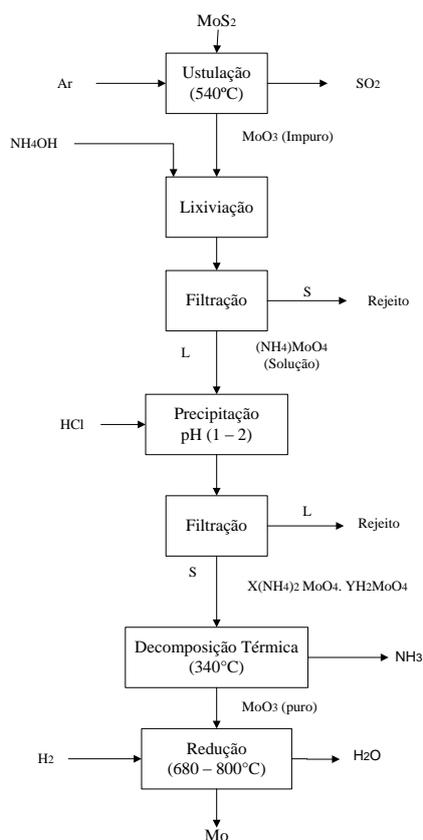
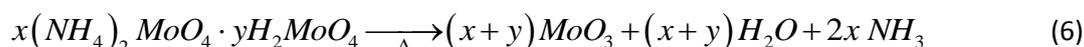


Figura 1- Fluxograma da produção do molibdênio Metálico (Habashi, 1999).



A redução do óxido de molibdênio (MoO_3) com hidrogênio ocorre em duas etapas. Inicialmente o óxido de molibdênio é convertido em MoO_2 em uma faixa de temperatura entre 450

e 650°C. Este óxido é posteriormente reduzido a molibdênio metálico em uma faixa de temperatura entre 650 e 800°C (Kennedy e Bevans, 1974; Mukherjee e Gupta, 1989).

Neste trabalho a molibdenita de Carnaíba é usada para produção de molibdênio metálico através da rota descrita na Figura 1. O minério e os produtos obtidos são posteriormente caracterizados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram realizadas caracterizações químicas, físicas e mineralógicas dos cristais de molibdenita coletados na região do garimpo de Carnaíba e dos materiais gerados nas etapas subsequentes do tratamento, para obter informações mais detalhadas, sobre sua composição e estrutura. Foram utilizadas: ativação neutrônica, espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

A amostra dos cristais de molibdenita foi fragmentada e classificada em uma peneira de 48 malhas Tyler e ustulada de 15 a 24 horas a 540°C. Realizou-se a lixiviação a 24°C por 24 horas, com uma solução de 10% de NH_4OH em uma polpa com 30% de sólido (73 g), 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 três horas a 340°C, visando a degradação dos molibdatos e formação de óxido de molibdênio (Habashi, 1999).

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 DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a análise química dos cristais de molibdenita, feitas com ativação neutrônica. Nota-se que o teor de MoS_2 é de 63%, enquanto os outros elementos que se apresentam em maior proporção são Mg, Al, K Fe e Si. Estes elementos compõem as micas observadas nas amostras (moscovita $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, flogopita $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$, e biotita $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$). 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).

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).

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

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

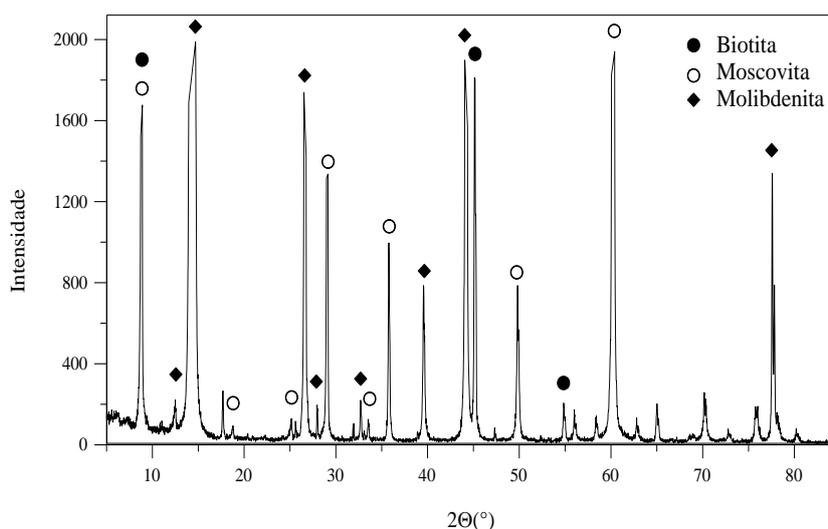


Figura 2 - Difratoograma do minério.

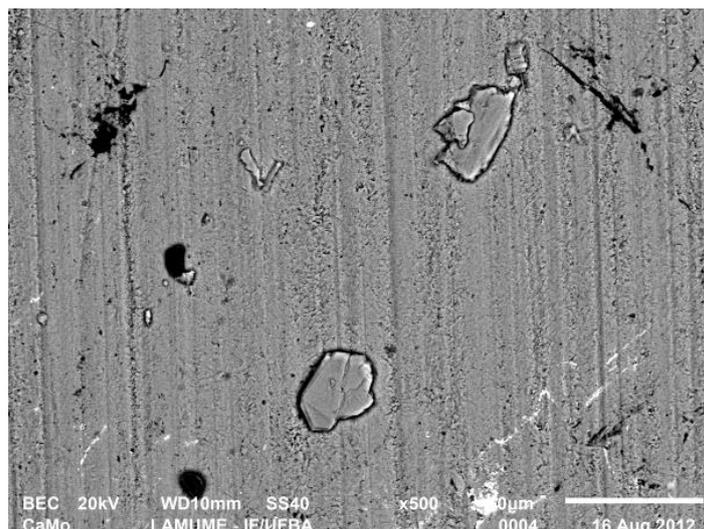


Figura 3 - Imagem em elétrons secundários do cristal da molibdenita.

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 .

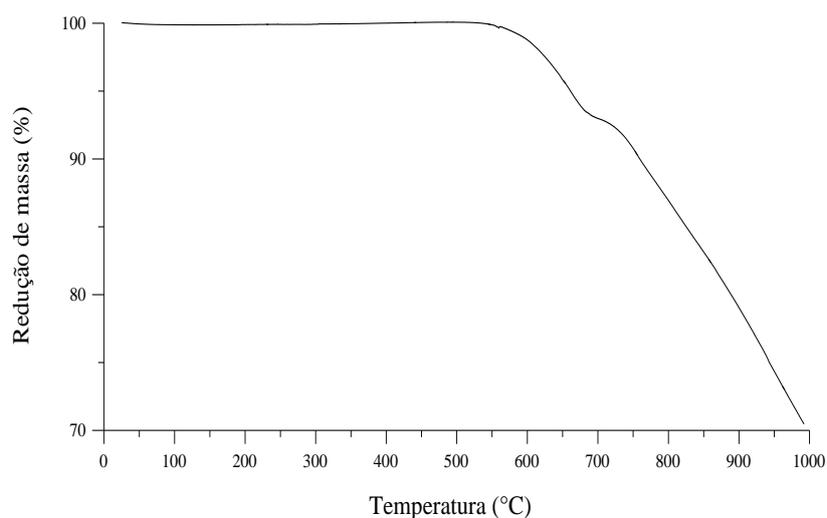


Figura 4 - Análise termogravimétrica do minério.

O teor de molibdênio na amostra que era 38% passou a ser de 48%, após a ustulação. 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 90% 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.

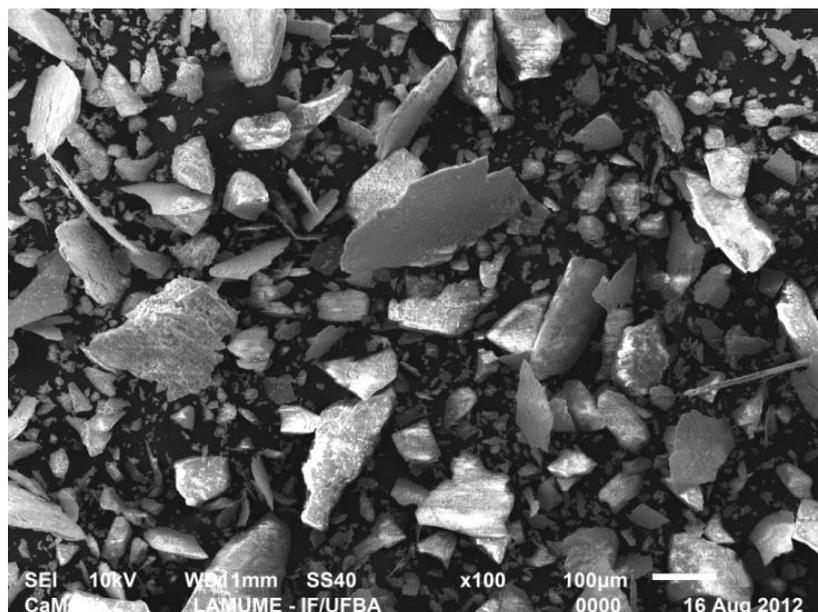


Figura 5 - Imagem em elétrons secundários do rejeito da lixiviação.

O licor da lixiviação foi tratado com HCl, gerando 16 gramas do precipitado de molibdatos de amônia. A análise deste material indicou um conteúdo de cerca 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.

A difração de raios X do óxido de molibdênio formado (Figura 7a) indica que o óxido produzido tem boa cristalinidade, quando comparado com o padrão. A Figura 7b 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 com foi descrito por Kennedy e Bevans (1974).

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. Foram produzidos dezesseis gramas de molibdênio metálico com teor de 99%, o que corresponde e uma recuperação global do processo de 85%.

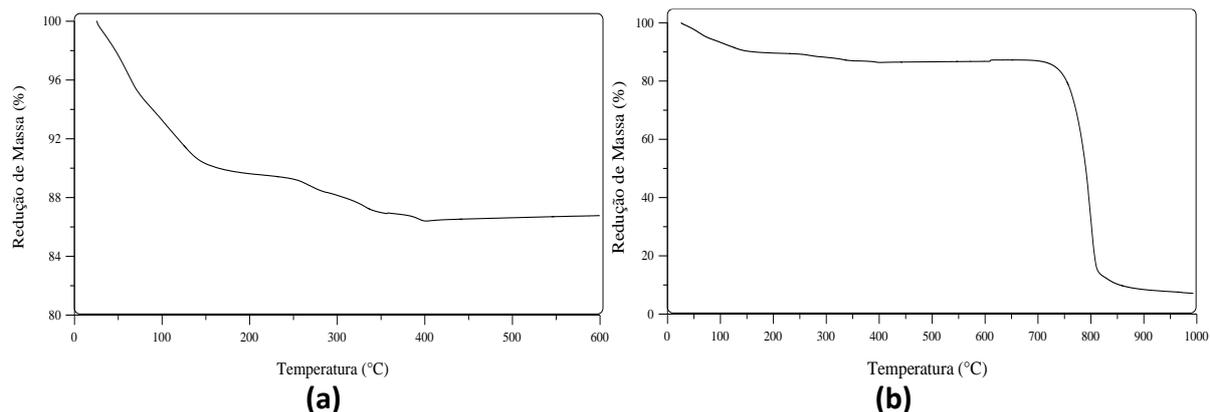


Figura 6 – Análise termogravimétrica do molibdato de amônia: a) temperatura entre 25 e 600oC, b) Temperatura entre 25 e 1000oC

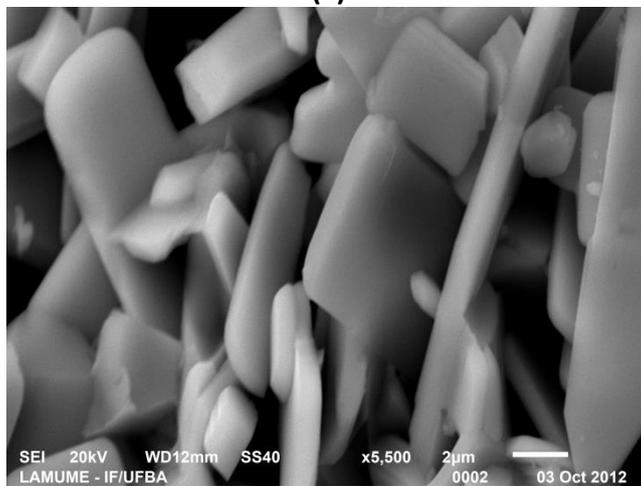
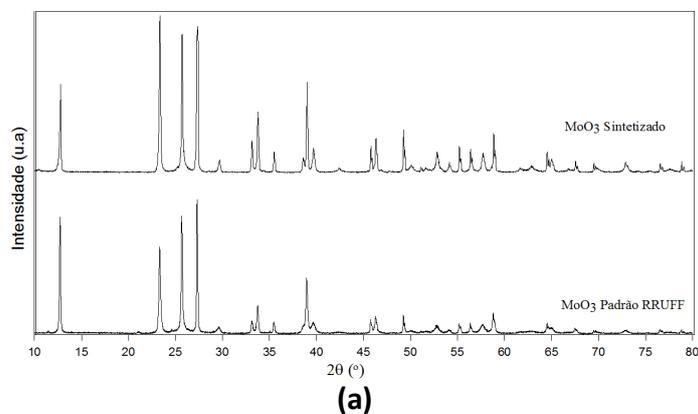


Figura 7 – Óxido de molibdênio produzido: a) difração de raios X, b) imagem em elétrons secundários.

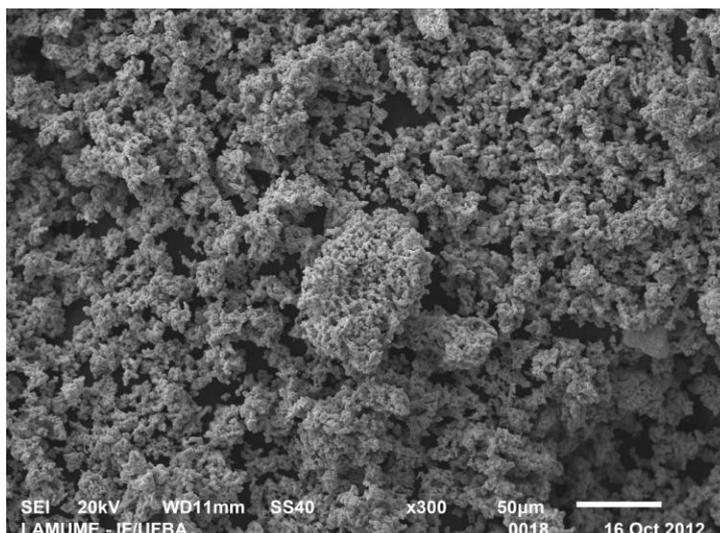


Figura 8 – Imagem em elétrons secundários do molibdênio metálico.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho é apresentado o tratamento da molibdenita de Carnaíba (Bahia) e a produção de molibdênio metálico. Os cristais da molibdenita e Carnaíba apresentam um teor de 63% de sulfeto de molibdênio e aproximadamente 10% de micas. A amostra ustulada apresentou um teor de 48% de Mo. Após a lixiviação com hidróxido de amônio o rejeito apresentou 3,97% de Mo o que indica uma extração de Mo de aproximadamente 90%. O óxido de molibdênio formado após acidificação do licor de lixiviação e degradação térmica apresentam forma prismática com tamanhos variados e espessura fina possui boa cristalinidade. O molibdênio metálico obtido após a redução com hidrogênio apresentou uma estrutura porosa e teor superior a 99%. O rendimento global 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 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.S. de Souza. O laboratório do grupo de Processos e Tecnologia (PROTEC, UFBA) e o Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME, UFBA) são agradecidos pela realização de difrações de raios X e imagens de microscopia eletrônica apresentadas neste estudo.

6 REFERÊNCIAS

1. GUPTA, C.K., Extractive Metallurgy of Molybdenum, CRC Press, 1992.
2. HABASHI, F., Textbook of Hydrometallurgy, Second Edition, Métallurgie Extractive Québec, 1999.

3. MUKHERJEE, T. K. AND GUPTA, C.K., Hydrometallurgy in Extraction Processes, Vols. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, FL,1989.
4. 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.
5. KUNDA, V., Molybdenum Recovery Process, U.S. Patent 3,196,004, 1965.
6. SANTANA, A.J., MOREIRA M.D., COUTO P.A.A., Esmeralda de Carnaíba e Socotó, Bahia: geologia e potencialidade econômica. Brasil, 1995.