



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade De São Paulo

**RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DOS ÁCIDOS NÍTRICO E SULFÚRICO E DO
MOLIBDÊNIO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS DE LÂMPADAS**

THAIS DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dr^a. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini.

São Paulo
2009



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade De São Paulo

**RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DOS ÁCIDOS NÍTRICO E SULFÚRICO E DO
MOLIBDÊNIO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS DE LÂMPADAS**

THAIS DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dr^a. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini.

São Paulo
2009

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai por ter me ensinado o gosto pelo conhecimento.
À minha mãe por ter me dado a coragem de não desistir nunca.
Ao meu esposo pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

À Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, por ter acreditado que uma bióloga poderia desenvolver este projeto, pela orientação, apoio e carinho.

À empresa Siemens pelo incentivo à pesquisa de inovação tecnológica através do Prêmio Werner von Siemens, no qual o trabalho foi classificado em primeiro lugar na modalidade indústria em 2008.

À empresa Philips pela oportunidade de conhecer a fábrica e todo o processo da fabricação do filamento.

À Dra. Mitiko Yamaura pelas observações.

Ao Fábio Ricardo Bento e Saulo Vital da empresa Metrohn pela valiosa ajuda.

Aos colegas do IPEN pelos bons momentos.

Ao Alexandre Martinewsik e Letícia Lopes de Souza pela amizade.

Ao meu esposo por todo o apoio, incentivo e respeito.

Aos meus pais e irmãos pelo carinho.

RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DOS ÁCIDOS NÍTRICO E SULFÚRICO E DO MOLIBDÊNIO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS DE LÂMPADAS

RESUMO

O tratamento de rejeitos de determinados processos industriais vem ganhando importância, seja pelo impacto negativo do simples descarte no meio ambiente, seja pelo valor econômico de materiais e substâncias que podem ser eventualmente recuperados e reciclados. O rápido empobrecimento de reservas minerais primárias e o aumento de demanda de energia são problemas que merecem atenção especial. Neste contexto, a recuperação de metais existentes nos rejeitos de alguns processos de fabricação assume papel de maior importância. A recuperação do molibdênio presente em soluções nitro-sulfúricas, na forma de rejeitos líquidos do processo de fabricação de lâmpadas incandescentes e fluorescentes, não constitui exceção no que diz respeito à importância da reciclagem. Este rejeito, proveniente da dissolução dos mandris de conformação dos filamentos de tungstênio das lâmpadas, apresenta valores que podem ser recuperados e até reciclados no próprio processo. É o caso dos ácidos nítrico e sulfúrico. Já o molibdênio, presente em concentrações em torno de 40 a 90 g.L⁻¹, pode ser recuperado e utilizado na fabricação de aços especiais, pigmentos, lubrificantes, adubo, etc. Neste trabalho foram desenvolvidos dois processos de recuperação deste rejeito. No primeiro, o rejeito é diluído e por cromatografia de troca iônica o molibdênio é recuperado. Os ácidos efluentes são destilados para a retirada da água. No segundo processo, o rejeito passa por uma destilação e ao mesmo tempo o molibdênio é precipitado. Em ambos os processos, os ácidos recuperados podem voltar à fábrica de lâmpadas para a dissolução dos mandris do filamento de tungstênio e o molibdênio encontra outras diferentes aplicações, além de possuir um valor significativo no mercado.

RECOVERY AND RECYCLING OF SULFURIC AND NITRIC ACIDS AND MOLYBDENUM FROM LIQUID WASTE OF LAMP INDUSTRIES

ABSTRACT

The waste treatment of certain industrial processes is becoming more important, either by the economic impact of simple disposal in the environment, or by the economic value of materials and substances that can eventually be recovered and recycled. The rapid depletion of mineral reserves and increasing primary energy demand are problems that deserve special attention. In this context, the recovery of metals present in waste of some manufacturing processes assumes a great importance. The recovery of molybdenum present in nitro-sulfur solutions in the form of liquid waste in the manufacturing process of incandescent and fluorescent lamps, is no exception with regard to the importance of recycling. The tailing from the dissolution of the molybdenum mandrel wires used in the conformation of the tungsten filament of electric lamps, has values that can be recovered and recycled to the process itself. Is the case of sulfuric and nitric acids. Molybdenum, present in concentrations around 40 to 90 g.L⁻¹, can be recovered and used in the manufacture of special stainless steel, pigments, lubricants, fertilizer, etc.. In this work two processes for the recovery of this waste were proposed. At the first one, the waste is diluted and molybdenum is recovered by ion-exchange chromatography. The effluent acid from this process was distilled to extract water used in the dilution step. In the second case, the waste goes through a distillation while the molybdenum is precipitated. In both cases, the acids are recovered back to the lamp factory for the dissolution of the molybdenum mandrel wires and molybdenum finds other different applications, as well as having significant value in the market.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVO	09
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. Métodos existentes para o tratamento do rejeito ácido das indústrias de lâmpadas	10
3.2. Molibdênio	12
3.3. Ácido nítrico e ácido sulfúrico	19
3.4. Processo de troca iônica	19
3.5. Meio ambiente	21
4 PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1. Materiais e equipamentos	24
4.1.1. Composição dos rejeitos utilizados	25
4.2. Métodos analíticos	32
4.2.1. Determinação da acidez	32
4.2.2. Determinação da concentração do molibdênio por método polarográfico	32
4.2.3. Determinação qualitativa do molibdênio	33
4.3. Metodologia	36
4.3.1. Condicionamento da resina de troca iônica	36
4.3.2. Experimentos em batelada	37
4.3.3. Experimentos em coluna cromatográfica	37

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1.	Primeira opção de tratamento do rejeito para as indústrias de lâmpadas	39
5.1.1.	Estudo da diluição e do tempo de contato por batelada	39
5.1.2.	Avaliação das resinas de troca aniônica Amberlite IRA 400 e DOWEX 2X8 em coluna cromatográfica	41
5.1.3.	Estudo da retenção, lavagem e eluição do molibdênio – Rejeito S	42
5.1.4.	Estudo da retenção, lavagem e eluição do molibdênio – Rejeito P	46
5.1.5.	Estudo de eluição	49
5.1.6.	Estudo da capacidade da resina Dowex 2X8 na retenção do Mo	50
5.1.7.	Recuperação dos ácidos nítrico e sulfúrico por destilação e evaporação e calcinação do molibdênio	52
5.1.8.	Fluxograma do processo proposto	54
5.2.	Segunda opção do tratamento do rejeito para as indústrias	54
5.2.1.	Procedimento experimental	54
5.2.2.	Resultados	56
6	CONCLUSÃO	61
	ANEXOS	63
	ANEXO A – Composição do rejeito da Sylvania do Brasil	64
	ANEXO B – Composição do rejeito fornecido pela Philips	65
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	68

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Lâmpada elétrica idealizada por Thomas Edison	01
Figura 2	Lâmpada incandescente	02
Figura 3	Esquema das lâmpadas incandescentes	03
Figura 4	Lâmpada Fluorescente	04
Figura 5	Esquema das lâmpadas fluorescentes	04
Figura 6	Filamento de tungstênio utilizado em lâmpadas incandescente e fluorescentes	05
Figura 7	Fluxograma do tratamento do rejeito proposto por Kulkarni	11
Figura 8	Esquema experimental para uso do processo em larga escala.....	13
Figura 9	Distribuição das espécies de molibdênio no sistema Mo-H ₂ O em função do pH com uma concentração total de MoO ₄ ²⁻ de 21,2mM	15
Figura 10	Comportamento do Mo na retenção em resina de troca iônica forte em meio HNO ₃	17
Figura 11	Resultado da determinação da concentração de molibdênio na amostra do rejeito da Sylvania (Rejeito S) por polarografia	26
Figura 12	Polarograma e reta de calibração para a determinação da concentração de molibdênio do rejeito da Sylvania (Rejeito S) por polarografia	27
Figura 13	Resultado da determinação da concentração de molibdênio na amostra do rejeito da Philips (Rejeito P) por polarografia	29

Figura 14	Polarograma e reta de calibração para a determinação da concentração de molibdênio do rejeito da Philips (Rejeito P) por polarografia	30
Figura 15	Rejeito da Philips (Rejeito P) original	31
Figura 16	Impurezas sólidas retiradas do rejeito da Philips por filtração.....	31
Figura 17	Teste de recuperação para validação do método de determinação do molibdênio por polarografia usando solução padrão de Mo.....	34
Figura 18	Resultado da determinação da concentração de molibdênio na solução padrão de Mo	35
Figura 19	Polarograma das picos de redução Mo (VI)	36
Figura 20	Retenção do Mo por batelada com diferentes diluições do Rejeito S usando a resina Dowex 2 - X8.	40
Figura 21	Retenção do Mo por batelada com diferentes diluições do Rejeito P usando a resina Dowex 2 - X8.	40
Figura 22	Retenção do Mo nas resinas aniônicas fortes Amberlite IRA 400 e Dowex 2 - X8 usando o Rejeito S na diluição 1:20.(S20)	42
Figura 23	Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito S na diluição 1:6 (S6)	43
Figura 24	Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito S na diluição 1:10 (S10).	44
Figura 25	Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito S na diluição 1:15 (S15).	45
Figura 26	Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito P na diluição 1:4 (P4).	47
Figura 27	Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito P na diluição 1:5 (P5).	47

Figura 28	Retenção e eluição com NH_4OH $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ do Mo usando o rejeito P na diluição 1:6 (P6).	48
Figura 29	Eluição do molibdênio em diferentes concentrações de hidróxido de amônio.	50
Figura 30	Capacidade da resina de troca iônica Dowex 2-X8 para a retenção do Mo.	51
Figura 31	Esquema do sistema de destilação fracionada utilizada nos experimentos de recuperação dos ácidos nítrico e sulfúrico	53
Figura 32	Diagrama do primeiro processo proposto para a recuperação do Mo e dos ácidos nítrico e sulfúrico do rejeito proveniente das indústrias de lâmpadas incandescentes e fluorescentes.	55
Figura 33	Destilação do Rejeito P: (a) no início com a liberação de vapores nitrosos e (b) no final, o precipitado de Mo.	59
Figura 34	Óxido de molibdênio obtido a partir dos Rejeitos S e P, pelo processo de destilação direta e calcinação do precipitado.	59
Figura 35	Diagrama do segundo processo proposto para a recuperação do Mo e dos ácidos nítrico e sulfúrico do rejeito proveniente das indústrias de lâmpadas incandescentes e fluorescentes.....	60

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1	Efeito do pH na formação de espécies predominantes do Mo..... 14
Tabela 2	Sorção do Mo (VI) em resina catiônica fortemente ácida em meio HCl-H ₂ O-etanol..... 16
Tabela 3	Composição do rejeito S determinada por espectrometria de fluorescência de raio X no CQMA/IPEN..... 25
Tabela 4	Contaminantes inorgânicos presentes no rejeito P 28
Tabela 5	Recuperação do Mo do Rejeito S: Retenção (R) e eluição (E) com solução de NH ₄ OH 1,0 mol.L ⁻¹ 46
Tabela 6	Resultados da retenção do Mo e variação da concentração do eluyente usando o rejeito P 49
Tabela 7	Resultados obtidos por destilação direta dos Rejeitos S e P..... 57

1. INTRODUÇÃO

As descobertas iniciais sobre eletricidade surgiram em meados do séc. XIX, incentivando cientistas a desenvolver um método de iluminação elétrica que fosse prática e de valor acessível. Em 1878, o inglês Joseph Swan e, em 1879, o americano Thomas Edison apresentaram um modelo com uma tecnologia simples que permitiu em 25 anos que milhões de pessoas, por meio das lâmpadas incandescentes, tivessem acesso à luz elétrica em suas residências. Até hoje, as lâmpadas incandescentes apresentam a mesma configuração da lâmpada elétrica idealizada por Thomas Edison (FIG.1).

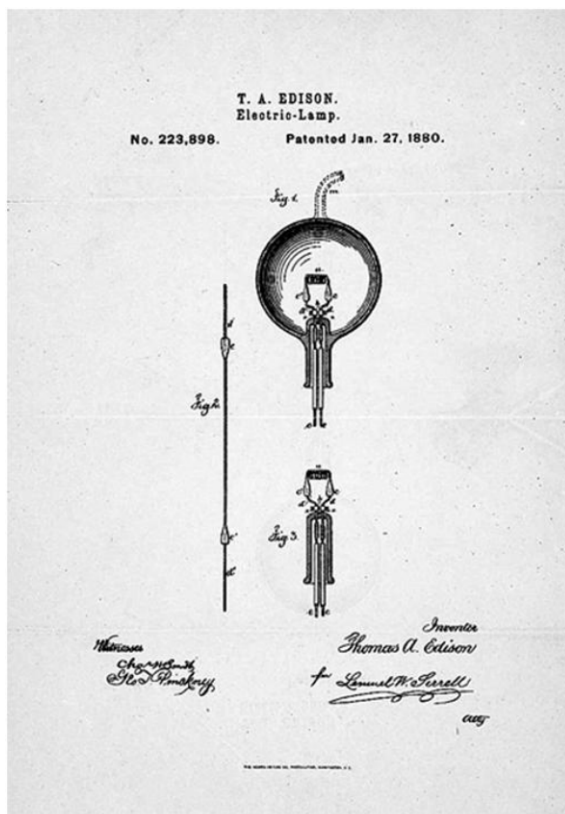


FIGURA 1 - Lâmpada elétrica idealizada por Thomas Edison.

[FONTE - <http://www.cnn.com/TECH/9703/25/longest.lasting.bulb/>].

As lâmpadas elétricas incandescentes possuem uma estrutura simples (FIG. 2 e 3). Na base estão dois contatos de metal conectados nas extremidades de um circuito elétrico; estes dois contatos são ligados a dois fios de cobre que se prendem ao filamento de tungstênio, posicionado no meio de uma cápsula de vidro; esta cápsula é preenchida com um gás inerte, normalmente gás argônio. Quando se aciona o interruptor a corrente elétrica passa pelos dois contatos de metal e em seguida pelos fios de cobre, tornando o filamento incandescente, produzindo luz.

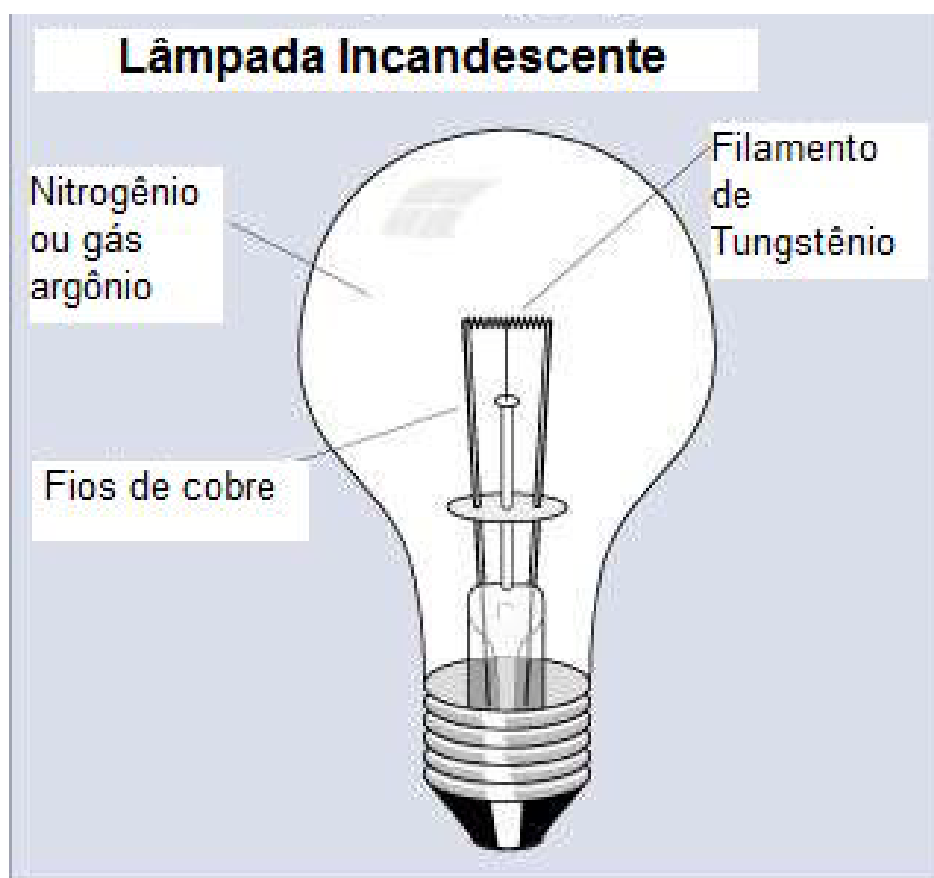


FIGURA 2 - Lâmpada incandescente.
(FONTE - <http://eere.energy.gov>)

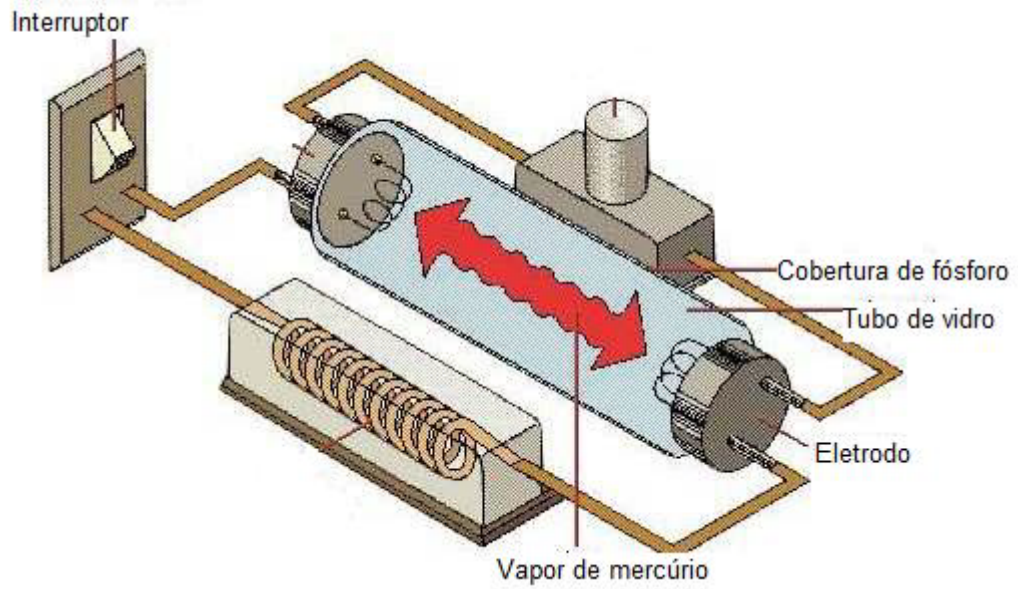


FIGURA 4 - Lâmpada Fluorescente.
(FONTE - <http://br.geocities.com/saladefisica>)

Para a fabricação de lâmpadas incandescentes e fluorescentes são utilizados filamentos de tungstênio (FIG.6). Este filamento é conformado em torno de um mandril de molibdênio. Este mandril precisa ser separado do filamento de tungstênio para a montagem da lâmpada. Esta separação é feita por dissolução do mandril com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Nesta operação são gerados grandes volumes de rejeito de elevada acidez ($\leq 15 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 e H_2SO_4), contendo molibdênio dissolvido em uma concentração que pode variar entre 45 e 90 g.L^{-1} . Este rejeito constitui um problema para as indústrias locais, cujo despejo em solos ou rios está condenado, por serem altamente poluidores.

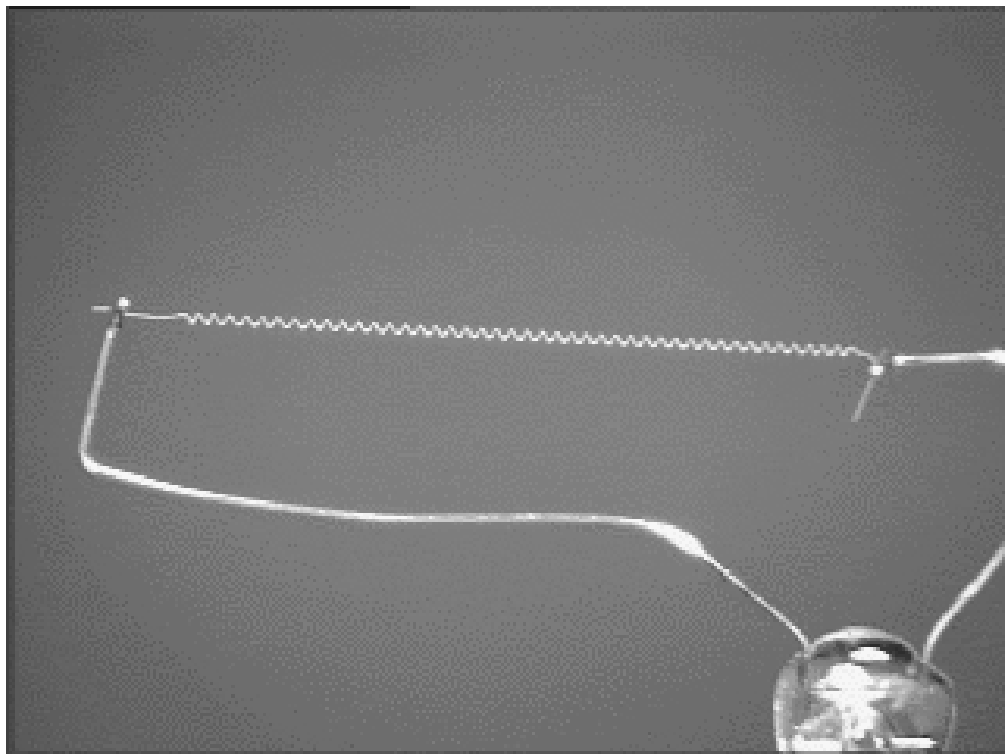


FIGURA 6 -. Filamento de tungstênio utilizado em lâmpadas incandescentes e fluorescentes.

No Brasil as indústrias que ainda utilizam o filamento de tungstênio para a fabricação das lâmpadas fazem o descarte em aterros ou reaproveitamento parcial do rejeito, por meio de empresas especializadas em rejeitos industriais. Até a década de 70 este rejeito era neutralizado e descartado em esgoto comum. Com as novas normas ambientais as indústrias foram forçadas a se adequar e recorreram às empresas de descarte de rejeitos.

Em 2003, a Sylvania do Brasil, situada no bairro de Campo Grande, São Paulo, cedeu alguns litros deste rejeito, pois havia interesse na sua recuperação. Mas a Sylvania foi comprada pela Osram e o filamento é hoje importado da Sylvania americana. A Osram ressaltou que não há relações entre a Osram e a Sylvania do Brasil.

Recentemente em uma visita feita na Philips, situada em Mauá - São Paulo, foi possível acompanhar a produção do filamento até o momento da dissolução do molibdênio, quando é gerado o rejeito. A Philips produz aproximadamente 4000 litros deste rejeito mensalmente. A empresa informou que ocorreu uma queda de aproximadamente 30% da fabricação das lâmpadas incandescentes em 1999, ano em que houve a campanha para a redução do consumo de energia elétrica e a população optou por lâmpadas econômicas. De 2001 para os dias de hoje a produção das lâmpadas incandescentes aumentou gradativamente. Em 2005 foram produzidas 37,5 milhões de lâmpadas para 19,5 milhões do ano de 2001. Em 2008 houve uma pequena redução para 30,5 milhões. De acordo com a Philips esta oscilação é normal e o mesmo ocorre com as lâmpadas fluorescentes que, em 2006, chegou a 164 milhões de lâmpadas enquanto que em 2001 foram 155 milhões e, em 2008, 112,5 milhões.

Em vista da atual demanda dos dois tipos de lâmpadas e, conseqüentemente, o problema gerado pelo rejeito da fabricação dos filamentos de tungstênio, este projeto tem como objetivo o aproveitamento total dos valores nele existentes (ácidos e molibdênio), sem qualquer risco ao meio ambiente.

Os ácidos a serem recuperados pelos processos aqui propostos apresentam grau de pureza satisfatório para diversas aplicações, destacando-se a própria reutilização na dissolução dos mandris de molibdênio.

A recuperação do molibdênio não constitui exceção no que diz respeito à importância da reciclagem, podendo ser reutilizado na fabricação de ligas metálicas, de aços especiais (aço inox 316) e aços rápidos (ferramentas), em pigmentos, como lubrificantes e, também, como aditivo em adubos por se tratar de um importante micronutriente responsável pela fixação do nitrogênio nas plantas [1-4]. O molibdênio quando recuperado na forma metálica poderá ainda ser reutilizado na fabricação de novos mandris.

Para a recuperação do rejeito foram desenvolvidos dois processos que poderão ser de interesse para a indústria fabricante de lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Dependendo do aspecto econômico envolvido, a indústria poderá optar tanto pela recuperação dos ácidos para a linha de produção de filamentos, quanto dos ácidos e do molibdênio, cuja venda deste último poderia ser lucrativa.

Um dos métodos utilizados para a recuperação desse rejeito foi a cromatografia de troca iônica, um processo de separação físico-químico baseado no movimento relativo de duas fases, estacionária e móvel. O molibdênio, que está presente como diferentes íons no rejeito ácido (fase móvel), é adsorvido por afinidade eletrostática ao material trocador utilizado (fase estacionária). Como resultado deste processo tem-se os ácidos como efluente, os quais serão posteriormente destilados para a reutilização. O segundo processo utilizado foi a destilação destes ácidos antes da recuperação do molibdênio.

A polarografia foi utilizada em ambos os processos para a quantificação rápida e precisa do molibdênio em todos os estágios da pesquisa.

Em dezembro de 2008 o processo de recuperação do rejeito por troca iônica foi vencedor do **3º Prêmio Werner Von Siemens de Inovação Tecnológica, Modalidade Indústria.**

Os dois métodos apresentados nesta dissertação encontram-se em processo de pedido de patente.

2. OBJETIVO

Esta pesquisa tem por objetivo principal desenvolver um processo de tratamento do rejeito gerado na preparação dos filamentos de lâmpadas incandescentes e fluorescentes, que contêm ácido nítrico, ácido sulfúrico e molibdênio em concentração variando de cerca de 40 a 90 g.L⁻¹, visando a reutilização dos ácidos no próprio processo e do molibdênio em diferentes aplicações. Além disso, pretende-se que o processo seja economicamente viável para implantação na indústria de lâmpadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Métodos existentes para o tratamento do rejeito ácido das indústrias de lâmpadas

Três métodos para a recuperação do molibdênio foram encontrados na literatura, sendo que o mais conhecido deles foi publicado em 1976 por Avnash D. Kulkarni [5]. O objetivo principal de Kulkarni foi extrair o molibdênio o mais purificado possível para atender as especificações da produção de metais. Esta recuperação foi feita por precipitação com amônia. Neste método foi necessário o ajuste do pH entre 2 e 3, sendo a solução agitada por um período que podia variar entre 10 a 20 horas a uma temperatura de 65 a 70°C. O molibdênio presente no rejeito foi recolhido como um precipitado branco, o tetramolibdato de amônio. Kulkarni tem a patente do projeto e este é atualmente utilizado por indústrias americanas. Este método tem como desvantagem o uso de grandes quantidades de amônia e alto custo de implantação (FIG. 7).

Outro processo, desenvolvido por McCarty [6], foi apresentado em 1985 no 11º Seminário de Novas Aplicações na Áustria e resumia-se em colocar o rejeito em ebulição, cristalizando o molibdênio em até 70% como ácido molíbdico. Este método não foi aceito pelo custo da implantação. Seria necessário um tanque de material que suportasse a acidez do rejeito em altas temperaturas e o tempo de execução e o custo de implantação seriam altos de acordo com Mulkerjee [6], que em 1988 publicou um terceiro método.

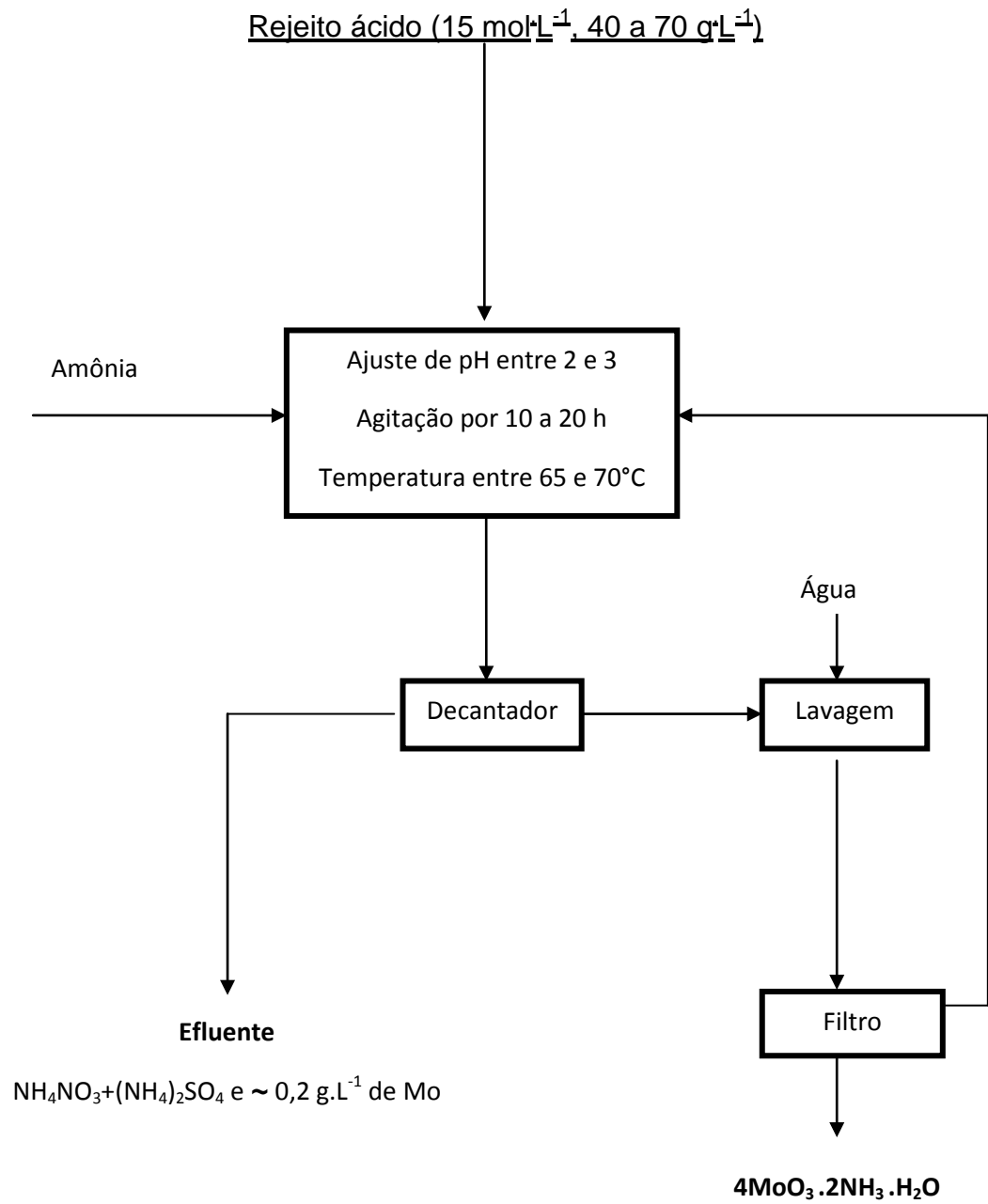


FIGURA 7 - Fluxograma do tratamento do rejeito proposto por Kulkarni [5].

Mulkherjee [7] fez uma análise dos métodos anteriores e baseou sua pesquisa em neutralizar e aquecer o rejeito com a adição de hidróxido de sódio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio para atingir o pH 2, quando o molibdênio se precipita como ácido molíbdico, podendo assim ser reaproveitado. Outra maneira de neutralizar o rejeito foi adicionando solução de amônia para precipitar como molibdato de amônio. Nos dois casos o sal foi calcinado a 550°C e quimicamente analisado. Um estudo adicional de adsorção do molibdênio utilizando carbono ativado foi realizado com uma diluição do rejeito de 1:10. O resultado foi uma adsorção de 87% após 2 horas de contato, sob agitação, e a dessorção com amônia a 10% após 2 horas de contato recuperou 97% do molibdênio retido (FIG.6).

3.2. Molibdênio

Os elementos de transição possuem como característica uma subcamada *d* incompleta no átomo neutro ou em seus íons. Estes elementos apresentam valência variável em maior extensão que qualquer outro. Estes metais são estáveis em contato com o ar e em temperatura ambiente, mas reagem com o oxigênio em temperaturas elevadas [8-12]. O molibdênio, um metal de transição com peso atômico 42 e massa atômica de 95,94 g.mol⁻¹, foi descoberto em 1778 por Wilhelm Scheele. O minério molibdenita era chamado de *molubdus*, do grego “como chumbo”. Naquele momento da história da química os minérios de coloração preta e que possuíam a propriedade de riscar eram considerados minérios de chumbo e grafite. Em 1781 o molibdênio foi isolado por Peter Jacob, sendo utilizado no processo químico, carbono e óleo de linhaça [2].

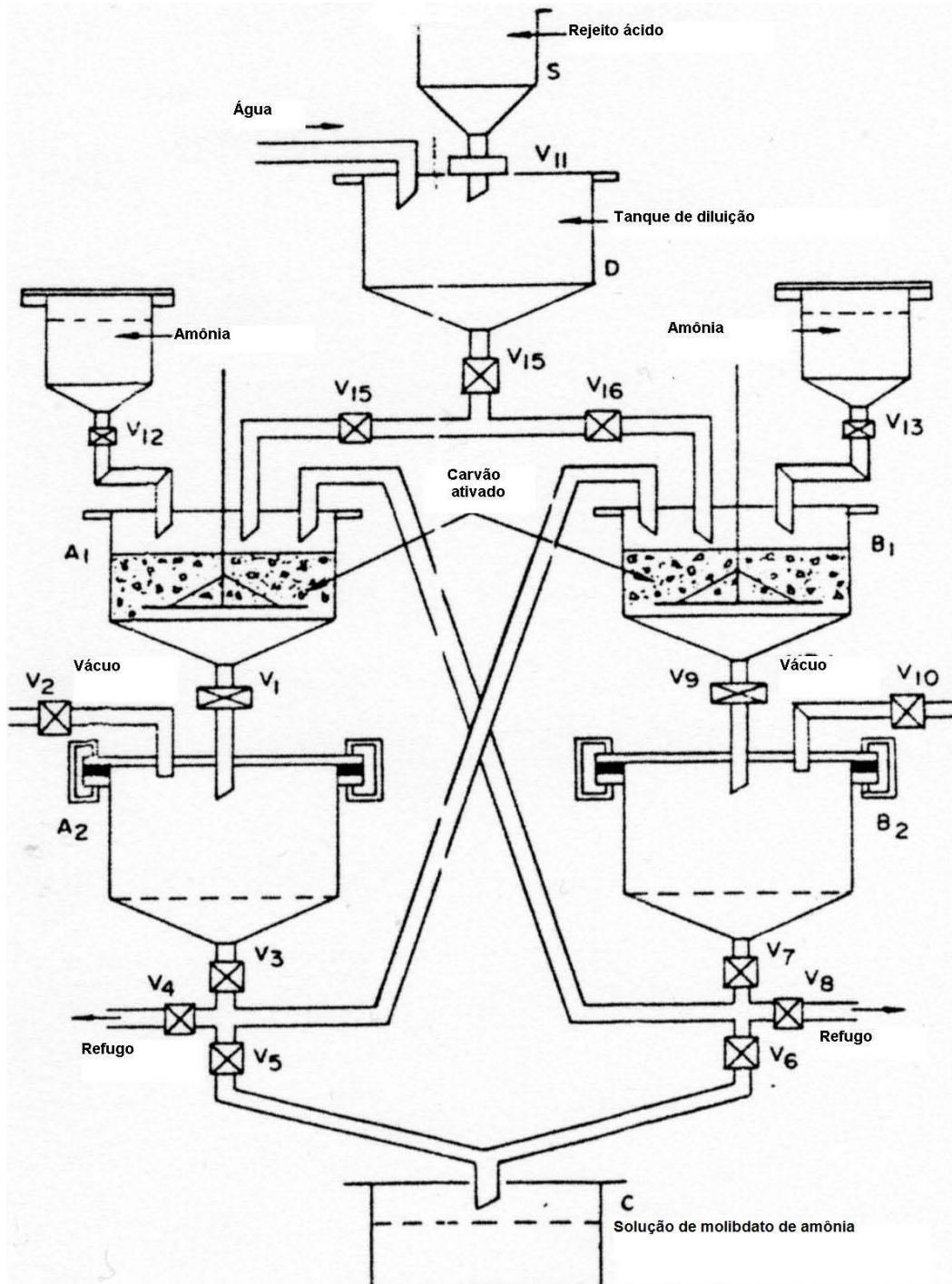


FIGURA 8 -. Esquema experimental desenvolvido por Mulkerjee [7] para o processo de tratamento do rejeito ácido em larga escala.

O molibdênio pertence ao grupo do cromo na tabela periódica (grupo VIB) e apresenta estados de oxidação variando de +3 a +6, sendo este último o mais estável [13].

O molibdênio exibe uma característica interessante de polimerização na faixa de pH variando de 2 a 6,5 [13]. Quando um ácido é adicionado a uma solução alcalina deste elemento e o pH decresce lentamente de 6,5 para 2, os íons simples do metal começam a polimerizar formando isopolianions de alto peso molecular. Espécies catiônicas de MoO_2^{2+} são formadas em $\text{pH} < 2$. Espécies complexas aniônicas de $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ e $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ estão presentes em uma solução dos ácidos clorídrico e sulfúrico, respectivamente, na concentração de 2 a 3 mol.L⁻¹. Os complexos neutros (MoO_2Cl_2) estão presentes em soluções fortemente ácidas de HCl (~6 mol.L⁻¹). Os diferentes isopolianions existem em equilíbrio dinâmico e as espécies predominantes formadas em todos os pHs estão na TABELA 1 [14].

Os complexos de Mo hexavalente estão normalmente presentes como MoO_3 (trióxido de Mo ou anidrido molíbdico) ou seus hidratos (ácidos molíbdicos). O íon molibdato MoO_4^{2-} é obtido pela ação de álcalis sobre o MoO_3 .

TABELA 1 - Efeito do pH na formação de espécies predominantes do Mo [14].

pH	Espécies
>6,5	MoO_4^{2-}
4	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
2	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
≤ 1	MoO_2^{2+}
0,8	$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A distribuição das espécies de molibdênio produzida por uma simulação é mostrada na FIG. 9 [15]. Como pode ser visto, as espécies catiônicas de Mo(VI) se tornam predominantes na região mais ácida ($\text{pH} < 1$) e as espécies polinucleares aniônicas são predominantes na região $1 < \text{pH} < 6$, enquanto as espécies aniônicas mononucleares são as únicas em $\text{pH} > 6$.

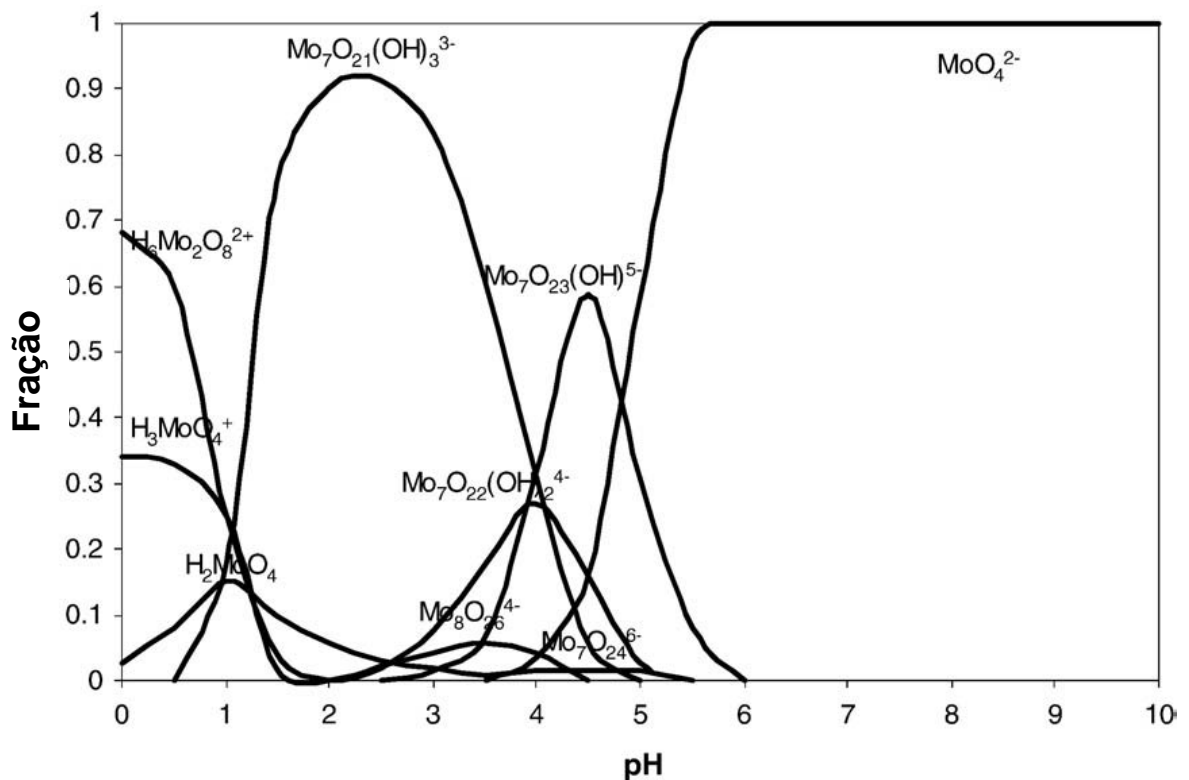
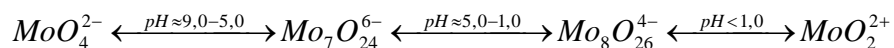


FIGURA 9 - Distribuição das espécies de molibdênio no sistema Mo-H₂O em função do pH com uma concentração total de MoO_4^{2-} de 21,2 mM [15].

A mudança do estado iônico do molibdênio e a dependência do valor do pH do meio também pode ser representada pelo seguinte esquema [16]:



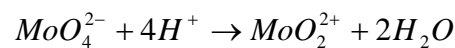
Pode-se ver que os íons molibdato monomérico prevalecem em solução aquosa em $\text{pH} < 7,0$. Com a diminuição no valor do pH ocorre a formação de formas de molibdênio polimérico e, no $\text{pH} 9,0$, o ponto isoelétrico é alcançado, quando os ânions molibdato se transformam em espécies catiônicas

Shishkov & Shishkova [17] estudaram a separação do molibdênio, em meio clorídrico variando a concentração de $0,01$ a $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de etanol de 20 a 80% em solução, por troca iônica, utilizando uma resina catiônica fortemente ácida. Observaram que sem a adição de etanol a máxima recuperação do Mo foi de $52,5\%$ em $\text{HCl } 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e, na mesma concentração de ácido com 20% de etanol, a retenção chegou somente a $77,5\%$. Em todos os casos estudados a retenção mínima do Mo ocorreu em $\text{HCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, independentemente da quantidade de etanol adicionada. Na TABELA 2 estão apresentados os resultados obtidos.

TABELA 2 - Sorção do Mo (VI) em resina catiônica fortemente ácida em meio $\text{HCl-H}_2\text{O-}$ etanol [17].

HCl, M	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
EtOH, %	Sorção, %										
0	31,4	28,0	20,0	2,5	5,0	5,0	15,0	22,5	40,0	45,0	52,5
20	54,3	38,0	30,0	2,5	5,0	5,0	15,0	20,0	52,5	65,0	77,5
40	62,9	48,0	32,9	2,5	10,0	15,0	30,0	37,5	60,0	48,0	57,5
60	60,7	48,0	32,0	2,5	12,5	2,5	20,0	20,0	65,0	45,0	67,5
80	62,8	50,0	40,0	2,5	15,0	22,5	30,0	-	-	-	-

Este comportamento pode ser explicado pela mudança das espécies aniônicas de Mo para catiônicas com a acidez do meio, segundo a equação:



Com a adição de etanol houve um aumento na retenção do Mo, que se explica pela diminuição da constante dielétrica do solvente com o aumento na porcentagem de etanol, o que implica em um menor inchamento e uma maior seletividade da resina. Neste caso as moléculas de água dos íons são deslocadas pelo etanol e leva a um aumento da sorção.

Nos processos de troca iônica, o Mo é um elemento facilmente separado dos demais por sua forte retenção em resinas aniônicas, pois em $\text{pH} > 1$ apresenta-se como ânion. Na FIG. 10 pode-se ver o comportamento do Mo na retenção em resina aniônica forte em meio HNO_3 variando a concentração molar de 0,1 a 14 mol.L^{-1} [9].

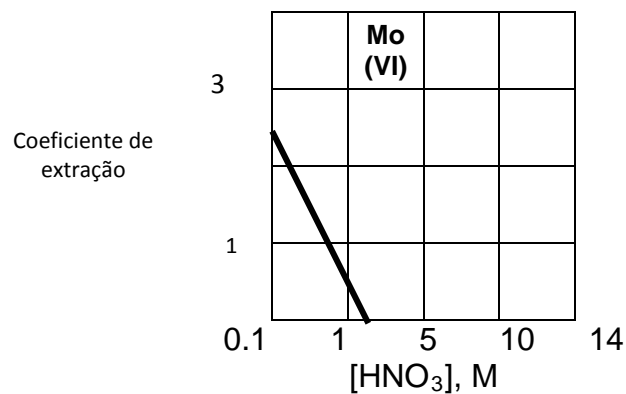


FIGURA 10 - Comportamento do Mo na retenção em resina de troca aniônica forte em meio HNO_3 [9].

A abundância do Mo na crosta terrestre é de 10^{-3} a 10^{-4} % das rochas ígneas e, portanto, a sua recuperação deste metal torna-se relevante quando se leva em conta sua utilização pelas indústrias que exigem grande quantidade deste metal [8].

Atualmente, de todo o molibdênio extraído, mais de 50 % é utilizado na produção de ligas metálicas. O molibdênio confere à liga maior resistência e durabilidade. Esta propriedade é necessária para equipamentos que sofrem grande esforço.

Outro uso importante do molibdênio está na forma de dissulfeto de molibdênio (MoS_2), um composto lamelar que ocorre em três modificações polimórficas e cada uma delas com propriedades diferentes. A aplicação do dissulfeto de molibdênio é diversa, podendo ser encontrada em baterias e lubrificantes no estado sólido, catalisadores e outros.

O molibdênio possui a característica de ser um micronutriente para a vegetação, responsável pela fixação do nitrogênio e redução dos nitratos [2,4]. Para as plantas a forma disponível de molibdênio é MoO_4^{2-} e a ausência deste micronutriente pode provocar clorose entre as nervuras, aparecendo primeiro nas folhas mais velhas e depois, nas folhas jovens. Pode ocorrer também clorose seguida de necrose gradual das áreas internervais e nos tecidos remanescentes [18].

3.3. Ácido nítrico e ácido sulfúrico

O ácido nítrico e o ácido sulfúrico são muito importantes para os processos industriais. O ácido sulfúrico é solúvel em água com grande liberação de calor no momento da reação, sendo sua densidade de $1,84 \text{ g. mL}^{-1}$ e seu ponto de ebulição de 338°C . Produzido pelo processo catalítico, é utilizado principalmente na produção de superfosfatos para a agricultura, compostos orgânicos, refino de petróleo, processamento de minérios, sínteses químicas, baterias de automóveis e outros [8,10]. A produção de ácido sulfúrico de um país é um indicador da sua capacidade industrial. Depois do cloreto, o sulfato é o principal ânion presente em águas marinhas [19]. Para o meio ambiente é o maior responsável pela chuva ácida, diminuindo o pH do solo e aumentando a lixiviação dos nutrientes no solo precipitando os compostos fosforosos, tornando-os indisponíveis para sua assimilação pelas raízes das plantas, e acidificação de águas e solos, provocando mortandade das espécies habitantes, principalmente aquáticas [20].

O ácido nítrico é o terceiro ácido mais importante para os processos industriais, como o de produção de compostos orgânicos, fertilizantes agrícolas, galvanoplastia, fabricação de corantes e explosivos. Seu ponto de ebulição é igual a 83°C . É um líquido incolor, corrosivo, altamente oxidante e incompatível com a maioria dos produtos orgânicos. Sua fabricação é a partir do amoníaco com liberação dos óxidos de nitrogênio, NO e NO_2 , com papel importante para a formação de novos compostos na atmosfera, como ozônio, aldeídos e compostos orgânicos nitrogenados [21].

3.4. Processo de troca iônica

A cromatografia é um método de separação físico-químico caracterizado por uma fase estacionária e uma fase móvel. No processo cromatográfico os íons presos sobre uma resina trocadora de íons (fase estacionária) são trocados por

íons da solução (fase móvel) [22]. Numa coluna o processo de separação dos íons de natureza semelhante é baseado na velocidade de migração da solução. Estas diferenças na velocidade de migração surgem das distintas forças de ligação que compõem o material de sorção [9,22].

O progresso da troca iônica foi possível por duas características importantes, primeiro por sua capacidade de utilização e segundo pela durabilidade das resinas aniônicas e catiônicas. As resinas sintéticas trocadoras de íons são polímeros de alto peso molecular que contêm um grande número de grupos funcionais iônicos por molécula. As resinas trocadoras de cátions possuem grupos ácidos e as resinas trocadoras de ânions contêm grupos básicos. Os trocadores também são classificados como forte ou fraco de acordo com o grupo ácido ou básico ligado à matriz [22].

O capital investido na resina trocadora é compensado pela durabilidade da resina que na maioria das aplicações tem uma capacidade satisfatória de retenção por um ano e em alguns casos esta capacidade é estendida de 5 a 10 anos.

A estabilidade da resina é requisito básico para processos que envolvam grandes quantidades de resina. Um exemplo seria o tratamento de água por troca iônica. As pesquisas sobre os trocadores iônicos buscam conhecer os mecanismos de degradação das resinas, para minimizá-los; pesquisando a síntese de resinas de alta estabilidade, assim como a recuperação destas resinas após o uso e a durabilidade para diferentes processos [23].

As resinas são hidrocarbonetos polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados. A porcentagem de divinilbenzeno (DVB) introduzida no polímero durante a síntese é que controla o cruzamento da resina (solubilidade, porosidade, rigidez, inchamento). As resinas comerciais possuem de 8 a 12% de DVB e são classificadas como [9,22]:

- resina catiônica fortemente ácida – sofre um processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado para introduzir grupos sulfônicos ácidos de carga negativa – $\text{H-SO}_3\text{R}$
- Resina aniônica fortemente básica – ativada por clorometilação e aminação; grupos de amônio quaternário – $\text{OH-NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_5$
- Resina catiônica fracamente ácida
 - Grupos carboxílicos – $\text{H-CO}_2\text{R}$
 - Grupos fenólicos - $\text{H-OC}_6\text{H}_4\text{R}$
- Resina aniônica fracamente básica – grupo funcional poliamina
 OH-R-NH_2

As resinas são oferecidas em grau padrão, cromatográfico e o mais puro grau analítico. Devem satisfazer os requisitos de: insolubilidade, estabilidade química, capacidade de troca iônica e difusão. Os materiais devem passar por um processo preliminar de regeneração para a sua limpeza.

3.5. Meio Ambiente

Há alguns anos o rejeito ácido contendo molibdênio, proveniente da fabricação de lâmpadas incandescentes e fluorescentes, era neutralizado e descartado em esgoto comum. Com as novas normas ambientais, as indústrias foram forçadas a se adequar e recorreram às empresas de descarte de rejeitos. Algumas indústrias optaram por não produzir mais os filamentos de tungstênio, comprando-os já prontos, livrando-se, assim, do incômodo rejeito. Os ácidos nítrico e sulfúrico são importantes para diferentes processos industriais e com a separação do molibdênio, estes ácidos estarão aptos a retornar ao seu uso

inicial (dissolução dos mandris) ou ser reaproveitado e comercializado para diferentes indústrias e em diferentes processos, como a produção de fertilizantes.

O molibdênio poderá ser utilizado principalmente pelas metalúrgicas e pesquisas apontam para novas funcionalidades, como a sua adição ao adubo utilização como lubrificante, baterias, catalisadores e síntese de reagentes químicos [2]. O uso do molibdênio tem crescido gradativamente desde meados de 2003, sendo que seu valor comercial foi incrementado a partir da falta de matéria prima no mercado. O molibdênio está presente na natureza sempre associado a outros elementos e é retirado principalmente como refugo da mineração do cobre. Atualmente a extração de molibdênio não consegue atender a demanda do mercado e sua recuperação poderá ser lucrativa para a indústria que detém o rejeito [6].

Recuperando os ácidos e o molibdênio, este rejeito não será estocado ou aterrado, evitando contaminações causadas por eventuais acidentes. Os ácidos em contato com o solo se dissociam liberando íons H^+ , tendo como consequência a acidificação dos mesmos, diminuindo a reprodução e aumentando a mortandade da vegetação. Ocorre, também, em ambos os habitats, a liberação excessiva de enxofre e nitratos, das espécies poluidoras.

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, sendo alguns efeitos benéficos e outros danosos aos sistemas biológicos, obviamente dependendo das quantidades [4,18,19]. O homem consome alimentos provenientes do meio ambiente e a presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica ou aos níveis de metal presente na água e no solo. Pesquisas recentes mostram o excesso de molibdênio em determinados habitats, como por exemplo, em regiões estuarinas. A presença destes metais pode ser controlada limitando seu descarte em locais não apropriados e proibindo a produção de alimentos em locais contaminados. Os metais são classificados em:

A) Elementos Essenciais

- Macroelementos – necessário na ordem de grama (sódio, potássio, magnésio e cálcio);
- Elementos Traço – necessário na ordem de miligrama (ferro, zinco, cobre e manganês),
- Elementos Ultra-Traço – necessário na ordem de micro ou Nanograma (vanádio, cromo, molibdênio, cobalto, níquel, silício, arsênico, selênio e boro).

B) Microcontaminantes Ambientais – São elementos de origem natural ou de atividade humana: produtiva, habitação e tráfego (chumbo, cádmio, mercúrio, berílio, tálio, antimônio, tungstênio, alumínio, estanho e titânio).

C) Elementos essenciais e simultaneamente micronutrientes - (molibdênio, cromo, manganês, níquel, ferro, zinco, arsênico e cobalto).

Estudos recentes mostram uma elevação na quantidade de molibdênio em solos e águas, mas não houve evidências dos efeitos deletérios do metal para as espécies envolvidas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e equipamentos

Os seguintes materiais e equipamentos foram utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental:

- Vidrarias (balão volumétrico, béquer, pipeta volumétrica, frascos de 15 mL);
- Coluna cromatográfica de vidro com 8 mm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento;
- Resina aniônica forte Dowex 2-X8 (Sigma-Aldrich);
- Resina Amberlitte IRA-400 (Sigma-Aldrich);
- Ácido nítrico (Merck);
- Ácido sulfúrico (Merck);
- Ácido clorídrico (Merck);
- Hidróxido de sódio (Merck);
- Hidróxido de amônia (Merck)
- Cloreto de sódio (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de estanho (Synth);
- Tiocianato de amônio saturado (Synth);
- Ácido tartárico (Sigma-Aldrich);
- Solução Padrão Molibdênio (Metrohm);
- Micropipetas (Micropipette)
- Indicador (fitas) de pH (Merck);
- Sistema para destilação (balão, condensador, placa de aquecimento (Fisatom))
- Mufla (Heraeus)
- Polarógrafo 757 PC Software 2.0 (Metrohm)

- Rejeito líquido da Sylvania (Rejeito S)
- Rejeito líquido da Philips (Rejeito P)

4.1.1. Composição dos rejeitos utilizados

O Rejeito S é composto por 40% de HNO_3 , 40% de H_2SO_4 e 20% de água, esta composição foi fornecida pela empresa. A acidez de $8,4 \text{ mol.L}^{-1}$ foi determinado por titulação potenciométrica, análise realizada no Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. A concentração de molibdênio de $88,9 \text{ g.L}^{-1}$ foi determinada pelo método polarográfico (FIG.11 e 12).

A composição do Rejeito S foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X, nos laboratórios analíticos do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA/IPEN) (Anexo A). O resultado pode ser verificado na TABELA 3.

Tabela 3 - Composição do Rejeito S determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X no CQMA/IPEN.

Elemento	%	Elemento	%
O	54,1	Cl	0,06
S	12,5	Fe	0,03
Mo	11,5	Si	<0,01
P	0,17	Nb	<0,01
W	0,13	Ni	<0,01
Ca	0,11	Cu	<0,01

```

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020)
=====
Determ.   : 06151131_Sylvania 1.dth
Sample ID : Sylvania 1
Creator   : thais           Date : 2009-06-15   Time: 11:31:07
Modified  :                 Date : 2009-06-18   Time: 20:38:30
User      :                 Date : 2009-10-04   Time: 01:15:03
-----
Cell volume: 10.020 mL
Sample amount: 0.020 mL
Method : Molibdênio 3.mth
Title : Molibdênio Quantificação
Remark1 : Ácido Tartárico 10mL + 0.02mL amostra
Remark2 :
Substance : Mo(VI)                               Comments
Mass conc.: 3.534 mg/L                           -----
MC.dev. : 0.011 mg/L ( 0.30%)
Mass : 35.413 ug
Add.mass : 20.000 ug
      VR  V  nA  I.mean Std.Dev. I.delta  Comments
-----
      1-1 -0.128 -26.96 -26.86 0.123
      1-2 -0.128 -26.72
      1-3 -0.128 -26.89
      2-1 -0.128 -41.97 -41.96 0.050 -15.10
      2-2 -0.128 -41.94
      2-3 -0.128 -41.96
      3-1 -0.118 -56.96 -56.96 0.050 -15.00
      3-2 -0.118 -56.92
      3-3 -0.118 -57.00
Substance Calibr. Y.reg/offset Slope Std.Dev.
-----
      Mo(VI) std.add. -2.686e-008 -7.600e-006 7.251e-011
Solutions
No. Content Vol. (mL) Predose (mL)
-----
Final results +/- Res. dev. % Comments
Mo(VI):
Mo(V) = 88.533 g/L 0.264 0.298

```

FIGURA 11 – Resultado da determinação da concentração de molibdênio na amostra do rejeito da Sylvania (Rejeito S) por polarografia.

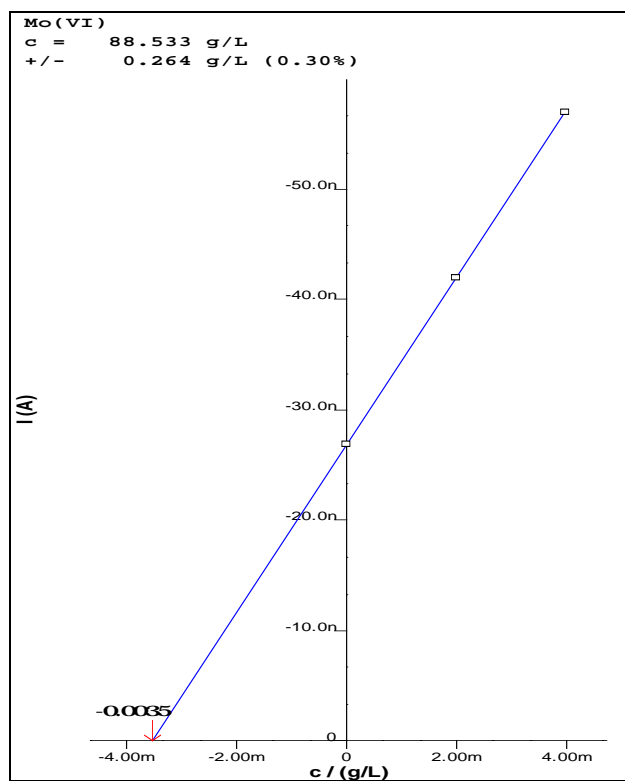
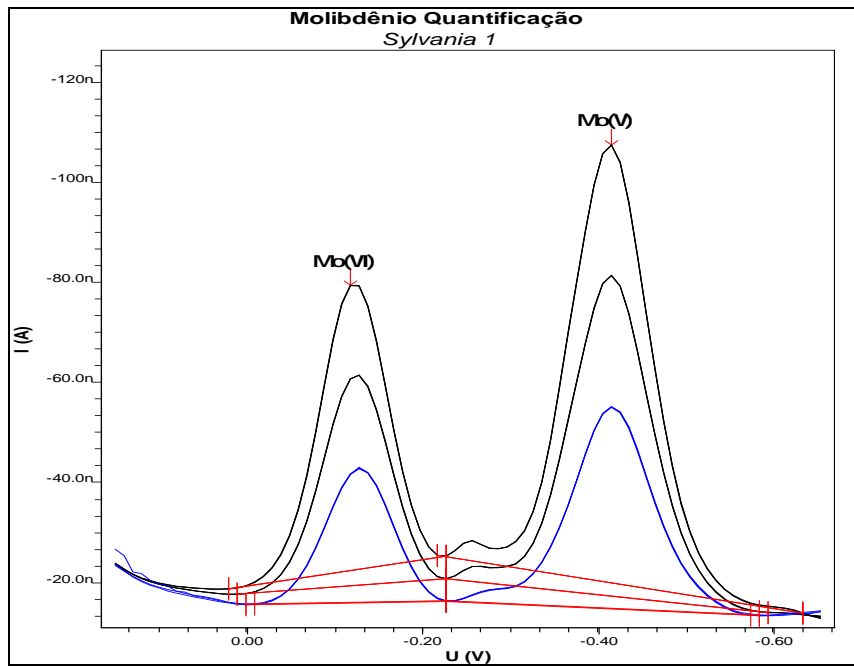


FIGURA12 – Polarograma e reta de calibração para a determinação da concentração de molibdênio do rejeito da Sylvania (Rejeito S) por polarografia.

Segundo a empresa Philips, o Rejeito P é composto por 61% de HNO_3 , 32% de H_2SO_4 e 7% de água. A acidez também foi determinada por titulação potenciométrica sendo encontrado o valor de $10,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A análise polarográfica indicou uma concentração de Mo de $44,83 \text{ g.L}^{-1}$.

A Philips forneceu uma análise de composição do resíduo (Anexo B). Somente o arsênio apresentou valor acima do máximo permitido que é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados estão na TABELA 4. A análise completa encontra-se na FIG.13 e o polarograma e reta de calibração para determinação do molibdênio na FIG. 14.

TABELA 4 - Contaminantes inorgânicos presentes no Rejeito P.

Inorgânicos	Concentração (mg.L^{-1})	Inorgânicos	Concentração (mg.L^{-1})
Pb	<0,05	Cr	<0,05
Hg	<0,05	Fluoreto	2,2
As *	3,70	Ag	<0,05
Cd	0,08	Se	0,57

Análise fornecida pela Philips, obtida após lixiviação do rejeito de acordo com NBR 10005:2004

* acima do valor máximo permitido de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$

Antes de sua utilização, o Rejeito P foi filtrado devido a impurezas presentes, provavelmente advindas dos recipientes de estocagem da fábrica. Na FIG. 15 pode-se ver o rejeito como vindo da indústria e o resíduo resultante após a filtração do mesmo (FIG.16).


```

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020)
=====
Determ.   : 06151401_Philips 1.dth
Sample ID : Philips 1
Creator   : thais           Date : 2009-06-15       Time: 14:01:19
Modified by : ---           Date :           Time:
User      :                 Date : 2009-10-04       Time: 01:21:44
-----
Cell volume: 10.020 mL
Sample amount: 0.020 mL
-----
Method : Molibdênio 3.mth
Title : Molibdênio Quantificação
Remark1 : Ácido Tartárico 10mL + 0.02mL amostra
Remark2 :
Substance : Mo(V)                               Comments
Mass conc.: 1.790 mg/L                          -----
MC.dev. : 0.006 mg/L ( 0.31%)
Mass : 17.932 ug
Add.mass : 20.000 ug
      VR  V  nA  I.mean Std.Dev. I.delta  Comments
-----
      1-1 -0.128 -13.86 -13.86 0.050
      1-2 -0.128 -13.84
      1-3 -0.128 -13.87
      2-1 -0.128 -29.20 -29.17 0.050 -15.31
      2-2 -0.128 -29.18
      2-3 -0.128 -29.13
      3-1 -0.118 -44.45 -44.54 0.081 -15.37
      3-2 -0.118 -44.58
      3-3 -0.118 -44.60
Substance Calibr. Y.reg/offset Slope Std.Dev.
Mo(V) std.add. -1.385e-008 -7.738e-006 4.893e-011 Solutions
No. Content Vol. (mL) Predose (mL)
Final results +/- Res. dev. % Comments
Mo(VI) = 44.830 g/L 0.140 0.313

```

FIGURA 13 - Resultado da determinação da concentração de molibdênio na amostra do rejeito da Philips (Rejeito P) por polarografia.

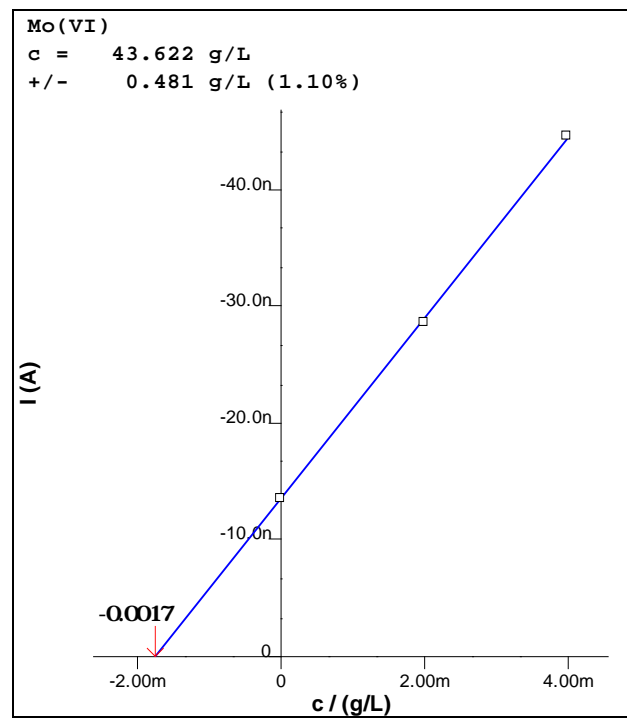
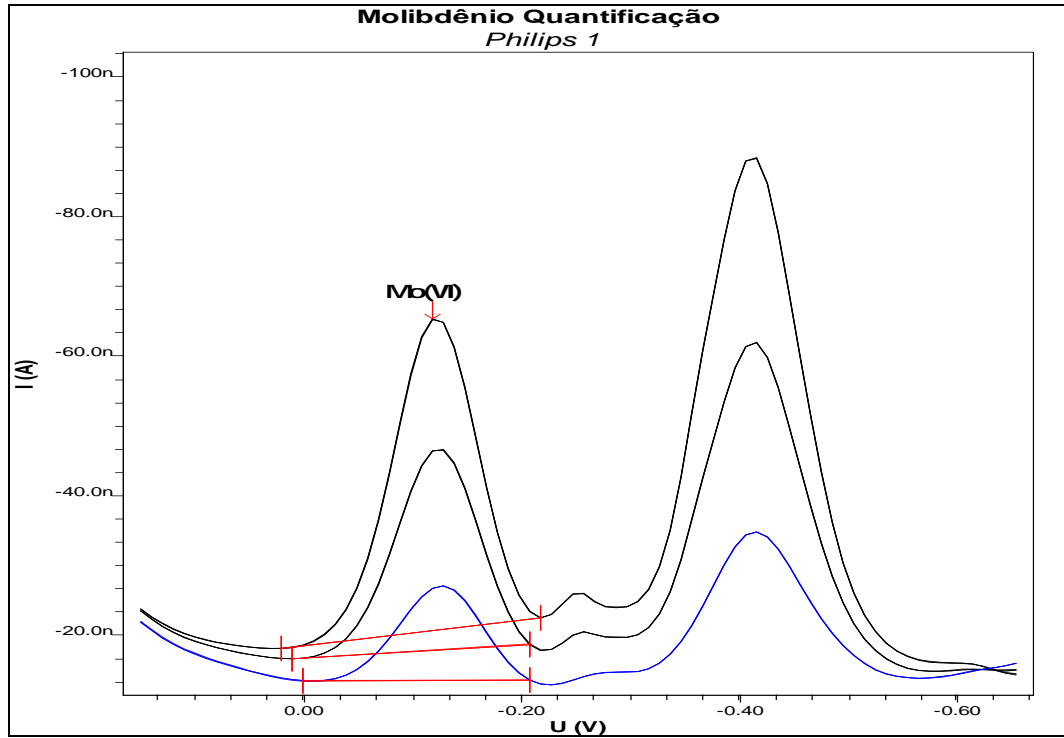


FIGURA 14 - Polarograma e reta de calibração para a determinação da concentração de molibdênio do rejeito da Philips (Rejeito P) por polarografia.



FIGURA 15 - Rejeito da Philips (Rejeito P) original.



FIGURA 16 – Impurezas sólidas retiradas do rejeito da Philips por filtração.

4.2. Métodos Analíticos

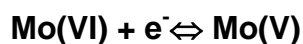
4.2.1. Determinação da acidez

A acidez das soluções foi determinada pelo método potenciométrico, baseado na titulação direta com solução padrão de hidróxido de sódio. A confiabilidade do método depende principalmente da precisão do medidor de pH (calibração e leitura) e da solução de hidróxido de sódio. A confiabilidade do método tem uma precisão de 3%.

4.2.2. Determinação da concentração do molibdênio por método polarográfico

Para a determinação quantitativa do molibdenio utilizou-se o método polarográfico, com eletrodo gotejante de mercúrio (DME) [24,25] como eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como auxiliar e eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. O eletrólito suporte empregado nas análises foi o ácido tartárico de concentração 0,5 mol.L⁻¹ [26,27].

O molibdênio em meio ácido apresenta dois picos de redução segundo a reação:



Na determinação do molibdênio apenas o primeiro pico de redução do molibdênio foi utilizado.

Na cela analítica foram adicionados 10 mL de ácido tartárico, 0,5 mol.L⁻¹ e uma alíquota da amostra. O nitrogênio foi borbulhado por 300 segundos para retirada do oxigênio. Nesta atmosfera de nitrogênio foi feito o registro das curvas varrendo o potencial entre +0,15 a -0,65 (vs Ag/AgCl). A primeira onda de redução

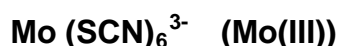
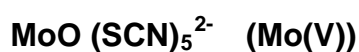
deu-se em -0,12V e a segunda em -0,40V. O teste de recuperação para validação do método encontra-se na FIG. 17.

A concentração de molibdênio da amostra foi determinada pelo método de adição padrão. Após o registro do polarograma do analito adicionou-se um volume conhecido de solução padrão de molibdênio e realizou-se novo polarograma. Foram feitas duas adições padrão e para cada leitura foram realizadas duas réplicas (FIG. 18).

O polarograma com os dois picos de redução do molibdênio (VI) em ácido tartárico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ está representado na FIG. 19. O limite de detecção do equipamento é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ com erro de 4,0%.

4.2.3. Determinação qualitativa do molibdênio

O método qualitativo para a verificação de presença de molibdênio (VI) consiste na adição de cloreto de estanho 15% em HCl 3 mol.L^{-1} à solução a ser analisada. Ocorre a formação do azul de molibdênio. Em seguida é adicionado à solução tiocianato de amônia saturado, formando um complexo vermelho.[28,29] A reação é representada a seguir:



A intensidade das cores corresponde a maior ou menor concentração do molibdênio na solução.

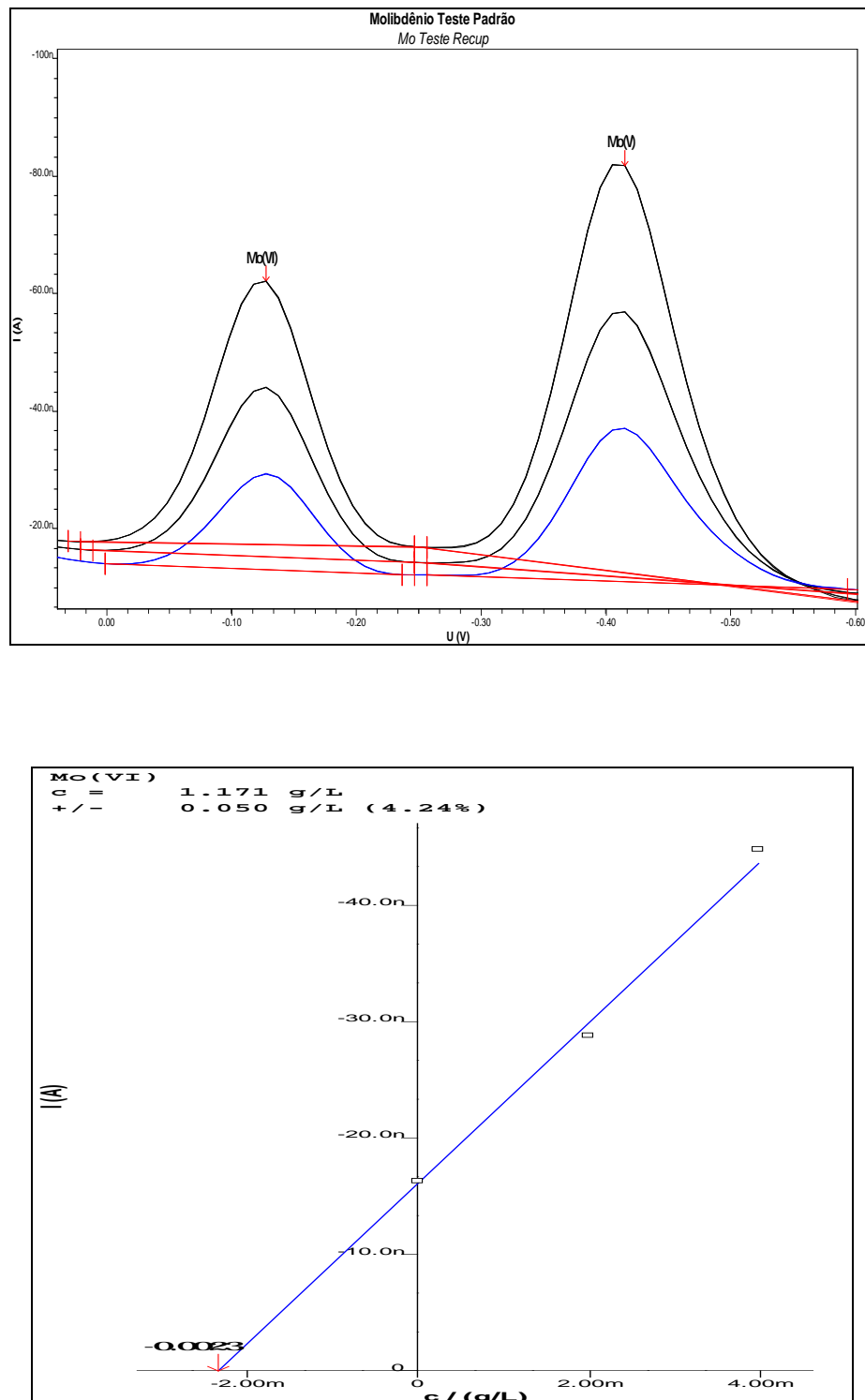


FIGURA 17 - Teste de recuperação para validação do método de determinação do molibdênio por polarografia usando solução padrão de Mo.

```

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020)
Sample ID : Mo Teste Recup
Creator   : thais          Date : 2009-02-12      Time: 16:12:47
Cell volume: 10.020 mL
Sample amount: 0.020 mL
Method    : Molibdênio 3.mth
Title     : Molibdênio Teste Padrão
Remark1   : Ácido Tartárico 10mL + 0.02Padrão
Mass conc.: 2.337 mg/L
MC.dev.   : 0.099 mg/L ( 4.24%)
Mass      : 23.413 ug
Add.mass  : 20.000 ug
  VR   V   nA   I.mean Std.Dev. I.delta Comments
  1-1 -0.128 -16.39 -16.32 0.067
  1-2 -0.128 -16.31
  1-3 -0.128 -16.25
  2-1 -0.128 -28.89 -28.83 0.065 -12.52
  2-2 -0.128 -28.85
  2-3 -0.128 -28.76
  3-1 -0.128 -44.81 -44.84 0.054 -16.01
  3-2 -0.128 -44.90
  3-3 -0.128 -44.81
Mass conc.: 2.460 mg/L
MC.dev.   : 0.099 mg/L ( 4.00%)
Mass      : 24.653 ug
Add.mass  : 20.000 ug
  VR   V   nA   I.mean Std.Dev. I.delta Comments
  1-1 -0.415 -26.10 -26.10 0.050
  1-2 -0.415 -26.10
  1-3 -0.415 -26.10
  2-1 -0.415 -45.12 -45.19 0.083 -19.09
  2-2 -0.415 -45.28
  2-3 -0.415 -45.16
  3-1 -0.415 -69.38 -69.31 0.062 -24.13
  3-2 -0.415 -69.31
  3-3 -0.415 -69.25
Mo(VI) std.add. -1.615e-008 -6.912e-006 6.331e-011
Mo(V)  std.add. -2.584e-008 -1.050e-005 4.963e-011

```

FIGURA 18 - Resultado da determinação da concentração de molibdênio na solução padrão de Mo.

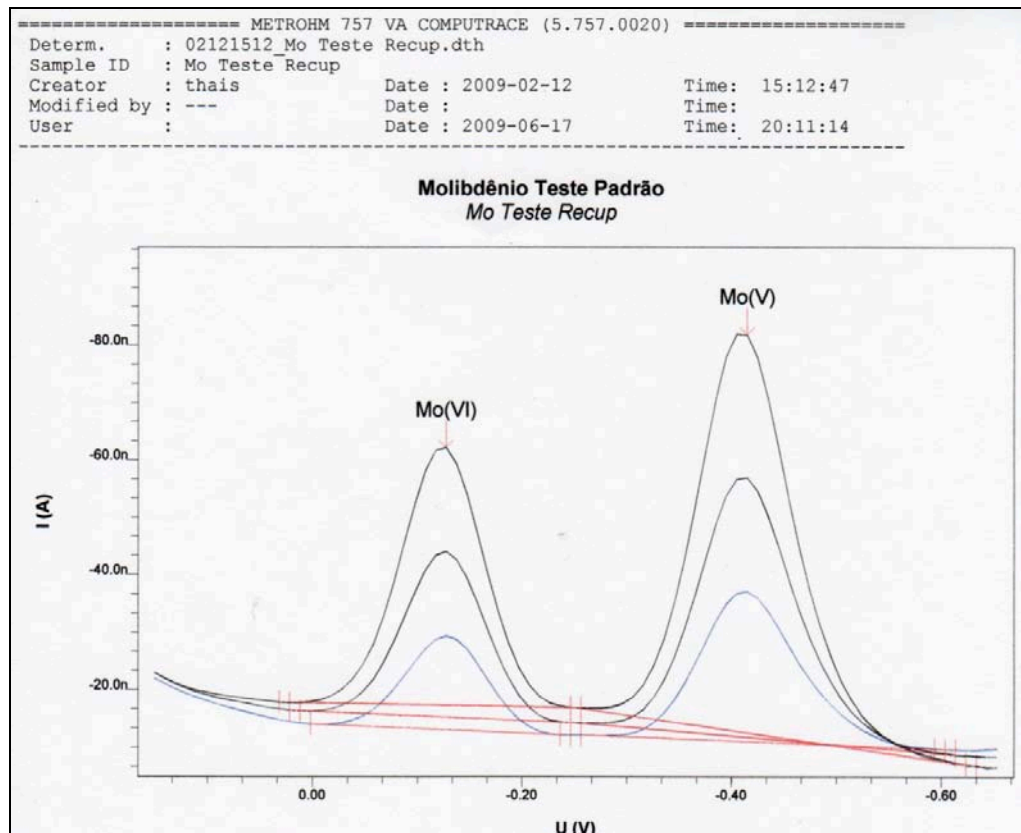


FIGURA 19 - Polarograma com os picos de redução Mo (VI)

4.3. Metodologia

4.3.1. Condicionamento da resina de troca iônica

As resinas de troca iônica utilizadas foram condicionadas antes da utilização com a finalidade de melhorar sua capacidade de troca [30].

A resina aniônica forte foi escolhida pois o molibdênio em meio ácido encontra-se na forma de ânion molibdato (MoO_4^{2-}). As resinas utilizadas inicialmente foram a Amberlite IRA 400 e a Dowex 2-X8, ambas na forma Cl^- .

O condicionamento das resinas foi feito por meio de duas lavagens intercaladas com 20 mL ácido nítrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 20 mL de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, lavando a coluna com 20 mL de água destilada no final do processo.

4.3.2. Experimentos em batelada

O método de batelada consistiu no contato, sob agitação, da resina com a solução do rejeito em frascos de vidro, para estudar a separação do molibdênio. Utilizou-se 1 mL da resina condicionada e 10 mL do rejeito diluído por períodos de tempo variados [31].

Uma alíquota foi retirada da fase líquida para a determinação da remoção do molibdênio pela resina.

As melhores condições de tempo e diluição do rejeito foram determinadas por este método com a finalidade de reduzir o número de experimentos em coluna.

4.3.3. Experimentos em coluna cromatográfica

Na cromatografia por troca iônica o material é adsorvido pela diferença do grau de afinidade eletrostática entre o trocador e os íons da fase móvel [26]. A separação dos materiais está baseada na adsorção reversível e diferencial dos íons da fase móvel pelo grupo trocador da matriz da fase estacionária, sendo possível controlar esta adsorção utilizando fatores como pH e força iônica [8,27].

Para esta técnica de separação a coluna cromatográfica foi preenchida com 10 mL de resina condicionada

A coluna foi alimentada com 15 mL do rejeito diluído (solução de alimentação) a uma vazão de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. O efluente foi retirado de 1 em 1 mL para análise por polarografia.

A etapa de lavagem é comumente utilizada nos processos de troca iônica. Consiste em lavar a coluna com uma solução nas mesmas condições da solução de alimentação, sem os contaminantes. Neste trabalho, esta etapa foi eliminada, pois do ponto de vista industrial, não seria interessante gastos adicionais com a

introdução da solução de HNO₃ e H₂SO₄ puras, o que aumentaria também o tempo de processo e o volume de solução efluente para recuperação.

Para a eluição do molibdênio foram adicionados 30 mL de hidróxido de amônia à coluna e recolhidos de 1 em 1 mL para análise polarográfica. A variação da concentração do eluente também foi estudada.

A partir da observação dos resultados obtidos nos experimentos em batelada, foram determinadas as condições necessárias de acidez e tempo de contato para a realização dos experimentos em coluna cromatográfica.

Para o cálculo da porcentagem de retenção (%R) foram consideradas as perdas das fases de retenção, como se mostra a seguir [31]:

$$\%R = (mMo_i - mMo_e) \times 100 / mMo_i$$

onde: mMo_i = massa de molibdênio na solução de alimentação

mMo_e = massa de molibdênio na solução efluente

Para o cálculo da porcentagem de eluição (%E), tem-se:

$$\%E = (mMo_r - mMo_e) \times 100 / mMo_r$$

onde: mMo_r = massa de molibdênio retido

mMo_e = massa de molibdênio eluído

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Primeira opção de tratamento do rejeito para as indústrias de lâmpadas

5.1.1. Estudo da diluição e do tempo de equilíbrio por batelada

Inicialmente foi feito o estudo de diluição dos rejeitos da Sylvania (rejeito S) e da Philips (rejeito P) para que atingissem as condições necessárias para a retenção do molibdênio na resina aniônica forte Dowex 2-X8 condicionada. As diluições utilizadas foram: 1:4 a 1:20 para o Rejeito S (S4 a S20) e de 1:4 a 1:6 para o Rejeito P (P4 a P6). Esta diluição foi feita em água destilada.

Assim, dois parâmetros foram estudados, a acidez e o tempo de equilíbrio necessários para a melhor retenção do molibdênio.

O tempo de contato da resina com a solução foi variado de 5 a 20 min. Os resultados encontram-se nas FIG. 20 e 21, para os Rejeitos S e P, respectivamente.

Para o Rejeito S as diluições 1:4 e 1:5 apresentaram retenção de 90% com um tempo de contato de 20 minutos. As diluições 1:6 e 1:7 mostraram uma retenção de aproximadamente 100% em 20 minutos de contato. Aumentando a diluição para 1:8, 1:9 e 1:10 verificou-se que em 15 minutos de contato com a resina foram suficientes para uma retenção de aproximadamente 100% do molibdênio. Nas diluições de 1:15 e 1:20, a retenção chega a aproximadamente 100% em 10 minutos.

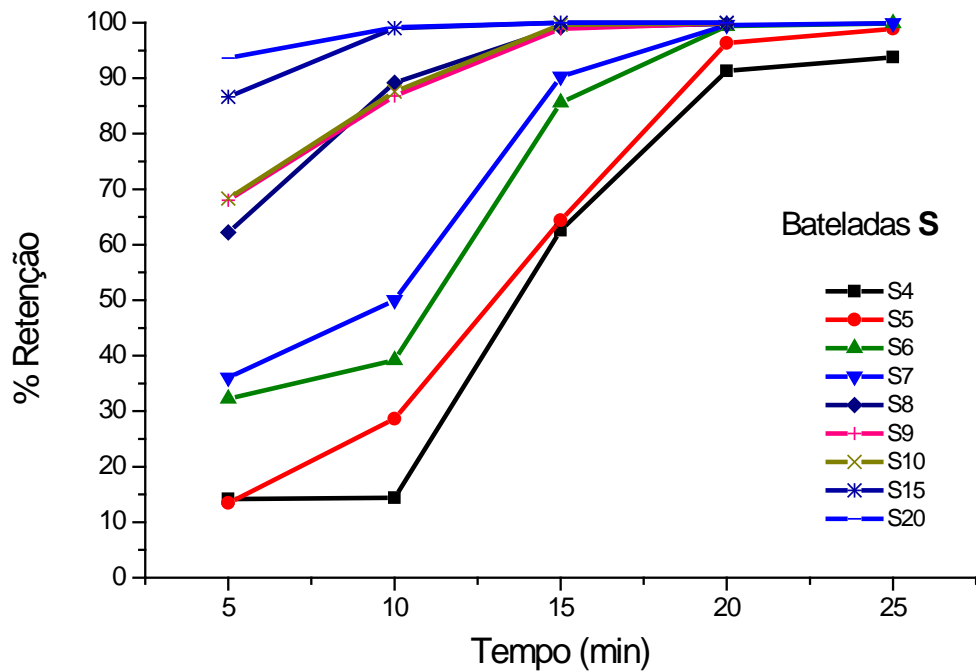


FIGURA 20 - Retenção do Mo por batelada com diferentes diluições do Rejeito S usando a resina Dowex 2 - X8.

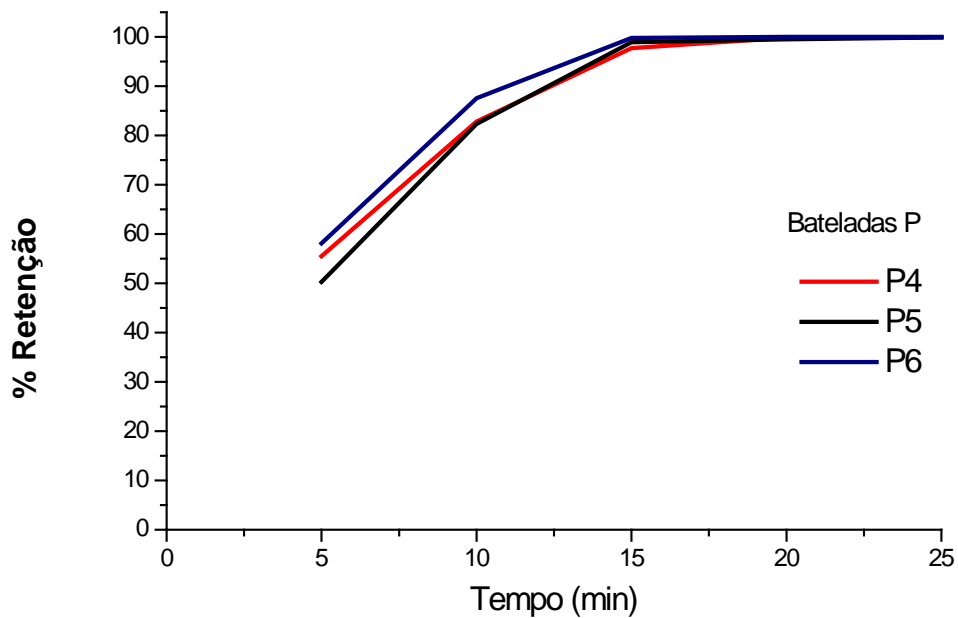


FIGURA 21 - Retenção do Mo por batelada com diferentes diluições do Rejeito P usando a resina Dowex 2 - X8.

Entretanto, o aumento do volume de solução com estas diluições, torna o processo industrialmente pouco atraente. Portanto, optou-se por uma diluição de 1:6 com tempo de contato de 15 minutos.

Os mesmos estudos foram realizados com o Rejeito P. A diluição de 1:5 apresentou uma retenção de cerca de 100% com 15 minutos de tempo de contato com a resina Dowex 2-X8.

Por motivos de viabilidade industrial optou-se por esta diluição, que é a menor possível.

5.1.2. Avaliação das resinas de troca aniônica Amberlite IRA 400 e DOWEX 2 – X8 em coluna cromatográfica

Duas resinas foram avaliadas nos experimentos cromatográficos de retenção do molibdênio: Amberlite IRA-400 e Dowex 2 - X8. Ambas as resinas foram condicionadas segundo o procedimento descrito no item 4.3.1.

Em uma coluna cromatográfica com diâmetro interno de 0,3 cm foram colocados 2 mL de resina e percolados 5 mL da solução de alimentação do Rejeito S na diluição 1:20. Verificou-se que a resina Dowex 2 - X8 reteve 100% do molibdênio. A resina Amberlite IRA 400 apresentou retenção inferior a 5% do Mo alimentado. Os resultados podem ser vistos na FIG. 22. Portanto, optou-se pela utilização da resina Dowex 2-X8 nos demais experimentos.

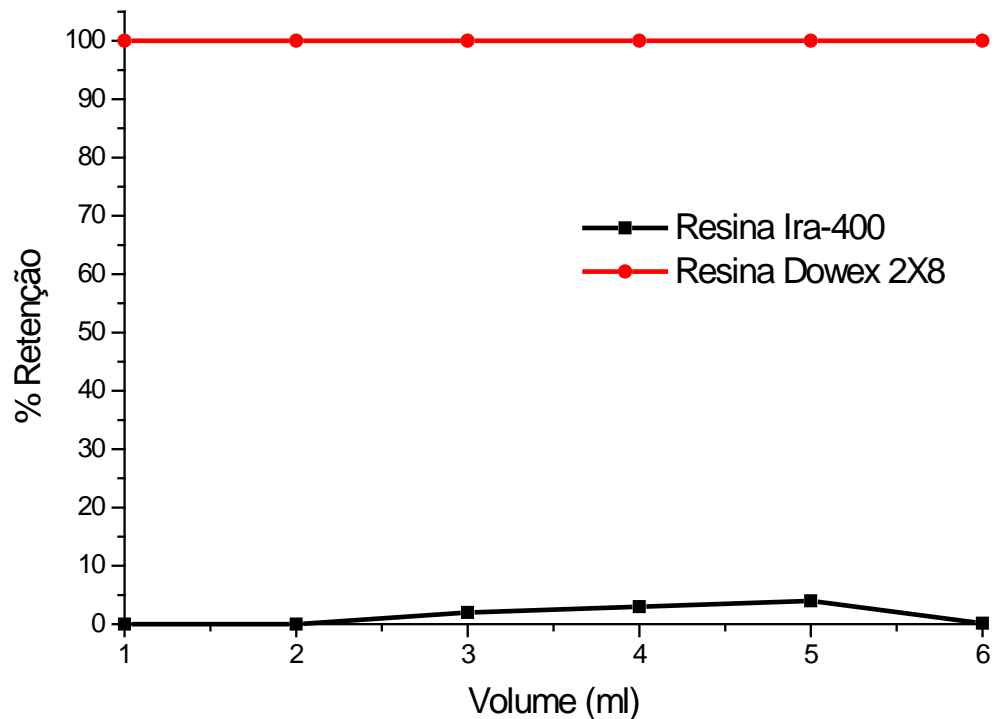


FIGURA 22 - Retenção do Mo nas resinas aniônicas fortes Amberlite IRA 400 e Dowex 2 - X8 usando o Rejeito S na diluição 1:20.(S20)

5.1.3. Estudo da retenção e eluição do molibdênio usando o Rejeito S

Uma coluna com 0,7cm de diâmetro interno foi preenchida com 10,5 g de resina seca. Após seu condicionamento foram adicionados 15mL do Rejeito S na diluição 1:6 com uma carga total de 0,22g de molibdênio. A retenção do Mo foi de 99,26%. Para a eluição foram utilizados 25 mL de NH_4OH 1,0 mol.L⁻¹ e apenas 2,06% do molibdênio retido foi eluído (FIG.23).

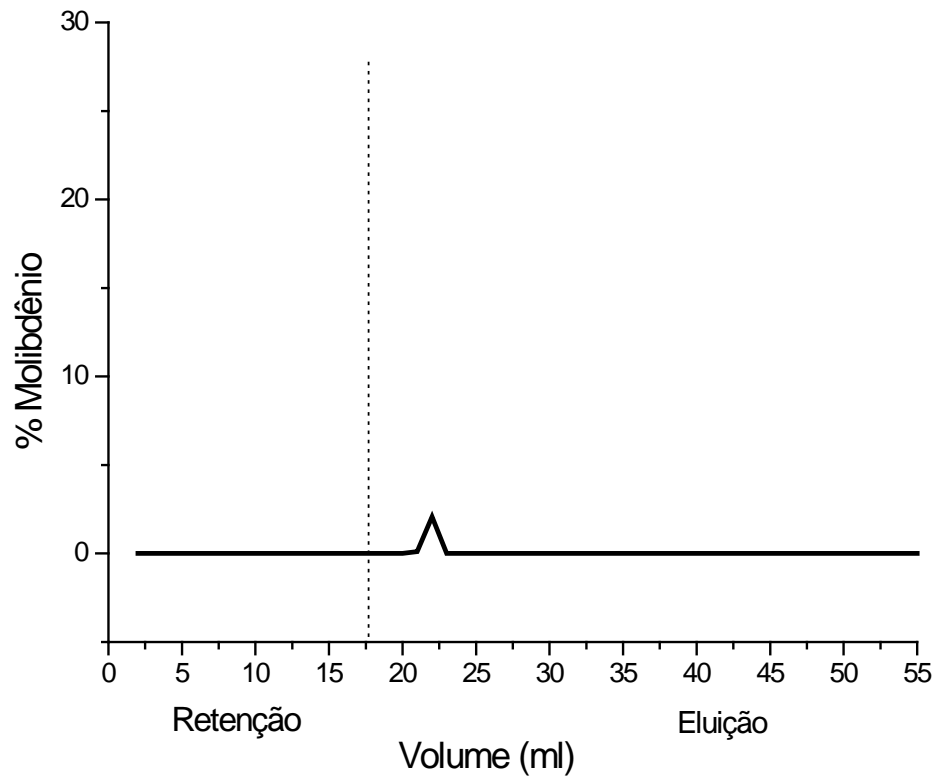


FIGURA 23 - Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito S na diluição 1:6 (S6)

Nova coluna preenchida com 10,5g de resina seca e condicionada foi percolado com 25 mL do Rejeito S com diluição 1:10 e massa total de 0,208g de molibdênio, Houve uma retenção total de 97,53%. A eluição foi feita com 50mL de NH_4OH 1,0 mol.L⁻¹ e 4,64% do metal foi recuperado da resina (FIG.13).

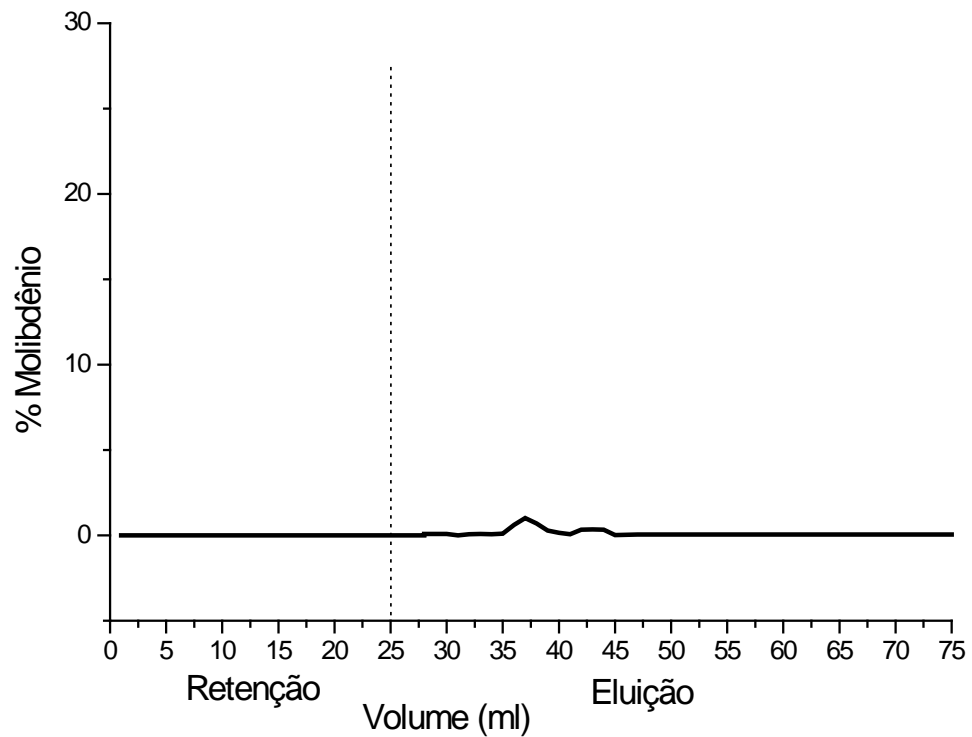


FIGURA 24 – Retenção e eluição do molibdênio usando o Rejeito S na diluição 1:10 (S10).

Para a diluição 1:15 a retenção obtida foi de 98,75% em 25mL de rejeito com uma concentração de 0,158 g de molibdênio. A eluição com 50 mL de NH_4OH 1,0 mol.L⁻¹ resultou em 11,66% de recuperação do molibdênio retido (FIG. 25)

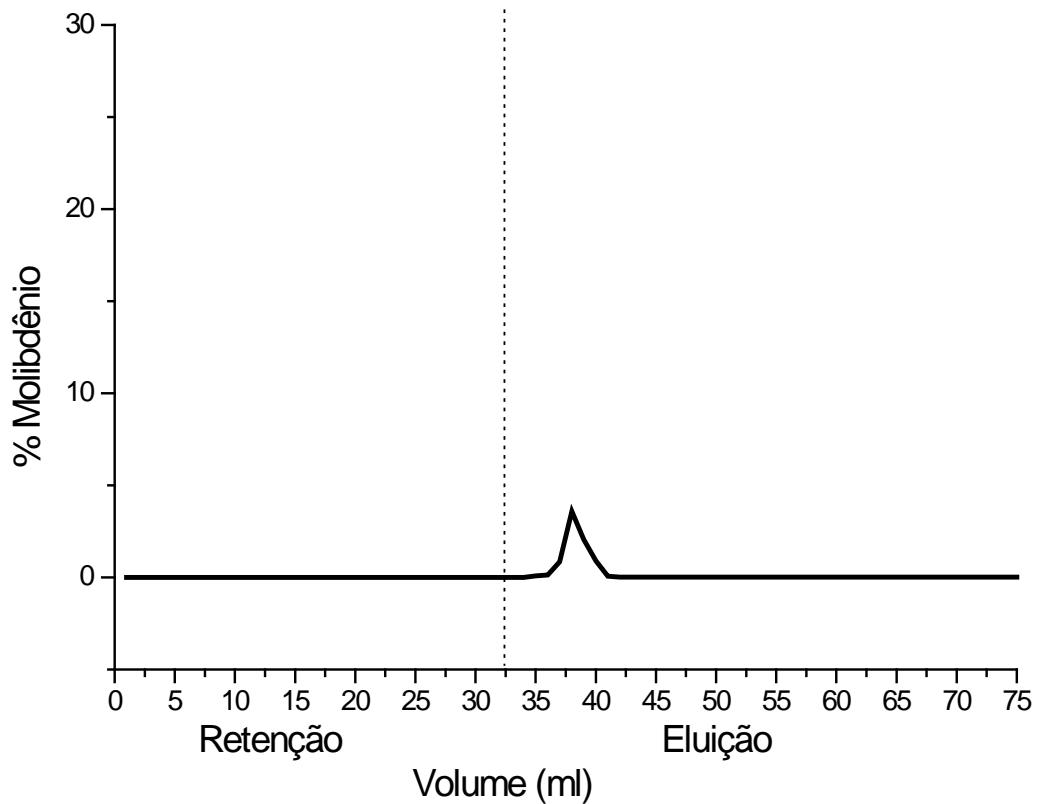


FIGURA 25 – Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito S na diluição 1:15 (S15).

Na diluição 1:6 (S6) 99,62% do molibdênio da solução foi retido na resina e a eluição com NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ apenas 2,06% do Mo foi eluído. Na diluição 1:10 a retenção foi de 97,5% e a eluição nas mesmas condições foi de 4,64%. Para a diluição 1:15 a retenção chegou a 98,75% e a eluição foi de 11,66%. Para todos os casos a eluição com NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ mostrou-se ineficiente. Os resultados obtidos com o rejeito S estão resumidos na TABELA 5.

Como a eluição com NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ não apresentou resultado satisfatório, a concentração deste eluente foi variada de $2,5$ a $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ nos experimentos seguintes.

TABELA 5 - Recuperação do Mo do Rejeito S: Retenção (R) e eluição (E) com solução de NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Rejeito/ Diluição	R (%)	E (%)
S6	99,62	2,06
S10	97,5	4,64
S15	98,75	11,66

5.1.4. Estudo da retenção e eluição do molibdênio usando o Rejeito P

Uma coluna cromatográfica preenchida com 10g de resina seca foi percolada com 20 mL de rejeito P com diluição 1:4 (P4). A retenção obtida foi de 83,6%. Para a eluição foram utilizados 40 mL de NH_4OH $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sendo eluído 66,6% do Mo retido (FIG. 26).

Na coluna cromatográfica de 0,7 cm de diâmetro interno foram colocados 10g de resina seca e percolados 15 mL do Rejeito P5. Na eluição foram utilizados 40 mL de NH_4OH $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ A retenção alcançada foi de 98,55% e a eluição foi de 85,0% (FIG. 27).

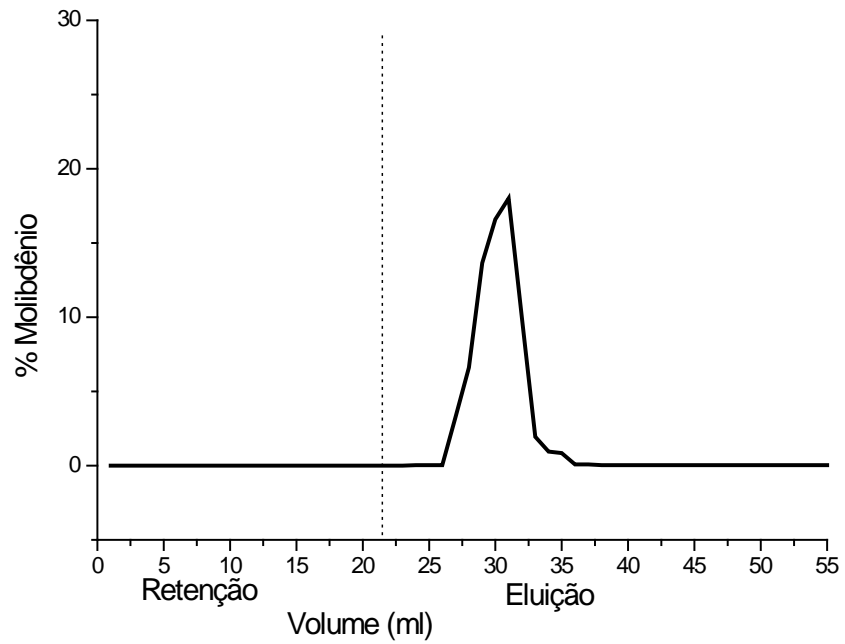


FIGURA 26 - Retenção e eluição do molibdênio usando o rejeito P na diluição 1:4 (P4).

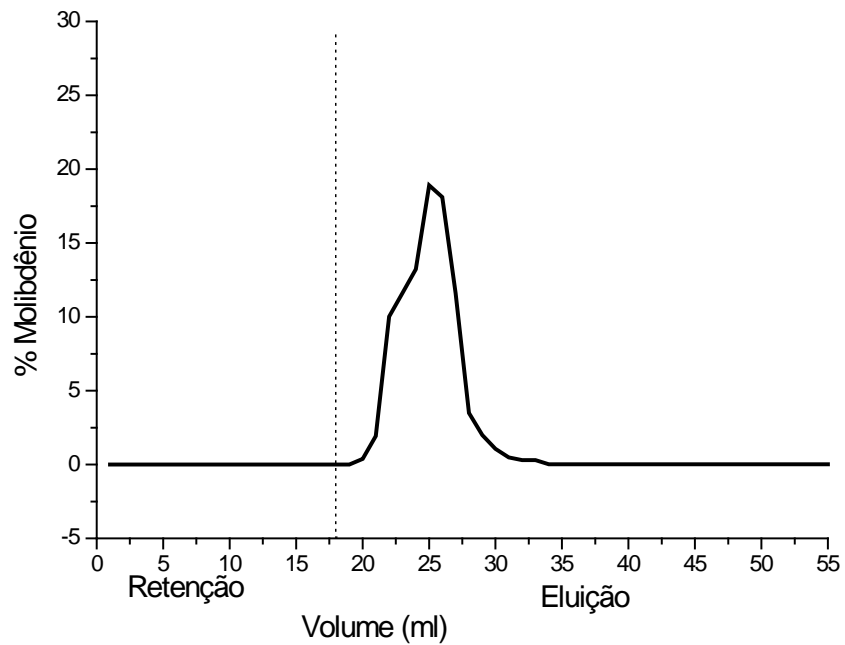


FIGURA 27 - Retenção e eluição do molibdênio do rejeito P na diluição 1:5 (P5).

Novo experimento com rejeito P na diluição 1:6 (P6) foi realizado em uma coluna com 0,7 cm de diâmetro interno, preenchida com 10g de resina seca. Foram percolados 15mL da solução de alimentação. Houve uma retenção de 96,94% do molibdênio alimentado. A eluição do molibdênio feita com NH_4OH 2,5 mol.L⁻¹ apresentou uma recuperação de 87,5% do molibdênio retido (FIG. 28).

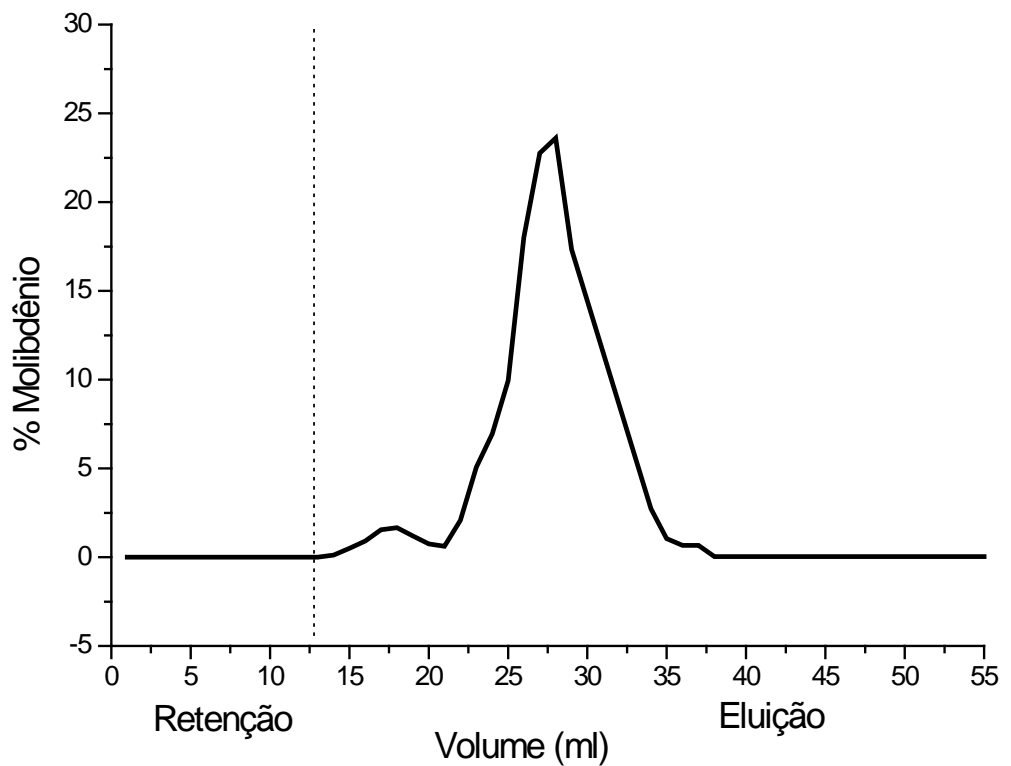


FIGURA 28 - Retenção e eluição com NH_4OH 2,5 mol.L⁻¹ do Mo usando o rejeito P na diluição 1:6 (P6).

Na TABELA 6 estão resumidos os resultados da retenção do Mo do Rejeito P nas diluições 1:4 a 1:6, variando a concentração do eluente de 2,5 a 5,0 mol.L⁻¹. O Rejeito P5 apresentou o melhor resultado na retenção do Mo, sendo a eluição mais eficiente com NH₄OH 4,5 mol.L⁻¹.

TABELA 6. Resultados da retenção do Mo e variação da concentração do eluente usando o Rejeito P.

Rejeito / Diluição	% R	E%	
		(NH ₄ OH 2,5 mol.L ⁻¹)	(NH ₄ OH 5,0 mol.L ⁻¹)
P4	83,53		66,66
P5	98,55	85,0	
P6	96,94	87,5	

5.1.5. Estudo da Eluição do Molibdênio

O estudo da eluição do molibdênio foi feito pelo método de bateladas. Como nas concentrações de 2,5 e 5,0 mol.L⁻¹ de NH₄OH os resultados da eluição não foram satisfatórios, alcançando um máximo de 87,5% de recuperação do molibdênio, estudou-se várias concentrações intermediárias de hidróxido de amônio, a saber, 3,0 mol.L⁻¹, 3,5 mol.L⁻¹, 4 mol.L⁻¹ e 4,5 mol.L⁻¹. Os resultados estão na FIG. 29. Com a concentração de 3 mol.L⁻¹ a eluição foi de 75%. Com a concentração de 3,5 mol.L⁻¹ a eluição atingiu 88,6%. Os melhores resultados foram obtidos nas concentrações 4,0 mol.L⁻¹ e 4,5 mol.L⁻¹ de NH₄OH, com a eluição do Mo 99,5 e 99,9%, respectivamente.

O rejeito utilizado foi o da Philips na diluição 1:5 onde foi obtido melhor resultado de retenção do Mo.

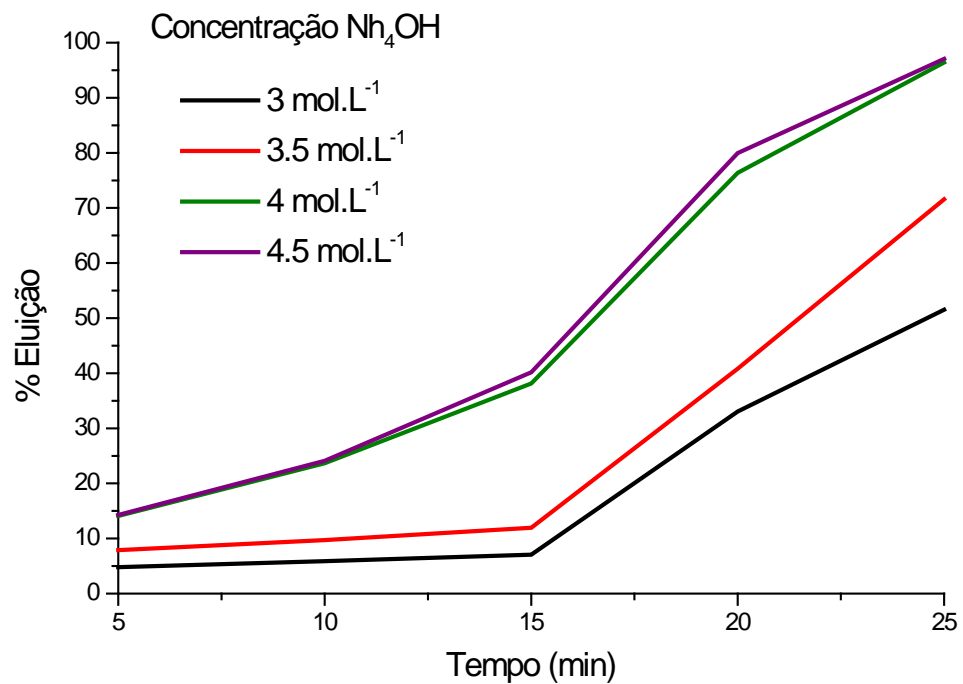


FIGURA 29 - Eluição do molibdênio em diferentes concentrações de hidróxido de amônio.

5.1.6. Estudo da capacidade da resina Dowex 2X8 na retenção do Mo

A capacidade da resina de troca iônica Dowex 2 – X8 foi determinada com a finalidade de obter um parâmetro para o dimensionamento da coluna cromatográfica para o processo de tratamento do rejeito industrial.

Na FIG. 30 está representada a curva de retenção do Mo, indicando que a capacidade da resina foi de 0,15g de Mo para cada 10g de resina seca.

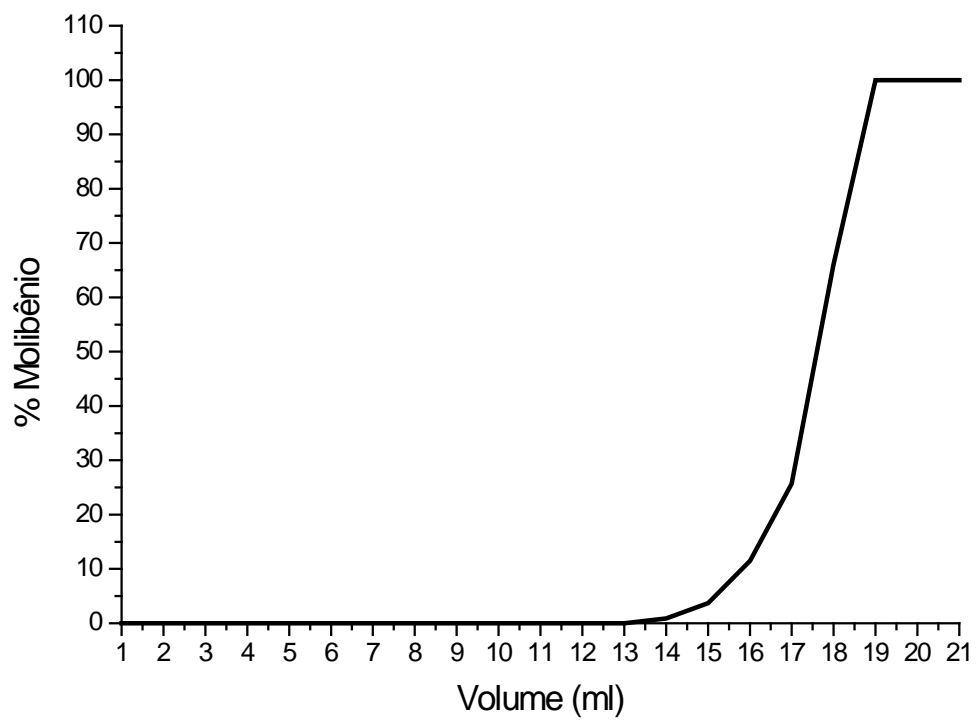


FIGURA 30 - Capacidade da resina de troca iônica Dowex 2-X8 para a retenção do Mo.

5.1.7. Recuperação dos ácidos nítrico e sulfúrico, por destilação fracionada e evaporação, e calcinação do molibdênio

A destilação fracionada é usada na separação de misturas homogêneas quando os componentes da mistura são líquidos. A destilação fracionada é baseada nos diferentes pontos de ebulição dos componentes da mistura. A técnica e a aparelhagem utilizada na destilação fracionada é a mesma utilizada na destilação simples, apenas deve ser colocado um termômetro no balão de destilação, para que se possa saber o término da destilação do líquido de menor ponto de ebulição. O término da destilação do líquido de menor ponto de ebulição ocorre quando a temperatura volta a se elevar rapidamente.

O ácido efluente proveniente das etapas de retenção do Mo foi recolhido em um balão e colocado em um sistema de destilação. O objetivo desta etapa é separar a água introduzida na diluição dos rejeitos. Isto é possível devido aos diferentes pontos de ebulição dos ácidos nítrico ($\sim 83^{\circ}\text{C}$) e sulfúrico ($\sim 338^{\circ}\text{C}$) e da água ($\sim 100^{\circ}\text{C}$). O processo inicia-se com a evaporação e condensação do ácido nítrico (de menor ponto de ebulição), seguido pela separação da água. O ácido restante no balão é o ácido sulfúrico que não necessita ser destilado. O sistema de destilação pode ser visto na FIG. 31.

Para este estudo 250mL de ácido nítrico e sulfúrico diluídos na proporção 1:5, solução esta efluente da etapa de retenção do Mo em coluna cromatográfica, foram levados ao sistema de destilação. A primeira etapa, para a retirada do HNO_3 , foi realizada em temperatura de 85°C , considerando que o ponto de ebulição do ácido é de 83°C . Foram recolhidos 100mL de ácido nítrico. Em seguida a temperatura foi elevada a 150°C , para a retirada total da água. Foram recolhidos 46mL de água. A destilação foi interrompida pois no balão restava somente o H_2SO_4 , que tem ponto de ebulição superior a 300°C .

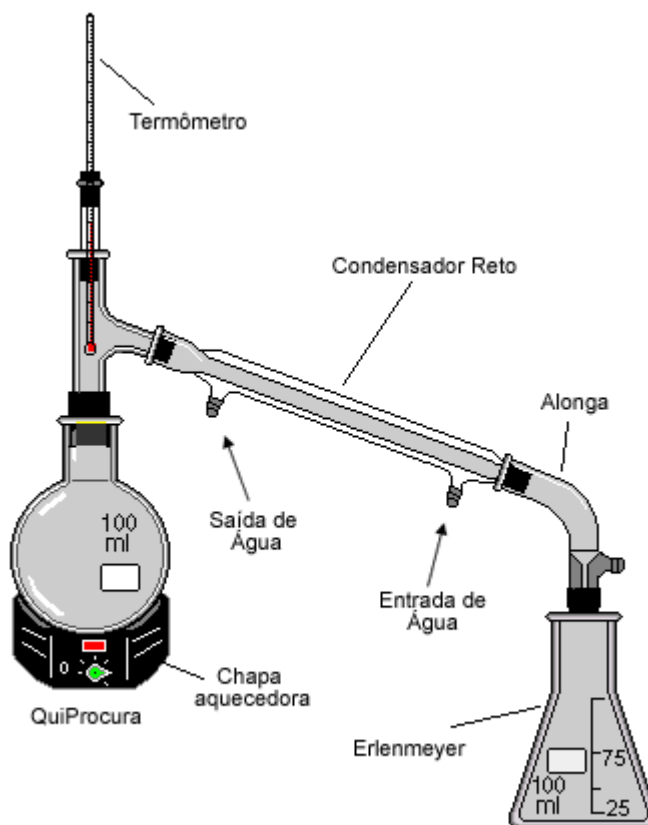


FIGURA 31 - Esquema do sistema de destilação fracionada utilizada nos experimentos de recuperação dos ácidos nítrico e sulfúrico.

Os ácidos já sem a presença da água, podem ser novamente misturados para a reutilização no processo.

As soluções recolhidas nas etapas da eluição de ambos os rejeitos foram evaporadas e, em seguida, o material seco obtido foi calcinado em uma mufla por duas horas a temperatura de 600°C para obter o óxido de molibdênio.

A resina não requer o condicionamento após a etapa de eluição, já que a própria solução de NH_4OH , utilizada na eluição do Mo, provoca sua regeneração pela adição da hidroxila, que será o ânion trocável na próxima etapa de sorção.

5.1.8. Fluxograma do processo proposto

Como conclusão dos experimentos realizados com os rejeitos das indústrias de lâmpadas, um processo de recuperação dos ácidos e do Mo pode ser visto na FIG. 32.

5.2. Segunda opção de tratamento do rejeito para as indústrias de lâmpadas

Visando atender as necessidades de contenção de custos pelas indústrias, uma segunda opção de tratamento do rejeito ácido contendo Mo das indústrias de lâmpadas foi proposta.

5.2.1. Procedimento experimental

Neste processo o rejeito, da forma que sai do processo de dissolução dos mandris de Mo, é submetido a uma destilação direta para a separação dos ácidos. Como na destilação do processo anterior, o ácido nítrico e a água são retirados e o ácido sulfúrico permanece no balão.

Durante o processo de destilação, a medida que o ácido nítrico foi evaporado, ocorreu a precipitação do Mo na solução de ácido sulfúrico remanescente. Após a completa destilação do ácido nítrico e da água, o processo foi interrompido e o precipitado foi separado por filtração, lavado, seco em estufa a 70°C e, em seguida, calcinado em mufla por duas horas a uma temperatura de 600°C.



FIGURA 32 – Diagrama do primeiro processo proposto para a recuperação do Mo e dos ácidos nítrico e sulfúrico do rejeito proveniente das indústrias de lâmpadas incandescentes e fluorescentes.

5.2.2. Resultados

Foram destilados 250 mL do Rejeito S, contendo 22,2g de molibdênio, sob agitação magnética, até a retirada do ácido nítrico e a precipitação do molibdênio. Após a interrupção da destilação, a solução resultante foi filtrada (80 mL) e analisada, apresentando uma massa residual de molibdênio de 1,24g, indicando uma perda de 5,7% do molibdênio inicial. O precipitado foi seco e calcinado obtendo uma massa 20,5g de MoO_3 .

Nos dois experimentos subseqüentes (S-2 e S-3) foram destilados 200 mL do Rejeito S, com uma massa inicial de Mo de 17,78 g. Após a destilação do ácido nítrico e da água e a separação do Mo precipitado, foi verificada uma perda de Mo no filtrado (H_2SO_4) de 1,9 g e 0,9 g, respectivamente. O material calcinado apresentou massa de 16,8 g para S-2 e de 17,3 para S-3. em MoO_3 .

Para o Rejeito P, foram destilados 200mL nos dois experimentos, P-1 e P-2, com agitação constante, sendo recuperados 130mL de ácido em ambas as destilações,

Não foi possível efetuar a filtração do precipitado de molibdênio no experimento P-1 por apresentar-se muito denso. Isto se deve, provavelmente, ao volume menor de H_2SO_4 utilizado no processo do Rejeito P. O material foi colocado em um filtro e lavado com água. Esta solução apresentou uma massa de 1,4 g de Mo. A recuperação do molibdênio neste experimento foi de 84,3%.

No experimento P-2, após a destilação, a solução contendo o Mo precipitado passou por um processo lento de filtração e apresentou uma massa de 0,67 g de Mo, o que representa uma perda de 7,5%.

O resumo dos resultados obtidos está apresentado na TABELA 7.

Tabela 7 - Resultados obtidos por destilação direta dos Rejeitos S e P.

Rejeito- Experimento	Volume	Massa	Volume	[H+]	Volume	[H+]	Massa de	Mo
	(mL)	inicial	do	no	do	no	Mo	recuperado
		de Mo	destilado	destilado	filtrado	filtrado	no	após
			(mL)	(mol.L ⁻¹)	(mL)	(mol.L ⁻¹)	filtrado	calcinação
	(mL)	(g)	(mL)	(mol.L ⁻¹)	(mL)	(mol.L ⁻¹)	(g)	(%)
S-1	250	22,22	80	1,55	94	12	0,59	97,3
S-2	200	17,78	70	2,2	55	10,6	1,9	89,3
S-3	200	17,78	90	2,2	45	12	0,19	98,9
P-1	200	8,9	130	6,9	-	-	1,4*	84,3
P-2	200	8,9	130	6,7	21	6,6	0,67	92,5

* solução de lavagem do precipitado

Na FIG. 33 é mostrada a etapa inicial de destilação, com a liberação dos vapores nitrosos. O final da destilação com o Mo precipitado no balão e, finalmente, o Mo resultante da filtração e seco a temperatura ambiente.

O óxido de molibdênio recuperado nos cinco experimentos pode ser visto na FIG. 34.

Este segundo processo proposto apresenta a recuperação dos ácidos para reciclagem no próprio processo e o Mo recuperado, por não apresentar alta pureza como no processo de troca iônica, pode ser utilizado como pigmento. Além disso, este processo apresenta menor custo de implantação em comparação com o primeiro processo.

O esquema do segundo processo proposto encontra-se na FIG. 35.

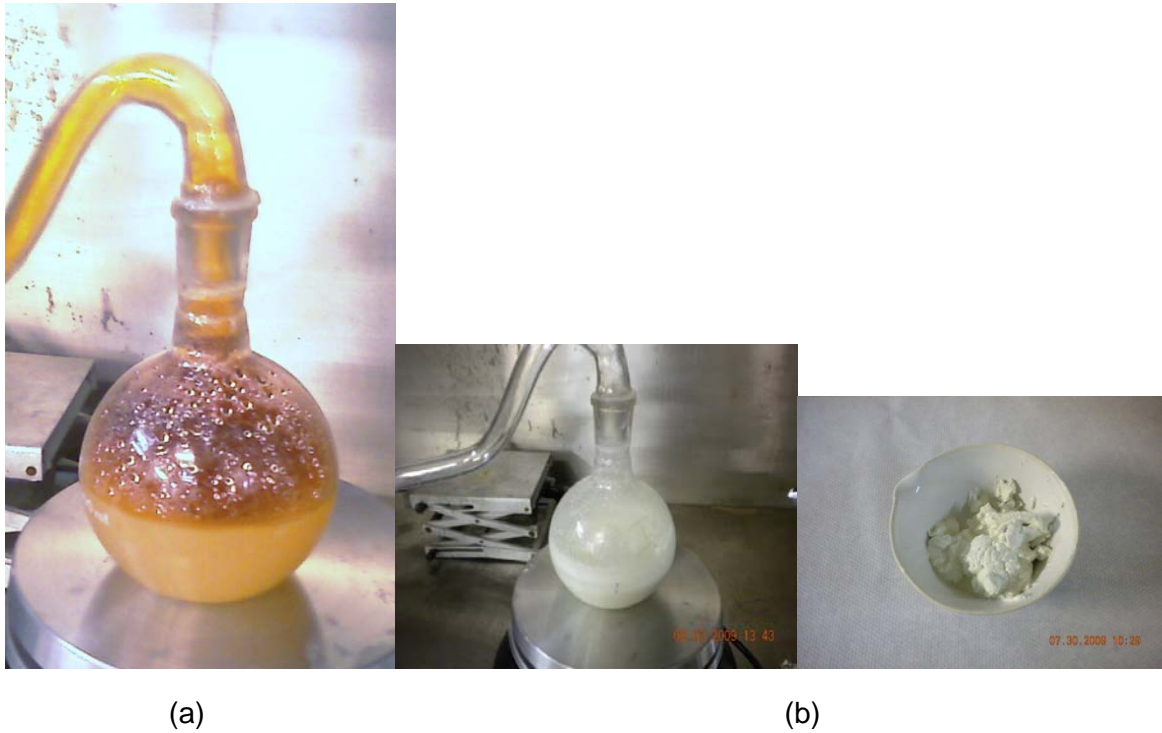


FIGURA 33 – Destilação do Rejeito P: (a) no início com a liberação de vapores nitrosos e (b) no final, o precipitado de Mo.



FIGURA 34 – Óxido de molibdênio obtido a partir dos Rejeitos S e P, pelo processo de destilação direta e calcinação do precipitado.

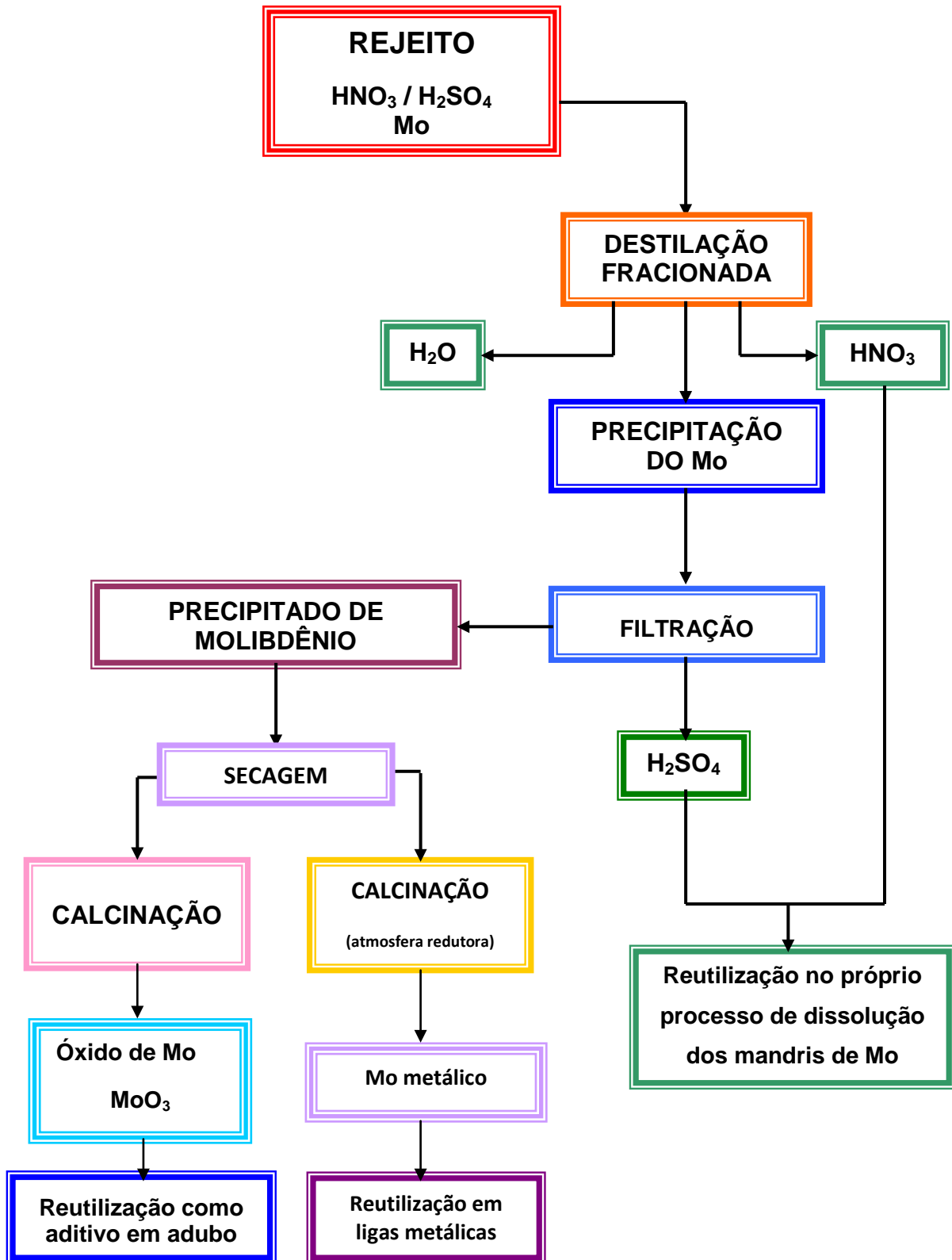


FIGURA 35 – Diagrama do segundo processo proposto para a recuperação do Mo e dos ácidos nítrico e sulfúrico do rejeito proveniente das indústrias de lâmpadas incandescentes e fluorescentes.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados dois processos para o tratamento do rejeito proveniente das indústrias de lâmpadas incandescentes e fluorescentes, com o objetivo de reciclar os ácidos e recuperar o molibdênio presente em altas concentrações.

No primeiro processo, o rejeito foi diluído até uma concentração do ácido que atingisse as condições necessárias para a retenção do molibdênio na coluna de troca iônica. A resina Dowex 2-X8 utilizada mostrou uma retenção acima de 95% e a eluição do material retido foi superior a 90% com NH_4OH 4,0 mol.L⁻¹. O ácido efluente da coluna cromatográfica na etapa de retenção do Mo foi destilado para a separação da água adicionada na diluição inicial do rejeito. Os ácidos nítrico e sulfúrico assim separados podem retornar ao processo de dissolução dos mandris de Mo. O Mo eluído da coluna pode ser seco e calcinado para obtenção do óxido de Mo.

Em visita à fábrica de lâmpadas Philips, verificou-se que a recuperação dos ácidos nítrico e sulfúrico para reciclagem no próprio processo mostrou-se como o principal item de interesse da indústria. Assim, um segundo processo, com menos etapas de tratamento e, conseqüentemente, menos oneroso, foi proposto.

Neste segundo processo, o rejeito, como vindo da indústria, foi destilado para a separação dos ácidos e o Mo precipitado foi filtrado, seco e calcinado a MoO_3 .

A recuperação do molibdênio depende do destino que a indústria deseja dar a este material. Para aplicações mais nobres, a utilização da cromatografia de troca iônica permite a obtenção de um molibdênio de alta pureza que pode ser aproveitado para a fabricação de ferramentas de aços especiais, adubos e lubrificantes. Já a destilação direta com a precipitação do molibdênio com as demais impurezas pode ter sua aplicação na indústria de pigmentos.

Conclui-se, assim, que ambos os processos propostos neste trabalho podem ser implantados nas indústrias de lâmpadas incandescentes e fluorescentes com benefícios tanto para o meio ambiente quanto para a economia da própria indústria.

Diferentemente dos processos encontrados na literatura, que apresentam longos tempos de execução, custo elevado de implantação e operação e recuperação somente do molibdênio, não proporcionando desta forma vantagens econômicas para a indústria, os processos aqui descritos propõem a recuperação total do rejeito, além de não gerar rejeitos adicionais.

ANEXOS

ANEXO A

Composição do rejeito da Sylvania do Brasil

ANEXO B

Composição do rejeito fornecido pela Philips

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. **Quím. Nova**, v.2, p. 83-88, 2002.
2. NOLK, B. Molybdenum. Disponível em:
<<http://www.wipo.int/pcttdb/en/wo=2007032228&display=disk>>. Acesso em 31 jan. 2008.
3. MEDEIROS, A.M. Histórico dos elementos químicos. V. 4, 2004. Disponível em: <<http://www.quiprocura.net/elementos/elementos/index.htm>> Acesso em: 19 set. 2008.
4. OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu, SP, 1996. cap. 5.2, p. 443.
5. KULKARNI, A.D. Recovery of Molybdenum from Spent Acid. **Metal. Mater. Trans. B**, v. 7b, p. 115-118, 1976.
6. MCCARTHY, L.V. The recovery of molibdic oxide and recycling of acids from molybdenum mandrel dissolving, In: PLANSEE SEMINAR ON NEW APPLICATIONS, RECYCLING AND TECHNOLOGY OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, May 20-24, ano, Reutte. **Proceedings...** Reutte: ano. p.45.
7. MUKHERJEE, T.K.; BIDAYE, A.C. Recovery of molybdenum from spent acid lamp making industries. **Hydrometallurgy**, v. 20, p. 147-154, 1988.
8. MOELLER, T. **Química inorgânica**. 3.ed, Espanha: Reverté, 1981. cap. 20, p. 703-706.

9. ABRÃO, A. **Operação de troca iônica**. Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1972. Apostila de curso.
10. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. cap. 18, p. 453-454. Tradução de: Roberto de Barros Faria.
11. MAHAN, B.M.; MYERS, R.J. **Química: um curso universitário**. 7.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2005.
12. ORGEL, L.E. **Introdução à química dos metais de transição**: São Paulo: Edgard Blücher, 1970. Tradução de: Tizue S. Nardi.
13. ZENG, L.; YONG, C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and purification. **Hydrometallurgy**, v. 98, p. 10–20, 2009.
14. TANGRI, S.K., SURI, A.K., GUPTA, C.K. Development of solvent extraction processes for production of high purity oxides of molybdenum, tungsten and vanadium.. **Trans. Indian Inst. Met.**, v. 51, n.1, p. 27–39, 1998.
15. OLAZABAL, M.A., ORIVE, M.M., FERNANDEZ, L.A., MADARIAGA, J.M. Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI) by ammonium salts dissolved in toluene. **Solvent Extr. Ion Exch.**, v. 10, n. 4, p. 623–635, 1992.
16. KONOMOVA, O.N.; KHOLMOGOROV, A.G.; KACHIN, S.V.; KALVAKINA, O.P.; SADOVSKAYA, E.V. Ion exchange recovery of molybdenum from nitric acidic solutions using macroporous anion exchangers with long-chained cross-linking agents. **Hydrometallurgy**, v. 68, p.83–87, 2003.

17. SHISHKOV, D.A.; SHISHKOVA, L. G. Investigation of cation-exchange behaviour of molybdenum (VI) in aqueous and ethanolic solutions of hydrochloric acid. *Talanta*, v. 12, p. 857-863, 1965.
18. FELTRE, R. **Fundamentos da química**. 4 ed., Moderna: São Paulo, SP, 2005.
19. RAVEN, P.H. EVERT, R.F.; EICHORN, S.E. **Biologia Vegetal**, 6.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. cap. 30, p. 698–719.
20. ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. São Paulo: Bookman, 2004.
21. RICKLEFS, R.E. **A economia da natureza**, 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003. cap. 7, p.141-145, cap.26, p. 463-473.
22. COLLINS, C.H. et al. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2006.
23. KUNIN, R. **Ion exchange resins**.: New York: John Willey, 1958.
24. HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**, 6.ed. Porto Alegre, Bookman, 2009. cap. 25, p. 732-756. Tradução de: Celio Pasquini.
25. HENZE, G. **Introduction to polarography and voltametry**, Herissau: Metrohm, 2003.
26. MEITES, L. **Polarograph techniques**. London: Interscience, 1955. Cap. 2.

27. AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
28. KOBAL, J.J.; SARTORIO, L. **Química analítica qualitativa**. Moderna: São Paulo, SP, 1977. p. 39.
29. SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos da química analítica**, 8.ed. São Paulo: Thomson, 2006.
30. KORKISH, J. **Handbook of ion exchange resins: their application to inorganic analytical chemistry**, Boca Raton: Chemical Rubber, 1989, v. 4. p. 352.
31. MANOSSO, H.C. **Desenvolvimento de eletrodos de troca iônica eletroquímica para tratamento de rejeitos contendo íons crômio ou céσιο**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

