

TUNGSTÊNIO



Jéssica Frontino Paulino e Júlio Carlos Afonso
Recebido em 09/02/2012, aceito em 13/09/2012

Número atômico	Z = 74	
Massa molar	M = 183,84 g/mol	
Isótopos naturais	¹⁸⁰ W (0,12%)	¹⁸² W (26,50%)
	¹⁸³ W (14,31%)	¹⁸⁴ W (30,64%)
	¹⁸⁶ W (28,43%)	
Ponto de fusão	T _f = 3422 °C	
Ponto de ebulição	T _e = 5555 °C	
Densidade	19,3 g/cm ³	

Entre 1779 e 1781, Peter Wouffe (1727-1803) e Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) descobriram que um composto ácido (hoje conhecido como ácido tungstíco) podia ser produzido a partir de um mineral chamado naquela época de tungstenita (hoje, scheelita, CaWO₄). Em 1783, os irmãos espanhóis Juan José (1742-1796) e Fausto de Elhuyar (1755-1833) obtiveram o mesmo ácido a partir de outro mineral, a volframita [(Fe,Mn)WO₄]. Ainda naquele ano, eles isolaram pela primeira vez o elemento por meio da redução do ácido tungstíco com carvão vegetal. Em função do nome do mineral, eles denominaram o novo elemento volfrâmio, que provém do alemão *wolf rahm* (baba ou saliva de lobo) e se refere às perdas de estanho a partir do processamento de seus minérios, contendo também volframita ou scheelita. Essa denominação é usada principalmente em idiomas de origem germânica ou eslava. É a partir dela que se originou o símbolo do elemento: W. Tungstênio provém da junção das palavras suecas *tung* e *sten*, que significam *pedra pesada*. É dessa forma que o elemento é mais conhecido em inglês e nas línguas de origem latina.

O tungstênio é o 18º elemento mais abundante da crosta terrestre (1,25 mg kg⁻¹). Ele ocorre principalmente na forma de tungstatos: volframita, scheelita, ferberita (FeWO₄) e hubnerita (MnWO₄). Com teores de WO₃ da ordem de 75-80% em massa, a scheelita e a volframita são hoje a principal fonte do tungstênio produzido no mundo. As reservas mundiais totalizam cerca de 3 milhões de toneladas, sendo mais de 60% localizadas na China. No Brasil, as principais jazidas de volframita estão situadas no Pará, Rondônia, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo. Os principais depósitos de scheelita localizam-se na região de Seridó, entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba. Nossas reservas representam cerca de 1% do total mundial e o país responde por 0,3% da produção mundial do elemento (cerca de 61 mil t em 2010). A China é a maior produtora mundial (85%) e é o país que mais consome tungstênio no mundo.

Os tungstatos naturais são submetidos à fusão com carbonato de sódio (Na₂CO₃) a alta temperatura, resultando em tungstato de sódio (Na₂WO₄), solúvel em água. A partir dessa solução, mediante adição de ácido clorídrico, precipita o ácido tungstíco, que é convertido em trióxido de tungstênio (WO₃) após calcinação. O tungstênio metálico é obtido por meio da redução de WO₃ sob fluxo de gás redutor (H₂) ou em presença de carbono a alta temperatura. O metal pode ser obtido na forma de pó, filamentos ou barras maciças. O WO₃ é ponto de partida

para a produção de numerosos compostos do elemento.

O tungstênio, que pertence ao grupo 6 da Tabela Periódica (junto com cromo e molibdênio), possui coloração cinza-azul. Seu ponto de fusão é o mais alto entre todos os metais, e perde apenas para o carbono em toda a Tabela Periódica. O tungstênio natural é uma mistura de cinco isótopos, um dos quais (¹⁸⁰W) é ligeiramente radioativo (emissor alfa, com meia-vida de 1,8 x 10¹⁸ anos). Possui o menor coeficiente de expansão térmica de todos os metais. É estável ao ar à temperatura ambiente, mas queima a WO₃ quando aquecido. Reage vigorosamente com flúor à temperatura ambiente e com cloro ao rubro. É resistente a ácidos, inclusive água régia. Apenas a mistura HNO₃ + HF o dissolve lentamente a quente. Resiste bem a soluções alcalinas, mas é atacado por fusões com NaOH ou Na₂CO₃ (em presença de ar ou NaNO₃), convertendo-se em tungstato.

O tungstênio é o único metal da 3ª linha de transição da Tabela Periódica com função biológica comprovada. Ele aparece em algumas bactérias e em enzimas chamadas oxirredutases, desempenhando papel similar ao molibdênio nas oxirredutases existentes no organismo humano.

O tungstênio possui estados de oxidação variando de +2 a +6, sendo o mais comum e o mais estável o +6. O tungstênio solúvel está principalmente na forma de tungstatos: o mais simples deles é WO₄²⁻, análogo ao cromato (CrO₄²⁻) e ao molibdato (MoO₄²⁻). À medida que o pH diminui, o íon tungstato simples se transforma em várias espécies polimerizadas. Por isso, a química do tungstênio solúvel em meio aquoso é bastante complexa. Dentre os chamados politungstatos, destaca-se o ânion W₁₂O₄₁¹⁰⁻, chamado paratungstato (dodecatungstato), cujos sais de sódio e de amônio são comercialmente disponíveis.

O tratamento de tungstatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos com agentes redutores (basicamente, metais alcalinos) a altas temperaturas e atmosfera inerte produz os chamados bronzes de tungstênio. Parte do tungstênio no estado de oxidação +6 é reduzido a +5. Afora a cor amarela característica do bronze (ligas cobre-estanho), colorações vermelha e violeta são possíveis conforme a quantidade de redutor empregada. Os bronzes de tungstênio possuem brilho intenso, elevada condutividade elétrica e baixa reatividade, mas são oxidáveis pelo oxigênio do ar. A redução de soluções de tungstatos com agentes redutores (Sn²⁺, Zn etc.) produz materiais de coloração azul intensa: o azul de tungstênio.

As propriedades do tungstênio o tornam indispensável



Selo do correio espanhol (1983) alusivo ao bicentenário da descoberta do tungstênio pelos irmãos Fausto (esquerda) e Juan José Elhuyar (direita).

para a sociedade atual. O primeiro importante uso comercial surgiu em 1868, como aditivo para endurecer o aço. A partir do início do século XX, houve uma grande diversificação das aplicações industriais. Hoje, mais da metade do elemento é usado na fabricação de ligas metálicas (como o ferrotungstênio, contendo cerca de 80% em massa de W), com destaque para aços de alta velocidade (*high speed steel*, usados na fabricação de instrumentos de corte por serem resistentes à abrasão), e na preparação de carbeto (W_2C , WC), os quais, devido à elevada dureza, revestem brocas de perfuração (utilizadas nas indústrias de mineração, petróleo e construção civil) e são usadas na fabricação de ferramentas de corte de alto desempenho. Na área militar, ligas de tungstênio com níquel e ferro ou cobalto são usadas na manufatura de mísseis, granadas, canhões e projéteis (o tungstênio foi importante na indústria de armamento na II Guerra Mundial). O metal é ainda empregado na fabricação de joias hipoalergênicas resistentes a riscos e arranhões e com brilho permanente (sua densidade é comparável à do ouro), de juntas e conexões para materiais de vidro pyrex® (borossilicato) (face à similaridade de seus coeficientes de expansão térmica) e de instrumentos analíticos (por exemplo, absorção atômica, analisador elementar, espectrômetro de massas). O tungstênio é o metal que compõe o ânodo nos tubos de Coolidge dos aparelhos de geração de raios X.

Os produtos químicos de tungstênio correspondem a cerca de 10% do consumo do elemento. O WO_3 , amarelo-limão, é usado como pigmento e também para colorir materiais cerâmicos. Os tungstatos $CaWO_4$ e $MgWO_4$ são componentes do pó branco que reveste internamente os bulbos de lâmpadas fluorescentes. Bronzes de tungstênio são usados na manufatura de tintas. Tungstatos de sódio e potássio são usados na indústria de couros e peles, na precipitação de proteínas sanguíneas (técnica de Folin-Wu), em análises clínicas (por exemplo, ureia e creatinina) e na dosagem gravimétrica do cálcio ($CaWO_4$). Catalisadores de Ni-W são usados em refinarias em um processo de purificação

de petróleo brutos e seus derivados, que emprega hidrogênio (H_2) a alta pressão e temperatura, chamado hidrotreatamento. O sulfeto de tungstênio (WS_2), que tem propriedades similares à grafita, é usado como lubrificante industrial a altas temperaturas (da ordem de 500 °C).

O tungstênio está presente em dois produtos do nosso cotidiano: a lâmpada incandescente e a caneta esferográfica. Esta tem como princípio a passagem de uma tinta contida em um tubo cilíndrico por uma esfera rolante que desliza sobre o papel. A escrita mantém um fluxo constante de tinta, o qual para quando se interrompe a escrita. Essa esfera deve ter dureza e densidade elevadas, características do tungstênio. A caneta foi inventada pelo húngaro László Biró (1899-1985), cuja patente depositou em 1938. As primeiras unidades foram vendidas nos Estados Unidos em 1945, e o lançamento da versão europeia por Marcel Bich (1914-1994) popularizou o produto. De 10.000 unidades vendidas em 1945, chega-se a mais de 100 bilhões hoje.

A primeira versão da lâmpada incandescente de tungstênio surgiu na Hungria em 1904. Era uma resposta à necessidade de substituir a lâmpada de filamento de carbono introduzida por Thomas Alva Edison (1847-1931) em 1879, que durava apenas algumas horas. Entre 1898 e 1909, surgiram na Europa lâmpadas de ósmio (que eram muito caras) e de tântalo (cujo filamento era frágil). Nos Estados Unidos, melhorias nos processos de purificação e fabricação de filamentos de tungstênio levaram à consagração da lâmpada incandescente que hoje conhecemos e ao fim das lâmpadas de carbono, ósmio e tântalo na década de 1910.

Jéssica Frontino Paulino (jessifp@ig.com.br), graduada e mestre, é doutoranda em Química pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, RJ – BR. **Júlio Carlos Afonso** (julio@iq.ufrj.br), graduado em Química e Engenharia Química e doutor em Engenharia Química pelo IRC/CNRS (França), é professor associado do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ. Rio de Janeiro, RJ – BR.

Referências

- CANO, T. M. *Sumário mineral*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2011.
- CANO, T.M.; COSTA, J.L. e NESI, J.R. *Economia mineral do Brasil*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 148-152, 2009.
- HILLE, R. Molybdenum and Tungsten in Biology. *Trends in Biological Sciences*, v. 27, n. 7, p. 360-367, 2002.
- LASSNER, E. e SCHUBERT, W. D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- PERCIVAL, G.A. *The electric lamp industry*. Londres: Isaac Pitman, 1920.
- SAUNDERS, N. *Tungsten and elements of groups 3 to 7 of the Periodic Table*. Chicago: Heinemann, 2004.
- WEEKS, M.E. *Discovery of the elements*. 5. ed. Easton: Journal of Chemical Education, p. 121-126, 1945.