

OSÉ DUARTE ROCHA

**SEPARAÇÃO DO MOLIBDÊNIO DE TUNGSTÊNIO A PARTIR
DE UMA SOLUÇÃO LIXIVIADA DE SCHELITA**

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SEPARAÇÃO DO MOLIBDÊNIO DE TUNGSTÊNIO A PARTIR
DE UMA SOLUÇÃO LIXIVIADA DE SCHELITA

OSÉ DUARTE ROCHA

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA

JOSÉ DUARTE ROCHA

**SEPARAÇÃO DO MOLIBDÊNIO DE TUNGSTÊNIO A PARTIR
DE UMA SOLUÇÃO LIXIVIADA DE SCHELITA**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para ob
tenção do Grau de Mestre

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: **Operações e Processos**

PROFESSOR ORIENTADOR: **Michel François Fossy**

21
516.310
238



R672s Rocha, José Duarte.
Separação do molibdênio de tungstênio a partir de uma
solução lixiviada de schelita / José Duarte Rocha. -
Campina Grande, 1985.
65 f.


Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 1985.
"Orientação : Prof. Dr. Michel François Fossy".
Referências.

1. Metais de Transição - Tungstênio e Molibdênio. 2.
Solução Lixiviada de Schelita. 3. Separação. 4. Dissertação
- Engenharia Química. I. Fossy, Michel François. II.
Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III.
Título

CDU 546.30(043)

SEPARAÇÃO DO MOLIBDÊNIO DE TUNGSTÊNIO A PARTIR
DE UMA SOLUÇÃO LIXIVIADA DE SCHELITA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22 / Março/1985


Michel François Fossy
PROFESSOR ORIENTADOR

Shiva Prasad
Shiva Prasad
COMPONENTE DA BANCA


Kepler Borges França
COMPONENTE DA BANCA

Campina Grande - Paraíba

Março - 1985
*

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Departamento de Engenharia Química e de forma especial à Área profissional pelo incentivo e colaboração, aos professores Edimar Alves Barbosa-Chefe do Departamento de Engenharia Química, Orlando Rafael Meyer, Vicente Fernandes Monteiro, Kepler Borges França, Ramdayal Swarnakar e Michel François Fossy, - orientador e Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Ao Laboratório de Análise Mineral, destacando a colaboração dos professores José Marques de Almeida Júnior, Lélío Joffily Pereira da Costa e José Avelino Freire pela colaboração prestada.

À senhora Maria José Bezerra Cavalcanti - Secretária do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo trabalho datilográfico do original.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Kent-Inglaterra, pela contribuição prestada e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

A Deus, pois sem sua anuência
não seria possível a realizaç
ão deste trabalho

NOMENCLATURA

(s)	Sólido
(aq.)	aquoso(a)
(org.)	orgânico(a)
$\left[\right]$	indica concentração na fase aquosa
$\left[\right]$	indica concentração na fase orgânica
D_i	Coefficiente de distribuição da espécie i
α	fator de separação
ppm	parte(s) por milhão
$q = \frac{[H_3O^+]}{[WO_4^{2-}]}$	
$q' = \frac{[H_3O^+]}{[MoO_4^{2-}]}$	
$K_{eq.}$	constante de equilíbrio
t_A	tempo de agitação
t_R	tempo de repouso
T	temperatura
ml	mililitro(s)
pH	potencial hidrogeniônico
M	molaridade
N	normalidade

Me	Metal
log	logarítmo
eq.	equilíbrio
a_i	*atividade da espécie i
γ	coeficiente de atividade da espécie
ν	número estequiométrico
μ	potencial químico
Π	indica produtório
Σ	indica somatório
\sum	
$F = \prod a_i^{\nu_i}$	
f_i	fugacidade do componente i puro
\hat{f}_i	fugacidade do componente i na solução
f_i^0	fugacidade do componente i no estado padrão
μ^0	potencial químico no estado padrão
A_i	indica espécie i presente numa reação química
x_i	fração molar
n	indica a carga para uma determinada espécie química
m.q.	menor que

RESUMO

No presente trabalho, foi estudado o processo de separação do tungstênio e molibdênio presentes numa solução de schelita (solução-mãe), usando-se o processo de EXTRAÇÃO, considerando-se as seguintes variáveis: Concentração do extratante, tempo de agitação, tempo de repouso e pH. Foi utilizado como extratante o Ácido D-2-etilhexilfosfórico (D-2-EHPA) diluído em clorofórmio.

O processo de extração foi levado a efeito usando-se 12,5 ml de cada fase em balões de fundo redondo de 125 ml de capacidade providos de tampas de teflon e um agitador mecânico de ação vibratória (ou pulsativa), ajustado para exercer 360 vibrações por minuto. A temperatura ambiente foi mantida constante por meio de aparelho de ar condicionado e, as concentrações de molibdênio e tungstênio foram dosadas na fase aquosa usando-se um aparelho de absorção atômica.

Como primeiro ensaio, foi determinado um valor ótimo de pH no qual a extração torna-se mais eficiente, oferecendo um maior coeficiente de distribuição para o molibdênio (D_{Mo}). Em concordância com os diversos trabalhos já publicados a respeito do assunto, foi encontrado um valor ótimo de pH igual a 2.

Definidas as condições de pH e temperatura, estudou-se a influência do tempo de agitação e do tempo de repouso necessários ao estabelecimento do equilíbrio entre as duas fases formadas, permitindo um máximo nível na magnitude da extração. Fixando-se o tempo de repouso, foi encontrado um tempo ideal de agitação de 80 minutos, mesmo variando-se a concentração do extratante. O mesmo resultado foi conseguido fixando-se o tempo de agitação e variando-se o tempo de repouso.

Buscando-se determinar a estequiometria da reação representativa do processo extrativo, experiências foram feitas com variadas concentrações do extratante. Chegou-se à conclusão de que, para cada mol da espécie catiônica de molibdênio a ser extraída, se faz necessário dois moles de extratante D-2-EHPA.

ABSTRACT

In the present work separation process of Tungsten and Molybdenum into a scheelite leaching solution (mother-solution) have been studied. The Extraction Process technique applied considered the following: Extractant concentration, shaking time, settling time and pH. Di-2-ethylhexylphosphoric acid (D-2-EHPA) and chloroform were used as extractant and diluent respectively.

The extraction process was carried out, using 12.5 ml for both organic and aqueous phases into a 125 ml round bottom flask, provided with teflon stoppers and a mechanical shaker with vibration, adjusted to work at 360 vibrations per minute. Room temperature was kept constant with the aid of an air conditioner. Molybdenum and Tungsten concentrations in the aqueous phase were determined by Atomic Absorption Spectrometry.

In the first run the optimum value of pH at which the extraction is more efficient (maximum value for distribution coefficient to Molybdenum, D_{Mo}), was obtained. The optimum value (pH=2) found for the pH is in agreement with other published results.

Under defined conditions of pH and temperature the

influence of shaking time and settling time until equili
brium point between both phases (maximum level of magnitude
of extraction) is reached were observed. With a fixed sett
ling time, an ideal shaking time of 80 minutes was found
even with changes in the extractant concentration. Similarly,
an ideal settling time of 80 minutes was found with a fixed
shaking time.

In order to obtain the stoichiometry of chemical rea
tion given by the extraction process several runs were done
at different extractant concentrations. Therefore it was con
cluded that, for each cation species of Molybdenum to be ex
tracted two moles of D-2-EHPA are necessary.

INDICE

1.	Introdução.....	01
2.	Revisão Bibliográfica.....	04
2.1.	Processamento Hidrometalúrgico da Schelita	04
2.2.	Extratantes Seletivos para Cátions Metálicos...	05
2.3.	Separação do Molibdênio de Tungstênio por Sol vente de Extração a partir de Soluções de Tun gstatos Alcalinos	06
2.3.1.	Efeito do modificador.....	07
2.3.2.	Efeito da Mistura de Extratantes.....	07
2.3.3.	Efeito do Diluente.....	08
2.3.4.	Efeito de Agentes Complexantes.....	08
2.4.	Estudo de Espécies Tungstatos Solúveis.....	09
2.5.	Mecanismo da Extração do Molibdênio	09
2.6.	Extração do Molibdênio (VI) por Carbonato de Propileno.....	10
2.7.	A Química dos Solventes de Extração.....	11
3.	Fundamentos Teóricos.....	12
3.1.	Definição.....	12
3.2.	Terminologia da Extração.....	13
3.3.	Considerações Termodinâmicas do Equilíbrio.....	15

3.3.1.	Equilíbrio de fases.....	15
3.3.2.	Equilíbrio Químico.....	16
3.4.	Classificação dos Sistemas de Extração.....	18
3.4.3.	Extração por Solvatação.....	19
3.4.4.	Extração pela formação de um par iônico.....	19
4.	Determinação Experimental.....	20
4.1.	Reação Objeto de Estudo.....	20
4.2.	Materiais.....	21
4.3.	Método experimental.....	22
4.3.1.	Determinação das Concentrações de Tungstênio, e Molibdênio.....	22
4.3.2.	Preparação dos Padrões de Tungstênio e Molib dênio para a Calibração do Aparelho de Absor ção Atômica.....	23
4.3.2.1.	Padrões de Tungstênio.....	23
4.3.2.2.	Padrões de Molibdênio.....	23
4.3.3.	Preparação da Solução-mãe (Lixiviação da Sche lita).....	24
4.3.4.	Acidificação da Solução-mãe.....	26
4.3.5.	Processo de Extração.....	26
4.3.5.1.	Condições Básicas.....	26
4.3.5.2.	Parâmetro estudados.....	27
5.	Resultados.....	29
5.1.	Matéria-prima.....	29
5.2.	Acidificação da solução-mãe.....	30
5.3.	Espécies Molibdatos.....	32
5.4.	Coeficiente de Distribuição.....	32
5.4.1.	Influência do pH.....	33

5.4.2.	Influência do tempo de agitação.....	33
5.4.3.	Influência do tempo de repouso.....	33
5.4.4.	Variação da Concentração do Extratante.....	34
5.5.	Determinação da Carga do Íon Extraído.....	34
6.	Discussão.....	37
7.	Conclusão.....	39
8.	Sugestões.....	41

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Predominância das espécies de tungstato e mo
libdênio em função da acidez da solução..... 55
- Figura 2. Influência do pH sobre D_{Mo} 56
- Figura 3. Variação de D_{Mo} em função do tempo de agitação 57
- Figura 4. Variação de D_{Mo} em função do tempo de repouso 58
- Figura 5. Determinação da carga do íon extraído..... 59
- Figura 6. Influência da concentração do extratante sobre
a concentração de Mo nas fases 60
- Figura 7. Variação da concentração do tungstênio na fase
orgânica em função da concentração do extratante 61
- Figura 8. Influência da concentração do extratante sobre
o fator de separação 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição da schelita	44
Tabela 2.	Principais impurezas da schelita (% peso).....	44
Tabela 3.	Principais impurezas encontradas no ácido túngstico preparado (% peso).....	45
Tabela 4.	Variação do pH na acidificação da solução-mãe.	45 46
Tabela 5.	Condições de funcionamento do Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	47
Tabela 6.	Variação do Coeficiente de distribuição com o pH da solução-mãe.....	48
Tabela 7.	Variação do coeficiente de distribuição com o tempo de agitação.....	48-49
Tabela 8.	Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Agitação.....	49
Tabela 9.	Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Agitação.....	50
Tabela 10.	Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Repouso.....	51

Tabela 11.	Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Repouso.....	51
Tabela 12.	Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Repouso.....	52
Tabela 13.	Variação do Coeficiente de Distribuição com a Concentração do Extratante.....	52
Tabela 14.	Variação das Concentrações de Molibdênio em função da Concentração do Extratante.....	53
Tabela 15.	Variação do Fator de Separação em função da Concentração do Extratante.....	53

1. INTRODUÇÃO

O tungstênio é encontrado em quase todos os continentes nos minerais Ferberita (FeWO_4), Hubnerita (MnWO_4), Wolframita (FeMnWO_4) e Schelita (CaWO_4), sendo este último bastante abundante na região Nordeste, principalmente nos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba. Quimicamente, a schelita contém em média 78% em peso de WO_3 . Quanto às impurezas, as schelitas do Nordeste são consideradas de boa qualidade, pois o molibdênio é o único constituinte que ultrapassa o limite de tolerância estipulado nos contratos venda de exportação de concentrados de tungstênio. O teor médio em Mo, varia, geralmente entre 0,4 e 1,2% em peso e, raramente sobe acima de 1,2%.

A schelita cristaliza no sistema tetragonal, tem brilho que varia entre o vítreo e o adamantino e uma dureza entre 4,5 e 5. Seu peso específico situa-se entre 5,9 e 6,1 g/cm^3 . A schelita do Nordeste pode apresentar diversas cores: branca, verde, amarela, cinza. O mineral não apresenta propriedades magnéticas, tem fratura irregular e é muito quebrável. Sob radiação ultravioleta a schelita manifesta uma fluorescência do branco-brilhante ao branco-amarelo e ao amarelo-pálido dependendo do teor de molibdênio. O molibdênio é

a maior impureza dos minerais de tungstênio e também a mais indesejável impureza de seus produtos. A separação do molibdênio do tungstênio em soluções de sais é um dos mais complicados problemas na produção de compostos quimicamente puros de tungstênio, tais como o paratungstato de amônio e o ácido tungstico. O molibdênio e o tungstênio são quimicamente muito parecidos. Ambos são metais de transição do grupo IV da tabela periódica. Além disso, ambos têm duas camadas eletrônicas incompletas e seus raios atômicos são aproximadamente iguais.

Devido à sua utilização especializada e à ocorrência rara de grandes quantidades de jazidas de tungstênio na crosta terrestre, eficientes meios de extração do mineral são primordiais. Nos últimos anos, buscando-se cada vez mais uma melhoria nos processos de extração, tem-se tornado muito importante o processo de extração com solventes orgânicos como operação unitária na metalurgia extrativa.

A revisão bibliográfica realizada apresenta alguns aspectos gerais sobre os tipos de solventes utilizados para extrair metais, em particular na extração do molibdênio ou do tungstênio.

Alguns fundamentos teóricos foram citados para definir uma extração em fase líquida, sugerindo também uma classificação dos sistemas de extração.

A metodologia experimental descreve todas as etapas para realizar o processo de extração: Preparação da solução-mãe lixiviada, processo de separação usando como solvente o ácido Di-2-Etilhexilfosfórico e análise das fases obtidas.

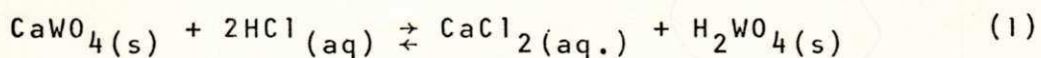
Os resultados obtidos e apresentados mostram a influên
cia de parâmetros tais como pH, tempo de agitação, tempo de
repouso e concentração do extratante, sobre o coeficiente de
distribuição, traduzindo a repartição da espécie metálica en
tre as duas fases.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existe na literatura alguns estudos sobre a separação de molibdênio ou tungstênio por processos de separação com solventes. Nesta parte, procura-se mostrar algumas conclusões de grande significado para este trabalho, no que tange aos componentes utilizados e ao possível mecanismo de extração.

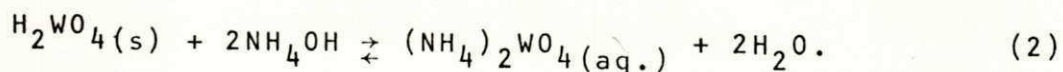
2.1 - Processamento Hidrometalúrgico da Schelita^{1,2}

A primeira etapa, no processo de beneficiamento da schelita, é a lixiviação do minério. O ataque da schelita pelo ácido clorídrico conduz à formação do ácido túngstico (H_2WO_4) e a solubilização do cálcio como cloreto de cálcio, segundo a reação:



Após sua separação por decantação a posterior filtração, o precipitado de ácido túngstico é dissolvido com hidróxido de amônio, obedecendo a seguin

te reação:



Com esta segunda operação, o tungstênio é solubilizado na forma de paratungstato de amônio. Sucessivas reprecipitações do ácido tungstico e posteriores processos de solubilização do mesmo com o hidróxido de amônio, constituem uma terceira operação, que resulta na eliminação da maioria das impurezas com excessão do molibdênio, que permanece na solução aquosa amoniaca, como maior impureza do tungstênio.

2.2 - Extratantes Seletivos para Cátions Metálicos

Em 1958, Peppard³ investiga a extração de lantanídeos em soluções aquosas acidificadas com ácidos minerais, a partir de soluções extratantes à base de ésteres do ácido orto-fosfórico, de forma geral $(\text{GO})\text{PO}(\text{OH})_2$ e $(\text{GO})_2\text{PO}(\text{OH})$. Além de mostrar a influência da concentração do solvente na fase orgânica, da concentração do ácido na fase aquosa, da posição do metal na tabela periódica e da natureza do grupo G, o autor tira conclusões também sobre a importância de ésteres ácidos do ácido orto-fosfórico, como extratantes seletivos para os cátions metálicos. No seu estudo foram utilizados diversos ésteres ácido, dentre os quais:

Di-2-Etilhexilfosfato (D-2-EHPA), Di-N-Octilfosfato (D.O.P.A.), Di-iso-Amilfosfato (D.I.A.P.A.), Di-N-Butilfosfato (D.B.P.A.), etc.

Alguns trabalhos foram feitos visando a separação de

tungstênio do molibdênio.^{4,5} Os compostos de tungstênio e molibdênio polimerizam-se em baixos valores de pH para formarem isopoliânions de altos pesos moleculares. Muitas espécies tungstatos foram propostas para existirem em soluções aquosas. Geralmente se conhece uma série de ânions politungstatos, mas não se conhece espécies catiônicas.^{5,6} Analogamente, muitas espécies molibdatos são propostas para existirem em soluções aquosas. Sabe-se que uma série de ânions polimolibdatos predominam na região de pH superior a 2. Todavia, ao contrário do tungstênio, o molibdênio forma espécies catiônicas num pH inferior a 2.^{7,8} Usando-se várias técnicas, tem sido confirmada a existência das espécies dioximolibdênio VI (MoO_2^{2+}). A presença do cátion dioximolibdênio torna então possível a utilização de um éster do ácido orto-fosfórico como solvente de extração. O ácido Di-2-Etilhexilfosfórico aparece como sendo o mais comum dentre os diversos trabalhos.^{4,9,10,11,12}

2.3. - Separação do Molibdênio de Tungstênio por Solvente de Extração a partir de Soluções de Tungstatos Alcalinos.¹³

T.K.Kim e M.B. MacInnis otimizaram o processo de separação do molibdênio de tungstênio usando como extratante um sistema à base do ácido D-2-Etilhexilfosfórico (D-2-EHPA), a partir de uma solução sintética de tungstato e molibdato de sódio. Estes autores, sem mencionar a temperatura de trabalho, estudaram a influência de diversos agentes químicos, visando melhorar a eficiência do processo.

2.3.1. Efeito do modificador

Sendo a função do modificador evitar a formação de uma terceira fase assim como favorecer a separação das fases, foi comparada a ação do tributilfosfato com o do ácido dinonilnafenalenossulfônico (DNSSA) mostrando que, quando se usa este último como modificador, a extração torna-se nove vezes mais eficiente.

2.3.2. Efeito da Mistura de Extratantes

Combinando-se o D-2-EHPA com outros tipos de extratantes tais como LIX 64, LIX 63 Acetilacetona, etc, mostrou-se que o sistema D-2-EHPA-LIX63 apresenta um fator de separação superior ao do sistema D-2-EHPA-DNSSA. Em contrapartida, o sistema D-2-EHPA-LIX63 co-extrai 2,55% de tungstênio contra 0,51% co-extraído pelo sistema D-2-EHPA-DNSSA.

2.3.3. Efeito do Diluente

Existem diversos tipos de diluentes que podem ser combinados com o principal extratante, formando o solvente de extração ou solução orgânica extratante. Estes diluentes podem ser compostos orgânicos simples ou formados por misturas de compostos orgânicos. Dentre os compostos orgânicos simples estão o benzeno, clorofórmio, octano, xileno, octanol, etc.

Entre os diluentes compostos podem ser citados o querosene, o chevron (diluyente trocador de íons), o Kermac (nenhuma especificação de suas propriedades ou composição foi encontrada), o SC ~~11~~ 150 (diluyente proveniente de uma mistura de alquilbenzenos de pesos moleculares entre 120, 134, e 140, tais como o etilbenzeno, trimetilbenzeno, trimetilbenzeno, dimetilbenzeno, etc.).

O conteúdo aromático do diluyente tem bastante importância na eficiência da operação. Quanto maior o conteúdo aromático melhor será a separação. Contudo, os resultados mostram que o chevron atua melhor como diluyente que o SC ~~11~~ 150, que apresenta um conteúdo aromático superior. Apesar disto, Kim e MacInnis utilizaram o KERMAC 470B.

2.3.4. Efeito de Agentes Complexantes

Vários agentes complexantes foram testados. Entre eles os ácidos glicólico, láctico, málico, cítrico e oxálico. Porém o melhor resultado foi obtido quando se utilizou o ácido tartárico.

Em conclusão, o sistema D-2-EHPA-DNSSA-KERMAC470B- Ácido tartárico apresentou-se como um bom extratante catiônico que permite a separação do Molibdênio de tungstênio, embora persistam espécies molibdênio não extraíveis remanescentes na fase aquosa, mesmo após três extrações consecutivas de cada fase refinado, obtidas sequencialmente.

2.4 - Estudo de Espécies Tungstatos Solúveis.¹⁴

Neste trabalho, T.K.Kim, R.W.Mooney e Chiola estudaram a extração do tungstênio a partir de soluções ácidas de tungstatos usando como solvente de extração alquilaminas terciárias de longa cadeia molecular (tri-n-caprilamina em benzeno). É feito um estudo dos dados de distribuição em termos da predominância de espécies tungstatos presentes na fase aquosa, mostrando que a natureza das espécies tungstatos extraídas pela tri-n-caprilamina varia acentuadamente com o pH do sistema. É também verificado que a ordem da extração é consistente com a ordem na qual as espécies tungstatos podem formar-se como uma função da razão entre equivalentes do ácido e moles do íon tungstato na solução.

2.5.- Mecanismo da Extração do Molibdênio⁸

Zelikman e Nerchezov descrevem um estudo de distribuição do Mo (VI) entre soluções aquosas acidificadas com HCl, HNO₃ e H₂SO₄ e uma solução de D-2-EHPA em querosene. Um possível mecanismo da extração é proposto, procurando-se entre as espécies de cátions molibdênio existente, a composição do complexo extraído. Esta última foi determinada através da saturação e posterior titulação da fase orgânica, por espectroscopia no infravermelho e por um método gráfico¹⁵ relacionando o coeficiente de distribuição do molibdênio em função da concentração do extratante D-2-EHPA presente na fase orgânica.

nica, no estado de equilíbrio.

Neste estudo, foi encontrado um $\text{pH}=2$ como aquele que fornece um maior coeficiente de distribuição do molibdênio. Lamentavelmente, não se faz menção à temperatura de trabalho.

2.6 - Extração do Molibdênio (VI) por Carbonato de Propileno⁷

Katsuo Murata e Shigero Ikeda, fazem a extração do molibdênio (VI) a partir de soluções acidificadas com ácido perclórico com carbonato de propileno (PrCO_3), num intervalo de pH que varia de 0 a 5, obtendo uma extração máxima num pH em torno de 2,5. Os referidos autores dissertam sobre os tipos de espécies molibdatos presentes na solução aquosa, cujas características dependem da acidez do meio. Também é feito um estudo sobre o tipo de complexo formado na fase orgânica. Tanto as espécies molibdatos como o tipo de complexo são identificados pela técnica de espectroscopia no ultra-violeta.

2.7 - A Química dos Solventes de Extração¹⁶

O capítulo 2 desta referência relata os princípios e classificações dos sistemas de extração, assim como o equilíbrio de distribuição, coeficiente de extração, extração por compostos de ácido organo-fosfórico, a interação de ésteres ácidos e sua distribuição, extração de metais com alto e bai

xo carregamento orgânico e fatores que afetam a extração dos metais.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Alguns aspectos teóricos da extração estão aqui mencionados, principalmente no que diz respeito aos termos geralmente utilizados na descrição de um processo de extração, aos critérios de equilíbrio existentes do ponto de vista termodinâmico para caracterizar o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico e à classificação dos diversos sistemas de extração em fase líquida de metais.

3.1 - Definição

A extração em fase líquida, ou extração por solvente, é um método utilizado para recuperar os componentes de uma solução. Trata-se de uma transferência de massa num sistema de duas fases líquidas. Nesta operação, os componentes da solução separam-se, distribuindo-se entre dois líquidos imiscíveis. A solução líquida é colocada em contato mútuo com um líquido apropriado chamado solvente, que lhe é imiscível, mas que extrai preferencialmente, um ou mais componentes da mistura inicial.

A natureza química dos líquidos influenciam fortemente

a extensão da separação, pois a distribuição de um soluto depende da não-idealidade das soluções participantes do processo. Além disso, a não-idealidade pode ser alterada para influenciar de forma favorável a distribuição; é o que se faz pela mudança de temperatura, ajustamento de pH, etc.

3.2 - Terminologia da Extração

A definição dos termos principais usados para a descrição de um processo de extração é aqui apresentada:

Alimentação: Solução que contém o componente a ser extraído.

Solvente : O termo solvente é frequentemente utilizado mas com significação diferente.

Em físico-química, o solvente é um líquido orgânico ou organo-metálico, capaz de dissolver determinada matéria. A matéria dissolvida é denominada soluto, independentemente de sua natureza orgânica, inorgânica ou organo-metálica.

O solvente é o líquido mais abundante na solução. Em extração líquido-líquido, o termo solvente refere-se ao líquido adicionado à alimentação para efetuar a separação. Este líquido contém uma substância ativa (extratante) responsável pela transferência do soluto.

Extrato : É o produto da separação, rico em solvente e contendo em maior parte o soluto extraído.

Refinado : Trata-se da solução residual da alimentação da qual foi removido o soluto. É o líquido pobre em solvente.

Diluyente : Na extração de metais, a substância ativa é em geral um composto orgânico, podendo apresentar uma alta viscosidade. É necessário algumas vezes tornar o composto orgânico mais flúido pelo uso de um outro líquido ou mistura de líquidos, orgânicos ou inorgânicos, no qual o extratante pode ser dissolvido para então formar o solvente de extração.

Modificador : Substância orgânica adicionada ao solvente, cuja finalidade é aumentar a solubilidade do complexo orgânico formado pela reação entre o extratante e o soluto a ser extraído, evitando assim a formação de uma terceira fase, prejudicial ao processo extrativo.

Estágio : A operação de extração consiste em misturar solvente à alimentação para que se realize um contato íntimo entre os líquidos, permitindo uma transferência do soluto, seguida da separação física da dispersão, em duas fases distintas. Esta operação é chamada de estágios simples de extração.

Estágio Teórico ou Ideal : O conceito de estágio teórico ou ideal considera o estabelecimento de um equilíbrio entre as fases de modo que nenhuma modificação macroscópica ocorra nas respectivas concentrações em

relação ao tempo.

Coeficiente: É a razão entre a quantidade total de soluto na fase orgânica e a quantidade do soluto na fase aquosa.

3.3 - Considerações Termodinâmicas do Equilíbrio^{17,18,19}

Qualquer equilíbrio entre fases é governado por critérios termodinâmicos que permitem o tratamento quantitativo da transferência de matéria em qualquer processo de separação colocando em contato duas ou mais fases, que estão em equilíbrio.

3.3.1. Equilíbrio de fases

O critério de equilíbrio de fases afirma que a condição de equilíbrio está satisfeita quando o potencial químico de cada espécie presente no sistema é o mesmo em todas as fases, ou seja:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (3)$$

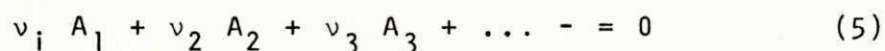
onde $i=1,2,3\dots N$ representa o número de espécies
 $\alpha, \beta, \dots, \pi$ representa fases

$$e \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4)$$

μ_i^0 potencial químico padrão e a_i é a atividade do componente i , na fase considerada.

3.3.2 - Equilíbrio Químico

Para um equilíbrio químico, considerando a reação química escrita sob a forma



onde ν_i representa os coeficientes estequiométricos sendo positivos para os produtos e negativos para os reagentes, o critério geral de equilíbrio é definido pela equação:

$$\sum_L \nu_i \mu_i^0 = 0 \quad (6)$$

Combinando as equações (4) e (6), deduz-se que

$$\ln \prod a_i^{\nu_i} = - \sum_L \frac{(\nu_i \mu_i^0)}{RT} = \ln K_{eq} \quad (7)$$

Onde $K_{eq.}$ é chamada constante de equilíbrio

A equação (7) passa a ser, com $\sum_L \nu_i \mu_i^0 = \Delta \mu_i^0$

$$K_{eq.} = \prod a_i^{\nu_i} = \exp. \left(- \frac{\Delta \mu_i^0}{RT} \right) \quad (8)$$

$K_{eq.}$ depende de $\Delta \mu_i^0$, que é a variação do potencial químico padrão, que mede a diferença de potencial para a transferência da espécie considerada na interface.

Para a distribuição de uma espécie A entre duas fases 1 e 2, a equação (8) permite escrever-se:

$$K_{eq.} = \exp. \left(- \frac{\Delta \mu_i^0}{RT} \right) = \frac{\text{Atividade de A na fase 1}}{\text{Atividade de A na fase 2}} \quad (9)$$

Considerando uma reação em fase líquida, ou seja, a equação (8) da forma $K_{eq.} = \prod a_i^{\nu_i}$, as atividades são dadas pela relação:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (10)$$

Onde f_i^0 é a fugacidade do líquido i na temperatura do sistema e pressão de 1 atm, enquanto que, \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na solução, à temperatura e pressão da mistura.

Quando o estado padrão é conforme a regra de Lewis-Randall, então $f_i^0 = f_i$ = fugacidade do líquido puro i a temperatura e pressão da mistura, em equilíbrio.

Neste caso, o coeficiente de atividade pode ser escrito como

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot f_i} \quad (11)$$

Das equações (10) e (11), encontra-se então

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (12)$$

A constante de equilíbrio conforme a equação (8) é então definida por

$$K_{eq.} = \prod (\gamma_i x_i)^{\nu_i} \quad (13)$$

Aplicando a equação (13) para uma reação em fase líquida, traduzindo a extração de um cátion metálico Me^+ por um extratante orgânico catiônico, RH, ou seja:



deduz-se que

$$K_{eq.} = \frac{[RMe]_{eq.} [H^+]_{eq.}}{[Me^+]_{eq.} [RH]_{eq.}} \cdot \frac{\gamma_{RMe} \gamma_{H^+}}{\gamma_{Me} \gamma_{RH}} \quad (15)$$

$$\text{Ou, } K_{eq.} = \frac{[RMe]_{eq.} [H^+]_{eq.}}{[Me^+]_{eq.} [RH]_{eq.}} \quad (16)$$

Onde as concentrações são relativas às do estado de e

quilíbrio e F representa o quociente dos coeficientes de atividade.

A partir da equação (16), estabelece-se então a equação do coeficiente de distribuição como sendo:

$$D_{Me} = \frac{[\overline{MeR}]_{eq.}}{[Me^+]_{eq.}} = K_{eq.} \cdot \frac{[\overline{RH}]_{eq.}}{[H^+]_{eq.}} \cdot F$$

$$= \frac{\text{Concentração de Me na fase orgânica}}{\text{Concentração de Me na fase aquosa}} \quad (17)$$

3.4 - Classificação dos Sistemas de Extração

Quando consideramos a química dos processos de extração, várias classificações podem ser sugeridas. Enquanto algumas delas têm sido baseadas no tipo de reação governante da transferência de espécies inorgânicas da fase aquosa para a fase orgânica, outras são feitas considerando-se o tipo de extratante ou solvente. Obviamente, nenhuma destas classificações é muito precisa. Na maioria dos sistemas de extração, mais do que uma reação se dá simultaneamente. A dissociação iônica e molecular, assim como a agregação de espécies, frequentemente complicam o equilíbrio do processo extrativo. Marcus e Kertes²⁰ têm adotado uma classificação levando em conta o processo de extração e o extratante utilizado. Distinguem-se quatro sistemas de extração:

3.4.1. Distribuição de moléculas simples

3.4.2. Extração por formação de compostos quelatos:

O composto de quelação substitui a água associada com o íon metálico ou coordenada a ele, formando um composto covalente, solúvel em solventes não polares. Os extratantes são agentes quelatantes tais como ácidos carboxílicos, ácidos alquil-sulfônicos e ésteres do ácido fosfórico.

3.4.3. Extração por solvatação:

A extração dos ácidos se dá pela solvatação do íon hidrogênio enquanto a extração dos sais se processa pela solvatação do íon metálico. Os extratantes são à base de fósforo ou carbono ligados ao oxigênio. O oxigênio nestes compostos pode ser deslocado por algum outro átomo doador.

3.4.4. Extração pela formação de um par iônico:

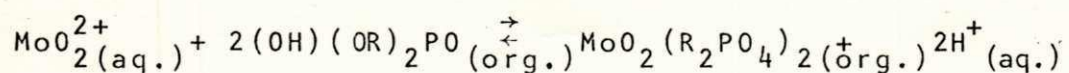
Os extratantes são íons volumosos do polifenil tipo metal-base, tais ~~como~~ ^{do} poli-alquilamônio e ~~dos~~ ^{de} sais de alto peso molecular de aminas alifáticas.

4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

Nesta secção, será proposta uma reacção representativa do processo de extração, uma descrição do material e método empregados, detalhamento sobre a preparação e acidificação da solução-mãe, preparação dos padrões necessários à estandartização do aparelho de absorção atômica e descrição do processo de separação por extração.

4.1. Reacção Objeto de Estudo

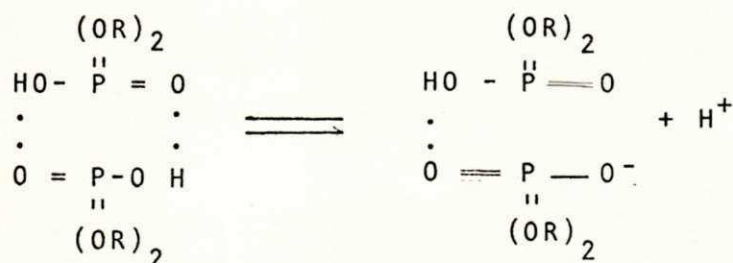
Utilizando a forma monomérica do extratante, o ácido Di-2-Etilhexilfosfórico, com a configuração $(OH)(OR)_2PO$, e admitindo-se que a espécie a ser extraída seja o íon dióximo libdênio (MoO_2^{2+}), a reacção representativa do processo pode ser escrita como:



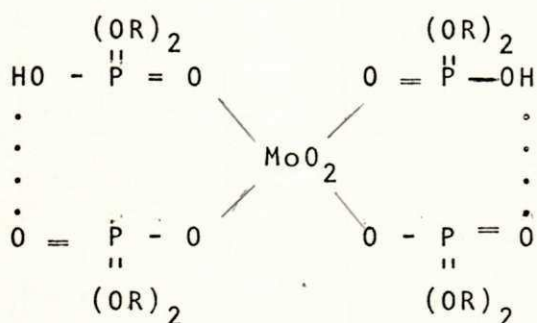
Onde, Mo:D-2-EHPA = 1:2.

Na equação foi utilizada a forma monomérica do extratante. Todavia, no diluente clorofórmio, este extratante também pode estar presente na forma dimérica.¹⁶ A dissociação

parcial do extratante dimerizado resulta num íon o qual possui um grupo aniônico P-O⁻ e um grupo básico sem carga P=O, com se vê abaixo:



No sistema, onde Mo: D-2-EHPA = 1:4, ou seja, quando extratante, atua como dímero, a estrutura do complexo formado após a extração pode ser representada como sendo:



4.2. Materiais

O concentrado de schelita foi oriundo da Mina Brejuí em Currais Novos no Estado do Rio Grande do Norte. Para obtenção da solução lixiviada de schelita (solução-mãe) usou-se o Ácido Clorídrico concentrado, Ácido Nítrico fumegante e Hidróxido de Amônio concentrado. O pH da solução foi regulado usando-se Ácido Sulfúrico 0,5 N. No processo de extração usou-se o Ácido Di-2-Etilhexilfosfórico diluído em Clorofórmio. Na preparação dos padrões foram utilizados o Tungstato de Sódio

e Molibdato de Sódio, ambos bi-hidratados. Com exceção do Ácido Di-2-Etilhexilfosfórico, que foi doado pelo Departamento de Química da Universidade de Kent-Inglaterra e fabricado por Koch-Light Laboratories Ltd, todos os produtos foram de origem Merck e de grau analítico P.A.

4.3. Método experimental

4.3.1 - Determinação das Concentrações de Tungstênio e Molibdênio

Um espectrofotômetro de absorção atômica de marca Vavian, permitiu determinar as concentrações, na fase aquosa, de molibdênio e tungstênio. A faixa de trabalho permitida pelo aparelho para o tungstênio vai de 250 a 8000 ppm enquanto que, para o molibdênio, esta faixa vai de 15 a 1000 ppm, dependendo do comprimento de onda empregada. Com este aparelho, não foi necessária a construção de prévias curvas de calibração visto que, estando o espectrofotômetro calibrado com os padrões previamente preparados, as leituras foram feitas diretamente em concentrações, graças à existência de um integrador no aparelho.

4.3.2 - Preparação dos Padrões de Tungstênio e Molibdênio para a Calibração do Aparelho de Absorção Atômica

A preparação dos padrões foram feitas levando-se em conta as faixas de trabalho permitidas pelo aparelho.

4.3.2.1 - Padrões de Tungstênio

14,3530 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após dessecação a vácuo durante dois dias, foram pesados e em seguida diluído com água deionizada até um volume de 1000 ml. A solução assim preparada contém 8000 ppm de W. A partir desta solução, foi feita por diluição uma série de padrões contendo respectivamente 250, 500, 1000, 2000, 2500, 3000, 5000, 6000 e 8000 ppm de W.

4.3.2.2 - Padrões de Molibdênio

1,2610 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após dessecação a vácuo por dois dias foram pesados e em seguida diluídos até um volume de 1000 ml. A solução assim preparada contém 500 ppm de Mo. Por diluição desta solução, foram preparados padrões de 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 80 ppm.

4.3.3 - Preparação da Solução-mãe (Lixiviação da Schelita)

O objetivo é obter uma solução que contenha tungstênio de molibdênio como principal impureza. Esta solução, submetida ao processo extrativo, deverá fornecer uma fase aquosa que apresente de 250 a 8000 ppm de tungstênio e de 15 a 1000 ppm de molibdênio.

Para obtenção desta solução, parte-se da dissolução com amônia, do ácido tungstico obtido através da lixiviação da schelita. Feita a dissolução, a solução resultante é então diluída, acidificada até um pH desejado e, finalmente, completada até um volume pré-determinado.

Tomando por base o método descrito por Pinto²¹ e Kolthoff²², o seguinte processo de preparação da solução-mãe foi realizado:

9,00 g de schelita contendo de 51,5 a 62% de W e de 0,4 a 0,8% de Mo são colocados num beker com 30 ml de água deionizada a fim de homogeneizar o material no fundo do recipiente. Adiciona-se então 200 ml de HCl concentrado e se aquece a 60°C, mantendo-se o beker coberto com um vidro de relógio a fim de evitar-se a evaporação do ácido. Após uma hora de digestão, retira-se o vidro de relógio e aumenta-se a temperatura. Agitando-se de vez em quando a amostra no fundo do beker, adiciona-se 5 ml de HNO₃ concentrado quando o volume inicial ficar reduzido a 40 ml. Continuando-se a evaporação até o volume chegar a 25 ml, adiciona-se então 300 ml de água quente e deixa-se em repouso o precipitado de ácido tungstico durante quatro horas, a 60°C. Após este tempo, deixa-se de um dia para o outro a solução voltar à temperatura

ambiente. Em seguida, filtra-se o precipitado usando-se nesta operação papel de filtro cinta-azul. O filtrado pode ser desprezado pois não contém tungstênio nem molibdênio. Ao precipitado adiciona-se 25 ml de água quente e 15 ml de amônia concentrada. A solução assim obtida é fervida durante 10 minutos para dissolver todo o ácido tungstico impurificado com ácido molíbdico. Uma nova filtração com papel de filtro cinta-azul é feita, lavando-se o beker e o papel dez vezes com hidróxido de amônio 1:10. O filtrado, contendo tungstênio e molibdênio, é evaporado até um volume de 15 ml para que se elimine toda a amônia livre. Adiciona-se em seguida, 40 ml de HCl e 10 ml de HNO₃ concentrados, evaporando-se novamente a solução até um volume de 15 ml. Diluindo-se depois com 200 ml de água quente, a solução é aquecida durante quatro horas a 60°C e deixada novamente em repouso. No dia seguinte, faz-se a separação do ácido tungstico por filtração, lavando-o algumas vezes com HCl 1:20. Finalmente, seca-se a 105°C o papel de filtro com o precipitado. O resíduo obtido apresenta uma coloração amarela. Este resíduo, dissolvido com amônia, forma uma solução que, após acidificação com H₂SO₄ 0,5 N até o pH ótimo de trabalho, é diluída a 1000 ml. A solução-mãe assim preparada contém um teor de tungstênio que varia de 4640 a 5700 ppm e um teor de molibdênio que varia de 36 a 72 ppm.

4.3.4 - Acidificação da Solução-mãe

A Solução alcalina obtida da dissolução do ácido tungstíco (impurificado com ácido molíbdico) com amônia, foi diluída com água deionizada até um volume de aproximadamente 800 ml. Em seguida, fez-se o abaixamento do pH, adicionando-se lentamente pequenas alíquotas de H_2SO_4 0,5 N. Atingido o pH desejado, completou-se o volume para 1000 ml.

4.3.5 - Processo de Extração

Definidas as condições de realização das experiências, foram estudados diversos fatores que influenciam o equilíbrio da extração:

4.3.5.1. Condições Básicas

As condições básicas experimentais para realizar a extração são definidas a partir de:

a) Iguais volumes das fases orgânica e aquosa

Usou-se 12,5 ml de cada fase em balões de fundo redondo de 125 ml de capacidade, providos de tampas de teflon.

b) Temperatura de Operação Constante

Um aparelho de ar condicionado permitiu a manutenção de um ambiente a $24^{\circ}C$.

c) Agitação constante da mistura

Um agitador mecânico de ação vibratória, marca BUR
RELL, possibilitando 360 vibrações por minuto, foi utiliza-
do para misturar as fases existentes. Devido ao pequeno vo-
lume de cada fase, a observação permitiu constatar a presen-
ça de uma mistura muito violenta entre as fases.

4.3.5.2. Parâmetro estudados

O processo de extração foi estudado considerando-se
diversos parâmetros que influem decisivamente sobre o equilí-
brio entre as duas fases.

a) pH da solução-mãe

Diversas amostras da solução-mãe aquosa foram pre-
paradas com os respectivos valores de pH variando de 1,5 a
2,6. As extrações realizadas tinham como objetivo encontrar
um pH que permitisse uma extração mais efetiva, traduzida
por um melhor valor do coeficiente de distribuição.

b) Tempo de agitação (t_A) e do tempo de repouso (t_R)

Definido o valor ótimo do pH, examinou-se a varia-
ção do coeficiente de distribuição em função do tempo de a-
gitação quando se mantinham constantes o tempo de repouso e
a concentração do extratante. Examinou-se também a mesma va-
riação em função do tempo de repouso para concentração do
extratante e tempo de agitação constantes. Repetindo-se a
mesma experiência, todavia variando-se a concentração do ex-
tratante, foi possível averiguar a validade dos resultados

encontrados anteriormente.

c) Concentração do Extratante

Variando-se a concentração do extratante, determinou-se a estequiometria da reação de extração e/ou a magnitude da carga do íon extraído, através de uma relação entre coeficiente de distribuição e concentração do extratante.

5. RESULTADOS

Os dados apresentados neste capítulo caracterizam a etapa preliminar ao processo de extração propriamente dito em relação ao tipo de matéria prima, à acidificação da solução-mãe, às condições de funcionamento do espectrofotômetro de absorção atômica; e a etapa posterior à extração no que tange aos valores do coeficiente de distribuição em função dos diversos parâmetros obtidos e à identificação do tipo de íon molibdenil extraído durante o processo.

5.1 - Matéria-prima

A composição do concentrado de schelita utilizado no presente trabalho é resultado de um trabalho anterior²³. A tabela 1 permite comparar a nossa amostra com a composição média do concentrado de schelita do Nordeste determinada por Pinto²¹, comprovando assim os valores de W_3 , CaO e impurezas encontrados em nossa amostra, enquadrando-se dentro dos limites definidos por Pinto²¹.

Na tabela 2 aparecem os teores das impurezas principais existentes na schelita do Nordeste e na amostra utili

zada na preparação do ácido tungstico. Os valores limites estipulados para a venda dos concentrado de schelita mostram que, das diversas impurezas presentes, o molibdênio tem a maior proporção e um valor superior ao limite permitido.

Uma vez preparado o ácido tungstico, uma análise química confirma que a maioria das impurezas são eliminadas durante a preparação do ácido. Na tabela 3, apresentam-se os valores destas impurezas, confirmando-se o caráter desprezível das mesmas.

5.2. Acidificação da solução-mãe

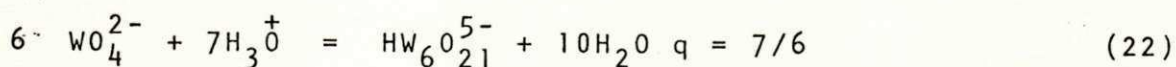
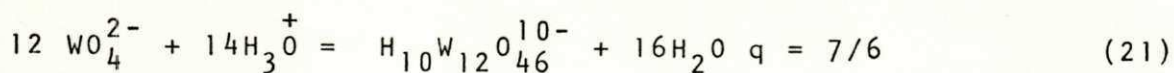
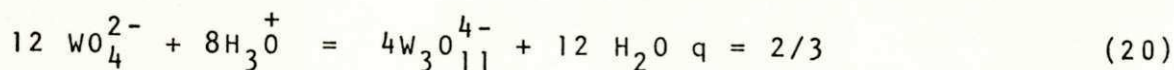
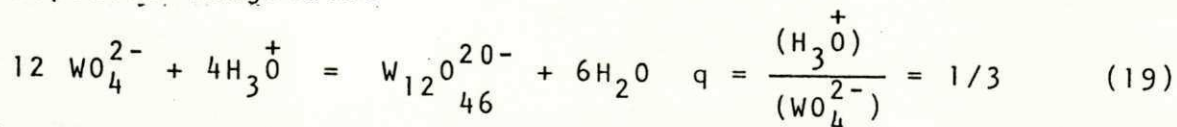
Durante este processo verificou-se que, na faixa de pH entre 5 e aproximadamente 2, após a adição de pequenos volumes do ácido, o pH da solução oscilou em torno de 5 minutos antes de atingir valores definitivos. Estas oscilações, possivelmente, devem-se à hidrólise de espécies tungstatos e molibdatos^{8,14}. Os dados da tabela 4 permitem a construção do gráfico 1, que dá a variação do pH do sistema como função do volume de ácido adicionado. Neste gráfico se observa ainda a predominância das diversas espécies tungstatos e molibdatos em variados graus de acidez da solução-mãe.

O grau de polimerização das espécies tungstatos e molibdato dependem da relação $(H_3O^+)/ (WO_4^{2-})$ ou $(H_3O^+)/ (MoO_4^{2-})$ e da concentração total de molibdênio e/ou tungstênio. O aparecimento das diversas espécies como função do pH pode ser representado pelas reações abaixo¹⁴.

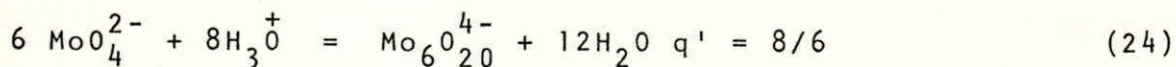
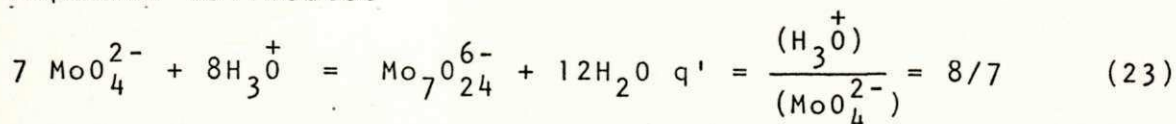
pH superior a 5,4: Presença de WO_4^{2-} , HWO_4^- , MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$ (18)

pH entre 5,4 e 3,0

Espécies Tungstatos

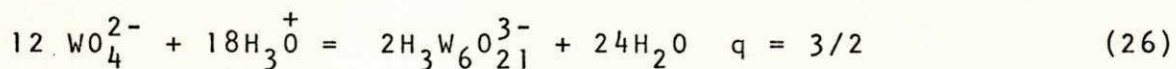
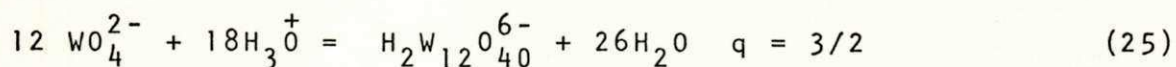


Espécies Molibdatos



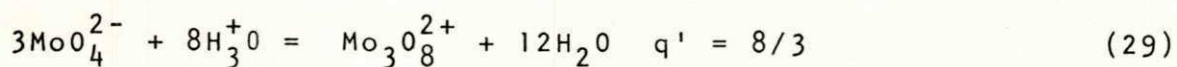
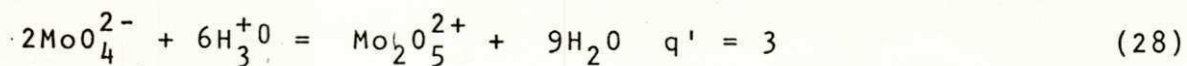
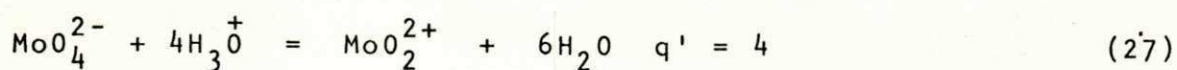
pH menor que 3.

Espécies Tungstatos



e outras espécies desconhecidas.

Espécies Molibdenil



5.3. Funcionamento do Espectrofotômetro de Absorção Atômica

A tabela 5 resume as condições necessárias para a análise das amostras exigidas por este aparelho.

5.4. Coeficiente de Distribuição

Conhecendo-se a concentração inicial do metal na solução-mãe, assim como a concentração do metal na fase aquosa obtida após o processo de extração, pode-se determinar o coeficiente de distribuição deste metal conforme o que define a equação (17):

$$D_{\text{Me}} = \frac{\text{Concentração total do metal na fase orgânica}}{\text{Concentração total do metal na fase aquosa}} =$$

$$= \frac{[\overline{\text{Me}}]}{[\text{Me}]}$$

$$\text{Onde, } [\text{Me}]_{\text{inicial}} = [\overline{\text{Me}}]_{\text{eq}} + [\text{Me}]_{\text{eq}}$$

5.4.1 - Influência do pH

Utilizando-se uma concentração 0,02 M de D-2-EHPA em clorofórmio, uma temperatura de trabalho de 24°C e tempo de agitação e de repouso iguais a 60 minutos, a figura 2, construída com os dados resumidos na tabela 6, mostra a variação do coeficiente de distribuição D_{M_0} em função do pH.

5.4.2 - Influência do tempo de agitação

Com a temperatura ambiente estabilizada em 24°C e com o pH da solução igual a 2, as experiências realizadas levam aos valores de D_{M_0} registrados nas tabelas 7, 8 e 9, obtidos respectivamente nos seguintes casos:

- Tabela 7: [D-2-EHPA] = 0,02 M, t_R = 60 minutos
- Tabela 8: [D-2-EHPA] = 0,15 M, t_R = 60 minutos
- Tabela 9: [D-2-EHPA] = 0,15 M, t_R = 80 minutos

Graficamente, a variação de D_{M_0} é representada na figura 3, mostrando a influência do tempo de agitação, considerando também as variações dos parâmetros t_R e [D-2-EHPA].

5.4.3 - Influência do tempo de repouso

As tabelas 10, 11 e 12 mostram os valores do coeficiente de distribuição D_{M_0} quando altera-se o tempo de repouso, nos seguintes casos:

- Tabela 10: [D-2-EHPA] = 0,02 M t_A = 60 minutos
- Tabela 11: [D-2-EHPA] = 0,15 M t_A = 60 minutos
- Tabela 12: [D-2-EHPA] = 0,15 M t_A = 80 minutos

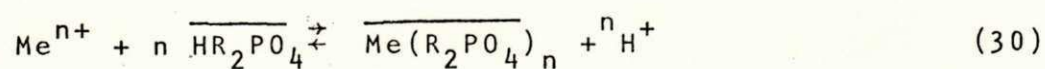
A figura 4 traduz os resultados obtidos evidenciando a importância do tempo de repouso quando a concentração do ácido é constante como também a da concentração do extratante quando o tempo de agitação é constante.

5.4.4 - Variação da Concentração do Extratante

A tabela 13 mostra a variação de D_{M0} como uma função da concentração do extratante. Com os dados desta tabela e considerando as condições de equilíbrio da reação representativa do processo de extração, podemos determinar com aproximação os coeficientes estequiométricos da referida reação e consequentemente a carga do íon extraído.

5.5.- Determinação da Carga do Íon Extraído

Admitindo que o extratante encontra-se na sua forma monomérica, podemos descrever a extração através da seguinte reação:



A constante de equilíbrio será dada conforme a equação 16 como sendo

$$K_{eq.} = \frac{[\overline{\text{Me}(\text{R}_2\text{PO}_4)_n}]_{eq.} [\text{H}^+]_{eq.}^n}{[\text{Me}^{n+}]_{eq.} [\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{eq.}^n} \quad F \quad (31)$$

Considerando-se que são diminutas as concentrações dos componentes nas duas fases, pode-se tomar $F = 1$.

Onde, $[\text{Me}^{n+}]_{eq.}$ = concentração do metal na fase aquosa no equilíbrio

$\overline{\text{Me}(\text{R}_2\text{PO}_4)_n}_{eq.}$ = Composição do complexo extraído no equilíbrio

$\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}_{eq.}$ = Concentração do extratante presente no equilíbrio.

Fazendo $[\overline{\text{Me}(\text{R}_2\text{PO}_4)_n}]_{eq.} = [\overline{\text{Me}}]_{eq.}$, ou seja, tomando a concentração do complexo extraído como sendo igual à concentração do metal analiticamente determinável na fase orgânica, obtêm-se :

$$K_{eq.} = \frac{[\overline{\text{Me}}]_{eq.} [\text{H}^+]_{eq.}^n}{[\overline{\text{Me}}]_{eq.} [\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{eq.}^n} \quad (32)$$

$$\text{Como } D_{\text{Me}} = \frac{[\overline{\text{Me}}]_{eq.}}{[\text{Me}]_{eq.}} \text{ deduz-se que}$$

$$K_{eq.} = D_{\text{Me}} \cdot \frac{[\text{H}^+]_{eq.}^n}{[\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{eq.}^n} \quad (33)$$

Tomando o logaritmo de ambos os membros da equação (33) tem-se:

$$\log K_{eq.} = \log D_{\text{Me}} + n \log [\text{H}^+]_{eq.} - n \log [\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{eq.} \quad (34)$$

$$\text{ou, } \log D_{\text{Me}} = (\log K_{\text{eq.}} - n \log [H^+]_{\text{eq.}}) + n \log [\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{\text{eq.}} \quad (35)$$

A equação (35) é de forma $y = b + a.x$ que é a equação representativa de uma reta onde b representa o coeficiente linear e a representa o coeficiente angular.

Na tabela 13 encontram-se os respectivos valores de $\log D_{\text{Mo}}$ e $\log [\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{\text{eq.}}$

A concentração do extratante no equilíbrio, considerando a equação (30) e supondo Me^{n+} como sendo representativo do íon molibdenil (MoO_2^{2+}), será dada por:

$$[\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{\text{eq.}} = [\overline{\text{HR}_2\text{PO}_4}]_{\text{inicial}} - 2 [\overline{\text{Mo}}]_{\text{eq.}} \quad (36)$$

Com os dados da tabela 13 foi feita uma regressão linear fig. 5 obtendo-se $n = 1,644$ (coeficiente de regressão $r^2 = 0,95$) em concordância com o valor obtido por Zelikman⁸, que apresentou um valor para n como sendo 1,62. Do resultado obtido, pode-se concluir que a carga do íon extraído deve ser 2, ratificando a premissa de que o íon extraído trata-se do molibdenil MoO_2^{2+} . Esta pequena discrepância no valor encontrado para n pode ser atribuída à presença na solução extratante do D-2-EHPA em sua forma dimerizada¹⁶, quando se utiliza o clorofórmio como diluente.

6. DISCUSSÃO

Utilizando como solvente de extração o ácido Di-2-Etilhexilfosfórico 0,02 M em clorofórmio, sem fazer uso de nenhum modificador, a extração do molibdênio apresentou um melhor coeficiente de distribuição para um pH em torno de 2, como mostra a fig. (2). Este resultado vai de encontro ao obtido por Zelikman⁸ usando apenas o querosene como diluente. Este mesmo resultado pode ser comparado ao obtido por Murata⁷ usando como extratante o carbonato de propileno (PrCO_3) e uma solução aquosa cujo pH foi ajustado com ácido perclórico. Neste caso, a extração máxima do molibdênio ocorreu num pH em torno de 2,5. Se por um lado existe a dependência do coeficiente de distribuição em função do pH da solução original aquosa, Zelikman⁸ mostra que o tipo de ácido utilizado para ajustar o pH da solução não tem influência. Experiências por ele realizadas com HCl , HNO_3 e H_2SO_4 levam ao mesmo resultado, com valores do coeficiente de distribuição iguais para cada caso em função do pH.

Conforme mostram as figuras (3) e (4), tanto o tempo de agitação quanto o tempo de repouso exercem grande influência no processo de extração. A partir de aproximadamente 80 minutos após o processo de agitação e/ou repouso, pode-se con

siderar como atingido o equilíbrio visto que, a partir deste tempo, a variação do coeficiente de distribuição é insignificante. O trabalho realizado por Kim¹³ apresenta alguns resultados obtidos em função do tempo global de contato (tempo de agitação + tempo de repouso). Os nossos resultados mostram que precisa-se otimizar tanto o tempo de agitação quanto o tempo de repouso separadamente. Foi então determinado que o tempo global de contato deverá ser de, no mínimo, 160 minutos. Acreditamos que é possível diminuir o tempo de contato usando-se um sistema de agitação mecânico mais eficiente que, permitindo um contato mais íntimo entre as fases, favoreça a transferência de matéria e, conseqüentemente, se atinja mais rapidamente o estado de equilíbrio.

A figura 6, construída com os dados da tabela 14, mostra a variação da concentração de molibdênio nas fases aquosa e orgânica como função da concentração do extratante. Com os dados obtidos, não se pode deduzir por extrapolação, qual a tendência ou comportamento da curva, o que seria de grande valia para a predição da concentração ótima do extratante para a obtenção de uma extração máxima.

A figura 7, construída com os dados da tabela 15, mostra como varia a concentração de tungstênio na fase orgânica, em função da concentração do extratante.

A figura 8, que retrata os dados da tabela 15, mostra o comportamento do fator de separação (α) como função da concentração do extratante, atestando que, de acordo com os dados experimentais obtidos, quanto maior for esta concentração, maior será o fator acima referido.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos sobre o coeficiente de distribuição do molibdênio e de tungstênio a partir de uma solução lixiviada de schelita, usando-se o ácido Di-2-Etilhexilfosfórico diluído em clorofórmio, confirma:

- 7.1 - A extração deve ser realizada num $\text{pH} = 2$, para se obter melhores valores do coeficiente de distribuição D_{Mo} .
- 7.2 - Para obtenção de um melhor fator de separação (α), deve-se trabalhar com uma concentração de Di-2-Etilhexilfosfórico igual a 0,15 M pois, com esta concentração, os parâmetros t_A e t_R ainda permanecem válidos.
- 7.3 - Para obtenção de melhores de D_{Mo} , se faz necessário um tempo global mínimo de operação igual a 160 minutos.
- 7.4 - De acordo com a análise de regressão feita utilizando-se os dados da tabela 13, fica evidente que, o cátion extraído é o íon molibdenil, MoO_2^{2+} .

7.5 - De acordo com a análise de regressão feita utilizando-se os dados da tabela 13, fica evidente que, o cátion extraído é o íon molibdenil, MoO_2^{2+} .

8. SUGESTÕES

Visando-se uma melhoria na magnitude dos valores de coeficiente de distribuição, pode-se desenvolver um trabalho onde se possa:

- 8.1 - Utilizar um melhor sistema de agitação;
- 8.2 - Termostatar o equipamento utilizado, já que no presente trabalho manteve-se constante a temperatura ambiente;
- 8.3 - Utilizar concentrações de extratantes superiores a 0.15 M, verificando-se o comportamento da curva $D_{M_0} = f([D-2-EHPA])$ sem deixar de levar em conta os parâmetros t_A e t_R ;
- 8.4 - Utilizar diferentes diluentes alifáticos puros e em misturas;
- 8.5 - Fazer uso de agentes complexantes na solução-mãe, tais como os ácidos oxálico, maléico, cítrico, tartárico, etc;
- 8.6 - Utilizar modificadores, tais como tributilfosfato (TBP), ácido dinonilnaftalenosulfônico (DNNSA), etc;
- 8.7 - Reaproveitar extratante mediante a operação stripping;

8.8 - Variar a relação de volumes entre as fases, com vistas a determinação do número de estágios teóricos para a melhoria da eficiência da extração.

Tabelas

Tabela 1 - Composição da Schelita (% peso)

Componentes	Composição média da schelita do Nordeste ²¹	Composição da schelita utilizada ²³
W ₃ O	65 - 78	72,75
CaO	15,9-18,8	17,60
Impurezas	19,1-3,2	9,65

Tabela 2* - Principais impurezas da schelita (% peso)

Impurezas	Limite estimado para venda (21)	Teor médio na schelita do Nordeste.(21)	Teor na schelita utilizada (23)
Mo	0,40	0,80	0,60
Bi	0,50	0,15	-
S	0,50	0,20	0,50
P	0,05	m.q.0,01	-
Mn	1,00	m.q.0,1	-
As	0,10	m.q.0,01	-
Sb	0,10	-	-
Cu	0,05	-	0,08

* Os componentes cujos teores não constam nesta tabela não foram dosados pelo autor indicado através da referência 23 ou não foram encontrados pelo autor especificado pela referência 21.

Tabela 3 - Principais impurezas encontradas no ácido túngstico preparado (%peso)

Pb	$7 \cdot 10^{-5}$	Co	-
Mn	traços	Ni	-
Bi	$4 \cdot 10^{-5}$	Cr	-
Zn	$1,7 \cdot 10^{-5}$	P	$29,7 \cdot 10^{-5}$
Fe	$9 \cdot 10^{-5}$.C.I.	$11 \cdot 10^{-5}$

Tabela 4 - Variação do pH na acidificação da Solução-mãe

(continua)

Volume de H_2SO_4 0.5 N ml	pH da solução
0	7.6
10	7.41
15	7.35
20	7.22
25	7.14
35	7.07
40	7.00
45	6.90
50	6.79
60	6.52
65	6.15
70	5.37

Tabela 4 - Variação do pH na acidificação da Solução-mãe

Volume de H_2SO_4 0.5 N ml	(conclusão) pH da Solução
75	4.89
80	4.52
85	3.88
90	3.07
95	2.50
96	2.42
97	2.36
98	2.29
99	2.23
100	2.20
101	2.14
102	2.09
103	2.03
104	1.98

Volume da solução original = 800ml

Tabela 5 - Condições de funcionamento do Espectrofotômetro de Absorção Atômica

Componentes	Corrente da lâmpada mA	Combustível	Suporte	Estequiometria da chama	Sensibilidade típica (ppm)	Comprimento de onda	Faixa (ppm)	Fenda
Molibdênio	5	Acetileno	Óxido Nitroso	Fortemente redutora	0,33	313,3	15-60	0,2
				2-3 cm		320,9	250-100	4,3
Tungstênio	20	Acetileno	Óxido Nitroso	Redutora	5,8	255,1	250-1000	0,1
				Cone <u>ver</u> melho	22	400,9	1.000-4.000	0,5
				1-2 cm	48	407.4	2.000-8.000	0,5

Tabela 6 - Variação do coeficiente de distribuição com o pH da solução-mãe

pH	$[Mo]_{eq}$ ppm	$[\overline{Mo}]_{eq}$ ppm	D_{Mo}
1,50	57,50	2,50	0,043
1,80	57,30	2,70	0,047
2,00	57,00	3,00	0,053
2,20	57,10	2,90	0,051
2,60	57,40	2,60	0,045

$[D-2-EHPA] = 0,02 M$; $t_A = 60$ minutos
 $t_R = 60$ minutos; $T = 24^\circ C$; Quantidade
total de Molibdênio = 60 ppm.

Tabela 7 - Variação do coeficiente de distribuição com o tempo de agitação

(continua)

t_A minutos	$[Mo]_{eq.}$ ppm	$[\overline{Mo}]_{eq.}$ ppm	D_{Mo}
20	58,70	1,30	0,022
40	57,90	2,10	0,037
60	57,10	2,90	0,051
80	56,90	3,10	0,054
100	56,90	3,10	0,054

Tabela 7 - Variação do coeficiente de distribuição com o tempo de agitação

(conclusão)

t_A	$[Mo]_{eq.}$	$[\overline{Mo}]_{eq.}$	D_{Mo}
minutos	ppm	ppm	
120	57,00	3,00	0,053

pH = 2 ; $[D-2-EHPA] = 0,02 M$; $T = 24^{\circ}C$

$t_R = 60$ minutos

Tabela 8 - Variação do Coeficiente de Distribuição com tempo de agitação

t_A	$[Mo]_{eq.}$	$[\overline{Mo}]_{eq.}$	D_{Mo}
minutos	ppm	ppm	
20	46,90	13,10	0,280
40	42,90	17,10	0,400
60	40,00	20,00	0,500
80	39,70	20,30	0,510
100	39,20	20,80	0,530
120	39,50	20,50	0,520

pH = 2 ; $[D-2-EHPA] = 0,15 M$; $T = 24^{\circ}C$

$t_R = 60$ minutos.

Tabela 9 - Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Agitação

t_A	$[Mo]_{eq.}$	$[\overline{Mo}]_{eq.}$	D_{Mo}
minutos	ppm	ppm	
20	35,00	25,00	0,710
40	32,80	27,20	0,830
60	32,20	27,80	0,860
85	32,10	27,90	0,870
100	25,50	34,50	1,390
120	32,00	28,00	0,880

pH = 2 ; [D-2-EHPA] = 0,15 M ; T = 24°C

t_R = 80 minutos

Tabela 10 - Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Repouso

t_R	$[Mo]_{eq.}$	$[\overline{Mo}]_{eq.}$	D_{Mo}
minutos	ppm	ppm	
20	59,00	1,00	0,017
40	58,70	1,30	0,022
60	57,10	2,90	0,051
80	56,00	4,00	0,071
100	56,00	4,00	0,071

Tabela 10 -Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Repouso

(conclusão)

t_R minutos	$[Mo]_{eq.}$ ppm	$[\overline{Mo}]_{eq.}$ ppm	D_{Mo}
120	56,00	4,00	0,071

pH = 2 ; [D-2-EHPA] = 0,02 M ; T = 24°C

t_A = 60 minutos

Tabela 11 - Variação do Coeficiente de Distribuição com o Tempo de Repouso

t_R minutos	$[Mo]_{eq.}$ ppm	$[\overline{Mo}]_{eq.}$ ppm	D_{Mo}
20	47,60	12,40	0,260
40	43,50	16,50	0,380
60	39,59	20,50	0,520
80	38,70	21,30	0,550
100	39,00	21,00	0,540
120	38,80	21,20	0,550

pH = 2 ; [D-2-EHPA] = 0,15 M ; T = 24°C

t_A = 60 minutos.

Tabela 12 -Variação do Coeficiente de Distribuição com o tempo de repouso

t_R minutos	$[Mo]_{eq.}$ ppm	$[\overline{Mo}]_{eq.}$ ppm	D_{Mo}
20	34,60	25,40	0,710
40	31,90	28,10	0,880
60	31,00	29,00	0,940
80	30,00	30,00	1,000
100	29,90	30,10	1,000
120	29,80	30,20	1,010

pH = 2 ; [D-2-EHPA] = 0,15 M ; T = 24°C ; t_A = 80 minutos

Tabela 13 -Variação do Coeficiente de Distribuição com a Concentração do Extratante

[D-2-EHPA] _{eq.} M	$D_{Mo} = \frac{[\overline{Mo}]_{eq.}}{[Mo]_{eq.}}$	$\log[D-2-EHPA]_{eq.}$	$\log D_{Mo}$
0,02	0,051	-1,700	-1,292
0,04	0,064	-1,399	-1,195
0,08	0,200	-1,097	-0,699
0,10	0,415	-1,000	-0,382
0,15	0,500	-0,825	-0,301

pH = 2 ; t_A = 60 minutos ; t_R = 60 minutos ; T = 24°C

Tabela 14 - Variação das Concentrações de Molibdênio em função da Concentração do Extratante.

[D-2-EHPA]	[Mo] _{eq.}	[Mo] _{eq.}
M	ppm	ppm
0,02	57,10	2,90
0,04	56,40	3,60
0,08	50,00	10,00
0,10	42,40	17,60
0,15	40,00	20,00

pH = 2; $t_A = 60$ minutos ; $t_R = 60$ minutos ; T = 24°C

Tabela 15 - Variação do Fator de Separação em função da Concentração do Extratante

[D-2-EHPA]	W _{eq.}	W̄ _{eq.}	D _W	D _{Mo}	$\alpha = D_{Mo}/D_W$
M	ppm	ppm			
0,02	5515	885	0,160	0,051	0,319
0,04	5535	865	0,156	0,064	0,410
0,08	5560	840	0,151	0,200	1,325
0,10	5890	510	0,087	0,415	4,770
0,15	62,40	160	0,026	0,500	19,231

pH = 2 ; $t_A = 60$ minutos ; $t_A = 60$ minutos ; T = 24°C

Figuras

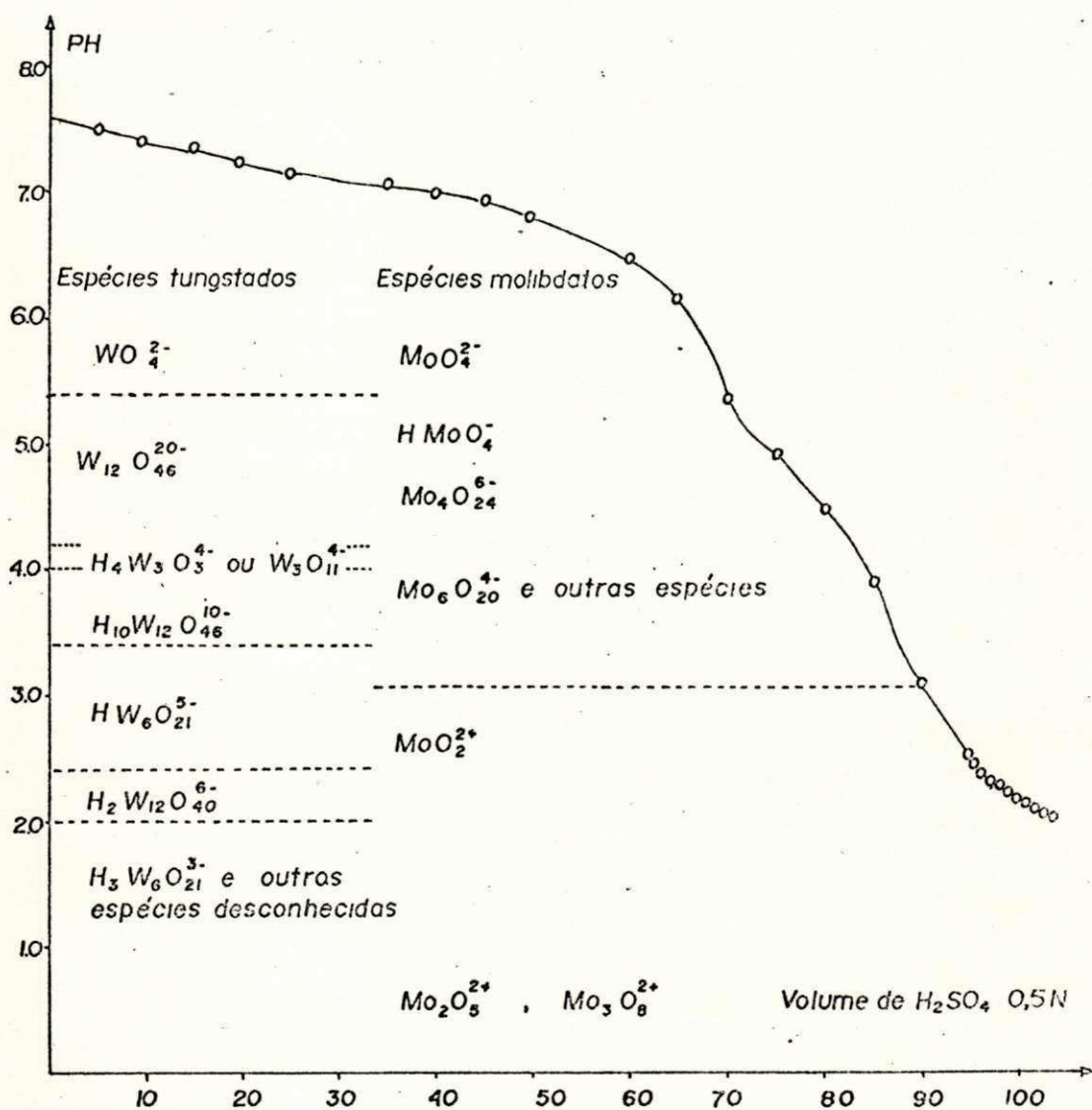


Figura 1: Predominância das espécies de tungstato e molibdatos em função da acidez da solução

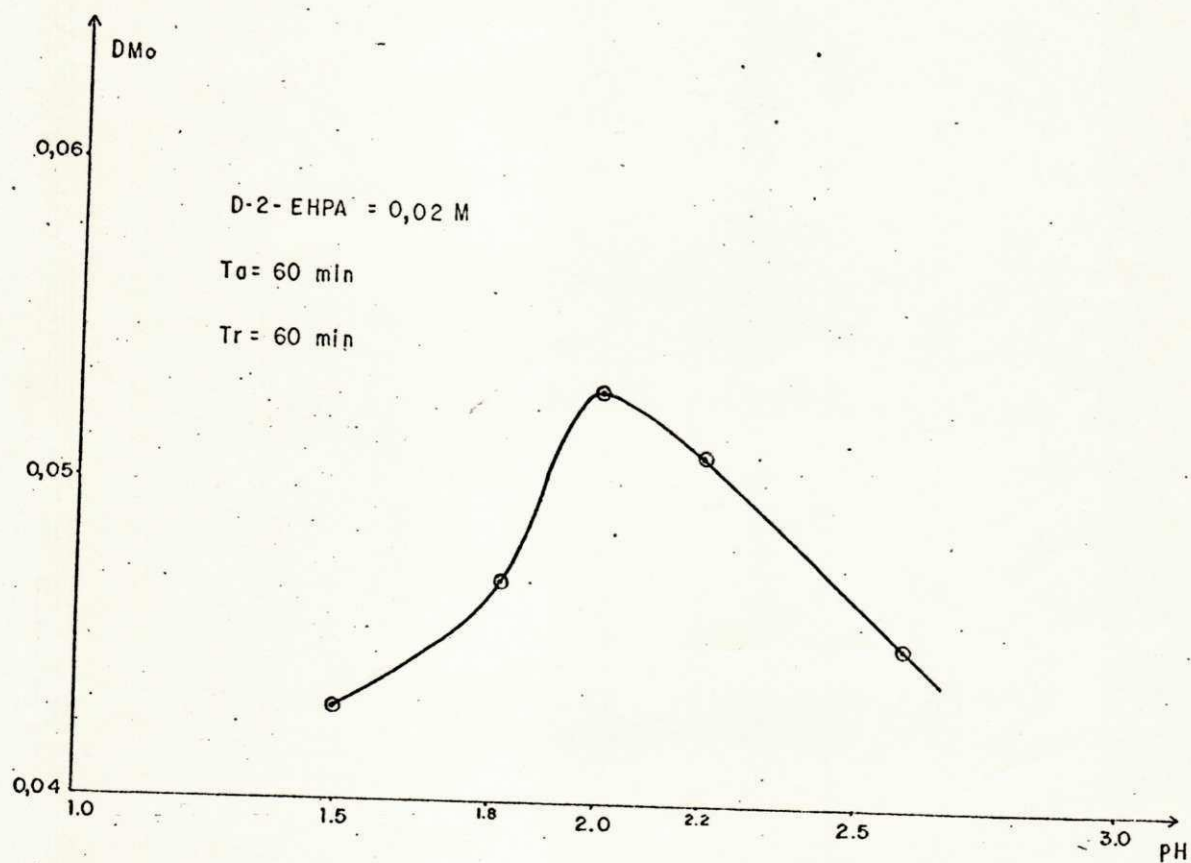


Figura 2: Influência do P_H sobre D_{Mo}

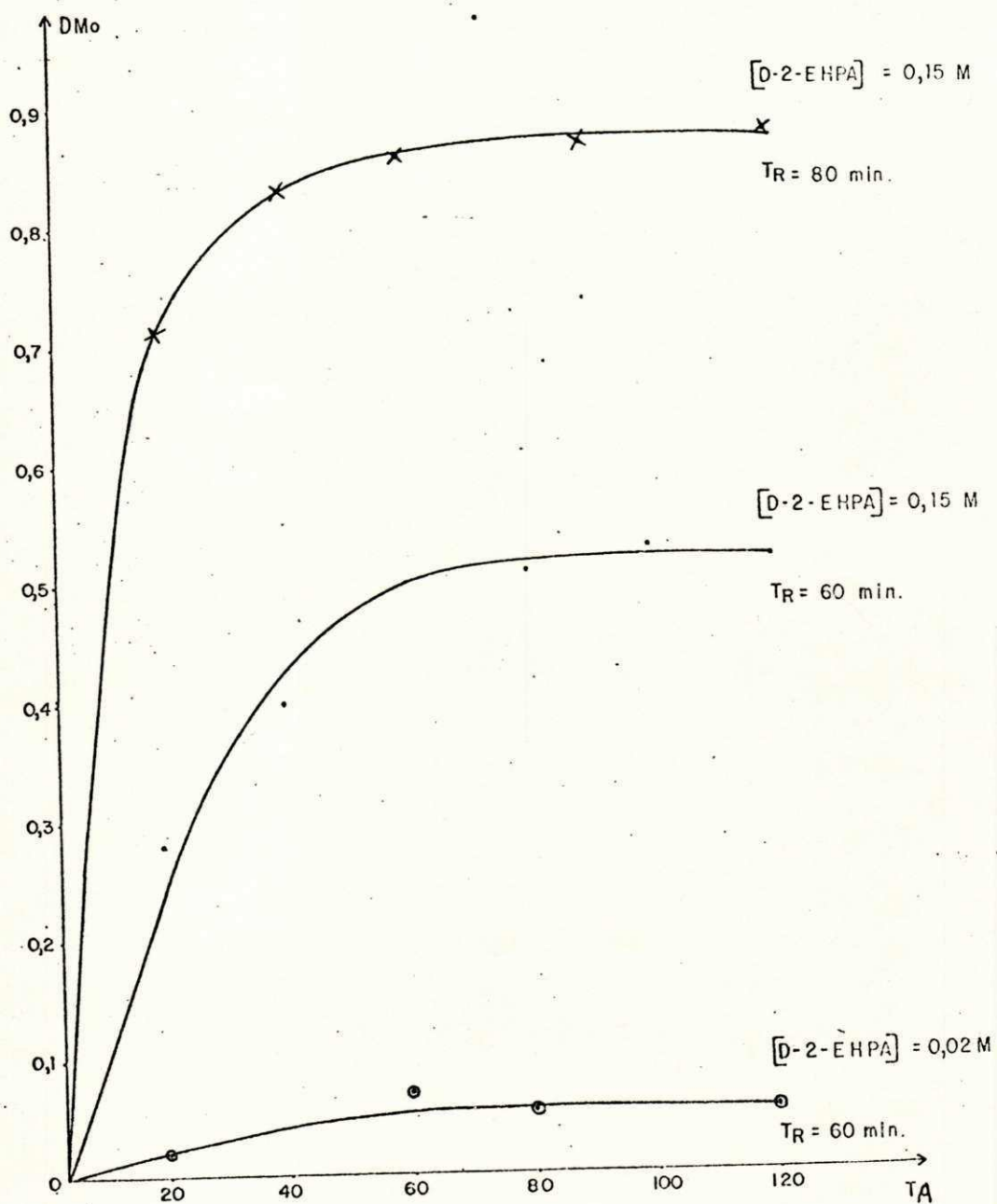


Figura 3: Variação de D_{Mo} em função do tempo de agitação

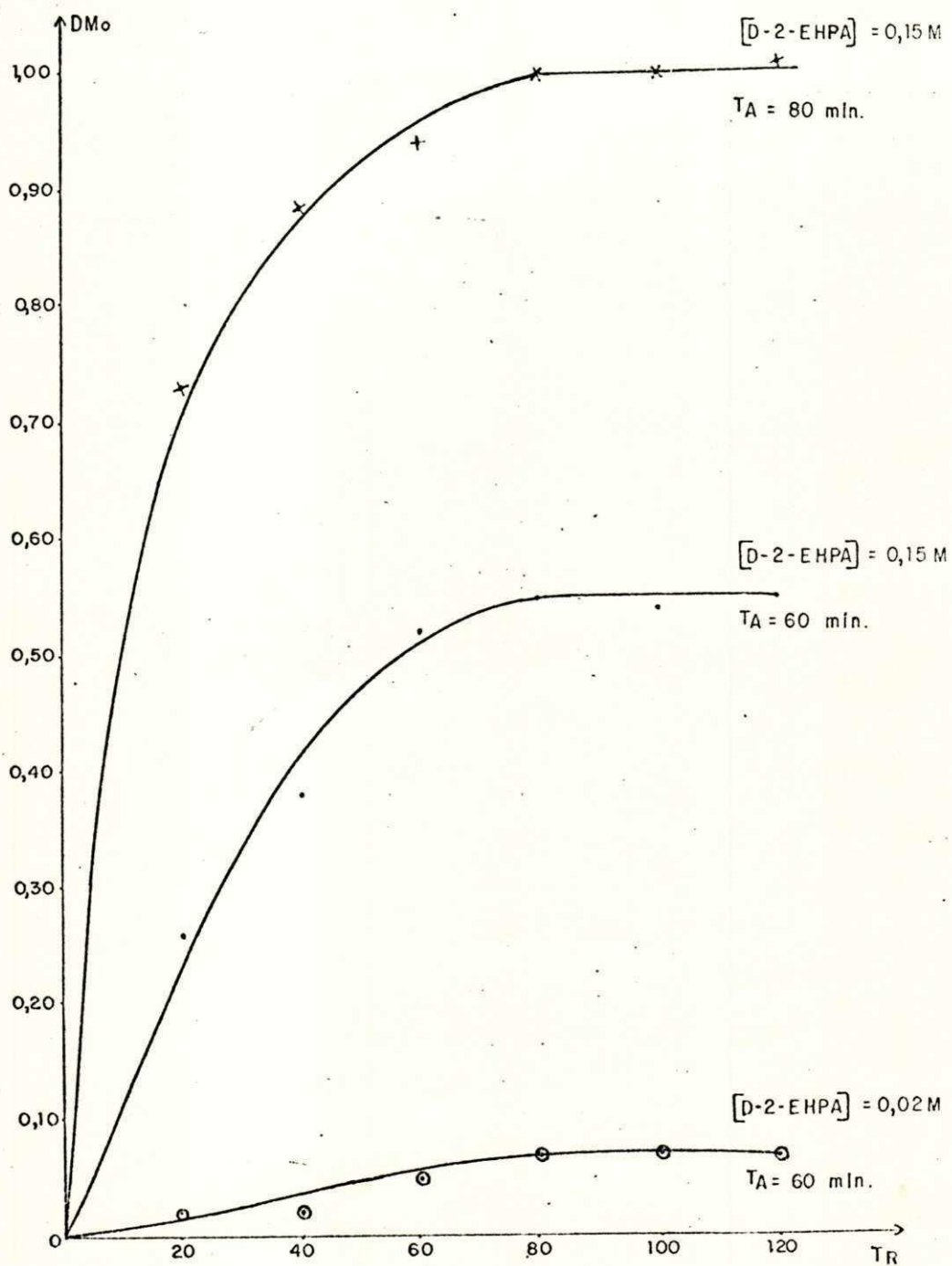


Figura 4: Variação de DM_o em função do tempo de repouso

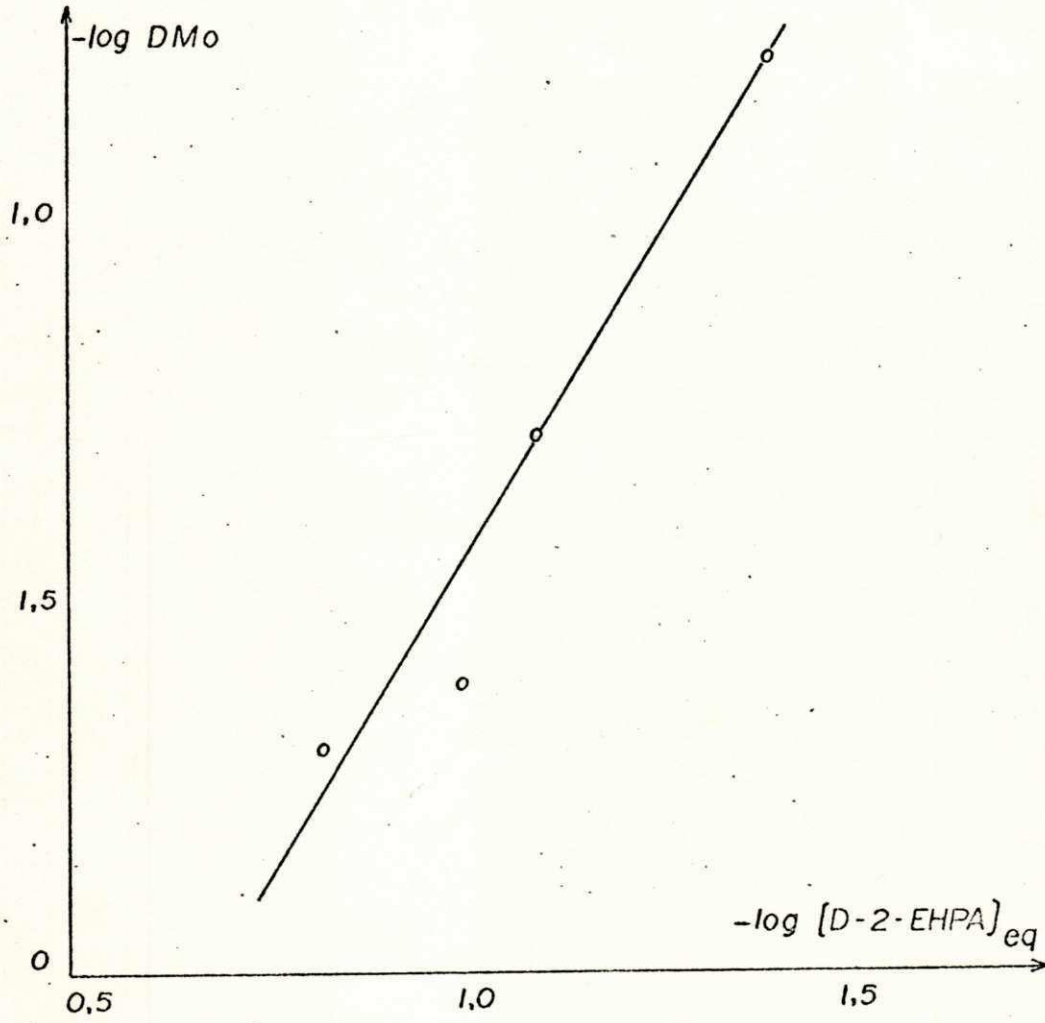


Figura: 5 Determinação da carga do ion extraído

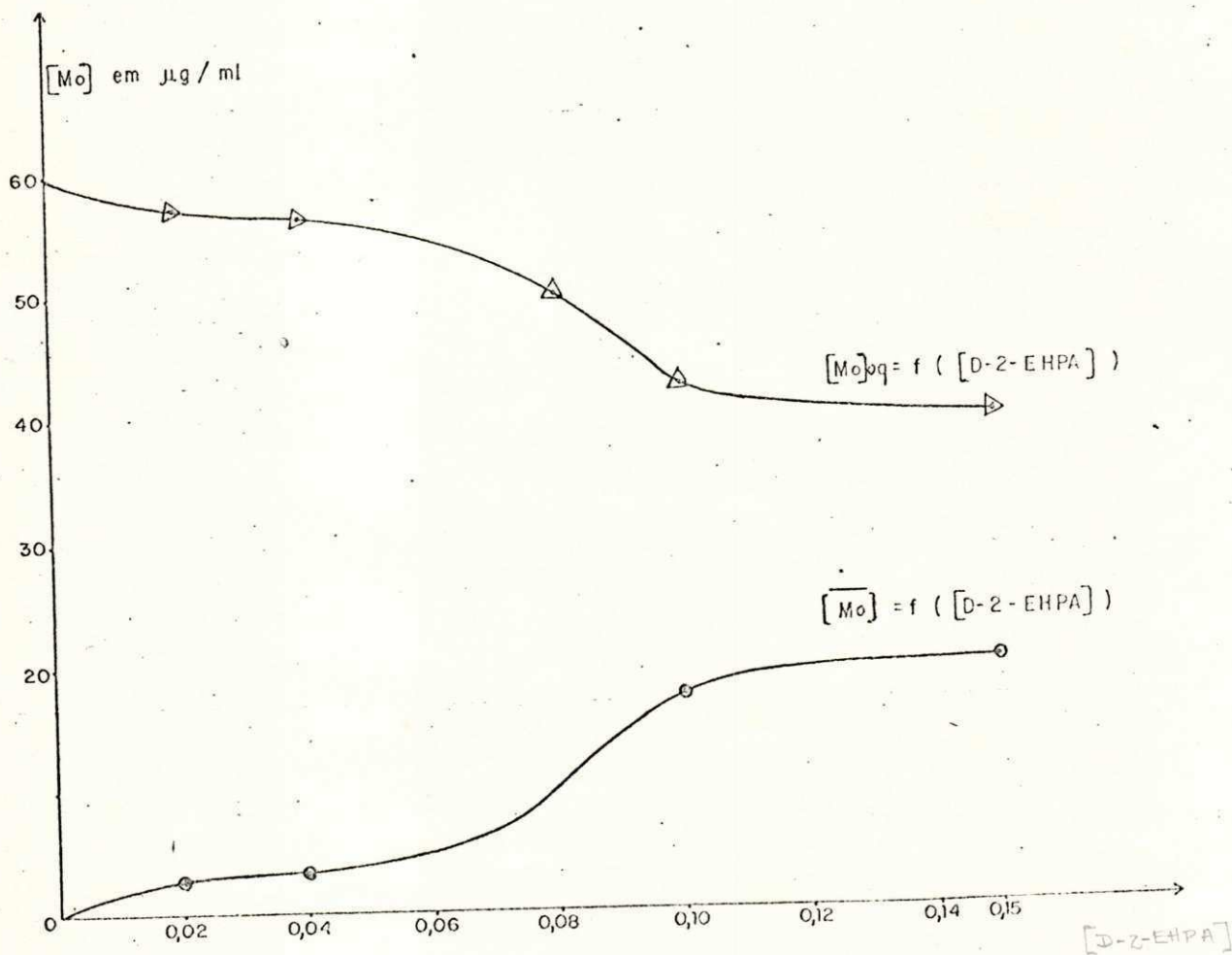


Figura 6: Influência da concentração do extratante sobre a concentração de Mo nas fases

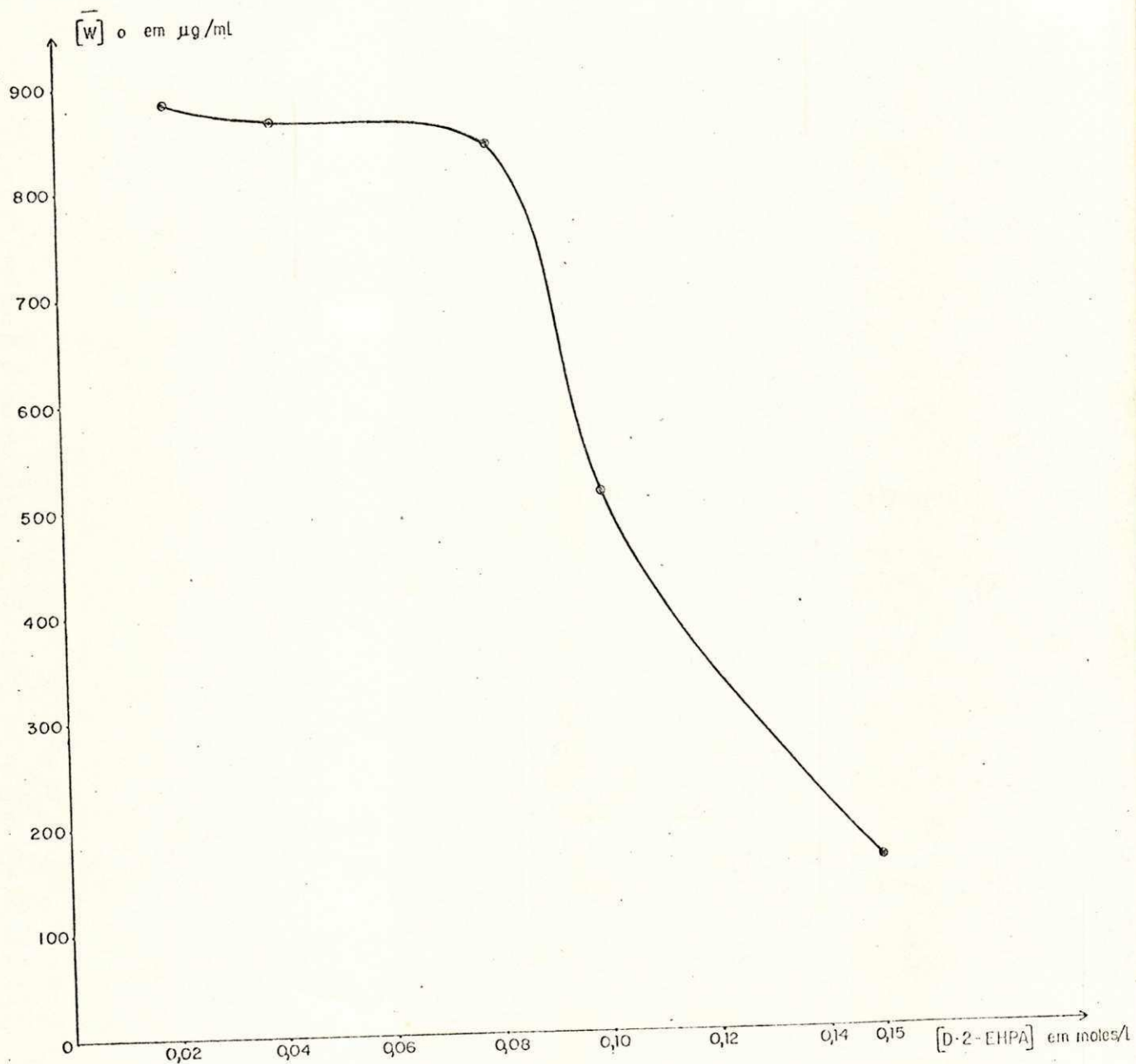


Figura 7: Variação da concentração do tungstênio na fase orgânica em função da concentração do extratante

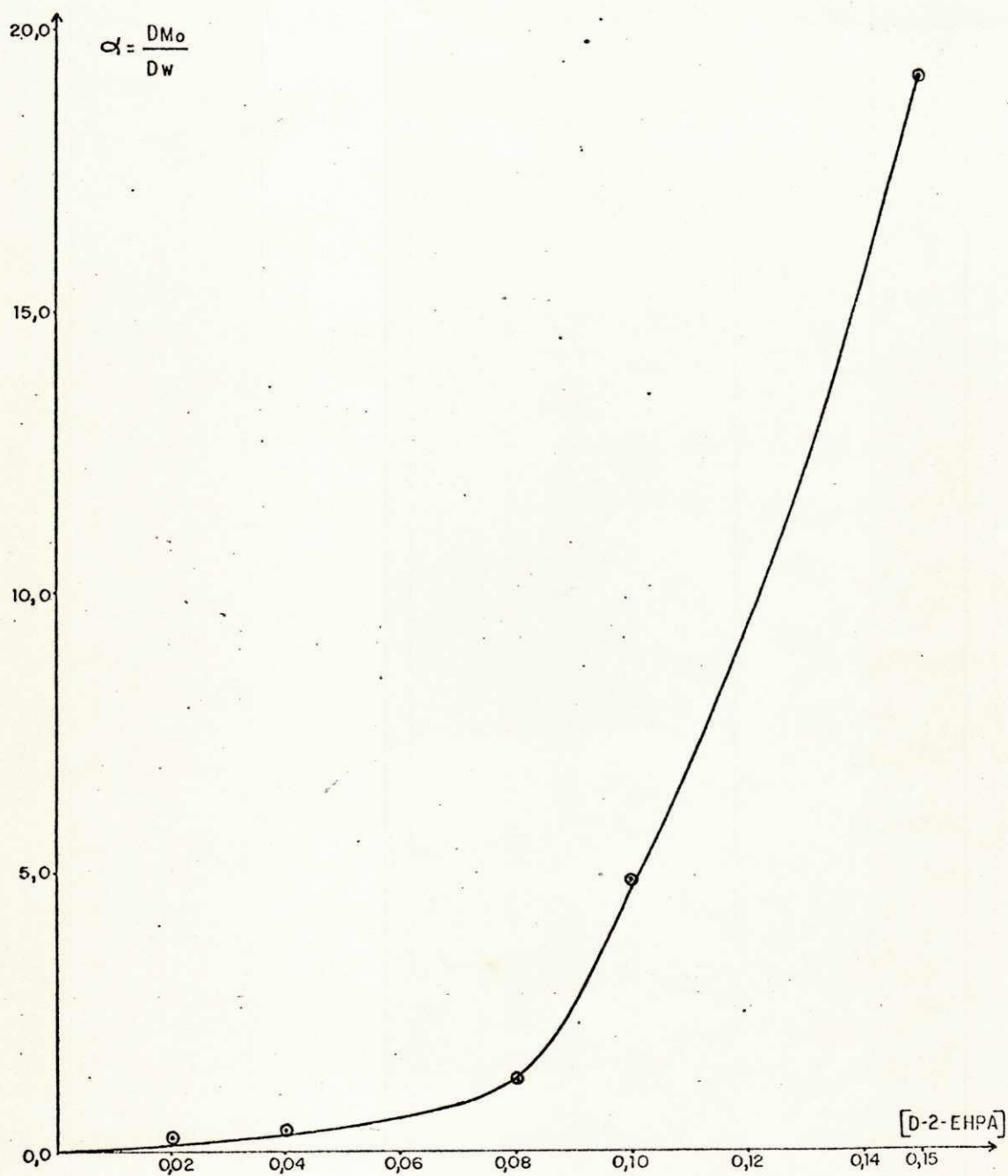


Figura 8: Influência da concentração do extratante sobre o fator de separação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - LI, K. C., "Chemical Processing Tungsten Ores and Concentrates". Journal of Metals, Vol. 14, p. 413-417, junho 1962.
- 2 - GOW, W. A. & VESINA, J.A., "A New Way to Tungsten", Engineering and Mining Journal, Vol. 171, n.7, jul. 1970.
- 3 - PEPPARD, D. F. et Alii, "J. Inorg, Nucl. Chem." Vol. 7, p. 276-285, 1958.
- 4 - ESNAULT, F. et Alii, "Separation of Molybdenum and Tungsten by a Liquid-Liquid Ion-Exchange Method". paper presented at the International Solvent Extraction Conference. Lyon, France, Sept., 1974.
- 5 - COTTON, F.A., "Progress in Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., p. 199, New York, N.Y., 1976.
- 6 - TYTKO, K. H. et Alii, "Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" p. 239, Academic Press, New York, N.Y., 1962.
- 7 - MURATA, K. & IKEDA, S., "Extraction of Molybdenum(VI) by Propylene Carbonate" "J. Inorg. Nucl. Chem." Vol.32, p. 267-275, 1970.

- 8 - ZELIKMAN, A. N. & NERCEZOV, V. M. "Mechanism of the Extraction of Molybdenum and Tungstem from Weakly Acid Solutions by Di-2-Ethylhexyl Hydrogen Phosphate", Russ. J. Inorg. Chem., Vol. 14 p. 685-688, 1969.
- 9 - ZELIKMAN et Alli, U. S. Patent 3969478, 1976.
- 10 - LASKONININ, B. N., et Alli, "Extraction of Molybdenum and Tungsten from aqueous Solutions". Zhur. Priklad Khim. 35 (11) p. 2409-2414, 1962.
- 11 - MACINNIS, B. B. et alii. "The use of Solvent Extraction for the Production and Recovery of High-Purity Ammonium from Normal Alkali Molybdate Solution". J. Lesse-Common Metals. Vol. 36, p. 111-116, 1974.
- 12 - OSSEO, K. et Alli, "Aspects of the Interfacial Chemistry of Nikel Extraction with LIX63-HDNNs mixtures", Metallurgical Transactions, Vol. 116, p. 63-67, 1980.
- 13 - KIM, T. K. & MACINNIS, M.B. (GTE Products Corporation gte Precision Materials, Towanda, PA 18848 USA), "Separation of Molybdenum from Tungsten by Solvent Extraction of Alkali Tungstate Solutions"; Metall. Soc. AIME; Warrendale, PA.; p. 33-34, 1981.
- 14 - KIM, T. K. MOONEY, R. W.; "Study of Soluble Tungstate Species by Solvent Extraction"; Separation Science, 3 (5), p. 467-478, 1968.
- 15 - FOMIN, V. V. "Khimiya Ekstraktsionnykh Protsessov" (The Chemistry of Extraction Process), Atomizdat, Moscow, p. 32. 1960

- 16 - HANSON, C. "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction". Pergamon Press, Oxford 1971, p. 15-72.
- 17 - PERRY & CHILTON; "Manual de Engenharia Química", Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1980 p. 15-2.
- 18 - BRIDGES, D.W. & ROSENBAUM J. B, "Metallurgical Application of extraction. Fundamentals of the Process" Bureau of Mines, U.S.A. 1962.
- 19 - SMITH, J.M. & VAN NESS H.C. "Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química - Guanabara Dois S.A. 1950 p. 201-415.
- 20 - MARCUS & KERTES, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley-Interscience, London, 1967.
- 21 - PINTO, C. M., V Congresso Brasileiro de Química da Associação Química do Brasil - Porto Alegre-fevereiro 1947.
- 22 - KOLTHOFF, I.M. et alli, "Análisis Químico Cuantitativo", Libreria y Editorial Nigar, S.R.L., Buenos Aires., jun. 1979. p. 1172-1173.
- 23 - SOUSA, S. E. - Tese Mestrado-UFPb-CCT. Deptº de Engenharia Química, julho de 1983.