



Adriel Martins da Silva

**Estudo de processos para recuperar o titânio
contido num rejeito de concentração de
magnetita**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Junho de 2020



Adriel Martins da Silva

**Estudo de processos para recuperar o titânio
contido num rejeito de concentração de
magnetita**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Prof. Fernando Antonio Freitas Lins

CETEM

Rio de Janeiro, 2 de Junho de 2020

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador

Adriel Martins da Silva

Graduado em Engenharia Química pela FAACZ Faculdades Integradas de Aracruz [2017]. (Aracruz, ES)

Ficha Catalográfica

Silva, Adriel Martins da

Estudo de processos para recuperar o titânio contido num rejeito de concentração de magnetita / Adriel Martins da Silva; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2020. 99 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Titânio. 3. Rejeito. 4. Análise termodinâmica. 5. Ustulação. 6. Lixiviação ácida. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais, Adinaldo Bento da Silva e Marina Chagas Martins da Silva.

Agradecimentos

A Deus por tudo que sou e por tudo o que tem feito em minha vida.

Aos meus pais, Adinaldo B. da Silva e Marina C. M. da Silva por todo amor, valores, dedicação, educação, incentivo e construção do meu caráter, não medindo esforços para que nunca faltasse nada, e que por muitas vezes indo além do que podiam para proporcionar condições ao meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu orientador Dr. Eduardo A. Brocchi pela confiança, disposição, conhecimento científico e sua orientação.

Ao meu amigo Wanderson F. Braz e sua esposa Talita B. Braz pela sua camaradagem, sua imensurável ajuda, hospitalidade, ações extras acadêmicas e as que contribuíram diretamente na minha jornada estudantil.

A Regina C. dos Santos pelo acolhimento, cumplicidade e por ter sido como uma mãe durante todo o período que estive no Rio de Janeiro.

Ao Vitor Ramos, José Brant e Letícia S. Aguilera pela fundamental ajuda e assistência na concretização do trabalho.

Ao técnico do laboratório da Casa XXI Henrique Meira por todo suporte e prestatividade.

A Flavia M. Gonçalves por sua amizade e complacência

A Dr. Maria Isabel P. da Silva, a técnica em química Gisele Barbosa e a pós-doutoranda Tamires M. Machado por todo auxílio e colaboração na realização do estudo.

Aos meus grandes amigos Elton G. Terci e sua esposa Dayana A. Machado por todo amparo, amizade e incentivo ao longo desses anos.

Aos meus inestimáveis amigos, meu irmão Miguel M. da Silva, Ludimila E. S. Leonidio, Wagner Soprani Junior, Rayssa C. Magalhães, Wesley S. Prates, Ester Cristina C. M. Prates, Yuri F. Santos e Camila V. Soprani por todo carinho, afetividade e companheirismo.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC- Rio) e ao departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) por todo suporte, apoio e infraestrutura.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Martins da Silva, Adriel; de Albuquerque Brocchi, Eduardo. **Estudo de processos para recuperar o titânio contido num rejeito de concentração de magnetita**. Rio de Janeiro, 2020. 95p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O pigmento de titânio, que representa a maior parte do consumo desse metal, em geral possui duas rotas de produção conhecidas como sulfatação e cloretação. Nos últimos anos o TiO_2 é produzido majoritariamente por cloretação devido ao fato de possuir vantagens sobre o tradicional processo de sulfato, como custo e geração de resíduo. Esse processo utiliza concentrados de ilmenita e de rutilo (natural ou sintético) como as principais matérias prima. Porém, em virtude da baixa quantidade de reservas de rutilo e do custo relacionando a concentração ilmenita, buscar novas fontes da matéria prima se torna cada vez mais relevante. Neste contexto, o presente trabalho propôs avaliar rotas de recuperação do TiO_2 contido em um rejeito da concentração de magnetita, uma das fases da produção do óxido de vanádio, através do processo de ustulação seguido lixiviação ácida. Segundo a caracterização feita por Difração de Raios-X, o rejeito é constituído de 22,2% de espécies contendo dióxido de titânio e o restante com outros minerais complexos: Clinocloro llb-2 e Tremolita. Concomitantemente, a análise de Fluorescência de Raios-X demonstrou que o titânio compõe 15,9% em massa de uma amostra do rejeito como recebido. Para o estudo, foi feita a avaliação termodinâmica das prováveis reações entre as espécies do rejeito e os agentes químicos selecionados, assim como os efeitos das variáveis de processos, a saber, proporção mássica do reagente e temperatura. A ustulação foi feita em um forno tipo mufla, com auxílio de cadinhos contendo a amostra e um dos dois reagentes propostos (NaOH e Na_2HPO_4). Em seguida, em água destilada aquecida, a amostra será imersa, e logo depois filtrada e seca para posteriormente ser lixiviada com HCl 5% aquecido, filtrada e seca. O produto final do trabalho obtido será caracterizado através métodos convencionais: MEV; EDS; DR-X e FR-X. Por intermédio da análise termodinâmica constatou-se a viabilidade para obter um produto insolúvel rico em titânio e as impurezas fosse carregadas na etapa de lixiviação. Os resultados mostraram um aumento na perda de massa ao decorrer das etapas e que a quantidade de reagente é a variável que mais influencia, enquanto a variação da temperatura não altera drasticamente. Ao final, as amostras que reagiram com NaOH , na temperatura de 850°C por 120 min com uma proporção e 50% a mais em massa de reagente da quantidade equivalente estequiométrica obtiveram um composto com 65% de

CaTiO₂ e algumas impurezas de Fe e Si, obtendo um proporção de 39,2% de Ti em relação a massa do produto final, representando 51,6% em massa de recuperação do titânio. Para as amostras ustuladas com fosfato de sódio dibásico obtiveram produtos com maior quantidade de impurezas, sendo o melhor resultado também nas mesmas condições que hidróxido de sódio, recuperando um material com 20,3% de titânio.

Palavras-chave

Titânio; Rejeito; Análise termodinâmica; Ustulação; Lixiviação ácida.

Abstract

Martins da Silva, Adriel; de Albuquerque Brocchi, Eduardo (Advisor). **Processes studies to recover a titanium bearing material from magnetite concentration tailings**. Rio de Janeiro, 2020. 95p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Titanium pigment, which represents most of the consumption of this metal, generally has two production routes known as sulfation and chloride. Currently, TiO_2 is produced mainly by chlorination due to the fact that it has advantages over the traditional sulfate process, such as cost and waste generation. This process uses concentrates of ilmenite and rutile (natural or synthetic) as the main raw materials. However, due to the low amount of rutile reserves and the cost related to Ilmenite concentration, seeking new sources of raw material becomes increasingly relevant. In this context, the present study proposed to evaluate routes of recovery of TiO_2 contained in an waste of the concentration of magnetite, one of the phases of the production of vanadium oxide, through the process of roasting followed by acid leaching. According to the characterization made by X-Ray Diffraction, the waste consist of 22.2% of species containing titanium dioxide and the rest with other complex minerals: Clinoclhor llb-2 and Tremolite. Concomitantly, the X-Ray Fluorescence analysis showed that titanium makes up 15.9% by mass of a sample of the tailings as received. For the study, a thermodynamic evaluation of the probable reactions between the species of waste and the selected chemical agents was carried out, as well as the effects of process variables, namely, reagent mass proportion and temperature. Roasting was carried out in a muffle furnace, with the aid of crucibles containing the sample and one of the two proposed reagents (NaOH and Na_2HPO_4). Then, in heated distilled water, the sample will be immersed, and soon afterwards filtered and dried to later be leached with heated 5% HCl , filtered and dried. The final product of the work obtained will be characterized by conventional methods: SEM; EDS; XRD and XRF. Through thermodynamic analysis, the viability to obtain an insoluble product rich in titanium was verified and the impurities were loaded in the leaching stage. The results showed an increase in mass loss during the steps and that the amount of reagent is the variable that most influences, while the temperature variation does not change drastically. At the end, the samples that reacted with NaOH , at 850°C for 120 min with a proportion and 50% more by weight of the stoichiometric equivalent amount obtained a compound with 65% CaTiO_3 and some Fe and Si impurities, obtaining a proportion of 39.2%

of Ti in relation to the mass of the final product, representing 51.6% by mass of titanium recovery. For samples roasted with Sodium phosphate dibasic, they obtained products with a greater amount of impurities, the best result being also in the same conditions as Sodium hydroxide, recovering a material with 20.3% titanium.

Keywords

Titanium; Waste; Thermodynamic analysis; Roasting; Acid leachin.

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão Bibliográfica	19
3	Conceitos Gerais	25
3.1	Indústria do Titânio	25
3.1.1	Processo industrial do TiO_2	26
3.1.2	Aplicações do Titânio	28
3.2	Industria do Vanádio	29
3.2.1	Processo industrial do V_2O_5	30
3.2.2	Aplicações do Vanádio	31
3.3	Processos Ustulação-lixiviação casos reais e desenvolvimento de estudos	31
3.3.1	Vanádio	31
3.3.2	Zinco	33
3.3.3	Cinza de Pirita	34
3.3.4	Lítio	35
3.3.5	Cromo	36
3.3.6	Tungstênio	37
3.4	Rejeito	39
4	Metodologia	42
4.1	Quarteamento	42
4.2	Determinação da razão equivalente entre reagente e amostra de rejeito	42
4.3	Ensaio preliminar com Ácido	42
4.4	Definição do tempo reacional de ustulação	43
4.5	Ensaio de ustulação	43
4.6	Solubilização com H_2O	44
4.7	Lixiviação Ácida	44
4.8	Análise de Perda de Massa	45
4.9	Caracterização dos produtos	45
4.9.1	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	45
4.9.2	Difração de Raios-X (DR-X)	45
4.9.3	Fluorescência de Raios-X (FR-X)	46
5	Resultados	47
5.1	Avaliação Termodinâmica para tratar o rejeito	47
5.2	Meio Reacional	50
5.3	Perda de massa	58
5.3.1	Ensaio para do Branco em ácido	58
5.3.2	Mufla	58
5.3.3	Lixiviação com água	60
5.3.4	Lixiviação HCl	61

5.3.5	Perda de Massa Total	64
5.4	MEV e EDS	68
5.5	DR-X	80
5.6	FR-X	86
5.7	Produto Final	90
6	Conclusão	92
7	Trabalhos Futuros	94
8	Referências bibliográfica	95

Lista de figuras

Figura 3.1	Produção mundial de titânio. (Adaptado [26])	26
Figura 3.2	Processos de produção mundial do TiO_2 . (Adaptado [33])	28
Figura 3.3	Fluxograma do processo de produção do V_2O_5 . (Adaptado [13])	31
Figura 3.4	Fluxograma básico do processo eletrolítico de produção de zinco. (Adaptado [42])	33
Figura 4.1	Fluxograma da Metodologia	44
Figura 5.1	Esquema de reação com ilmenita.	47
Figura 5.2	Gráfico de energia livre padrão para reações de (a) sulfatos e (b) carbonatos.	49
Figura 5.3	Gráfico de energia livre padrão para reações de (a) fosfatos e (b) hidróxidos.	49
Figura 5.4	Composição de equilíbrio entre a reação de TiO_2 com NaOH .	51
Figura 5.5	Composição de equilíbrio entre a reação de TiO_2 com NaCl .	52
Figura 5.6	Composição de equilíbrio entre a reação de TiO_2 com Na_2HPO_4 .	52
Figura 5.7	Gráfico de energia livre padrão para as possíveis reações com NaOH .	54
Figura 5.8	Reações de formação dos oxilatos. (Adaptado [9])	55
Figura 5.9	Gráfico de ΔG° por temperatura das reações de Zaki [9].	56
Figura 5.10	Gráfico de energia livre padrão para as possíveis reações com Na_2HPO_4 .	57
Figura 5.11	Gráfico de perda de massa ao longo do tempo na etapa de ustulação.	59
Figura 5.12	Perda de massa ao longo da temperatura NaOH .	59
Figura 5.13	Perda de massa ao longo da temperatura Na_2HPO_4 .	60
Figura 5.14	Amostras fundidas no cadinho.	60
Figura 5.15	Perda de massa ao longo da temperatura em H_2O com NaOH .	61
Figura 5.16	Perda de massa ao longo da temperatura em H_2O com Na_2HPO_4 .	62
Figura 5.17	Perda de massa ao longo da temperatura em lixiviação HCl com NaOH .	62
Figura 5.18	Perda de massa ao longo da temperatura em lixiviação HCl com Na_2HPO_4 .	63
Figura 5.19	Solução resultante da lixiviação com HCl .	63
Figura 5.20	Perda de massa em relação a proporção de reagente de NaOH a 800°C .	64
Figura 5.21	Perda de massa em relação a proporção de reagente de NaOH a 850°C .	65

Figura 5.22 Perda de massa em relação a proporção de reagente de NaOH a 900° C.	65
Figura 5.23 Perda de massa em relação a temperatura em cada a proporção de NaOH.	66
Figura 5.24 Perda de massa em relação a proporção de reagente de Na ₂ HPO ₄ a 800° C.	66
Figura 5.25 Perda de massa em relação a proporção de reagente de Na ₂ HPO ₄ a 850° C.	67
Figura 5.26 Perda de massa em relação a temperatura em cada a proporção de Na ₂ HPO ₄ .	67
Figura 5.27 Fases separadas no produto utilizando 50% a mais da massa equivalente estequiométrica Na ₂ HPO ₄ a 850° C.	68
Figura 5.28 Amostra do rejeito como recebido com um aumento de (a) 150x, (b) 1,0kx, (c) 3,0kx e (d) 5,0kx.	69
Figura 5.29 Espectro da amostra do rejeito como recebida.	70
Figura 5.30 Amostra 1 com um aumento de (a) 150x, (b) 180x, (c) 1,0kx e (d) 3,0kx.	70
Figura 5.31 Espectro da Amostra 1.	71
Figura 5.32 Área da Amostra da 1 rica em silício.	72
Figura 5.33 Espectro da Amostra 1 em uma área rica em silício.	72
Figura 5.34 Amostra 2 com um aumento de (a) 120x, (b) 1,0kx, (c) 4,0kx e (d) 7,0kx.	73
Figura 5.35 Espectro da Amostra 2.	73
Figura 5.36 Amostra 3 com um aumento de (a) 150x, (b) 1,0kx, (c) 3,0kx e (d) 7,0kx.	74
Figura 5.37 Espectro da Amostra 3 Imagem (c).	75
Figura 5.38 Espectro da Amostra 3 Imagem (d).	75
Figura 5.39 Amostra 4 com um aumento de (a) 150x, (b) 1,0kx, (c) 6,0kx e (d) 6,0kx.	77
Figura 5.40 Espectro da Amostra 4 Imagem (c).	77
Figura 5.41 Espectro da Amostra 4 Imagem (d).	78
Figura 5.42 Amostra 4 fase clara com aumento de (a) 150x e (b) 3,0kx, e fase escura com aumento de (c) 150kx e (d) 3,0kx.	79
Figura 5.43 Espectro da fase (a) clara e (b) escura da Amostra 4.	80
Figura 5.44 Difração de raios-x de uma amostra do rejeito como recebida.	81
Figura 5.45 Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 1.	82
Figura 5.46 Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 2.	82
Figura 5.47 Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 3.	83
Figura 5.48 Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 4.	84
Figura 5.49 Estruturas identificadas por DR-X da fase clara da Amostra 4.	85
Figura 5.50 Estruturas identificadas por DR-X da fase escura da Amostra 4.	85

Lista de tabelas

Tabela 3.1	Minérios de titânio.(Adaptado [6, 24])	25
Tabela 3.2	Produção e Reserva mundial de vanádio. (Adaptado [7])	29
Tabela 3.3	Reações de lixiviação neutra e ácida do ustulado do Zn.	34
Tabela 3.4	Composição das possíveis fases fornecida por DR-X. (Adaptado [16])	40
Tabela 3.5	Dados composicionais fornecidos pelo FR-X. (Adaptado [16])	40
Tabela 4.1	Tempo dos ensaios	43
Tabela 5.1	Possíveis produtos das reações da ilmenita com reagentes selecionados.	48
Tabela 5.2	Possível separação dos produtos das reações da ilmenita com reagentes selecionados.	50
Tabela 5.3	As espécies no equilíbrio das reações obtidas.	53
Tabela 5.4	Composição elementar da amostra como recebida.	70
Tabela 5.5	Composição elementar da Amostra 1.	71
Tabela 5.6	Composição elementar da Amostra 1 em uma área rica em silício.	72
Tabela 5.7	Composição elementar da Amostra 2.	74
Tabela 5.8	Composição elementar da Amostra 3 Imagem (c).	75
Tabela 5.9	Composição elementar da Amostra 3 Imagem (d).	76
Tabela 5.10	Composição elementar da Amostra 4 Imagem (c).	78
Tabela 5.11	Composição elementar da Amostra 4 Imagem (d).	79
Tabela 5.12	Composição elementar da Amostra 4 Imagem (c).	80
Tabela 5.13	Estruturas identificadas por DR-X na amostra de rejeito.	81
Tabela 5.14	Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 1.	82
Tabela 5.15	Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 2.	83
Tabela 5.16	Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 3.	83
Tabela 5.17	Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 4.	84
Tabela 5.18	Composição das estruturas identificadas por DR-X na fase clara da Amostra 4.	85
Tabela 5.19	Composição das estruturas identificadas por DR-X na fase escura da Amostra 4.	86
Tabela 5.20	Composição do rejeito por elemento.	87
Tabela 5.21	Composição da Amostra 1 por elemento.	87
Tabela 5.22	Composição da Amostra 2 por elemento.	88
Tabela 5.23	Composição da Amostra 3 por elemento.	88
Tabela 5.24	Composição da Amostra 4 por elemento.	89
Tabela 5.25	Composição por elemento da fase clara e escura da Amostra 4.	90

Lista de Abreviaturas

- ONU - Organização das Nações Unidas
NBR - Normas Brasileiras
BOS - *Basic Oxygen Steel*
ANM - Agência Nacional de Mineração
BA - Bahia
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS - Energia Dispersiva de Raios-X
FEG - *Field Emission Gun*
DR-X - Difração de Raios-X
ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
FR-X - Fluorescência de Raios-X
TGA - Análise Termogravimétrica
FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
EE - Equivalente Estequiométrico

1

Introdução

O crescimento populacional aliado à mudança do estilo de vida e o rápido desenvolvimento tecnológico tem aumentado os impactos do ser humano no meio ambiente. Para suprir uma demanda de produtos, mais recursos naturais são extraídos, transformados, processados, reusados e descartados [1]. Os minerais podem ser classificados como um desses recursos naturais, assim como as terras para agricultura, biodiversidade e as águas. Em praticamente toda atividade industrial ou agrícola são utilizados minerais ou seus derivados, seja no âmbito da metalurgia, construção civil, química e cultivo da terra. Além disso, eles estão cada vez mais ligados ao desenvolvimento de um país [2].

Paralelamente, desde os anos 60, uma preocupação da comunidade internacional em relação ao limite do desenvolvimento e discussões sobre a degradação provocada pela ação do homem no meio ambiente vem sido estudadas, juntamente com debates e ideias apresentadas em reuniões da comunidade, como a Conferência sobre o Meio Ambiente de Estocolmo, realizada pela ONU em 1972, reconhecido como um marco na busca por melhorias na relação do Meio Ambiente e o homem no equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e redução da degradação ambiental [3].

Em virtude disso, a crescente busca por recursos minerais se tornou um desafio para o mercado, que tem se adequadado em novas alternativas para obtenção da matéria-prima, que por muitas das vezes já se encontra em escassez [4].

O desafio é obter a maior produção harmonizada com menores impactos ambientais possíveis no âmbito das leis. Isso inclui desde a fonte e processo de extração da matéria-prima, seguindo pela logística, beneficiamento, refino do produto, até o descarte das impurezas e rejeitos da fabricação. Além disso, outro fator a ser considerado é as consequências que afetará a sociedade como todo ou em uma comunidade específica. Trata-se como responsabilidade social, econômica e ambiental relacionadas para um bom desenvolvimento sustentável. Com isso, para amenizar os impactos ambientais e diminuir demanda por matéria-prima, uma das alternativas utilizadas pelas indústrias é estabelecer um ciclo de produção, o qual minimize a saída de resíduos e a entrada da

matéria-prima [5].

A indústria do titânio se enquadra perfeitamente neste fato. Atualmente, a maior parte do consumo de titânio é em seu óxido, TiO_2 , e sua principal fonte de matéria prima encontra-se nos minerais de rutilo (TiO_2), anatásio (TiO_2) e ilmenita (FeTiO_3) [6], sendo este último o mineral responsável por 89% da produção mundial de óxido de titânio segundo o relatório Mineral Commodity Summaries 2019 pela U.S. Geological Survey [7]. Apesar de haver uma maior disposição na natureza e conseqüentemente maior consumo para o tal mineral, para que o processo majoritário utilizado pela a indústria do titânio, a saber, processo via cloração, ocorra com eficiência, é exigido certo teor de TiO_2 na matéria prima, a qual se encontra apenas em alguns tipos de minerais como rutilo [8, 9]. Contudo, devido a limitada fonte natural de rutilo, o processo de cloração na produção de TiO_2 utiliza como insumo, parte o próprio rutilo, e trata a ilmenita a fim de formar uma escória com maior teor de titânio, ou o também chamado de rutilo sintético [10]. Entretanto, usualmente a obtenção do rutilo sintético encarece o processo, pelo fato de haver um consumo de energia em multi-etapas para as conversões em redutores termosensíveis e lixiviação para remover o ferro como impureza [11].

Dito isto, estudos estão sendo desenvolvidos com um intuito de buscar alternativas viáveis para ser incorporada no processo, se tornando uma opção com menor custo e limpa segundo os aspectos ecológicos [12]. Então, aproveitar um resíduo como matéria-prima nos processos industriais vai ao encontro do desenvolvimento sustentável discutido, como também desperta o interesse no âmbito econômico.

Na Indústria de beneficiamento do vanádio no Brasil, por exemplo, o metal associado é encontrado em depósitos de magnetita titanífera, o qual passará por processos físicos e químicos até que se obtenha um produto com alto teor de V_2O_5 [13]. Porém, o produto final compõe cerca de 3% apenas da quantidade inicial de matéria prima, mais de 95% são rejeitados ao longo de todo o processo [14]. Uma das primeiras etapas da produção é a separação magnética, a qual concentra o mineral, gerando um rejeito, que de acordo com a NBR 10004 – Classificação de Resíduos sólidos [15], não é agressivo para o meio ambiente, enquadrando se pela norma como classe II A, assim como não apresenta risco no seu manuseio. Todavia, o que torna esse resíduo interessante é o fato de que ele apresenta teores de titânio e ferro, demonstrando uma potencial utilização como insumo em um novo processo [16]. Neste contexto, o trabalho presente visa avaliar rotas para recuperar TiO_2 contido no rejeito da concentração de magnetita, uma das etapas da produção industrial do V_2O_5 .

Para tanto, será abordados os seguintes objetivos específicos:

1. Avaliação termodinâmica das reações entre possíveis agentes químicos e o resíduo, visando efetividade em uma posterior separação;
2. Realização de uma solubilização seletiva do produto intermediário da reação sólido-sólido selecionada, a fim de obter um material enriquecido em TiO_2 ;
3. Determinação e quantificação dos efeitos das variáveis operacionais selecionadas;
4. Caracterização do rejeito e produtos obtidos.

2

Revisão Bibliográfica

O estudo desenvolvido por Jaafar *et al.* [17] tem por objetivo examinar as variáveis do processo de cloração, como, proporção do reagente; temperatura e tempo de cloração utilizando NH_4Cl para recuperar zinco de poeira de aciaria, obtendo o ferro como produto indesejado concomitantemente. Duas amostras do pó foram usadas, a primeira intemperizada provida de um estoque histórico e outra “fresca” ambas do *Basic Oxygen Steel* (BOS). As amostras foram secas e trituradas para atingirem uma granulometria homogênea, em seguida misturadas com reagente em excesso estequiométrico e levadas para a mufla nas temperaturas de 450 a 750° C em intervalos de 100° C em tempos de 10, 15, 30 e 45 minutos. Os autores concluíram que a cloração indica uma seletividade relativa recuperando altas porcentagens de Zn em relação ao Fe. Aproximadamente 53 a 99% de zinco são obtidos no intervalo de 10 a 180 minutos. Em temperaturas acima de 650° C é possível recuperar acima de 93% de Zn. Outro ponto é que o pó intemperizado tem maior nível de recuperação de zinco do que o não intemperizados.

Li *et al.* [18], teve o propósito de realizar um tratamento por sulfetação do minério de óxidos contendo Zn e Pb seguida de técnicas convencionais de flotação, para alcançar maior concentração desses metais. A amostra possuía uma composição de 0,97 e 7,57% de chumbo e zinco respectivamente, além de impurezas composta por ferro, enxofre, cobre, sílica e óxidos de magnésio, alumínio e cálcio. Depois do ajuste da granulometria por meio de trituradores e esmagadores, a amostra foi misturada com reagente selecionado, enxofre, com 99% de pureza e para flotação, hexametáfosfato de sódio, sulfato de cobre, xantato de butila e óleo de cânfora foram utilizados. Para os ensaios, as temperaturas utilizadas foram de 300° a 650° C, a quantidade de enxofre correspondeu a 5 e 10% em peso da mistura em um intervalo de tempo de 10 a 180 minutos na mufla. Houve um efeito significativo na ustulação com enxofre no minério de baixo teor de Zn-Pb. Sob as condições de 650° C de temperatura, 5% de reagente, 60 minutos de reação na mufla com tamanho de partículas (-74 μm) as porcentagem foram do chumbo superior a 98% e a extensão de sulfetação do zinco era superior a 95%. Após a flotação, obteve-se um concentrado com 38,9% de Zn e 10,2% de Pb dos materiais tratados

por sulfetação, e a recuperação alcançou de 88,2 e 79,5%, para Zn e Pb respectivamente.

Brocchi e Moura [19] em seu trabalho, estudaram o processo de cloração aplicado a uma variedade de escória de estanho. Para tal, realizaram a caracterização da escória bem como análise termodinâmica e experimental das reações químicas relativas ao estudo. Foram utilizadas seis escórias de fontes, locais e/ou períodos diferentes. A caracterização das amostras apontou similaridade entre as composições de algumas escórias, que continham óxidos de nióbio e tântalo. Além disso, óxidos de zircônio e titânio foram encontrados, sendo este último presentes em todas as amostras remetendo a certo interesse de recuperação. Através do microscópio foi possível identificar Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO e Al_2O_3 . As amostras foram submetidas a processos distintos, entre eles a lixiviação com HCl, carbocloração e carbotetracloração. A lixiviação foi feita em um balão de 500 mL, na temperatura de 80°C por 3 e 6 horas. Observou-se apesar de certa seletividade, este processo não gerou um material que pudesse ser atrativo comparado a faixa de composição já existente na escória. A carbocloração foi conduzida em intervalo de temperatura de 600 a 900° C. Com processo realizado na presença de agente redutor, é possível recuperar todos os óxidos de metal de interesse. E para qualquer das escórias de estanho avaliadas no tempo de 40 minutos a 900° C, pode-se transformar a maioria dos metais refratários contidos em seus cloretos. O processo de carbotetracloração foi feito sob as condições de uma faixa de temperatura de 510 a 650° C usando a pressão parcial entre 0,2 a 0,6 atm de CCl_4 . A maior perda de massa, 38% da escória, foi obtida na temperatura de 650° C com 0,6 atm de pressão parcial por um tempo de 40 minutos. Os autores concluíram que 60% da escória é inerte a cloração utilizando o tetracloreto de carbono, devido a presença de Si, Al, Ca e Mg. No entanto, alguns cloretos podem ser coletados na forma de um material enriquecido desses metais refratário como é caso dos cloretos de Nb, Ta, Zn e Ti.

O trabalho realizado por Nkosi *et al.* [20] compara a eficiência dos reagentes na recuperação de vanádio de magnetita titanífera usando cloreto de sódio, carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes combinações de condições em termos de temperatura, tempo e concentração do reagente. Os ensaios tem a intenção reagir os agentes com vanádio em titanomagnetita para formar o NaVO_3 solúvel, que depois pode ser solubilizado em ácido sulfúrico ou em água, controlando o pH para maior eficiência, e em seguida calcinação para obtenção do produto. A amostra utilizada é composta por 1,17% em massa de óxido de vanádio e o restante de óxidos de Fe, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr e Mn, sendo Fe_3O_4 compondo 75% da amostra. As condições escolhidas para

os testes foram: Temperatura da mufla entre 800 e 1200° C no intervalo de 45 a 120 minutos com 5 a 15% em massa de concentração do reagente sobre amostra. Para lixiviação, o pH da água deionizada foi controlado em 7,8 a uma temperatura de 70° C por 60 min, e após a pasta formada foi submetido a estufa por 24h a 50° C. Os autores concluíram que a melhor recuperação obtida foi através do sulfato de sódio, atingindo 95% na temperatura de 1200° C por 120 min na mufla. Seguido pelo Na_2CO_3 com 85%, e por ultimo, o sal de NaCl , com 64% de recuperação. Porém, uma análise tecnológica sugerida pelos autores aponta para uma potencial recuperação do vanádio com carbonato de sódio, devido as desvantagem do uso de sulfatos, na formação de gases tóxicos, equipamentos especiais para indústria, maior custo de reagente e estabilidade.

No trabalho escrito por Tathavadkar e Jha [21], os autores tiveram o propósito de estudar o papel da fase líquida alcalina na ustulação com carbonato de sódio do mineral de ilmenita e anatásio e seu efeito na separação de impurezas do mineral e produção de rutilo sintético. Os ensaios foram conduzidos no intervalo de 800 a 1000° C por 2 horas, e a relação de agente e amostra do mineral foi baseado na estequiometria necessária para que a reação ocorresse. Em relação a segunda etapa do teste, a lixiviação foi feita primeiramente por água a 90° C por 30 minutos, seguido de uma lixiviação com HCl 5% por 20 minutos a 70° C. Os autores afirmam que durante o experimento a formação de uma fase complexa de sal alcalino ajuda a separar o Fe_2O_3 e outras impurezas dos minérios que são removidas nos processos subsequentes de lixiviação com água e ácido. O aumento excessivo da quantidade de Na_2CO_3 na reação de ustulação, melhora a pureza do rutilo sintético, contudo, reduz consideravelmente o tamanho das partículas. Outro ponto é que na temperatura de 950° C a separação é melhorada, porem acima deste valor a massa fundiu com o cadinho, formando grandes volumes de fase líquida. Ao fim, concluíram que este processo pode ser usado para produção de rutilo sintético, pois as principais impurezas como, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CaO e V_2O_5 , foram removidas pelas técnicas utilizadas.

Silva [16] realizou seu estudo com objetivo de recuperar titânio de um rejeito da concentração da magnetita titânifera, uma das etapas da indústria do vanádio. Em seu trabalho o autor buscou indicar uma via de utilização de rota pirometalúrgica seguido de lixiviação, identificando as variáveis do processo que ponderam o tratamento. A análise por Difração de Raios-X apontou que a maior parte é composta por materiais complexados constituído Ca, Ti, Na, Si, Al, Mg, Mn e Fe, sendo a maior parte do titânio na forma de ilmenita (FeTiO_3) com aproximadamente 23,4% da composição do material. Outras estruturas que compõe a amostra identifi-

cadadas pela difração foram rutilo e anatásio, ambas as estruturas formada por TiO_2 , mas com baixa porcentagem, cerca de 2,4%; clinocloro IIB-2 ($\text{Mg}_{2,96}\text{Fe}_{1,69}\text{Al}_{1,275}(\text{Si}_{2,624}\text{Al}_{1,376}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), com aproximadamente 5,7% em massa da amostra e a tremolita ($\text{Ca}_{1,97}\text{Na}_{0,012}\text{Fe}_{0,018}\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})_2(\text{OH})_2$), com a maior porcentagem, cerca de 68,5% da amostra. A kaersutita ($\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4\text{Ti}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})$) também foi identificada, todavia, pela ausência de sua ficha no banco de dados, não foi possível quantificá-la. O experimento testou 1 g de amostra de rejeito na proporção estequiométrica equivalente suficiente, variando 50% a mais e a menos da massa do reagente, calculada teoricamente, para que todas as espécies reagissem. O agente escolhido foi Na_2CO_3 devido ao favorecimento termodinâmico das reações com as espécies envolvidas considerados na pesquisa. Os ensaios na mufla foram submetidos ao intervalo de temperatura de 800 a 900° C, em uma faixa de tempo avaliada de 15 a 120 minutos. Depois da mufla, a amostra foi conduzida para a solubilização a temperatura de 70° C por 20 minutos com 250 mL de água. Após a filtragem e secagem na estufa por 24h a 50° C, foi realizado a lixiviação ácida com 50 mL de HCl 5% com as mesmas condições de tempo e temperatura da solubilização com água, seguido de filtragem e secagem. O autor concluiu ao final que existe uma viabilidade no processo, o qual requer maiores estudos. O produto final obtido tem a predominância de perovskita (CaTiO_3) com 35% de titânio. Além disso, a quantidade de espécies solúveis formadas é proporcional ao aumento da quantidade de reagente. Para tal resultado, a temperatura e tempo ótimo de reação de mufla foram identificados sendo 850° C por 90 minutos.

Em seu estudo, Lasheen [12] desenvolveu um processo de ustulação utilizando carbonato de sódio com objetivo de tratar a escória de titânio no processo de produção de rutilo sintético através da ilmenita cristalizada em roseta avaliando os parâmetros do processo buscando sua otimização. A amostra provida de escória do processo de carboredução em forno elétrico foi submetida a padronização de tamanho, sendo definida amostra de fundo após a peneira de 325 mesh, segundo a série de Tyler. Através da análise de espectroscopia de absorção atômica, o autor identificou que a escória era composta por 72,0% em massa de TiO_2 ; 12,7% de Fe_2O_3 ; 9,0% de SiO_2 e outros compostos em quantidades menores que 2% como por exemplo, óxidos de Al, Ca, Zn, Mn, P, Cr, Mg e V. Primeiramente, foi misturado 10 g de escória com um montante de Na_2CO_3 e levado a mufla. Após o tempo de ustulação, a amostra foi submetida a lixiviação com água aquecida e em seguida HCl 33%. Para o trabalho as seguintes condições, foram implementadas, a proporção de reagente escória foi feita de 0,3:1 a 0,7:1. A temperatura dos

testes variou entre 600 a 1000° C em um intervalo de tempo de 30 a 150 minutos. A lixiviação foi feita sob refluxo com a proporção sólido/líquido de 1:3 por 30 minutos. O autor obteve bons resultados, sendo possível converter toda impureza em produtos solúveis em água ou ácido com a proporção de 0,55:1 de Na₂CO₃/escória. Em relação a temperatura, concluiu-se que a 850° C a decomposição dos constituintes é favorecida formando titanatos. No entanto temperaturas acima de 850° C forma outro tipo de escória de diferentes tipos de titanatos de sódio, contribuindo para dificuldade na lixiviação. O tempo ótimo encontrado foi de 30 minutos, sendo o suficiente para decompor as impurezas. A lixiviação foi otimizada para HCl a 20% na temperatura de ebulição, porém maior concentração de ácido carregou grandes quantidades de Fe no licor. Devido ao montante de SiO₂, cerca de 9%, ao final da lixiviação ácida, uma lixiviação com NaOH foi adicionada as etapas. Por fim, o autor conclui que foi possível obter seletividade após o uso de soda caustica sendo possível lixiviar 79% dos silicatos constituintes e que após calcinação (900° C) o produto final continha 97% de TiO₂.

Zaki [9], também desenvolveu um trabalho na tentativa de recuperar titânio através da escória titânica de roseta. Tendo em vista a problemática da sílica resultante ao fim da lixiviação ácida no trabalho de Lasheen [12] e de estudos que apontam para o interesse na utilização de soda cáustica como agente na ustulação, o autor teve como objetivo obter um produto rico em TiO₂ com a utilização NaOH e evitando a etapa após a lixiviação ácida mencionada. Para tal, o autor analisou os fatores envolvidos no procedimento como temperatura, proporção de reagente, água e HCl, como também tempo de reação na mufla. O material recebido foi caracterizado através de difração de raios-X que identificou TiO₂, Fe (total) e SiO₂ sendo os compostos majoritários da escória com 72; 12,7 e 9% respectivamente. Outros óxidos foram encontrados com menores quantidades de 2% como óxidos de Mg, Al, Ca, Mg V e Cr. Para os testes foram usados amostra de 5 g da escória de titânio (-325) misturado em um cadinho de porcelana com NaOH. Em seguida, a amostra foi levada para mufla onde foi avaliado sob a condição no intervalo de 500 a 900° C de temperatura por 30 minutos. Logo depois, as amostras foram submetida a lixiviação com água, variando a proporção sólido/líquido de 1/4 a 1/12 na temperatura de ebulição por 30 minutos para remover excesso de NaOH e vanadatos, silicatos e aluminatos alcalinos formados. Depois de filtrado, as amostras foram lixiviada com HCl 20% na proporção de 1/4 a 1/10 relação S/L por 1 hora na temperatura de ebulição, com intuito de eliminar as impurezas de Fe, Mn e Ca. Ao final, o autor obteve um produto com 99,1% de TiO₂ eliminando todo ferro e obtendo sílica em quantidades muito pequenas, cerca

0,4%. Essa composição foi alcançada nos ensaios otimizados em 850° C de temperatura de ustulação, pois na temperatura de 900° C a quantidade de ferro e sílica diminuiu após a lixiviação ácida. A proporção ótima foi de 5/6 em relação escória/NaOH em um tempo de 30 minutos na mufla. No que se refere a lixiviação com água, a proporção 1/10 de sólido/líquido, foi o suficiente satisfazer a retirada de sílica da amostra. A lixiviação utilizando HCl 20% obteve melhores resultados com a proporção S/L de 1/10 para eliminar ferro e outras impurezas não solúveis em água.

3

Conceitos Gerais

3.1

Indústria do Titânio

Titânio é elemento que pertence ao grupo quatro da tabela periódica, possui o peso atômico de $47,867 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$, sua cor é prateada esbranquiçada, e ponto de fusão é 1668° C [22]. Considerado como metal dúctil, o titânio é o nono em abundância na crosta terrestre, aproximadamente 0,6%. O estado de oxidação mais comum para este metal é Ti^{+4} e Ti^{+3} , entretanto, havendo também Ti^{+2} [23]. Na natureza o titânio é encontrado comumente em minerais, como anatásio, rutilo e ilmenita [6], e são classificados com base em sua estrutura cristalina e seu conteúdo de TiO_2 [24], visto na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Minérios de titânio.(Adaptado [6, 24])

Mineral	Fórmula química	Sistema Cristalino	Conteúdo de TiO_2 (%)
Rutilo	TiO_2	Tetragonal	92-98
Anatásio	TiO_2	Tetragonal	90-95
Broquita	TiO_2	Ortorrômico	95
Ilmenita	FeO.TiO_2	Hexagonal	40-64
Leucóxeno	$\text{Fe}_2\text{O}_3.n\text{TiO}_2$	Hexagonal	60-90
Peroviskita	CaTiO_3	Ortorrômico	40-60

Anatásio e rutilo são as duas formas alotrópicas mais comuns possuindo sistema tetragonal. Entretanto, apesar da semelhança, os minerais têm propriedades diferentes devido à distorção em suas células unitárias [24]. Enquanto o rutilo tem a maior estabilidade termodinâmica, o anatásio apresenta-se em uma fase metaestável, embora por sua maior atividade fotocatalítica, se torna mais atraente para aplicações [23]. Além disso, o anatásio pode se transformar em rutilo irreversivelmente em altas temperaturas [25]. Contudo, a estimativa é que 89% de todo consumo mundial de titânio é produzido a partir de outro mineral, a ilmenita, enquanto o restante é proveniente do rutilo, que apesar de

Discriminação	Produção			
	Ilmenita		Rutilo	
Países	(10 ³ t)	(%)	(10 ³ t)	(%)
Brasil	64	1,1	2,7	0,4
África do Sul	1.300	22,2	65	-
Austrália	720	12,3	350	-
Canadá	475	8,1	-	30,0
China	800	13,7	-	-
Estados Unidos da América ^(*)	100	1,7	-	11,5
Moçambique	490	8,4	-	-
Noruega	260	4,4	-	1,9
Senegal	260	4,4	-	-
Ucrânia	350	6,0	90	3,8
Vietnã	300	5,1	-	-
Outros países	82	1,4	129	25,8
TOTAL	5.860	100,0	740	100,0

EUA: a produção do rutilo está inserida dentro da produção de ilmenita; ^(*)
 Dado preliminar; (-) dado não divulgado ou nulo; (nd) dado não disponível.

Figura 3.1: Produção mundial de titânio. (Adaptado [26])

ter maior teor de TiO₂, está em maior escassez na natureza, segundo o relatório Mineral Commodity Summaries 2019 pela U.S. Geological Survey [7].

O Brasil possui 6,18 milhões de toneladas em reservas de ilmenita e rutilo lavráveis que correspondem a 0,8% das reservas mundiais. Em relação à produção, o país é o primeiro na América Latina, com uma produção de 66,7 mil toneladas (Figura 3.1), sendo os maiores produtores mundiais: África do Sul (20,7%), Austrália (16,2%), China (12,1%), Moçambique (7,4%), Canadá (7,2%) e Ucrânia (6,7%), de acordo com o mais recente relatório Sumário Mineral 2017 elaborado pela Agência Nacional de Mineração – ANM [26].

3.1.1

Processo industrial do TiO₂

Na indústria do titânio, apenas 5% da produção é utilizado na forma metálica, 95% é consumido como óxido, especialmente para produção de pigmentos [27, 28]. Existem dois processos principais na obtenção do TiO₂, cloração e sulfatação. Esses se diferem entre si tanto na matéria prima, quanto na produção de resíduos [21].

O processo de obtenção de dióxido de titânio por via sulfato consiste na utilização de ilmenita ou escórias titanífera [29]. Primeiramente, o ácido sulfúrico junto a ilmenita é aquecido por vapor em fluxo direto até que a

reação é alcançada. A solução é hidrolisada e geralmente é adicionado sucata para manter o ferro e outras impurezas em seus estados de menor oxidação mais solúveis. Após a filtração, a solução contendo dióxido de titânio hidratado e FeSO_4 é cristalizada a vácuo e centrifugada [30]. O TiO_2 é então precipitado da solução, formando 7% de ácido sulfúrico adsorvido como rejeito. Para obter o pigmento de rutilo, cristais de semente de rutilo (gerados por hidrólise alcalina de sulfato de titanila ou tetracloreto de titânio) são adicionados durante o passo de hidrólise [30, 31].

O processo via cloro se dá pela reação entre minério de titânio refinado (rutilo ou rutilo sintético) com cloro gasoso na presença de coque (obtido do craqueamento de óleos residuais do petróleo) resultando a formação de CO_2 e cloretos, incluindo o tetracloreto de titânio [30]. Os cloretos sólidos indesejáveis são separados por destilação e condensação, contudo, a retirada do tetracloreto de vanádio é mais desafiadora, pois a temperatura de fusão desta espécie é próxima ao do TiCl_4 , sendo necessário adicionar cobre, óleo mineral ou H_2S , para a remoção [6]. Logo após, outra destilação é feita, com objetivo de seguir apenas com dióxido de carbono e tetracloreto de titânio na fase vapor, encaminhando-a para a oxidação. Neste momento, o TiCl_2 é oxidado produzindo dióxido de titânio. Então, uma etapa de purificação é feita para a retirada dos gases obtendo o TiO_2 final [31].

O processo de sulfatação possui a vantagem de não necessitar de uma matéria prima com um alto teor de óxido de titânio, tolerando a utilização da ilmenita ou escória titanífera, por exemplo, que possui cerca de 40 a 60% de TiO_2 em seu mineral [11]. Todavia, atualmente este processo é operado por uma menor parcela na indústria do titânio, e vem diminuindo com o passar dos anos, devido a grande geração de resíduos sólidos, ácidos contaminantes e consumo de energia [9, 32], por outro lado o processo de cloração domina a indústria de produção de titânio mundial, muito devido ao apelo ambiental, pois neste processo não gera perda excessiva de resíduos tóxicos [9]. Como consequência, nos últimos 20 anos a produção de pigmentos de TiO_2 via cloração aumenta no mundo com exceção do uso de sulfatos na China [33], demonstrado no gráfico contido Figura 3.2.

Em contrapartida, a cloração exige um alto teor de TiO_2 na matéria prima, ou seja, apenas minerais como rutilo podem ser utilizados como insumo, sendo este escasso na natureza [30]. Mediante a isto, uma alternativa é o tratamento da ilmenita para produção do rutilo sintético, que nada mais é do que a redução do ferro em redutores termosensíveis, seguida de uma lixiviação, consequentemente, com esse processo tornado a planta de produção com maior custo, advindo do aumento do gasto energético [11].

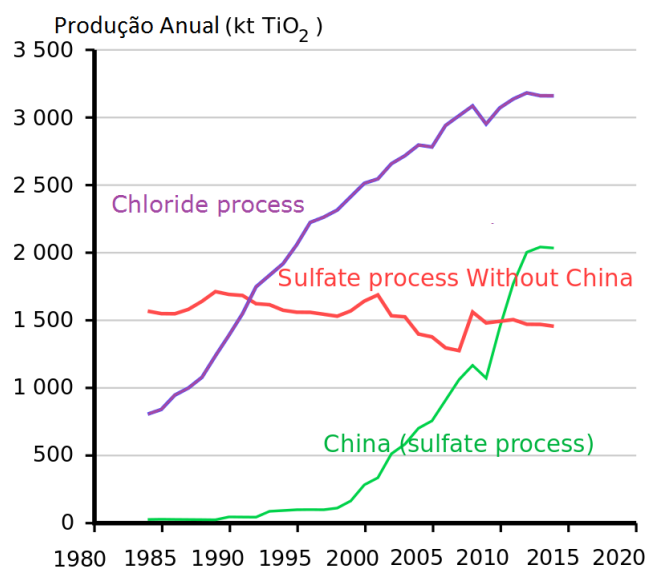


Figura 3.2: Processos de produção mundial do TiO_2 . (Adaptado [33])

3.1.2 Aplicações do Titânio

Devido a suas propriedades como, alto ponto de fusão, resistência mecânica, tenacidade, estabilidade térmica e resistência à corrosão o titânio é um dos metais mais importantes na indústria dos não ferrosos possuindo grandes aplicações [34]. O titânio é amplamente usado na fabricação de ligas, empregado em blindagem, processamento químico, hardware marítimo e também consolidado na indústria automobilística e aeroespacial pelo fato das ligas produzidas deste metal serem leves, alta resistência mecânica e a corrosão [23, 35]. Ademais, sua característica de biocompatibilidade o requisita para uma demanda de aplicações médicas. Cerca de 2% do consumo do titânio é usado para materiais odontológico e implantes [36].

Apesar da grande demanda do titânio para as referidas aplicações, o principal consumo de titânio é na sua forma oxidada (TiO_2). Como já dito anteriormente, cerca de 95% do minério de titânio é processado em dióxido de titânio, e mais utilizado para pigmentos [7, 28]. A grande demanda para pigmentos é em razão da estabilidade, baixa toxicidade e propriedade de espalhamento, sendo usado em plástico, tintas e protetor solar, papel e cosméticos e até mesmo aditivo em alimentos [9, 16]. O TiO_2 também é aproveitado pelas suas propriedades eletrônicas e óticas em áreas como fotocatalise, e semicondutores [24].

3.2

Industria do Vanádio

Vanádio faz parte do quinto grupo da tabela periódica e é um metal de cor cinza azulado. Possui um alto ponto de fusão, aproximadamente 1929°C , e densidade $6,11\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O vanádio é um metal considerado dúctil com boa resistência a corrosão em baixas temperaturas e é 22^o elemento mais abundante na terra [37].

Segundo o Mineral Commodity Summaries 2019 [7], as reservas mundiais de vanádio ultrapassam 63 milhões de toneladas. O vanádio ocorre em depósitos de rocha fosfática, magnetita titanífera, arenito, uranífero e silito, nos quais constitui menos de 2% da rocha hospedeira [38]. Ainda de acordo com o relatório, quantidades significativas também estão presentes em materiais de bauxita e carboníferos, como carvão, petróleo bruto, xisto betuminoso e areias betuminosas.

O Brasil possui uma estimativa de 130 mil toneladas de metal contido em reservas lavráveis, sendo no município de Mancarás no Estado da Bahia a maior concentração de reserva brasileira de vanádio, onde ocorre associado ao titânio e ferro, conforme a o relatório publicado pela Agência Nacional de Mineração de 2017 [26].

As maiores produtoras de vanádio são China e Rússia, seguido de África do Sul e Brasil, como pode ser visto na Tabela 3.2 juntamente com a quantidade de reserva. Como o vanádio é normalmente recuperado como subproduto ou coproduto, os recursos mundiais demonstrados do elemento não são totalmente indicativos dos suprimentos disponíveis [14].

Tabela 3.2: Produção e Reserva mundial de vanádio. (Adaptado [7])

	Produção		Reservas
	2017	2018	(10^3 toneladas)
EUA	-	-	45
Austrália	-	-	2.100
Brasil	5.210	6.300	130
China	40.000	40.000	9.500
Rússia	18.000	18.000	5.000
África do Sul	7.960	9.100	3.500

Também é importante citar que aproximadamente 80 a 85% da oferta mundial de vanádio é decorrente da extração de minérios e o restante do suprimento de catalisadores usados que coletaram vanádio durante o refinamento de óleos crus; resíduos da produção de alumina, urânio e alguns hidrocarbonetos; e cinza derivada da queima de carvão com alto teor de vanádio ou petróleo [39].

3.2.1

Processo industrial do V_2O_5

O Brasil possui uma das maiores produções de vanádio no mundo, e primeiro na América Latina [13]. Segundo o Sumário Mineral 2017 [26], o teor médio da mina de vanádio no município de Maracás-BA é de 1,34% de V_2O_5 , que é o principal produto do novo plano iniciado em 2016 na mina, para que alcançasse rapidamente a produção plena de apenas pentóxido de vanádio em flocos ao invés de ferrovanádio. Em seu relatório, a Agência Nacional de Mineração ainda afirma que até então, o maior teor descoberto pertencia às minas da África do Sul, com 0,4%. O vanádio de Maracás possui qualidades únicas obtendo alto teor de V_2O_5 e baixo nível de contaminantes como exemplo, sílica e ferro, tornando a produção com baixo custo em relação aos outros produtores do concentrado com alta qualidade.

Dificilmente o metal puro é produzido pelo fato de estar prontamente contaminado por outros muitos elementos [14]. Sendo assim, no âmbito mundial a magnetita titanífera é a principal matéria-prima para a recuperação de vanádio e sua produção de V_2O_5 está ilustrado no fluxograma contido na Figura 3.3.

As etapas do fluxograma são descritas no item 3.3.1. Outros processos podem ser utilizados dependendo da origem do minério e o produto final. Entre eles é possível citar: lixiviação ácida, utilizado para extrair simultânea de vanádio e urânio; Fusão, para formar escória rica em vanádio; Redução térmica, para transformar V_2O_5 em vanádio metal [40].

fato em produto, que é o metal e/ou composto separado da ganga e outros elementos de não interesse tecnológico [2]. Em geral, após o beneficiamento físico o minério é submetido a processos que podem ser pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos ou eletrolíticos, também podem até mesmo ser conduzido a uma combinação deles, buscando a otimização em sua produção. Muitos seguimentos utilizam em sua planta o processo de ustulação seguido lixiviação um exemplo de combinação piro-hidrometalúrgica.

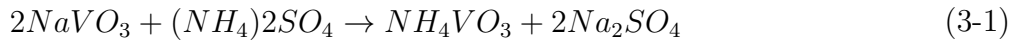
A produção de óxido de vanádio, o produto de maior demanda do seu metal é um bom exemplo prático, o qual utiliza em um de seus processos a ustulação com sais alcalinos seguido de lixiviação com intuito de obter um precipitado do metal com maior grau de pureza [40], como pode ser observado no fluxograma da Figura 2.4.

A matéria prima a magnetita titanífera é primeiramente submetida a três etapas de britagem para fragmentar e diminuir os grãos e liberar o material de interesse. Em seguida, uma separação magnética seca é feita a fim de discriminar os compostos não magnéticos dos magnéticos, que é o primeiro rejeito, o qual foi objeto de estudo do presente trabalho. Os compostos magnéticos seguem no fluxograma para etapa de moagem, que tem a finalidade de homogeneização e uma nova diminuição dos grãos. Após a moagem, é necessário retirar material magnético que ainda permaneceu da primeira separação, então minério passa por uma separação magnética úmida, gerando o segundo rejeito, seguida de filtração para retirar a água [13].

A próxima etapa depois da filtragem é a ustulação em forno rotatório. A ustulação tem o objetivo de formar um composto intermediário de vanádio que possa ser separado por lixiviação, portanto é utilizado normalmente um sal alcalino como, por exemplo, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), como é o caso da indústria provedora do rejeito, todavia, é possível utilizar também, bicarbonato de sódio e cloreto de sódio para formar vanadato de sódio [20]. Geralmente a temperatura desta etapa é acima de 1100°C , levando a oxidação da magnetita em hematita depois de 3 horas de ustulação, perdendo toda a característica magnética. Neste momento também o vanádio é extraído da magnetita em forma de sal vanadato [13].

Depois da ustulação, o material é lixiviado com água e em seguida, uma etapa para retirar sílica é realizada na solução lixiviada, que consiste em reagir o “cake” com H_2SO_4 . Logo após, a solução passa por uma etapa de precipitação com a adição de cloreto e sulfato de amônio (Reação 3-1). É nesta etapa que há a formação do polivanadato de amônio ou um metavanadato de amônio, dependendo do pH do meio no instante do processo [40]. Nesta etapa também, o rejeito resultante da filtragem do material não diluído pela lixiviação é retirado

do processo.



A solução que possui sais de sódio e sulfato de amônio é tratada. O sulfato de amônio recuperado é reciclado para a precipitação e o sulfato de sódio para a fase de ustulação. Enquanto isso, o precipitado filtrado é lavado e encaminhado ao forno elétrico que permite a passagem de ar promovendo a reação demonstrada na Reação 3-2 obtendo o pó V_2O_5 [13].



3.3.2 Zinco

O processo de obtenção de zinco metálico também utiliza um ustulação seguido de lixiviação. Segundo Martins [42] aproximadamente 95% do zinco que é produzido tem como fontes primárias os minérios de sulfetados de zinco, também denominado blenda. A rota de concentração de zinco inicia-se com uma ustulação do minério contendo zinco, logo após é feito a lixiviação neutra, lixiviação ácida, em seguida a purificação do licor e recuperação eletrolítica do metal [43]. Um fluxograma com as etapas principais destacadas do processo de concentração do minério contendo zinco é exposto na Figura 3.4.

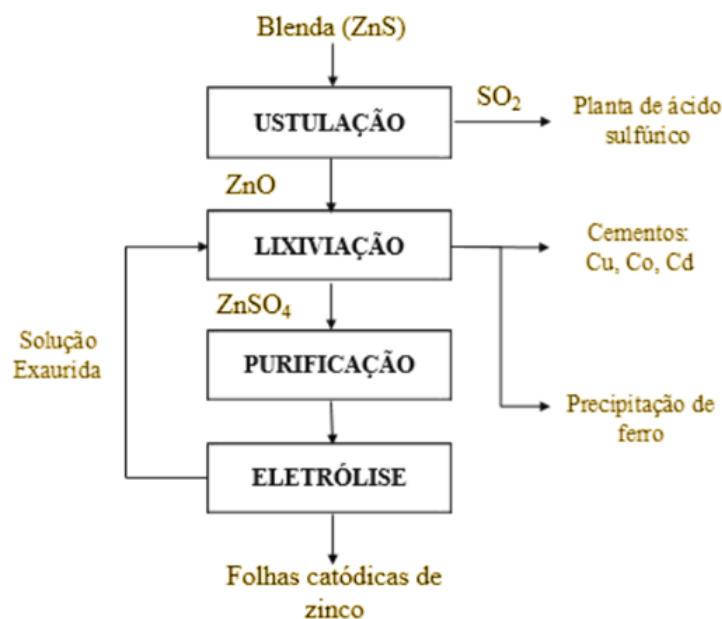
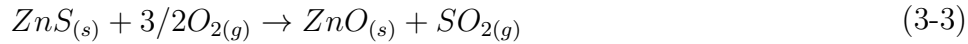


Figura 3.4: Fluxograma básico do processo eletrolítico de produção de zinco. (Adaptado [42])

Na primeira etapa de ustulação o objetivo é transformar o sulfeto de zinco em um dióxido de enxofre que possa ser lixiviado na solução de ácido sulfúrico (ver Reação 3-3). Este estágio geralmente é feito em reator de leito fluidizado numa faixa de temperatura de cerca de 930 a 1000° C [44]. Os gases produzidos são tratados para produção de H₂SO₄.



No ustulado, cerca de 90% do zinco é composto por ZnO e o restante por ferrita de zinco (ZnO.FeTiO₃). Para a lixiviação de óxido de zinco, uma solução fraca de ácido sulfúrico (pH ~ 4) é o suficiente para dissolução, contudo para a ferrita de zinco é necessário condições mais agressivas (pH < 4), por isso após a lixiviação denominada neutra a 80° C (ver reação na Tabela 3.3), o sólido e o licor são separados por filtros, o licor é levado para purificação e sólido contendo essencialmente de ferrita é direcionado a lixiviação ácida a 100° C [45].

Tabela 3.3: Reações de lixiviação neutra e ácida do ustulado do Zn.

Lixiviação Neutra	$\text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)}$
Lixiviação Ácida	$\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)}$

O licor da etapa de lixiviação ácida é levado para a remoção de ferro utilizado um dos processos: goetita; hematita e jerosita, sendo este último o mais utilizado na indústria. O objetivo é formar um composto cristalino com boa filtrabilidade e remoção contendo além de ferro, impurezas como As, Ge e Sb [43]. Em seguida, o licor contendo ZnSO₄ passa por outras fases de purificação, como por exemplo retirada de metais mais nobres do que o zinco e remoção de cobalto, que dependendo do nível de impureza, é possível apresentar muitas dificuldades para elimina-lo do licor da lixiviação neutra [46].

E por fim, a solução produzida na etapa de purificação é conduzida em cubas eletrolíticas que são carregadas com anodos de chumbo-prata intercalados com cátodos de alumínio. Então uma corrente elétrica passa pelos anodos e cátodos formando em zinco puro depositado no cátodo [45, 47].

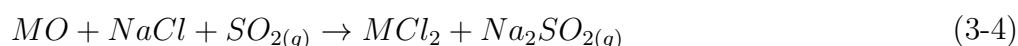
3.3.3

Cinza de Pirita

A cinza de pirita é o produto residual da produção de ácido sulfúrico a partir da pirita (FeS₂) através do processo de ustulação. Este resíduo é geralmente rico em Zn, Pb, Cu e Cd, contudo a exposição excessiva a humanos e a organismos terrestre por depósitos desse rejeito é um risco a saúde [48].

Sendo assim, processo comercial utilizado para recuperar os metais não ferrosos da cinza de pirita é a combinação de ustulação e lixiviação [49].

O processo consiste em reagir o resíduo com 8 a 10% de NaCl e conduzir ao forno a 500 a 600° C para transformar os metais não ferrosos presentes na cinza em cloretos metálicos correspondentes [50], como pode ser visto na reação da Reação 3-4.



Os cloretos formados são separados do óxido de ferro no produto de lixiviação com água. Os óxidos de ferro aglomerados são encaminhados para o alto-forno e os sulfatos são removidos por cristalização do licor da lixiviação [49]. Nestas condições, há uma tendência de formar uma mistura de sulfatos e cloretos de baixo ponto de fusão penetrando nos poros do óxido de ferro. Portanto, o processo pode ser denominado também como ustulação com sulfetos o qual o NaCl atua como um catalizador [50].

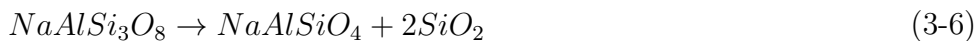
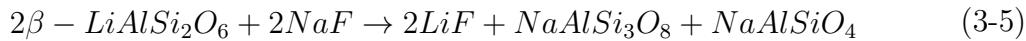
Apresentados os casos reais, a busca por concentração ou recuperação de materiais através do processo ustulação seguido de lixiviação é também objeto estudo e metodologia de artigos e periódicos na busca tecnológica, otimização e aprofundamento científicos.

3.3.4 Lítio

No estudo feito por Rosales *et al.* [51], foi investigado os efeitos e parâmetros da extração de lítio de β -espodumena, um mineral que é principal fonte do metal Li, através de ustulação com NaF e lixiviação. Além disso, foi realizada modelagem termodinâmica, análise termogravimétrica e térmica diferencial e difração de raios-X. A composição química em massa do mineral β -LiAlSi₂O₆ era de SiO₂ 68.1%, Al₂O₃ 18.6%, Li₂O 7.03%, FeTiO₃ 3.1%, Na₂O 1.8% e outros menos significantes com cerca de 1.37%.

Inicialmente a amostra foi misturada com NaF em proporções de 1:1 a 1:2,5 molar e conduzida ao forno tipo mufla no intervalo de tempo de 0,5 a 4 horas em uma faixa de temperatura de 25 a 900° C. Em seguida, a amostra “calcinação” foi levada para lavagem com água destilada a 25° C na proporção sólido/líquido de 194,4 g/L por 30 minutos, a fim de remover o fluoreto de sódio que não reagiu. Depois, o amostra foi submetida a lixiviação com H₂SO₄ 10% na proporção S/L de 46,7 g/L na temperatura de 25° C por 30 minutos. No trabalho, os autores utilizaram o software *HSC Chemistry* para modelar a reação através da função de minimização da energia livre. O modelo indicado da

reação entre β -espodumena e NaF 1:1 leva a formação de NaAlSiO₄ (nefelina), NaAlSi₃O₈ (albita) e LiF (fluoreto de lítio) como pode ser visto na Reações 3-5 e 3-6.



A análise termodinâmica apontou para o início favorável da reação entre β -LiAlSi₂O₆ e NaF a 540° C, mas os resultados indicaram que o aumento da temperatura, proporção de amostra/agente e tempo de reação favorece a extração do lítio. As melhores condições encontradas para os testes foram de 1:2 molar de β -espodumina: NaF ustulado numa temperatura de 600° C por 60 minutos. Temperaturas menores que 500° C não é possível obter Li, enquanto que na temperatura, tempo e proporções maiores que as ótimas definidas, não aumentam consideravelmente a eficiência.

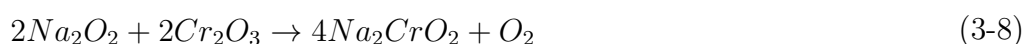
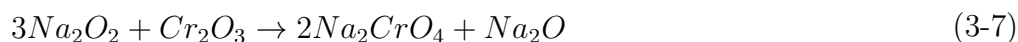
O LiF é completamente lixiviado com H₂SO₄ a 10% v/v, mantendo como subprodutos composto albita e nefelina, que são produtos valiosos. Nas condições definidas a extração de lítio alcançou aproximadamente 90%, além de ser possível recuperar o NaF que não reagiu na lavagem de água sem perda considerável de lítio, 0,36%.

3.3.5 Cromo

O trabalho de Gu *et al.* [52] buscou tratar a escória de ferro-níquel que possui quantidades consideráveis altas de óxido de cromo trivalente (1,08 a 3,07% do peso), o que pode ser prejudicial às águas de superfície por sua toxicidade. Os autores utilizaram a combinação de ustulação seguido de lixiviação obtendo Cr solúvel, propondo um novo método de recuperação seletiva do cromo a partir da escória ferro-níquel com adição de Na₂O₂ como agente na ustulação gerando um produto sem Cr (VI) que é ecologicamente correto.

A escória obtida do forno elétrico rotativo tem como SiO₂ o composto majoritário, cerca de 48,4%, seguido por MgO 30,9%; FeO 7,4%; Al₂O₃ 4%; CaO 2,4%; Cr₂O₃ 2,1; e NiO 0,1%. Inicialmente, uma amostra com tamanho padronizado (-0,074 mm) da escória foi misturada homoganeamente com Na₂O₂, que para os testes foi variado a proporção de 0,5 a 4 de reagente alcalino, e então conduzido a forno tipo mufla, o qual nos ensaios a temperatura

avaliada foi em uma faixa de 500 a 900° C no intervalo de tempo de 30 a 60 minutos. Através do diagrama de fases do sistema Na₂O₂-Cr₂O₃, foi possível deduzir a reação da ustulação alcalina exposta na Reações 3-7 e 3-8:



A qual a formação de NaCrO₂ a mais favorável a ocorrer, evitando assim a geração de Cr (VI) tóxico. Em seguida, a amostra foi lixiviada com água para obter o produto solúvel e como impureza um composto insolúvel. A proporção utilizada foi de líquido/sólido 10mL/g por 1 hora, e foi avaliado a temperatura em um intervalo de 25 a 100° C.

Ao final, o estudo demonstrou que é possível utilizar este método para recuperar seletivamente o cromo, obtendo 92,3% após a lixiviação, e 0,06% de cromo no subproduto sólido. As condições ótimas para este resultado são: Proporção de Na₂O₂ é de 1, pois com aumento da proporção de agente, a quantidade de Cr após a lixiviação diminui, chegando a 20% com proporção 1:4 de amostra de escória; A temperatura ideal para o processo foi de 600° C pois acima deste ponto não há aumento significativo de recuperação; O tempo na mufla e a temperatura de lixiviação foram de 1 hora e 50° C, respectivamente, pois acima desses valores, diminua a recuperação de cromo. Sendo assim, em concordância com a termodinâmica os autores concluíram que a adição de Na₂O₂ facilitou a recuperação do Cr via formação de NaCrO₂ solúvel e formação de impurezas insolúveis sem a geração de Cr (VI).

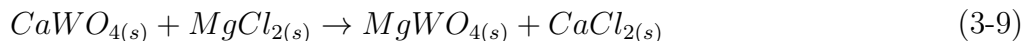
3.3.6 Tungstênio

A scheelita (CaWO₄) é o principal mineral para extração de tungstênio e responsável por dois terços da reserva de deste metal. Todavia, a lixiviação de tungstato de cálcio apresenta maiores dificuldades comparada a wolframita (MgWO₄), a qual é facilmente solúvel em NaOH. Neste sentido, Gong *et al.* [53] propuseram uma extração sequencial a partir da scheelita através da realização de ustulação com MgCl₂ seguida de lixiviação com NaOH.

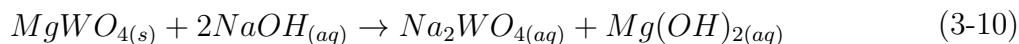
O estudo utilizou amostra de scheelita natural e sintética. Ambas as amostras continha composição majoritária de tungstato e cálcio com diferentes proporções. A scheelita natural continha 58,3% de WO₃, 20,7% de cálcio e 5,5% de flúor, outros elementos em porcentagem menores que 2, como: Sn, Al, Si,

Fe e Mo. Em contra partida, a amostra sintética foi identificada também na análise de raios-X apenas 80,5% de WO_3 e 13,9 de Ca.

Inicialmente foi misturada 40 g de scheelita com uma quantidade $MgCl_2$ que para os teste utilizou-se a razão molar [$CaWO_4/(CaWO_4+MgCl_2)$] entre 0,2 a 0,5. Em seguida a mistura foi conduzida a forno tipo mufla variando a temperatura para os ensaios de 500 a 700° C no intervalo de tempo de 1 a 5 horas. A reação prevista na mufla esta disposta na Reação 3-9.



Devido a presença de sais de cloretos solúveis como $MgCl_2$ e $CaCl_2$, após a ustulação é feito uma lavagem com água deionizada para tratar o clínquer em pó, removendo então esses sais antes da lixiviação pois, os mesmos podem reagir com $NaWO_4$ diminuindo a eficiência do processo. Por isso, os produtos da mufla são embebedados com água e agitado por uma hora, em seguida é feita a filtração e secagem por 2 horas em estufa a 95° C. Em seguida, o clínquer em pó é levado para a lixiviação com 80 mL de NaOH, nas condições para avaliação de um intervalo de concentração de 1 a 5 M, em uma faixa de temperatura de 40 a 90° C por 4 horas. A reação esperada para esta etapa é demonstrada na Reação 3-10.



Foi observado que com o aumento da temperatura, também aumentou a conversão de produtos em ambas scheelitas, sendo a scheelita sintética com maior porcentagem de conversão. Foi definida a temperatura ótima a 650° C, pois houve conversão completa dos dois tipos de mineral. O tempo escolhido como ideal foi de 4 horas, sendo suficiente para converter completamente $CaWO_4$ em $MgWO_4$, tanto para scheelita sintética e natural, sendo 3 horas suficiente para a sintética. Os autores observaram que a temperatura tem maior influencia do que a proporção de $MgCl_2$, porém com aumento da quantidade de cloreto de magnésio, há um aumento na conversão de produtos, sendo requerida maior dosagem de agente em menores temperatura. Tanto o aumento da temperatura e concentração de NaOH, aumentaram a recuperação de $NaWO_4$ de ambas scheelita.

Sendo assim, os autores concluíram que na temperatura de 650° C por 4 horas utilizando uma quantidade de 2,3 vezes o valor estequiométrico de cloreto de magnésio sobre a amostra, seguido de lixiviação com NaOH 4 M por 4 horas a temperatura de 90° C, é possível converter completamente scheelita

em MgWO_2 e atingir alta eficiências com a lixiviação alcançando 100% na scheelita sintética e 73,1% na scheelita natural.

3.4 Rejeito

O material utilizado como matéria-prima para o trabalho foi cedido por uma empresa de produção de vanádio localizada em Macarás-BA. O material é proveniente da etapa de separação magnética da magnetita titanífera, a qual concentra o produto com o mineral de interesse e descarta este rejeito contendo titânio e ferro. Este material é um pó escuro de coloração acinzentada e inodoro. A análise granulométrica feita a partir de uma série de peneiras demonstra que o tamanho médio das partículas é de $96 \mu\text{m}$ e com um número insignificante de partículas menores que $20 \mu\text{m}$.

Mediante a avaliação da composição estimada por faixa de tamanho de partícula, com auxílio do detector EDS em MEV *TM 30000* percebe-se que existem partículas bem menores do que a abertura da peneira que a corresponde, sugerindo que as partículas possuem atratividade entre si, justificado, segundo Jena *et al.* [54], pelo baixo caráter magnético característico de compostos que contém ilmenita.

Entretanto, em frações mais finas as partículas possuem tamanho com maior homogeneidade, sugerindo que essas partículas tenham caráter magnético [16].

Com os resultados fornecidos pelo detector EDS, pode-se afirmar que em frações menores existem uma presença maior de ferro e titânio, ao passo que alumínio, cálcio, silício e magnésio seguem permanentes.

Também é possível identificar, com a análise feita a partir dos resultados obtidos em MEV-FEG da *Jeol* (com aumento de 2500 e 5000 vezes), elementos que outrora não haviam sido captados: Zn, Mo e Cu. De acordo com Silva [16]. A confirmação de Ti e Fe, elementos comuns da ilmenita, e alumínio e vanádio, também foram detectados na análise.

Vale lembrar que os resultados obtidos com auxílio do EDS, não podem ser considerados reais, por ter a possibilidade haver altas variações, devida a possíveis interferências na captura de raios-x. Além disso, o MEV-FEG, apenas é utilizado para identificar a topografia da amostra, ou seja, não apresentam ligação entre o contraste e o peso atômico do elemento [55].

A análise de DR-X utilizando o software *Highscore*, o qual identifica as melhores fases correspondentes ao difratograma da amostra, demonstra as mais prováveis fases presentes no composto utilizando conjuntamente o método de refinamento de Rietveld. A maior quantidade de titânio é encontrada na

ilmenita. A kaersutita presente no rejeito não possui ficha catalográfica na base de dados ICSD, impossibilitando a quantificação desse mineral que contém Ti através do *Topas*. Entretanto, no programa *Highscore*, a ficha deste mineral está disponível, ao passo que é possível incluí-lo na difração e obter uma aproximada quantidade das fases do rejeito recebido, por perceber que os picos da ficha pertencentes à kaersutita se encaixam com coerência aos da amostra [16].

Para uma melhor compreensão, a Tabela 3.4 contém os minerais encontrados através da análise no DR-X e suas respectivas composições. Nota-se uma grande quantidade de tremolita e ilmenita, indicando uma mistura de grãos de Mg, Si, Fe e Ca complexados.

Tabela 3.4: Composição das possíveis fases fornecida por DR-X. (Adaptado [16])

Mineral	Fórmula	Comp.(%)
Rutilo	TiO ₂	2,12
Anatásio	TiO ₂	0,32
Ilmenita	FeO.TiO ₃	23,35
Tremolita	(Ca _{1,97} Na _{0,012} Fe _{0,018})Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)OH ₈	68,47
Clinocloro IIB-2	(Mg _{2,96} Fe _{1,69} Al _{1,275})Si _{2,624} Al _{1,376} O ₁₀ 10)(OH) ₈	5,73
Kaersutita	NaCa ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₄ Ti(Si ₆ Al ₂)O ₂₂ (OH)	-

Conjuntamente, a análise de fluorescência de raios-x foi feita a partir de uma amostra do rejeito. Resultado exibido na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Dados composicionais fornecidos pelo FR-X. (Adaptado [16])

Óxidos	Composição (%)
SiO ₂	35,6
FeTiO ₃	25,8
TiO ₂	11,3
MgO	11,0
Al ₂ O ₃	7,7
CaO	7,0
Na ₂ O	1,0
MnO	0,3
K ₂ O	0,3
SO ₃	0,2

A análise identifica todos os compostos amorfos e cristalinos, obtendo uma quantidade maior de espécies do que a análise de DR-X, como por exemplo, o titânio, sugerindo que o mesmo pode apresentar em pequenas quantidades em compostos amorfos [16].

O resultado exhibe um perfil majoritário de óxidos compostos por silício e ferro. Os compostos em forma de óxidos são responsáveis por 61,4% da amostra.

4 Metodologia

A metodologia experimental adotada é uma adaptação utilizada por: Lasheen [12]; Silva [16]; Tathavadkar e Jha [21]. O processo de ustulação foi realizado em um forno tipo mufla ao qual foi inserida a amostra com reagente selecionado na proporção estabelecida em cadinhos de porcelana no tempo e temperaturas pré-definidas.

4.1 Quarteamento

A composição do rejeito pode variar significativamente dependendo da área escolhida, sendo assim foi realizado primeiramente um quarteamento a fim de garantir uma maior homogeneidade possível utilizando o quarteador tipo Jones.

4.2 Determinação da razão equivalente entre reagente e amostra de rejeito

A definição da proporção utilizada para os reagentes em razão da amostra do rejeito foi realizada através do auxílio do programa *HSC Cheminsty 6.0*. Por intermédio da função no software, *Equilibrium Compositions*, obteve-se as possíveis espécies resultantes da reação entre as substâncias encontradas na análise de DR-X (ver Tabela 3.1) e os reagentes selecionados, na escala de temperatura de trabalho. Em seguida, as reações que possivelmente aconteceriam foram escritas, e através da função *Reaction Equations*, encontrou-se as principais reações que termodinamicamente são favorecidas a ocorrerem. Assim, baseado nessas reações, o cálculo foi feito obtendo a proporção “estequiométrica”, ou razão equivalente dos reagentes para que reagisse completamente com 1 grama da amostra.

4.3 Ensaio preliminar com Ácido

Foi feito um ensaio com a amostra do rejeito antes de passar pela etapa de ustulação, a fim de comprovar que apenas o ataque do ácido não é o suficiente para carregar as impurezas seletivamente, ou por ventura a solubilização de

um composto rico em titânio. Utilizou-se uma amostra de 2 gramas do rejeito submergindo-a em 50 ml de HCL 5% a 70° C por 20 minutos em um Erlenmeyer sob agitação de um agitador magnético com aquecimento. Em seguida, a solução foi filtrada por um papel filtro e lavada com 250 ml de água destilada por quatro vezes. O produto sólido retido no papel filtro foi levado para estufa por 24 horas a 50° C, e por fim, pesado.

4.4

Definição do tempo reacional de ustulação

O tempo para que as reações ocorressem na mufla foi determinado por 6 ensaios. O teste foi realizado na temperatura de 850° C com proporção equivalente de reagente e rejeito para cada reagente selecionado.

Um grama da amostra do rejeito e uma quantidade equivalente do reagente foram pesados e misturados procurando estabelecer uma homogeneidade na mistura para então serem colocados em um cadinho com seu peso previamente aferido.

Subsequentemente, as amostras eram inseridas na mufla variando o tempo de acordo com a Tabela 4.1. Após cada ensaio, a massa do cadinho e amostra era pesada para observar o comportamento de perda de massa, a fim de escolher o tempo com a maior perda.

Tabela 4.1: Tempo dos ensaios

Ensaio	Tempo (min)
1	5
2	15
3	30
4	60
5	90
6	120

4.5

Ensaio de ustulação

Com o tempo de reação definido o próximo passo foi variar a temperatura e a proporção do reagente no tempo estabelecido. Nesta etapa as três temperaturas escolhidas foram 800, 850 e 900° C. Já a proporção foi variada de 50% a mais e a menos da razão equivalente dos reagentes.

Os ensaios foram feitos semelhante aos do item anterior, sempre tomando nota dos pesos da amostra, reagentes, cadinhos, massa inicial e final.

4.6

Solubilização com H₂O

Depois da ustulação as amostras foram submetidas a uma solubilização com água destilada na intenção de retirar toda a impureza solúvel. O produto resultante do ensaio anterior foi pesado e logo depois emerso em um Erlenmeyer com 250 mL de água destilada a 70° C por aproximadamente 20 minutos. Para esse procedimento, o aquecimento e agitação foram realizados por um agitador magnético com aquecimento. Um termômetro foi colocado na mistura, para que pudesse ser feito o monitoramento da temperatura.

Após o tempo de solubilização, filtrou-se a mistura por um papel filtro qualitativo em um funil, utilizando uma bomba a vácuo. O material retido no papel era lavado com 250 ml de água por quatro vezes. Ao final, o pH da água da ultima lavagem era medido e o filtrado era levado a estufa por 24 horas a 50° C.

4.7

Lixiviação Ácida

Etapa posterior se deu pela lixiviação utilizando um ácido com baixa concentração. Depois de seco, o resíduo foi pesado e levado para ser emerso em 50 mL de HCl 5% a 70° C por cerca de 20 minutos. O intuito era retirar as impurezas que não foram outrora solubilizadas em água, mas que eram solúveis em ácido. De mesmo modo que no item anterior, o agitador magnético com aquecimento foi utilizado na lixiviação. A filtração também ocorreu da mesma maneira, medindo-se o pH após a quarta lavagem com 250 mL de água. Seguidamente, o material retido no papel foi levado para estufa com a temperatura de 50° C durante 24 horas.

Finalmente, a massa do produto final era aferida e levada para caracterização. Um resumo de todo processo está disposto na Figura 4.1 como fluxograma.

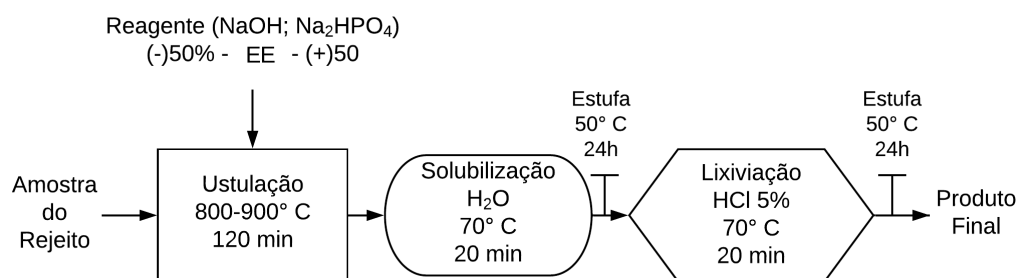


Figura 4.1: Fluxograma da Metodologia

4.8

Análise de Perda de Massa

Dezoito ensaios ao total foram realizados inicialmente, submetendo-os a etapa de ustulação, solubilização e lixiviação ácida, variando a temperatura e a estequiometria equivalente, mantendo-se o tempo constante para todos. Ao final, algumas conclusões a respeito da análise de perda de massa também foram realizadas.

4.9

Caracterização dos produtos

4.9.1

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Com o intuito de caracterizar a morfologia das partículas da amostra e produto foi utilizado *Hitachi TM3000*, um microscópio eletrônico de varredura de bancada localizado na PUC-Rio que utiliza detector de elétrons retroespalhados, sendo possível gerar imagens tridimensionais e de ampliação de até 30.000x.

Também foi realizada uma análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia característica de Raios-X, EDS. Este detector é acoplado no MEV que utiliza o software *SwiftED* da *Oxford Instruments Analytical*, sendo possível identificar a composição elementar de cada partícula da amostra e produto na área escolhida.

4.9.2

Difração de Raios-X (DR-X)

Foi realizada a análise de Difração de Raios-X a fim de identificar as estruturas cristalinas e fases presentes do produto final em ambas às rotas reacionais.

O difratômetro está localizado no laboratório de Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), da marca *PANalytical*, modelo *X'pert Pro XPD*, com potência de 40kV e 40mA de corrente. O Equipamento possui radiação CuK, e as análises foram feitas em uma varredura 2 de 5 a 100°, com passo de 0,05° e tempo de aquisição de 300 s por passo.

Foi utilizado o software *Highscore* da *PANalytical* para análise qualitativa das fases na amostra do rejeito e no produto final. Definido as amostras e as encontrando no banco de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), determinou-se as quantidades percentuais em massa através do software *Topas* da *Bruker*.

4.9.3

Fluorescência de Raios-X (FR-X)

Para identificar a composição química da amostra do rejeito e produto, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo EDX-7000 da marca Shimadzu, localizado da PUC- Rio. Os resultado é qualitativo e semi-quantitativo referente ao percentual mássico das amostras são determinado com auxílio do software *PCEDX PRO* e *PCEDX Navi*.

5 Resultados

5.1 Avaliação Termodinâmica para tratar o rejeito

O rejeito proposto a ser tratado proveniente da etapa de separação magnética do minério portador do vanádio, é composto por fases distintas contendo alumínio, silício, titânio, magnésio e entre outros agregados complexos dispostos na Tabela 3.4.

Para recuperar o metal de interesse, neste caso o titânio, o estudo propôs realizar simulações de reações em alta temperatura, utilizando o software *HSC Chemistry*, obtendo um composto que pudesse ser solubilizado e as impurezas insolúveis ou vice-versa.

Foram feitas as simulações com ilmenita que é o mineral portador do metal de interesse com os agentes selecionados, conforme a Figura 5.1.

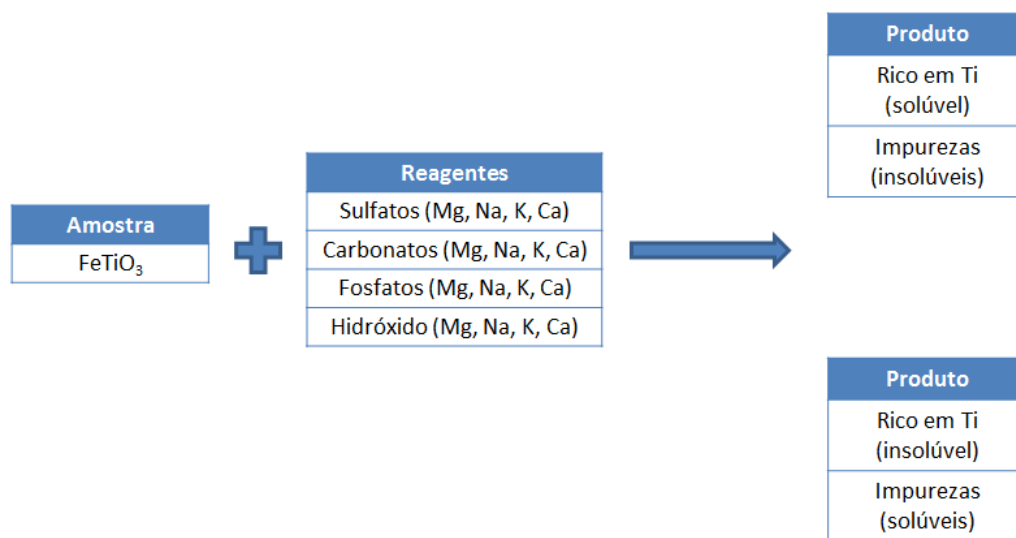


Figura 5.1: Esquema de reação com ilmenita.

Mediante ao resultado da função *Equilibrium Compositions* do software usado obteve as seguintes espécies como possível produto para todos os agentes escolhidos dispostos na Tabela 5.1.

Algumas interações demonstraram baixa reatividade, ou seja, o reagente proposto praticamente não se alterou ou reagiu em quantidades insignificantes.

Tabela 5.1: Possíveis produtos das reações da ilmenita com reagentes selecionados.

	Mg	Na	K	Ca
Sulfato	MgTiO ₃ TiO ₂ FeTiO ₃ O _{2(g)} SO _{2(g)}	Baixa reatividade	K ₂ TiO ₃ FeTiO ₃ SO _{2(g)}	CaO*TiO ₂ TiO ₂ FeTiO ₃ SO _{2(g)}
Carbonatos	MgTiO ₃ MgO TiO ₂ FeO CO _{2(g)}	Baixa reatividade	K ₂ TiO ₃ FeO CO _{2(g)}	Ca TiO ₂ FeTiO ₃ Fe ₂ TiO ₅ CO _{2(g)}
Fosfato	Baixa reatividade	TiO ₂ Na ₆ P ₂ O ₈ FeO*TiO ₂	K ₂ TiO ₃ KPO ₃ FeO	Baixa reatividade
Hidróxido	MgTiO ₃ MgO FeO TiO ₂ H ₂ O _(g)	4Na ₂ O*5TiO ₂ Na ₂ O*2TiO ₂ FeO*TiO ₂ TiO ₂ FeO H ₂ O _(g)	K ₂ TiO ₃ TiO ₂ FeO FeO*TiO ₂ Fe ₂ TiO ₄ H ₂ O _(g)	CaO*TiO ₂ FeO H ₂ O _(g)

É possível observar também que os compostos são comuns referentes ao metal não ferroso utilizado, com destaque as reações com potássio que independente do reagente ser um sal ou base tem como produto principal um titanato de potássio. Assim como os sais de magnésio, o qual, com exceção ao fosfato de magnésio com baixa reatividade, todos formaram MgTiO₃ como produto.

Em seguida, com auxílio da função *Reaction Equation* no *HSC Chemistry* uma análise foi feita baseado na minimização da energia livre, a fim de apreciar o favorecimento das reações levando a formar os produtos sugeridos. As reações e gráfico referente a cada reação esta apresentado na Figura 5.2 e 5.3.

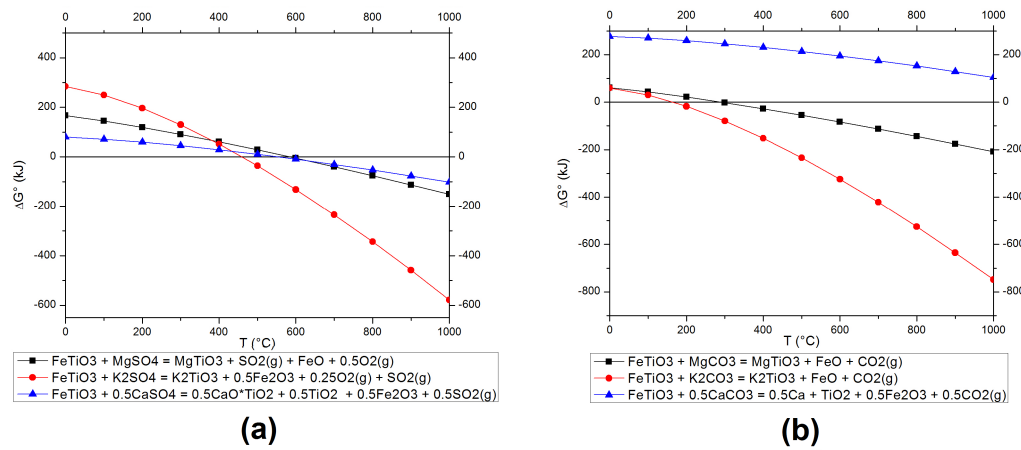


Figura 5.2: Gráfico de energia livre padrão para reações de (a) sulfatos e (b) carbonatos.

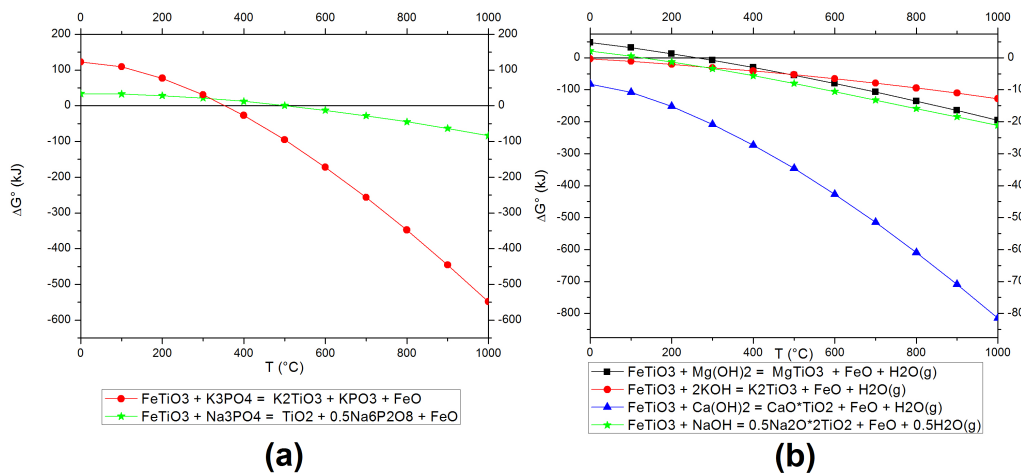


Figura 5.3: Gráfico de energia livre padrão para reações de (a) fosfatos e (b) hidróxidos.

As possíveis reações foram selecionadas buscando determinar o menor ΔG° na formação de produtos. Observa-se que em altas temperaturas, quase todas as reações possuem favorecimento para ocorrência, sendo as reações com sulfatos necessitando de temperaturas maiores que 600°C aproximadamente. Nota-se também, que segundo a simulação, o carbonato de cálcio não é um bom reagente, pois sua reação não é favorecida termodinamicamente, possivelmente por formar cálcio na forma primária, necessitando assim grandes quantidades de energia para que isso ocorra.

Observa-se que em geral as reações entre sais e bases, os produtos gerados são um titanato, uma espécie de ferro e um subproduto gasoso referente ao componente aniônico do reagente. Sendo assim, para recupera uma espécie rica em TiO_2 é necessário solubilizar o titanato ou a impureza contendo ferro.

Segundo F. Singer e S. Singer [56] os titanatos formados são insolúveis em água, porém, alguns se solubilizam em ácido forte, assim como óxido de

ferro, que também é possível solubilizar em meio alcalino de acordo com Lide [57]. Na Tabela 5.2 é exibida uma rota de processo para separação através da lixiviação ácida relativo a cada produto após a ustulação em alta temperatura, baseado nas informações adquiridas de Lide [57], F. Singer e S. Singer [56].

Tabela 5.2: Possível separação dos produtos das reações da ilmenita com reagentes selecionados.

Reagentes de sais e base	Produtos comuns	Solúvel em HCl	Produto final	
			Lix.	Precip.
Magnésio	MgTiO ₃ TiO ₂ FeTiO ₃ FeO	FeTiO ₃ FeO	FeTiO ₃ FeO	MgTiO ₃ TiO ₂
Sódio	TiO ₂ Na ₆ P ₂ O ₈ FeO*TiO ₂ Na ₈ Ti ₅ O ₁₄ Na ₂ Ti ₂ O ₅ FeO	Na ₆ P ₂ O ₈ FeO*TiO ₂ FeO	Na ₆ P ₂ O ₈ FeO*TiO ₂ FeO	TiO ₂ Na ₈ Ti ₅ O ₁₄ Na ₂ Ti ₂ O ₅
Cálcio	CaO*TiO ₂ TiO ₂ FeTiO ₃ FeO	FeTiO ₃ FeO	FeTiO ₃ FeO	CaO*TiO ₂ TiO ₂

Ao final, obtém-se um composto livre de ferro e com quantidades maiores de titânio. O titanato de potássio possui uma peculiaridade, pois segundo F. Singer e S. Singer o [56] K₂TiO₃ é solúvel em ácido clorídrico quente assim como os óxidos de ferro correspondente como produto. E como citado, o FeO é solúvel em soluções alcalinas, sendo possível ter como produto insolúvel o titanato de potássio quando utilizando hidróxido e carbonato, mas não com sulfato e fosfato por formarem subprodutos não solúveis em meio básico, mas juntamente solúvel em HCl.

5.2 Meio Reacional

Por se tratar de um composto que apresenta uma série de substâncias em diferentes fases não muito definidas e pela possibilidade de variação da proporção de elementos constituintes, a previsão de reações estequiométricas,

e por consequência, a proporção dos reagentes utilizados, não é uma tarefa trivial.

Para o presente trabalhos foram considerados três reagentes alcalinos: Hidróxido de sódio (NaOH); Cloreto de sódio (NaCl); Fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4). Através do software *HSC Chemistry*, utilizando a função *Equilibrium Compositions*, que possibilita calcular a composição de equilíbrio das espécies, foram realizadas simulações a fim de avaliar primeiramente a reatividade com o TiO_2 na amostra, demonstrado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

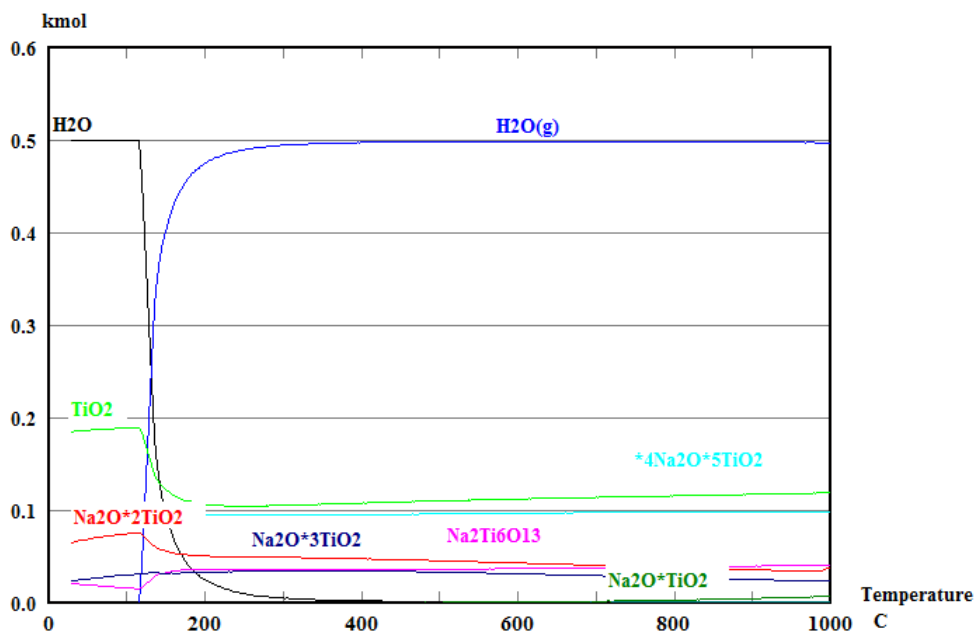


Figura 5.4: Composição de equilíbrio entre a reação de TiO_2 com NaOH.

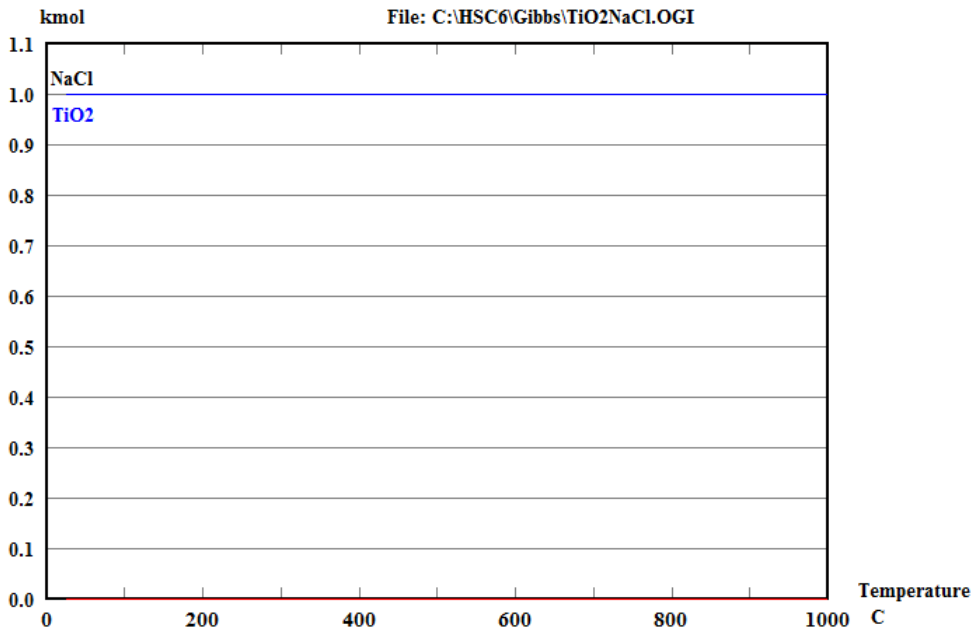


Figura 5.5: Composição de equilíbrio entre a reação de TiO₂ com NaCl.

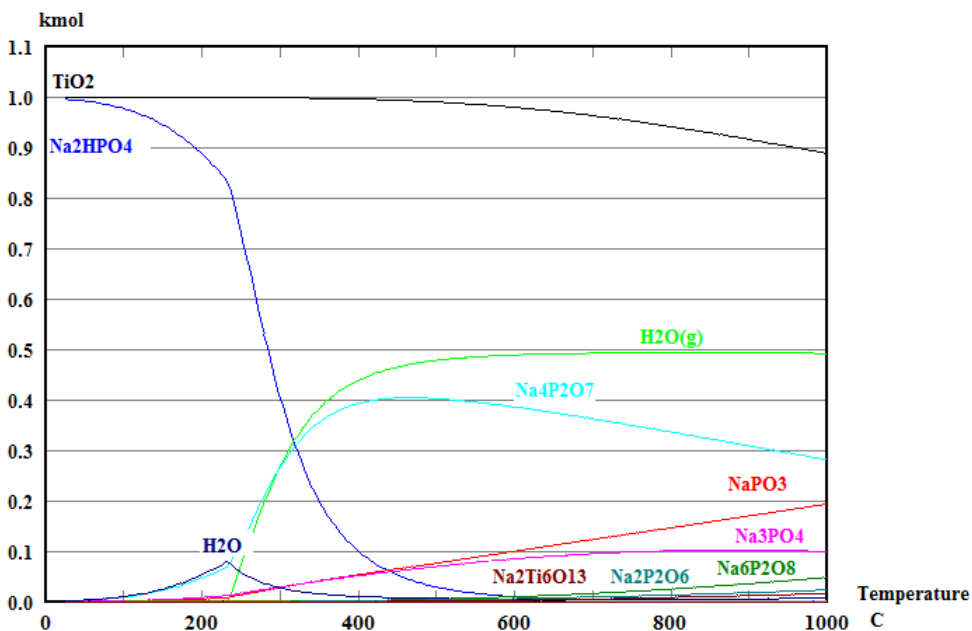


Figura 5.6: Composição de equilíbrio entre a reação de TiO₂ com Na₂HPO₄.

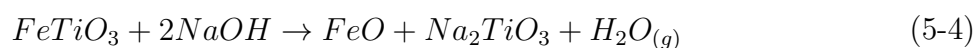
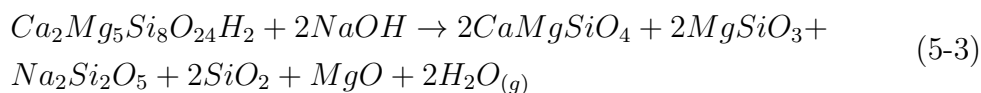
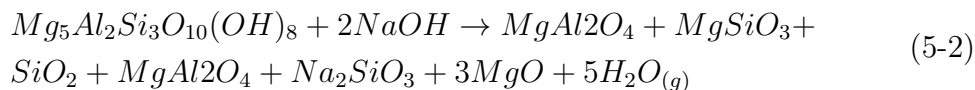
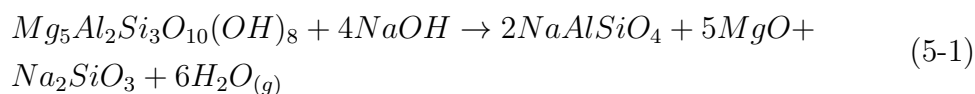
Nota-se nas que o cloreto de sódio tem nenhuma afinidade com óxido de titânio, permanecendo com a mesma quantidade molar ao longo da temperatura no equilíbrio, sem reagir. Já o NaOH, foi o reagente obteve o melhor resultado apontado para uma possibilidade de recuperação, como em trabalhos que utilizaram este o reagente para compostos com espécies semelhantes [9]. Da mesma forma Chiweshe e Purcell [58] obtiveram bons resultados em amostras com similares características do rejeito utilizando o fosfato de sódico dibásico.

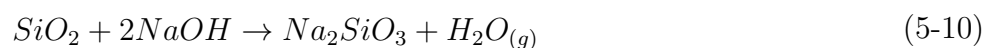
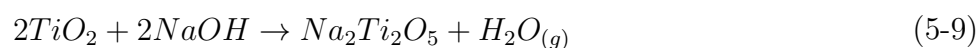
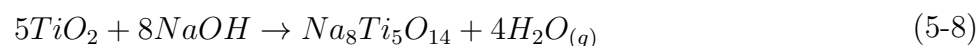
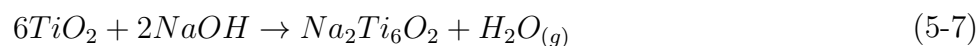
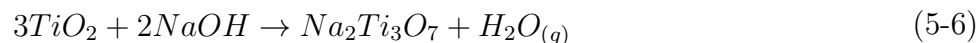
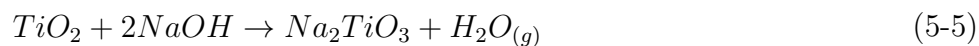
Considerado o NaOH e Na₂HPO₄ como potenciais agentes para a recuperação do titânio, a simulação foi realizada no programa *HSC* para os possíveis produtos em equilíbrio resultantes das reações entre os agentes e as espécies encontrada na caracterização do rejeito por difração de raios-X. As espécies com a maior quantidade molar no equilíbrio das reações obtidas no software estão listadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: As espécies no equilíbrio das reações obtidas.

NaOH	NaAlSiO ₄	Na ₂ SiO ₃
	MgO	Na ₂ Si ₂ O ₄
	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃
	MgSiO ₃	Na ₂ TiO ₃
	MgAl ₂ O ₄	Na ₂ TiO ₅
	FeO	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃
	CaMgSiO ₄	Na ₈ Ti ₅ O ₁₄
Na ₂ HPO ₄	TiO ₂	MgO
	Na ₄ P ₂ O ₇	NaPO ₃
	FeO	Na ₂ Si ₂ O ₅
	Na ₆ P ₂ O ₈	Na ₂ T ₂ O ₅
	Mg ₂ SiO ₄	Ca(OH) ₂ *Ca ₃ (PO ₄) ₂
	NaAlSiO ₄	MgSiO ₃
	Mg ₃ (PO ₄) ₂	SiO ₂

Em seguida, as espécies foram reorganizadas a em possíveis reações para que pudessem ser simuladas no mesmo programa, *HSC Chemistry*, com base no cálculo de ΔG° no intervalo de temperatura selecionado, sendo possível discutir a ocorrência e favorecimento. As reações estequiometricamente balanceadas estão listadas com relação primariamente ao hidróxido de sódio.





Com os valores de energia livre padrão de cada reação ao longo da temperatura, plotou-se um gráfico, que se encontra na Figura 5.7, para uma melhor representação da ocorrência e favorecimento e visualização da preferencia de formação de produtos.

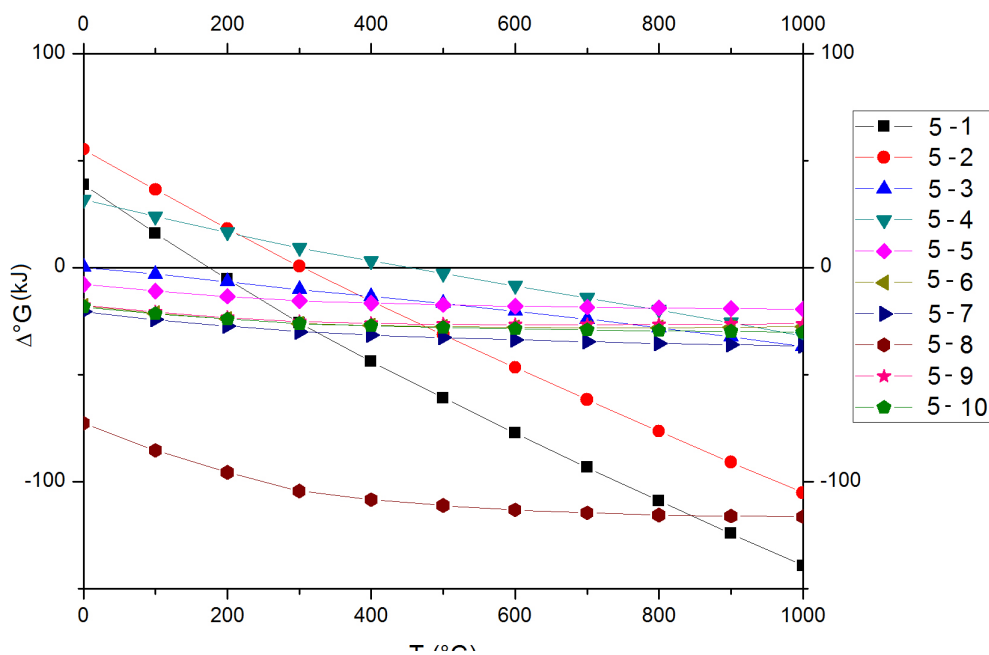


Figura 5.7: Gráfico de energia livre padrão para as possíveis reações com NaOH.

Observa-se na Figura 5.7 que com o aumento da temperatura, menor a energia de Gibbs para as reações e todas possuem valores abaixo de 0 kJ em temperaturas acima de 500° C, ou seja, acima desta temperatura as reações são possíveis de ocorrerem termodinamicamente, sendo esta bem abaixo da selecionada no trabalho. Também é importante notar que uma das reações com menor energia livre é a formação de uma espécie insolúvel agregada ao titânio, um ponto favorável se for possível solubilizar a maior parte não agregada ao metal de interesse, e que em seguida não é atacado pelo HCl, segundo Silva [16].

Semelhantemente, no trabalho realizado por Zaki [9] que busca tratar a ilmenita (Rosetta), o autor representou as possíveis reações, contido na Figura 5.8, entre os óxidos encontrados no minério e o reagente escolhido (NaOH) para formar titanato de sódio, bem como aluminato e silicato de sódio na mesma faixa de temperatura.

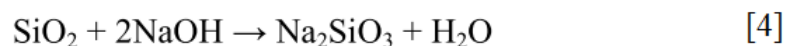
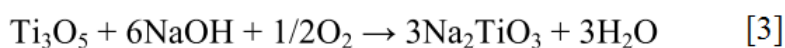
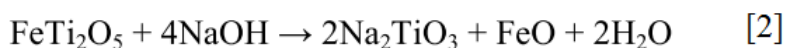
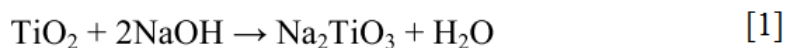


Figura 5.8: Reações de formação dos oxilatos. (Adaptado [9])

Observado a Figura 5.8, nota-se que as espécies que reagem com a soda caustica são semelhantes aos da amostra do rejeito sendo também identificado na análise feito por FR-X, anteriormente na Tabela 3.5. Submetendo as reações exposta por Zaki [9] no software *HSC Chemistry* a fim de verifica a termodinâmica das reações, constata-se o favorecimento da ocorrência de todas as reações, visto na Figura 5.9.

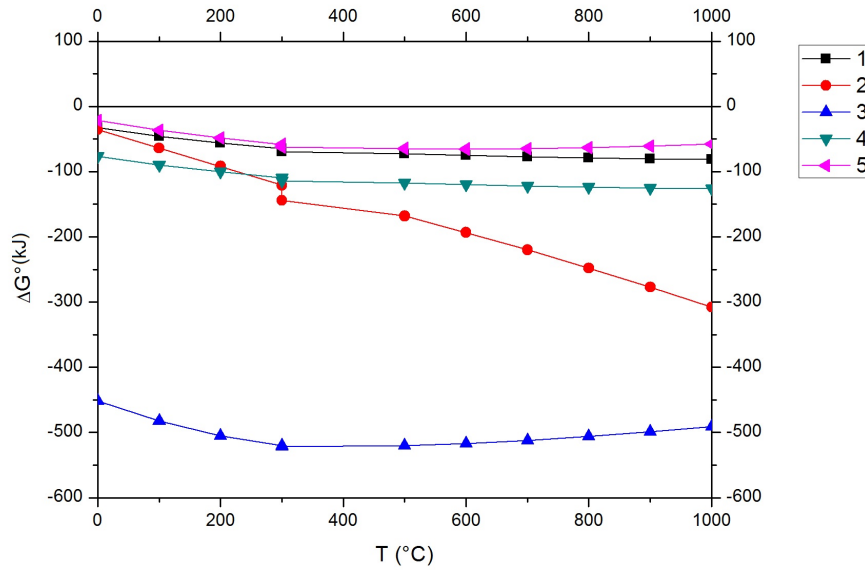
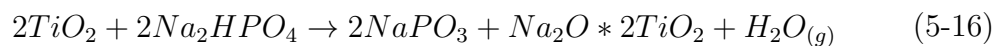
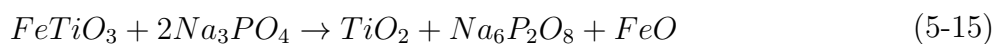
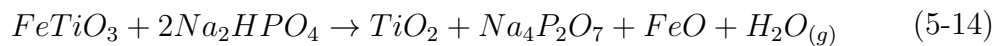
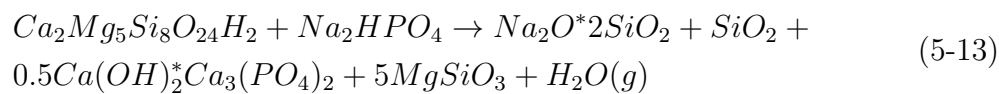
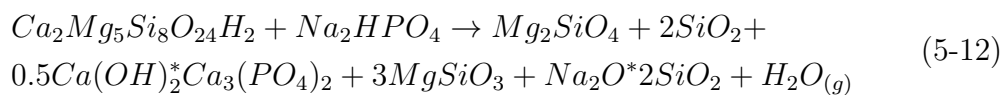
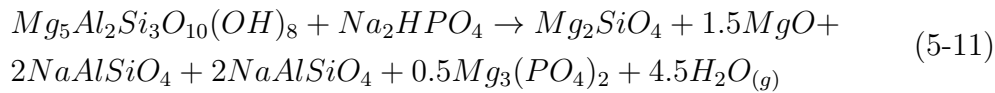
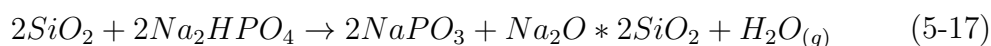


Figura 5.9: Gráfico de ΔG° por temperatura das reações de Zaki [9].

De mesmo modo, reorganizaram-se as possíveis reações com o reagente Na_2HPO_4 , resultando nos produtos encontrados na composição de equilíbrio simulado no *HSC*.





E em seguida, de igual modo, plotou-se o gráfico das reações contido na Figura 5.10 que varia energia de livre padrão em relação a faixa de temperatura selecionada.

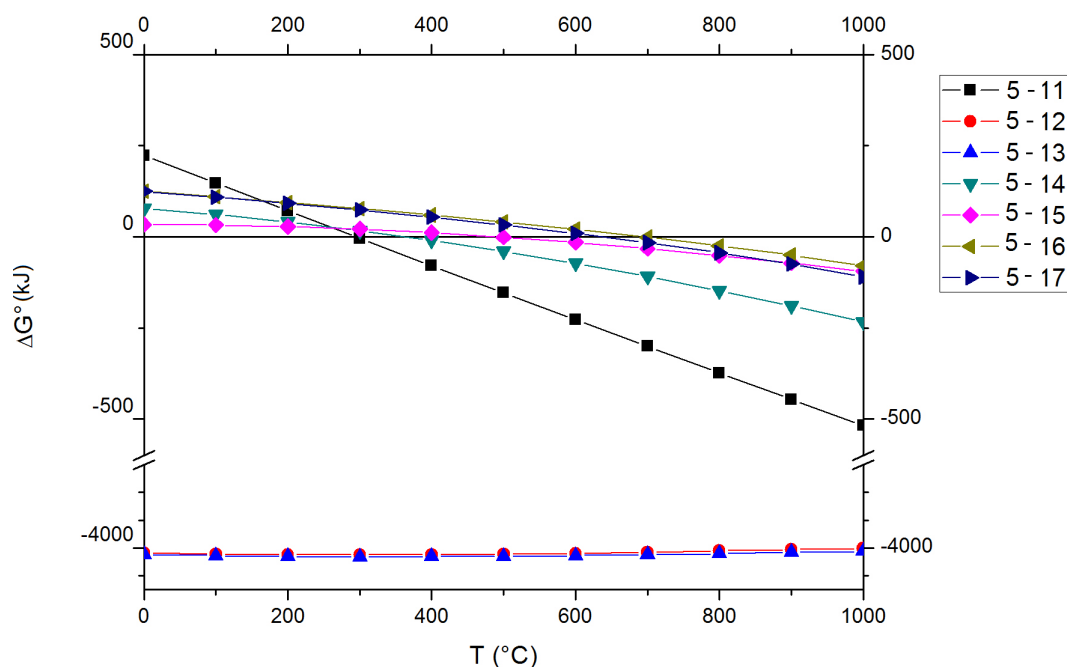


Figura 5.10: Gráfico de energia livre padrão para as possíveis reações com Na_2HPO_4 .

As Reações 5-12 e 5-13 possuem energias livre extremamente baixas, demonstrando a facilidade termodinâmica de ocorrerem. Contudo, as demais tendem a ser favorecidas à medida que a temperatura aumenta, iniciando algumas aproximadamente a $270^\circ C$ e obtendo todas as reações com ΔG° menor que zero em temperaturas acima de $700^\circ C$, a qual é inferior a mínima temperatura selecionada no trabalho.

Sendo assim, em virtude da ocorrência e a preferência nas temperaturas escolhidas, baseado na análise da energia de Gibbs padrão para as possíveis reações entre os reagentes selecionados e as estruturas encontradas por difratograma, determinou-se a quantidade necessária de cada reagente para que fosse consumido completamente pelas reações predominantes. Esta quantidade será chamada de equivalente estequiométrica (EE) e não apenas estequiométrica, pois não é possível encontrar exatamente a estequiometria da amostra de rejeito, devido aos fatos já abordados anteriormente. Para 1 grama de amostra

de rejeito foi utilizado 0,3612g de NaOH e também testes realizados com 50% a menos e a mais deste massa, sendo 0,1806 e 0,4818g, respectivamente. Para o Na_2HPO_4 a relação equivalente para 1g de amostra do rejeito foi de 0,9731g de reagente com 0,4866 e 1,4597g, para teste com 50% a menos e a mais, respectivamente.

5.3

Perda de massa

5.3.1

Ensaio para do Branco em ácido

Foi realizado um ensaio com intuito de verificar o efeito do ácido no rejeito antes que fosse submetida ao forno tipo mufla. Uma amostra contendo 2 gramas do rejeito foi emergida em HCl 5%, depois filtrada e seca em uma estufa a 50° C por 24 horas. Por fim, o produto sólido retido pesado possuía 1,8008 g, correspondendo apenas a 10,2% de perda de massa, sugerindo que somente o ataque do ácido não é o suficiente para solubilizar as impurezas ou o titânio - sendo este considerado insolúvel em HCl - necessitando de outras etapas anteriores, de diferentes tipos de processos, como utilizado em seguida em um forno tipo mufla em altas temperaturas.

5.3.2

Mufla

Inicialmente as amostras foram avaliadas para encontrar o melhor tempo reacional nas condições impostas na seção anterior ($T=850^\circ\text{C}$ e 1:1 EE) De acordo com o tempo selecionado, o tempo em que as amostras permanecem no forno não influencia de maneira drástica na perda de massa das amostras, como pode ser visto no Figura 5.11.

Observa-se que ao decorrer do tempo há variações mínimas de perda de massa, principalmente em relação à amostra reagida com fosfato de sódio dibásico. Isso porque o hidróxido de sódio é uma base que reage facilmente até mesmo com a umidade do ar e perde facilmente a hidroxila comparada aos fosfatos, que alcançou uma perda de massa não maior que 4,5%. Assim como Tathavadkar e Jha [21], e para garantir um maior tempo de reação na primeira etapa, foi escolhida a tempo de 120 minutos para as outras condições.

Depois de fixado o tempo, foi avaliado efeito da temperatura e a proporção de reagente nesta primeira etapa. Plotou-se um gráfico disposto na Figura 5.12 com os resultados obtidos.

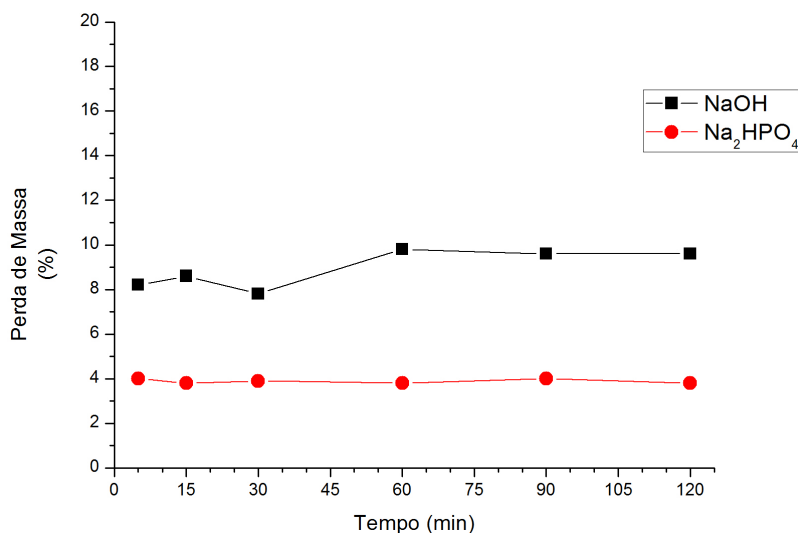


Figura 5.11: Gráfico de perda de massa ao longo do tempo na etapa de ustulação.

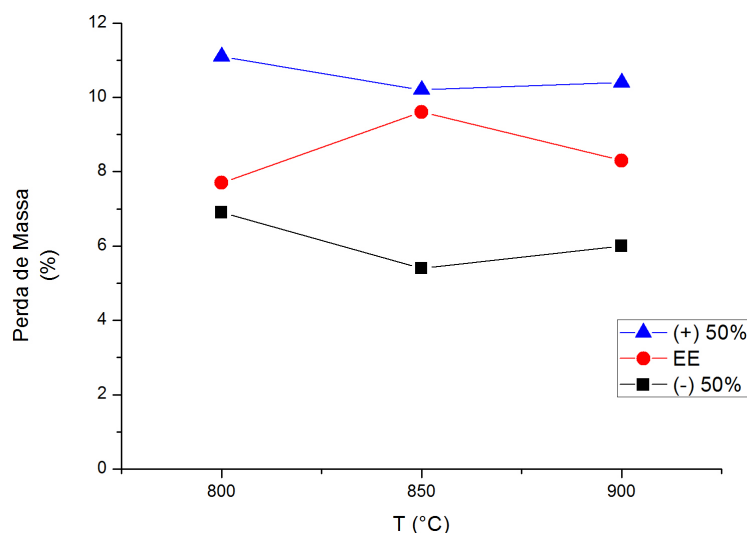


Figura 5.12: Perda de massa ao longo da temperatura NaOH.

Como é possível notar, de acordo com o gráfico de perda de massa, apesar de não ocorrer uma perda considerável, houve uma maior perda de massa com maiores quantidades quando utilizado o NaOH como agente. Percebe-se também que o aumento da temperatura não proporciona um aumento regular na perda de massa, a qual possivelmente está relacionada a vapor d'água formado e outras espécies gasosas. A mesma análise foi feita para as amostras reagidas com Na₂HPO₄.

Na Figura 5.13 é visto que o aumento também não influencia em grande escala na perda de massa. Sendo assim, o aumento da concentração do reagente aumenta a perda de massa nesta etapa, alcançando aproximadamente 4,5%. Para este reagente a perda de massa foi menor em relação ao primeiro pelo

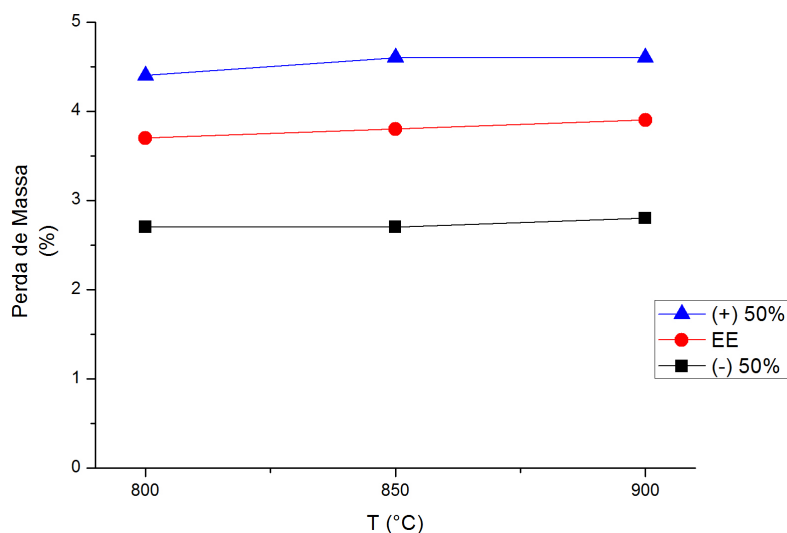


Figura 5.13: Perda de massa ao longo da temperatura Na_2HPO_4 .

fato de que o fosfato não produz uma variedade de espécies gasosas.

Apesar de ser possível obter os resultados na temperatura de 900°C e na proporção equivalente estequiométrica e 50% de massa do fosfato por diferença de peso do cadinho, neste ponto as amostras fundiram no cadinho (Figura 5.14) não sendo possível removê-las. Deste modo, os resultados subsequentes nos pontos de 900°C para o Na_2HPO_4 não foram realizados. Essa mesma situação ocorreu para Tathavadkar e Jha [21] na temperatura de 1000°C e com Silva [16] na temperatura de 950°C .

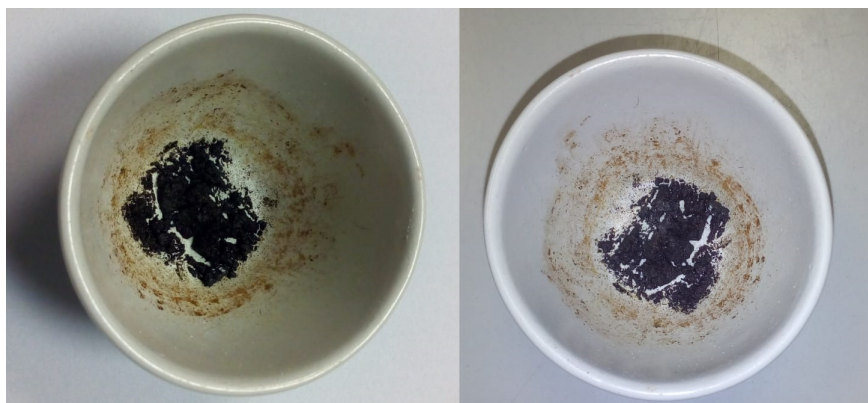


Figura 5.14: Amostras fundidas no cadinho.

5.3.3

Lixiviação com água

Em seguida as amostras foram lixiviadas com água e levado para estufas a 50°C e após 24h, pesadas. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 5.15.

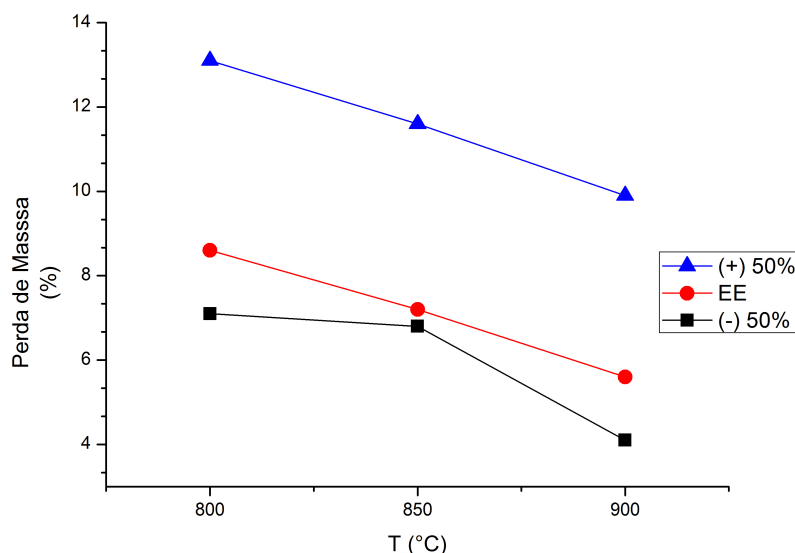


Figura 5.15: Perda de massa ao longo da temperatura em H₂O com NaOH.

O gráfico na Figura 5.15 mostra que o aumento da temperatura diminuiu a perda de massa nesta etapa, entretanto, a quantidade de massa de NaOH é proporcional a perda de massa. Este procedimento é responsável principalmente para solubilizar os produtos solúveis e o excesso de sódio que não reagiu. O pH da água de lavagem foi medido e variou entre 8 e 11, coerente com esperado, pois ao ataque básico de óxidos, incluindo óxidos de titânio, leva a formação de produtos básicos não estáveis em água [23].

Para o Na₂HPO₄ também foi construído o um gráfico exibido na Figura 5.16. Assim como aconteceu com o hidróxido de sódio, utilizando o fosfato com o aumento da temperatura diminuiu a porcentagem de massa perdida, todavia, há uma grande perda, alcançando quase 60% na temperatura de 800° C com maior porcentagem de reagente. Pode se afirmar que a queda na quantidade de perda de massa ao aumento da temperatura provocou a sintetização dos produtos menos solúveis em água. Para essa solubilização, o pH variou entre 9 e 10 com justificada no processo com o hidróxido.

5.3.4 Lixiviação HCl

As amostras também foram submetida a lixiviação ácida utilizando uma solução de HCl 5% v/v com objetivo de retirar as impurezas presentes, proporcionando um sólido rico em titânio. Após o procedimento aplicado, pesaram-se as amostras para a obtenção das perdas de massa depois desta etapa. Os resultados podem ser mais bem interpretados no gráfico contido na Figura 5.17.

Nota-se que a lixiviação ácida retirou uma grande quantidade de massa,

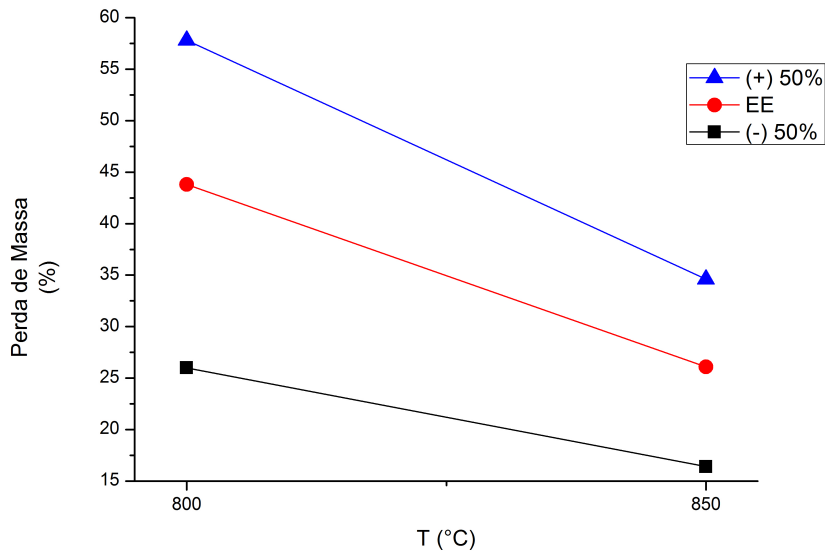


Figura 5.16: Perda de massa ao longo da temperatura em H₂O com Na₂HPO₄.

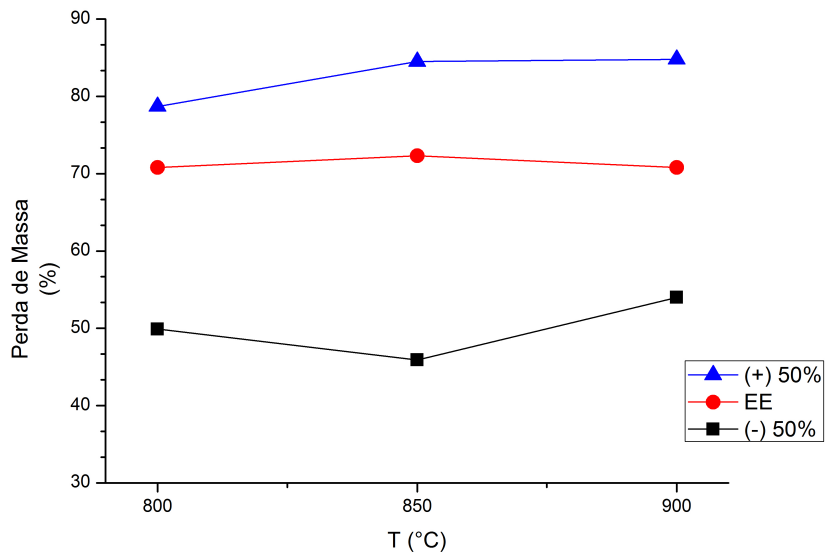


Figura 5.17: Perda de massa ao longo da temperatura em lixiviação HCl com NaOH.

atingindo cerca de 85% de perda. Também é possível observar que o aumento da quantidade de reagente influencia consideravelmente na proporção do lixiviado, pode-se afirmar que a temperatura não é uma variável dominante, pois a medida que se eleva a temperatura, a perda de massa é semelhante, variando entre 2 a 6%.

Para os resultados da lixiviação ácida em relação ao Na₂HPO₄, um gráfico também foi construído e pode ser visto na Figura 5.18.

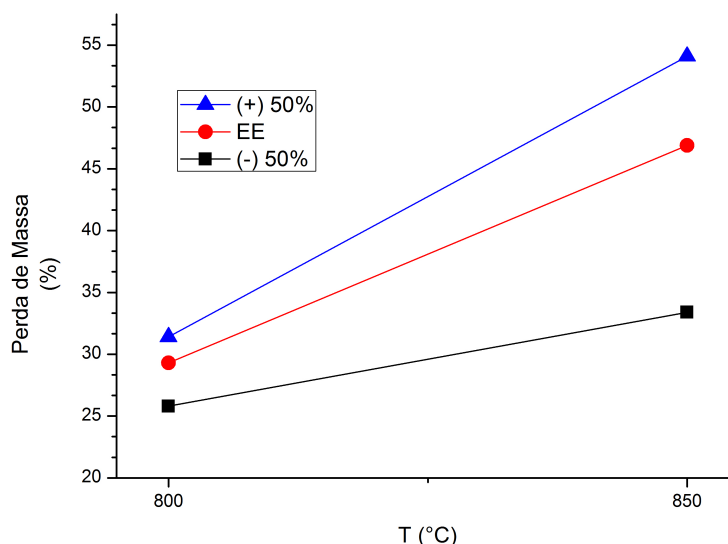


Figura 5.18: Perda de massa ao longo da temperatura em lixiviação HCl com Na_2HPO_4 .

Diferentemente da solubilização com água, a lixiviação com HCl nas amostras ustuladas com fosfato de sódio dibásico perderam menores porcentagens de massa em relação as amostras que utilizou-se o NaOH.

Outro fato é que, com o aumento da temperatura, a taxa de massa que é lixiviada aumenta opostamente a lixiviação com H_2O , alcançando 54% na temperatura de 850° C e com maior proporção em maiores quantidades de reagente.

Ao final da lixiviação ácida, independente do reagente utilizado na primeira etapa, ambas as soluções lixiviada possuía um pH que variou entre 1 e 2. Elas possuíam uma cor amarela como pode ser visto na Figura 5.19, assim como ocorreu com Silva [16], possivelmente associado ao FeCl_3 que diluído em água apresenta cor amarelada [59].



Figura 5.19: Solução resultante da lixiviação com HCl.

5.3.5

Perda de Massa Total

Com todos dados obtidos, para todas as etapas, foi então possível traçar gráficos para uma avaliação total acumulativa da perda de massa (%). Assim, ao longo das etapas foi considerada a massa inicial antecedente e a perda de massa da etapa em questão, menos a perda de massa das etapas anteriores, levando em conta de que a perda inicial é zero.

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 são vistos os gráficos relacionados à perda de massa pelo aumento do reagente, NaOH, em uma temperatura constante.

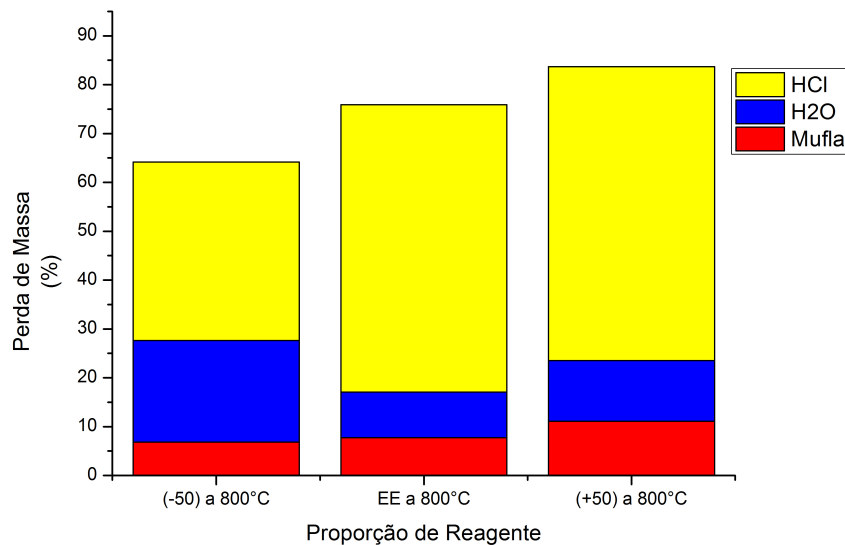


Figura 5.20: Perda de massa em relação a proporção de reagente de NaOH a 800° C.

O aumento da quantidade de hidróxido de sódio aumenta a perda de massa, principalmente na lixiviação ácida. Na etapa de solubilização com água a maior perda de massa ocorreu em a menor proporção de reagente, diferentemente das outras etapas que aumentaram proporcionalmente com a quantidade de NaOH. Ao final, aproximadamente 83% da massa inicial foi perdida ao longo de todas as etapas em maiores quantidades de reagente.

A Figura 5.21 contém o gráfico da perda de massa em relação a proporção de reagente utilizada na temperatura de 850° C.

A 850° C, a perda de massa é em todas as etapas proporcional ao aumento da quantidade de NaOH, atingindo a 88% de perda de massa em relação a massa inicial, em 50% a mais de hidróxido na amostra. Na Figura 5.22, está disposto o gráfico da perda de massa a 900° C. Observa-se que a perda de massa total é maior e além disso, na etapa da muflo e lixiviação com H₂O foi perdido uma maior massa no ponto que se utilizou a quantidade equivalente estequiométrica, todavia, manteve-se a tendência de maior perda de massa na

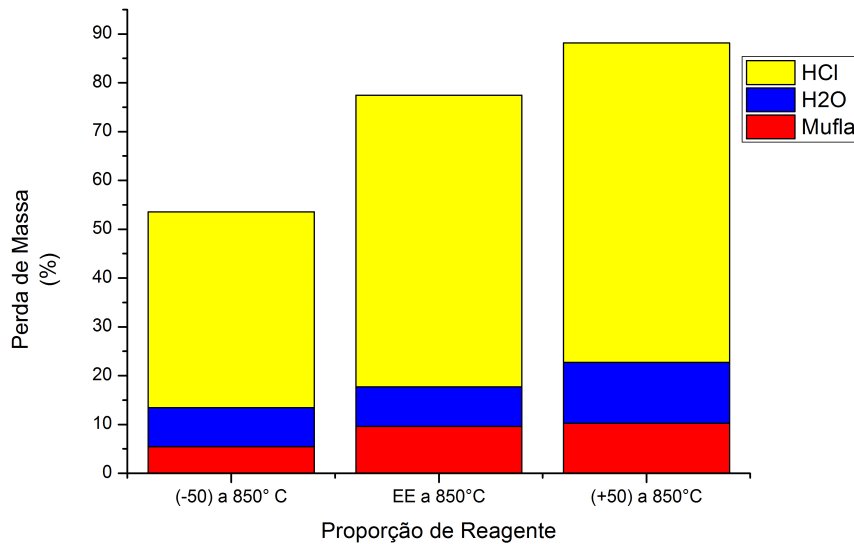


Figura 5.21: Perda de massa em relação a proporção de reagente de NaOH a 850° C.

lixiviação com HCl no ponto que se utilizou 50% a mais de hidróxido de sódio, alcançado a no total, 88,5% da massa inicial.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1812688/CA

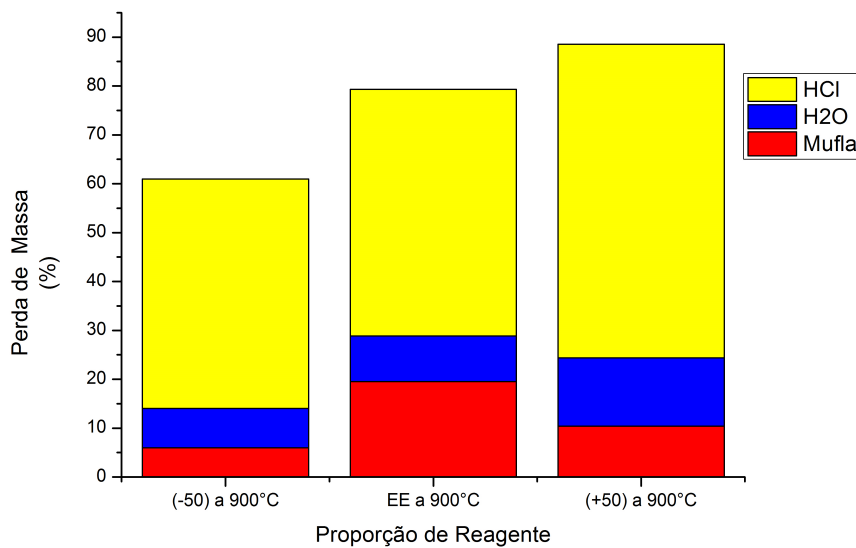


Figura 5.22: Perda de massa em relação a proporção de reagente de NaOH a 900° C.

Para uma melhor apreciação dos resultados, também foi construídos gráficos com as perdas de massa em relação a quantidade de reagente em cada temperatura, como pode ser vistos nas Figura 5.23.

Nota-se que o aumento da temperatura não afeta consideravelmente a perda de massa. Apesar de haver uma proporcionalidade de perda na etapa de lixiviação ácida, e não ocorrer o mesmo com outras etapas em diferentes

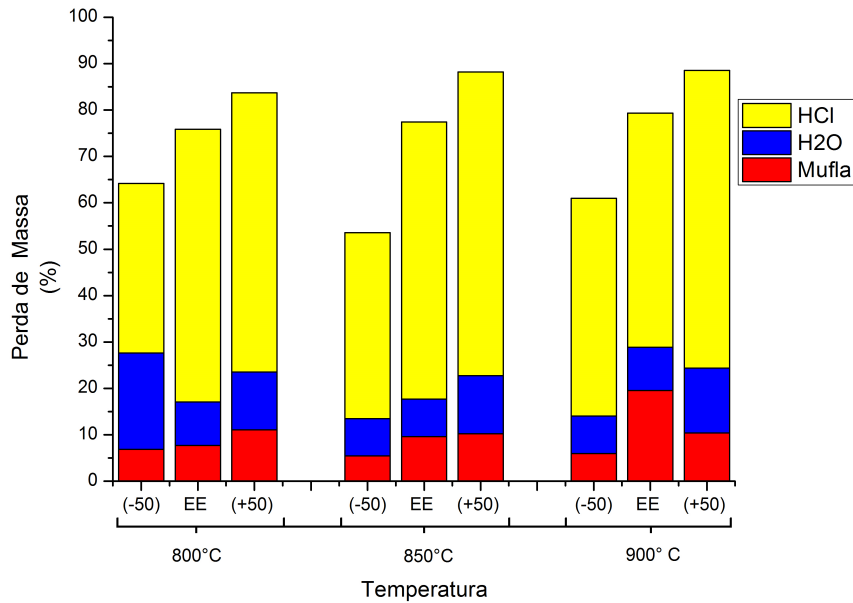


Figura 5.23: Perda de massa em relação a temperatura em cada a proporção de NaOH.

temperaturas, a 900° C obteve-se a maior perda de massa considerando todas as etapas em distintas quantidades de reagente.

Foram feitos também gráficos para as amostras que utilizaram o Na₂HPO₄. As Figuras 5.24 e 5.25 dispõe se dos gráficos que varia a proporção em temperaturas constantes.

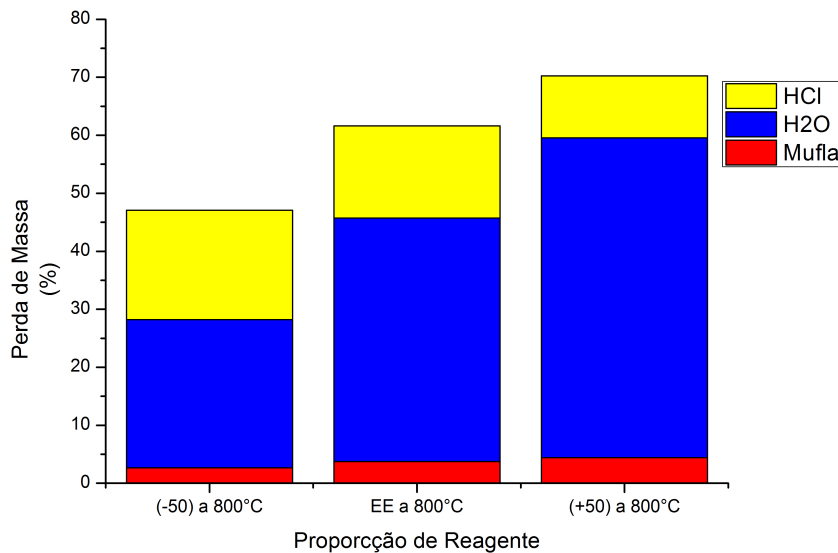


Figura 5.24: Perda de massa em relação a proporção de reagente de Na₂HPO₄ a 800° C.

Diferente das amostras reagida com hidróxido, amostras que utilizaram o fosfato de sódio dibásico tiveram uma maior perda de massa na etapa lixiviação com água, tanto em temperaturas de 800° C, quanto para 850° C.

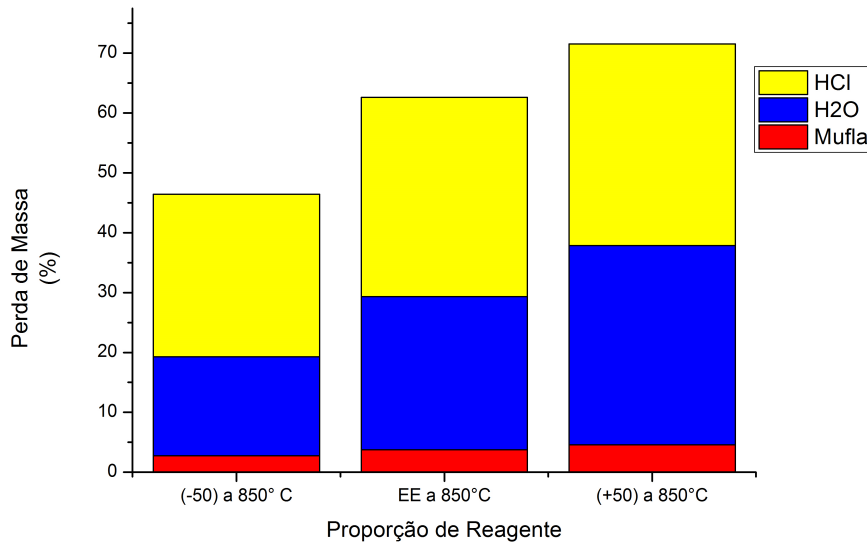


Figura 5.25: Perda de massa em relação a proporção de reagente de Na_2HPO_4 a 850°C .

Outro ponto a salientar é que nas duas temperaturas houve uma proporcionalidade no aumento de perda de massa, quanto maior a quantidade de fosfato na amostra, maior foi a perda de massa. O gráfico na Figura 5.26 é demonstrado a comparação da perda de massa em razão da temperatura em cada proporção de Na_2HPO_4 selecionado.

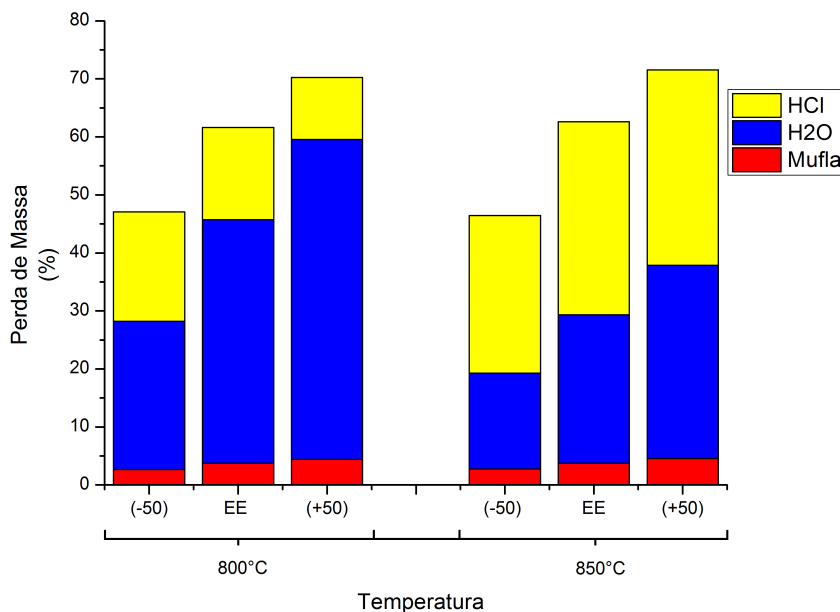


Figura 5.26: Perda de massa em relação a temperatura em cada a proporção de Na_2HPO_4 .

Pode-se afirmar que com o aumento da temperatura não há consideravelmente uma alta na perda de massa final, além disso, a etapa de solubilização com água removeu maior massa na temperatura de 800°C , já as outras eta-

pas obtiveram maior perda na temperatura de 850° C, com exceção quando se reagiu com 50% a menos da massa equivalente estequiométrica na amostra, ao qual a lixiviação ácida retirou mais massa na temperatura de 800° C.

Em comparação com os dois reagentes utilizados para recuperação de um composto rico de titânio, obteve-se maior perda de massa com reações com NaOH (85,5%), que atingiram quantidades superiores até mesmo na maior temperatura no processo com fosfato (850° C). Com o Na_2HPO_4 a maior perda alcançada foi de 71,5%.

Ao final de todas as etapas, foi possível perceber que a temperatura não foi uma variável tão impactante quanto esperado, sendo assim foram selecionados alguns pontos que se julgou interessante para que fossem conduzidas as análises com auxílio do MEV, EDS, DR-X e FR-X. Além do rejeito, foram avaliadas as amostras que utilizaram os dois reagentes, cinco vezes a proporção utilizada na temperatura de 850° C na quantidade equivalente estequiométrica e com 50% a mais do reagente.

No ponto em que se utilizou o fosfato de sódio dibásico com 50% a mais da quantidade equivalente estequiométrica na temperatura de 850° C obteve-se uma separação de fases e cores característica visto na Figura 5.27.



Figura 5.27: Fases separadas no produto utilizando 50% a mais da massa equivalente estequiométrica Na_2HPO_4 a 850° C.

Com isso, foi feita uma separação manual das fases para ser avaliada através das análises químicas citadas anteriormente a fim de identificar esta diferença.

5.4 MEV e EDS

As análises no MEV foram feitas em um modelo de bancada *TM 3000* acoplado a um detector EDS. Ao observar a imagem registrada do rejeito percebe-se uma redução de tamanho nas partículas devido a fusão alcalina

e lixiviação ácida, assim como também por fragmentação de grãos porosos, descrita no estudo de Tathavadkar e Jha [21]. As amostras após todo o processo apresentaram uma superfície mais rugosa e não uniforme diferente das amostras recebidas como recebida, que apresentava uma superfície lisa. Este fator também foi identificado no trabalho de Silva [16].

Na Figura 5.28 contem as imagens do rejeito como recebido, na primeira em um aspecto geral com 150x de aumento e em seguida um aumento em uma partícula característica da amostra. É possível notar um aspecto liso na superfície da amostra. Também é visto uma diferença no contraste dos grãos e a diferença de tamanho.

Em seguida o espectro é apresentado na Figura 5.29 e a Tabela 5.4 onde é descrito os valores percentuais da Imagem (d) da Figura 5.28 . Nota-se a quantidade majoritária de oxigênio, o qual está relacionado aos outros elementos, como ferro, titânio e silício.

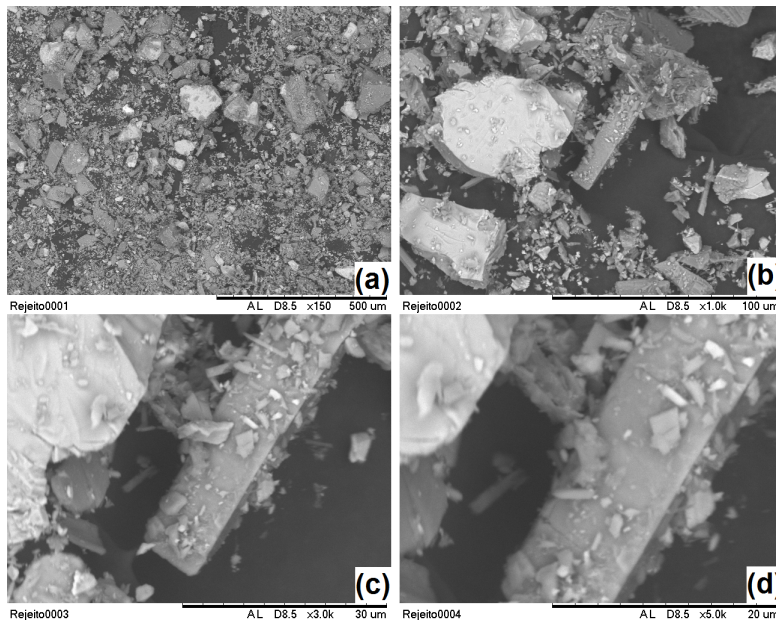


Figura 5.28: Amostra do rejeito como recebido com um aumento de (a) 150x, (b) 1,0kx, (c) 3,0kx e (d) 5,0kx.

Em comparação com a composição do rejeito como recebido avaliada por Silva [16] os elementos desta nova análise são semelhante no ponto escolhido. As superfícies lisas também foram constatadas e uma quantidade maior de Fe e Ti para as partículas que apresentaram um contraste mais claro. Posteriormente, é possível ver a imagem gerada pelo MEV da amostra ustulada por 120 min a 850° C com quantidade equivalente estequiométrica de NaOH, que será chamada de Amostra 1.

É possível observar na Figura 5.30 que não possuem mais uma superfície lisa. Outro ponto é a presença de grande quantidade de partículas finas mais

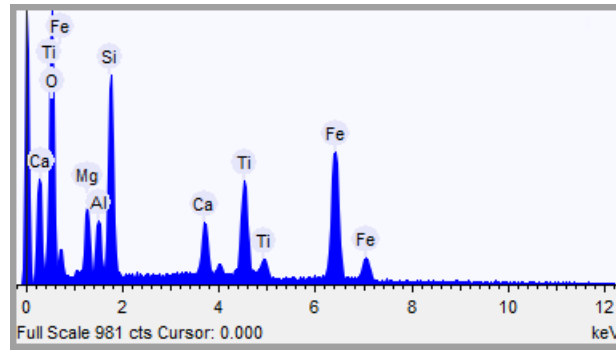


Figura 5.29: Espectro da amostra do rejeito como recebida.

Tabela 5.4: Composição elementar da amostra como recebida.

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	39,25
Ferro	32,00
Titânio	10,06
Silício	8,83
Magnésio	3,76
Cálcio	3,56
Alumínio	2,55

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1812688/CA

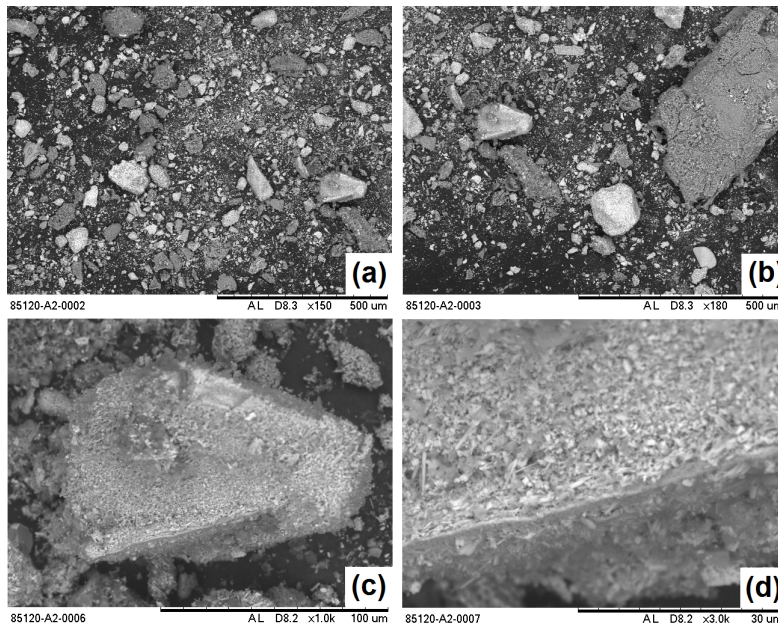


Figura 5.30: Amostra 1 com um aumento de (a) 150x, (b) 180x, (c) 1,0kx e (d) 3,0kx.

aglomeradas. Na Figura 5.31 é demonstrado o espectro para imagem (d) da Figura 5.30 com sua respectiva porcentagem mássica na Tabela 5.5.

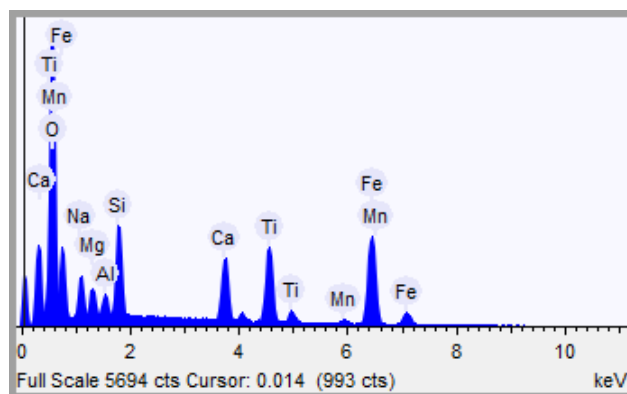


Figura 5.31: Espectro da Amostra 1.

Tabela 5.5: Composição elemental da Amostra 1.

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	46,58
Ferro	25,00
Titânio	9,67
Cálcio	5,15
Silício	3,97
Magnésio	1,92
Alumínio	1,03
Manganês	0,90

Para este área, a ordem de quantidade dos elementos permaneceu praticamente a mesma, sendo oxigênio, ferro e titânio em maiores quantidades, sugerindo a presença de ilmenita. Na Figura 5.32 é demonstrado uma área da Amostra 1 com uma morfologia distinta.

A diferença de contraste e morfologia é totalmente ligada à composição e do tipo de ataque sofrido. Em uma área distinta com morfologia também diferente para a Amostra 1, apresentando uma espécie de ramificações, também identificou-se grandes quantidades de silício, como pode ser visto na Figura 5.33 e com sua respectiva Tabela 5.6 com a quantidade de elementos encontrada.

A Figura 5.34 contém a imagem de uma amostra feita nas mesmas condições da Amostra 1, porém com uma quantidade de 50% a mais da massa equivalente estequiométrica que se chamará de Amostra 2.

É possível observar o ataque nesta amostra provocou uma maior aglomeração de partículas e com maior proporção que a amostra anterior. Entretanto a superfície se mostram semelhantes.

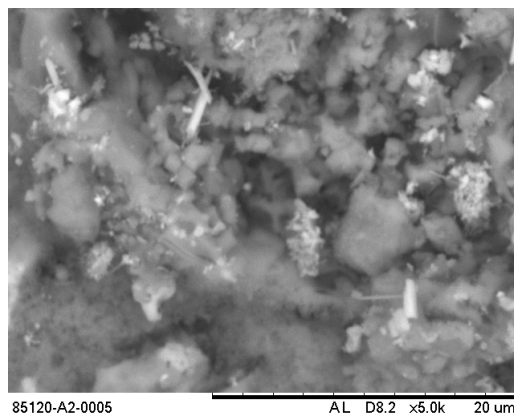


Figura 5.32: Área da Amostra da 1 rica em silício.

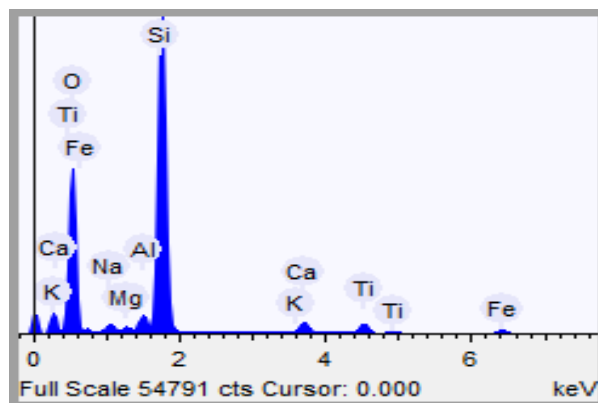


Figura 5.33: Espectro da Amostra 1 em uma área rica em silício.

Tabela 5.6: Composição elementar da Amostra 1 em uma área rica em silício.

<u>Elemento</u>	<u>Peso (%)</u>
Oxigênio	57,76
Silício	31,93
Titânio	2,96
Ferro	2,50
Cálcio	2,09
Alumínio	1,22
Sódio	1,16
Magnésio	0,31
Potássio	0,08

Foi feito a análise com o auxílio do EDS para as duas áreas da imagem (d) da Figura 5.34.

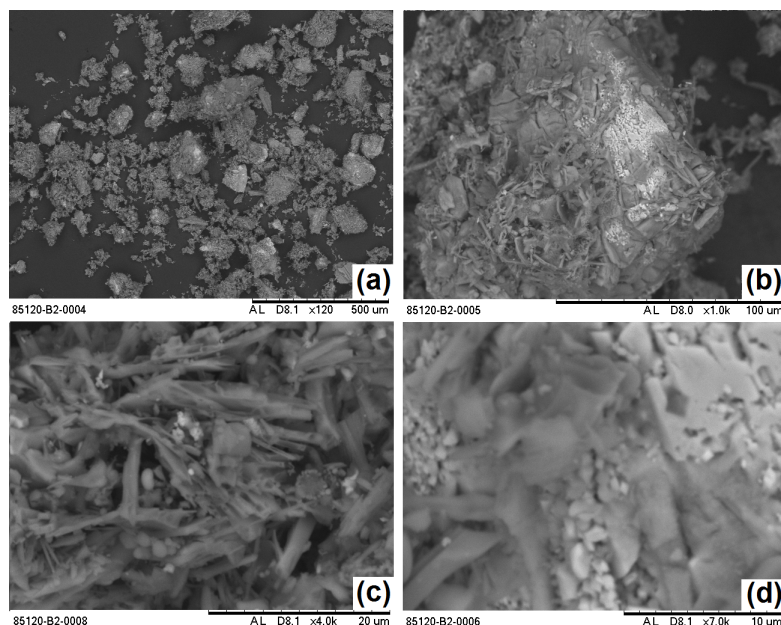


Figura 5.34: Amostra 2 com um aumento de (a) 120x, (b) 1,0kx, (c) 4,0kx e (d) 7,0kx.

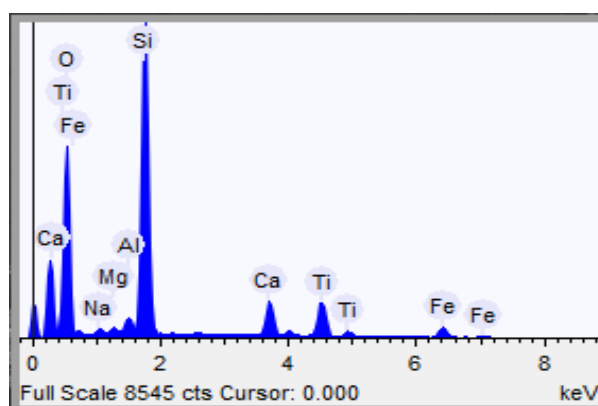


Figura 5.35: Espectro da Amostra 2.

Em seguida é exposta a Tabela 5.7 com os resultados obtidos pelo EDS com as quantidades de elementos.

Na Tabela 5.7 observa-se que uma quantidade maior de silício depois do oxigênio é apresentado nesta área da específica da Amostra 2, assim como a encontrado na Amostra 1, sugerindo que esta aglomeração formada filamentos possuem compostos com maiores concentrações de silicatos e titanatos, e por sua vez, possivelmente atacado pelo agente com maior eficiência que a Amostra 1, no sentido de transformar Fe em produtos solúveis.

Semelhantemente, foram analisadas as amostras reagidas com Na_2HPO_4 na temperatura de 850°C ustulada por 120 minutos.

Para Amostra 3, foi utilizado a quantidade equivalente estequiométrica e as imagens obtida pelo MEV encontra-se na Figura 5.36.

Tabela 5.7: Composição elementar da Amostra 2.

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	56,86
Silício	23,88
Titânio	7,69
Ferro	4,87
Cálcio	4,74
Alumínio	1,02
Sódio	0,59
Magnésio	0,35

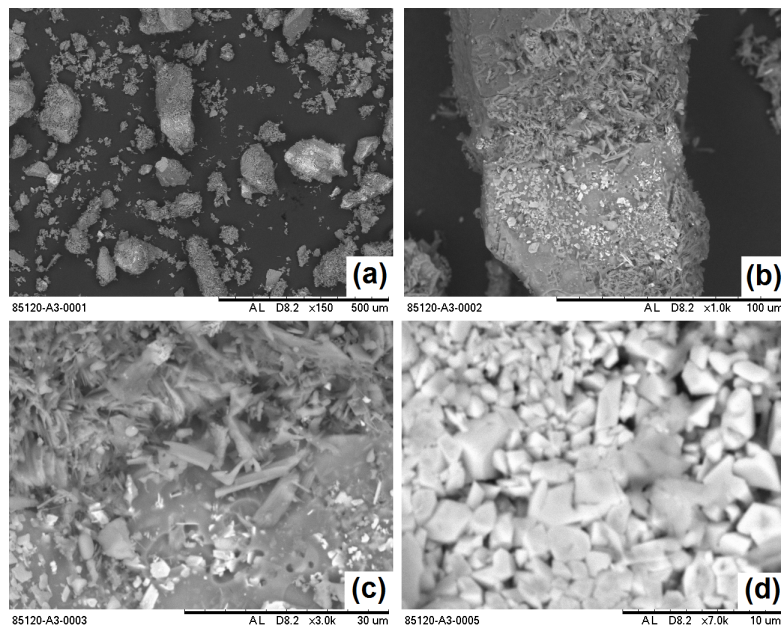


Figura 5.36: Amostra 3 com um aumento de (a) 150x, (b) 1,0kx, (c) 3,0kx e (d) 7,0kx.

De acordo com as imagens (a) e (b) é possível notar algumas semelhança nas Amostras 2 e 3. As imagens (c) e (d) são de áreas distintas e possuem diferentes morfologias. Os espectros obtidos por EDS de ambas as amostras estão na Figura 5.37 e 5.38 , respectivamente, e as tabelas com suas as quantidades correspondentes.

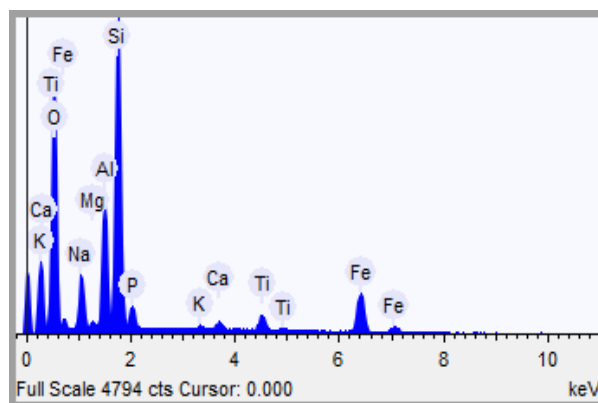


Figura 5.37: Espectro da Amostra 3 Imagem (c).

Tabela 5.8: Composição elementar da Amostra 3 Imagem (c).

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	46,89
Silício	19,91
Ferro	14,84
Alumínio	7,18
Sódio	4,98
Titânio	2,69
Fósforo	2,00
Cálcio	0,82
Magnésio	0,35
Potássio	0,34

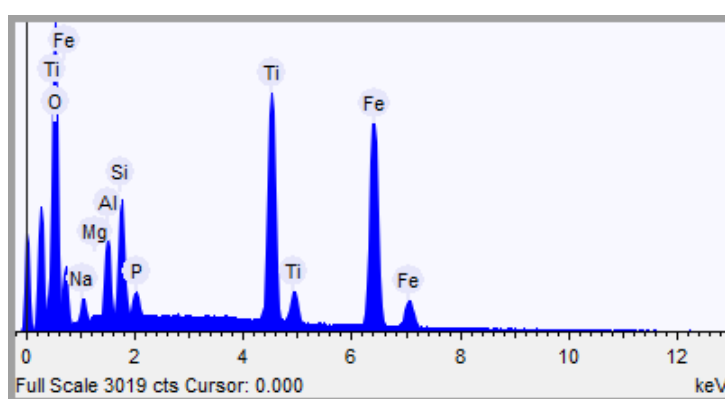


Figura 5.38: Espectro da Amostra 3 Imagem (d).

Uma nítida diferença de composição e quantidades de elementos presentes nas estruturas é percebida na análise dos resultados. Para Imagem (c) da Figura 5.36 nota-se uma maior quantidade de silício, seguida por ferro e

Tabela 5.9: Composição elementar da Amostra 3 Imagem (d).

Elemento	Peso (%)
Ferro	37,49
Oxigênio	35,56
Titânio	17,83
Silício	3,81
Alumínio	2,78
Sódio	1,40
Fósforo	0,96
Magnésio	0,18

alumínio e com menor quantidade de titânio presente. Todavia, em relação à Imagem (d), uma quantidade extraordinária de ferro foi detectada, acima até mesmo do oxigênio. O titânio também é identificado com maiores quantidades apontando para possíveis quantidades de materiais composto por Fe Ti, reafirmando o distinto ataque, morfologia e contraste nos produtos, na Imagem (d) é demonstrada explicitamente um contraste claro e com partículas melhores arranjadas e compactadas. Além disso, em ambos os espectros, observa-se a presença de fosfato, proveniente do reagente utilizado.

A Figura 5.39 detém-se das imagens obtidas por MEV da Amostra 4, que referisse a amostra reagida com fosfato de sódio dibásico com 50% de massa acima da equivalente estequiométrica.

Para esta amostra é possível perceber partículas maiores em uma visão geral, possuindo uma característica mais homogenia de contrastes com exceção de algumas áreas vistas na Imagem (b). As Imagens (c) e (d) foram analisadas com o auxílio do EDS para que fosse possível identificar as diferenças nos elementos contidos nesta área, por elas serem morfologicamente diferentes.

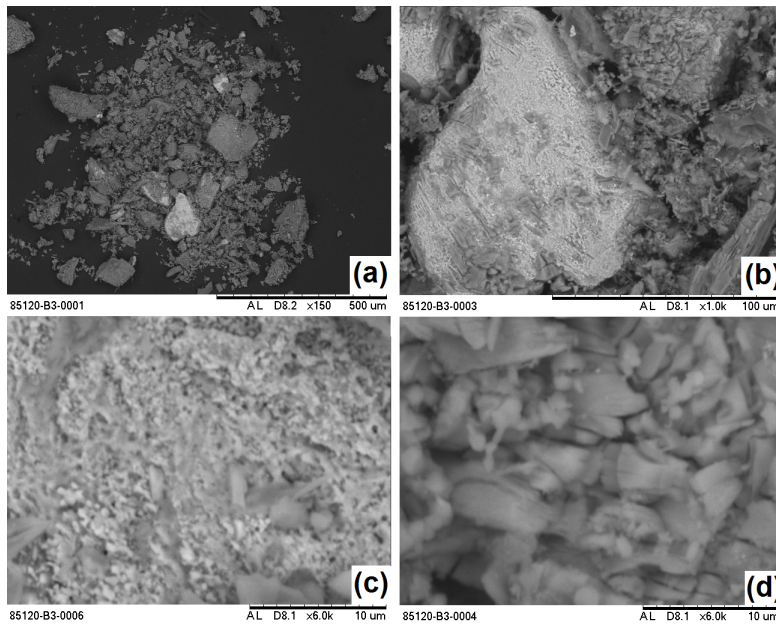


Figura 5.39: Amostra 4 com um aumento de (a) 150x, (b) 1,0kx, (c) 6,0kx e (d) 6,0kx.

As Figuras 5.40 e 5.41 dispõem dos espectros obtidos, assim como as suas respectivas quantidades por elemento demonstrada em tabelas.

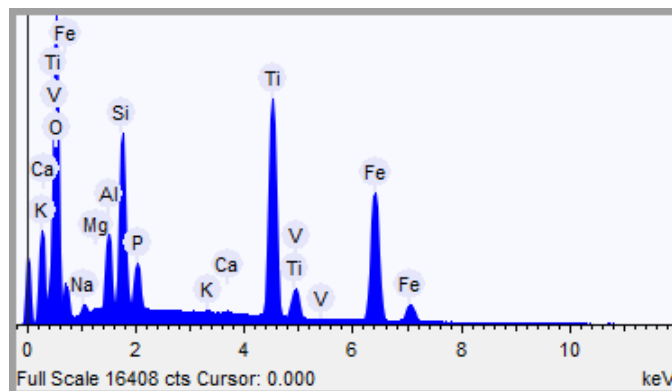


Figura 5.40: Espectro da Amostra 4 Imagem (c).

Na Imagem (c), uma maior quantidade de ferro e titânio é identificada. Pequenas quantidades de fósforo também aparecem devido a reagente utilizado, como pode ser visto Tabela 5.10. Em relação à Imagem (d), maiores quantidades de titânio foram detectados por EDS, seguido de fósforo e silício, visto na Tabela ???. As amostras em geral tiveram composições semelhantes, destacando-se com maiores quantidades, além de oxigênio, ferro, titânio e silício. As imagens que tiveram um contraste mais claro foram apontadas com maior quantidade de ferro e titânio, sugerindo a presença de ilmenita, já em contrastes mais escuros a presença de titânio e silício prevaleceu.

Tabela 5.10: Composição elementar da Amostra 4 Imagem (c).

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	42,71
Ferro	26,06
Titânio	19,04
Silício	6,23
Alumínio	2,72
Fósforo	1,98
Sódio	0,66
Vanádio	0,18
Cálcio	0,16
Potássio	0,15
Magnésio	0,11

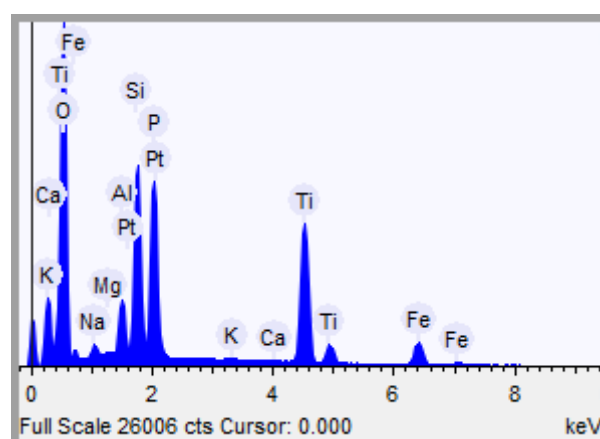


Figura 5.41: Espectro da Amostra 4 Imagem (d).

Como citado, a amostra que foi submetida as condições da Amostra 4, demonstrou uma separação de fases o qual após separadas manualmente foram analisadas pelo MEV e EDS. Na Figura 5.42 é possível ver as imagens obtidas pelo microscópio. As imagens (a) e (b) são relativas a parte clara da amostra e (c) e (d) a parte mais escura.

Tabela 5.11: Composição elementar da Amostra 4 Imagem (d).

Elemento	Peso (%)
Oxigênio	58,40
Titânio	15,94
Fósforo	8,87
Silício	7,56
Ferro	5,77
Alumínio	2,10
Sódio	0,74
Platina	0,33
Potássio	0,14
Cálcio	0,09
Magnésio	0,06

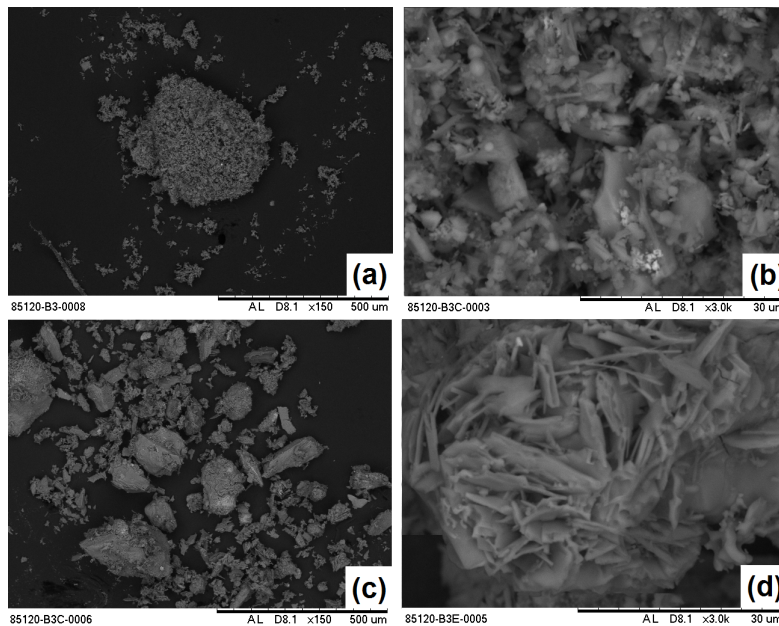


Figura 5.42: Amostra 4 fase clara com aumento de (a) 150x e (b) 3,0kx, e fase escura com aumento de (c) 150kx e (d) 3,0kx.

De acordo com a Imagem (a), a fase mais clara está bem aglomerada, formando quase que uma partícula única, no entanto, a fase mais escura possui uma semelhança maior com a Amostra 4 em geral. As duas fases tem superfícies totalmente diferente do rejeito antes do processo, sugerindo que ambas sofreram o ataque do agente. Na Figura 5.43 é apresentado o espectro das duas fases, assim como suas respectivas quantidades na Tabela 5.12.

Aparentemente as duas fases selecionadas não apresentam uma diferença

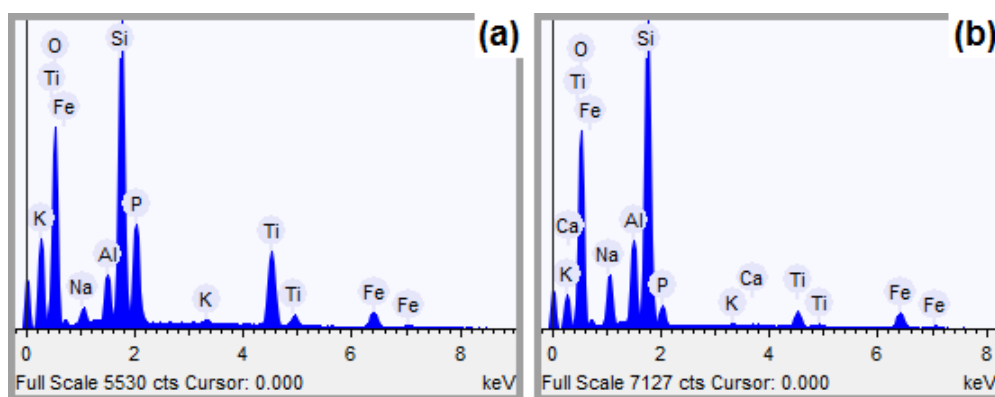


Figura 5.43: Espectro da fase (a) clara e (b) escura da Amostra 4.

Tabela 5.12: Composição elemental da Amostra 4 Imagem (c).

Elemento	Peso fase clara (%)	Peso fase escura (%)
Oxigênio	50,73	50,19
Silício	17,79	24,43
Titânio	12,89	3,44
Fósforo	8,25	2,21
Ferro	5,80	7,57
Alumínio	2,61	6,02
Sódio	1,49	5,75
Potássio	0,44	0,22
Cálcio	-	0,19

considerável de composição. A fase mais clara possui uma maior quantidade de silício e titânio, menores quantidades de Fe e Al, não obstante a quantidade Si é maior na fase mais escura, assim como ferro e alumínio. Contudo, é importante ressaltar que as análises feitas por EDS produzem resultados qualitativos e semiquantitativos de elementos químicos presentes na amostra.

5.5 DR-X

Para identificar as estruturas presentes na amostra, foi feita a análise em DR-X e com o auxílio do software *Highscore* as estruturas que tiveram os melhores resultados quanto à adequação da curva do difratograma obtido foram determinadas. Em seguida com o programa *Topas*, as quantidades das estruturas foram estabelecidas.

Para rejeito, o difratograma obtido após a adequação das estruturas encontra-se na Figura 5.44.

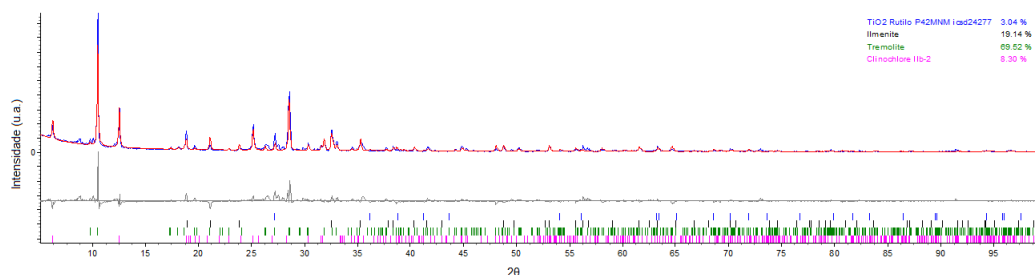


Figura 5.44: Difração de raios-x de uma amostra do rejeito como recebida.

Para uma melhor visualização utilizando o método de refinamento de Rietveld, assim como também com os outros resultados de DR-X, plotou-se a Tabela 5.13 com as estruturas identificadas e suas respectivas porcentagens mássicas identificadas pelo software.

Tabela 5.13: Estruturas identificadas por DR-X na amostra de rejeito.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Rutilo	TiO ₂	3,04
Ilmenita	FeO.TiO ₂	19,14
Tremolita	(Ca _{1,97} Na _{0,012} Fe _{0,018})Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	69,52
Clinocloro Iib-2	(Mg _{2,96} Fe _{1,69} Al _{1,275})(Si _{2,624} Al _{1,376} O ₁₀)(OH) ₈	8,30

É possível notar que as estruturas encontradas na amostra de rejeito utilizando o DR-X foram as mesmas identificadas por Silva [16], com exceção a Kaersutita (ver Tabela 3.1), que para esta amostra não foi bem adequado à curva este um composto óxido que contém Si, Al, Fe e Ti, além de Ca e Na. A Tremolita é o mineral de maior quantidade nessa amostra, além disso, as estruturas determinadas reafirmam a complexidade do material e que a maior parte do titânio está associada à ilmenita.

A Figura 5.45 contém o difratograma da Amostra 1 e em seguida a Tabela 5.14 dispõe-se dos minerais encontrados a porcentagem mássica para cada estrutura.

Através das quantidades identificadas é possível ver que o agente básico atacou preferencialmente os compostos que continha Ti, transformando em um complexo de titânio ferro e sódio, como também a perovskita em maiores proporções. Nota-se mais, que apesar do ataque ácido, o ferro presente na Amostra 1 não foi totalmente arrastado no licor, além disso o mineral clinocloro aparentemente resistiu ao ataque do NaOH.

Para Amostra 2 foi utilizado 50% a mais de hidróxido de sódio sobre a quantidade equivalente estequiométrica e o difratograma da mesma está na

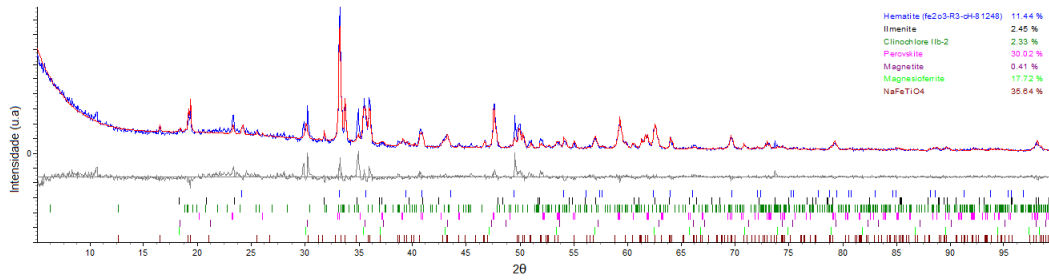


Figura 5.45: Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 1.

Tabela 5.14: Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 1.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Hematita	Fe_2O_3	11,44
Ilmenita	$FeO.TiO_2$	2,45
Clinocloro Iib-2	$(Mg_{2,96}Fe_{1,69}Al_{1,275})(Si_{2,624}Al_{1,376}O_{10})(OH)_8$	2,33
Perovskita	$CaTiO_3$	30,02
Magnetita	Fe_3O_4	0,41
Magnésioferrita	$MgFe_2O_4$	17,72
Titanato ferro sódio	$NaFeTiO_4$	35,64

Figura 5.46, seguida da Tabela 5.15 com as porcentagem mássica de cada estrutura identificada.

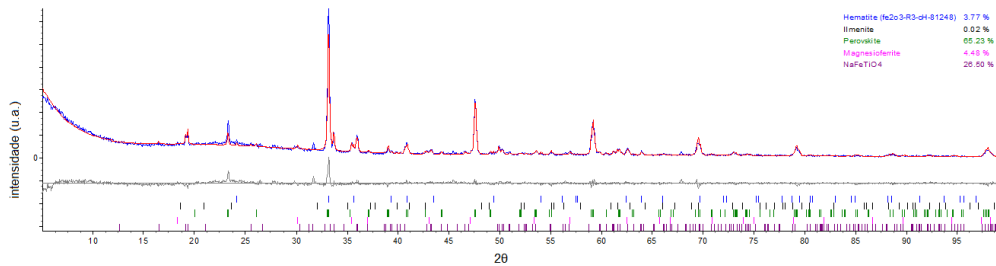


Figura 5.46: Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 2.

Observa-se que a Amostra 2 sofreu um maior ataque, assim como afirmou Tathavadkar e Jha [21] que o excesso de agente na etapa de ustulação aumenta a recuperação de titânio. Para esta amostra o clinocloro foi mais atacado transformando em prováveis produtos solúveis. Aumentou-se a quantidade de perovskita, se tornando o composto majoritário com aproximadamente 65% da massa total da amostra. Outro fato é que as outras fases são semelhantes à Amostra 1, havendo diferença apenas na composição. De mesmo modo o

Tabela 5.15: Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 2.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Hematita	Fe_2O_3	3,77
Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	0,02
Perovskita	CaTiO_3	65,23
Magnésioferrita	MgFe_2O_4	4,48
Titanato ferro sódio	NaFeTiO_4	26,50

ferro ainda continuou tanto associado a complexados com Ti, Mg e Na, como também em hematita.

A Figura 5.47 dispõe-se do difratograma da Amostra 3 correspondente a ustulação com Na_2HPO_4 em uma proporção equivalente estequiométrica, e em seguida a Tabela 5.16 contem a composição identificada.

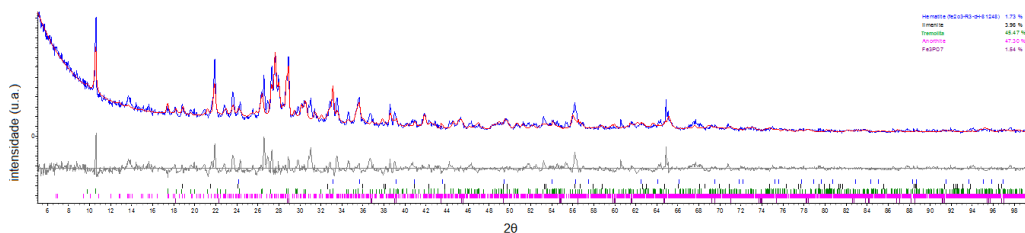


Figura 5.47: Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 3.

Tabela 5.16: Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 3.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Hematita	Fe_2O_3	1,73
Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	3,96
Tremolita	$(\text{Ca}_{1,97}\text{Na}_{0,012}\text{Fe}_{0,018})\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	45,47
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	47,30
Grattarolaita	Fe_3PO_7	1,54

A analisando a Amostra 3 é possível ver que uma nova fase apresentou-se com maior quantidade, trata-se de um silicato de alumínio e cálcio insolúvel, a anortita, que compõe a maior quantidade na amostra juntamente com a tremolita que não sofreu grandes ataque do reagente. Assim como as amostras anteriores os compostos de ferro ainda permaneceram na amostra colaborando com os resultados encontrados pelo EDS, com grandes quantidades de Si e Fe. Para as fases associadas ao titânio, apenas a ilmenita, que outrora já fazia parte da composição do rejeito permaneceu com menores quantidades. Também foi avaliado de acordo com a Figura 5.48 e a Tabela 5.17, a composição das estruturas identificadas por DR-X para as amostras ustuladas com 50% a mais da quantidade equivalente estequiométrica de fosfato de sódio dibásico.

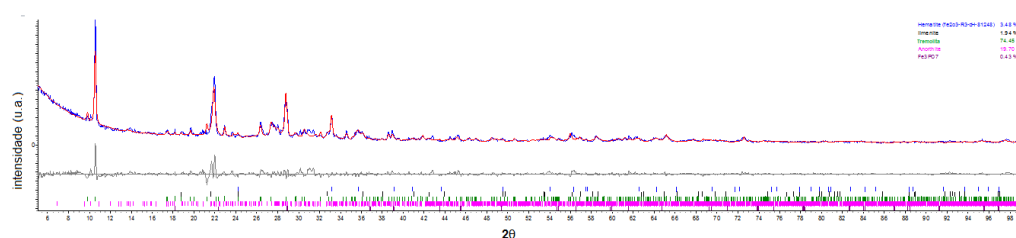


Figura 5.48: Estruturas identificadas por DR-X na Amostra 4.

Tabela 5.17: Composição das estruturas identificadas por DR-X na Amostra 4.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Hematita	Fe_2O_3	3,48
Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	1,94
Tremolita	$(\text{Ca}_{1,97}\text{Na}_{0,012}\text{Fe}_{0,018})\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	74,45
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	19,70
Grattarolaita	Fe_3PO_7	0,43

Com o aumento de Na_2HPO_4 os compostos permaneceram os mesmos, contudo as proporções dos produtos alteraram. Assim como a Amostra 3 a Amostra 4 continha a tremolita em maior composição, e uma fase associada ao fósforo em pequenas quantidades também foi identificado para o ferro, porém com menores proporções. Pequena porcentagem de ilmenita, fase associada de ferro e titânio também permaneceram nas amostras que utilizaram este reagente.

Por fim, as Amostra 4 foi separada manualmente por duas fases, sendo elas uma clara e outra escura para que fosse avaliada a diferença entre elas.

As Figuras 5.49 e 5.50 contem os difratogramas de cada uma das fases e as Tabelas 5.18 e 5.19 foram construídas com suas respectivas composições.

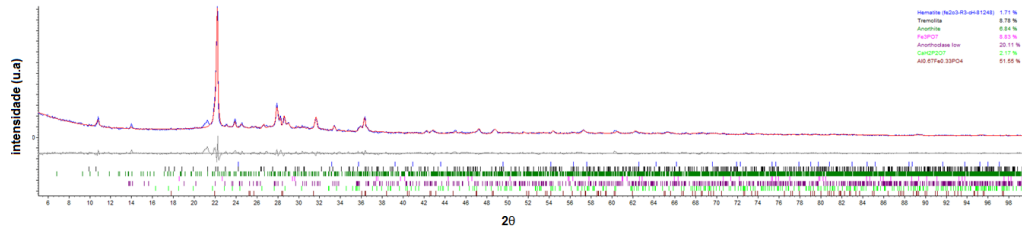


Figura 5.49: Estruturas identificadas por DR-X da fase clara da Amostra 4.

Tabela 5.18: Composição das estruturas identificadas por DR-X na fase clara da Amostra 4.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Hematita	Fe_2O_3	1,71
Tremolita	$(Ca_{1,97}Na_{0,012}Fe_{0,018})Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	8,78
Anortita	$CaAl_2Si_2O_8$	6,84
Grattarolaita	Fe_3PO_7	8,83
Anorthoclase	$(Na_{0,85}K_{0,14})(AlSi_2O_8)$	20,11
Pirofosfato biácido de cálcio	$CaH_2Fe_2PO_7$	2,17
Fosfato de ferro alumínio	$Al_{0,67}Fe_{0,33}PO_4$	51,55

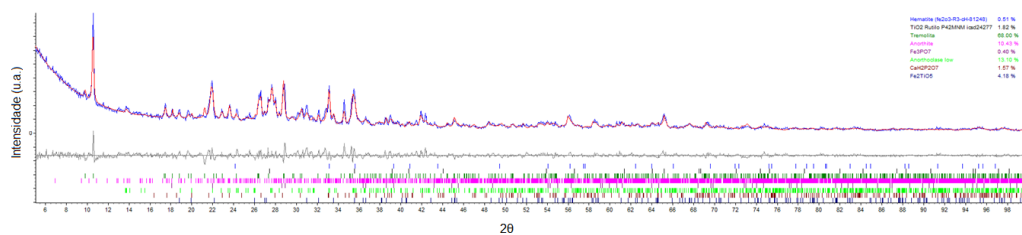


Figura 5.50: Estruturas identificadas por DR-X da fase escura da Amostra 4.

Tabela 5.19: Composição das estruturas identificadas por DR-X na fase escura da Amostra 4.

Mineral	Fórmula	Peso (%)
Hematita	Fe_2O_3	0,51
Rutilo	TiO_2	1,82
Tremolita	$(\text{Ca}_{1,97}\text{Na}_{0,012}\text{Fe}_{0,018})\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	68,00
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	10,43
Grattarolaita	Fe_3PO_7	0,40
Anorthoclase	$(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,14})(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$	13,10
Pirofosfato biácido de cálcio	$\text{CaH}_2\text{Fe}_2\text{PO}_7$	1,57
Pseudobrookita	Fe_2TiO_5	4,18

Em comparação entre as duas fases a afirmação feita a partir dos resultados do EDS podem ser aplicadas a este ponto, pois não há uma grande distinção das fases presentes entre as amostras. Contudo a tremolita compõe quase 70% de toda a amostra da fase escura, seguido de anorthoclase, uma nova fase presente e anortita, justificando a maior quantidade de Si identificada também por EDS.

Para a fase clara, a composto com maior percentual mássico foi identificado como sendo $\text{Al}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$, uma espécie rica e Al e Fe. Diferentemente da análise por EDS, a fase clara não apontou a presença de titânio obtendo quase que uma separação para fase escura, ao qual indicou a presença de TiO_2 e uma espécie de ferro titânio.

5.6 FR-X

As amostras também foram submetidas à Fluorescência de Raios-X, com objetivo de identificar a composição elementar. Diferente do DR-X que apenas quantifica os materiais cristalinos, a técnica de FR-X também identifica os compostos amorfos, justificando a quantidade de algum elemento que difere da Difração de raios-X.

Na Tabela 5.20 é possível observar a composição encontrada para uma amostra do rejeito.

Nota-se grandes quantidades de ferro, ligados aos minerais identificados tanto nos resultados deste estudo como por Silva [16], seguido por silício e titânio como também observado nas análises anteriores. Para Amostra 1 a Tabela 5.21 foi construída contendo os resultados de FR-X.

Tabela 5.20: Composição do rejeito por elemento.

Elemento	Peso (%)
Ferro	51,63
Silício	17,85
Titânio	15,96
Cálcio	9,18
Alumínio	3,26
Manganês	0,71
Vanádio	0,54
Potássio	0,40
Enxofre	0,18

Tabela 5.21: Composição da Amostra 1 por elemento.

Elemento	Peso (%)
Ferro	41,32
Titânio	27,80
Silício	18,74
Cálcio	11,01
Manganês	0,83
Zircônio	0,10
Cobre	0,10
Níquel	0,07
Estrôncio	0,02

A grande quantidade de ferro encontrada para esta amostra reafirma as análises anteriores, assim como a quantidade de titânio e cálcio, sugerindo que o ataque básico provocou a formação da perovskita. Na busca por um material rico em titânio, o silício e o ferro são as impurezas neste rejeito mais complexas, por estarem em maior quantidade e formarem compostos insolúveis. Quando a o aumento da quantidade de hidróxido de sódio na etapa inicial, percebe-se um aumento na quantidade de titânio presente na amostra como pode ser visto na Tabela 5.22 que possui a composição da Amostra 2.

Em uma avaliação conjunta aos resultados da difração, é possível notar que as fases contendo titânio são formadas com maiores proporções, como por exemplo, a formação da perovskita e um titanato de ferro sódio que juntas compõe cerca de 90% da amostra, paralelamente a análise por fluorescência da

Tabela 5.22: Composição da Amostra 2 por elemento.

Elemento	Peso (%)
Titânio	39,22
Ferro	24,67
Silício	18,86
Cálcio	16,58
Manganês	0,50
Cobre	0,07
Níquel	0,05
Zircônio	0,04
Estrôncio	0,03

Amostra 2 demonstrou que titânio está em maior proporção, entretanto grande parte associada ao ferro. Uma grande quantidade de silício é constatada ao qual se esperava que fosse arrastada na lixiviação ácida.

Utilizando o Na_2HPO_4 a Amostra 3 também foi submetida a técnica de fluorescência e sua composição mássica elementar está na Tabela 5.23.

Tabela 5.23: Composição da Amostra 3 por elemento.

Elemento	Peso (%)
Ferro	42,90
Silício	23,89
Titânio	18,65
Fósforo	6,12
Cálcio	4,28
Alumínio	3,01
Potássio	0,68
Manganês	0,25
Zircônio	0,07
Cromo	0,06
Níquel	0,05
Cobre	0,04
Estrôncio	0,02

Os dados obtidos corroboram para afirmar que o pequeno ataque do sal em questão não levou a formação de produtos solúveis e que resistiram a o

ataque ácido. Maiores quantidades de ferro e silício foram identificados na Amostra 3, que provavelmente compõe a ilmenita, tremolita e anortita, que são os minerais com Si e Fe em sua composição.

Para Amostra 4, a qual foi utilizado uma maior quantidade de reagente, a composição elementar foi similar a Amostra 3, como poder ser apreciado na Tabela 5.24.

Tabela 5.24: Composição da Amostra 4 por elemento.

Elemento	Peso (%)
Ferro	39,53
Silício	23,85
Titânio	20,26
Fósforo	7,57
Cálcio	5,79
Alumínio	1,94
Potássio	0,55
Manganês	0,34
Zircônio	0,05

Ferro e silício são os elementos majoritários, seguido de titânio nesta amostra. As quantidades são equivalentes a Amostra 3 havendo apenas uma quantidade maior de ferro, sugerindo que o aumento da quantidade de fosfato e sódio dibásico na etapa inicial não levou a transformação de maiores quantidades de produto solúveis.

É importante salientar também que em comparação ao hidróxido, o fosfato não ocasionou um ataque efetivo a os componentes que continha silício, e assim como Zaki [9] que obteve uma eficiência satisfatória na remoção de silicatos utilizando NaOH na etapa de ustulação, as Amostras 1 e 2 tiveram uma melhor remoção de produtos associados ao Si.

De mesmo modo, as duas fases distintas da Amostra 4 foram também analisadas sendo os resultados para a fase clara e fase escura disposta na Tabela 5.25.

Comparando as duas fases observa-se que maiores quantidades de silício são encontradas na fase mais escura, provavelmente proveniente da tremolita como mostra a difração. Apesar de haver maiores quantidades de ferro na fase clara, foi encontrados também proporções na fase escura. Enquanto ao titânio, a fase escura apresentou-se com maior quantidade assim como analisado anteriormente, todavia, no DR-X não havia identificado nenhum

Tabela 5.25: Composição por elemento da fase clara e escura da Amostra 4.

Elemento	Peso fase clara (%)	Peso fase escura (%)
Ferro	40,45	24,43
Silício	22,19	32,08
Titânio	20,51	26,82
Fósforo	8,88	12,30
Cálcio	4,56	0,82
Alumínio	2,40	1,95
Potássio	0,57	1,35
Manganês	0,28	0,07
Cromo	0,05	0,04
Estrôncio	0,04	-
Cobre	-	0,05
Bromo	-	0,04
Níquel	-	0,03
Nióbio	-	0,03

mineral contendo Ti, sugerindo a existência de fases amorfas contendo titânio na fase clara. É importante ressaltar que a avaliação que obtém-se através dos resultados do FR-X são qualitativos e semi-quantitativos.

Ao final as duas fases possuem compostos com composições semelhantes. A suspeita é de que alguns minerais formados de mesma composição elementar possuem densidade, tamanho e arranjo de partículas distintas, caracterizado nitidamente por diferença de cor, ocasionando uma separação.

5.7

Produto Final

De fato foi possível realizar o ataque em alta temperatura através dos reagentes e sequencial lixiviação com água e HCl. O NaOH foi agente utilizado que obteve o melhor resultado. O Na_2HPO_4 também atacou as substâncias encontradas no rejeito com menor efeito, além de ser utilizada uma quantidade maior em termos de massa do que hidróxido de sódio. O melhor produto obtido para ambos reagentes foram realizados por um forno tipo mufla por 120 minutos com 50% a mais da massa estequiométrica teórica necessária para reagir com todas as espécies encontradas, sendo a temperatura de NaOH alcançando 900°C na mufla e 850°C para Na_2HPO_4 .

O melhor produto obtido pelo fosfato de sódio dibásico continha 1,94% de uma espécie portadora de titânio segundo a análise feita por DR-X. Essa espécie, ilmenita, também é encontrada na amostra antes de passar pelos processos, indicando que o ataque não ocorreu fortemente nesse composto. A análise de FR-X mostrou que a amostra final possui 20,3% de titânio, que é equivalente a 0,9012g, visto que a massa final possui 4,4484g. Apesar de ter uma recuperação aproximadamente de 100% do titânio inicial, a maior parte das impurezas também não foi carregada nas etapas de lixiviação, compondo majoritariamente a amostra constituída principalmente de ferro e silício. Além disso, uma grande quantidade de reagente foi utilizada, 45,9% a mais em massa.

Em relação a amostra reagida com NaOH, praticamente todo titânio converteu-se em CaTiO_3 compondo 65,2% da amostra final, segundo a análise de DR-X. Apesar de está em maior quantidade a perovskita não foi a única espécie portadora de titânio nesta amostra final. A análise apontou 26,5% de titanato de ferro sódio presente. O resultado obtido por FR-X demonstrou que o titânio é o elemento majoritário possuindo 39,2% em massa do produto final. Ferro e silício estão em segundo e terceiro como maior massa, compondo 43,5% da amostra, e são consideradas as impurezas de maior dificuldade remoção. A massa final da amostra foi de 1,1549g e quantidade de titânio contida é de aproximadamente 0,4530g que corresponde uma recuperação de 50,1% de titânio da quantidade inicial.

6

Conclusão

A caracterização do rejeito proveniente de uma das etapas da produção de V_2O_5 através da magnetita titanífera mostrou que o material tem altos teores de ferro, silício e titânio, porém em uma mistura complexa associado a alguns metais não ferrosos como Mg, Ca, K e outros em menores quantidades. A análise feita por FR-X demonstrou havia 15,69% de titânio na amostra sendo 19,04% de ilmenita o principal mineral portador de Ti identificado em uma amostra do rejeito por Difração de Raios-X.

A avaliação termodinâmica realizada apontou para uma potencial rota de recuperação do titânio, principalmente por NaOH, que em comparação ao Na_2HPO_4 apresentou maior favorecimento de ataque em temperaturas altas, formando titanatos de sódio insolúveis.

Os ensaios foram conduzidos a fim de encontrar uma ótima condição para formação dos produtos desejáveis, variando temperatura e concentração de reagente em um tempo com maior perda de massa determinado. No tempo de 120 minutos, concluiu-se que a temperatura não é uma variável que altera drasticamente a formação de produtos, enquanto que a proporção de reagente tem bastante influência, podendo afirmar que maiores quantidades favorecem ao ataque, evidenciado em produtos ustulados com NaOH, formando maior quantidade associado ao Ti e a formação de produtos solúveis que não continha titânio.

As análises dos testes conduzidos a $850^\circ C$ com uma proporção 50% em massa a mais do que a equivalente estequiométrica utilizando o hidróxido de sódio obtiveram a formação majoritária da perovskita ($CaTiO_3$), com aproximadamente 65,23%. A análise de FR-X demonstrou que o produto final continha 39,22% de Ti, o qual é o elemento com composição predominante da amostra, representando 0,4530g no total de 1,1549g. Esta massa corresponde a uma recuperação de 51,6% da quantidade inicial de titânio no rejeito, todavia, o silício especialmente o ferro é a principal impureza, o qual se esperava que fosse retirada na fase de lixiviação ácida. Em relação à utilização do fosfato de sódio dibásico, os resultados demonstraram que uma grande quantidade de ferro também permaneceu no produto, e diferente dos produtos utilizando NaOH, o reagente em questão não promoveu a formação de solúveis contendo Si.

Os resultados das ustulação utilizando o Na_2HPO_4 tiveram melhores desempenhos na temperatura de 850°C , com proporção 50% em massa maior do que EE, atingindo 1,94% em massa de um composto contendo titânio na composição, especificamente em ilmenita, mineral encontrado na composição inicial, demonstrado por auxílio do DR-X. A quantidade de titânio nesta condição foi de 0,9012g do total 4,4484g da amostra final, representando 20,3%, encontrada pela análise de FR-X.

Na etapa de lixiviação com HCl 5%, esperava-se que grande parte dos produtos fosse carregados no licor, principalmente as espécies ligadas ao ferro e silício, todavia, os resultados demonstraram uma grande quantidade que ainda continha no produto final. Entende-se que para estes subprodutos a concentração de ácido é considerada baixa, acarretando uma ineficiência na etapa de lixiviação. Contudo, concentrações altas de ácido podem afetar também na obtenção de titânio, apesar da resistência do TiO_2 , é possível que haja a formação de produtos que podem solubilizar em altas concentrações de HCl.

As reações com Na_2HPO_4 , nas condições empregadas não demonstraram um eficiência na obtenção de produtos desejáveis. Alguns minerais identificados no rejeito não foram atacados por este sal, o qual permaneceu insolúvel com alto teor de ferro e silício, que são os principais empecilhos deste tipo de rejeito por estar em estruturas complexadas tornado o ataque de um agente mesmo em temperaturas altas, dificultoso.

Ao final, concluiu-se que há um potencial utilização de NaOH para buscar uma rota de recuperação de um produto rico em Ti, sendo possível ajustar as variáveis e otimizar as etapas para encontrar um produto que possivelmente seja isolado das impurezas relacionada ao ferro e silício.

7

Trabalhos Futuros

Com intuito de aperfeiçoar os resultados obtidos pelos ensaios realizados e detalhamento teórico sobre os efeitos promovidos pelas variáveis de controle, é possível sugerir algumas recomendações para estudos futuros, como:

- Aprofundar no estudo das reações do sistema;
- Encontrar uma possível solução para diminuir as quantidades de ferro e silício no produto final;
- Otimizar as variáveis do processo buscando encontrar um maior eficiência na recuperação de titânio;
- Identificar uma concentração ótima de HCl para maior remoção de impurezas;
- Desenvolver um estudo tecnológico sobre o potencial utilização da CaTiO_3 na indústria do titânio através do produto obtido no presente estudo.

Referências bibliográficas

- [1] WAGNER, L. A.. **Materials in the Economy-Material Flows, Scarcity, and the Environment**. p. 12, 2002.
- [2] DA LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. ; BRAGA, P. F. A.. **Tratamento de Minérios**. CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 6ª edition, 2018.
- [3] VILLAS-BÔAS, H. C.. **A Industria Extrativa Mineral e a Transição para a Sustentabilidade**. CYTED-CETEM, Rio de Janeiro, 2011.
- [4] DE CARVALHO, S. M. M.. **Consumo e meio ambiente: a busca por um equilíbrio sustentável**, 2015.
- [5] DORSTHORST, B.; HENDRIKS, C. F.. **Re-use of Construction and Demolition Waste in the EU**. 2000.
- [6] SUN, H.; WANG, J.; DONG, X. ; XUE, Q.. **A literature review of titanium slag metallurgical process**. *Metalurgia international*, XXVII(June 2017):49–56, 2012.
- [7] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2019**. Technical report, U.S. Geological Survey, Reston, 2019.
- [8] ROSENBAUM, J. B.. **Titanium Technology Trends**. *JOM*, 34(6):76–80, jun 1982.
- [9] ZAKI, S. A.. **Alkali Roasting of Titania Slag for Preparation of High Grade-TiO₂**. *Inorganic Chemistry - An Indian Journal*, 12(1):106, 2017.
- [10] MACKAY, T. S.. **Upgrading ilmenite into a high-grade synthetic rutile**. *JOM*, 46(4):59–64, apr 1994.
- [11] WANG, D.; CHU, J.; LIU, Y.; LI, J.; XUE, T.; WANG, W. ; QI, T.. **Novel process for titanium dioxide production from titanium slag: NaOH-KOH binary molten salt roasting and water leaching**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(45):15756–15762, nov 2013.

- [12] LASHEEN, T. A.. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite. *Hydrometallurgy*, 93(3-4):124–128, 2008.
- [13] RODRIGUEZ, P. C.; DA SILVA, L. A.; XAVIER, F. V.; CAMPBELL, R. A. ; FERREIRA, G. G.. **An Updated Mine Plan, Mineral Reserve and Preliminary Economic Assessment of the Inferred Resources**. Technical report, Maracás Menchen Project, Bahia, Brazil, Belo Horizonte, 2017.
- [14] MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M.. **Processing of vanadium: A review**. *Minerals Engineering*, 16(9):793–805, 2003.
- [15] ABNT. **Abnr Nbr 10004**. Technical report, 2004.
- [16] DA SILVA, A. V.. **Estudos sobre a recuperação do titânio contido no rejeito da concentração de magnetita**. Technical report, PUC- Rio, Rio de Janeiro, 2018.
- [17] JAAFAR, I.; GRIFFITHS, A. J.; HOPKINS, A. C.; STEER, J. M.; GRIFFITHS, M. H. ; SAPSFORD, D. J.. **An evaluation of chlorination for the removal of zinc from steelmaking dusts**. *Minerals Engineering*, 24(9):1028–1030, 2011.
- [18] LI, Y.; KUN WANG, J.; WEI, C.; LIU, C. X.; JIANG, J. B. ; WANG, F.. **Sulfidation roasting of low grade lead-zinc oxide ore with elemental sulfur**. *Minerals Engineering*, 23(7):563–566, 2010.
- [19] BROCCHI, E. A.; MOURA, F. J.. **Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags**. *Minerals Engineering*, 21(2):150–156, jan 2008.
- [20] NKOSI, S.; DIRE, P.; NYAMBENI, N. ; GOSO MINTEK, X.. **A comparative study of vanadium recovery from titaniferous magnetite using salt, sulphate, and soda ash roast-leach processes**. In: THE SOUTHERN AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, Pretoria, 2017.
- [21] TATHAVADKAR, V.; JHA, A.. **The effect of molten sodium titanate and carbonate salt mixture on the alkali roasting of ilmenite and rutile minerals**. *Molten slags fluxes and salts*, p. 255–262, 2004.
- [22] HAYNES, W. M.; LIDE, D. R. ; BRUNO, T. J.. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Taylor and Francis Group, London, 2017.

- [23] HABASHI, F.. **Handbook of Extractive Metallurgy - Vol. 1.** WILEY-VCH, Weinheim - Chicester - New Youk - Toronto - Brisbane - Singapore, 1997.
- [24] MONTERO, L. M. C.. **Obtenção do TiO₂ a partir da cloração de uma ilmenita e caracterização sequencial dos materiais envolvidos.** PhD thesis, PUC- Rio, 2016.
- [25] JUNG, K. Y.; PARK, S. B. ; JANG, H. D.. **Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄.** *Catalysis Communications*, 5(9):491–497, sep 2004.
- [26] AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário mineral 2017.** 37, 2017.
- [27] BEDINGER, G.. **Titanium Statistics and Information**, 2018.
- [28] GÁZQUEZ, M. J.; BOLÍVAR, J. P.; GARCIA-TENORIO, R. ; VACA, F.. **A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment.** *Materials Sciences and Applications*, 5:441–458, 2014.
- [29] CUNHA, E. R. D.. **Produção de Rutilo Sintético a Partir de Concentrado Ilmenítico Proveniente da Areia Monazítica do Estado do Rio de Janeiro.** PhD thesis, UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [30] PERKS, C.; MUDD, G.. **Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review**, apr 2019.
- [31] BRAUN, J. H.; BAIDINS, A. ; MARGANSKI, R. E.. **TiO₂ pigment technology: a review.** *Progress in Organic Coatings*, 20(2):105–138, may 1992.
- [32] CHEN, D.; ZHAO, L.; LIU, Y.; QI, T.; WANG, J. ; WANG, L.. **A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes.** *Journal of Hazardous Materials*, 2013.
- [33] HIRSCH, M.. **Titanium Dioxide: An Introduction**, 2016.
- [34] BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; DE ANDRADE, M. C. ; PINTO, D. D. C.. **Minerais de Titânio.** In: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS, chapter 37, p. 841–863. CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2008.
- [35] HENRRQUES, V. A.. **Titanium production for aerospace applications.** *Aerospace Technology and Management*, 1:11, 2009.

- [36] KAUR, M.; SINGH, K.. **Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications**, sep 2019.
- [37] HABASHI, F.. **Handbook of Extractive Metallurgy - Vol. 3**. WILEY-VCH, Weinheim - Chicester - New Youk - Toronto - Brisbane - Singapore, 1997.
- [38] GILLIGAN, R.; NIKOLOSKI, A. N.. **The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources**, 2020.
- [39] KELLEY, K. D.; SCOTT, C. T.; POLYAK, D. E. ; KIMBALL, B. E.. **Vanadium**. Technical report, U.S. Geological Survey Professional Pape, Virginia, 2017.
- [40] FILHO, F. A. R.. **Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico**. PhD thesis, Rio de Janeiro, sep 2005.
- [41] ROSKILL. **Vanadium: Global Industry Markets and Outlook**, 2019.
- [42] MARTINS, J. M.. **Recuperação hidrometalúrgica de cobre e zinco a partir de cinzas de fundição de latão utilizando extração por solvente com D2EHPA**. PhD thesis, UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.
- [43] REUTER, M. A.; SUDHÖLTER, S.; KRÜGER, J. ; KOLLER, S.. **Synthesis of processes for the production of environmentally clean zinc**. Minerals Engineering, 8(1-2):201–219, jan 1995.
- [44] SVENS, K.; KERSTIENS, B. ; RUNKEL, M.. **Recent experiences with modern zinc processing technology**. Erzmetall: Journal for Exploration, Mining and Metallurgy, 56(2):94–103, 2003.
- [45] FEIJÓ, F. D.. **Redução Das Perdas De Zinco Associadas Aos Processos De Purificação Do Licor Por Cementação E De Tratamento Dos Resíduos Gerados Da Votorantim Metais**. Technical report, UFMG, Belo Horizonte, 2007.
- [46] RAGHAVAN, R.; MOHANAN, P. K. ; VERMA, S. K.. **Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process**. Hydrometallurgy, 51(2):187–206, 1999.
- [47] YOUCAI, Z.; QIANG, L.; CHENGLONG, Z. ; JIACHAO, J.. **Production of ultrafine zinc powder from wastes containing zinc by electrowinning in alkaline solution**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 30(4):857–864, dec 2013.

- [48] TIBERG, C.; BENDZ, D.; THEORIN, G. ; KLEJA, D. B.. **Evaluating solubility of Zn, Pb, Cu and Cd in pyrite cinder using leaching tests and geochemical modelling.** Applied Geochemistry, 85:106–117, oct 2017.
- [49] GUPTA, C. K.. **Metal Melting and Recycling.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Mumbai, 2003.
- [50] ROSENQVIST, T.. **Principles Of Extractive Metallurgy.** Akademika Publishing, Trondheim, 2 edition, 2004.
- [51] ROSALES, G. D.; RESETERA, A. C.; GONZALEZ, J. A.; WUILLOUD, R. G. ; RODRIGUEZ, M. H.. **Efficient extraction of lithium from - spodumene by direct roasting with NaF and leaching.** Chemical Engineering Research and Design, 150:320–326, 2019.
- [52] GU, F.; ZHANG, Y.; PENG, Z.; SU, Z.; TANG, H.; TIAN, W.; LIANG, G.; LEE, J.; RAO, M.; LI, G. ; JIANG, T.. **Selective recovery of chromium from ferronickel slag via alkaline roasting followed by water leaching.** Journal of Hazardous Materials, 374:83–91, 2019.
- [53] GONG, D.; ZHOU, K.; PENG, C.; LI, J. ; CHEN, W.. **Sequential extraction of tungsten from scheelite through roasting and alkaline leaching.** Minerals Engineering, 132:238–244, 2019.
- [54] JENA, B. C.; DRESLER, W. ; REILLY, I. G.. **Extraction of titanium, vanadium and iron from titanomagnetite deposits at pipestone lake, Manitoba, Canada.** Minerals Engineering, 8(1-2):159–168, 1995.
- [55] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J. ; JOY, D. C.. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.** Springer, New York, 4 edition, 2017.
- [56] SINGER, F.; SINGER, S. S.. **Industrial Ceramics.** Springer Netherlands, Dordrecht, 1963.
- [57] LIDE, D. R.. **Handbook of Chemistry and Physics.** CRC Press, Boca Raton, 85 edition, 2004.
- [58] CHIWESHE, T.; PURCELL, W.. **Chromium isolation from different mineral ores.** Proceedings of EMC, p. 25–28, 2017.
- [59] WESP, E. F.; ERODE, W. R.. **The Absorption Spectra of Ferric Compounds. I. The Ferric Chloride-Phenol Reaction.** Journal of the American Chemical Society, 56(5):1037–1042, may 1934.