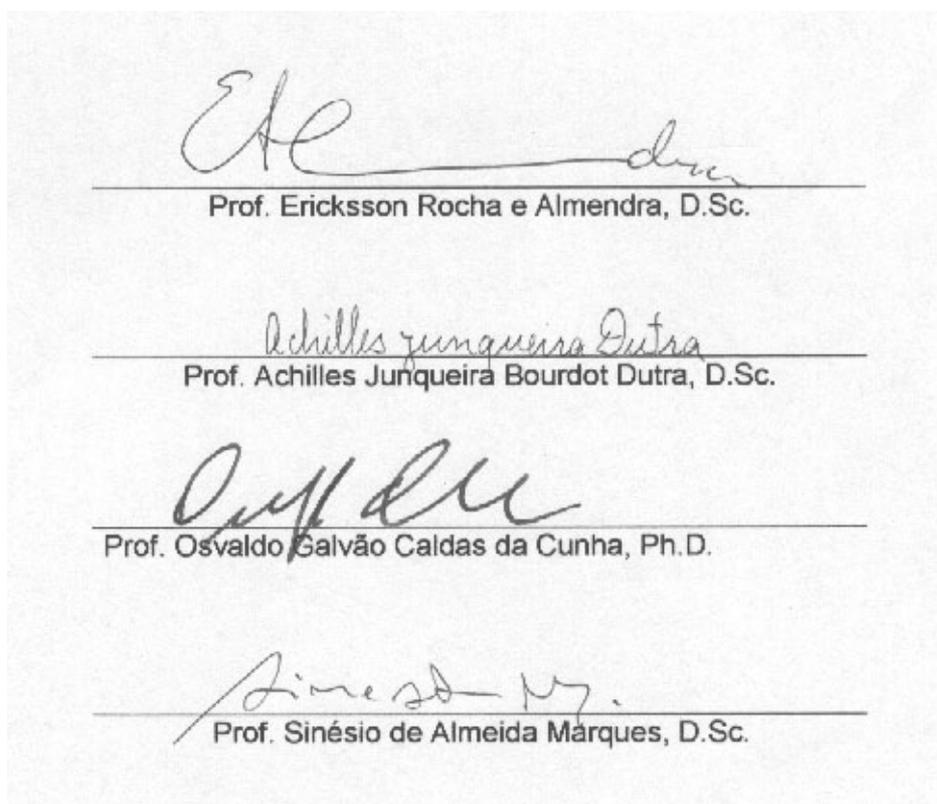


PRODUÇÃO DE RUTILO SINTÉTICO A PARTIR DE CONCENTRADO ILMENÍTICO
PROVENIENTE DA AREIA MONAZÍTICA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Emerson Reikdal da Cunha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:



RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2002

CUNHA, EMERSON REIKDAL DA

Produção de rutilo sintético a partir de concentrado ilmenítico proveniente da areia monazítica do Estado do Rio de Janeiro.

[Rio De Janeiro] 2002

XI, 62 P 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica, 2002)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Metalurgia extrativa
2. Titânio
3. Rutilo sintético
4. Microondas
5. lixiviação

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Agradecimentos:

Ao longo deste trabalho que durou um pouco mais de dois anos, conheci muitas pessoas que de uma forma ou de outra acabaram por contribuir para a execução desta.

Gostaria de agradecer muito ao presidente da INB, caro Roberto Nogueira da Franca, pois depois que conversei com ele a respeito desse projeto, foi que realmente as coisas aconteceram. Ao Dr. Sinésio de Almeida Marques, que é uma pessoa que admiro, principalmente por sua conduta e que também me deu a ideia inicial do trabalho. Ao Dr. Ericksson Rocha e Almendra que literalmente teve que me aguentar por esses dois anos e me acalmar quando as coisas pareciam que não iriam dar certo, queria agradecer a ele pela paciência e compreensão dispensadas. Ao Dr. Luís Marcelo Tavares pela idéia de usar o microondas, que acabou sendo algo interessante para a tese.

Aos técnicos e amigos do PEMM: João, Jacinto, Laércio, Roberto, Zé Roberto, Márcia, Eduardo, Patrícia, Tião, Paulo Renato, ao simpático Léo e a Marisa que me ajudou muito nos trabalhos da tese, discutindo tecnicamente e ajudando também na execução.

Ao pessoal da INB: ao falecido Nestor Figueiredo e ao Porfírio que ajudaram no início do trabalho; Ao Walter Scaciotti e o Veras que deram apoio com as análises químicas e físicas.

Agradecer também a minha mãe, meus irmãos Simone e Marcelo pela fé em mim.

E por último agradeço a minha esposa Malu, que me deu calma, tranquilidade e carinho para que eu pudesse realizar esse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

PRODUÇÃO DE RUTILO SINTÉTICO A PARTIR DE CONCENTRADO ILMENÍTICO
PROVENIENTE DA AREIA MONAZÍTICA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Emerson Reikdal da Cunha

Abril / 2002

Orientador: Ericksson Rocha e Almendra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho apresenta uma proposta para o beneficiamento da ilmenita magnética da areia monazítica, que neste caso é proveniente do norte do Estado do Rio de Janeiro.

Depois de separada, a ilmenita pode ser tratada utilizando um sistema de lixiviação em autoclave com ácido clorídrico para extrair o Fe. Segundo a literatura, o processo quando em condições otimizadas, leva o ácido clorídrico a possuir certa seletividade em relação ao ferro, com isso elevando o teor de TiO_2 para valores próximos aos do rutilo sintético.

O minério utilizado possui cerca de 57% de TiO_2 e que após o tratamento chega a conter 96% de TiO_2 .

Outro fator que favorece a extração do Fe é o tipo de pré-tratamento que é utilizado e que pode ser: oxidação, redução ou radiação de microondas. Também pode ser utilizado para melhorar a extração de Fe alguns aditivos adicionados diretamente a solução lixiviante.

Será utilizado neste trabalho o ácido clorídrico que apesar de ser mais caro do que outros ácidos, pode ser recuperado durante o processo, diminuindo assim os custos associados ao processo.

Este rutilo sintético, é de importante valor comercial, pois é utilizado para a produção de oxido de titânio puros e pigmento, possuindo um mercado mundial de demanda.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

RUTILE SYNTHETIC PRODUCTION FROM CONCENTRATE ILMENITIC PROVIDE
OF MONAZITIC SANDS FROM RIO DE JANEIRO STATE

Emerson Reikdal da Cunha

April / 2002

Advisor: Ericksson Rocha e Almendra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work presents a proposal for the treatment of ilmenite (FeOTiO_2), a titanium bearing ore. This ilmenite is produced after electrostatic and magnetic separation of a monazitic sand from north of Rio de Janeiro State, Brazil.

After the separation process, the ilmenite can be treated by hydrochloric acid leaching in order to remove the iron. According to literature the process at optimized conditions, removes the iron selectively, and this way, the TiO_2 concentration of the final product increases to values comparables to the synthetic rutile.

The crude ore has 57% of TiO_2 and, after this treatment, is possible to obtain a final product with 96% of TiO_2 .

Another factor that increases the iron extraction, is the treatment made before the leaching process: oxidation, reduction or microwave radiation. Some additives, added in leach solution, can be used to promote a better extraction, hydrochloric acid is expensive but could be recovered and recycled to the process, reducing the associated costs. Despite of the hydrochloric acid is more expensive than another acids, in this study, it could be recovered and used again, reducing the associated costs.

The synthetic rutile obtained in this process has a very high market price, It could be used in coating welding electrodes and as raw material in the production of white pigments.

GLOSSÁRIO

APM – Administração da produção da monazita

CNEN – comissão Nacional de Energia Nuclear

COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia
- UFRJ.

COPPETEC – Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos
Tecnológicos UFRJ.

CVRD - Companhia Vale do Rio Doce.

DNPM - Departamento Nacional de Pesquisa Mineral.

INB – Indústrias Nucleares do Brasil.

IPR – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE

ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas

PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

TQA – tratamento químico da Ambligonita

TFM – tratamento físico da monazita

TQM – tratamento químico da monazita

UPRA – Usina de Praia

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
1.1	O titânio.....	1
1.1.1	Estado de oxidação +2:	2
1.1.2	Estado de oxidação +3:	2
1.1.3	Estado de oxidação +4:	3
1.1.4	Aplicações do elemento e compostos	3
1.1.5	Oferta mundial	4
1.1.6	Consumo brasileiro.....	4
1.1.6.1	Produção interna	5
1.1.6.2	Importação.....	6
1.1.6.3	Projetos em andamento e previstos	6
1.1.6.4	Outros fatores relevantes	6
1.1.7	Exportação.....	7
1.2	Breve histórico da unidade da INB em Buena	10
1.2.1	Etapas do processo da unidade de Buena.....	12
2	Considerações iniciais.....	13
3	Processos de produção de compostos contendo óxido de titânio.	16
3.1	Processo H ₂ SO ₄ para óxido de titânio.	16
4	Processos de produção de rutilo sintético.....	17
4.1	Processo HCl.....	17
4.2	Processo Becher.....	17
5	Variáveis que afetam o processo de produção de rutilo sintético.	18
5.1	Pré-tratamentos:	18
5.2	Ação da temperatura x tempo:.....	21
5.3	Concentração de HCl:.....	23
5.4	Tamanho de partícula.....	25
5.5	Efeito da velocidade de agitação:	26
5.6	Adição de cloreto ferroso:.....	26
5.7	Adição de ácido ortofosfórico:.....	27
5.8	Adição de Peróxido de Hidrogênio:	28
5.9	Utilização de radiação de microondas:	28

6	Métodos e experimentos	31
6.1	Análise Termodinâmica da lixiviação.....	31
6.1.1	Métodos de análise.....	31
6.1.2	Construção dos Diagramas:	32
6.1.2.1	Diagramas Eh-pH:	33
6.1.2.2	Diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH	41
6.2	Equipamentos e materiais	43
6.3	A autoclave	44
6.4	A amostra.....	45
6.5	Método.....	45
6.5.1	Procedimento para o pré-tratamento das amostras	45
6.5.2	Ensaios realizados.....	48
6.5.3	Resultados dos ensaios.....	48
6.5.3.1	Resultado do tratamento de microondas.....	48
6.5.3.2	Resultado do tratamento de lixiviação.....	50
6.5.3.3	Resultado do tratamento de separação magnética.....	52
7	Conclusões.....	56
8	Sugestões para próximos trabalhos	58
9	Bibliografia.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do titânio	2
Tabela 2. Reserva e produção mundial de minérios de titânio	8
Tabela 3. Principais estatísticas de produção, importação, exportação e consumo - Brasil	9
Tabela 4. Reservas de minerais pesados(MP) úteis da INB, em toneladas	11
Tabela 5. Composição química de algumas ilmenitas em função da sua origem [31].	15
Tabela 6. Influência da variação do tempo de lixiviação [7].	22
Tabela 7. Formação de finos em função da velocidade de agitação e a influência de sementes [33].	22
Tabela 8. Influência da concentração de HCl no teor de TiO_2 no concentrado [7].	24
Tabela 9. Espécies consideradas no cálculo termodinâmico dos equilíbrios e respectivos dados termodinâmicos	31
Tabela 10. Análise química da amostra "A TFM".	45
Tabela 11. Tratamentos das amostras	47
Tabela 12. Parâmetros utilizados	48
Tabela 13. Resultados das análises químicas da fase sólida dos ensaios de lixiviação	51
Tabela 14. Análise das amostras após a etapa de separação eletro-magnética	52
Tabela 15. Recuperação do processo em relação ao TiO_2 inicial da amostra	55

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma da unidade de beneficiamento secundário - UBS.	12
Figura 2. Efeito do pré-tratamento sobre a extração do ferro em função do tempo, com uma solução lixiviante de HCl 20%.....	18
Figura 3. Gráfico do efeito da temperatura do tratamento de oxidação sobre a lixiviação (tratamento de redução à 800 °C e lixiviante HCl 15%/15% de FeCl ₂).....	19
Figura 4. Gráfico do efeito da temperatura do tratamento de redução sobre a lixiviação (tratamento de oxidação à 900 °C e lixiviante HCl 20%).	20
Figura 5. Extração de Fe em função do tempo, para diferentes temperaturas, com uma concentração de HCl de 3,24M [20].	21
Figura 6. Extração de Fe em função do tempo para várias concentrações de HCl [33].	23
Figura 7. Efeito do tempo sobre a extração de Fe com variação de temperatura de lixiviação e concentração de ácido [1].	24
Figura 8. Influência do tamanho de grão na extração de Fe da ilmenita [33].	25
Figura 9. Influência do FeCl ₂ na extração de Fe [33].	27
Figura 10. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 25°C em relação as espécies contendo Fe.....	33
Figura 11. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 25°C em relação as espécies contendo Fe.....	34
Figura 12. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 25°C em relação as espécies contendo Ti.....	35
Figura 13. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 25°C em relação as espécies contendo Ti.....	36
Figura 14. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 125°C em relação às espécies contendo Fe.....	37
Figura 15. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 125°C em relação às espécies contendo Fe.....	38
Figura 16. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 125°C em relação às espécies contendo Ti.....	39
Figura 17. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 125°C em relação as espécies contendo Ti.....	40
Figura 18. Diagramas log a _{Cl⁻} x pH a 25°C dos sistemas Ti-Fe-Cl com relação às espécies que contêm Ti (18a) e Fe(18c), e Ti-Fe-Cl-P com relação às espécies que contêm Ti (18b) e Fe (18d).	41

Figura 19. Diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH a 125°C dos sistemas Ti-Fe-Cl com relação as espécies que contêm Ti (19a) e Fe(19c), e Ti-Fe-Cl-P com relação as espécies que contêm Ti (19b) e Fe (19d).....	42
Figura 20. Autoclave Parr modelo 4842.	43
Figura 21. Temperatura obtida com aquecimento de diferentes massas da amostra, utilizando um tempo de tratamento de 2 minutos e potência de 1000 W.....	46
Figura 22. Variação da temperatura de uma amostra de 60 g de minério ilmenítico para diferentes tempos de tratamento em um forno de microondas com potência de 1000 W.	46
Figura 23. Ilmenita sem tratamento de microondas [13].....	49
Figura 24. Ilmenita polida sem tratamento de microondas [13].	49
Figura 25. Ilmenita tratada por microondas durante 5 minutos [13].	49
Figura 26. Ilmenita polida, tratada por microondas durante 5 minutos [13].....	49
Figura 27. Influência do tempo de lixiviação sobre o teor de óxido de titânio no produto.; dados referentes à Tabela 13.....	50
Teores de TiO_2 das amostras após a separação eletromagnética referente a Tabela 14.....	53
Figura 29. Resultados das frações de magnéticos e fortemente magnéticos das amostras.	54

1 Introdução

1.1 O titânio

O titânio foi descoberto por William Gregory, em 1791, sob forma de TiO_2 . O titânio elementar foi obtido em 1887, por Lars Nilson e Petterson, em forma impura. O titânio puro só foi obtido em 1910, por Louis Hunter. O nome vem do latim Titans (primeiros filhos da Terra, na mitologia grega).

Na natureza não ocorre livre. O titânio é o nono elemento mais abundante da Terra; é um elemento litófilo e tem uma forte afinidade pelo oxigênio, fazendo com que a maior parte ocorra na forma de óxidos. Aparece principalmente na forma de TiO_2 (rutilo), $TiO_2 \cdot FeO$ (ilmenita) e $CaTiSiO_5$ (silicato de titânio - titanita) [12].

O titânio é um metal dúctil e maleável. Sua estrutura cristalina é hexagonal compacta à temperatura ambiente mas, a $880^\circ C$, passa a ser cúbica de corpo centrado. A Tabela 1 relaciona algumas propriedades do titânio.

Titânio quando aquecido em atmosfera de oxigênio forma Ti_2O_3 , em flúor forma TiF_4 , e em nitrogênio TiN . Dissolve-se em HCl e H_2SO_4 , mas HNO_3 o converte em $H_2TiO_3 \cdot nH_2O$ [14].

Na combinação com carbono em altas temperaturas forma TiC , e se combinado com hidrogênio em altas temperaturas forma hidretos com composição em torno de TiH_2 [14].

A seguir temos alguns exemplos de compostos de titânio com vários estados de oxidação.

Tabela 1. Propriedades do titânio	
Símbolo:	Ti
Número atômico (Z):	22
Massa atômica (MA):	47,867 u
Densidade:	4,5 g/cm³
Energia de ionização:	657,5 kJ/mol
Ponto de fusão:	1675 °C
Ponto de ebulição:	3260 °C
Raio atômico:	140 pm
Eletronegatividade:	1,54
Distribuição eletrônica:	1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d²
Estrutura cristalina	
Temperatura <880°C	Hexagonal compacta
Temperatura >880°C	Cúbica de corpo centrado

1.1.1 Estado de oxidação +2:

Todos os compostos são sólidos e facilmente oxidados pelo ar. Monóxido de titânio, TiO forma cristais amarelos e pode ser obtido aquecendo-se TiO₂ e Ti a cerca de 1550°C . Dissolve-se em HCl e H₂SO₄ liberando hidrogênio [14].

1.1.2 Estado de oxidação +3:

Seus compostos têm caráter iônico, Ti₂O₃, Ti₂S₃, TiCl₃, e a maioria de seus complexos são octaédricos.

Ti₂O₃ é obtido por aquecimento do TiO₂ com carbono a 870°C. É muito resistente a ataques químicos, mas dissolve-se em H₂SO₄. Seu hidróxido correspondente é o Ti(OH)₃.

TiCl₃ tem cor violeta e pode ser obtido por redução do TiCl₄ com hidrogênio a 650°C , ou com prata ou mercúrio. A 600°C acontece o desproporcionamento em TiCl₂ e TiCl₄[14].

1.1.3 Estado de oxidação +4:

Existem diversos compostos de Ti^{4+} , mas o dióxido de titânio é o mais importante de todos.

A adição de um álcali em um sal de Ti^{4+} leva à formação de um precipitado gelatinoso $TiO_2 \cdot 2H_2O$ que pelo aquecimento se transforma em TiO_2 .

O dióxido de titânio pode apresentar três formas isomórficas. O rutilo é a única fase estável enquanto que anatásio e broquita são metaestáveis e transformam-se em rutilo irreversivelmente por aquecimento [14].

Por ser o anatásio uma fase metaestável [14], a temperatura de transformação de fase depende de algumas restrições cinéticas. Por essa razão a mudança de fase anatásio-rutilo pode variar, segundo a literatura, em grandes intervalos de temperatura.

1.1.4 Aplicações do elemento e compostos

O titânio possui uma série de aplicações em tecnologia de ponta. Suas características de resistência à corrosão, resistência mecânica e baixa densidade são determinantes na escolha das suas ligas.

A utilização de Ti no estado metálico é feita em ligas leves com diferentes graus de pureza dependendo da aplicação tais como: construção de barcos e aviões, mísseis e equipamentos navais como material estrutural nas indústrias aeronáutica, automobilística, marinha e química; em carcaças de submarinos; recipientes de lixo nuclear; estruturas de suporte para sistemas óticos sujeitos a grandes variações de temperatura; reatores e trocadores de calor, na área de biomateriais para fabricação implantes e próteses recobertos por TiO_2 que são biocompatíveis; bens de consumo (pulseiras de relógios, tacos de golfe, etc.), entre outras.

As ligas Al-Ti e Mo-Ti, que são estáveis a altas temperaturas, tem aplicações para componentes de turbinas a gás; vasos de pressão aeroespaciais

Compostos de titânio, como a ilmenita, são utilizados principalmente para obtenção do pigmento e do rutilo. O pigmento é o óxido de titânio que recebeu tratamentos superficiais para melhorar suas características de recobrimento e o rutilo é um minério que contém cerca de 92% de TiO_2 .

O pigmento branco é utilizado na fabricação de tintas, papéis, borrachas, plásticos, cosméticos, porcelanas, cerâmicas e esmaltes [12].

O rutilo é utilizado para obter o óxido de titânio pela remoção de suas impurezas, que é usado para produzir posteriormente o pigmento branco.

O rutilo é usado também para a fabricação de revestimento de eletrodos para solda. Para essa aplicação é necessário possuir uma granulometria adequada, não podendo ser muito fino. Uma missão fundamental do revestimento é evitar que o metal fundido entre em contato com o oxigênio, o nitrogênio e o hidrogênio do ar, seja pela formação de um gás protetor ao redor do caminho da solda e depois, mediante a formação de uma abundante escoria que flutua acima do banho de fusão.

1.1.5 Oferta mundial

Os minérios que apresentam interesse econômico são: ilmenita, perovskita, rutilo, brookita, anatásio , etc.

As reservas de ilmenita, de acordo com a Tabela 2, estão concentradas na Noruega, Canadá, Índia, Austrália e África do Sul, que juntos detêm 64,40% das reservas mundiais; o rutilo encontra-se principalmente na Austrália, Índia e África do Sul, que juntos somam 39,78% das reservas de rutilo.

O Brasil é detentor das maiores reservas de titânio na forma de anatásio, concentradas nos Estados de Minas Gerais e Goiás; a principal reserva de anatásio está em Minas Gerais que foi medida em 268 milhões de toneladas e é pertencente a CVRD (Companhia Vale do Rio Doce) que corresponde a 79% do total das reservas brasileiras [39], o depósito de anatásio mais importante, no Brasil, situa-se no Estado da Paraíba (Mataraca) [9].

O anatásio ainda não é uma opção viável para a produção de pigmento pois ainda existem problemas técnicos e econômicos, mas, assim que os depósitos de ilmenita não suprirem os mercados, o anatásio deverá ser sua fonte principal.

1.1.6 Consumo brasileiro

O consumo aparente de titânio, segundo dados do DNPM (Departamento Nacional de Pesquisa Mineral), para o ano de 2010 foi projetado em 703,4 mil toneladas, que comparado com o consumo do ano de 2000 que foi de 298,6 mil toneladas, indica a necessidade de suprimento adicional de 404,8 mil toneladas para atendimento ao aumento esperado do consumo [10]; os dados podem ser vistos na Tabela 3 [9].

As reservas totais (medidas, indicadas e inferidas) não são suficientes para atender à projeção de demanda acumulada até 2010 [11]. A manutenção da proporcionalidade entre produção nacional de ilmenita e a importação exigirá um aumento de 12% das reservas nacionais, o que implicaria em investimentos de US\$ 11 milhões em pesquisa mineral. Apenas para atender à manutenção dos níveis de reservas de 1992 no ano 2010, seriam necessários mais US\$ 90 milhões [10].

Cerca de 96,0% dos concentrados provenientes dos minérios de titânio são direcionados para a produção de dióxido de titânio (TiO_2). Os setores de tintas e vernizes (70,0%), plásticos (20,0%), celulose e outras aplicações (10,0%), constituem os consumidores da oferta de pigmentos de titânio no país [9].

A Millennium Inorganic Chemicals foi a maior consumidora de concentrados de ilmenita e a ESAB Indústria e Comércio Ltda. a maior consumidora de rutilo, ambos relativos à produção brasileira [10].

1.1.6.1 Produção interna

Os dados disponíveis sobre a produção estão na Tabela 3.

A produção brasileira de minério de titânio apresentou-se estável nos últimos 5 anos. Em relação a 1999, a produção de ilmenita cresceu 28,13% e a de rutilo diminuiu 26,47% no mesmo período. A INB (Indústrias Nucleares do Brasil), participou desta produção, com uma maior significação para o rutilo, aproximadamente 30,0% da produção nacional.

O Consórcio VALE FOSFÉRTIL no município de Tapira produziu 2.859.563 t de minério de titânio (anatásio) com teor de 14,7% de TiO_2 . Toda esta produção foi destinada a estoque, pois ainda não existe uma situação economicamente satisfatória para produção de óxido de titânio a partir desse minério.

Basicamente, toda produção comercial de minério de titânio, foi proveniente da jazida de Mataraca (PB), pertencente à “Millennium Inorganic Chemicals”, empresa detentora de 16,0% do mercado mundial de dióxido de titânio, produzindo 80.000 t/ano em sua fábrica na Bahia, o que responde por 62,0% do mercado brasileiro.

A Dupont produzindo aproximadamente 28.000 t/ano é o segundo maior produtor [9].

1.1.6.2 Importação

Os dados disponíveis sobre a importação estão na Tabela 3.

As importações de concentrado de rutilo em 2000 cresceram 6,8 vezes em relação a 1999, sendo o Canadá o maior fornecedor com 57,0% seguido da Noruega, a um preço médio de US\$ 427,71/t FOB.

Com relação às ligas a base de titânio, verificou-se um aumento nas importações aproximadamente de 30% em relação ao ano anterior, sendo a Rússia o maior fornecedor com 53,0%.

Os compostos químicos apresentaram uma pequena diminuição na pauta de importação em relação ao ano anterior, da ordem de 7,0%, sendo 44,0% proveniente do México [9].

1.1.6.3 Projetos em andamento e previstos

Existe o projeto Bujuru, para produção de dióxido de titânio (TiO_2) da Paranapanema, no Estado do Rio Grande do Sul, com uma previsão de produção em torno de 90 mil t/ano de pigmentos de dióxido de titânio.

A “Millennium Inorganic Chemicals” está investindo US\$ 31 milhões em um plano de expansão da capacidade de produção, com a mudança do método de lavra para dragagem, em sua mina, na Paraíba.

Com o projeto pronto a mina produzirá 120 mil t de ilmenita por ano. A “Millennium Inorganic Chemicals”, é uma empresa global e a segunda maior produtora de dióxido de titânio (TiO_2) no mundo, com fábricas nos Estados Unidos, França, Inglaterra, Austrália e Brasil [9].

1.1.6.4 Outros fatores relevantes

A produção de ilmenita é responsável por 90,0% da produção mundial de minérios de titânio (ilmenita e rutilo), de acordo com a Tabela 2.

Os recursos mundiais identificados de rutilo e anatásio totalizam cerca de 230 milhões de toneladas de TiO_2 contido.

No futuro, poderão ser desenvolvidos processos comerciais para uso de concentrados dos minerais anatásio e perovskita.

Poucos problemas de poluição ambiental foram encontrados na produção de pigmentos a partir do rutilo, ao contrário da ilmenita.

O processo por cloração, utilizando alimentação de rutilo, gera cerca de 0,2 t de rejeito por tonelada de TiO_2 produzido; o processo de sulfatação usando ilmenita gera 3,5 t de rejeitos por tonelada do produto [9].

1.1.7 Exportação

Os dados disponíveis sobre a exportação estão na Tabela 3.

As exportações brasileiras dos produtos de titânio, tiveram uma baixa significativa, da ordem de 8 vezes para o concentrado de rutilo em relação ao ano anterior, num total físico de 32 t, no valor de US\$ 31.000,00.

O Japão absorveu 94,0% do total das exportações. Os semi-manufaturados tiveram também um decréscimo da ordem de 66,0% e o Reino Unido absorveu 59,0%.

Os demais itens exportados foram pouco representativos [9].

Tabela 2. Reserva e produção mundial de minérios de titânio

Discriminação	Reservas - 2000 ^(p)				Produção (1) - 2000 ^(p)			
	Ilmenita		Rutilo		Ilmenita		Rutilo	
Países	(10 ³ t)	(%)	(10 ³ t)	(%)	(10 ³ t)	(%)	(10 ³ t)	(%)
Brasil	3.457	0,70	77	0,00	123	3,1	3	0,8
África do Sul ⁽²⁾	63.000	12,80	8.300	4,78	935	23,7	122	29,1
Austrália	140.000	28,50	53.000	30,56	1.100	27,9	226	53,9
Canadá ⁽²⁾	36.000	7,3	760	19,3
Egito
Estados Unidos	59.000	12,00	1.800	1,03
Finlândia
Índia	38.000	7,70	7.700	4,44	205	5,2	15	3,6
Malásia
Noruega ⁽³⁾	40.000	8,10	270	6,8
Serra Leoa
Sri Lanka
Ucrânia	13.000	2,70	2.500	1,44	286	7,2	45	10,7
Outros Países	98.000	19,98	100.000	57,70	259	6,6	8	1,9
TOTAL	490.457	100,0	173.377	100,0	3.938	100,0	419,2	100,0

Fontes: DNPM-DIRIN, Mineral Commodity Summaries - 2000. Nota: Dados estimados em TiO_2 ; (1) Dados em concentrado;(2) Refere-se a escória; (3) Refere-se a ilmenita e escória; (p) preliminar

Tabela 3. Principais estatísticas de produção, importação, exportação e consumo - Brasil

Discriminação		1998 ^(r)	1999 ^(r)	2000 ^(p)	
Produção:	Concentrado Rutilo* / Concentrado Ilmenita**	(t)	1.800/103.000	4.300 / 96.000	3.162/123.000
	Pigmentos de dióxido de titânio	(t)	90.000	132.000	108.000
	Ligas à base de titânio	(t)	500	-----
Importação	Concentrado rutilo (min.95% TiO ₂)	(t)	1.024	220	1.508
		(10 ³ US\$-FOB)	613	96	645
	Pigmento de dióxido de titânio	(t)	69.948	73.912	69.280
		(10 ³ US\$-FOB)	140.645	145.752	128.339
	Ligas à base de titânio	(t)	878	1.539	1.996
		(10 ³ US\$-FOB)	2.332	3.042	5.988
	escória ⁽⁵⁾ / Metal e semi-acabados	(t) / 17.713 / 25.898	.../21.030
	(10 ³ US\$-FOB) / 6.534 / 7.704	.../6.720	
Exportação	Concentrado de rutilo (95% TiO ₂)	(t)	252	252	32
		(10 ³ US\$-FOB)	52	49	31
	Pigmentos de dióxido de titânio	(t)	12.597	8.029	8.320
		(10 ³ US\$-FOB)	23.877	14.949	15.525
	Liga. à base titânio. / Metal e semi-acabado.	(t)	20 / 3	51 / 7	34 / 9
	(10 ³ US\$-FOB)	58 / 1.407	98 / 1.627	18 / 982	
C.Aparente	Concentrado rutilo / Concentrado Ilmenita	(t)	2.571 / 103.000	4.268 / 96.000	4.636/123.000
	Pigmento dióxido titânio	(t)	113.146	197.883	168.960
	Ligas à base de titânio / escória ⁽⁵⁾	(t)	1.358	1.505,00 / ...	1.996/.....
Preços:	Conc. rutilo ⁽²⁾ / Conc. Ilmenita ⁽²⁾	(US\$/t-FOB)	590,00 / 83,00	436,00 / ...	427,71 /
	Pigmentos dióxido de titânio ⁽⁴⁾	(US\$/t-FOB)	2.010,00	1.971,00	1.852,46
	Ligas à base de titânio / escória ⁽³⁾	(US\$/t-FOB)	2.650,00 / ...	1.977,00 / ...	3.000,00

Fontes: DNPM-DIRIN, Millennium Inorganic Chemicals, SECEX-COTEC, Mineral Commodity Summaries - 2000;

Notas: (1) Produção + Importação - Exportação; (2) Preços dos portos australianos, teor mínimo 95% TiO₂ rutilo e 54% TiO₂ ilmenita; (3) Preços Richard Bay - África do Sul - teor de 85% de TiO₂; (4) Preços médios anuais de importação; (5) Escória titanífera; (e) Dados estimados; (p) preliminar; (*) 92-95 %TiO₂; (**) 54-56% TiO₂; (r) revisado

1.2 Breve histórico da unidade da INB em Buena

A INB (Indústrias Nucleares do Brasil), possui uma unidade denominada UPRA (Usina de Praia), localizada nas imediações do estuário do Rio Paraíba do Sul no distrito de Buena no município de São Francisco de Itabapoana, próxima a Campos dos Goytacazes, norte do Estado do Rio de Janeiro.

As atividades da UPRA iniciaram-se ao final da década de 1940 e foram paralisadas por volta de julho de 1992. Inicialmente a propriedade era da empresa privada SULBA. A unidade produzia ilmenita para venda e concentrados de monazita, zirconita e rutilo, que eram enviados para a ORQUIMA (Industrias Químicas Reunidas), também empresa privada localizada na cidade de São Paulo, onde eram purificados e a monazita era tratada quimicamente para a obtenção de compostos de terras raras.

Em 1960, devido à presença de urânio e tório na monazita, ocorreu a estatização da SULBA e parte da ORQUIMA (referente ao TQM - Tratamento químico da monazita), que foram incorporadas pela CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear).

Em 1966 a CNEN constitui a APM (Administração de Produção da Monazita), assumindo o restante da ORQUIMA ou seja, o TFM (Tratamento Físico da monazita) e o TQA (Tratamento Químico da Amblygonita).

Em 1972 é criada a CBTN (Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear), que assume as atividades relativas a minerais pesados e terras raras.

Em 1974 é criada a NUCLEBRÁS (Empresas Nucleares Brasileiras S. A.), que sucede a CBTN.

Em 1976 a NUCLEBRÁS cria a subsidiária NUCLEMON.

Em 1988 é criada a INB, que sucede a NUCLEBRÁS. A NUCLEMON muda a razão social para NUCLEMON – Mínero-Química Ltda.

Em julho/92 a NUCLEMON paralisa suas atividades industriais, em São Paulo e Buena.

Em março/94, a NUCLEMON, subsidiária da INB responsável pelo processamento e industrialização dos minerais pesados úteis e das terras raras, é extinta e suas atividades assumidas pela “holding”, INB.

Em 1994 foi elaborado um Estudo de Viabilidade Técnica – Econômica Financeira e com o aporte de novos equipamentos introduzindo melhorias na unidade, foi decidida a reativação da UPRA.

A implantação ocorreu em 1995/1996 e a pré-operação foi iniciada em fev/96, sem lavra, utilizando o subproduto ilmenítico-monazítico existente estocado na unidade.

Em nov/96 foi iniciada a operação com lavra das reservas remanescentes de Buena Norte.

Após otimizações no processo, introduzidas entre 1997/1998, com elevação da capacidade de alimentação da UBS (Unidade de beneficiamento secundário) de 5.000 t/mês, a vida útil passou para 8 a 9 anos, considerando apenas parte das reservas remanescentes de Buena Norte e a de Buena Sul operando em plena carga (Tabela 4).

Tabela 4. Reservas de minerais pesados(MP) úteis da INB, em toneladas

Jazidas	ROM	Concentrado de minerais pesados- CMP	Monazita	Ilmenita	Zirconita	Rutilo
Rio de Janeiro	9.458.663	1.329.831	38.903	569.144	176.372	29.520
-Buena Sul	2.366.452	475.318	13.497	206.714	115.150	14.145
-Delta do Paraíba	1.888.038	228.890	7.514	99.210	26.082	3.888
-Delta do Paraíba	2.028.674	244.888	7.053	103.145	13.852	4.488
-Delta do Paraíba	3.175.499	380.735	10.839	160.075	21.288	6.999
Espírito Santo	688.990	94.505	4.839	53.647	7.285	723
Bahia	1.570.938	199.277	7.859	136.893	17.175	858
Total	11.718.59	1.623.613	51.601	759.684	200.832	31.101
Obs: Cálculo das reservas medidas com teor de corte de 5% de CMP no ROM Março/99						

1.2.1 Etapas do processo da unidade de Buena

Etapas do processo de tratamento físico de minérios (Figura 1):

- Lavra, em jazidas localizadas no norte do Estado do Rio, para a obtenção de minério.
- UBP – Unidade de Beneficiamento Primário (Concentração hidrogravimétrica por espirais) para separação do CMP – Concentrado de Minerais Pesados (monazita + ilmenita + zirconita + rutilo) do estéril, sendo que este retorna à jazida para obturação da cava e reconstituição do terreno;
- UBS – Unidade de Beneficiamento Secundário, para separação dos minerais pesados úteis por processos físicos conjugados (eletrostático, magnético e gravítico) obtendo-se ilmenita, zirconita e rutilo para venda e monazita para armazenamento e posteriormente encaminhada para beneficiamento químico na unidade de Tratamento Químico da Monazita, implantada no CIPC – Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas - INB.

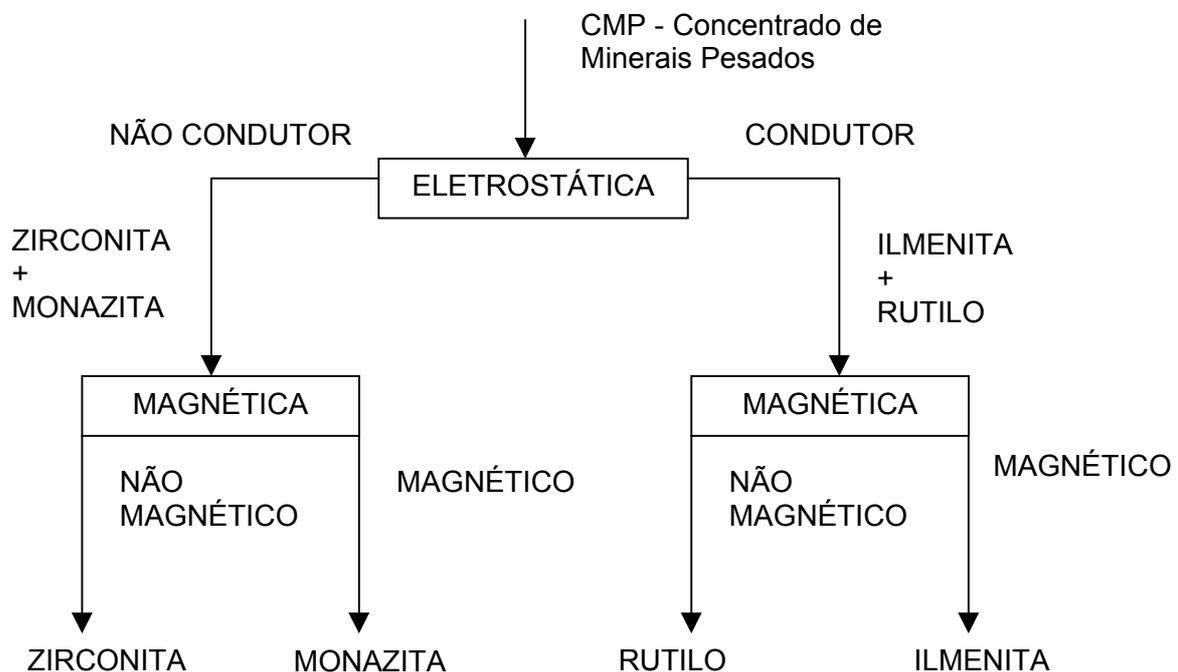


Figura 1. Fluxograma da unidade de beneficiamento secundário - UBS.

2 Considerações iniciais

O objetivo do trabalho é buscar opções de aproveitamento da ilmenita, proveniente da Unidade de Buena da INB. Este minério possui um teor de TiO_2 em torno de 55-57%, e pode ser feito nesse minério um tratamento químico que possibilite o aumento do teor de TiO_2 para níveis comparáveis ao do rutilo natural produzindo assim um material chamado de “rutilo sintético”.

Existem diversas rotas para se atingir essa meta. Duas destas rotas se destacam: a rota sulfúrica, baseada na lixiviação com ácido sulfúrico, e a rota clorídrica, baseada na lixiviação com ácido clorídrico.

Nosso objetivo é desenvolver uma rota clorídrica para o minério da INB, pois esse processo apresenta vantagens em relação à rota sulfúrica.

As principais vantagens são ambientais, já que para cada tonelada de TiO_2 são geradas de 3 a 4 toneladas de sulfato ferroso hepta hidratado carregado com outras impurezas, quando se usa a lixiviação sulfúrica [6].

Quando o ácido clorídrico é utilizado durante o processo de lixiviação da ilmenita, o ácido pode ser reciclado e gera como subproduto cerca de 0,7-1,0 t de rejeito por tonelada de TiO_2 produzido; esse rejeito de óxido de ferro é pouco agressivo em relação ao ambiente, isso é interessante pois atualmente a questão ambiental tende a ser de fundamental importância e também direcionadora das tecnologias que deverão ser utilizadas para os diversos processos de produção de bens de consumo.

Para ilustrar a questão ambiental podemos citar o parlamento da Comunidade Européia [29] que em sua ficha técnica 4.9.4, sobre tratamento de resíduos, mostra claramente essa posição:

São cinco os grandes objetivos da política comunitária:

- prevenção da produção de resíduos mediante um maior recurso a técnicas favoráveis ao ambiente, pouco geradoras de resíduos, bem como o fabrico de bens de consumo respeitadores do ambiente e susceptíveis de reciclagem,

- promoção da valorização, nomeadamente, da recuperação e reutilização de resíduos como matérias-primas,

- melhoria da eliminação dos resíduos, mercê de normas européias rigorosas, em particular de disposições regulamentares,

- reforço das disposições relativas ao transporte de substâncias perigosas,
- saneamento dos terrenos contaminados.

No Brasil, pode-se citar o programa do Ibama (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) chamado de “Tecnologias Ambientalmente Saudáveis” (TAS). Trata-se de uma proposta para dotar o setor ambiental de uma coordenação que venha potencializar a capacidade de geração, difusão e incorporação de TAS – enquanto processos e produtos – que resultem em soluções práticas e alternativas de ação local, regional e nacional, com vistas a evitar ou minimizar o impacto ambiental das atividades de produção, de bens e de serviços [21].

A lixiviação da ilmenita (pré-tratada ou natural) pelo ácido clorídrico apresenta certa seletividade em relação ao ferro [33]. Este será removido na forma de cloreto ferroso, que possibilitará a recuperação do ácido clorídrico tendo como resíduo o óxido de ferro.

Pode-se utilizar o óxido de ferro, subproduto da lixiviação clorídrica, como corante [18]. Testes de calcinação foram realizados em vários óxidos de ferro produzidos por teste de aeração. Os pigmentos produzidos mostraram-se com potencial para serem utilizados em tijolos, placas de concreto, e materiais similares. E também é possível que óxidos de ferro sejam usados como fonte para produção de pó de ferro, utilizando técnicas de redução direta.

Os valores das variáveis envolvidas na lixiviação da ilmenita foram apurados a partir de dados da literatura[1,5,7,16-18,20,26,28,31-38 e 40] para esse tipo de processo, porém constatou-se que os valores de operação do processo diferem para cada tipo de ilmenita, e diferem principalmente influenciado pela composição química e o grau de alteração. A Tabela 5 mostra a composição de algumas ilmenitas, inclusive a ilmenita da INB com a qual iremos trabalhar.

Tabela 5. Composição química de algumas ilmenitas em função da sua origem [31].

Composto	ORIGEM				
	BRASIL (INB)	EGITO (Abughalaga)	AUSTRÁLIA I	AUSTRÁLIA II	ÍNDIA (Quilon)
TiO ₂ (%)	57,96	42,00	56,50	52,21	60,30
FeO(%)	5,39	24,79	10,30	26,14	9,70
Fe ₂ O ₃ (%)	32,98	28,81	29,80	16,71	24,80
Al ₂ O ₃ (%)	0,96	-	0,53	1,00	1,00
SiO ₂ (%)	0,89	2,98	0,28	1,52	1,40
MnO (%)	0,99	-	1,20	1,73	0,40
P ₂ O ₅ (%)	0,21	-	0,01	-	0,17
ZrO ₂ (%)	0,44	-	-	-	0,60
Outros	balanço	Balanço	balanço	balanço	balanço

3 Processos de produção de compostos contendo óxido de titânio.

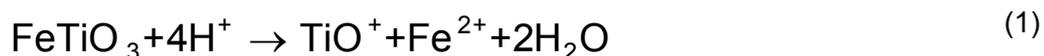
Os compostos comercialmente importantes contendo óxido de titânio como componente principal são: a ilmenita, rutilo natural e sintético, óxido de titânio(pigmento). Na ilmenita os teores de óxido de ferro são altos variando em torno de 40% nas ilmenitas de praia (areia).

O rutilo natural é obtido principalmente como produto da separação das frações da areia monazítica e o rutilo sintético é produzido a partir de ilmenita ou escória pela remoção do ferro.

Tanto o rutilo natural e quanto o sintético possuem teores próximos de 90% de TiO_2 . O óxido de titânio pode ser obtido a partir da ilmenita, escória e rutilo (natural ou sintético), possuindo teor de TiO_2 próximo de 98%, praticamente sem ferro. E para produzir o pigmento o óxido de titânio ainda recebe tratamentos superficiais.

3.1 Processo H_2SO_4 para óxido de titânio.

Esse processo usa ilmenita ou preferencialmente escórias titaníferas como matéria prima [17]. No caso da ilmenita ela pode ser completamente transformada com ácido sulfúrico concentrado a 110-120 °C em sulfato ferroso e sulfato de titanila:

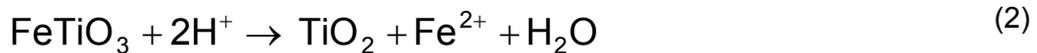


A reação é conduzida em grandes tanques de tijolos resistentes ao ácido; a ilmenita e o ácido sulfúrico concentrado são aquecidos por fluxo direto de vapor a alta pressão até a temperatura de reação ser alcançada; o calor da reação é suficiente para manter o processo que leva em torno de 8 a 10 horas. A massa sólida é então dissolvida em água; sucata de ferro é adicionada para reduzir qualquer íon férrico. Após a filtração, a solução contendo 120-130 g/L TiO_2 e 250-300 g/l $FeSO_4$ é então concentrada sob vácuo a 10 °C para cristalizar o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ o qual é então centrifugado. O óxido de titânio é então precipitado da solução por diluição e adição de gérmens para favorecer a cristalização, formando ácido sulfúrico diluído como rejeito.

4 Processos de produção de rutilo sintético.

4.1 Processo HCl

A ilmenita pode ser decomposta em autoclaves com teor de ácido clorídrico de 20%, pressão de 200 kPa e temperatura em torno de 120°C, o ferro é solubilizado ficando na fase sólida um material com cerca de 93% de TiO₂ segundo a equação abaixo [17]:



Separada a solução de cloreto ferroso, o resíduo é conhecido como rutilo sintético. Apesar do ácido clorídrico ser mais caro do que o ácido sulfúrico, esta rota permite a reciclagem do ácido pelo processo de oxihidrólise do cloreto ferroso; tem ainda vantagens ambientais gerando rejeitos menos tóxicos e em menor quantidade [17].

4.2 Processo Becher

Esse processo segundo Bracanin et al [6], é utilizado pela “Western Titanium Limited” para produção de rutilo sintético e ferro esponja. Consiste em reduzir todo óxido de ferro contido na ilmenita a ferro metálico utilizando carvão como combustível e redutor em um forno rotativo. O ferro metálico formado é removido por agitação da ilmenita reduzida em água com aeração e em presença de catalisadores. Parte do ferro é oxidado e precipitado na forma de um pó fino que é separado por hidrociclones. O produto da separação é então lixiviado brandamente com ácido para que mais ferro e manganês sejam removidos, após isto, o rutilo sintético é lavado e secado. O produto final tem um tamanho de grão semelhante ao da ilmenita original, só que mais poroso devido à remoção do ferro de sua estrutura.

5 Variáveis que afetam o processo de produção de rutilo sintético.

5.1 Pré-tratamentos:

A melhoria da recuperação de TiO_2 da lixiviação na ilmenita pré-tratada por oxidação, redução ou ambos, pode ser atribuída à quebra da estrutura do grão do minério natural que resulta na formação de um grande número de regiões ativas (no grão), às quais auxiliam a remoção do ferro durante a lixiviação, como pode ser visto na Figura 2 [33].

Figura 2. Efeito do pré-tratamento sobre a extração do ferro em função do tempo, com uma solução lixiviante de HCl 20%.

O tratamento de oxidação térmica foi feito na faixa de 750 a 950 °C e o tratamento de redução em torno de 850 °C. Alguns autores consideram o tratamento de oxidação dispensável, visto que não traz benefícios sensíveis para a lixiviação, no máximo uma melhoria para um posterior tratamento de redução, que pode ser realizado em torno de 800 °C, com um valor de temperatura ótimo em torno de 850 °C [33].

Figura 3. Gráfico do efeito da temperatura do tratamento de oxidação sobre a lixiviação (tratamento de redução à 800 °C e lixiviante HCl 15%/15% de FeCl₂).

Figura 4. Gráfico do efeito da temperatura do tratamento de redução sobre a lixiviação (tratamento de oxidação à 900 °C e lixiviante HCl 20%).

No trabalho de Câmara [7], verifica-se que a ilmenita utilizada não sofreu qualquer tipo de pré-tratamento, tendo sido obtido rutilo com concentração de TiO_2 de até 97% como pode ser visto na Tabela 5.

5.2 Ação da temperatura x tempo:

A velocidade de lixiviação do ferro aumenta com o aumento da temperatura (Figura 5), e a extração do ferro aumenta com o tempo (Tabela 5), assim como a quantidade de finos produzidos (Tabela 7). [6, 16 e 33].

Figura 5. Extração de Fe em função do tempo, para diferentes temperaturas, com uma concentração de HCl de 3,24M [20].

Tabela 6. Influência da variação do tempo de lixiviação [7].

Ensaio n°	Conc. HCl/H ₂ O	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Extração de FeO, (%)	Perda de TiO ₂ (%)	Teor de TiO ₂ no concentrado, (%)
45	1:0	80	30	59,1	9,5	74,9
46	1:0	80	60	66,0	11,0	77,5
47	1:0	80	90	69,0	11,8	78,5
48	1:0	80	120	87,0	15,0	88,1
49	1:0	80	240	100,0	17,1	97,0

Tabela 7. Formação de finos em função da velocidade de agitação e a influência de sementes [33].

Ensaio	Solução lixiviante	Temperatura de lixiviação (°C)	Sementes	Velocidade de agitação (rpm)	Finos (%)
1	15% HCl	108	não	400	5,8
2	15% HCl + 15% FeCl ₂	108	não	400	1,7
3	20% HCl	108	não	200	1,8
4	20% HCl	108	não	400	2,2
5	20% HCl	108	não	600	3,9
6	20% HCl	108	não	1000	8,0
7	20% HCl	108	não	400	4,8
8	23,5% HCl	108	não	400	1,9
9	25% HCl	108	não	400	1,4
10	15% HCl	108	sim	400	17,9
11	15% HCl + 15% FeCl ₂	108	sim	400	5,6
12	20% HCl	108	sim	400	7,7

5.3 Concentração de HCl:

A velocidade da reação aumenta enquanto a quantidade de finos diminui quando a concentração do ácido clorídrico aumenta. Para soluções lixivantes com valores abaixo de 18% de ácido clorídrico é observado um período de indução durante a lixiviação a 108°C, este período de indução pode ser atribuído a uma demora na reação de hidrólise do titânio que é claramente favorecida pela concentração do íon cloreto em solução [33], isto pode ser auxiliado com adição de cloreto ferroso, que será mencionado adiante.

As Figuras 6 e 7 mostram a influência da concentração de HCl na extração do Fe.

Figura 6. Extração de Fe em função do tempo para várias concentrações de HCl [33].

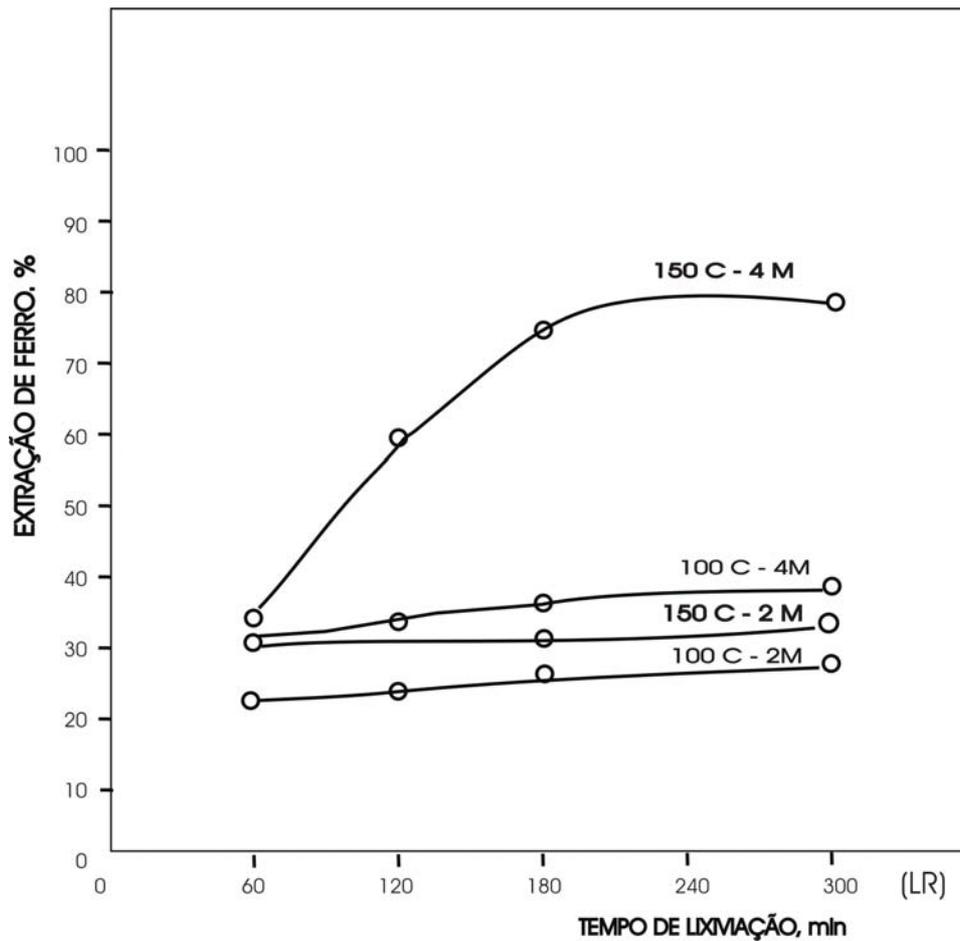


Figura 7. Efeito do tempo sobre a extração de Fe com variação de temperatura de lixiviação e concentração de ácido [1].

Tabela 8. Influência da concentração de HCl no teor de TiO₂ no concentrado [7].

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração de ácido (HCl:H ₂ O)	Tempo (min)	Extração de FeO (%)	Perda de TiO ₂ (%)	Teor de TiO ₂ no concentrado (%)
47	80	1:0	90	69,0	11,8	78,5
54	80	1:1	90	29,8	1,5	66,0
59	80	1:2	90	24,0	0,7	66,4

5.4 Tamanho de partícula

O tamanho de partícula do produto final é importante, pois, o uso principal será como matéria prima na cloração em leito fluidizado para produção de pigmentos e o rutilo com tamanho de partícula abaixo de 50 μm não é aceitável. Logo é importante que durante o processo de lixiviação a ilmenita mantenha o seu tamanho e sofra a mínima degradação física possível.

Também verifica-se que existe dependência da granulometria da ilmenita em relação à extração de Fe, como pode ser visto na Figura 8, que mostra a extração de Fe em função do tamanho de grão da amostra.

Figura 8. Influência do tamanho de grão na extração de Fe da ilmenita [33].

5.5 Efeito da velocidade de agitação:

Na lixiviação, utilizando um vaso com agitação, a razão de extração de ferro aumenta com o aumento da velocidade de agitação até certo ponto, após o qual não muda a taxa de extração de ferro. A quantidade de finos, entretanto, aumenta com a agitação. Com a velocidade de difusão baixa (agitação baixa), as condições, como gradiente de concentração e alta temperatura, favorecem a hidrólise e deposição do dióxido de titânio entre os grãos parcialmente lixiviados de ilmenita.

Quando a velocidade de agitação é alta, as velocidades de difusão e a transferência de calor resultam em mais titânio na solução onde a hidrólise produzirá finos, isto pode ser verificado na Tabela 5 já apresentada [33].

5.6 Adição de cloreto ferroso:

A despeito do efeito de íon comum, a adição de cloreto ferroso no ácido clorídrico aumenta a velocidade de lixiviação e diminui a quantidade de finos produzidos. Isso ocorre quando a concentração do íon cloreto em solução é maior do que a concentração de ácido clorídrico. A adição de cloreto ferroso também causa ausência do período de indução, fornecendo uma concentração do íon cloreto acima de 18% em solução [33].

Isto pode ser visto na Figura 9 e na Tabela 6.

Figura 9. Influência do FeCl_2 na extração de Fe [33].

5.7 Adição de ácido ortofosfórico:

Dois exemplos de lixiviação demonstrando a influência do ácido ortofosfórico, são demonstrados a seguir; no primeiro experimento é utilizada uma solução lixivante composta por 220 ml de ácido clorídrico e 80 ml de água, tendo como resultado uma extração no licor de quase 90% do titânio contido na ilmenita. No segundo experimento utilizou-se uma solução de 225 ml de ácido clorídrico, 10 ml de ácido ortofosfórico e 65 ml de água e o resultado foi uma extração de 0,4% de titânio, que indica uma forte influência do ácido ortofosfórico na lixiviação da ilmenita tendendo a manter o TiO_2 inerte durante o processo [35].

5.8 Adição de Peróxido de Hidrogênio:

O efeito da adição de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, tem influência positiva na extração de V e Fe a partir do concentrado de anatásio. Isso é atribuído a: (1°) formação de peróxidos complexos solúveis que favorecem a dissolução de impurezas, (2°) oxidação (e conseqüente solubilização) de alguns elementos que pudessem ter sido reduzidos na etapa de pré-redução [38].

5.9 Utilização de radiação de microondas:

A aplicação de radiação de microondas em escala industrial vem sendo utilizada em processamento de alimentos há muito tempo, em química analítica e no aquecimento e vulcanização de borracha. Em processamento de materiais incluem-se aplicações em cerâmicas, polímeros, compósitos, pós e minérios.

Podemos dizer que as questões que mais inibem suas aplicações industriais estão ligadas ao custo do equipamento em escala industrial, sua aplicabilidade limitada, a variação das propriedades dielétricas dos materiais com a temperatura e a ineficiência inerente à conversão da energia elétrica em radiação de microondas.

A radiação de microondas causa movimento molecular por vibração de espécies iônicas e/ou rotação de espécies dipolares de acordo com as características do material. O aquecimento de um dado material por microondas depende largamente de um fator de dissipação, o qual é a razão de uma perda dielétrica ou “fator de perda” pela constante dielétrica do material[18].

A constante dielétrica de um material nos indica a capacidade desse em retardar a energia de microondas que passa através dele. Desta forma os materiais podem ser classificados como:

-Transparentes: materiais que permitem total transmissão de energia de microondas e conseqüentemente não aquecem;

-Condutores: materiais que não permitem transmissão de microondas que são refletidas em sua superfície . Desta forma, os materiais também não são aquecidos;

-Absorvedores: Permitem uma transmissão parcial da energia de microondas retendo parte dela que é dissipada em forma de calor [19].

Sendo assim, acreditamos que para o caso de minérios (que na realidade pode ser definido aqui como um conjunto de materiais agregados), as diferentes características dos materiais podem influenciar em algumas etapas de tratamento em metalurgia extrativa.

A indústria de metalurgia extrativa é considerada uma das maiores consumidoras de energia. Além disso, também é considerada responsável por boa parte da degradação ambiental originada a partir das emissões de poluentes dos tratamentos convencionais.

Processos como flotação, cominuição e hidrometalúrgicos podem ser favorecidos de uma maneira geral através de pré-tratamentos com microondas. Neste caso não somente levando em consideração os balanços totais de energia mas, também as melhorias em questões ambientais.

Em geral os processos de cominuição gastam aproximadamente 50-70% da energia total usada em processamento mineral [19]. O processamento de minérios em microondas promove um possível mecanismo para induzir fraturas, entre os diversos minerais constituintes dos minérios, que são originadas da absorção diferenciada de microondas e as diferenciação da expansão térmica dos materiais. Essas diferenças conseqüentemente reduzem a energia necessária para liberação do minério na cominuição.

Podemos citar a aplicabilidade da radiação de microondas no tratamento de minérios que contêm ferro. Fica claro que a energia requerida para a cominuição de minérios de ferro pré-tratados com radiação de microondas é menor do que para o minério não tratado devido às fraturas observadas entre o minério e a ganga. Mas, muitas vezes, o balanço total de energia requerida para o processamento do minério não justifica o uso da radiação de microondas.

Para os minérios de ferro essa comparação pode indicar um déficit no balanço de energia, mas deve-se levar em conta, além da liberação facilitada de minério, a diminuição das emissões nos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, ao se usar o tratamento com radiação de microondas.

No caso de métodos de preparação de amostras como secagem, extração, dissolução ácida, decomposição e hidrólise, a radiação de microondas tem sido usada na substituição dos métodos convencionais de aquecimento diminuindo o tempo de preparo das amostras.

Fica claro em um primeiro momento que a motivação inicial para o uso de radiação de microondas está no rápido aquecimento de alguns materiais mais até do que qualquer efeito não térmico que possa surgir. Porém, os efeitos de superaquecimento de materiais polares, a penetração de radiação com gradiente de aquecimento inverso (do centro do material para fora), a capacidade de aquecimento seletivo dos materiais e o surgimento de fraturas, são características interessantes que podem ser úteis para o tratamento de minérios.

6 Métodos e experimentos

6.1 Análise Termodinâmica da lixiviação.

Preliminarmente, foi realizada uma análise termodinâmica do processo a ser estudado. Para tanto levantamos os diagramas Eh-pH dos sistemas Fe-Cl-Ti-H₂O e Fe-Cl-Ti-P-H₂O [35] nas temperaturas de 25 e 125 °C. A partir dos diagramas Eh-pH traçamos também gráficos de log a_i – pH, sendo a_i, a atividade da espécie i.

6.1.1 Métodos de análise

Os dados termodinâmicos necessários ao cálculo e construção dos diagramas Eh-pH e atividade-pH foram encontrados na base de dados principal do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 3,0, da Outokumpu Oy (Finlândia). As fontes originais desses dados são as referências [2,3,4,23,24 e 30]. Tais dados constam da Tabela 8.

Tabela 9. Espécies consideradas no cálculo termodinâmico dos equilíbrios e respectivos dados termodinâmicos

Espécies	ΔG(kcal/mol)	Espécies	ΔG(kcal/mol)
Fe	0,000	PCl ₄	-83,147
FeCl ₂	-72,264	PCl ₅	-78,027
FeCl ₃	-79,814	P ₄ H ₂	15,993
FeCl ₂ *2H ₂ O	-189,291	PO ₂	-50,929
FeCl ₂ *4H ₂ O	-304,184	P ₂ O ₅	-322,355
FeO _{0.9450}	-57,995	P ₄ O ₈	-527,269
FeO _{0.9470}	-58,648	P ₄ O ₁₀	-650,895
FeO	-58,730	P ₄ O ₁₀ (H)	-634,203
FeO _{1.056}	-61,620	P ₄ O ₁₀ (O)	-644,709
FeO _{1.5} (W)	-82,041	P ₄ O ₁₀ (cr)	787,770
Fe ₂ O ₃	-177,413	POCl ₃	-124,482
Fe ₂ O ₃ (H)	-159,427	Ti	0,000
Fe ₃ O ₄	-242,645	TiCl ₂	-111,337
Fe ₃ O ₄ (H)	-203,857	TiCl ₃	-156,421
FeOCl	-78,658	TiCl ₄	-175,805
Fe(OH) ₂	-116,390	TiClO	-169,768
Fe(OH) ₃	-166,464	TiH _{1,607}	-19,799

Fe ₂ O ₃ *H ₂ O	-233,238	TiH _{1.718}	-19,968
FeO*OH	-116,484	TiH ₂	-25,113
FeO*TiO ₂	-276,779	TiO	-122,676
*2FeO*TiO ₂	-338,878	TiO ₂	-212,573
Fe ₂ P	-36,644	TiO ₂ (A)	-211,106
Fe ₃ P	-37,681	TiO ₂ (R)	-212,574
FePO ₄	-282,561	Ti ₂ O ₃	-342,692
FePO ₄ *2H ₂ O	-396,051	Ti ₃ O ₅	-553,846
FePO ₄ *4H ₂ O	-356,944	Ti ₄ O ₇	-767,929
FeTi	-9,321	Cl ₂ (a)	1,684
Fe ₂ Ti	-20,127	Cl(-a)	-31,384
Fe ₂ TiO ₄	-339,528	ClO ₂ (a)	28,723
H ₃ PO ₄	-267,430	ClO(-a)	-8,680
H ₃ PO ₄ *0.5H ₂ O	-296,850	ClO ₂ (-a)	4,105
P	0,000	ClO ₃ (-a)	-1,886
P(B)	-1,754	ClO ₄ (-a)	-2,038
P(P)	-2,875	Fe(+3a)	-1,101
P(R)	-2,875	Fe(+2a)	-18,853
P(RT)	-2,875		

6.1.2 Construção dos Diagramas:

O trabalho de cálculo e construção dos diagramas Eh-pH foi realizado utilizando a Seção Potencial-pH do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 3,0. Os diagramas Eh-pH foram traçados para uma grande gama de concentrações de cloro. Os valores de atividade de Cl e limite do campo de predominância foram extraídos destes diagramas e utilizados na construção dos diagramas atividade-pH. A pressão parcial de oxigênio utilizada foi de 0,21 atm.

6.1.2.1 Diagramas Eh-pH:

6.1.2.1.1 A 25 °C com variação da concentração de Cl.

As Figuras 10 e 11 mostram diagramas Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl e Ti-Fe-Cl-P a 25°C em relação as espécies contendo Fe. As concentrações usadas para todos os cálculos para as espécies Ti, Fe, Cl e P foram respectivamente 0,54; 0,238, 1,0 e 0,539 molal que seriam as concentrações máximas das espécies em solução.

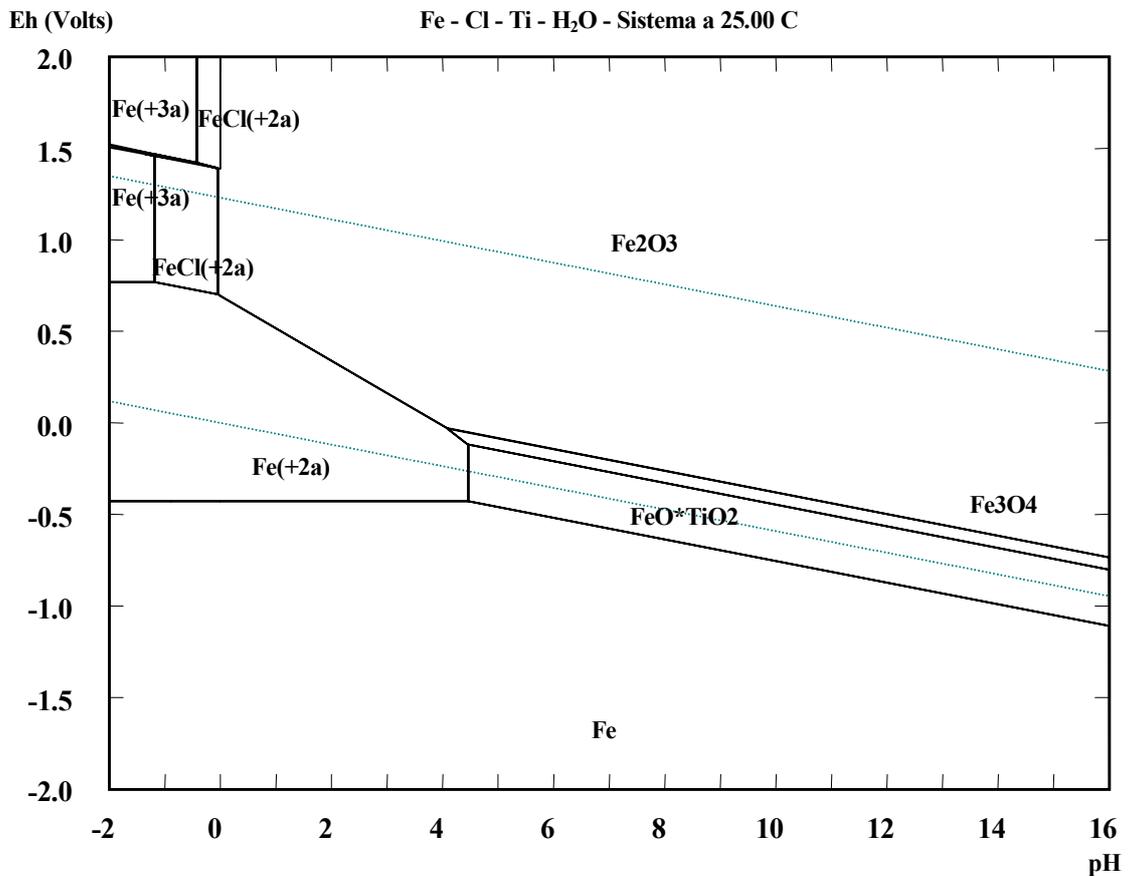


Figura 10. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 25°C em relação as espécies contendo Fe.

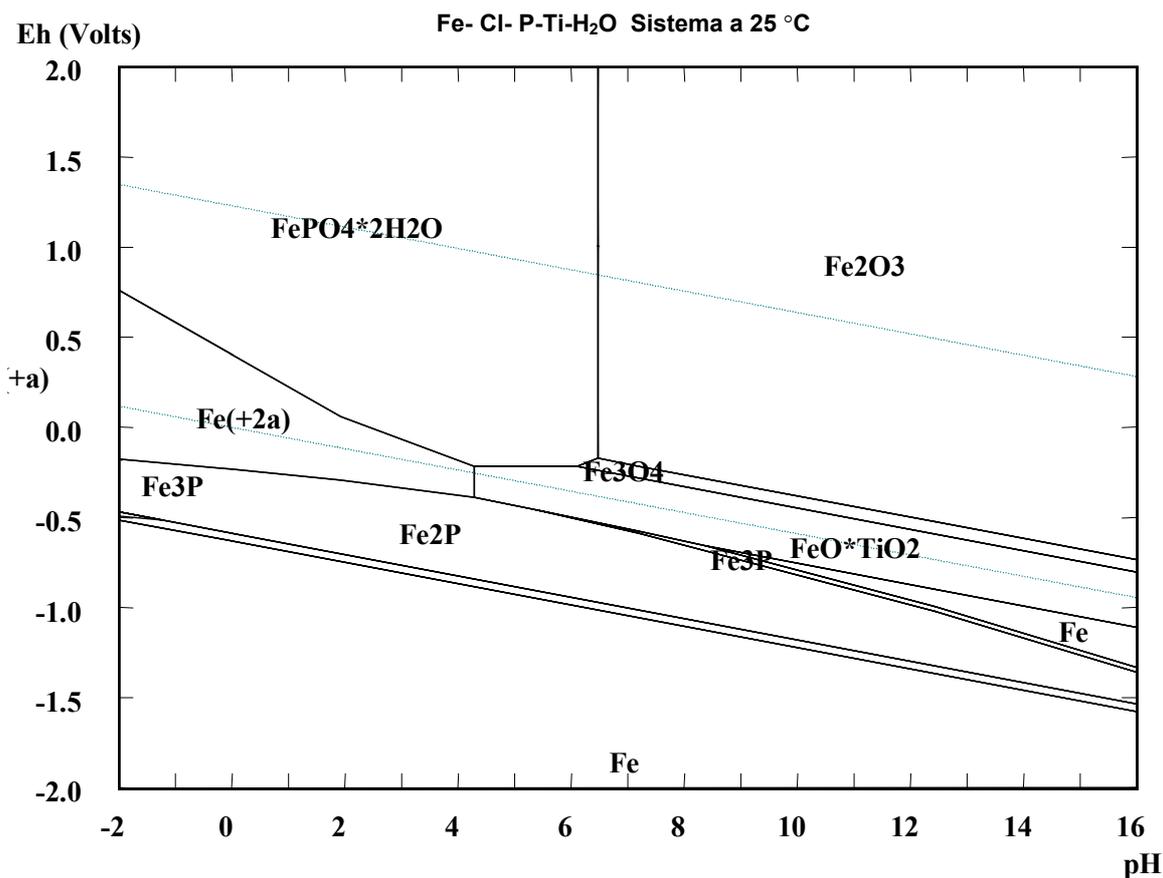


Figura 11. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 25°C em relação as espécies contendo Fe.

As Figuras 10 e 11 mostram que não há diferenças significativas na estabilidade da fase ilmenita para essa temperatura, mostrando apenas que o campo de estabilidade da espécie Fe é maior para o sistema Ti-Fe-Cl. Podemos observar também que no sistema contendo fósforo a região de estabilidade da espécie Fe₂O₃ diminui dando lugar a uma região de estabilidade da espécie FePO₄*2H₂O.

Para os mesmos sistemas, com as mesmas concentrações de espécies e temperatura, foram levantados diagramas em relação às espécies com Ti como mostram as Figuras 12 e 13. Não existe qualquer alteração nos campos de estabilidade das espécies que contém Ti, e o campo de estabilidade da espécie TiO₂ se dá ao longo de todo o intervalo de pH.

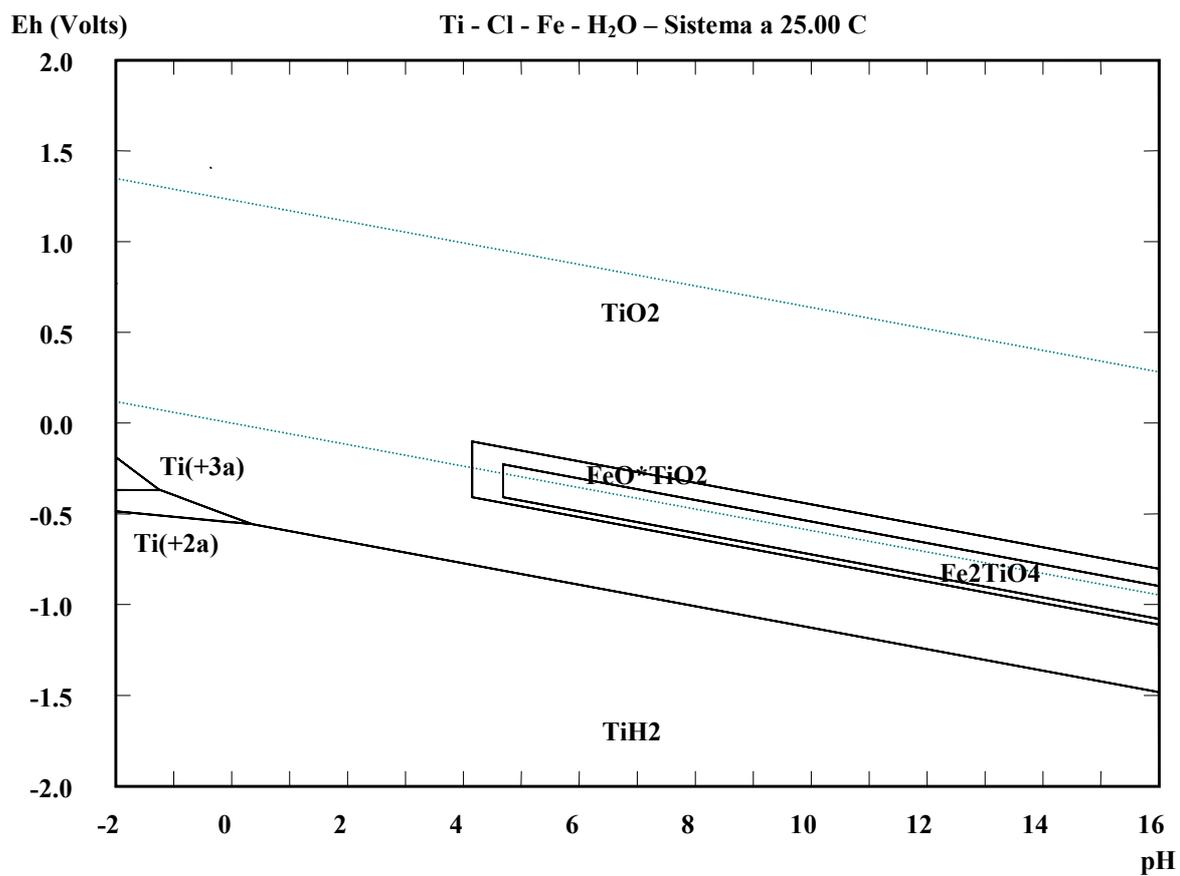


Figura 12. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 25°C em relação as espécies contendo Ti.

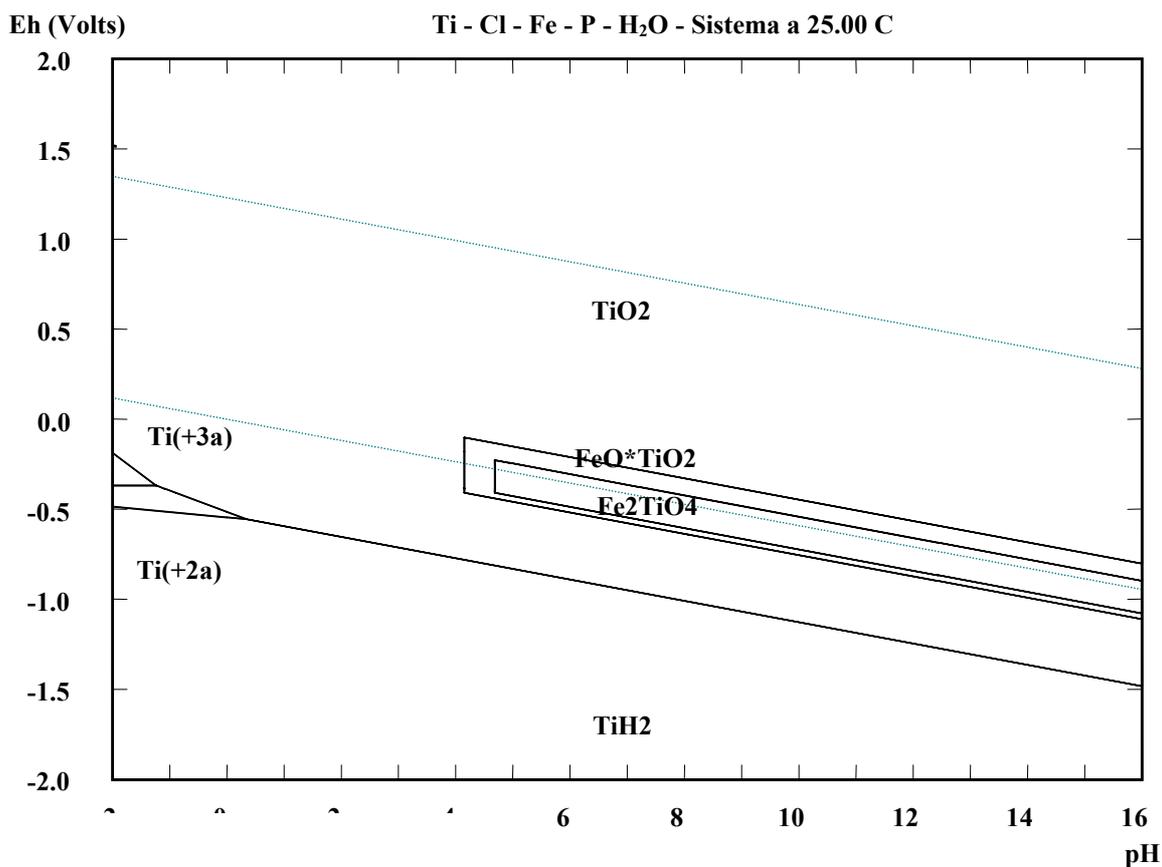


Figura 13. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 25°C em relação as espécies contendo Ti.

6.1.2.1.2 A 125 °C com variação da concentração de Cl.

As Figuras 14 e 15 mostram diagramas Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl e Ti-Fe-Cl-P a 125°C em relação às espécies contendo Fe.

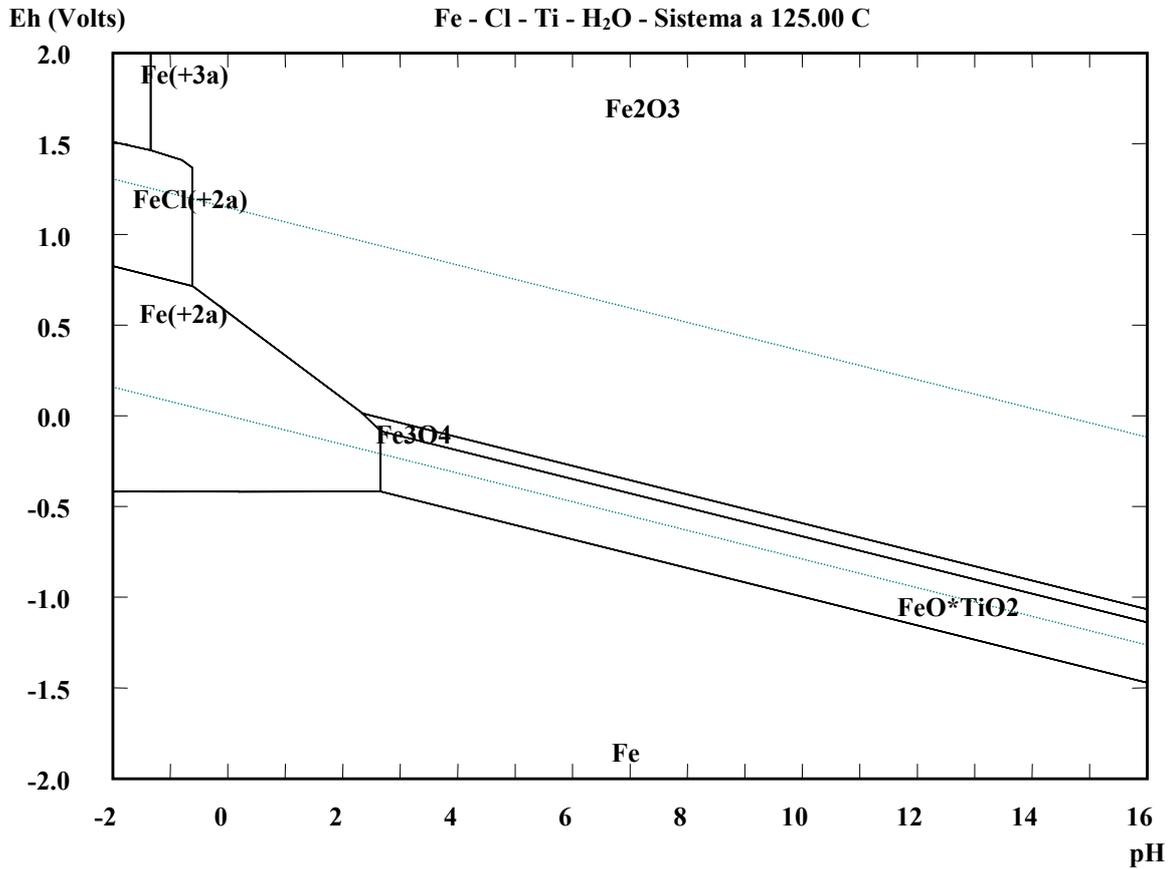


Figura 14. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 125°C em relação às espécies contendo Fe.

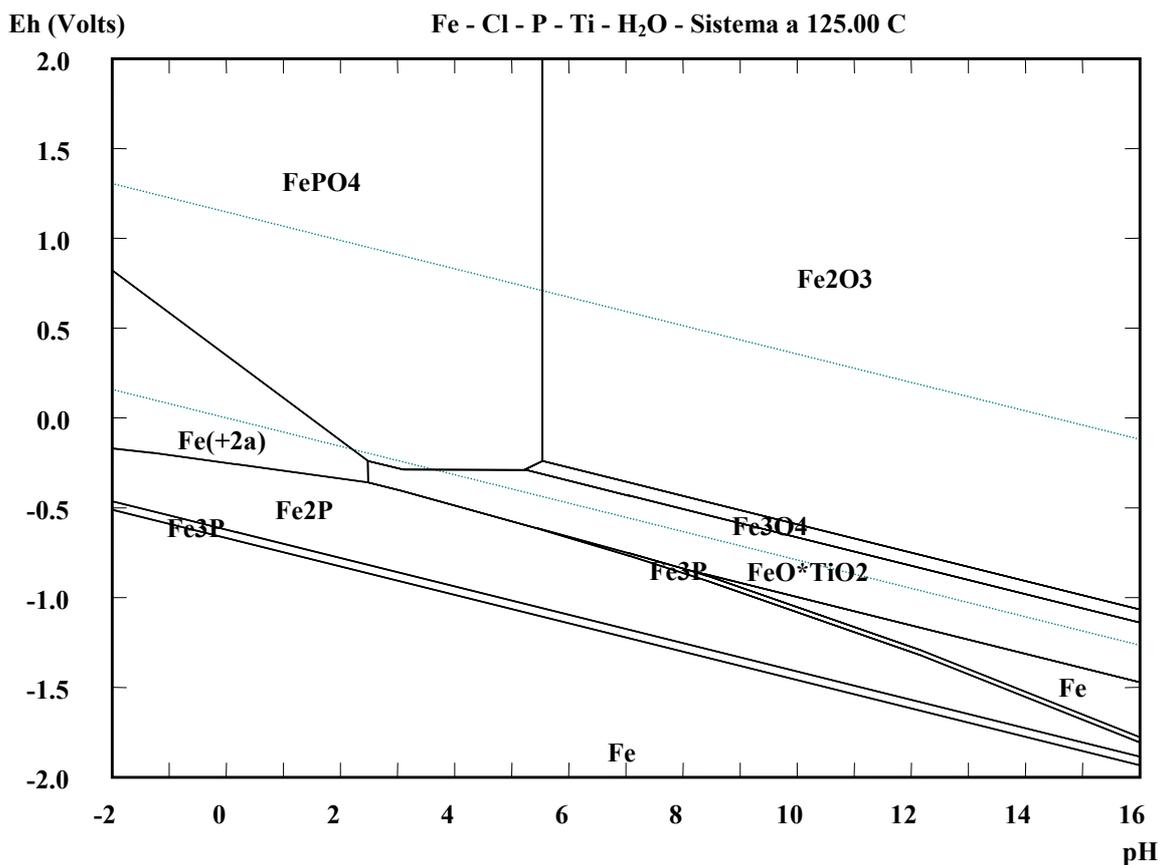


Figura 15. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 125°C em relação às espécies contendo Fe.

As Figuras 14 e 15 mostram que não há diferenças significativas na estabilidade da fase ilmenita, mostrando apenas que o campo de estabilidade da espécie Fe é maior para o sistema Ti-Fe-Cl. Foi observado também o aparecimento da fase FePO₄ no lugar de várias espécies iônicas presentes no sistema Ti-Fe-Cl no intervalo de pH entre -2 e 2.

Como no sistema a 25 °C, obteve-se o diagrama para o Ti à 125°C, como mostram as Figuras 16 e 17. Mais uma vez não existe qualquer alteração no campo de estabilidade da fase TiO₂ e demais espécies mostrando que a presença do ácido fosfórico no processo não apresenta efeitos termodinâmicos significativos.

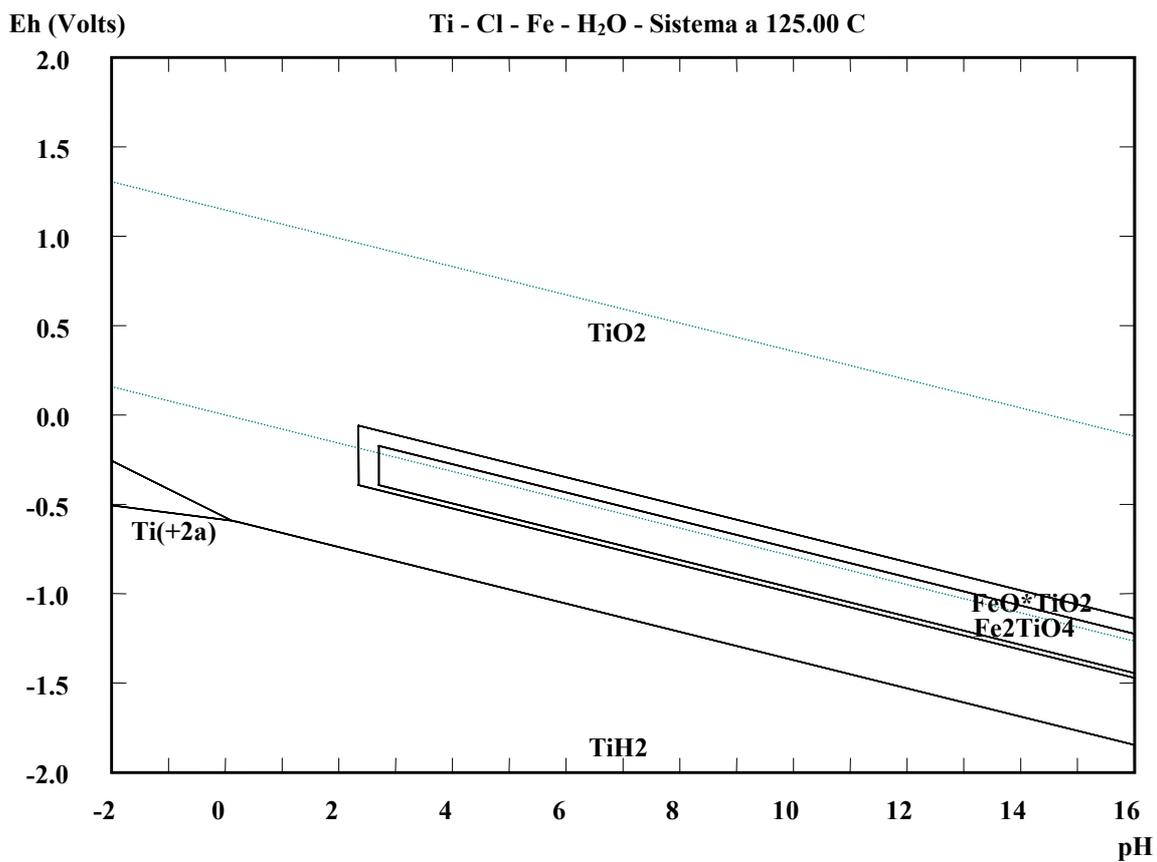


Figura 16. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl a 125°C em relação às espécies contendo Ti.

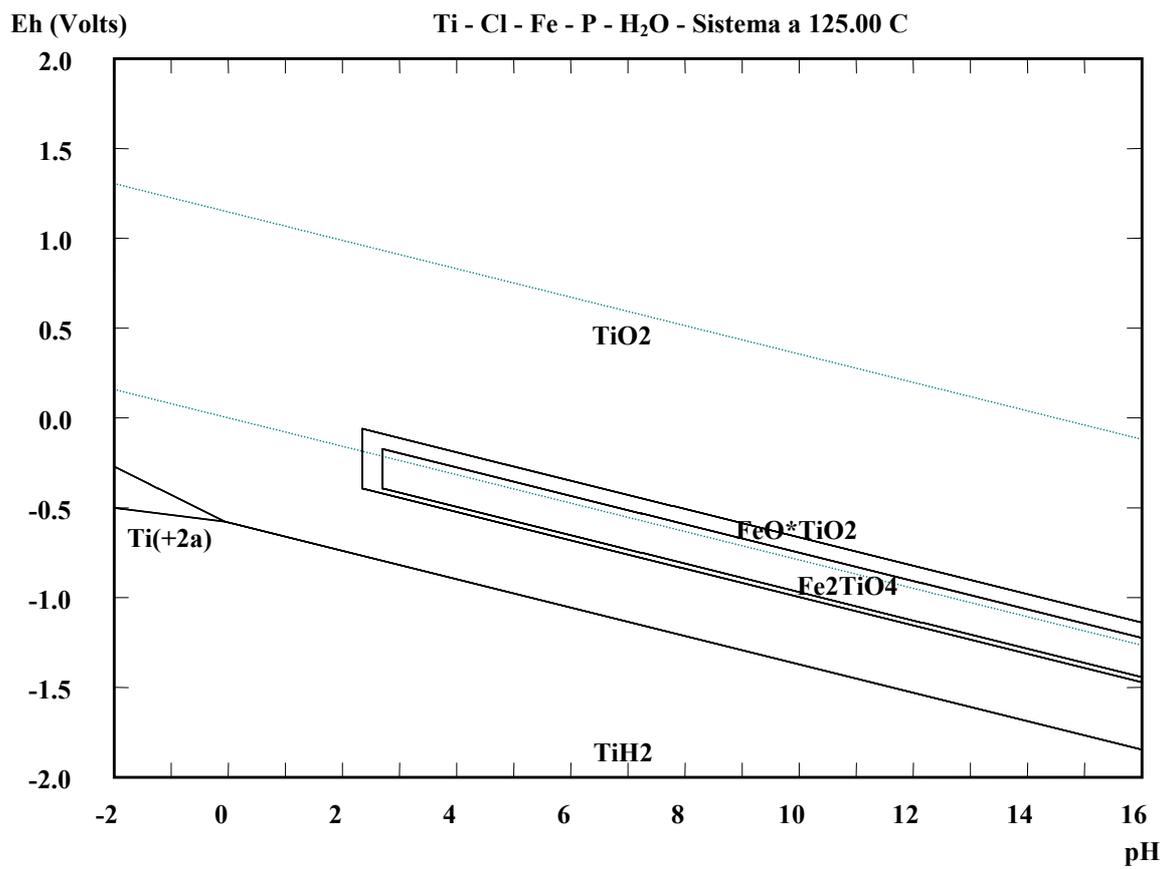


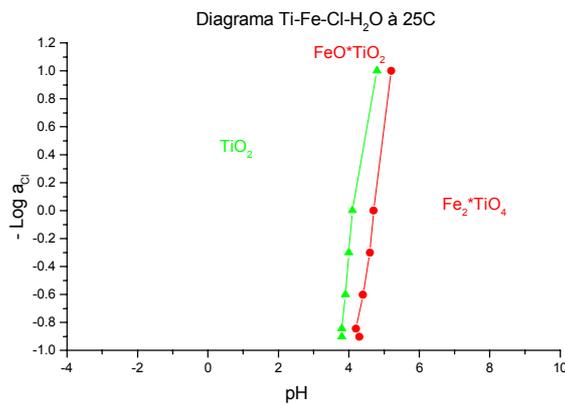
Figura 17. Diagrama Eh-pH para o sistema Ti-Fe-Cl-P a 125°C em relação as espécies contendo Ti.

6.1.2.2 Diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH

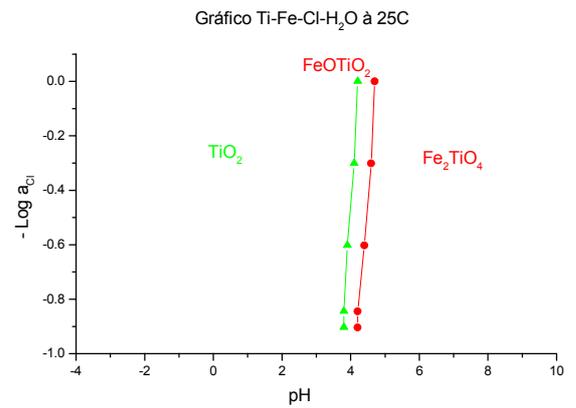
6.1.2.2.1 A 25 °C com variação da concentração de Cl.

Com a variação da concentração de Cl^- , foi possível a obtenção dos diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH para cada sistema e em relação às espécies contendo Fe e Ti como é mostrado na Figura 18.

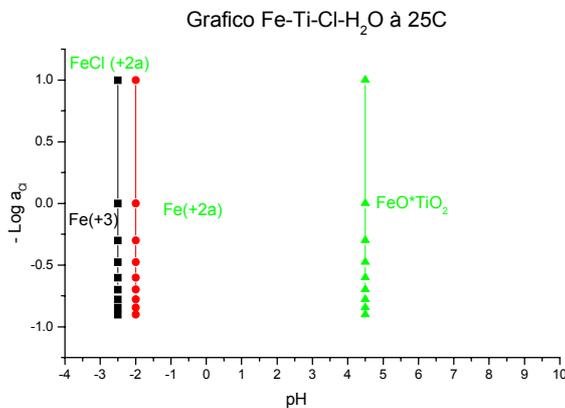
18a



18b



18c



18d

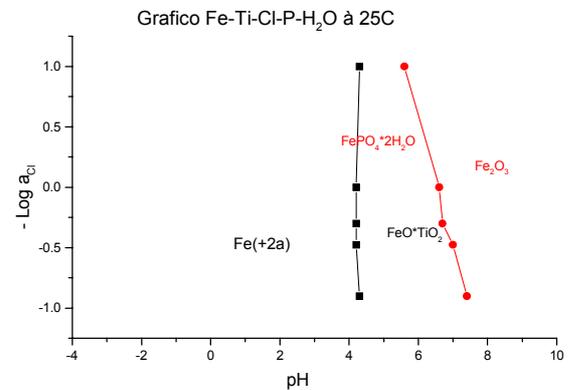
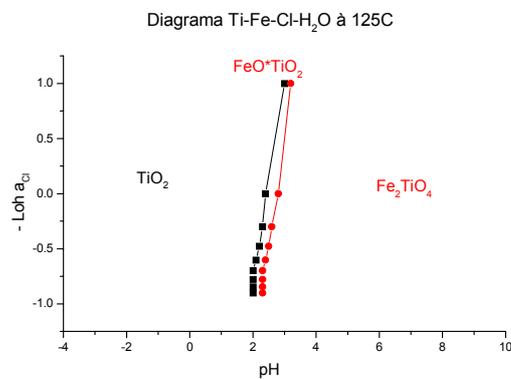


Figura 18. Diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH a 25°C dos sistemas Ti-Fe-Cl com relação às espécies que contêm Ti (18a) e Fe(18c), e Ti-Fe-Cl-P com relação às espécies que contêm Ti (18b) e Fe (18d).

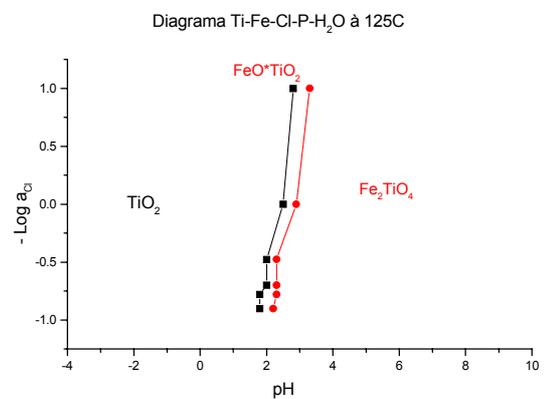
Nos diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH apresentados, temos que a região de estabilidade do Fe^{+2} (Figuras 18c e 18d) para os dois tipos de sistema são praticamente iguais. No sistema Ti-Fe-Cl-P ainda existe a presença do composto $FePO_4 \cdot 2H_2O$ que pode estar representando que a presença do P pode aumentar a extração de Fe da ilmenita, porém está em fase sólida. Já os diagramas das Figuras 18a e 18b mostram o campo de estabilidade da espécie TiO_2 é praticamente o mesmo nos dois sistemas mostrando que para efeitos termodinâmicos a contribuição do P no sistema a 25 °C é praticamente nula.

6.1.2.2.2 A 125 °C com variação da concentração de Cl.

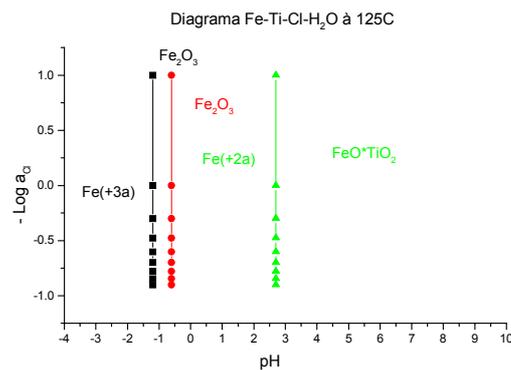
19a



19b



19c



19d

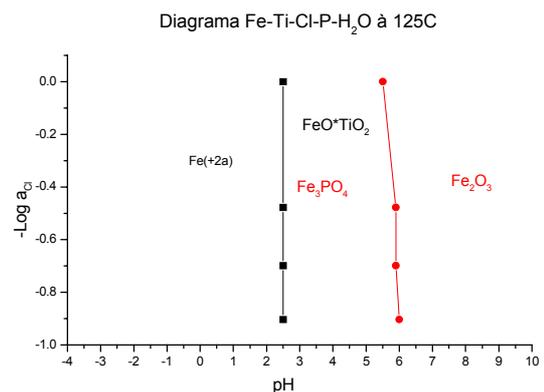


Figura 19. Diagramas $\log a_{Cl^-}$ x pH a 125°C dos sistemas Ti-Fe-Cl com relação as espécies que contêm Ti (19a) e Fe(19c), e Ti-Fe-Cl-P com relação as espécies que contêm Ti (19b) e Fe (19d).

A 125°C temos uma diminuição do campo de estabilidade dos íons de ferro (Figuras 19c e 19d) e também da fase TiO_2 (19a e 19b) em relação aos respectivos diagramas a 25°C. Porém essa diminuição não afeta termodinamicamente a obtenção de TiO_2 pois nas concentrações de HCl utilizadas a fase TiO_2 é estável.

6.2 Equipamentos e materiais

Foi utilizada a autoclave PARR modelo 4842 de propriedade da PEMM/COPPE, que está instalada no LTM, Figura 20.



Figura 20. Autoclave Parr modelo 4842.

Outros equipamentos utilizados estão relacionados abaixo:

- Moinho de barras.
- Microondas CCE modelo M-304 com 1000W de potência.
- Forno de redução à hidrogênio construído em aço.
- Separador Magnético FRAM.

6.3 A autoclave

Devido ao meio agressivo utilizado, ácido clorídrico com teor de 20% e temperatura de 120°C, a autoclave escolhida, Parr modelo 4842, possuía peças internas em zircônio 702, zircônio 705; materiais especiais para utilização em meio ácido.

Mesmo sendo específicos para o trabalho em questão, o zircônio 705 e o zircônio 702 tiveram comportamento diferenciado em relação à solução lixiviante. O zircônio 705 praticamente aparentemente não sofreu qualquer corrosão aparente; as peças desse material mantiveram o brilho inicial mesmo após todos os ensaios. No entanto, as peças feitas com zircônio 702 apresentaram sérios problemas de corrosão. Essa corrosão parece estar relacionada a tensões mecânicas pré-existentes no material. O tubo de resfriamento, por exemplo, sofreu corrosão severa exatamente na região em que foi encurvado durante sua fabricação. As peças danificadas foram substituídas por outras fabricadas em zircalloy pela INB.

O zircalloy foi utilizado pois a INB possui grande quantidade desse material que é rejeito da produção de varetas para elementos combustíveis que são utilizados para a geração de energia elétrica em Angra I e II. Durante o processo de fabricação na usinagem das peças sobram cavacos que não são aproveitados e são armazenados..

Para testar esse material uma das peças da autoclave, originalmente em zircônio 702, foi trocada por uma construída em zircalloy de idêntico formato. Essa peça servia tanto como trocador de calor para o sistema de refrigeração, quanto de suporte mecânico para o sistema de agitação. Essa possuía massa de 72 gramas e com ela foram feitos ensaios no total de 32 horas de lixiviação. Após os ensaios a peça não demonstrou sinais aparentes de corrosão, sendo notado somente o seu escurecimento, mas mantendo o aspecto brilhante do metal; a massa ao final dos ensaios foi de 71,93 gramas, o que mostra que esse material pode ser aproveitado para a construção das partes internas da autoclave.

O problema do reprocessamento do zircalloy deve-se ao fato do produto desse reprocessamento perder algumas dessas propriedades de resistência à corrosão; isso é devido ao fato de que durante o reprocessamento pode haver perdas de constituintes leves da liga durante a fusão. Para a construção da parte interna da autoclave este rejeito obrigatoriamente deve manter as mesmas características do material não reprocessado com riscos de não manter a resistência a corrosão.

Estudos para o reprocessamento desse material estão sendo feitos na Faculdade de Engenharia Química de Lorena. – SP.

6.4 A amostra

Durante todo o trabalho utilizou-se uma amostra fornecida pela INB, designada “A TFM”, obtida no processo de tratamento físico da monazita na usina de Buena. Essa amostra foi quarteada em frações de 30g e 5kg e separada para os tratamentos físicos e químicos.

Uma análise química dos principais elementos do minério está apresentada na Tabela 10.

O processo de separação da areia monazítica e conseqüente concentração da ilmenita segue o esquema mostrado na Figura 1.

Tabela 10. Análise química da amostra “A TFM”.

Parâmetro	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Teor (%)	55,20	39,90	0,20

6.5 Método

6.5.1 Procedimento para o pré-tratamento das amostras

Cominuição: o minério foi separado em duas frações com tamanho de grão definido da seguinte forma: o grão sem sofrer moagem com módulo de finura AFS 78 e uma faixa de grãos finos separados após a moagem, nas peneiras entre 200-270 mesh.

Radiação de microondas: a quantidade de amostra a ser tratada por radiação de microondas foi determinada pela avaliação de qual massa de amostra resultava em um maior efeito da radiação, determinado medindo-se a temperatura alcançada após um mesmo tempo de aquecimento.

A Figura 21 apresenta a temperatura das diferentes massas após um tratamento no microondas por 2 minutos com uma potência de 1000 W. Observa-se que a maior temperatura de aquecimento, 700°C, foi alcançada quando utilizou-se uma massa de 60 g, que foi utilizada como massa ideal para o tratamento de radiação de microondas.

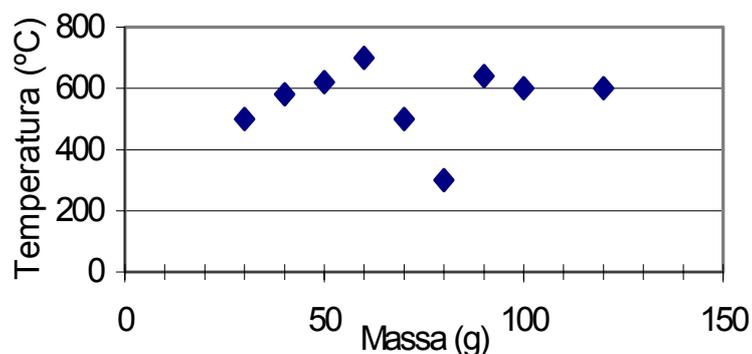


Figura 21. Temperatura obtida com aquecimento de diferentes massas da amostra, utilizando um tempo de tratamento de 2 minutos e potência de 1000 W.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para a determinação do tempo ideal de aquecimento para uma massa de 60 g (massa ideal), utilizando uma potência de 1000 W. Observou-se que tempos de aquecimento superiores a 120s não acarretará em um aumento significativo na temperatura máxima atingida pela amostra.

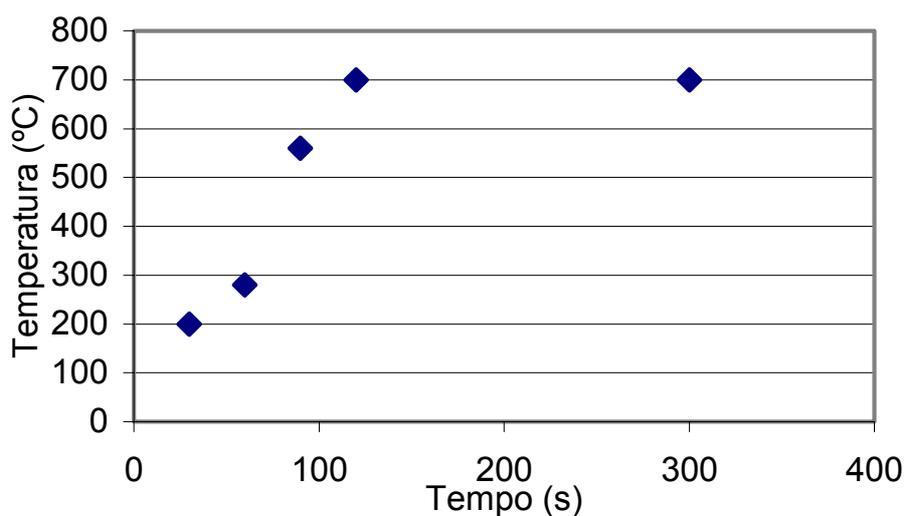


Figura 22. Variação da temperatura de uma amostra de 60 g de minério ilmenítico para diferentes tempos de tratamento em um forno de microondas com potência de 1000 W.

Após determinada a quantidade de amostra, essa foi tratada por um tempo de cinco minutos em atmosfera ambiente. Esse tempo de cinco minutos foi utilizado para permitir alguma comparação com trabalhos anteriores que para minérios semelhantes também utilizaram esse tempo [22,15].

Redução: a ilmenita foi colocada em um reator construído em aço e o redutor utilizado foi o gás hidrogênio. A amostra era aquecida sob fluxo de nitrogênio a 1l/min até a temperatura estabilizar em 800°C. Depois a amostra era colocada sob fluxo de hidrogênio a 2l/min por até duas horas. Após ser tratada a amostra era resfriada até a temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio. A amostra foi retirada e acondicionada em um dessecador sob vácuo para evitar a reoxidação.

Lixiviação: a autoclave foi ajustada para trabalhar em uma temperatura de 120°C com agitação de 300 rpm. A pressão no sistema quando em operação atinge 2 atm em média. As amostras de ilmenita com massa de 50g foram colocadas dentro de um copo de PTFE (“teflon”) de 300 ml que era inserido na autoclave, a solução lixiviante de 200 ml era adicionada sobre a amostra e a autoclave era imediatamente lacrada. Após a temperatura atingir 120°C, a lixiviação era procedida por um tempo de 1 até 5 horas.

Terminada a lixiviação o reator da autoclave era resfriado e a solução era retirada e em seqüência era filtrada. O resíduo sólido separado foi lavado com água e calcinado em mufla a 800°C até peso constante.

Separação magnética: após a calcinação, a amostra foi processada em um separador magnético para aumentar a concentração de materiais não-magnéticos que é a fração com maior proporção de TiO₂.

As amostras foram preparadas seguindo a Tabela abaixo:

Tabela 11. Tratamentos das amostras

Amostras	Tratamentos			
	Microondas	Moagem	Redução 40 min	Redução 120 min
F40		X	X	
FM2	X	X		X
G2				X
GM2	X			X

6.5.2 Ensaio realizados

Foram realizados ensaios com os seguintes valores para os parâmetros:

Tabela 12. Parâmetros utilizados

Parâmetro	Valor
Tempo	1,2 e 5(h)
Ácido clorídrico (teor)	20%
Agitação	300 rpm
Temperatura	120°C
Razão sólido/liquido	50g/200g

6.5.3 Resultados dos ensaios

6.5.3.1 Resultado do tratamento de microondas

Os resultados são mostrados em micrografias feitas com um aparelho microscopia eletrônica de varredura ZEISS Modelo DMS 950, utilizando retro espalhamento de elétrons. A ilmenita natural foi colada diretamente sobre o suporte enquanto que a ilmenita tratada com radiação de microondas foi embutida em resina epoxi e polida. Ambas foram recobertas com ouro.

Nas Figuras 23 e 24, a ilmenita está sem tratamento. As Figuras 25 e 26, mostram o minério tratado em forno de microondas por 5 minutos. As fraturas podem ser notadas sobre a superfície da ilmenita nas Figuras 23 e 25 no interior do grão nas Figuras 24 e 26 [13].

Estas fraturas foram observadas em alguns grãos. Os grãos de ilmenita expostos à radiação de microondas aqueceram rapidamente como pode ser visto na Figura 22. Este aquecimento rápido é que produz uma expansão térmica diferenciada para cada fase da estrutura do minério criando caminhos para que a solução lixiviante penetrasse no grão e aumentando também a superfície de contato.

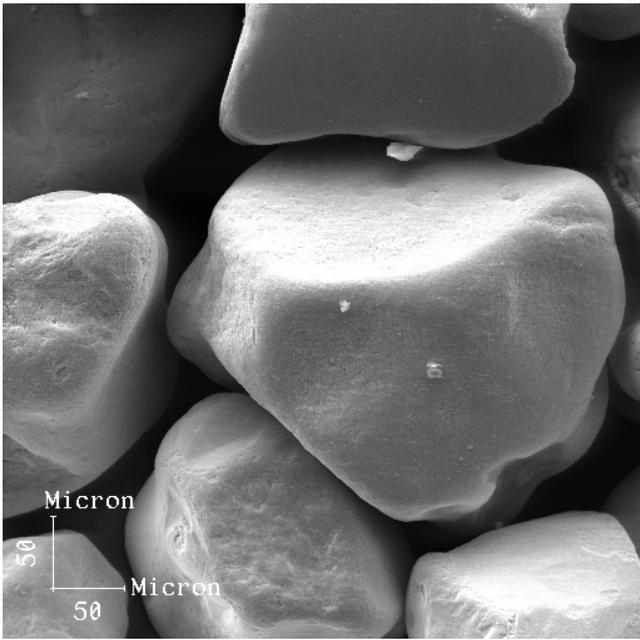


Figura 23. Ilmenita sem tratamento de microondas [13].

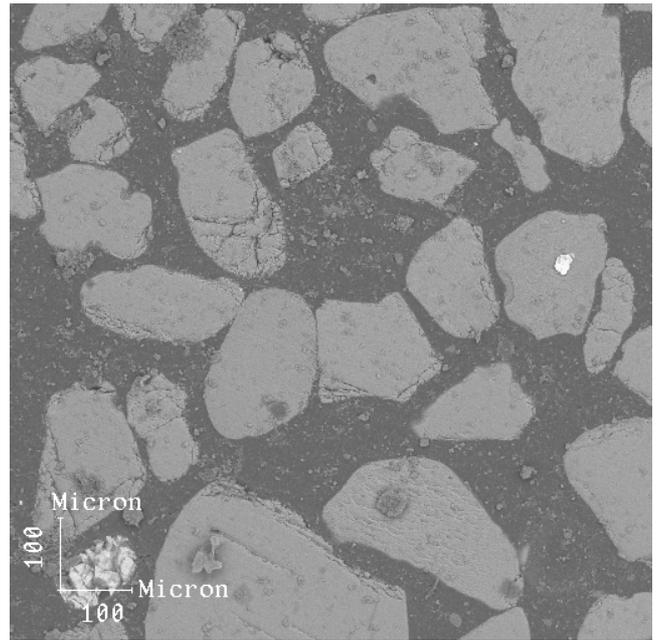


Figura 24. Ilmenita polida sem tratamento de microondas [13].

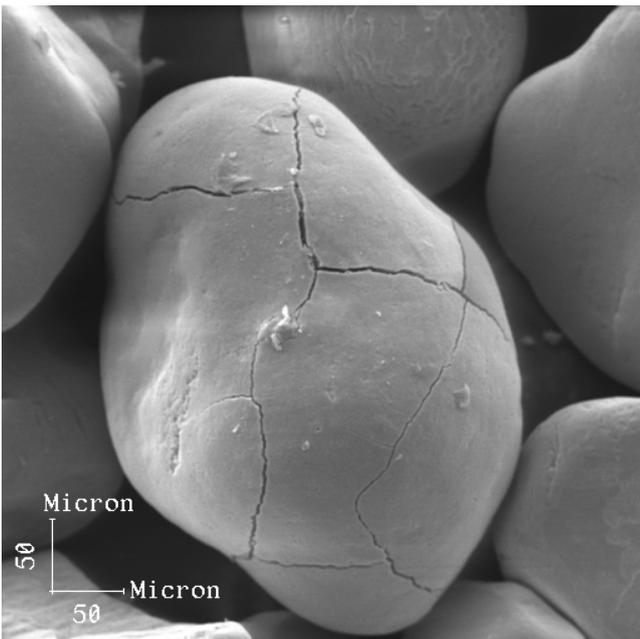


Figura 25. Ilmenita tratada por microondas durante 5 minutos [13].

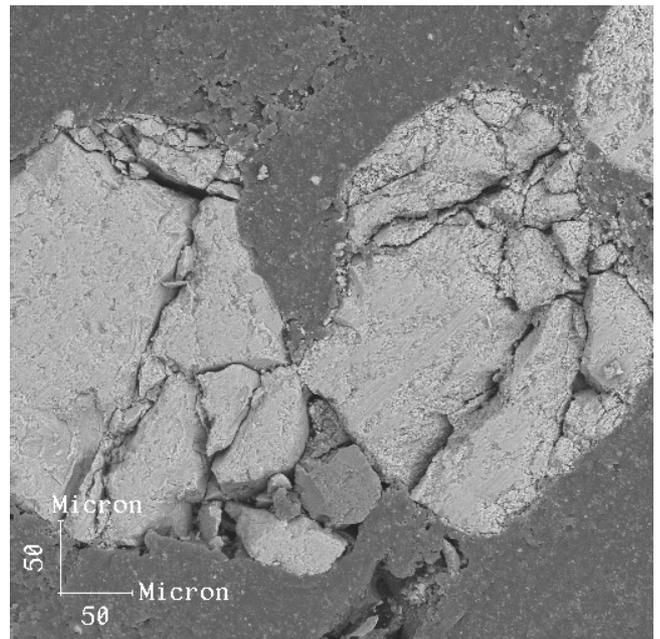


Figura 26. Ilmenita polida, tratada por microondas durante 5 minutos [13].

6.5.3.2 Resultado do tratamento de lixiviação

Os resultados dos testes podem ser vistos na Tabela 13.

Os resultados referem-se a cada amostra até o processo de lixiviação. Esses resultados estão apresentados na forma de gráfico para o melhor entendimento na Figura 27.

Os teor de TiO_2 nas amostras atingiram valores satisfatórios para que o produto possa ser denominado como rutilo sintético.

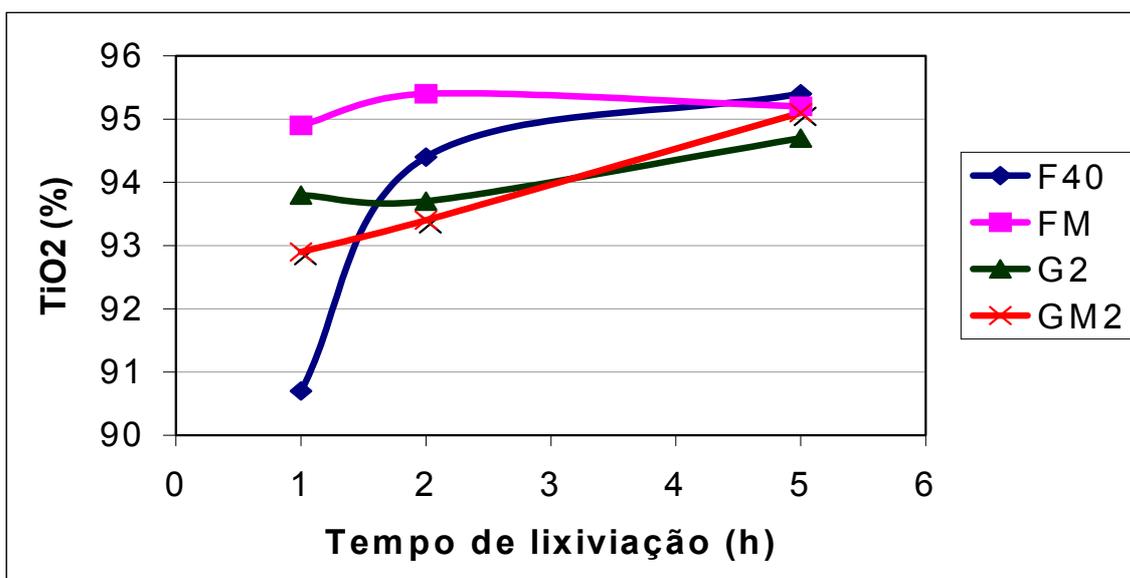


Figura 27. Influência do tempo de lixiviação sobre o teor de óxido de titânio no produto.; dados referentes à Tabela 13.

Na Figura 27 observamos que a amostra FM pré-tratada com microondas apresenta melhor resultado mostrando pouca variação ao longo do tempo, a amostra F40 que tem a mesma granulometria e para o tempo de uma hora apresenta diferença significativa. Para o minério não cominuído G2 e GM2 o pré-tratamento de microondas não apresentou diferença significativa para a lixiviação.

Podemos notar também que a medida que o tempo de lixiviação aumenta, os teores de óxido de titânio vão atingindo um patamar semelhante entre quase todas as amostras independentemente do tipo de pré-tratamento.

Tabela 13. Resultados das análises químicas da fase sólida dos ensaios de lixiviação

ELEMENTO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	U+0,4Th
UNIDADE	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm
MÉTODO	ICP	IALQ039	IALQ040	EF	ICP	ICP	ICP	ICP	IALQ030 e IALQ034

N.º	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	RESULTADOS								

0	Ilmenita natural	39,90	55,2	0,200	1,04	0,36	0,80	0,72	0,06	120,00
1	F40-L	4,690	90,7	0,290	1,46	1,330	1,170	< 0,05	< 0,05	170,90
2	F40-2L	0,511	94,4	0,273	1,50	1,320	1,120	< 0,05	< 0,05	146,30
3	F40-5L	0,477	95,4	0,250	1,52	1,380	0,640	< 0,05	< 0,05	116,80
4	GM2-L	1,460	92,9	0,151	1,42	0,685	1,850	< 0,05	< 0,05	89,31
5	GM2-2L	1,050	93,4	0,172	1,43	0,949	1,780	< 0,05	< 0,05	114,70
6	GM2-5L	0,469	95,1	0,151	1,39	0,875	1,510	< 0,05	< 0,05	92,21
7	G2-L	1,180	93,8	0,190	1,42	0,571	1,300	0,010	< 0,05	128,10
8	G2-2L	1,830	93,7	0,203	1,46	0,698	1,540	0,020	< 0,05	133,10
9	G2-5L	2,920	91,7	0,169	1,32	0,679	1,150	0,041	< 0,05	109,10
10	FM2-L	0,670	94,9	0,206	1,42	0,926	1,130	0,009	< 0,05	151,30
11	FM2-5L	0,524	95,2	0,206	1,30	0,882	0,962	0,028	< 0,05	120,30
12	FM2-2L	0,726	95,4	0,239	1,24	0,871	0,793	< 0,006	< 0,05	142,80

6.5.3.3 Resultado do tratamento de separação magnética

Na Tabela 14, Figura 28 e Figura 29 são mostrados os resultados do processo de separação magnética nas mesmas amostras da Tabela 13.

Após a etapa de separação magnética os teores de TiO_2 alcançam até 96,7%, e, independentemente das diferenças nos tratamentos, as amostras chegam próximas a este valor à medida que se aumenta o tempo de lixiviação.

A diferença no teor de magnéticos que é a soma das fases ricas em compostos de ferro que aqui são chamadas de “Fe magnético”(Fe Mag) e “fortemente magnético”(F⁺Mag), varia de 0,5% na amostra F40-5L até 8,93% na amostra G2-L.

A quantidade de fração magnética obtida indica que para a amostra F40-5L a etapa de separação magnética é desnecessária, pois influenciou muito pouco na recuperação do processo, de acordo com a Tabela 14; enquanto que para a amostra G2-L é importante a separação magnética, pois altera significativamente o eficiência do processo.

Tabela 14. Análise das amostras após a etapa de separação eletro-magnética

N.º	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	Análises Físicas			Análises químicas da fração não magnética
		Fe Mag (%)	F ⁺ Mag (%)	Não Mag (%)	TiO ₂ (%)
1	F40 – L	1,40	3,60	95,00	93,10
2	F40 – 2 L	0,38	1,02	98,86	96,10
3	F40 – 5 L	0,18	0,32	99,50	95,70
4	GM2 – L	1,60	1,80	96,60	96,30
5	GM2 – 2L	1,66	1,89	96,45	96,20
6	GM2 – 5L	0,81	1,28	97,91	96,70
7	G2 – L	1,60	7,33	91,07	96,00
8	G2 – 2 L	1,73	6,93	91,34	96,60
9	G2 – 5 L	0,88	5,20	93,92	94,70
10	FM– L	1,05	1,52	97,43	95,80
11	FM – 2L	0,91	1,40	97,69	96,06
12	FM – 5L	0,95	1,24	97,81	96,30

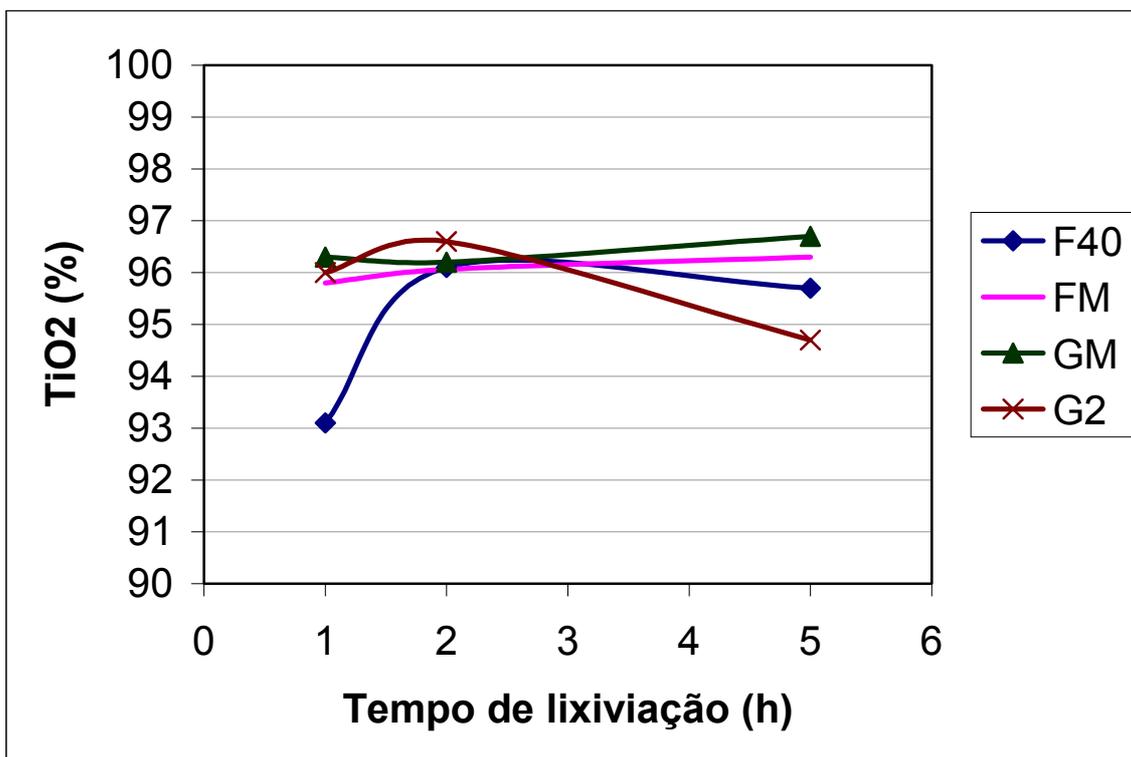


Figura 28. Teores de TiO_2 das amostras após a separação eletromagnética referente a Tabela 14.

A Figura 28 mostra a variação dos teores de TiO_2 na fração não magnética evidenciando que, após a etapa de separação magnética, as amostras não possuem diferença significativa, à exceção do primeiro ponto da amostra F40.

Verificamos na Figura 29, que representa a soma dos materiais magnéticos de cada amostra, que existe uma diferença significativa nas amostras tratadas com radiação de microondas. Comparando as amostras G2 com as amostras GM2 vemos ao longo das duas curvas diferenças de quase 6% para os tempos de uma hora e de 4% para as amostras com cinco horas de tratamento, em favor das tratadas com radiação de microondas. Já para as amostras F40 e FM, o tratamento por radiação de microondas só apresentou vantagem para o tempo de lixiviação de uma hora, não apresentando vantagem para o tempo de duas horas e com melhor resultado para a amostra sem tratamento de microondas para o tempo de cinco horas de lixiviação.

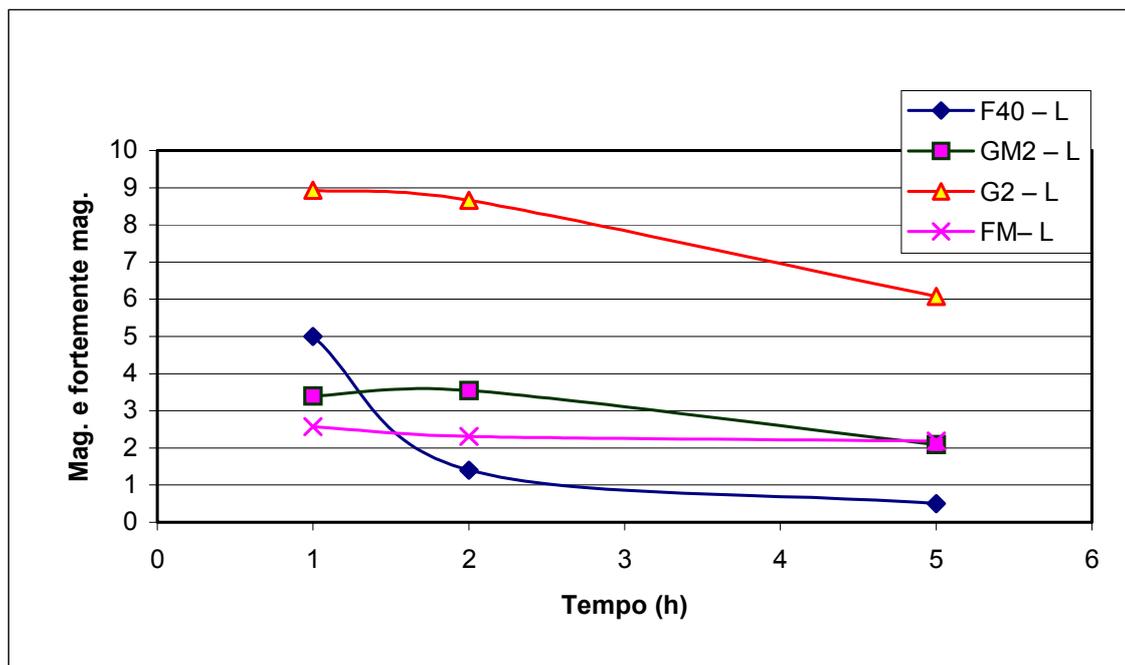


Figura 29. Resultados das frações de magnéticos e fortemente magnéticos das amostras.

Após a análise dos resultados dos tratamentos foi preparada a Tabela 15, mostrando a recuperação do processo em termos das perdas de TiO_2 para se ter uma idéia geral do processo.

Na tabela 15 podemos ver que as perdas são pequenas mostrando que o processo, trabalhado dentro da faixa indicada na análise termodinâmica é eficiente.

Tabela 15. Recuperação do processo em relação ao TiO₂ inicial da amostra

Num.	Amostra:	Massa(g) do resíduo/teor(%) de TiO ₂ , na lixiviação	Teor(%) de TiO ₂ após a Separação magnética/ Fração não magnética(%)	Recuperação (%) em relação ao TiO ₂ inicial sem reprocessamento	
				Lixiviação	Separação magnética
1	F40-L	32,2 / 90,7	93,10 / 95,00	98,0	86,6
2	F40-2L	30,1 / 94,4	96,10 / 98,86	99,0	94,05
3	F40-5L	29,8 / 95,4	95,70 / 99,50	99,0	94,27
4	GM2-L	30,7 / 92,9	96,30 / 96,60	99,3	92,37
5	GM2-2L	30,3/ 93,4	96,20 / 96,45	98,7	91,60
6	GM2-5L	29,9 / 95,1	96,70 / 97,91	99,0	93,73
7	G2-L	30,5 / 93,8	96,00 / 91,07	99,7	87,16
8	G2-2L	30,3 / 93,7	96,60 / 91,34	99,0	87,35
9	G2-5L	29,5 / 91,7	94,70 / 93,92	94,2	83,80
10	FM2-L	30,5 / 94,9	95,80 / 97,43	100,0	93,37
11	FM2-2L	30,1 / 95,2	96,06 / 97,69	99,8	93,65
12	FM2-5L	29,5 / 95,4	96,30/ 97,81	98,0	92,30

7 Conclusões

Pela análise termodinâmica e a observação dos diagramas envolvidos no processo, podemos concluir que:

- É possível a obtenção de TiO_2 a partir da lixiviação de ilmenita por HCl e pela mistura HCl/ H_3PO_4 nas concentrações apresentadas e temperaturas analisadas.
- O uso do H_3PO_4 praticamente não influi termodinamicamente nas regiões de estabilidade dos produtos formados.
- O aumento da temperatura pode afetar (diminuir ligeiramente) o campo de estabilidade termodinâmica da fase TiO_2 bem como as regiões de Fe^{2+} .

O tratamento com radiação de microondas demonstrou que:

- A radiação de microondas promove um rápido aquecimento do minério ilmenítico; após o tratamento os grânulos de ilmenita apresentam-se com trincas originadas possivelmente do gradiente térmico desenvolvido e do aquecimento diferenciado entre as fases, grãos e imperfeições cristalinas.
- Os efeitos foram mais notados para a fração grossa do que para a fração fina do minério; isso indica que pode haver um limite de tamanho das fases para que as fraturas ocorram.

Na lixiviação podemos destacar que:

- Após a lixiviação, o teor de TiO_2 para todas as amostras está acima de 90%; esse valor é suficiente para classificar o produto como rutilo sintético.
- Para o processo, o tempo de uma hora de lixiviação já seria suficiente para obter o produto, tornando desnecessário tempo maior que este.
- O minério que não foi tratado com radiação de microondas apresentou também resultados compatíveis com a denominação de rutilo sintético, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a fração fina do minério: até 95,4% de TiO_2 contra 93,8% na fração grossa.
- O minério que foi tratado com radiação de microondas apresentou teor de 95,1% de TiO_2 para a fração grossa e 95,4% para a fração fina.

- O minério submetido ao tratamento de radiação de microondas, apresenta melhores resultados em termos de teor de TiO_2 no produto da lixiviação, em comparação ao minério não tratado com radiação de microondas; essa vantagem é maior para as frações mais grossas do minério.
- Uma possível explicação para o efeito do tratamento de microondas sobre o teor de TiO_2 pode ser o aumento da superfície de contato entre o minério e a solução lixiviante resultante das trincas geradas no tratamento de radiação de microondas; essas trincas facilitam o contato sólido-líquido na lixiviação aumentando a velocidade de extração do Fe;

Na etapa de separação magnética, após a lixiviação, podemos destacar que:

- Essa operação permite melhorar o teor de TiO_2 para valores em torno de 96%.
- Essa etapa de separação magnética é efetiva na remoção adicional de ferro, melhorando o teor de TiO_2 do produto; isso pode ser verificado, por exemplo, na fração grossa do minério, que tratada sem a etapa de separação magnética apresentou 8,93% de magnéticos no produto; a remoção dessa fração magnética elevou o teor de TiO_2 de 93,8% para 96,0%.

A recuperação obtida no processo é muito alta, em geral acima de 94,2% na lixiviação. Isso confirma a estabilidade do TiO_2 , em soluções ácidas prevista pelo estudo termodinâmico. E na separação magnética a recuperação em geral acima de 88,6%, com o melhor resultado estando em 94,27%.

Acreditamos que este trabalho mostra a viabilidade técnica do processo de tratamento do minério ilmenítico de Buena, por lixiviação ácida com HCl; o tratamento prévio com microondas e o posterior com separação magnética melhoram significativamente a o teor de TiO_2 no produto. Recomendamos que seja feita uma avaliação econômica do processo como um todo e da utilização de microondas em particular.

8 Sugestões para próximos trabalhos

Estudar o efeito das variáveis que não foram avaliadas tais como: concentração de ácido ortofosfórico, peróxido de hidrogênio e cloreto ferroso; que podem influenciar positivamente a extração de Fe contido no concentrado ilmenítico.

Investigação das variáveis no processo de aquecimento por microondas, tais como: potência requerida para o processo, tempo de aquecimento, temperatura alcançada pela amostra, mapeamento do campo de radiação de microondas para captação dessas pelo minério, influência na formação de trincas.

Otimizar as variáveis para um relação custo/benefício ótima. Ajustar as relações de tempo x concentração de ácido utilizado.

Estudar a realização da lixiviação concomitante com o emprego de radiação de microondas.

Estudos econômicos financeiros para avaliar a potencialidade da rota.

9 Bibliografia

1-Araújo, R.V.V., 1989. Lixiviação clorídrica de ilmenita em autoclave Dissertação de tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

2-Bailey, S. M. , Churney K. L. , Nuttall R. L. 1982. The NBS Tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI Units *in: Journal of Phys. and Chem.* Vol. 11, Suppl No 2.

3-Barin, I. 1993. Thermochemical data of pure substances VCH Verlags. Moskya. Part I.

4-Barin, I. 1989. Thermochemical data of pure substances VCH Verlags. Gesellschaft, Weinheim.

5-Becher, R. G., Canning, R. G., Goodheart, B. A., Ussna, S., 1964. A new process for upgrading ilmenitic mineral sands *in: Annual Conference of Western Australian Government Chemical Laboratories..* Australia. 17-26th August. 21-44.

6-brancanin, B. F., Clements, R. J., and Davey. J. M., 1979. Direct reduction technology - the Western Titanium process for production of synthetic rutile, ferutil, and sponge iron. *in: Western Australia Conference* 56-68.

7-Câmara, E. G.. 1971. Concentração da ilmenita por ataque com ácido clorídrico *Metalurgia.* Vol. 27 Número 166 Brasil, 665-669.

8-Christie, T., Brathwaite B., 1997 Mineral Commodity Report 16 — Titanium. Institute of Geological & Nuclear Sciences Ltd

9-Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001. *in: Sumário Mineral 2001.* <<http://www.dnpm.gov.br/suma2001/TITÂNIO.doc> > Acesso em: 05/02/2002.

10-Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001. <<http://www.dnpm.gov.br/pluger30.html>> Acesso em: 05/02/2002.

11-Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001. <<http://www.dnpm.gov.br/pluger03.html> > Acesso em: 05/02/2002.

12-Editora Scipione. *in: Tabela periódica.* <<http://www.scipione.com.br/sceduca/tabelap/022.htm>> Acesso em: 05/02/2002

13-E.R. Cunha, E.R. Almendra., 2001. Effect of microwave radiation on ilmenite ore: microstructural characterization *in*: Congresso Brasileiro de Microscopia e Microanálise. Águas de Lindóia-SP. 28-31 de Outubro.

14-Durrant P.J., 1996. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, 2 a ed., G.Longmans, London,.

15-X. Fan, R. M. Kelly and N. A. Rowson. 2000. Effect of Microwave Radiation on Ilmenite Flotation. Canadian Metallurgical Quarterly. Canada, 39, 247-254.,

16-Freitas, L. R., Gracioso, J. E.,. 1985. Abertura do anatásio por sulfatação. *in*: XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Natal-RN. 23-25 de Outubro. 96-108.

17-Habashi, F. 1993. Two hundred years titanium: the processing of titanium ores for pigment and metal production. *in*: The Arab Mining Journal. V. 11 Nos 1&2. 73-84.

18-Han, K. N., Rubcumintara, T., and Fuerstenau, M. C.. 1987. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *in*: Metallurgical Transactions. 05/08/1986 Vol. 18 B. 325-330.

19-Haque K. E., 1999. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review *in*: International Journal Mineral Processing 57. 1–24.

20-Hussein, M. L., Kolta, G. A., El-Tawil, S. Z.. 1976. Removal of iron from Egyptian ilmenite *in*: Egyptian Journal Chemistry. Egito 1976 Vol. 19 Número 1. 142-150.

21-Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *in*: Tecnologias Ambientalmente Saudáveis. <<http://www.ibama.gov.br> > Acesso em: 05/02/2002.

22-R.M. Kelly and N.A. Rowson. – 1995. Microwave reduction of oxised ilmenite concentrates. Minerals Engineering. Great Britain, 8, 1427-1438.,

23-Knack, O. , Kubaschewski, O. , Hesselmann, K. 1991. Thermochemical properties of inorganic substances 2(ed.) Springer-Verlag. Berlin. 1114-2412.

24-Lange, J. A. 1985. Lange's Handbook of chemistry, thermodynamic properties McGraw-Hill. New York.

25-Mackey, T. S. 1994. Upgrading ilmenite into a high-grade synthetic rutile *Review of Extraction & processing - J. O. M.* , 59-64.

26-Marshall R.L., Thaug L., Richard R. M. R., 1998. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate. *In: Hydrometallurgy.* , 51, 299-323.

27-National Research Council., 1994 Microwave Processing of Materials. *in: The National Academy Press.,* 164.

28-Ogasawara, T., de Araújo, R. V. V. 2000. Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave. *in: Hydrometallurgy.* 7 February 2000 56 (2000). 203-216.

29-Parlamento Europeu. 2001 .in: Tratamento de resíduos. <http://www.europarl.eu.int/factsheets/4_9_4_pt.html> Acesso em: 09/04/2001.

30-Ruzinov L.P. and Guljanickij B.S. 1975. Ravnovesnye prevrascoeniya metallurgiceskin reaktseij Moskva, 416.

31-Silva, A. N., Tosetti, J. P. V., F. B. Neto, Marques, S. A., 1998. Aspectos da redução carbotérmica de ilmenita brasileira *in: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.* Curitiba - PR. 06-09 de dezembro. 12.

32-Silva, A. N., Tosetti, J. P. V., Marques, S. A., Neto, F. B. 1999. Aspectos da redução não-isotérmica de ilmenita *in: Congresso ABM.* São Paulo - SP. 25-29 de julho.

33-Sinha H. N., 1984. Hydrochloric acid leaching of ilmenite *in: The Aus. I.M.M. Melbourne Branch, Symposium on Extractive Metallurgy.* Australia. November. 163-168.

34-Tavani, E. L., de Rumi, V. B., tedesco, P. H., 1985. Hidrometalurgia del titanio a partir de minerales de baja ley y contenidos elevados de hierro. *Revista Metal. Madrid.* Vol 21 Número 3 , 154-158.

35-Tolley W. K., 1980. Separation of iron metal values from titanium metal values –United States Patent [19], 4.202.863 - may 13,

36-Tolley W. K., 1979 Recovery of titanium metal values –United States Patent
[19], 4.175.110 - Nov 20,.

37-Tolley W. K., 1979. Recovery of titanium metal values –United States Patent
[19], 4.174.963 - Nov 20,

38-Trindade, R. B. E., Teixeira, L. A. 1988. Beneficiamento de concentrado de titânio (anatásio) por lixiviação oxidante de impurezas. in: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. São Paulo - SP. 26-29 de setembro. Vol II pg 823-833.

39-Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1997. in: Resultados da Análise do Grupo de Assessoramento Técnico (GAT) sobre a Companhia Vale do Rio Doce.
<<http://www.coppe.ufri.br/vale/relatorio.html>> Acesso em: 05/02/2002

40-Wouterlood, H. J., 1979. The Reduction of Ilmenite with carbon in: Journal Chem. Tech. Biotchnol. Australia 11/05/1979. 603-618.