



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718969-9 A2



* B R P I 0 7 1 8 9 6 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 16/11/2007
(43) Data da Publicação: 07/01/2014
(RPI 2244)

(51) Int.Cl.:
C01G 39/02

(54) Título: PROCESSO PARA CONVERTER AS MATÉRIAS-PRIMAS DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO FORMANDO UM PRODUTO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO PURIFICADO; E TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SÓLIDO PURIFICADO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 16/11/2006 US 60/859,560

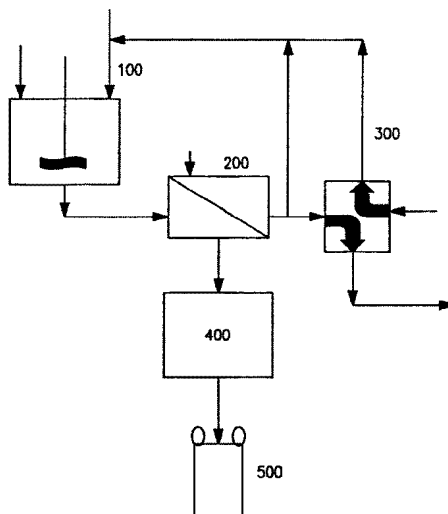
(73) Titular(es): Albemarle Netherlands B.V.

(72) Inventor(es): Bas Tappel, HARMANNUS WILLEM HORMAN FREE, Parmanand Badloe, Pieter Johannes Daudey

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007004622 de 16/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/139266de 20/11/2008



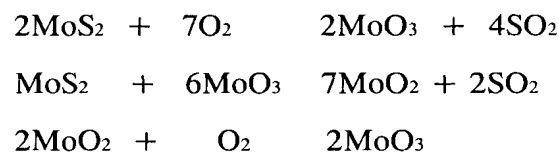
“PROCESSO PARA CONVERTER AS MATÉRIAS-PRIMAS DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO FORMANDO UM PRODUTO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO PURIFICADO; E TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SÓLIDO PURIFICADO”.

5 O molibdênio é encontrado principalmente na crosta terrestre na forma de molibdênio (MoS_2) distribuído como veios muito estreitos em quartzo, o qual está presente em um corpo mineral que compreende, predominantemente, granito alterado ou altamente silicificado. A concentração do molibdênio em tais corpos minerais é relativamente baixa, tipicamente cerca 0,05% em peso a cerca de 0,1% em peso. O molibdênio está presente na forma de cristais flocosos que são extraídos do corpo mineral e concentrados por qualquer processo da diversidade processos a fim de aumentar o conteúdo de dissulfeto de molibdênio a um nível, usualmente, superior a cerca de 80 % em peso do concentrado. O concentrado é submetido a uma etapa de oxidação, a qual é, usualmente, executada através de uma operação de calcinação na presença de ar, por onde o dissulfeto de molibdênio é convertido para óxido de molibdênio.

O concentrado de molibdenita pode ser produzido por qualquer processo de uma variedade de processos de beneficiação mineral em que o constituinte de molibdenita no corpo mineral é concentrado a fim de reduzir a ganga a um nível inferior a cerca de 40%, e, mais usualmente, a um nível inferior a cerca de 20%. Um método comum para produção do concentrado de molibdenita compreende submeter o minério que contém molibdenita a uma operação de esmerilhamento, através da qual o minério é reduzido a partículas de um tamanho médio usualmente inferior a cerca de 100 mesh, e, em seguida, o minério pulverizado é submetido a uma operação de extração por flotação de óleo que emprega óleos de hidrocarboneto em combinação com diversos agentes umectantes, através dos quais as partículas compostas predominantemente de dissulfeto de molibdênio são retidas na flotação em espuma, à medida que os constituintes da ganga compostos predominantemente de sílica se mantêm na porção caudal da polpa. O processo de beneficiação por flotação envolve, normalmente, diversas operações de extração por flotação sucessivas, cada uma incluindo uma operação de esmerilhamento interveniente, por meio da qual os constituintes da ganga residual no concentrado são reduzidos, de

modo progressivo, ao nível desejado. Os concentrados de molibdenita de grau técnico, comercialmente produzidos pelo processo de beneficição por flotação de óleo contêm usualmente menos de 10% de ganga e, mais usualmente, de cerca de 5% a cerca de 6% de ganga, sendo que o restante consiste, essencialmente, em dissulfeto de molibdênio.

5 O concentrado de molibdenita é, em seguida, submetido a uma etapa de oxidação a fim de afetar uma conversão do constituinte do sulfeto de molibdênio em um óxido de molibdênio. A técnica de oxidação talvez mais comum empregada compreende a calcinação do concentrado na presença de excesso de ar a elevadas temperaturas na faixa de cerca de 500°C a uma temperatura abaixo dessa em que o óxido de molibdênio é
10 fundido. A operação de calcinação, a qual procede, em geral, de acordo com as reações químicas a seguir:



15 Pode utilizar um forno de soleiras múltiplas que incorporam uma diversidade de soleiras em forma anular dispostas verticalmente em distância, em que o concentrado de molibdenita é transferido e passa de uma maneira cascadeante de modo descendente a partir da soleira mais superior para a soleira mais inferior, à medida que é exposto a um
fluxo contracorrente dos gases do cano da chaminé quente. São típicos dos aparelhos de
20 calcinação do tipo precedente são aqueles comercialmente disponíveis sob a designação de Herreshoff, McDougall, Wedge, Nichols, etc.

O concentrado calcinado resultante consiste predominantemente em óxido de molibdênio, cuja maior proporção está na forma de trióxido de molibdênio. Quando o material de alimentação possui um tamanho de partícula, em geral, superior a cerca de
25 200 mesh, ou quando uma aglomeração das partículas ocorre durante a operação de calcinação, é preferível, usualmente, submeter o concentrado calcinado a um esmerilhamento adicional ou a uma etapa de pulverização, como uma operação de fresagem em moinho de bola, através dos quais quaisquer aglomerados presentes são eliminados, e em que o concentrado é reduzido a um tamanho de partícula médio inferior
30 a 200 mesh e, de preferência, inferior a cerca de 100 mesh.

Além das operações de calcinação, o MoS_2 isolado pode ser convertido em produtos de reação de óxido de molibdênio (primariamente MoO_3), através de uma diversidade de método de oxidação, como processos de oxidação úmida de alta pressão (isto é, autoclavagem), como os discutidos na Patente nº U.S. 4.379.127 e U.S. 4.512.958, ambas de Bauer, et al.

Por exemplo, as Patentes nº U.S. 4.379.127 e U.S. 4.512.958 envolvem um procedimento em que MoS_2 é convertido (oxidado) em MoO_3 através da formação de uma pasta aquosa ou uma suspensão de MoS_2 em água e, posteriormente, através do aquecimento da pasta aquosa em uma autoclave. Durante os processos de aquecimento, uma atmosfera de oxigênio é mantida no interior da autoclave.

Ambas as referências também discutem a reciclagem de diversos produtos de reação de volta para os estágios iniciais do procedimento a fim de ajustar a densidade da pasta aquosa com a finalidade de que os níveis de temperatura adequados sejam mantidos no interior do sistema. Na Patente nº U.S. 4.512.958, a temperatura da autoclave é controlada através do ajuste constante da densidade da suspensão (por exemplo, a razão da água em relação aos sólidos). Os valores de densidade mais altos resultarão no aumento da temperatura no interior da autoclave. Da mesma forma, caso temperaturas mais baixas sejam desejadas, os fluidos podem ser adicionados a fim de reduzir a densidade da suspensão.

No processo descrito na patente '958, água e MoS_2 são combinados em uma unidade de formação de pasta aquosa a fim de gerar uma suspensão que é, em sequência, transferida para a autoclave. O oxigênio é adicionado, subsequentemente, aos conteúdos da autoclave a fim de produzir uma suspensão oxidada, a qual é, em seguida, filtrada com a finalidade de gerar um produto sólido e um primeiro filtrado. O primeiro filtrado, o qual contém quantidades consideráveis de ácido sulfúrico, é, em sequência, tratado em um reator de precipitação, onde é neutralizado pela adição de calcário (carbonato de cálcio). Como resultado, uma suspensão de diidrato de sulfato de cálcio (por exemplo, gesso) é produzida e filtrada a fim de gerar um produto de gesso sólido e um segundo filtrado. A autoclave pode incluir um controlador e um sensor associado para facilitar a operação de diversas válvulas a fim de controlar a quantidade de água adicionada à suspensão no

interior da autoclave e a quantidade de oxigênio fornecido à autoclave. Uma adição seletiva de água, portanto, controla os níveis de temperatura na suspensão. Quando os níveis de temperatura mais baixos são desejados, mais água é adicionada e vice versa.

5 A patente '127 é intimamente relacionada à patente '958 agora descrita e apresenta um método para recuperar o óxido de molibdênio em que a densidade de suspensão e a temperatura são mantidas em níveis desejados. Especificamente, os níveis incluem uma densidade de 100 a 150g de sólidos por litro e uma temperatura de 230 a 245°C.

10 A Patente nº U.S. 3.656.888 de Barry et al apresenta um processo em que os material de partida de MoS_2 são combinados com água em uma autoclave a fim de produzir uma pasta aquosa. Oxigênio puro, ar ou uma mistura de ambos é, em seguida, adicionado à autoclave a fim de oxidar o MoS_2 . O produto resultante é, em sequência, fornecido a um primeiro filtro para que o MoO_3 possa ser separado do filtrado líquido. O filtrado líquido é, então, transmitido a um neutralizador em que um composto alcalino é adicionado a fim de precipitar o MoO_3 . Dissolvido. O MoO_3 resultante é, em seguida, 15 coletado em um segundo filtro. A seguir, a torta de filtro obtida a partir do primeiro filtro (o qual contém o MoS_2 não reagido) é banhado com hidróxido de amônio a fim de dissolver o MoO_3 e deixar o mesmo não afetado. Os materiais não dissolvidos são, então, coletados com o uso de um terceiro filtro.

20 Uma segunda autoclave, em que o MoS_2 é combinado com água para formar uma pasta aquosa, é carregada, então, com o MoS_2 coletado. A pasta aquosa é, em seguida, oxidada, conforme discutido acima, com um gás que contém oxigênio. A pasta aquosa oxidada é subsequentemente filtrada em um quarto filtro a fim de coletar o MoO_3 sólido resultante. O filtrado líquido é transferido para um neutralizador. A torta de filtro obtida a partir do quarto filtro é banhada com hidróxido de amônio aquoso, o qual pode dissolver 25 o MoO_3 (para produzir molibdato de amônia) à medida que deixa os contaminantes residuais (por exemplo, MoS_2 não reagido) não dissolvidos. Os contaminantes não dissolvidos são coletados com o uso de um quinto filtro e são, então, descartados. O filtrado líquido proveniente do quinto filtro é misturado ao filtrado obtido a partir do terceiro filtro e tratado através de evaporação ou cristalização, sucedidos por calcinação 30 para gerar o MoO_3 purificado.

A Patente nº U.S. 3.714.325 de Bloom et al envolve um procedimento em que a molibdenita, a qual contém impurezas de Fe e Cu, é combinada com a água a fim de formar uma pasta aquosa. A pasta aquosa é, em seguida, aquecida a cerca de 100 a 150°C em uma atmosfera de oxigênio a uma pressão de cerca de 200 a 600 psi por 30 a 60 minutos. Após essa etapa, a pasta aquosa é removida do recipiente de reação e filtrada com a finalidade de separar o resíduo sólido do licor de lixiviação. O resíduo consiste, primariamente, de MoS₂ (cerca de 80 a 90% em peso), sendo que o licor contém as impurezas metálicas supramencionadas (por exemplo, Cu e Fe).

Na Patente nº U.S. 4.724.128 de Cheresnowsky et al, um método é descrito em que MoO₃, dimolibdato de amônio, ou paramolibdato de amônio é calcinado com o propósito de produzir MoO₂ (dióxido de molibdênio). A fim de remover os contaminantes de potássio do MoO₂, esse material é banhado com água para gerar uma pasta aquosa. A água de lavagem resultante que contém os contaminantes de potássio é, em seguida, removida do sistema.

A Patente nº U.S. 4.553.749 de McHugh et al, apresenta um procedimento em que o MoS₂ é convertido diretamente em MoO₂ através da combinação de MoS₂ com o vapor do MoO₃. O vapor de MoO₃ é, de preferência, produzido a partir da transferência de uma porção do MoO₂ previamente gerado para o interior de um forno.

A oxidação da molibdenita por Vapor de Água, Blanco et al, Processamento Avançado de Metais e Materiais do Simpósio Internacional de Sohn, Volume I, 2006, apresenta um processo para converter o MoS₂ em MoO₂ através do contato da molibdenita com o vapor de água a temperaturas entre 700 e 1100°C. Os gases excedentes formam uma mistura de SO₂, H₂S, H₂ e H₂O.

A Patente nº 3.834.894 de Spedden et al, envolve um processo detalhado para purificar o MoS₂ com o uso de uma seqüência diversificada das etapas de aquecimento e de flotação para produzir um concentrado de MoS₂ de alto teor.

No entanto, os processos descritos acima, mantêm-se uma necessidade por um método altamente eficiente em que um produto de MoO₃ purificado é produzido a partir de MoS₂ que enfatiza a eficiência da reação por via úmida. Os processos discutidos acima podem ser operados de tal modo que ocorra apenas uma oxidação parcial de MoS₂ em

relação aos óxidos de molibdênio. Como alternativa, os produtos fora de especificação podem ser derivados daqueles processos. Nesses casos, a reação por via úmida pode ser empregada a fim de converter o MoS_2 , parcialmente oxidado, ou produto fora de especificação, para um produto de trióxido de molibdênio purificado.

5 É desejável ou necessário, em alguns casos, fornecer um produto de trióxido de molibdênio (MoO_3) que é relativamente isento de contaminantes metálicos, bem como possui uma baixa concentração de dióxido de molibdênio (MoO_2) ou outras espécies de óxido de molibdênio com uma valência superior a +6, como, por exemplo, Mo_4O_{11} , o qual também será, com fins de simplificação na presente, denominado MoO_2 . Esse
10 material de alta pureza pode ser usado para o preparo de diversos composto de molibdênio, catalisadores, reagentes químicas ou similares. Conforme ora usado, a expressão óxido técnico de molibdênio refere-se a qualquer material que compreenda de cerca de 1 % em peso a cerca de 99 % em peso de MoO_2 , e possa compreender ainda, opcionalmente, MoS_2 ou outras espécies de molibdênio sulfídico, aço, cobre ou chumbo.
15 A produção do MoO_3 de alta pureza foi previamente alcançada através de diversas técnicas de refino químico e físico, como a sublimação do óxido técnico a uma temperatura elevada, a calcinação do dimolibdato de amônio cristalizado ou diversas técnicas de lixiviação ou de oxidação de reação por via úmida. Entretanto, esses processos podem ser dispendiosos e resultam, com freqüência, em baixos rendimentos e
20 remoções ineficazes de contaminantes.

Uma modalidade da presente invenção fornece um processo para converter o óxido técnico de molibdênio, o concentrado de MoS_2 parcialmente oxidado ou um produto fora de especificação, a partir de um processo de oxidação de MoS_2 , em um produto de trióxido de molibdênio purificado. Em geral, o processo compreende as etapas de:
25 Combinar o óxidotécnico de molibdênio, o concentrado de MoS_2 parcialmente oxidado ou um produto fora de especificação a partir do processo de oxidação do MoS_2 com um agente oxidante e um agente de lixiviação em um reator sob as condições adequadas a fim de efetuar a oxidação do MoS_2 , residual, do MoO_2 e de outras espécies de óxido de molibdênio oxidável em relação ao MoO_3 , bem como a lixiviação de quaisquer
30 impurezas de óxido metálico, a precipitação de espécies de MoO_3 em uma forma

cristalizada adequada, a filtração e secagem do produto de MoO_3 cristalizado, e a recuperação e a reciclagem de qualquer molibdênio solubilizado. Dependendo das condições do processo, o produto sólido pode ser precipitado como H_2MoO_4 , $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MoO_3 cristalino ou semi-cristalino ou outro polimorfos ou pseudo-polimorfos. A reação pode ser realizada como um processo em batelada, contínuo ou semicontínuo. As condições de reação podem ser escolhidas a fim de minimizar a solubilidade de MoO_3 e de maximizar o rendimento da cristalização. Opcionalmente, a semente com a forma cristalizada desejada pode ser utilizada. O filtrado pode ser reciclado até o reator com a finalidade de minimizar as perdas de MoO_3 , bem como o consumo de agente oxidante e agente de lixiviação. Uma porção do filtrado pode ser purgada para um processo de recuperação em que diversas técnicas podem ser empregadas, como a precipitação do ácido molíbdico com cal ou carbonato de cálcio a fim de formar CaMoO_4 , a precipitação como $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e outras precipitações, dependendo da composição química. Da mesma maneira, a troca ou a extração iônica pode ser empregada, por exemplo, a troca iônica emprega a regeneração de soda cáustica a fim de obter uma solução de molibdato de sódio que é reciclada até a etapa de reação e cristalizada para MoO_3 . As impurezas do óxido metálico também podem ser tratadas separadamente, por exemplo, através da troca iônica, para recuperação e/ou para serem neutralizadas, filtradas e descartadas.

20 DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As Figuras a seguir formam parte do presente relatório descritivo e são incluídas para demonstrar, adicionalmente, determinados aspectos da presente invenção. A invenção pode ser mais bem compreendida através de referência a uma ou mais dessas Figuras em combinação com a descrição detalhada das modalidades específicas aqui apresentadas.

A Figura 1 mostra um fluxograma em bloco do processo da presente invenção.

A Figura 2 mostra a dissolução de MoO_3 em HNO_3 .

A Figura 3 mostra a variabilidade de impurezas metálicas com HNO_3 .

A Figura 4 mostra a oxidação de MoO_2 em soluções de H_2SO_4 (fixo) / HNO_3 (variável).

A Figura 5 mostra a dissolução de MoO_3 em soluções de H_2SO_4 (fixo) / HNO_3 (variável).

A Figura 6 mostra a dissolução de MoO_3 em soluções de H_2SO_4 (fixo) / HNO_3 (variável).

5 A Figura 7 mostra a variabilidade de impurezas metálicas de lixiviação com H_2SO_4 (variável) / HNO_3 (fixo).

A Figura 8 mostra a oxidação de MoO_2 em soluções de H_2SO_4 (variável) / HNO_3 (fixo).

A Figura 9 mostra a oxidação de MoO_2 em soluções de H_2SO_4 / H_2O_2 .

10 A Figura 10 mostra a oxidação de MoO_2 em soluções de H_2SO_4 / KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

A Figura 11 mostra a oxidação de MoO_2 em soluções ácidas de C aro.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Óxido técnico

15 Os óxidos técnicos adequados para uso na presente invenção estão disponíveis junto a diversas fontes comerciais. A Tabela 1 abaixo fornece alguns exemplos não limitantes de óxidos técnicos adequados para uso com os processos aqui descritos. Deve-se observar que, além dos óxidos técnicos similares àqueles apresentados, o dissulfeto de molibdênio também poderia ser empregado como matéria-prima. A análise elementar

20 seguinte foi conduzida com o uso de Espectrometria de Fluorescência de Raio X (XRF) seqüencial e Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP). Para a análise de ICP, as amostras foram dissolvidas em amônia aquosa em que o MoO_3 dissolvido e os insolúveis foram filtrados. O molibdênio proveniente da solução de dimolibdato de amônio é denominado MoO_3 na tabela e o molibdênio proveniente dos insolúveis é

25 denominado MoO_2 .

Tabela 1

	Amostra		Amostra 2		Amostra 3	
	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP
MoO_2		31,7		3,6		9,5
MoO_3	87,4	60,5	87,3	90,2	92,2	79,6

CuO (mg/kg)	2000	1600	600	500	3000	3200
CuO (mg/kg)			500			
CaO (mg/kg)	6000	8300	600	300	2000	2300
Na (mg/kg)			500			
S (mg/kg)			500			
TiO ₂ %	0,1					
Al ₂ O ₃ %	0,7		0,51	0,67		0,35
K ₂ O %	0,4	0,33		0,18	0,2	0,13
SiO ₂ %	6,1		4,9	4	5	7,4
Fe %	2,31	2,45	0,14	0,12	0,56	0,59
Na ₂ O %		0,06				
MgO %	0,2	0,27				

Conforme descrito acima, além do óxido técnico, as matérias-primas de sulfeto de molibdênio, como o MoS₂ parcialmente oxidado ou os produtos fora de especificação provenientes dos processos de oxidação de MoS₂, podem ser utilizadas com a presente invenção.

- 5 Com referência à Figura 1, as matérias-primas de sulfeto de molibdênio e/ou de óxido técnico são introduzidas em um recipiente de reação (100), de preferência, um reator de tanque encamisado continuamente agitado, porém qualquer recipiente de reação pode ser empregado. A matéria-prima é misturada no recipiente de reação (100) com o agente de lixiviação, com o propósito de dissolver as impurezas metálicas, e com um
- 10 agente oxidante, a fim de oxidar o MoS₂ e o MoO₂ em relação ao MoO₃.

Embora qualquer lixiviante comum, ou misturas de lixiviantes comuns, pode ser empregado, o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico são agentes de lixiviação preferenciais. De modo similar, embora qualquer agente oxidante comum, ou misturas de agentes oxidantes comuns, pode ser empregado, inclusive, porém sem caráter

15 restritivo, o ozônio, oxigênio-álcali, permanganato ácido, persulfato, cloreto de ácido

férrico, ácido nítrico, cloro, bromo, cloreto ácido, manganês, dióxido de ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, ácido de Caro ou oxidação bacteriana, ácido de Caro e cloro são agentes oxidantes preferenciais.

O agente de lixiviação e o agente oxidante podem ser adicionados em qualquer ordem, ou podem ser adicionados juntamente de tal modo que a lixiviação e a oxidação ocorram de modo simultâneo. Em alguns casos, como quando se faz uso do ácido de Caro, a lixiviação e a oxidação ocorrem através da ação do mesmo reagente. Em outras circunstâncias, o agente de lixiviação pode ser formado in situ pela adição de um agente oxidante, por exemplo, a adição de cloro ou bromo à massa da reação resulta na formação de ácido hidrocloreto ou hidrobromico. A massa da reação é agitada no recipiente de reação (100) por um período de tempo adequado e sob as condições do processo adequadas a fim de efetuar a oxidação do MoS₂, residual, do MoO₂ e de outras espécies de óxido de molibdênio oxidável em relação ao MoO₃, e a fim de lixiviar quaisquer impurezas de óxido metálico, como, por exemplo, entre cerca de 15 minutos a cerca de 24 horas a uma temperatura que varia de cerca de 30°C a cerca de 150°C. Dependendo do agente oxidante particular empregado, a pressão da reação pode variar de cerca de 1 bar a cerca de 6 bar. Dependendo do lixivante empregado, o pH da massa da reação pode variar de cerca de 1 a cerca de 3. Considerando-se que o lixivante e o oxidante podem atuar separadamente quando dosados um após o outro, foi observado que a ação simultânea do lixivante e do oxidante é benéfica para concluir as reações de oxidação e de lixiviação.

Embora a lixiviação de impurezas e a oxidação do MoS₂ e do MoO₂ ocorram, a maioria do MoO₃ é precipitada, ou cristalizada, a partir da solução. Entretanto, uma porção do MoO₃ formado pela oxidação ou dissolvido a partir do MoO₃ no material de partida pode se manter na solução por diversos motivos. Sem ater-se à teoria, acredita-se, em geral, que a oxidação de reação por via úmida em um processo de pasta aquosa é explicada mecanisticamente tanto pela dissolução do oxidativo das espécies na interface sólida-líquida quanto pela dissolução, talvez uma dissolução lenta, das espécies sucedidas pela oxidação na fase líquida. Acredita-se que a forma mais provável das espécies Mo⁶⁺ em solução, denominadas como MoO₃ dissolvido, é o H₂MoO₄, porém uma diversidade

de outras espécies também são possíveis. Foi observado que, quando a oxidação não está completa, adquirem-se soluções de cor azul com uma grande quantidade de espécies de óxido de molibdênio dissolvido, sendo que a cor azul indica as espécies oxídicas de $\text{Mo}^{5+} / \text{Mo}^{6+}$ polinucleares misturadas.

5 Ademais, a cristalização é um processo lento a baixas temperaturas, para que as condições de cristalização escolhidas possam resultar em uma quantidade maior ou menor de espécies de óxido de molibdênio dissolvido. Portanto, após o trióxido precipitado, em conjunto com, até então, o MoO_3 não dissolvido ou outras espécies provenientes do óxido técnico de partida, os quais são removidos por filtração (200), o filtrado pode ser
10 reciclado até o recipiente de reação (100). Pelo fato de que as impurezas metálicas lixiviadas também serão recicladas para o recipiente de reação (100), o fluxo de arraste do material reciclado pode ser extraído e tratado para a remoção ou recuperação das impurezas metálicas. A torta de filtro (produto de MoO_3) pode ser seca (400) e embalado para distribuição (500).

15 A fim de recuperar qualquer molibdênio no fluxo de arraste, o mesmo pode ser tratado em um leito de troca iônica (300) adequado. Um leito de troca iônica preferencial compreende uma resina de troca aniônica fracamente básica (cadeia principal de poliestireno reticulado com grupos funcionais N, N'-dimetil-benzi lamina), pré-carregada com sulfato ou ânions de cloreto, em que os íons de molibdato são substituídos por íons
20 de sulfato ou íons de cloreto durante o carregamento da resina e a resina é descarregada com hidróxido de sódio diluído, cerca de 1,0 a 2,5 M. O molibdênio descarregado é recuperado através da reciclagem do fluxo (regenerante) do molibdato de sódio (Na_2MoO_4) para o recipiente de reação (100).

25 Após a recuperação do molibdênio, o fluxo de arraste pode ser subsequentemente tratado em leitos de troca iônica adicionais (600) a fim de remover as espécies metálicas adicionais. Quaisquer impurezas metálicas restantes serão precipitadas (700) e filtradas (800) para uma remoção final. Após essas etapas de tratamento, uma solução residual é obtida e a mesma contém principalmente sais dissolvidos, como NaCl ou Na_2SO_4 , dependendo das substâncias químicas selecionadas que podem ser purgadas.

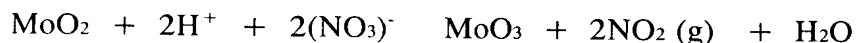
30 Exemplos

Deve-se observar que, no que tange a seguinte discussão, diversos esquemas estequiométricos são discutidos. Sem ater-se a teoria, os inventores da presente invenção acreditam que os esquemas apresentados descrevem com precisão os mecanismos discutidos.

5 Foram misturados 75 gramas de óxido técnico com 250ml de diversas soluções acídicas listadas e descritas abaixo. As misturas foram agitadas com um agitador magnético revestido de Teflon e aquecidas a 70°C por quatro horas. As misturas foram resfriadas a temperatura ambiente e filtradas em um filtro de fita preto de 90mm. A torta de filtro foi banhada com 20ml de água desionizada. O filtrado chegou a um volume de 10 250ml e a torta de filtro foi seca ao decorrer da noite a 120°C. A torta de filtro seca foi analisada em relação ao conteúdo, bem como às impurezas metálicas. O filtrado foi analisado em relação às impurezas metálicas.

Ácido nítrico

15 A lixiviação do óxido técnico (TO) e do óxido técnico calcinado (TOC) foi realizada em diversas soluções ácidas a partir de 0,1 a 10 N de HNO₃. A lixiviação e a oxidação ocorrem através da ação do reagente único. A estequiometria da oxidação pode ser resumida como a seguir:



20 O MoO₂ na amostra foi completamente convertido para MoO₃ com ácido nítrico. A alteração de cor também foi visível de azul escuro (Mo⁵⁺) para verde grama/verde azulado. A solubilidade de MoO₃ diminui com a concentração de ácido, conforme mostrado na Figura 2. São dissolvidos Cu e Fe prontamente em baixas concentrações de ácido nítrico. Alguns metais (Ba, Pb, Sr, e Ca) precisam de mais de 1 N de ácido nítrico para se dissolver, conforme mostrado na Figura 3 e na Tabela 2. As fumaças do 25 NO₂ marrom ficaram visíveis com o HNO₃ em excesso. Os resultados da lixiviação/oxidação do óxido técnico com ácido nítrico são resumidos na Tabela 2.

Mo	2942	4770	1480	2610	9260	8300	6190	8260	6330	2780	1325	1400
Pb	29	46	58	49	<5	<5	<5	29	33	68	62	54
Ti	7	13	9	5	20	10	25	25	20	40	15	15
Zn	17	17	18	15	15	20	20	20	20	20	20	15
K	400	375	330	235	160	70	190	190	180	230	210	180
Ag	400	375	330	235	160	70	190	190	180	230	210	180
Ba					3	2	11	14	10	14	12	10

Ácido sulfúrico / ácido nítrico

Através da manutenção da concentração de H_2SO_4 fixa a 4N e da variação da concentração de HNO_3 de 0 a 2 N em seis incrementos, diversas soluções acídicas foram preparadas. O óxido técnico foi misturado em cada solução e os resultados da

5 lixiviação/oxidação com as misturas de H_2SO_4/HNO_3 estão resumidos na Tabela 3. Os fumos de NO_2 marrom ficaram visíveis com o HNO_3 em excesso. A cor da solução é alterada de azul escuro para verde grama claro. A oxidação é quase concluída iniciando-se em 0,2 N de HNO_3 . Consulte a Figura 4. A dissolução de MoO_3 em concentração

10 variantes de solução acídica é mostrada na Figura 5. Ca Fe e Cu são dissolvidos com facilidade, porém Pb não se dissolve.

Tabela 3

EX.	EX.	EX.	EX.	EX.	EX.	EX.2	EX.2H
2A	2B	2C	2D	2E	2F	G	

Entrada	Entrada g	75	75	75	75	75	75	75	75
	ml líquido	250	250	250	250	250	250	250	250
	N H_2SO_4	4N	4N	4N	4N	4N	4N	4N	4N
	ml H_2SO_4 96%	28	28	28	28	28	28	28	28
	N H_2O_3	0,00	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	0,00
	sólidos %	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
	temperatura em °C de lixiviação	70	70	70	70	70	70	70	70
	tempo em horas de lixiviação	2	2	2	2	2	2	2	2

torta de	% MgO								
filtro	% SiO_2	7,40	7,40	7,30	7,90	7,10	6,90	7,00	7,40

500°C XRF método Uniquant	% K ₂ O	0,10	0,10	0,10	<0,1	0,10	0,10	0,10	0,10
	% CaO								
	% Fe ₂ O ₃	0,10	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	% MoO ₃	91,90	92,10	92,20	91,60	92,70	92,70	92,60	92,20
	% CdO								
	% ThO ₂								
	% CuO								
	% PbO								
	% Na ₂ O								
	% SO ₄	0,20							

torta de filtro 120°C	% MoO ₂	6,25	0,47	0,14	0,16	0,13	0,18	0,12	7,11
	% MoO ₃	81,56	85,44	89,18	89,01	88,47	89,12	89,28	82,80

filtrado ICP análise em mg/l	Ag	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	Al	407	452	405	384	413	418	422	405
	Ba	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	Ca	475	527	472	445	466	479	483	470
	Mg	42	46	40	37	40	42	41	40
	Na	38	42	36	34	35	37	38	36
	P	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	S	58000	65130	59420	55870	59380	59320	59520	59360
	Sr	19	22	20	18	20	21	20	18
	Cu	759	837	747	719	759	770	782	747
	Fe	1660	1877	1671	1596	1705	1735	1747	1634
	Mo	17500	24760	28120	30460	24220	20220	21720	21630
	Pb	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	Ti	27	24	24	25	23	21	22	28

	Zn	17	19	18	17	17	18	18	17
	K	162	173	141	140	161	167	189	173

Através da manutenção da concentração de HNO_3 fixa a 0,15 N e da variação da concentração de H_2SO_4 de 0,12 a 4 N, diversas soluções acídicas foram preparadas. O óxido técnico foi misturado em cada solução e os resultados da lixiviação/oxidação com as misturas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ são resumidos na Tabela 4. A

5 dissolução de MoO_3 nas concentrações variantes da solução acídica é mostrada na Figura 6. Sob tais condições, Ca e K são dissolvidos apenas quando a concentração de H_2SO_4 é superior a 2 N. As concentrações de Al exigidas devem ser superiores a 4 N para se dissolverem. Consulte a Figura 7. Fe e Ca são dissolvidos prontamente em 0,1 de H_2SO_4 .

Tabela 4

	EX. 3A	EX. 3B	EX. 3C	EX. 3D	EX. 3E	EX. 3F	EX. 3G	EX. 3H	EX. 3I	EX. 3J
Entrada	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Entrada g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
ml líquido	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
N H ₂ SO ₄	0,12	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	4,00	4,00	2,00	2,00
ml H ₂ SO ₄ 96%	0,80	1,65	3,30	6,60	13,50	27,00	27,00	27,00	13,50	13,50
N H ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,25	0,50	0,25	0,50
ml HNO ₃ 65%	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	5,20	8,70	5,20	8,70
sólidos %										
temperatura em °C de lixiviação	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
tempo em horas de lixiviação	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Torta de filtro 500°C	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1	0,10
% MgO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,20	6,20	5,50	5,40
% SiO ₂	4,60	4,80	4,50	4,70	5,50	4,70	6,20	6,20	5,50	5,40
% K ₂ O	0,20	0,20	0,20	0,1	<0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1	0,10

XRF	%CaO	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,10	<0,1	<0,1
método	%	0,90	0,10	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Uniquant	Fe2O3															
	%	91,70	94,30	94,20	94,50	94,40	94,70	93,30	93,10	93,10	93,10	93,10	93,70	93,70	93,90	
	MoO3															
	% CuO															
	% PbO															
	%															
	Na2O															
	% SO4							0,50								

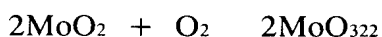
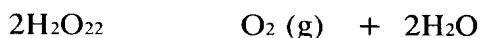
Torta	%	6,53	6,59	6,32	6,99	6,69	5,30	2,60	<0,1	0,20	2,90	2,60
de filtro	MoO2											
120°C	%	93,15	85,95	85,54	86,04	85,64	86,44	88,14	89,70	89,30	96,10	87,50
	MoO3											

Filtrado	Al		363	369	408	427	545	658				
ICP	Ba											
análise	Ca		134	146	216	217	373	411	430	422	430	440

O MoO₂ é oxidado apenas quando a concentração de H₂SO₄ é superior a 2 N e a oxidação não foi sempre concluída. Consulte a Figura 8. Os experimentos adicionais foram executados com 0,25 e 0,5 N de HNO₃. Os resultados são resumidos na Figura 8 e na Tabela 4.

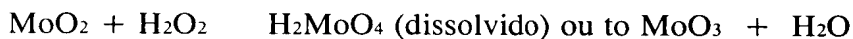
5 Ácido sulfúrico / Peróxido de hidrogênio

Diversas soluções ácidas foram preparadas com uma concentração de H₂SO₄ de 4 N e as concentrações variantes de H₂O₂. A quantidade de água foi selecionada de tal modo que o volume total de ácido, água e peróxido de hidrogênio seja igual a 250ml. O peróxido de hidrogênio foi vagarosamente gotejado na massa da reação a fim de controlar a reação vigorosa. A estequiometria da oxidação pode ser resumida como a seguir:



Pelo fato de que o oxigênio é perdido, a oxidação procede com uma baixa eficiência, exigindo, desse modo, o H₂O₂ em excesso. Consulte a Figura 9. A adição de pequenas quantidades de ácido nítrico não aumentou significativamente a eficiência da oxidação. Os resultados da lixiviação/oxidação com as misturas de H₂SO₄/H₂O₂ são resumidos na Tabela 5.

O peróxido também pode reagir diretamente com MoO₂ de acordo com a estequiometria a seguir.



sucedido pela cristalização para H₂MoO₄ ou outros sólidos de MoO₃. A reação de MoO₂ com oxigênio ocorre, em primeiro lugar, nas condições da autoclave (temperaturas acima de cerca de 200°C).

Tabela 5

EX. 4A	EX. 4B
--------	--------

Entrada	entrada g	75	75
---------	-----------	----	----

	ml líquido	250	250
	N H ₂ SO ₄	4N	4N
	ml H ₂ SO ₄ 96%	28,00	28,00
	N H ₂ O ₂	1,00	0,25
	ml H ₂ O ₂ 30%	25,00	6,25
	sólidos %	22,50	
	temperatura em °C de lixiviação	70	70
	tempo em horas de lixiviação	2	2

Torta de filtro 500°C XRF método Uniquant	% MgO		<0,1
	% SiO ₂		5,30
	% K ₂ O		<0,1
	% CaO		<0,1
	% Fe ₂ O ₃		<0,1
	% MoO ₃		93,80
	% CdO		
	% ThO ₂		
	% CuO		
	& PbO		
	% Na ₂ O		
	% SO ₄		0,20

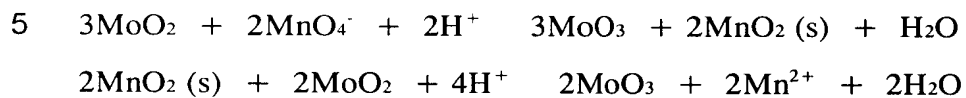
Torta de filtro 120°C	% MoO ₂	6,60	5,91
	% MoO ₃	82,60	85,59

filtrado ICP análise em mg/l	Ag		
	Al		532

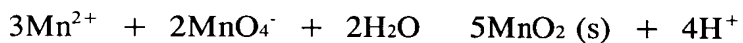
Ba		
Ca		400
Mg		32
Na		35
P		
S		55740
Sr		16
Cu		737
Fe		1521
Mo		24075
Pb		30
Ti		25
Zn		15
K		116

Ácido sulfúrico / Permanganato de potássio

Diversas soluções ácidas foram preparadas com uma concentração de H₂SO₄ de 4 N e as concentrações variantes de KMnO₄. Acredita-se que a estequiometria da oxidação procede como a seguir:



Com MnO₄⁻ em excesso:



Os resultados da lixiviação/oxidação com as misturas de H₂SO₄/KMnO₄ são resumidos na Tabela 6 e na Figura 10.

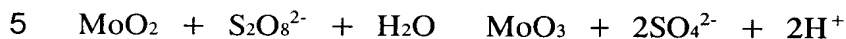
Tabela 6

	EX. 5A	EX. 5B	EX. 5C	EX. 5D	EX. 5E	EX. 5F	EX. 5G	EX. 5H	EX. 5I	EX. 5J
Entrada	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈
Entrada g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
ml líquido	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
N H ₂ SO ₄	4N	4N	4N	4N	4N	4N	4N	2N	2N	2N
ml H ₂ SO ₄ 96%	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	13,50	13,50	13,50
mol	0,01	0,02	0,04	0,05	0,02	0,04	0,06	0,02	0,04	0,06
KMnO ₄ /KS ₂ O ₈										
g KMnO ₄ /g K ₂ S ₂ O ₈	1,55	3,10	6,25	7,90	4,60	9,20	13,80	4,60	9,20	13,80
sólidos %	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
temperatura em °C de lixiviação	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
tempo em horas de lixiviação	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Torta de filtro	% MgO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	% SiO ₂	5,80	5,70	5,60	4,80	6,20	5,90	4,40	4,60	4,70

análise em mg/l	Ca	445	449	433	432	452	444	459	313	393	417
	Mg	38	37	37	37	40	39	40	36	40	37
	Na	47	49	57	60	59	70	76	49	57	56
	S	64730	65480	64370	63430	67900	71400	73315	33150	37045	42760
	Sr	29	33	35	35	37	40	44	20	21	23
	Cu	796	795	821	780	817	774	770	775	780	755
	Fe	1734	1736	1642	1643	1711	1647	1632	1653	1682	1635
	Mo	28160	34560	39255	38190	29110	35950	36890	14210	12580	18165
	P	33	22	22	22	29	24	24			
	Ti	24	21	21	20	26	26	25	18	16	18
	Zn	16	15	14	14	16	15	15	15	14	14
	K	1174	1919	3493	4282	3356	6742	10550	3771	7999	11980
	Mn	2120	4242	98	158				2	2	2

Ácido sulfúrico / Persulfato de potássio

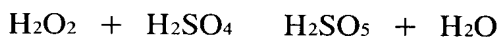
Diversas soluções ácidas foram preparadas com uma concentração de H₂SO₄ e 4 N e as concentrações variantes de K₂S₂O₈. Acredita-se que a estequiometria da oxidação procede como a seguir:



Os resultados da lixiviação/oxidação com as misturas de H₂SO₄/MnO₄ são resumidos na Tabela 6 e na Figura 10.

Ácido de Caro

O ácido de Caro é produzido a partir do ácido sulfúrico concentrado (usualmente 10 96 a 98%) e do peróxido de hidrogênio concentrado (usualmente 60 a 70%) e compreende ácido peroximonosulfúrico. O ácido de Caro é uma mistura de equilíbrio dotada da relação a seguir:



Acredita-se que a estequiometria da oxidação para o MoO₂ no ácido de Caro 15 procede como a seguir:



Foram misturados 75 gramas de óxido técnico com a água e o ácido de Caro (H₂SO₄:H₂O₂ = 3:1, 2:1 e 1:1). Em algumas modalidades, razões maiores também podem ser empregadas, como 4:1 e 5:1. Em experimentos separados, a temperatura da massa de 20 reação foi resfriada ou aquecida a T = 25, 70 e 90°C e a massa foi misturada por duas horas. Os resultados da lixiviação/oxidação com as misturas de ácido de Caro são resumidos na Figura 11.

Cloro, compostos de clorinato e bromo

Um frasco dotado de pregas de 250ml encamisado de três pescoços foi usado como 25 o reator. Adaptou-se nele um tubo de alimentação (tubo de imersão) para a adição do cloro, de um condensador, um termômetro e o medidor de pH. O topo do condensador foi conectado com uma junta em formato de T a um bulbo de borracha (como um indicador de pressão) e um depurador cáustico através uma torneira de passagem e um cadinho ejetor. O frasco foi estabelecido em um agitador magnético. A camisa do frasco foi 30 conectada a um banho circulante. O cloro foi fornecido como alimento a partir de uma

garrafa de leitura estabelecida em uma balança e um medidor de fluxo foi usado para controle da alimentação de cloro. A garrafa de leitura foi pesada antes e depois de cada experimento a fim de determinar a quantidade de cloro carregado.

I óxido técnico (50g) foi suspenso em 95g da solução de água e/ou molibdênio reciclado proveniente da etapa de troca iônica dos experimentos anteriores. O ácido sulfúrico concentrado foi adicionado em gotas com a finalidade de diminuir do pH da massa da reação para 0,2 e a suspensão foi magneticamente agitada. A suspensão foi aquecida a 60°C com o uso do banho circulante e foi agitada àquela temperatura por cerca de 30 minutos. O cloro foi fornecido como alimento com o uso de um medidor de fluxo e borbulhou através da suspensão. A reação era exotérmica conforme indicado pelo aumento da temperatura para cerca de 62°C. A alimentação de cloro foi interrompida quando não havia mais consumo de Cl₂ conforme indicado pelo aumento na pressão e pela queda na temperatura de cerca de 60°C. A agitação da mistura da reação a 60°C sob uma leve pressão do cloro foi continuada por uma hora para garantir a oxidação completa. O nitrogênio ou o ar foram, em seguida, borbulhados por 30 minutos a fim de extrair o cloro não reagido. Uma solução com 20% de NaOH foi cuidadosamente adicionada em gotas a fim de elevar o pH a 0,2. Após o ajuste do pH, a mistura foi agitada a 60°C por uma hora. A mesma foi, em sequência, resfriada a 30°C e filtrada com o uso de um funil sinterizado (M) sob sucção. O sólido no funil foi banhado com 25g de 5% de ácido sulfúrico e, então, com 25g de água. A torta úmida foi pesada e, em seguida, seca em um fogão a 95°C a cerca de 15 horas. O filtrado foi analisado pela ICP em relação ao molibdênio e a outros metais. O sólido seco foi analisado pela ICP em relação às impurezas metálicas. Algumas das amostras sólidas também foram analisadas em relação à quantidade de MoO₂ e de MoO₃.

25 Oxidação com cloro

Exemplo 1

Uma amostra de 20g do óxido técnico foi suspensa em 60g de água. O ácido sulfúrico concentrado (10g) foi adicionado e a mistura foi aquecida a 60°C. Após a agitação da mistura por 30 minutos a 60°C, o cloro (3,6g) foi lentamente borbulhado através da mistura por um período de 40 minutos. A pasta aquosa cinza se tornou verde

claro. A mistura foi aquecida a 90°C e agitada a 90°C por 30 minutos. O nitrogênio foi borbulhado através da mistura a 90°C por 30 minutos a fim de extrair qualquer cloro não reagido. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente. A pasta aquosa foi, então, filtrada sob sucção e banhada com 20g de 2% de ácido clorídrico e 20g de água. A torta úmida (22,6g) foi seca em um fogão a 90°C por 15 horas a fim de render 16,8 do produto.

Análise do óxido técnico de partida e do produto pela ICP:

	MoO ₃ (%) em peso)	MoO ₂ (%) em peso)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Óxido técnico de partida	70,8	13,9	13400	15200	3110
Produto	90,6	0,05	457	200	233

Exemplo 2

Uma pasta aquosa de 50g do mesmo óxido técnico usado no Exemplo 1 foi formada em 95g de água e agitada a 60°C por 30 minutos. O cloro (6,8g) foi borbulhado através da pasta aquosa por cerca de 40 minutos, mantendo uma pressão positiva do cloro no reator. A pasta aquosa foi alterada de cinza para verde claro. O nitrogênio foi borbulhado por 30 minutos a fim de extrair o cloro em excesso. O HNO₃ concentrado (5,0g) foi adicionado na forma de gotas à mistura a 60°C e agitado a 60°C por 30 minutos após a adição. Em seguida, a solução de 20% de NaOH foi adicionada a fim de ajustar o pH a 0,5. A mistura foi resfriada a 25°C e filtrada sob sucção. A torta úmida (62,3g) foi seca em um fogão a 90°C por 16 horas a fim de adquirir 16,8 do produto. A análise de ICP do produto oxidado mostrou que o mesmo continha 502ppm de Fe, 58ppm de Cu e 15ppm de Al.

	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Óxido técnico de partida	13400	15200	3110
Produto	502	58	15

O HCl concentrado (8,8g) foi adicionado a uma pasta aquosa do óxido técnico (a partir de uma fonte diferente, conforme comparado aos Exemplos 1 e 2) em 150g de água para ajustar o pH da mistura a 0,4. A mistura foi aquecida a 60°C e agitada àquela temperatura por 30 minutos. O cloro foi vagarosamente borbulhado através da mistura até que não houvesse uma pressão positiva de cloro no reator. Foram necessário 1,4g de cloro por um período de 35 minutos. A mistura foi agitada a 60°C por 30 minutos após a adição de cloro e, em seguida, o nitrogênio foi borbulhado através da mistura por 30 minutos. A fase líquida da pasta aquosa tinha um pH de 0,4. A pasta aquosa foi, então, resfriada à temperatura ambiente e filtrada sob sucção. O sólido foi banhado com 25g de 5% em peso de HCl e 25g de água. A torta úmida (55,0g) foi seca em um fogão a 90°C por 16 horas a fim de adquirir 47,4 do produto.

Análise do óxido técnico de partida e do produto pela ICP:

	MoO3 (%) em peso)	MoO2 (wt%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Óxido técnico de partida	90,8	4,30	7270	1700	1520
Produto	97,07	0,03	526	29	37

Oxidação com hipocloreto de sódio

O óxido técnico (20g) foi adicionado a 45g de água e 5g de ácido sulfúrico concentrado colocados em um frasco encamisado de 100ml. A mistura foi aquecida a 60°C e magneticamente agitada àquela temperatura 30 por minutos. A solução de hipocloreto de sódio (20g) que contém de 10 a 13% de cloro ativo foi colocada em um funil de adição e adicionado em forma de gotas por 30 minutos. A cor da pasta aquosa foi alterada de cinza para azul para verde claro, o que indica a conclusão da oxidação. A porção líquida da pasta aquosa possui um pH de 0, conforme mostrado pelo papel do pH. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada sob sucção. O sólido no funil foi banhado com 20g de 5% em peso de ácido sulfúrico e com 20g de água. A torta úmida (22,4g) foi seca em um fogão a 90°C por 16 horas a fim de adquirir 18,3 do produto.

Análise de ICP do óxido técnico e do produto:

	MoO3 (%)	MoO2 (%)	Fe	Cu	Al

	em peso)	em peso)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Óxido técnico de partida	70,8	13,9	13400	15200	3110
Produto	91,2	0,05	520	180	54

Oxidação com bromo

Uma pasta aquosa do mesmo óxido técnico usado nos Exemplos 1 e 2 (40g) em 120g de água foi colocada em um frasco encamisado e agitada a 60°C por 30 minutos. O bromo (10g) colocado no funil de adição foi vagorosamente adicionado em gotas. O desaparecimento da cor vermelha do bromo indica a reação. A adição do bromo levou cerca de 30 minutos. A mistura foi aquecida a 90°C e agitada a 90°C por 30 minutos. O nitrogênio foi borbulhado através da mistura a 90°C por 30 minutos a fim de extrair o bromo não reagido. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada sob sucção. O sólido foi banhado com 20g de 2% em peso de HCl e 20g de água. A torta úmida (60,4g) foi seca a 90°C por 16 horas a fim de adquirir 38,6 do produto. O produto oxidado possui cerca de 5000ppm de Fe, 600ppm de Cu e 200ppm de Al.

	MoO ₃ (% em peso)	MoO ₂ (% em peso)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Óxido técnico	70,8	13,9	13400	15200	3110
Produto	87,12	0,10	5000	600	200

Oxidação com o cloreto de sódio

O óxido técnico (50g) foi misturado com 80g de água e 5g de ácido sulfúrico concentrado colocados em um frasco encamisado de 250ml e agitado a 60°C por 30 minutos. O cloreto de sódio (3g) foi dissolvido em 15g de água e a solução foi colocada em um funil de adição. A solução de cloreto foi vagorosamente adicionada em gotas à pasta aquosa do óxido técnico a 60°C e a adição levou cerca de 30 minutos. A alteração na cor da pasta aquosa para verde claro indica a conclusão da oxidação. A pasta aquosa foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada sob sucção. O sólido foi banhado com 25g de 2% em peso de ácido sulfúrico e com 25g de água. A torta úmida (65,4g) foi seca em um fogão a 90°C por 16 horas. O produto (48,2) foi analisado pela ICP em relação

às impurezas metálicas.

	MoO ₃ (% em peso)	MoO ₂ (% em peso)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Óxido técnico	70,8	13,9	13400	15200	3110
Produto	85,80	0,64	2435	639	113

Embora as composições e os métodos desta invenção tenham sido descritos em termos das modalidades distintas, ficará evidente para os versados na técnica que variações podem ser aplicadas às composições, métodos e/ou processos e nas etapas e na seqüência das etapas dos métodos aqui descritos sem que se desvie do conceito e do escopo da invenção. Mais especificamente, ficará evidente que determinados agentes, os quais são quimicamente relacionados, podem ser substituídos pelos agentes aqui descritos à medida que os mesmos resultados, ou similares, poderiam ser alcançados. Todos esses substitutos e modificações similares evidentes para os versados na técnica são considerados como dentro do escopo e do conceito da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter as matérias-primas de sulfeto de molibdênio formando um produto de trióxido de molibdênio purificado **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

5 a. Converter, ao menos, uma porção da matéria-prima do sulfeto de molibdênio em um produto de óxido de molibdênio que compreende MoO_2 , impurezas metálicas e MoS_2 não convertido;

b. formar uma massa de reação através da combinação do produto de óxido de molibdênio com uma quantidade eficaz de, ao menos, um agente de lixiviação para lixiviar as impurezas metálicas e uma quantidade eficaz de, ao menos, um agente oxidante para oxidar MoS_2 para MoO_2 ou MoO_3 , e MoO_2 para MoO_3 ; e

10

c. separar a massa de reação em um produto de trióxido de molibdênio sólido purificado e um líquido que contém impureza residual.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende, ainda, a etapa de recuperação de, ao menos, uma porção de qualquer molibdênio dissolvido proveniente do líquido residual e de reciclagem do molibdênio recuperado para a massa de reação.

15

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matéria-prima de sulfeto de molibdênio é derivada de uma operação de calcinação.

20

4. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a operação de calcinação é realizada sob condições de tal modo que apenas uma porção do sulfeto de molibdênio seja convertida para MoO_2 e MoO_3 .

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de lixiviação é ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido hidrobromico, ou misturas desses.

25

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente oxidante é cloro, bromo, peróxido de hidrogênio ou misturas desses.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a massa da reação é aquecida a uma temperatura na faixa de cerca de 30 a cerca de 150°C.

5 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a massa de reação é agitada por cerca de 15 minutos a cerca de 24 horas.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que uma única substância lixívia as impurezas metálicas e oxida MoO₂ para MoO₃.

10 10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a substância única é ácido de Caro dotado de uma razão de H₂SO₄ a H₂O₂ que varia de 1:1 a 5:1.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a adição do agente oxidante à massa de reação resulta na formação *in situ* do agente de lixiviação.

15 12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o agente oxidante é cloro, bromo ou misturas desses.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a massa da reação é aquecida a uma temperatura na faixa de cerca de 30 a cerca de 150°C.

20 14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a massa de reação é agitada por cerca de 15 minutos a cerca de 24 horas.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a, ao menos, uma porção de qualquer molibdênio dissolvido é recuperada através de troca iônica.

25 16. Trióxido de molibdênio sólido purificado, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que é preparado de acordo com o processo da reivindicação 1.

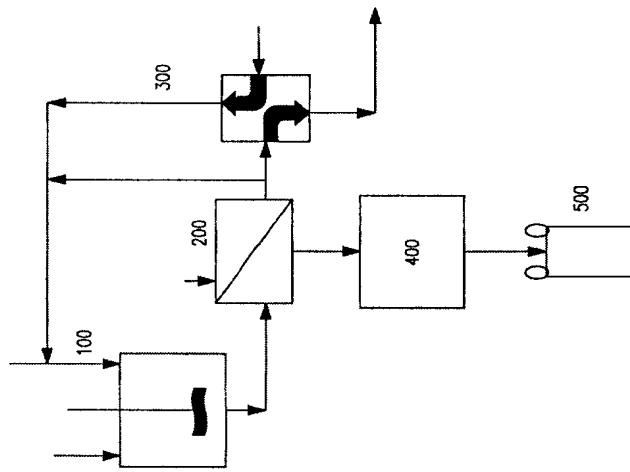


FIG. 1

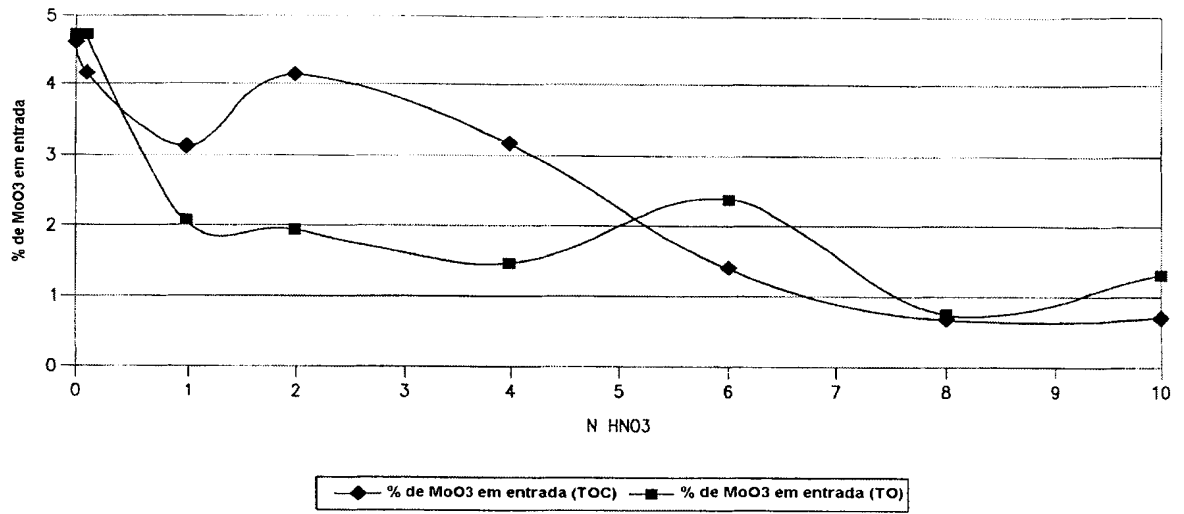


FIG. 2

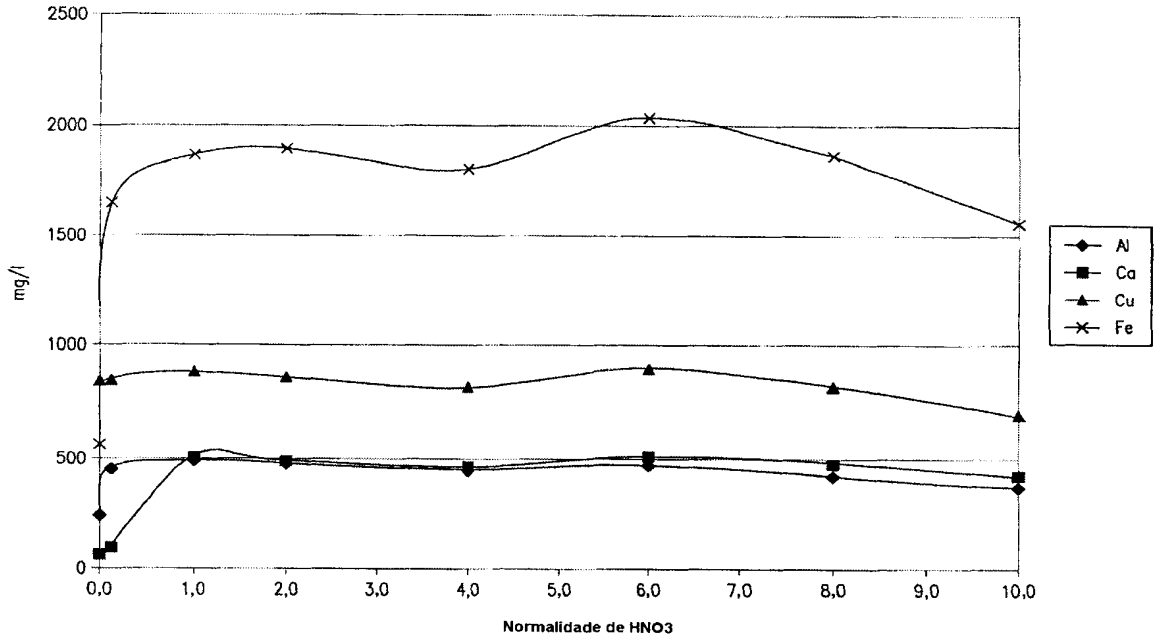


FIG. 3

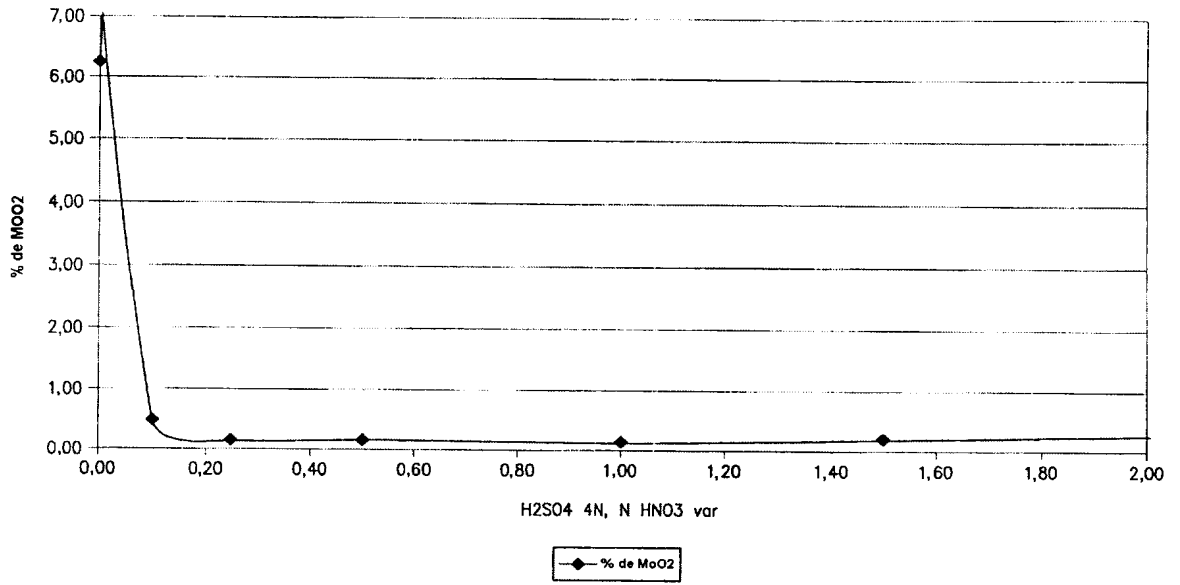


FIG. 4

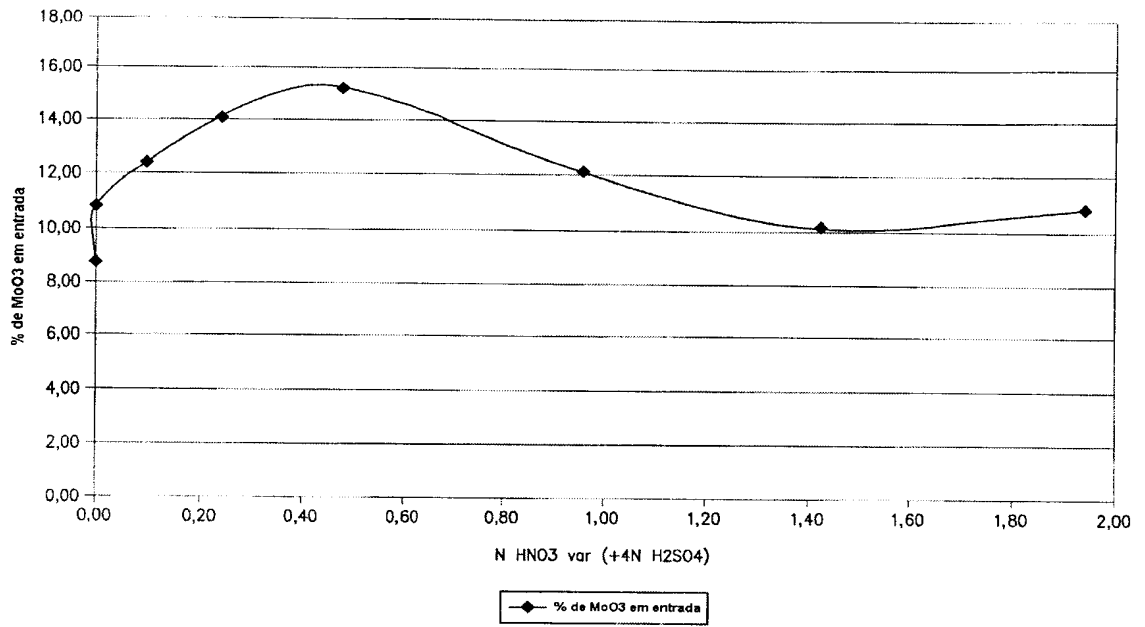


FIG. 5

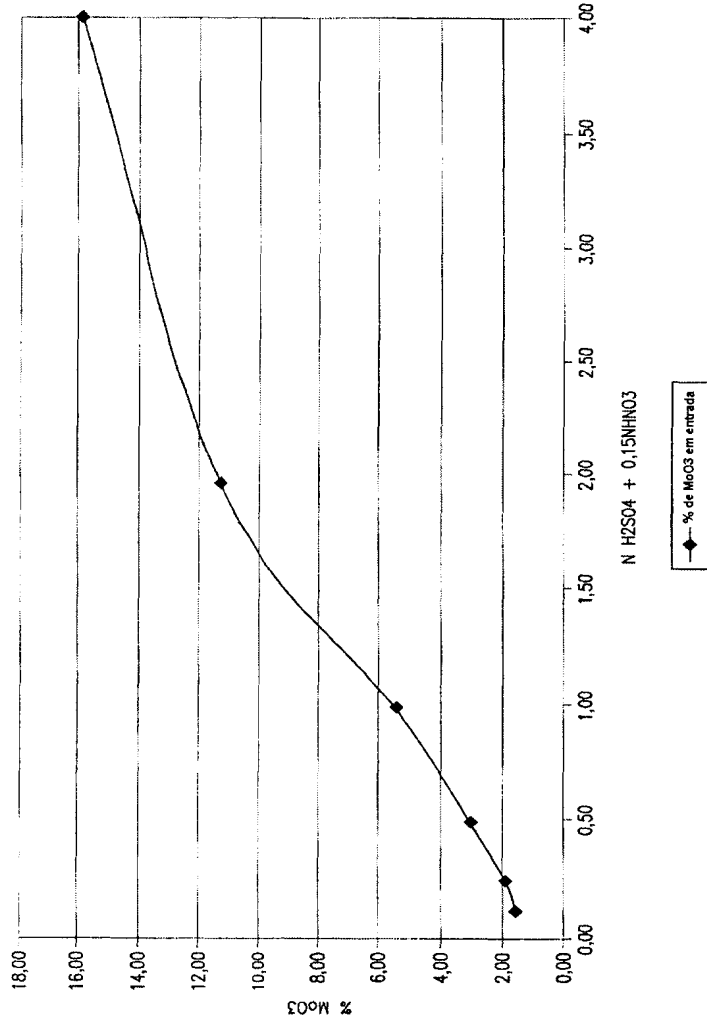


FIG. 6

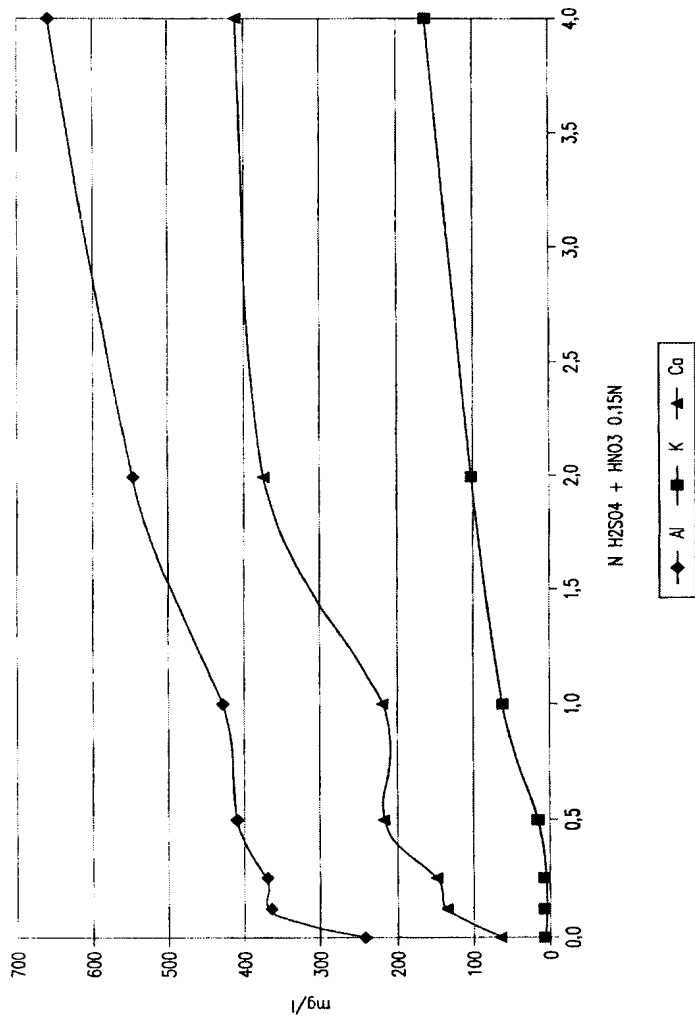


FIG. 7

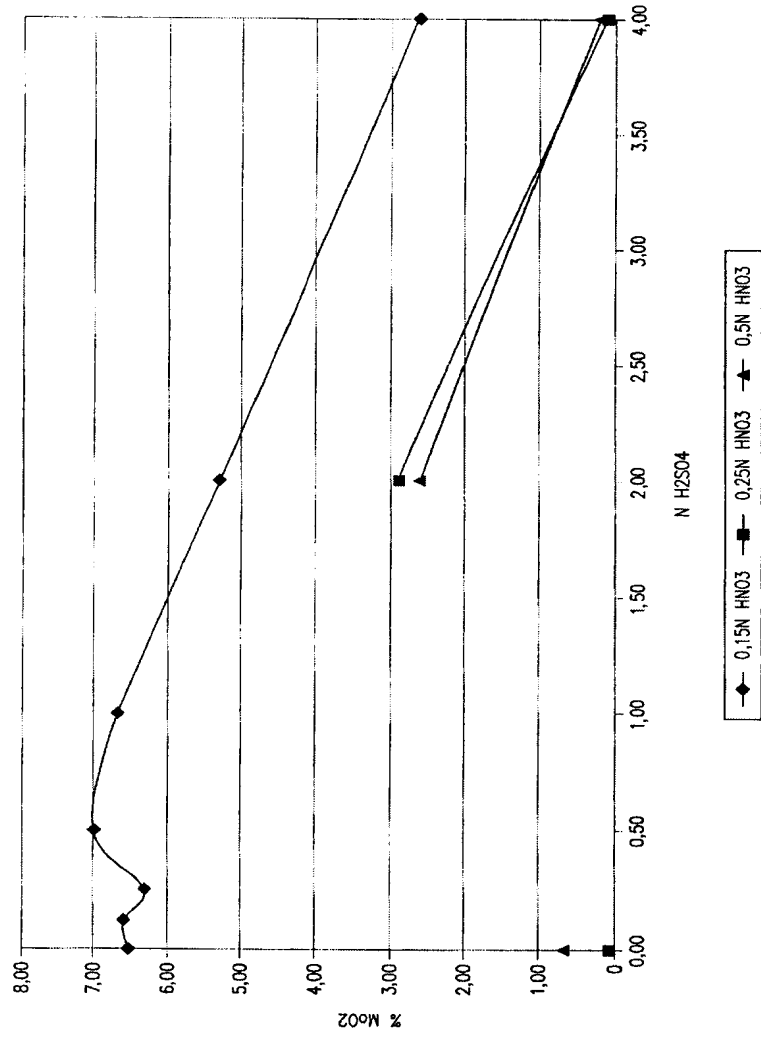


FIG. 8

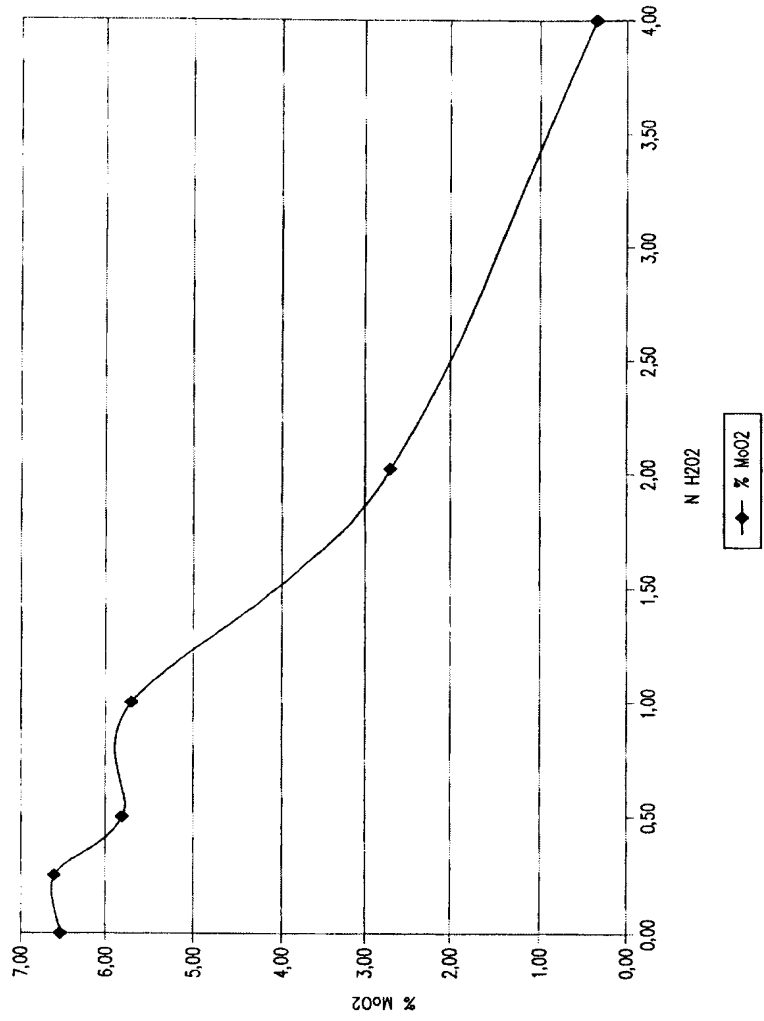


FIG. 9

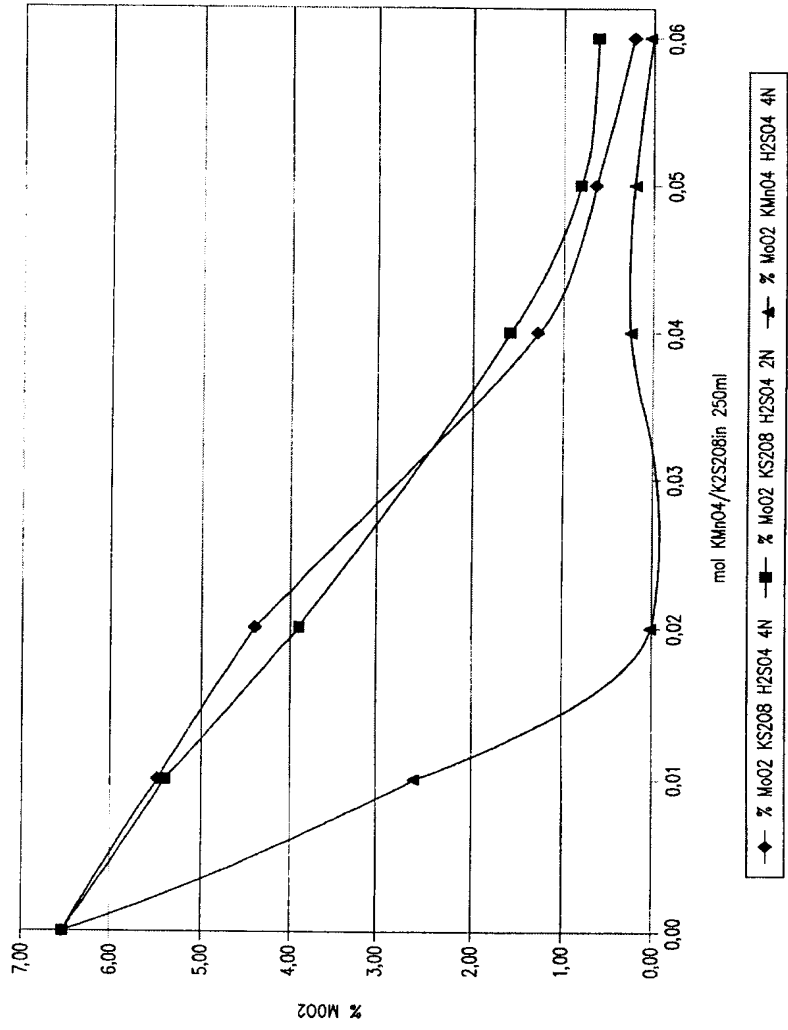


FIG. 10

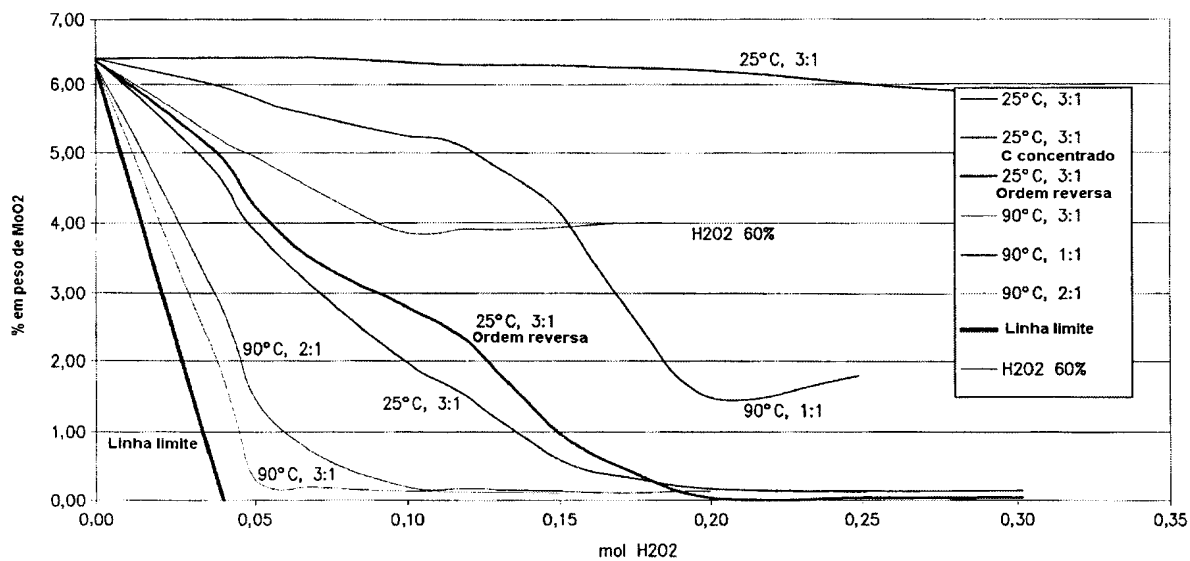


FIG. 11

RESUMO

“PROCESSO PARA CONVERTER AS MATÉRIAS-PRIMAS DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO FORMANDO UM PRODUTO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO PURIFICADO; E TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SÓLIDO PURIFICADO”.

Trata-se de um processo para converter o óxido técnico de molibdênio, MoS_2 parcialmente oxidado ou produtos fora de especificação provenientes de processos de oxidação de MoS_2 . Combinar o óxidotécnico de molibdênio com um agente oxidante e um agente de lixiviação em um reator sob as condições adequadas a fim de efetuar a oxidação do MoO_2 residual, do MoO_2 e de outras espécies de óxido de molibdênio oxidável em relação ao MoO_3 , bem como a lixiviação de quaisquer impurezas de óxido metálico, a precipitação de espécies de MoO_3 em uma forma cristalizada adequada, a filtração e secagem do produto de MoO_3 cristalizado, e a recuperação e a reciclagem de qualquer molibdênio solubilizado.