



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ÍTALO ARAPONGA COSTA

CARACTERIZAÇÃO E FLOTAÇÃO DO REJEITO
NÃO-MAGNÉTICO DA USINA DA VANÁDIO DE MARACÁS S.A.



SALVADOR
2020

ÍTALO ARAPONGA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO E FLOTAÇÃO DO REJEITONÃO-
MAGNÉTICO DA USINA DA VANÁDIO DE MARACÁS S.A.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Salvador
2020

Costa, Ítalo Araponga

Caracterização e flotação do rejeito não-magnético da usina da Vanádio de Maracás S.A.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima
Dissertação (Mestrado – Mestrado em Engenharia Industrial) –
Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2020.

1. Caracterização. 2. Tratamento de Minérios. I. de Andrade Lima, Luiz Rogério Pinho. II. Título.

ÍTALO ARAPONGA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO E FLOTAÇÃO DO REJEITO NÃO-
MAGNÉTICO DA USINA DA VANÁDIO DE MARACÁS S.A.**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

Aprovada em 19 de junho de 2020.

Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima - Orientador _____
Ph.D. Engenharia Metalúrgica, *Université Laval*, Quebec, Canadá
Universidade Federal da Bahia

Carlos Adolpho Magalhães Baltar _____
D.Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Universidade Federal de Pernambuco

Luís Gonzaga Santos Sobral _____
Ph.D. Hidrometalurgia, *Imperial College of Science and Technology, University of London*
Centro de Tecnologia Mineral

Salvador
2020

Aos meus pais, irmão e esposa. Sem amor nenhuma conquista é digna de celebração.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima pela dedicação despendida.

A Universidade Federal da Bahia por seu forte compromisso com a sociedade e com a produção de conhecimento em suas diversas modalidades, que permitiu o desenvolvimento deste estudo.

O autor agradece a Vanádio de Maracás S.A. pelo financiamento e incentivo sem os quais este trabalho não existiria, em especial a Álvaro Resende, Célio Pereira Marques, Claudiomiro Alfenas, Danilo Dias, Heitor Duarte, José Eduardo Cruvinel, Mayara Cristina Barros e Ricardo Dias da Silva por todo o suporte oferecido, tão necessário a conclusão desta pesquisa.

A equipe da Inbras Eriez do Brasil, em especial ao senhor Carlos Polotto e a equipe de laboratório, que contribuíram com o entendimento e testes de concentração magnética.

RESUMO

A Vanádio de Maracás S.A. é uma empresa produtora de pentóxido de vanádio que possui uma planta industrial capaz de produzir anualmente cerca de 10 mil toneladas de V_2O_5 . Esta usina gera 1,29 milhões de toneladas por ano de quatro tipos de rejeitos. Um destes rejeitos, que representa cerca de 40% do volume total gerado, é produzido após a etapa de concentração magnética de minério moído por via úmida, e sua disposição gera custo e impacto ambiental, apesar de ser praticamente inerte. Os estudos de caracterização e concentração apresentados neste trabalho, mostram que esse rejeito é composto, principalmente, por piroxênios, anfibólios e ilmenita. O teor de TiO_2 é de cerca de 12% nesse rejeito estando praticamente todo o titânio (99%) na ilmenita. Como a ilmenita presente nesse rejeito apresenta liberação superior a 94% para partículas menores que 105 μm , e como mais de 80% da massa do rejeito tem tamanho inferior a esta faixa granulométrica, a concentração da ilmenita sem a necessidade de cominuição do rejeito é possível. Testes preliminares mostraram que métodos de concentração gravimétrica ou magnética não são viáveis para efetivar esta separação. Por outro lado, testes de flotação em bancada, em planta piloto e em escala semi-industrial mostraram-se muito promissores. Neste caso, duas combinações de reagentes apresentaram bons resultados: i) Na primeira foi utilizado um coletor da família dos ácidos fosfóricos e um modificador iônico da família dos silicatos como depressor. Obteve-se um concentrado com mais de 40% TiO_2 e uma recuperação global de 69%. ii) Na segunda foi usado ácido sulfúrico para pré-tratamento, um coletor da família dos ácidos fosfóricos e um polímero não iônico da família dos etoxilados como reagente auxiliar. Produziu-se um concentrado com mais de 45% TiO_2 e uma recuperação global de 62%. O concentrado rico em ilmenita obtido por flotação do rejeito não magnético da usina da Vanádio de Maracás não tem elementos radioativos ou nocivos para os processos subsequentes e tem forte potencial para ser aproveitado pela indústria de produção de pigmentos.

Palavras-chave: caracterização, flotação, ilmenita, rejeito, vanádio.

ABSTRACT

The company Vanádio de Maracás AS, produces about 10 000 tonnes of V_2O_5 vanadium pentoxide (V_2O_5) per year. As a result of this activity, 1.29 million tonnes of tailings are also generated. From this amount, about 40% are produced at the wet magnetic separation stage, and its disposal requires high cost operations and causes a considerable environmental impact. This dissertation describes and discusses the characterization and flotation of the nonmagnetic tailings generated at the WMS. It is shown that these tailings are mainly composed of pyroxene, olivine and ilmenite, and have a significant titanium content, with approximately 12% of TiO_2 , which is 99% carried by ilmenite. Once the ilmenite particles are 94% free under 105 μm , and more than 80% of the tailings mass are finer than this size fraction, it is possible to concentrate this mineral without any grinding operation. Preliminary tests indicated that gravimetric and magnetic separation methods are not efficient to concentrate the ilmenite. However, it was shown that flotation is a very promising method to concentrate this same mineral. Two different combination of reagents achieved significant results in flotation tests: i) In the first one, a collector from phosphoric acids family and a ionic reagent from silicates family as depressant were used, producing an ilmenite concentrate with TiO_2 content higher than 40% and achieving a global recovery of 69%. ii) In the second one, sulfuric acid to perform a pretreatment on ilmenite surface, an anionic surfactant from phosphoric acids family as collector and a non-ionic polymer, from ethoxylates family, as auxiliary reagent were used, producing a concentrate with TiO_2 content higher than 45% recovering 62% of the total TiO_2 . The ilmenite concentrate produced from the tailings of Vanádio de Maracás plant, do not have any radioactive or harmful elements, and could be utilized in pigment industry.

Keywords: characterization, flotation, ilmenite, tailings, vanadium.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Processo da usina da VMSA.....	2
Figura 2.1 - Fluxograma típico de concentração de minerais pesados em areia.	6
Figura 2.2 - Flotação de ilmenita por concentração de oleato de sódio em polpa deslamada, a 70% de sólidos e 6,5 de pH.....	10
Figura 2.3 - Efeito da dissolução superficial na recuperação da flotação de ilmenita, olivinas e piroxênios, com uso de oleato de sódio como coletor.	15
Figura 2.4 - Recuperação por tempo de condicionamento.	16
Figura 2.5 - Potencial zeta da ilmenita com ponto de carga nula (IEP) em pH 6.	18
Figura 2.6 - Recuperação de ilmenita com oleato de sódio.....	18
Figura 2.7 - Influência do oleato de sódio no potencial zeta da ilmenita.	19
Figura 2.8 - Mudança do potencial zeta da ilmenita com chumbo.....	19
Figura 2.9 - Mudança do potencial zeta da ilmenita com cobre.....	20
Figura 2.10 - Potencial zeta da ilmenita natural e calcinada em 500, 600, 750 e 950°C.....	20
Figura 2.11 - Influência do pré-tratamento ácido com KCl no potencial zeta da ilmenita com oleato de sódio como coletor.	21
Figura 2.12 - Potenciais zeta da ilmenita e titano-augita.....	22
Figura 2.13 - Potencial zeta da olivina.	22
Figura 2.14 - Potencial zeta da fosterita.	23
Figura 2.15 - Recuperação de ilmenita e fosterita com oleato de sódio.	23
Figura 2.16 - Influência do pH na recuperação de ilmenita.	24
Figura 2.17 - Efeito do Pb^{2+} na flotação de ilmenita com oleato de sódio em função do pH.	25
Figura 2.18 - Efeito do Pb^{2+} na flotação de ilmenita com ácido benzohidroxâmico (BHA) em função do pH.....	26
Figura 2.19 - Modelo de adsorção do complexo Pb/ácido benzohidroxâmico (Pb/BHA) na ilmenita.	26
Figura 2.20 - Mecanismo de adsorção do íon Cu^{2+} e ácido α -hydroxiocetil-fosfínico (HPA) na ilmenita em duas fases.	27
Figura 2.21 - Processo da planta da Titania A/S.	30
Figura 2.22 - Processo da planta da Otanmaki.	31
Figura 3.1 - Resumo dos estudos realizados e métodos utilizados.....	32

Figura 3.2 - Circuito de moagem e concentração magnética a úmido (CMU) da Vanádio de Maracás S.A.....	33
Figura 3.3 - Procedimento experimental da caracterização.....	34
Figura 3.4 - Ensaio de concentração magnética.....	35
Figura 3.5 – Fluxo geral dos testes iniciais de flotação em bancada.....	37
Figura 3.6 - Ensaio de cinética de flotação.....	38
Figura 3.7 - Circuito da planta piloto.....	40
Figura 4.1 - Imagem MEV/EDS de partículas do rejeito não magnético na fração - 105+74 μm	47
Figura 4.2 - Partícula de ilmenita com exsolução de óxido de ferro.....	48
Figura 4.3 - Circuito do ensaio de concentração magnética.....	51
Figura 4.4 - Comparação entre recuperação e teor de TiO_2 no concentrado dos primeiros testes de flotação com alvo, e destaque para os três melhores resultados.....	54
Figura 4.5 – Teor de TiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.....	55
Figura 4.6 - Recuperação de TiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.....	56
Figura 4.7 - Recuperação de SiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.....	57
Figura 4.8 - Teor de SiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.....	57
Figura 4.9 - Recuperação de TiO_2 x Teor de TiO_2 dos ensaios de cinética com coletor A e modificador polimérico.....	58
Figura 4.10 - Recuperação de TiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética com coletor A e modificador polimérico.....	59
Figura 4.11 - Recuperação de TiO_2 x Teor de TiO_2 dos ensaios de cinética com 200g/t de coletor A e 400 g/t de modificador polimérico, para 8 condições adicionais.....	61
Figura 4.12 - Recuperação de TiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética com 200 g/t de coletor A e 400 g/t de modificador polimérico, para 8 condições adicionais.....	62
Figura 4.13 - Imagem MEV/EDS de partículas na fração -74+37 μm do concentrado obtido na flotação piloto.....	68
Figura 4.14 - Partícula de ilmenita vista em detalhe, mostrando lamelas com exsolução de óxido de ferro.....	69
Figura 4.15 – Recuperação e teor no concentrado por tempo de coleta para ensaio C3.....	71

Figura 4.16 - Testes com 200 g/t de coletor.	72
Figura 4.17 - Comparação entre resultados da planta semi-industrial e a meta estabelecida.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Condições dos primeiros ensaios de flotação.	37
Tabela 3.2 - Condições dos ensaios de cinética de flotação com o modificador polimérico e coletor A.	39
Tabela 4.1 – Composição química da amostra de rejeito por fração granulométrica.	43
Tabela 4.2 - Partição de massa e elementos por fração granulométrica.	45
Tabela 4.3 - Partição dos principais elementos do rejeito por mineral portador (%contida).	45
Tabela 4.4 - Estimativa da composição mineralógica por fração granulométrica no rejeito (%contida).	46
Tabela 4.5 - Resumo das associações da ilmenita (% em massa).	47
Tabela 4.6 - Análises de cada um dos quadrados destacados na Figura 4.1.	48
Tabela 4.7 - Resultados dos testes de concentração gravítica.	49
Tabela 4.8 - Resultado dos ensaios de concentração magnética.	51
Tabela 4.9 – Análise granuloquímica do rejeito não magnético.	52
Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios iniciais de flotação com diferentes reagentes e condições e 2 minutos de condicionamento.	53
Tabela 4.11 – Índice de desempenho dos resultados iniciais.	55
Tabela 4.12 - Condições dos ensaios de cinética com mais de uma etapa.	58
Tabela 4.13 – Índice de desempenho dos ensaios de cinética considerando alvo de 95% de recuperação e 50% de TiO ₂	60
Tabela 4.14 - Condições dos 8 ensaios adicionais de cinética.	61
Tabela 4.15 - Índice de desempenho dos 8 ensaios adicionais de cinética considerando alvo de 95% de recuperação e 50% de TiO ₂	63
Tabela 4.16 – Resultado da flotação piloto em pH 5, com coletor da família dos ácidos fosfóricos e depressor iônico da família dos silicatos.	64
Tabela 4.17 - Composição química do concentrado ilmenítico por fração granulométrica.	65
Tabela 4.18 - Estimativa da composição mineralógica por fração granulométrica no concentrado (%contida).	66
Tabela 4.19 - Partição dos principais elementos do concentrado por mineral portador (%contida).	67
Tabela 4.20 - Distribuição das formas de associação da ilmenita (% em massa).	67

Tabela 4.21 - Distribuição das formas de associação dos silicatos (% em massa).....	67
Tabela 4.22 - Análises de cada um dos quadrados destacados na Figura 4.13, todos identificando as partículas como o mineral ilmenita.	68
Tabela 4.23 - Resultados da flotação semi-industrial em pH 4, com mistura de ácidos graxos como coletor e polímero não iônico como co-coletor.	70
Tabela 4.24 - Índice de desempenho dos testes de flotação da planta semi-industrial.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrofotometria de absorção atômica
BHA	Ácido benzohidroxâmico
CC	Critério de concentração
CMC	Carboximetilcelulose
CMS	Carboximetilamido
CMU	Concentração magnética a úmido
EDS	Espectrômetro de raios X por dispersão de energia
HIMS	<i>High intensity magnetic separator</i>
HPA	Ácido α -hydroxiocetil-fosfínico
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLA	<i>Mineral liberation analyser</i>
PF	Perda a fogo
SPA	Ácido sílica ortofosfórico ($H_3PO_4 \cdot SiO_2$)
VMSA	Vanádio de Maracás S.A.
WMS	<i>Wet magnetic separation</i>
XRD	Difração de raios X
XRF	Fluorescência de raios X

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	
REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. DEPÓSITOS DE ILMENITA	4
2.2. CONCENTRAÇÃO DE ILMENITA.....	5
2.2.1. Flotação de ilmenita	7
2.2.2. Fundamentos da flotação de ilmenita.....	16
2.2.2.1. <i>Mecanismo de adsorção</i>	16
2.2.2.2. <i>Potencial zeta</i>	17
2.2.2.3. <i>Sistemas de flotação</i>	21
2.2.2.4. <i>Ativação da ilmenita</i>	24
2.2.2.5. <i>Depressores usados</i>	27
2.2.2.6. <i>Coletores de ilmenita</i>	28
2.2.2.7. <i>Usinas com flotação de ilmenita</i>	29
CAPÍTULO 3	
MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. AMOSTRAGENS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32

3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO REJEITO NÃO MAGNÉTICO E DO CONCENTRADO DE ILMENITA.....	34
3.3. ENSAIOS DE CONCENTRAÇÃO MAGNÉTICA E GRAVIMÉTRICA.....	35
3.4. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO EM BANCADA.....	36
3.5. ENSAIO PILOTO.....	39
3.6. PLANTA SEMI-INDUSTRIAL.....	40
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO REJEITO NÃO MAGNÉTICO.....	43
4.2. ENSAIOS DE CONCENTRAÇÃO GRAVIMÉTRICA.....	49
4.3. ENSAIOS DE CONCENTRAÇÃO MAGNÉTICA.....	50
4.4. FLOTAÇÃO EM BANCADA.....	52
4.5. ENSAIOS PILOTO.....	64
4.6. CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO.....	65
4.7. PLANTA SEMI-INDUSTRIAL.....	70
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
ANEXO A – Tabelas de dados das caracterizações.....	93
ANEXO B – Difratoograma de raios X do rejeito não magnético.....	97
ANEXO C – Imagens de partículas do rejeito não magnético.....	98
ANEXO D – Associações minerais do rejeito não magnético.....	106
ANEXO E – Área e perímetro exposto na liberação do mineral de interesse.....	113

ANEXO F – Difratoograma de raios X da amostra do concentrado de ilmenita.....	114
ANEXO G – Imagens de partículas do concentrado ilmenítico da flotação piloto. ..	115
ANEXO H – Resultados de análise do ensaio de concentração magnética.	119
ANEXO I – Fluxograma original da patente de PICKENS.	120

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As análises feitas na rotina de produção da usina da Vanádio de Maracás S.A. mostram a presença de alumínio, cálcio, ferro, magnésio, titânio e vanádio no rejeito da separação magnética a úmido, processo que é responsável por gerar cerca de 480 mil toneladas de rejeito por ano. A disposição destes rejeitos exige a realização de operações e construções que geram custo e impacto ambiental indesejados, o que somados à presença dos elementos citados, incentivou o desenvolvimento de estudos de caracterização e concentração que pudessem reduzir tais custos e impactos.

A Vanádio de Maracás S.A. é uma empresa de mineração focada na produção de pentóxido de vanádio (V_2O_5) a partir de fonte primária, localizada em Maracás (Bahia). Sua operação foi iniciada em agosto de 2014 e seu processo, apresentado na Figura 1.1, é dividido em:

- a) Lavra de minério vanadífero;
- b) Beneficiamento para produção de concentrado de magnetita (com britagem, separação magnética via seca, moagem, classificação e separação magnética via úmida);
- c) Reação do vanádio presente na magnetita com formação de metavanadato de sódio (com calcinação e lixiviação);
- d) Tratamento químico para transformação do metavanadato de sódio em pentóxido de vanádio (com remoção de sílica, precipitação de metavanadato de amônio, secagem, remoção de amônia e fusão na produção de V_2O_5).

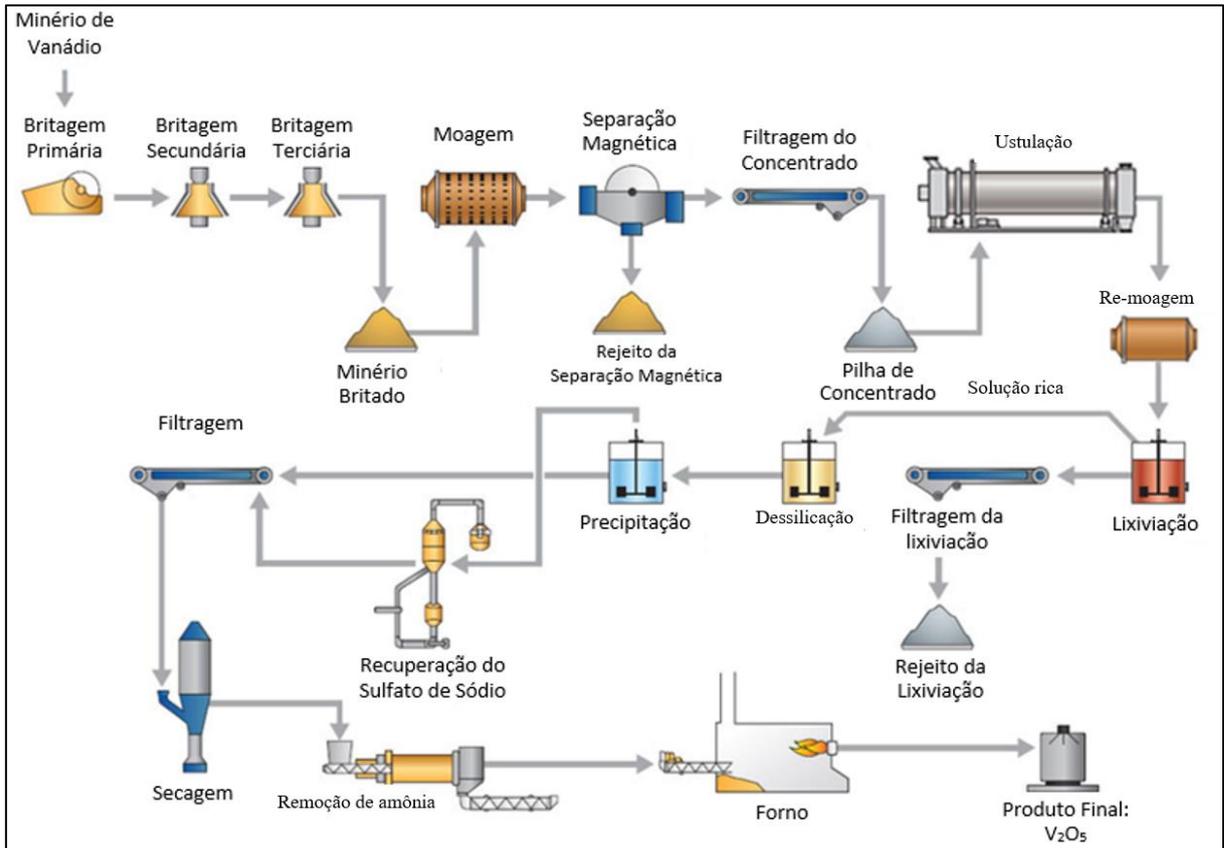


Figura 1.1 - Processo da usina da VMSA.
 Fonte: Adaptado de LARGO RESOURCES (2018).

Ao longo do processo existem quatro etapas de separação: concentração magnética via seca de 1500 Gauss, após a britagem terciária; concentração magnética via úmida de 1500 Gauss, após a moagem; lixiviação após a calcinação; e remoção de sílica. Em cada uma destas etapas há geração de rejeitos, que representam uma massa total de mais de 1,29 milhões de toneladas por ano, sendo cerca 450 mil toneladas geradas por separação magnética a seco, em torno de 480 mil toneladas na etapa de separação magnética a úmido, aproximadamente 350 mil toneladas após a lixiviação e uma pequena quantidade na remoção de sílica.

Como os rejeitos produzidos pela indústria mineral estão parcialmente processados, o custo para extração de metais residuais nesses depósitos costuma ser menor do que os envolvidos para sua extração em depósitos primários (FALAGÁN et al., 2017). Tal fato, somado ao esgotamento das reservas de alto teor, aumento da compreensão e consciência relacionadas a ação antrópica sobre o meio ambiente e elevação dos níveis de exigência e controle impostos pelos órgãos ambientais sobre a disposição de rejeitos, tem incentivado a comunidade mineiro-industrial a buscar usos alternativos para os rejeitos gerados nas atividades de tratamento mineral e metalurgia.

Nesse contexto, torna-se essencial para qualquer indústria mineral a realização de estudos de caracterização tecnológica dos rejeitos gerados, uma vez que conhecer em detalhe as características físicas, químicas e mineralógicas dos componentes presentes nestes rejeitos, permite que seu comportamento, em diferentes processos de tratamento, seja compreendido e, conseqüentemente, torne-se possível propor alternativas mais nobres do que a disposição destes materiais em depósitos de rejeitos.

Este trabalho tem como objetivo descrever e discutir os estudos de caracterização e concentração realizados com rejeito de beneficiamento do minério de vanádio oriundo da etapa de moagem e concentração magnética via úmida da usina da Vanádio de Maracás S.A.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. DEPÓSITOS DE ILMENITA

Os depósitos de ilmenita podem ser primários (rochosos), ou secundários (de areia) (BALTAR et. al., 2008; BUTALOVIC, 2010). Nos depósitos primários os minerais de titânio estão associados a minerais de ferro, enquanto nos secundários os minerais de titânio costumam ocorrer livres e desagregados (BALTAR et. al., 2008).

A ilmenita costuma ser lavrada de depósitos primários, que podem por sua vez, ser classificados em três tipos principais, de acordo com suas associações mais comuns (BULATOVIC, 2010):

- Depósitos de ilmenita-magnetita (magnetita titanífera);
- Depósitos de ilmenita-hematita;
- Depósitos de ilmenita-rutilo.

Existem ainda, depósitos primários de ilmenita associada a minerais diferentes dos citados acima, mas por serem incomuns BULATOVIC (2010) os classifica como depósitos mistos, incluindo neste grupo as formações de ilmenita disseminada em xisto, depósitos de ilmenita-apatita.

Os depósitos secundários também podem conter ilmenita, mas nestes casos normalmente é a presença do rutilo que torna o depósito economicamente atrativo, de modo que a ilmenita é produzida como subproduto.

2.2. CONCENTRAÇÃO DE ILMENITA

A ilmenita pode ser separada por concentração gravimétrica, magnética de alto campo, eletrostática e por flotação (FAN e ROWSON, 2000b; BALTAR et. al., 2004; MEHDILO et al., 2014). O método a ser usado dependerá diretamente do tipo de formação e da composição mineralógica do depósito, que podem influenciar características como teor de TiO_2 na ilmenita, grau de liberação e associações mineralógicas (BALTAR et. al., 2008; BUTALOVIC, 2010).

Considerando a técnica de concentração aplicável, pode-se dividir os depósitos de ilmenita em depósitos de ilmenita não-disseminada e em depósitos de ilmenita disseminada. No primeiro tipo, a ilmenita está livre e não necessita de cominuição (o que ocorre nos depósitos de areia) ou está associada a outros minerais, mas com textura que facilita a liberação mesmo em granulometrias mais grossas. No segundo tipo, a ilmenita está associada a outros minerais, mas com textura fina e disseminada, que exige uma maior cominuição para que ocorra a liberação dos minerais.

Nos depósitos de ilmenita não-disseminada, que podem ser primários, com minerais de fácil liberação, ou secundários, a concentração de ilmenita é tipicamente realizada através de concentração gravimétrica, magnética de alto campo (HIMS) e eletrostática (BALTAR et. al., 2008; MEHDILO et al., 2014), conforme apresentado na Figura 2.1, que mostra um fluxograma típico de concentração de minerais pesados, incluindo ilmenita, a partir de areia de praia.

Segundo BALTAR et. al. (2008), nos depósitos primários, o tratamento mineral é iniciado promovendo a liberação da ilmenita através das etapas de cominuição, como britagem e moagem, para, em seguida, ser realizada a concentração, enquanto nos depósitos secundários os minerais costumam estar liberados e a concentração pode ser iniciada sem necessidade de cominuição.

BALTAR et. al. (2008) cita dois exemplos de produção industrial de ilmenita a partir de depósitos secundários, o da usina da Millennium, em Mataraca (PB), hoje pertencente a Tronox (Antiga Cristal Corporate, Millenium e Tibras), e o da usina da INB, em São Francisco de Itabapoana (RJ).

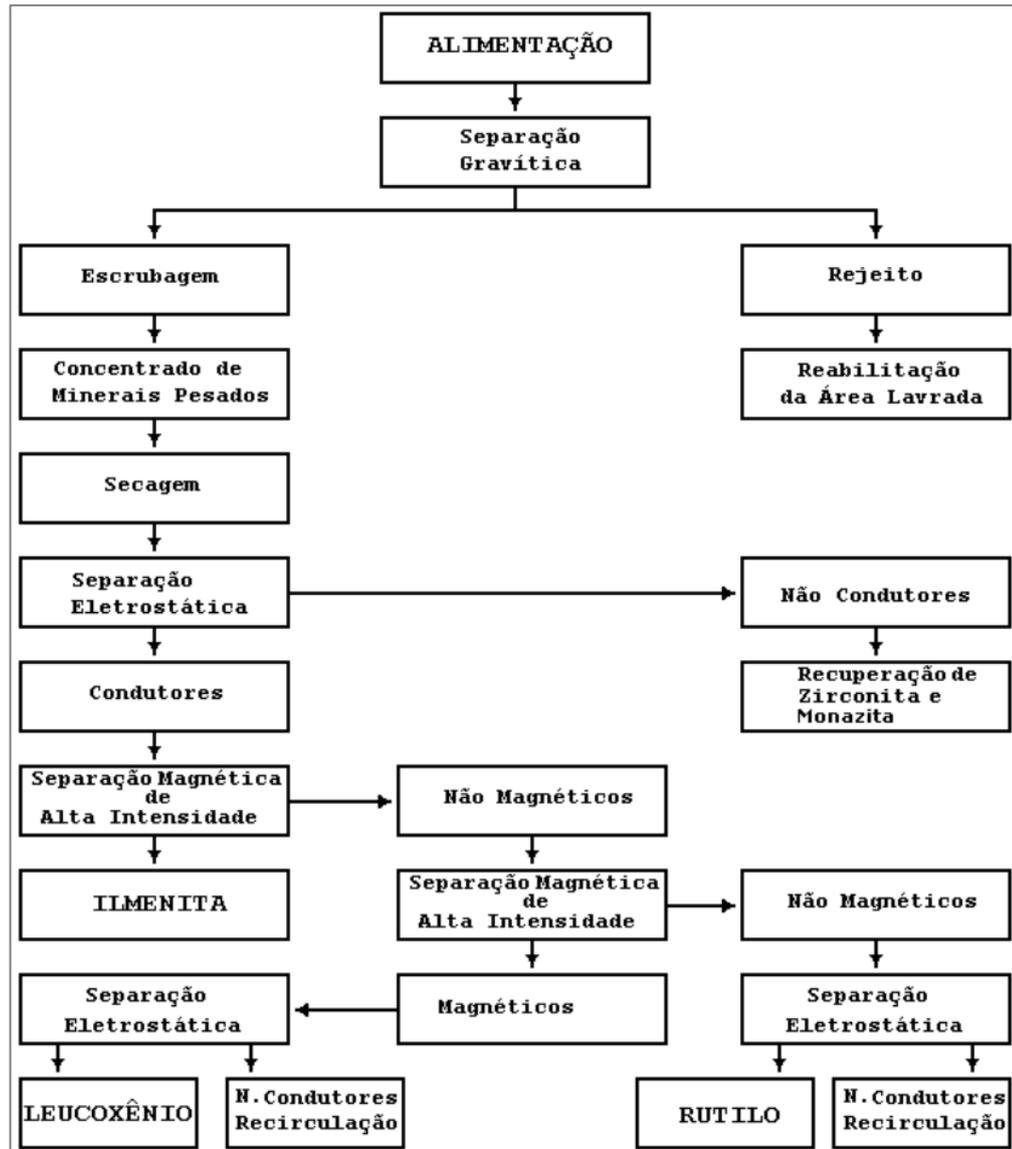


Figura 2.1 - Fluxograma típico de concentração de minerais pesados em areia.

Fonte: Adaptado de BALTAR et. al. (2008).

Na usina da Tronox, a produção da ilmenita é iniciada com eliminação de material orgânico e areia grossa; em seguida, a areia selecionada passa por concentração em espirais e seu concentrado é enviado para separadores magnéticos de via úmida, nos quais são obtidas duas frações: magnéticas, contendo ilmenita e monazita; e não-magnéticas, em que estão contidas as frações de rutilo e zircônia. Ambas as frações são submetidas a uma secagem e subsequente concentração em separadores eletrostáticos de alta tensão. BALTAR et. al. (2008) indicam, ainda, que este processo produz concentrados de ilmenita com 54,5% de TiO_2 e de rutilo com 94,5% de TiO_2 .

Na usina da Indústrias Nucleares do Brasil (INB), em São Francisco de Itabapoana (RJ), ocorre a concentração de minerais de titânio a partir de areia de praia. Esta areia é classificada

entre 0,1 e 2,0 mm, concentrada em espirais e, em seguida, o produto é seco. Após a secagem, o material obtido passa por separação magnética em equipamentos dos tipos de tambor e de esteira e, em seguida, por separador eletrostático. Nessas operações são obtidos concentrados de ilmenita com mais de 54% de TiO_2 e de rutilo com 94% de TiO_2 (SCHNELLRATH et al., 2001).

Nos minérios em que a ilmenita está fina e disseminada nos minerais da ganga, as concentrações gravimétrica, magnética e eletrostática costumam não ser eficazes (FAN e ROWSON, 2000b) e nestes casos a flotação pode ser usada de forma eficiente na concentração da ilmenita.

2.2.1. Flotação de ilmenita

Estudos de flotação de ilmenita ocorrem há, pelo menos, 80 anos, época em que GUTZEIT e KOVALIV (1939) estudaram a flotação de minerais pesados em areias ilmeníticas, utilizando carbonato de sódio como depressor de quartzo e ácido oleico como coletor de ilmenita e que McMURRAY (1944) concentrou por flotação um minério de ilmenita de 41,4% de TiO_2 para 53,85% de TiO_2 , obtendo 80% de recuperação e PICKENS (1945) patenteou um método de flotação de ilmenita (Anexo I) que incluía pré-tratamento do minério ilmenítico com soda caustica ou carbonato de sódio, deslamagem, uma série com três etapas de flotação de silicatos desbaste (*rougher*), limpeza (*cleaner*) e relimpeza (*re-cleaner*) e, finalmente, uso de coletor aniônico para flotação da ilmenita presente no rejeito das três etapas de flotação de silicatos.

Após PICKENS (1945), MC MURRAY (1949) patenteou um método de flotação de ilmenita que, também, incluía um pré-tratamento do minério ilmenítico com substância alcalina e posterior deslamagem. Nos dois anos seguintes, duas patentes foram obtidas por MOYER, ambas sobre a separação por flotação de um minério contendo ilmenita e apatita (MOYER, 1950; MOYER, 1951).

HUKKI e VARTIAINEN (1952) estudaram o comportamento da flotação de ilmenita usando diversos ácidos como coletores, tendo o melhor resultado com o ácido linoleico. No ano seguinte, PRADHAN e MITCHELL (1953) realizaram testes de bancada e mostraram ser possível coletar ilmenita utilizando oleato de sódio.

Em seguida, o trabalho de MACCOLL et. al. (1955) indicou que silicato de sódio pode funcionar como depressor de ilmenita e VISLOGUZOV (1957) conseguiu flotar ilmenita utilizando fluoreto de sódio, ácido sulfúrico, óleo de sebo e querosene.

EIGELES e MASH'YANOVA (1958) mostraram o impacto da atrição na taxa de flotação da ilmenita e indicaram que o uso de fluossilicato de sódio, em substituição ao fluoreto de sódio, pode aumentar a seletividade da flotação desse mineral. Nesse mesmo ano, os trabalhos de PLAKSIN e CHAPLYGINA (1958) e BAKAKIN et. al. (1958) analisaram o impacto da aeração da polpa de minério ilmenítico antes da adição dos reagentes, indicando que a injeção de ar antes do condicionamento poderia aumentar a eficiência de coleta.

PAI et. al. (1959) mostraram que a ilmenita pode ser concentrada por flotação usando linolenato de sódio como coletor de ilmenita e silicato de sódio como depressor de ganga. O silicato de sódio também foi citado como depressor nos estudos de CHIPANIN et. al. (1959).

SOMNEY (1960) realizou testes de bancada com areia de praia de Kerala e provou ser possível concentrar a ilmenita, não coletada na separação magnética existente. O trabalho de BUCHEL'NIKOV et. al. (1960) realizou ensaio semelhante, mas a partir de um minério de titano-magnetita.

Foram realizados por LYUBIMOV et. al. (1961), testes na flotação de ilmenita da planta de Kusun, substituindo ácido oleico por uma mistura de “*Tall oil*” e querosene. No mesmo ano, EIGELES e MASH'YANOVA (1961) estudaram, através de rádio-traçadores, a interação entre alguns reagentes e a ilmenita, elaborando uma hipótese sobre a flotabilidade deste mineral. Os estudos de LEVINSKII et. al. (1961) mostraram que quanto maior concentração de ferro na ilmenita maior a sua flotabilidade com o uso de parafinas, e os trabalhos de PODKOSOV et. al. (1961) estudaram a flotabilidade da ilmenita com ácidos graxos.

PLAKSIN e SOLNYSHKIN (1962) perceberam que a aeração da polpa de flotação favorece a quimissorção na ilmenita. SWANSON e SHELTON (1962) realizaram testes de flotação com um minério ilmenítico contendo apatita, flotando primeiro a apatita e em seguida a ilmenita presente no rejeito da primeira flotação, tendo utilizado ácido fluossilíssico como depressor de apatita e ácido oleico como coletor de ilmenita. DOROKHINA (1962) mostrou que realizar aeração da polpa, antes da coleta, provoca mudança não só na superfície da ilmenita mas nas propriedades do ácido oleico, fazendo com que este tenha maior eficiência de coleta da ilmenita, assunto também tratado por PLAKSIN e DOROKHINA, em 1963, que mostraram que: o uso de ácido oleico, parcialmente oxidado, pode favorecer a flotação da ilmenita (PLAKSIN e DOROKHINA 1963a); que a ativação da ilmenita pode ser atribuída a formação de compostos complexos de titânio (PLAKSIN e DOROKHINA ,1963b); e que a oxidação do ácido oleico provoca a formação de hidroperóxido, que ao reagir com os radicais de carboxil aumenta a característica hidrofóbica do ácido oleico (DOROKHINA 1963).

Os trabalhos de PLAKSIN et. al. (1963) mostraram a influência do pH na flotabilidade da ilmenita com ácido oleico, CHIKIN (1963) estudou o comportamento de coletores aniônicos e catiônicos na flotação da ilmenita, após pré-tratamento com solução ácida, SWANSON (1963) realizou testes de flotação de ilmenita de um depósito de saprolito e diorito e constatou a necessidade de deslamar o material antes da flotação e BABENKO (1963) realizou testes de flotação de ilmenita a partir de depósitos de areia.

Ácidos graxos de estrutura isométrica foram testados como coletores de ilmenita (PLAKSIN e CHIKIN, 1964) e humatos foram examinados como depressores de magnetita na flotação de ilmenita (PLAKSIN et. al., 1964).

Os estudos de PLAKSIN et. al. (1965) constataram que pirogalol pode ser usado como depressor de ilmenita e LYUBIMOV e SHOKHIN (1965) estudaram as propriedades de flotação da ilmenita com "*Tall oil*". PAI e MALLIKARJUNAN (1965) estudaram o uso de ácidos graxos como coletores na flotação de ilmenita proveniente de areia de praia e o hexafluorsilicato de sódio foi estudado como coletor de ilmenita por KOSTINA et. al. (1965). Já CHIKIN estudou o uso de ácido sulfúrico no pré-tratamento da ilmenita e notou aumento da flotabilidade com este procedimento (CHIKIN, 1965), e em outro trabalho realizado no mesmo ano indicou que sais de chumbo e cálcio poderiam ser usados como ativadores da ilmenita com o uso de coletores aniônicos (CHIKIN, 1965b).

POL'KIN e TS'ANG (1966) realizaram testes com diversos coletores alternativos para ilmenita, tais como óleo de manga e óleo de pimenta e PLAKSIN et. al. (1966) compararam a flotação da ilmenita usando apenas ácido oleico com a flotação usando ácido oleico e fluoreto de sódio. LYUBIMOV et. al. (1966) utilizaram flotação para recuperar a ilmenita de um rejeito de uma separação magnética a úmido. Os efeitos da irradiação de raios gama na flotação de ilmenita com oleato de sódio foram estudados no trabalho de LEBEDEV et. al. (1966), sendo descoberto que a irradiação favorece a flotação.

O trabalho de CHOI et. al. (1967) estudou as características da flotação de ilmenita, encontrando o ângulo de contato e o ponto isoelétrico da ilmenita em diferentes situações. Estudos com diversos ácidos graxos, na flotação de ilmenita, foram feitos no trabalho de ILIE et. al. (1969), nos quais foi possível enriquecer um minério ilmenítico com 7,8% de TiO_2 até 40,9% de TiO_2 . DIXIT e BISWAS (1969) mostraram a influência do pH na adsorção de oleato de sódio na ilmenita e flotação desta.

O processo de flotação foi utilizado para separar a ilmenita do rejeito produzido na concentração magnética de depósitos de areia nos trabalhos de NAKATSUKA et. al. (1970) e CHIKIN et. al. (1970). No mesmo ano, o trabalho de TERETS et. al. (1970) investigou o

comportamento do fosfato de sódio na flotação de ilmenita. Dois anos depois, o estudo de SYSOLYATIN et. al. (1972) mostrou que o uso do querosene pode tornar mais seletiva a flotação de ilmenita com “*Tall oil*”, fluossilicato de sódio e ácido sulfúrico, enquanto o uso de oleato de sódio e silicato de sódio foi estudado por VISWANATHAN e MAJUMDAR (1972).

A taxa de flotação da ilmenita, por granulometria, utilizando ácido hidroxâmico como coletor, foi estudada por POL'KIN et. al. (1974). No ano seguinte, PARKINS (1975), discutiu, de forma detalhada, o processo de flotação da ilmenita com oleato de sódio, mostrando que a concentração de coletor e o pH têm influência direta na recuperação e teor de ilmenita e de ganga (Figura 2.2), obtendo recuperações mais altas em pH próximo a 6,5.

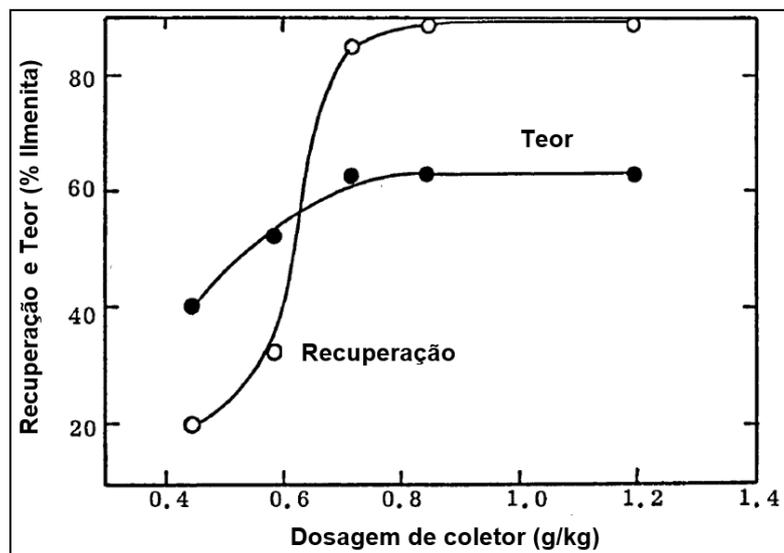


Figura 2.2 - Flotação de ilmenita por concentração de oleato de sódio em polpa deslamada, a 70% de sólidos e 6,5 de pH.
Fonte: Adaptado de PARKINS (1975)

BABENKO (1975) estudou o efeito do ácido húmico na flotação de ilmenita com ácido oleico e LAAPAS (1975) afirmou que a recuperação e seletividade da flotação de ilmenita, usando ácidos graxos como coletores, aumentam, significativamente, quando o condicionamento da polpa é feito entre 80 e 100°C e a flotação realizada entre 50 e 80°C. LAAPAS (1975) indicou ainda que sulfato cúprico e sulfato ferroso podem ser usados como ativadores da ilmenita. A influência da temperatura na flotação de ilmenita também foi estudada por PARKINS e SHERGOLD (1976).

ABEIDU e KHOLEIF (1976) estudaram o pré-tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico antes da flotação, e uso de ácido fosfórico como regulador de pH. No mesmo ano, GUTIERREZ (1976) estudou o pré-tratamento da ilmenita com aeração da polpa antes do

condicionamento e REHIM (1976) estudou a flotação de ilmenita com fluossilicato de sódio e ácido oleico, avaliando que a ilmenita pode ser deprimida com silicato de sódio.

GUTIERREZ (1977) estudou o impacto do tempo de condicionamento na flotação de ilmenita e avaliou que um tempo excessivo pode prejudicar a flotação, SYSOLYATIN (1977) avaliou o método de flotação em contracorrente indicando aumento de recuperação com uso deste método e SHERGOLD e PARKINS (1977) avaliaram que a adsorção de oleato na ilmenita é facilitada na presença de oxigênio na polpa. Dois anos depois o estudo de LUSZCZKIEWICZ et. al. (1979) indicou que a adsorção do oleato de sódio na ilmenita ocorre devido a formação de trioleato de ferro o que pode justificar o aumento da adsorção na presença de oxigênio.

O trabalho de WOJTOWICZ et. al. (1980) avaliou o uso do ácido estirenofosfórico como coletor em substituição aos ácidos graxos e obteve aumento na seletividade da flotação. AGAR et. al. (1980) realizaram estudos de separação de um minério de ilmenita e hematita, usando uma combinação dos métodos de concentração gravimétrica, magnética, eletrostática e flotação. Testes realizados por BRAGINA et. al. (1980) avaliaram a separação de ilmenita e flogopita utilizando uma amina como coletor.

O uso de corrente alternada para tratamento eletroquímico na flotação de ilmenita foi estudado em 1982 por NAIFONOV et. al. (1982a), concluindo-se que o uso deste tipo de método reduz a eficiência da flotação. No mesmo ano, NAIFONOV (1982b) avaliou que o uso de oxigênio no condicionamento da polpa de flotação pode ter efeitos diferentes a depender do tipo de coletor.

O trabalho de LUSZCZKIEWICZ et. al. (1983) concluiu que o uso de oleato de magnésio pode reduzir a contaminação de espinélio verde na flotação de ilmenita. Ainda em 1983, PURYSKIN et. al. (1983a) estudaram a relação entre o potencial eletroquímico da ilmenita e sua flotabilidade. Já PURYSKIN e POL'KIN (1983) desenvolveram um processo de concentração combinando separação magnética e flotação para concentrar titanomagnetita, apatita e ilmenita de um minério disseminado de Greymakhinsk, na península de Kola (Rússia).

PARYSKIN (1985) investigou a separação de ilmenita e olivina por flotação enquanto PURYSKIN e NAIFONOV (1985) propuseram o uso de hexil-octil-sulfato como coletor de ilmenita para minérios com mais de 10% de olivina. Um ano depois, o trabalho de NAIFONOV et. al. (1986) investigou o uso de ácidos hidroxâmicos como coletores de ilmenita e BEHERA e MOHANTY (1986) avaliaram a influência do pH na flotação de ilmenita com ácido oleico, obtendo maior concentração (44%) e recuperação (72%) em pH 3.

TANG (1987) concluiu que pré-concentrar um minério ilmenítico, através de separação magnética de alto campo, pode reduzir o consumo de reagentes e energia na flotação, além de aumentar o teor de TiO_2 do concentrado final, enquanto ZHONG e CUI (1987) mostraram a importância da valência do ferro superficial da ilmenita em sua flotação, indicando que a presença de Fe^{3+} aumenta a flotabilidade em relação a presença de Fe^{2+} . No mesmo ano, LIU e CUI (1987) estudaram a ação do ácido benzil-arsênico na flotação da ilmenita.

Foram estudados como coletores de ilmenita os ácidos 2-fenilvinilfosfônicos e salicilaldoximicos (DONG e CHEN, 1991), a poliácridamida hidrolisada (ZHONG et. al., 1991), ácidos fosfônicos (HU et. al. 1992; ZHOU e QIAN, 1996) o ácido dual-fosfônico (C279), o ácido salicílico hidroxâmico (SHA) (HU e ZHANG, 1994) e o ácido fosfórico (BULATOVIC e WYSLOUZIL, 1999). Foram estudados também o silicato de sódio acidificado como depressor de ganga (HU et. al. 1992), silicato de sódio como depressor de ilmenita (XIANG, 1995) e a eficiência de depressores orgânicos e inorgânicos para separar zircônio de rutilo e ilmenita (MAO et. al., 1999).

Os estudos de DONG e CHEN (1992), CHEN et. al. (1993), FU et. al. (1999a) e FU et. al. (1999b) avaliaram diversos aspectos da flotação de ilmenita fina e ultra fina, tais como o impacto do tempo de condicionamento, da velocidade de agitação, pH da polpa, concentração de coletor (DONG e CHEN, 1992), o uso de grãos de ilmenita entre 40 e 80 μm como carreadoras de partículas de ilmenita menores que 20 μm (CHEN et. al., 1993) e comportamento das partículas de ilmenita menores que 10 μm (FU et. al., 1999a,b).

FAN e ROWSON (2000) avaliaram o uso do chumbo como ativador da ilmenita, e HE (2000) realizou testes industriais com uso de *tall-oil* como coletor de ilmenita, avaliando o efeito da granulometria das partículas e do uso de ácido sulfúrico. O trabalho de FAN et. al. (2000) mostrou que emissão de micro-ondas na polpa de flotação, aumenta a recuperação de ilmenita, o que levou FAN e ROWSON (2002) a realizarem testes combinando uso de micro-ondas e ativação da ilmenita com chumbo.

Diversos coletores foram testados para flotação de ilmenita fina e ultra-fina, como exemplo do coletor ROB, investigado nos trabalhos de XIE et. al. (2002) e XU et. al. (2003), do coletor RST avaliado no trabalho de ZHU et. al. (2002), ambos com composição não descrita na literatura, do MOS, uma mistura de ácidos oleicos contendo também ácido benzilarsênico (ZEJUN et. al., 2006), que foi estudado por CHEN (2004), do succinato usado no minério do depósito de Floresta em Pernambuco (BALTAR e CUNHA, 2004), do TAO (composição não descrita na literatura) investigado por WEI (2006), do MOH, um reagente industrial cuja composição estimada foi avaliada por FAN et. al. (2014a), sendo uma mistura de ácidos

carboxílicos e seus sais, que foi usada para flotação de ilmenita por ZHU et. al. (2007) e WANG e ZHANG (2007). CHEN (2004) estudou também os depressores silicato de sódio acidificado e hexametáfosfato de sódio.

No trabalho de FAN et. al. (2008), evidenciou-se que a irradiação de micro-ondas na polpa de flotação eleva a recuperação de ilmenita, pois aumenta o tempo em que as partículas ficam presas as bolhas de ar em quase três vezes, o que eleva as chances das partículas chegarem na zona de coleta de espuma. Os trabalhos de ZHANG et. al. (2009), FENG et. al. (2009) e CHEN et. al. (2010) avaliaram, respectivamente, o comportamento do oleato de sódio, dos ácidos graxos e do fluossilicato de sódio acidificado na flotação de ilmenita.

O trabalho de XU et. al. (2010) mostrou o impacto negativo da presença de magnetita na flotação de ilmenita e os estudos de ZHU et. al. (2010) investigaram o uso de grãos grossos de ilmenita como carreadores de partículas de ilmenita finas.

A influência do íon Ca^{2+} na flotação de ilmenita e titanioaugita foi avaliada no trabalho de HANG et. al. (2011), e os estudos de ZHU et. al. (2011) investigaram o impacto da dissolução superficial da ilmenita em sua capacidade de flotar, mostrando que o pré-tratamento com solução levemente ácida pode dissolver parte da superfície da ilmenita e aumentar a eficiência dos coletores.

GAO e WANG (2012) evidenciaram que o oleato de sódio e o dodecil-sulfonato de sódio são bons coletores de ilmenita fina e que os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+} são bons ativadores da ilmenita quando o oleato de sódio é aplicado. Neste período, foram investigados como coletores de ilmenita substâncias cuja composição não é encontrada na literatura, tais como o RTB (ZHANG et. al., 2012), o ácido hidroxâmico SYB (XU et. al., 2012), o coletor BK416 (ZHU et. al., 2013) a éter-diamina catiônica XL-1 (LIU et. al., 2013) e o ácido hidroxâmico SYB2 (XU et. al., 2013).

O trabalho de FAN et. al. (2014a) descreveu a otimização de uma flotação de ilmenita por micro-bolha e o de FAN et. al. (2014b) investigou a interação entre a água e a superfície da ilmenita. No mesmo ano, os estudos de IRANNAJAD et. al. (2014) investigaram a influência da emissão de micro-ondas na flotação de ilmenita na presença de diversos minerais de ganga, os de LIU et. al. (2014) estudaram uma mistura de oleato de sódio, estearato de sódio e uma substância comercial (FH), cuja composição não é encontrada na literatura, como coletor e os de MEHDILO et. al. (2014) avaliaram a influência da calcinação da ilmenita antes da flotação. Ainda em 2014, foram obtidas as patentes de DAI et. al. (2014) e ZHANG et. al. (2014) sobre, respectivamente, um método de flotação de ilmenita fina e um método de inibição de olivinas e piroxênios na flotação de ilmenita.

Um agente e um método de flotação de ilmenita foram patenteados por CUI (2015) e WANG et. al. (2015), respectivamente. No mesmo ano, oleato de sódio foi usado no estudo de ZHANG et. al. (2015) que avaliou a diferença da flotação de ilmenita primária e secundária, já no trabalho de LIU et. al. (2015b) avaliou-se o comportamento da flotação de um minério de ilmenita, titanogaugita e fosterita. Ainda em 2015, o estudo de MEHDILO et. al. (2015) avaliou a influência das propriedades superficiais e cristalografia da ilmenita em sua flotabilidade e o artigo de LIU et. al. (2015a) avaliou a eficiência do ácido oxálico como depressor de titanogaugita em uma flotação de ilmenita. Já XU et. al. (2015) avaliaram a eficiência de um ácido hidroxâmico como coletor de ilmenita.

NURI e IRANNAJAD (2016) realizaram um estudo de otimização da flotação de ilmenita com uso de irradiação de micro-ondas, enquanto MEHDILO e IRANNAJAD (2016) compararam o uso de irradiação de micro-ondas com a calcinação da ilmenita antes da flotação e LI et. al. (2016) avaliaram o mecanismo de ativação da ilmenita utilizando o íon Cu^{2+} . Ainda em 2016, ZHANG et. al. (2016) patenteou uma mistura coletora de ilmenita baseada em ácido oleico, parafina, emulsificante e ácido hidroxâmico, já ZHU et. al. (2016) patentearam um coletor baseado na mistura de ácidos graxos, ácidos hidroxâmicos, surfactantes, espumantes e sulfonatos, e HUANG et. al. (2016) patenteou um método de flotação de ilmenita que inclui uma mistura de reagentes de coleta.

Os estudos de CHEN et. al. (2017) propuseram uma explicação para o mecanismo de ativação da ilmenita com chumbo, enquanto o trabalho de XU et. al. (2017) avaliou o efeito do íon Pb^{2+} como ativador da ilmenita com o uso de ácido benzohidroxâmico como coletor. No mesmo ano, o comportamento de ácidos graxos e de uma propilamina como coletores na flotação de ilmenita em baixas temperaturas foi estudado por LIU et. al. (2017) e a influência da dissolução superficial na separação da ilmenita de olivinas e piroxênios por flotação (Figura 2.3) foi investigada por PARAPARI et. al. (2017). XIE et. al. (2017) patenteou um método de flotação de ilmenita. Ainda em 2017 ZHAI et. al. (2017) estudou o uso de flotação na recuperação de ilmenita presente no rejeito de uma planta de beneficiamento de minério de ferro e BALTAR et. al. (2017) patenteou um processo de flotação de ilmenita presente em rejeitos.

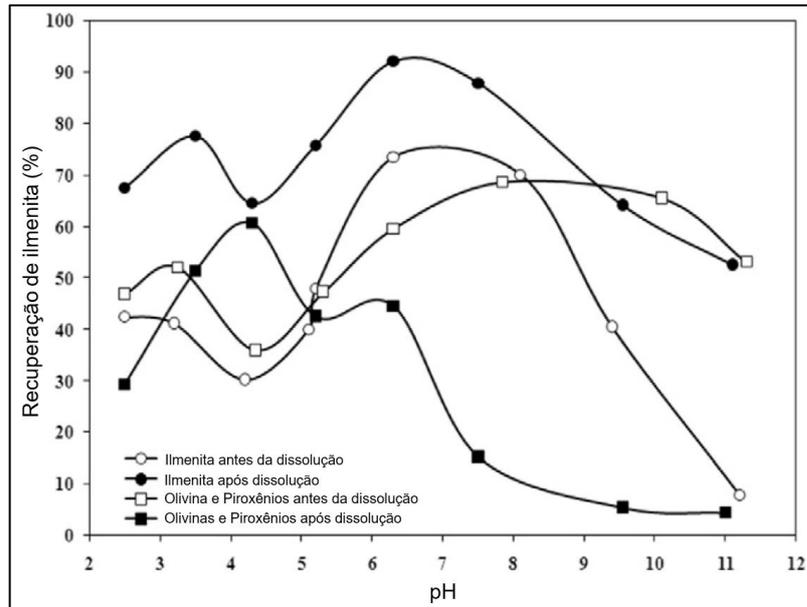


Figura 2.3 - Efeito da dissolução superficial na recuperação da flotação de ilmenita, olivinas e piroxênios, com uso de oleato de sódio como coletor.

Fonte: Adaptado de PARAPARI et. al. (2017).

LIU et. al. (2018), YU et. al. (2018) e LI et. al. (2018) patentearam, respectivamente, um método de separação entre olivina e ilmenita, o uso de 4-dihidroxibenzamida como coletor e o uso de uma mistura de ácido salicilhidroxâmico, ácido sulfônico e ácidos graxos como coletor de ilmenita. Além das patentes, o estudo de MENG et. al. (2018) avaliou o uso do carboximetilamido (CMS) como depressor de titanoaugita na flotação de ilmenita, o trabalho de FANG et. al. (2018) investigou o mecanismo de formação do complexo formado pelo íon Pb^{2+} como ativador da ilmenita com o uso de ácido benzohidroxâmico como coletor, e o impacto da dissolução superficial por ácido oxálico na flotação de ilmenita foi estudado por NURI et. al. (2019). Já os estudos de WANG et. al. (2019) avaliaram o uso de óleo de café na flotação de ilmenita.

Do histórico acima delineado é possível observar a existência de seis assuntos principais sobre a flotação da ilmenita, quais sejam: i) mecanismo de adsorção; ii) potencial Zeta; iii) sistemas de flotação; iv) ativação da ilmenita; v) depressores; vi) coletores, tópicos que serão desenvolvidos de forma mais aprofundada nas seções seguintes.

2.2.2. Fundamentos da flotação de ilmenita

2.2.2.1. Mecanismo de adsorção

O mecanismo de adsorção da ilmenita com uso de oleato de sódio foi amplamente estudada por PARKINS (1975) e GUTIÉRREZ (1976). Ambos indicaram a ocorrência simultânea de fisissorção e quimissorção, afirmando que o segundo fenômeno envolve a oxidação do Fe^{2+} , presente na ilmenita, a Fe^{3+} , de modo que quanto maior a oxidação maior será a recuperação.

GUTIÉRREZ (1976) indica, ainda, que a reação entre o ácido oleico e o ferro, ocorre tanto para o Fe^{3+} quanto para o Fe^{2+} , formando, respectivamente, oleato férrico e oleato ferroso; no entanto, a solubilidade do primeiro é muito menor do que a do segundo, de modo que enquanto o oleato férrico se mantém na superfície da partícula de ilmenita permitindo sua coleta pelas bolhas de ar, o oleato ferroso se dissolve abrindo espaço para um novo íon Fe^{2+} que não permite a coleta da partícula pelas bolhas.

A ocorrência de quimissorção com o oleato foi confirmada por LUSZCZKIEWICZ et. al. (1979) e ZHONG e CUI (1987) que chegaram às mesmas conclusões sobre as consequências da oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . PARKINS (1975) e GUTIÉRREZ (1976) afirmam, ainda, que a adsorção do íon oleato na ilmenita é parcialmente reversível de modo que, apesar da oxidação superficial permitir uma maior recuperação, o excesso de oxidação ou de tempo de condicionamento podem prejudicar a flotação (Figura 2.4).

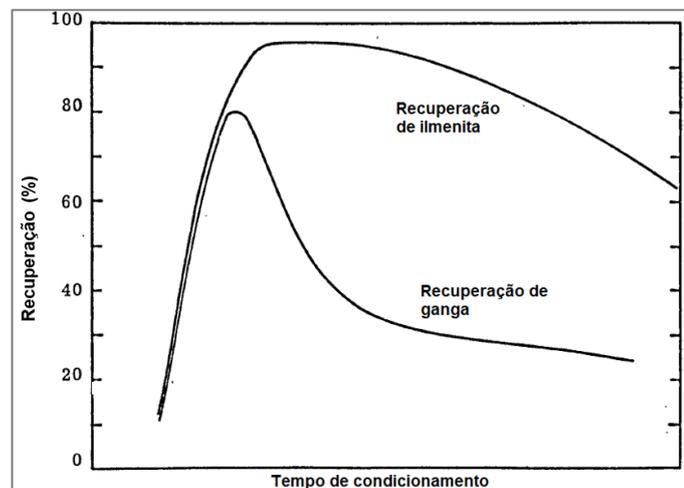


Figura 2.4 - Recuperação por tempo de condicionamento.
Fonte: Adaptado de PARKINS (1975)

A importância da quimissorção na flotação da ilmenita fez com que o pré-tratamento desse mineral, antes de sua flotação, tenha sido foco de diversos estudos que tentaram realizar a oxidação superficial do mineral antes da flotação.

PLAKSIN e CHAPLYGINA (1958), BAKAKIN et. al. (1958), PLAKSIN e SOLNYSHKIN (1962), GUTIÉRREZ (1976) e SHERGOLD e PARKINS (1977) evidenciaram que realizar aeração da polpa, antes da adição de coletor, é suficiente para provocar oxidação do ferro superficial da ilmenita, de Fe^{2+} a Fe^{3+} e, assim, proporcionar maior coleta do mineral.

O aumento de recuperação também foi notado na flotação após aquecimento da polpa (LAAPAS, 1975; PARKINS 1975; GUTIÉRREZ, 1976; PARKINS e SHERGOLD, 1976) ou após a calcinação de ilmenita a 600°C (MEHDILO et al., 2014).

A importância do pré-tratamento da ilmenita também foi discutida por ABEIDU e KHOLEIF (1976), BULATOVIC e WYSLOUZIL (1999), ZHU et al. (2011) e PARAPARI et al. (2017), que citaram o uso de solução ácida no pré-tratamento da ilmenita para dissolver substâncias que podem estar na superfície da partícula impedindo a adsorção do coletor. GUTIÉRREZ (1976) e ZHU et al. (2011) afirmam, ainda, que o pré-tratamento com solução ácida propicia a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} ; além disso, aumenta a interação entre o íon oleato e o íon Fe^{3+} , o que aumenta a flotabilidade da ilmenita.

Já FAN e ROWSON (2000a), FAN e ROWSON (2002), FAN et al. (2009) e IRANNAJAD et al. (2014), MEHDILO e IRANNAJAD (2016) estudaram o efeito da irradiação de micro-ondas na polpa de flotação de ilmenita, concluindo-se que este procedimento é capaz de oxidar o ferro da ilmenita e assim obter resultados semelhantes aos dos testes de aeração da polpa, o que mostra a importância do ferro superficial da ilmenita em sua flotabilidade.

2.2.2.2. *Potencial zeta*

O ponto de carga nula da ilmenita costuma ser apresentado entre pH 4 e 6 (SONG e TSAI, 1989; BALTAR e CUNHA, 2004; MEHDILO et. al, 2013; JIE et. al., 2015; LIU et. al., 2015; LI et. al. ,2016a; CHEN et. al. 2017; PARAPARI et. al., 2017; WANG et. al., 2018; FANG et. al. ,2018), tendo variações que podem ser explicadas pela presença de elementos contaminantes na estrutura do mineral ou até mesmo associação deste com outros minerais em soluções sólidas. A Figura 2.5 apresenta o potencial zeta da ilmenita indicado por FANG et. al. (2018).

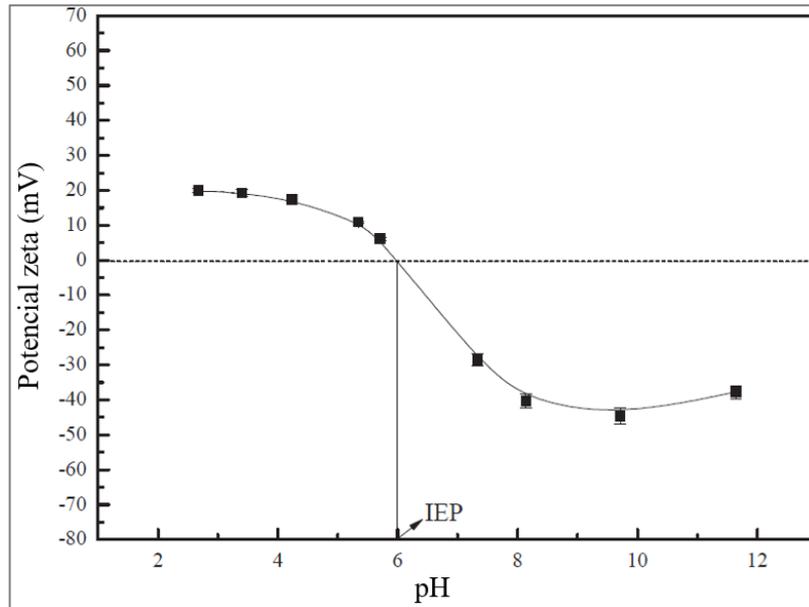


Figura 2.5 - Potencial zeta da ilmenita com ponto de carga nula (IEP) em pH 6.
Fonte: Adaptado de FANG et. al. (2018).

O ponto de carga nula natural da ilmenita permite fisissorção de coletores aniônicos em pH menor que 6 e catiônicos em pH acima de 6, mas, devido a ocorrência de quimissorção, a ilmenita pode ser bem coletada mesmo quando está próxima ao ponto de carga nula, como mostrado nos estudos de PARKINS (1975) e YANG et. al. (2016). O gráfico da Figura 2.6 mostra o pico de recuperação de ilmenita em pH próximo de 6 (YANG et. al., 2016).

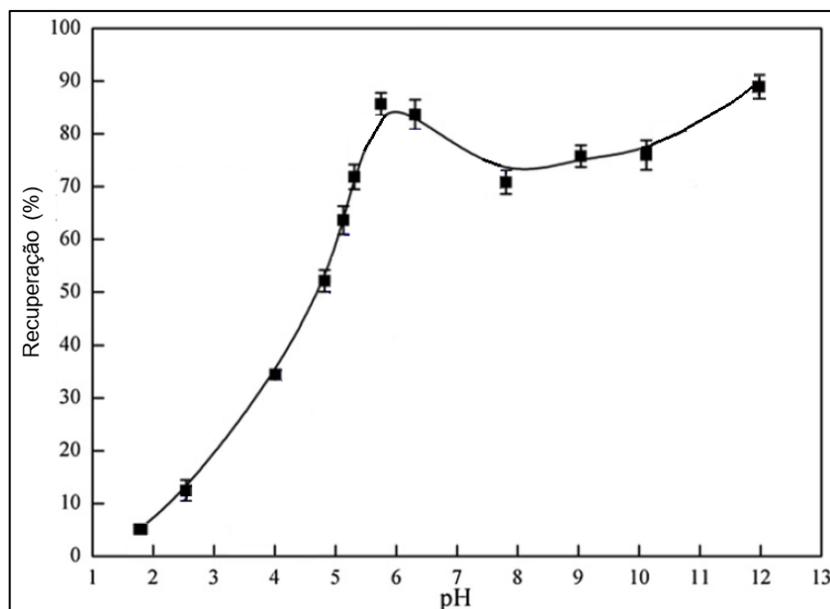


Figura 2.6 - Recuperação de ilmenita com oleato de sódio.
Fonte: Adaptado de YANG et. al. (2016)

O potencial zeta da ilmenita pode ser alterado pelo uso de coletores (PARAPARI et. al., 2017; LI et. al. ,2016a; CHEN et. al. 2017; FANG et. al. ,2018), como mostrado no gráfico da Figura 2.7, pelo uso de ativadores (LI et. al. ,2016a; CHEN et. al. 2017; FANG et. al. ,2018), pela oxidação do mineral (MEHDILO et. al, 2014) e pela dissolução de sua superfície (PARAPARI et. al., 2017).

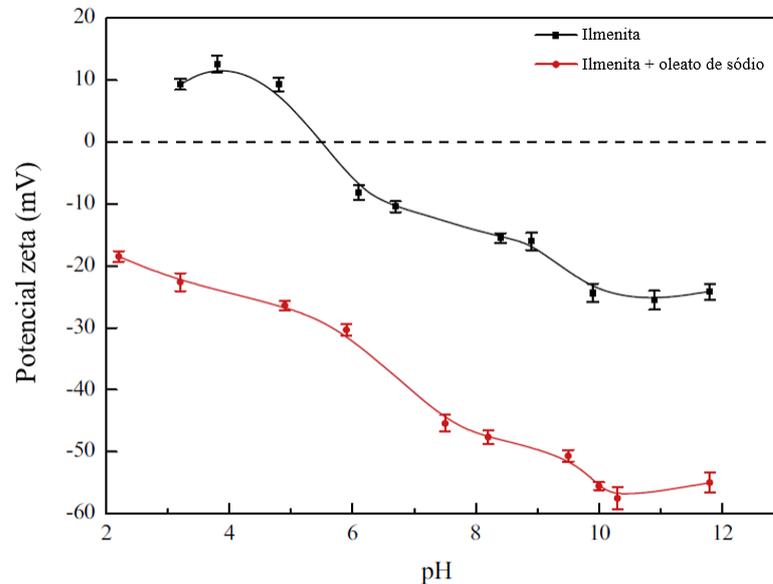


Figura 2.7 - Influência do oleato de sódio no potencial zeta da ilmenita.
Fonte: Adaptado de LIU et. al. (2015).

O chumbo e o cobre podem ser utilizados para aumentar o pH do ponto de carga nula da ilmenita. O chumbo aumenta o ponto de carga nula para valores de pH acima de 8 (Chen et. al., 2017; Fang et. al., 2018) como mostrado no gráfico da Figura 2.8, e o cobre pode aumentar o pH do ponto de carga nula para valores acima de 7 (LI et. al., 2016a), como mostrado na Figura 2.9.

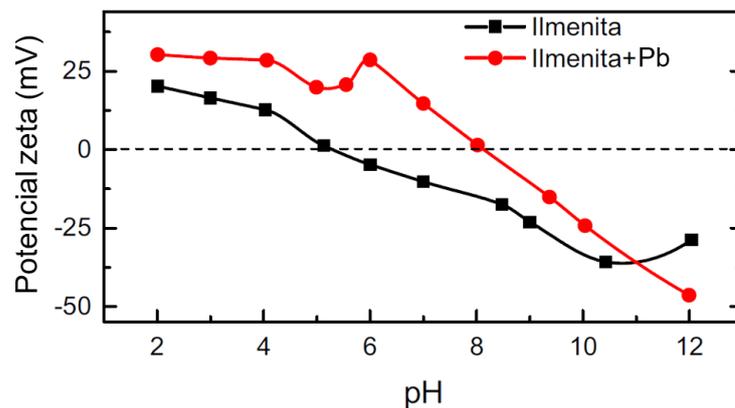


Figura 2.8 - Mudança do potencial zeta da ilmenita com chumbo.
Fonte: Adaptado de Chen et. al. (2017).

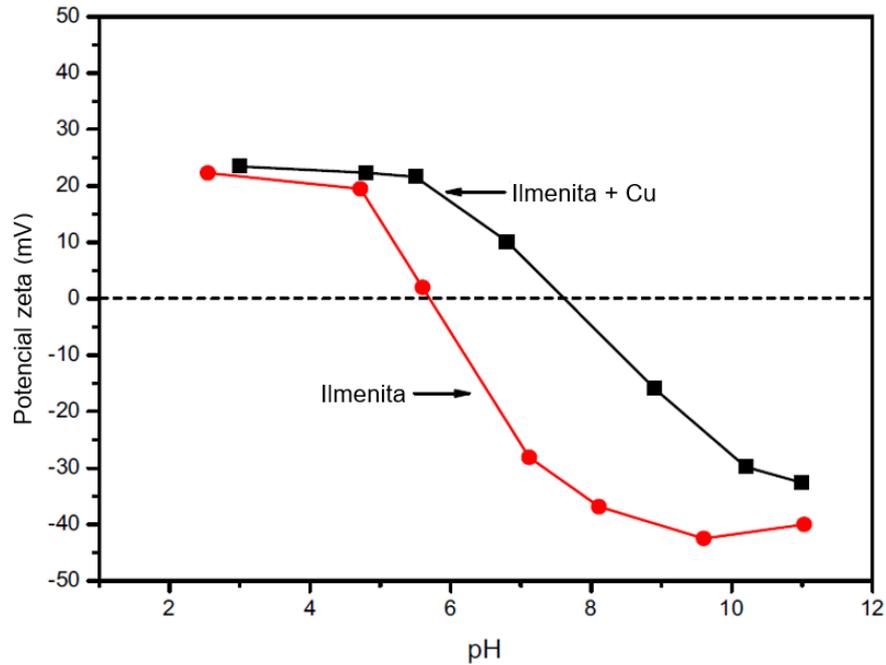


Figura 2.9 - Mudança do potencial zeta da ilmenita com cobre.
Fonte: Adaptado de LI et. al. (2016a).

O estudo apresentado por MEHDILO et. al. (2014) mostrou que a oxidação da ilmenita, através de calcinação, pode reduzir seu ponto de carga nula (Figura 2.10) e o de PARAPARI et. al. (2017) indicou que cloreto de potássio pode ser usado para realizar um ataque ácido na ilmenita, alterando sua superfície e, por consequência, reduzindo o ponto de carga nula (Figura 2.11).

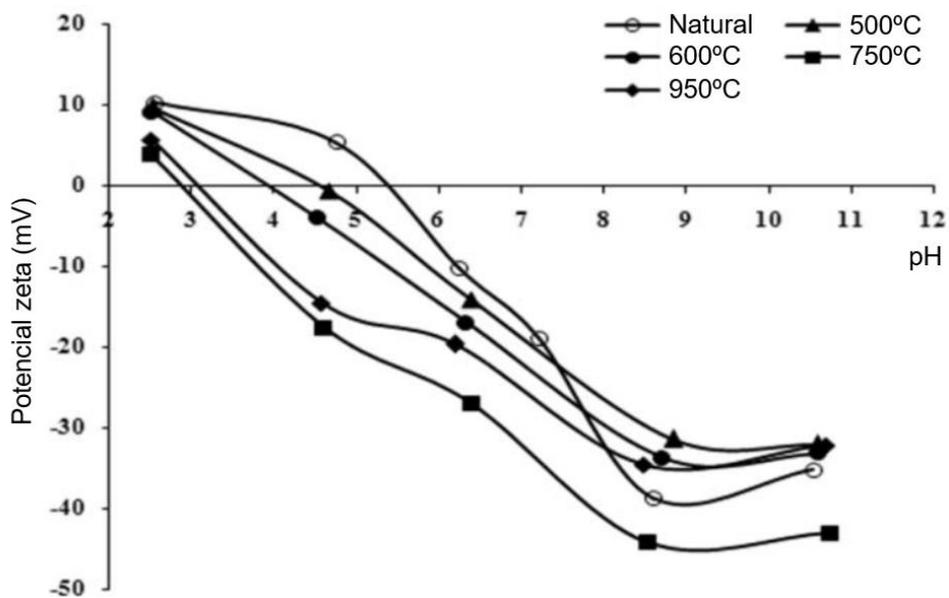


Figura 2.10 - Potencial zeta da ilmenita natural e calcinada em 500, 600, 750 e 950°C.
Fonte: Adaptado de MEHDILO et. al. (2014).

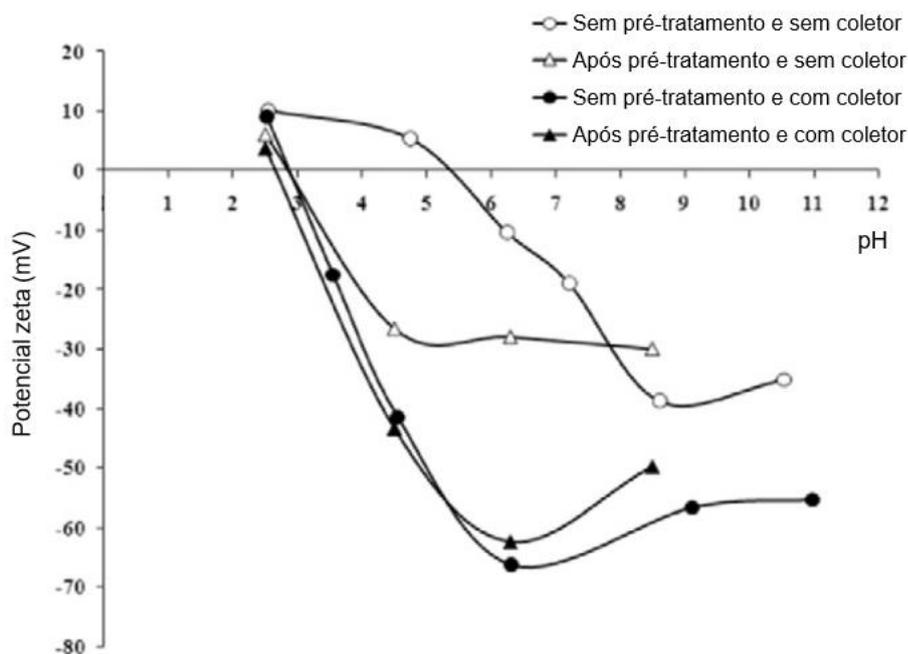


Figura 2.11 - Influência do pré-tratamento ácido com KCl no potencial zeta da ilmenita com oleato de sódio como coletor.

Fonte: Adaptado de PARAPARI et. al. (2017).

O entendimento das variações no potencial zeta da ilmenita é extremamente importante para o estudo da flotação deste mineral e reduz a gama de reagentes e faixas de pH a serem testadas.

2.2.2.3. Sistemas de flotação

A ilmenita é um mineral de ocorrência comum em depósitos magmáticos, metamórficos e hidrotermais, podendo se associar a outros minerais tais como hematita, magnetita, olivina, fosterita, augita e apatita. Essas associações têm influência direta na flotação, pois a escolha dos reagentes e faixa pH dependem da relação entre o ponto de carga nula de cada um dos minerais presentes na polpa de minério.

Devido a comum associação com silicatos, diversos estudos de flotação de ilmenita utilizaram coletores aniônicos, aproveitando que o ponto de carga nula da ilmenita é mais alto do que o dos silicatos. Podem ser citados como exemplos de silicatos, estudados em sistemas com ilmenita, a titano-augita, a olivina e a fosterita.

O gráfico da Figura 2.12 apresenta os potenciais zeta da ilmenita e da titano-augita, sistema estudado nos trabalhos de ZHU et. al. (2011), LIU et. al. (2015) JIE et. al. (2015) TIAN et. al. (2017), MENG et. al. (2018), todos realizados com coletores aniônicos.

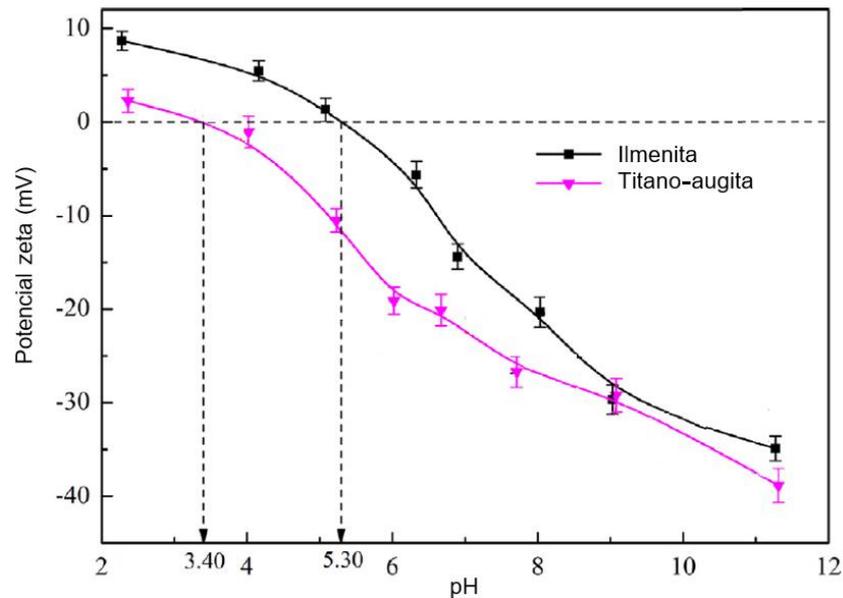


Figura 2.12 - Potenciais zeta da ilmenita e titano-augita.

Fonte: Adaptado de MENG et. al. (2018)

O sistema ilmenita/olivina foi estudado por PARYSKIN (1985), PURYSKIN e NAIFONOV (1985) e YANG et. al. (2016). Este último, utilizou como coletor de ilmenita o oleato de sódio e como depressor de olivina silicato de sódio acidificado com ácido oxálico, aproveitando que o ponto de carga nula da olivina está abaixo de pH 4 (Figura 2.13).

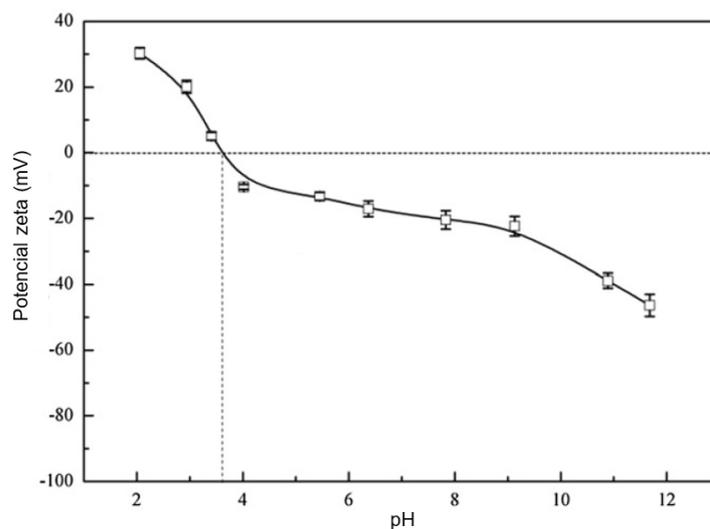


Figura 2.13 - Potencial zeta da olivina.

Fonte: Adaptado de YANG et. al. (2016)

O sistema ilmenita/fosterita foi estudado por WANG et. al. (2018) que utilizaram carboximetilcelulose como coletor de ilmenita e silicato de sódio como depressor de fosterita.

A Figura 2.14 mostra o potencial zeta da fosterita e a Figura 2.15 apresenta a recuperação obtida por WANG et. al. (2018).

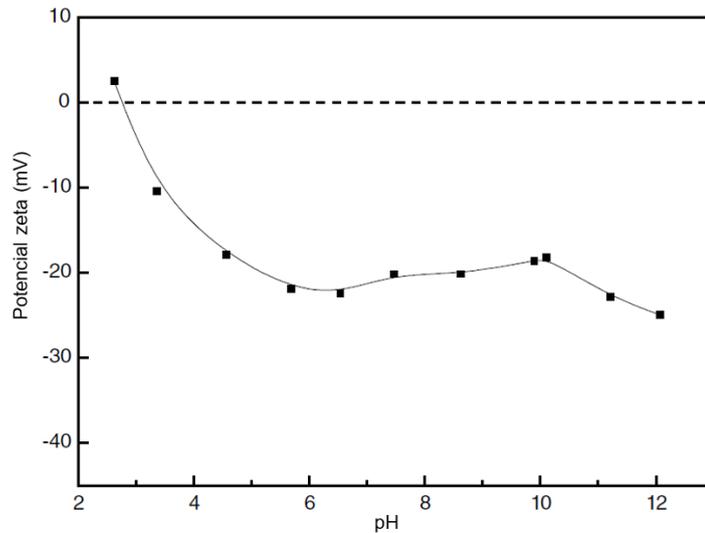


Figura 2.14 - Potencial zeta da fosterita.

Fonte: Adaptado de WANG et. al. (2018)

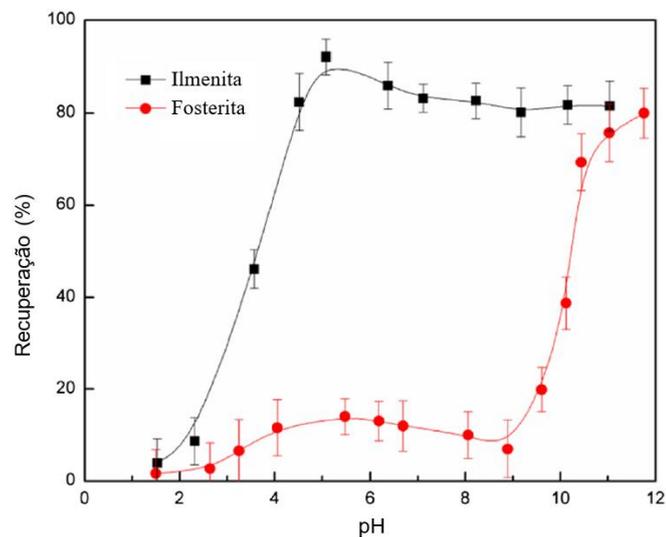


Figura 2.15 - Recuperação de ilmenita e fosterita com oleato de sódio.

Fonte: Adaptado de WANG et. al. (2018)

Nas associações com hematita, cujo ponto de carga nula está em torno de pH 7,5 (LOPES, 2009), poderia se esperar que o uso de coletores aniônicos não fosse comum; no entanto, devido a ocorrência de quimissorção, estudos como o de PARKINS (1975), que utilizou oleato de sódio, de BALTAR E CUNHA (2004), que usou alquilsulfosuccinato e de ZHAI et. al. (2017) que realizou a flotação com ácidos graxos como coletores e óleo diesel

como auxiliar de coleta, mostram que esses tipos de coletores proporcionam boa eficiência na flotação em sistemas com hematita.

Outros estudos, como o de BEHERA e MOHANTY (1986), apresentaram resultados melhores para este sistema através do uso combinado de coletores aniônicos e catiônicos e depressor para a hematita, obtendo maior concentração (44%) e recuperação (72%) em pH 3 (Figura 2.16).

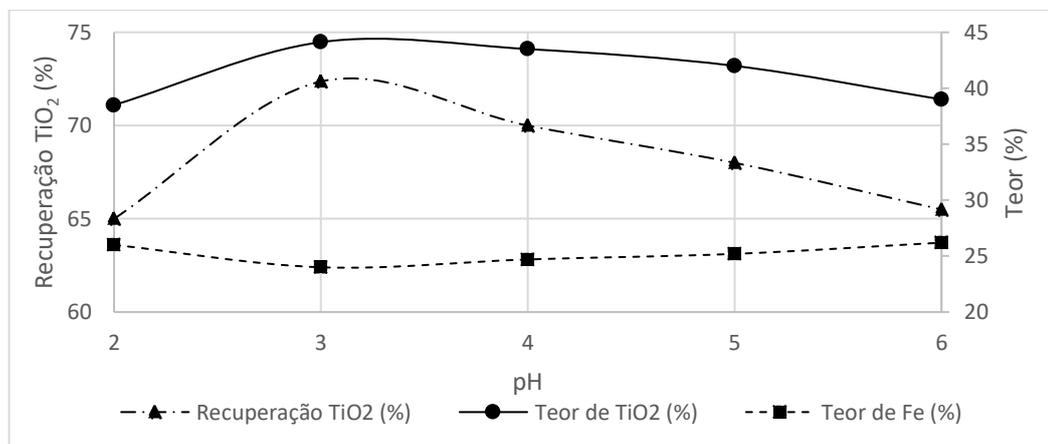


Figura 2.16 - Influência do pH na recuperação de ilmenita.

Fonte: Adaptado de BEHERA e MOHANTY (1986)

No sistema magnetita/ilmenita, PLAKSIN et. al. (1964) utilizaram humatos como depressores de magnetita e PURYSKIN e POL'KIN (1983) utilizaram separação magnética antes da flotação da ilmenita para retirada da magnetita.

Já o sistema ilmenita/apatita foi estudado por MOYER (1950 e 1951), SWANSON e SHELTON (1962), BULATOVIC e WYSLOUZIL, (1999), sendo comumente tratado flotando primeiro a apatita e em seguida a ilmenita. Os reagentes usados neste sistema foram o ácido fluorsilícico como depressor de apatita e ácido oleico como coletor de ilmenita.

2.2.2.4. Ativação da ilmenita

O uso de íons como substâncias modificadoras do potencial zeta dos minerais, conhecidas como substâncias ativadoras, é extremamente útil na flotação, pois podem aumentar a eficiência dos demais reagentes utilizados. Para ilmenita, três bons ativadores são os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+} (GAO e WANG, 2012).

No caso do ferro, que pode ser liberado pela dissolução do FeO presente na própria ilmenita, o íon Fe^{2+} pode servir como ativador do titânio, e facilitar sua interação com o coletor de ácido sílica ortofosfórico ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SiO}_2$) (ZHONG e CUI, 1987).

Outro exemplo é do chumbo, que em forma de íon Pb^{2+} , age como ativador de superfície da ilmenita, modificando seu potencial zeta, aumentando a recuperação e ampliando a faixa de pH em que a flotação com oleato de sódio tem bons resultados (CHIKIN, 1965b; FAN e ROWSON, 2000b; CHEN et al., 2017a; CHEN et al., 2017b). A Figura 2.17 apresenta a recuperação de ilmenita com oleato de sódio em função do pH para a ilmenita ativada e a não ativada pelo íon Pb^{2+} .

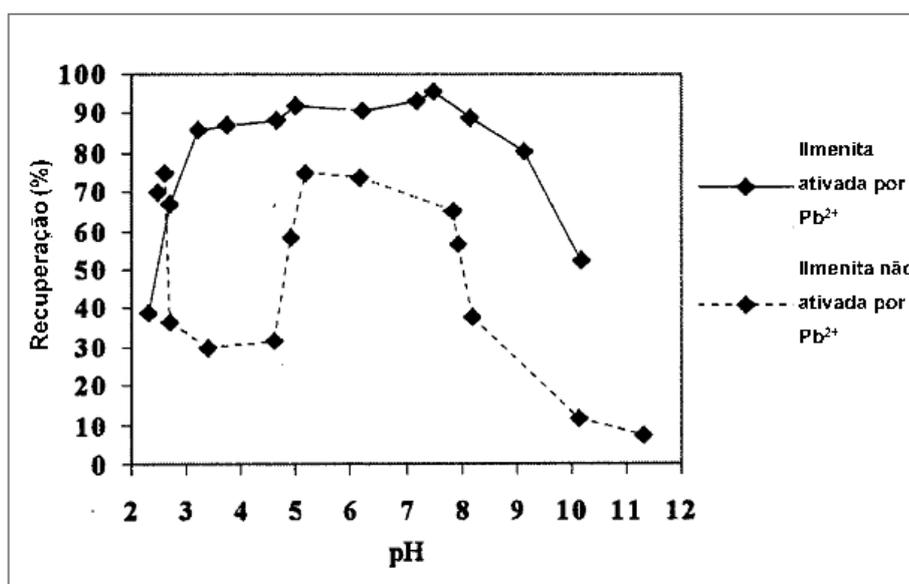


Figura 2.17 - Efeito do Pb^{2+} na flotação de ilmenita com oleato de sódio em função do pH.
Fonte: Adaptado de FAN e ROWSON (2000b).

Observa-se que a adição de chumbo não só eleva a recuperação, mas também aumenta a faixa de pH em que a flotação ocorre de forma eficiente. O gráfico da Figura 2.18 mostra que resultados semelhantes são alcançados com uso do ácido benzohidroxâmico (BHA) como coletor na presença de Pb^{2+} (XU et al., 2017; FANG et al., 2018; MENG et al., 2018a; FANG et al., 2019).

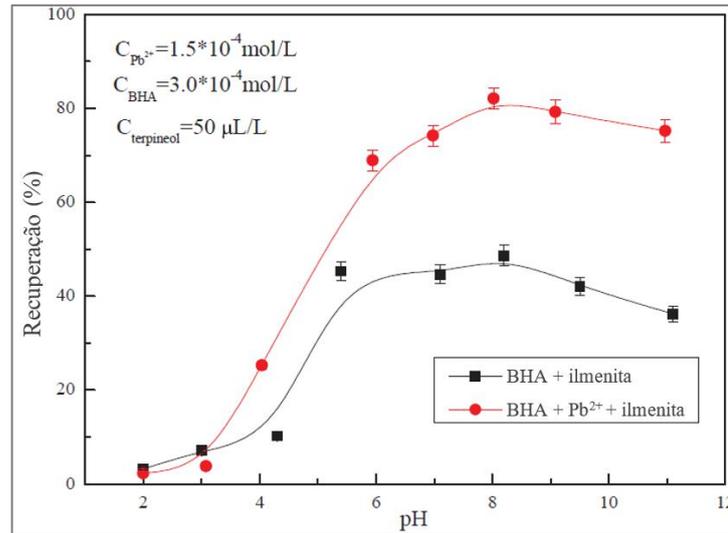


Figura 2.18 - Efeito do Pb^{2+} na flotação de ilmenita com ácido benzohidroxâmico (BHA) em função do pH.

Fonte: Adaptado de FANG et. al. (2018).

MENG et. al. (2018) afirma que o íon Pb^{2+} pode ser fisicamente ou quimicamente adsorvido neste mineral, criando uma superfície de chumbo que tem interação mais forte com o coletor do que o ferro e titânio da superfície natural da ilmenita. A Figura 2.19 apresenta o modelo proposto por MENG et. al. (2018) para os dois processos de adsorção do complexo Pb/ácido benzohidroxâmico na ilmenita.

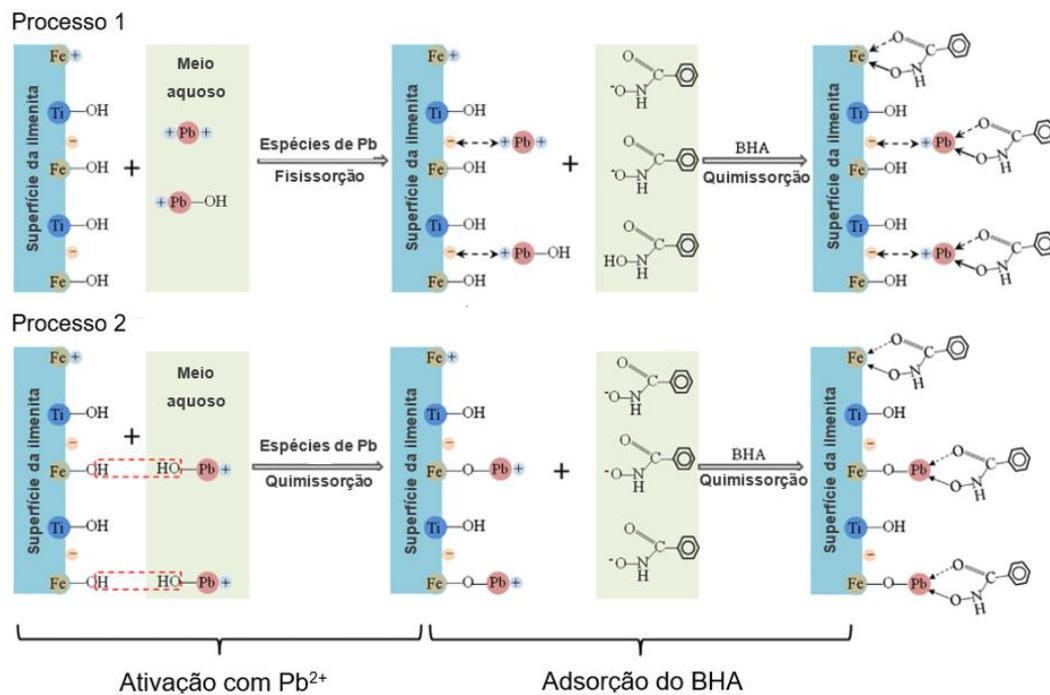


Figura 2.19 - Modelo de adsorção do complexo Pb/ácido benzohidroxâmico (Pb/BHA) na ilmenita.

Fonte: Adaptado de MENG et al. (2018).

Além do chumbo, podem ser usados como ativadores da ilmenita o íon cobre Cu^{2+} , e o íon ferro Fe^{2+} (LAAPAS, 1975). A ativação da ilmenita pelo íon Cu^{2+} foi abordada no trabalho de LI et. al. (2016a) que evidenciou os mecanismos de ativação através deste metal, indicando que, além da ocorrência de troca iônica do Fe^{2+} por Cu^{2+} , o cobre provoca a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , fazendo com que o coletor ácido α -hidroxioctil-fosfínico (HPA) consiga ser mais facilmente adsorvido, uma vez que sua interação com os íons Cu^{2+} e Fe^{3+} é mais forte do que com o íon Fe^{2+} . A Figura 2.20 apresenta um possível mecanismo de adsorção do íon Cu^{2+} e HPA na ilmenita.

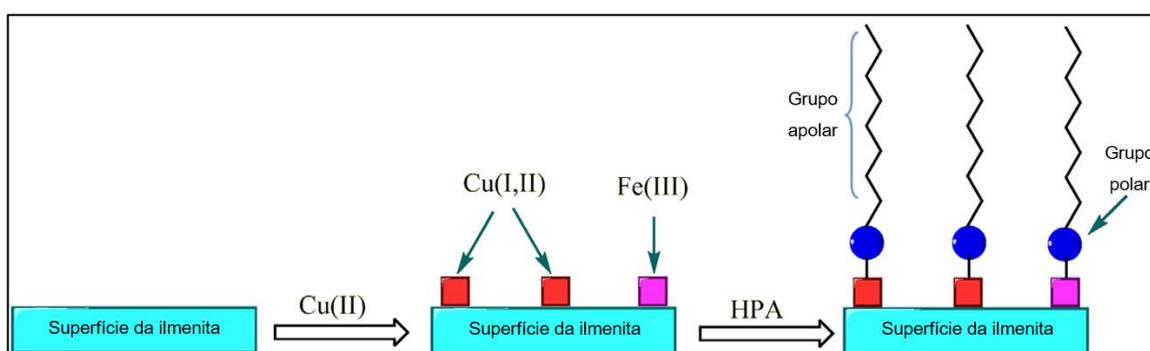


Figura 2.20 - Mecanismo de adsorção do íon Cu^{2+} e ácido α -hidroxioctil-fosfínico (HPA) na ilmenita em duas fases.

Fonte: Adaptado de LI et. al. (2016a).

2.2.2.5. Depressores usados

Além dos estudos sobre a ativação da ilmenita, diversos pesquisadores estudaram o efeito de depressores de ganga e até da própria ilmenita durante a flotação deste mineral. Já em 1939, GUTZEIT e KOVALIV (1939) evidenciaram o uso de carbonato de sódio como depressor de quartzo.

Para a flotação de ilmenita, o silicato de sódio é uma das substâncias mais citadas como depressora de ganga, principalmente de silicatos, fazendo parte dos estudos de PAI et. al. (1959), CHIPANIN et. al. (1959), SONG e TSAI (1989), HU et. al. (1992), CHEN (2004), YANG et al. (2016) e WANG et al. (2018). Apesar disso deve-se ressaltar que esta substância pode, a depender da concentração, deprimir a ilmenita (MACCOLL et. al., 1955).

Além do silicato de sódio, estudou-se a depressão da titano-augita com ácido oxálico (LIU et al., 2015a) e com carboximetilamido (MENG et. Al., 2018), da apatita com ácido fluossilicico (SWANSON e SHELTON, 1962), da magnetita com humato de sódio (PLAKSIN

et. al., 1964), da fosterita com carboximetilcelulose (WANG et al., 2018) e até mesmo da própria ilmenita com pirogalol (PLAKSIN et. al., 1965).

2.2.2.6. *Coletores de ilmenita*

Nos últimos 80 anos, diversos coletores de ilmenita foram estudados e desenvolvidos, sendo os coletores mais utilizados nos ensaios de flotação de ilmenita: o ácido oleico e seus sais; *tall oil*; parafinas; ácidos fosfóricos; e ácidos hidroxâmicos (XIAOLIN et al., 2011).

O ácido oleico foi uma das primeiras substâncias a serem utilizadas na coleta de ilmenita, sendo citado já em 1939 por GUTZEIT e KOVALIV (1939) e desde então vem sendo utilizado em diversos estudos como os de SWANSON e SHELTON (1962), PLAKSIN et. al. (1966), BABENKO (1975), REHIM (1976) e ZHANG et. al. (2016).

Um dos coletores de ilmenita mais citados, é o oleato de sódio, que foi utilizado nos estudos de PRADHAN e MITCHELL (1953), DIXIT e BISWAS (1969), VISWANATHAN e MAJUMDAR (1972), PARKINS (1975), FAN e ROWSON (2000b), ZHANG et. al (2009), GAO e WANG (2012), LIU et. al. (2014), ZHANG et. al. (2015) , JIE et al. (2015), LIU et al. (2015b), YANG et al. (2016), CHEN et al. (2017a,b) e TIAN et al. (2017).

O “*tall oil*” também é bastante utilizado e aparece nos estudos de LYUBIMOV et. al. (1961), LYUBIMOV e SHOKHIN (1965), SYSOLYATIN et. al. (1972) e HE (2000) enquanto os ácidos fosfóricos são citados nos estudos de WOJTOWICZ et. al. (1980), BULATOVIC e WYSLOUZIL (1999), LI et al. (2016a) e LI et al. (2016b).

A eficiência dos ácidos hidroxâmicos na coleta de ilmenita é conhecida desde pelo menos 1974, quando foi usado no trabalho de POL'KIN et. al. (1974), mas nos últimos anos, o número de pesquisas com este reagente tem crescido, sendo citado nos estudos de NAIFONOV et. al. (1986), HU e ZHANG (1994), XU et. al. (2012), XU et. al. (2013), XU et. al. (2015), ZHANG et. al. (2016), ZHU et. al. (2016), XU et al. (2017), LI et. al. (2018), FANG et al. (2018) MENG et al. (2018a) e FANG et al. (2019).

Os ácidos graxos também são bastante citados na literatura como coletores de ilmenita, aparecendo nos trabalhos de PODKOSOV et. al. (1961), PLAKSIN e CHIKIN (1964), PAI e MALLIKARJUNAN (1965), ILIE et. al. (1969), LAAPAS (1975), FENG et. al. (2009), ZHU et. al. (2016), LIU et. al. (2017) e LI et. al. (2018).

Outras substâncias menos utilizadas como coletores de ilmenita são:

- Ácido benzil-arsênico (LIU e CUI, 1987; SONG e TSAI, 1989);
- Ácido linoleico (HUKKI e VARTIAINEN, 1952);
- Ácido sulfônico (LI et. al., 2018);
- Ácidos fosfônicos (DONG e CHEN, 1991; HU et. al. 1992; ZHOU e QIAN, 1996);
- Ácidos salicilaldoximicos (DONG e CHEN, 1991);
- Amidas (ZHONG et. al., 1991; YU et. al., 2018);
- Aminas (BRAGINA et. al., 1980; LIU et. al., 2013; LIU et al., 2017);
- Dodecil-sulfonato de sódio GAO e WANG (2012);
- Hexil-octil-sulfato (PURYSKIN e NAIFONOV, 1985);
- Linoenato de sódio (PAI et. al., 1959);
- Óleo de café (WANG et. al., 2019);
- Óleo de manga (POL'KIN e TS'ANG, 1966);
- Óleo de pimenta (POL'KIN e TS'ANG, 1966);
- Óleo de sebo (VISLOGUZOV, 1957);
- Succinato (BALTAR e CUNHA, 2004)

2.2.2.7. Usinas com flotação de ilmenita

Além dos estudos acadêmicos sobre a flotação da ilmenita, dois exemplos industriais podem ser citados, o da Titania A/S na Noruega e o de Otanmaki na Finlândia. A Titania A/S é uma empresa de mineração fundada em 1902 na Noruega que produz concentrado de ilmenita desde 1916. Sua produção atual é de 850 mil toneladas de concentrado por ano (KRONOS WORLDWIDE INC., 2019). Atualmente, a Titania A/S utiliza a flotação como processo de concentração da ilmenita, através de uma etapa de concentração magnética para retirada de magnetita, uma etapa de flotação estagiada realizada em pH 9 para a recuperação de pirita e apatita e, por fim, etapa de flotação estagiada em pH 5,5 para recuperação ilmenita (BULATOVIC, 2010). Os reagentes utilizados na flotação de pirita e apatita são carbonato de sódio, emulsificante e óleo combustível como depressores e *tall oil* e etil xantato como coletores. Já os reagentes usados na flotação da ilmenita são fluoreto de sódio, emulsificante e óleo combustível como depressores e *tall oil* como coletores (BULATOVIC, 2010). A Figura 2.21 apresenta, de forma resumida, o processo da planta da Titania A/S. A recuperação de

ilmenita da planta da Titania A/S varia entre 66% e 75% e o concentrado produzido possui 44% de TiO_2 (BULATOVIC, 2010).

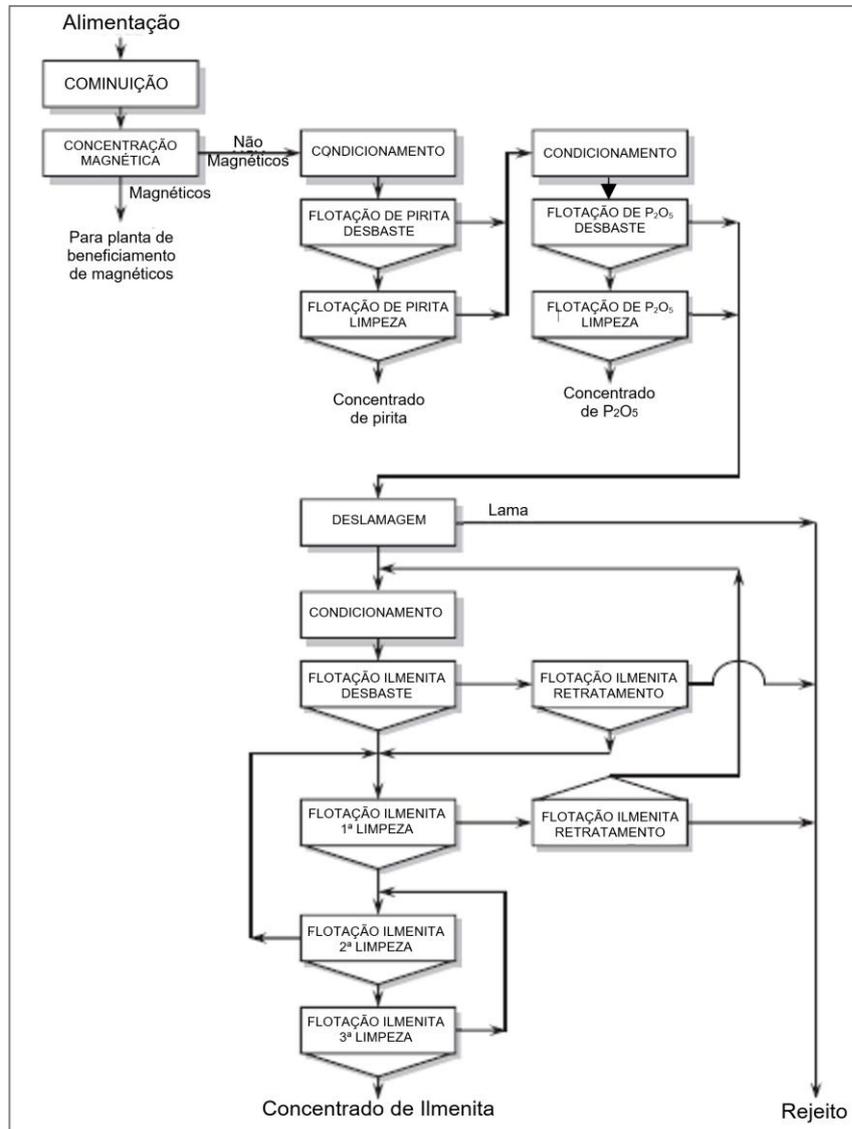


Figura 2.21 - Processo da planta da Titania A/S.

Fonte: Adaptado de BULATOVIC (2010).

Otanmaki é uma empresa de mineração que operou de 1953 até 1985 produzindo pentóxido de vanádio, Fe-pellets e concentrado de ilmenita (OTANMAKI MINE OU, 2019). A planta original de Otanmaki incluía uma etapa de deslamagem, que foi substituída por uma etapa de aglomeração de finos (BULATOVIC, 2010). A Figura 2.22 apresenta, de forma resumida, o processo da área de concentração de ilmenita da planta de Otanmaki sem a deslamagem.

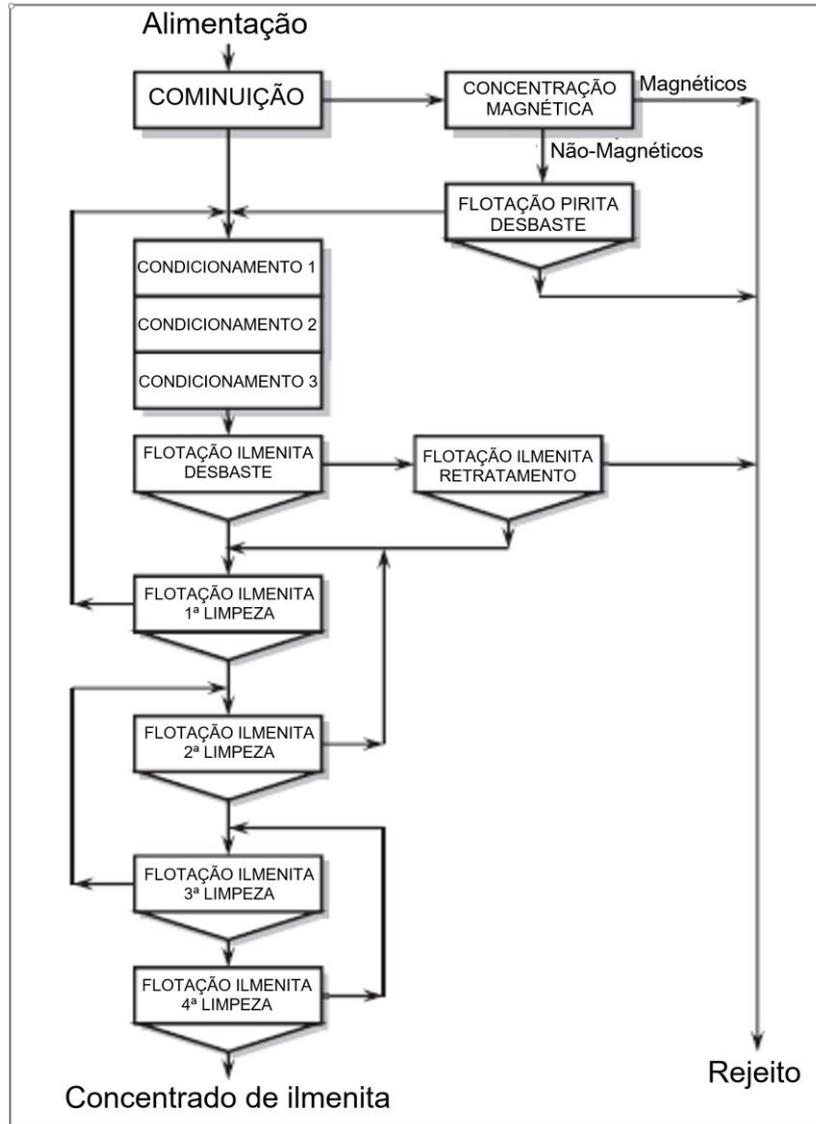


Figura 2.22 - Processo da planta da Otanmaki.

Fonte: Adaptado de BULATOVIC (2010).

Em Otanmaki a aglomeração e flotação de ilmenita ocorriam em pH 4,5 na etapa de desbaste e 3,5 nas etapas de limpeza e eram utilizados os reagentes *tall oil* e emulsão de *tall oil*, óleo combustível, um xantato e o emulsificante industrial Etoxol P19 (éter alquil-fenol-poliglicol). O concentrado produzido possuía 44% de TiO_2 e a recuperação alcançada era de 88% (BULATOVIC, 2010).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos deste trabalho podem ser resumidos pela Figura 3.1, que apresenta a execução de amostragem do rejeito não magnético da Vanádio de Maracás S.A. para realização de caracterização, ensaios de bancada (concentração gravimétrica, magnética e flotação) e flotação piloto, além de mostrar a realização de flotação em planta semi-industrial, a partir do uso direto do rejeito não magnético. Os materiais e métodos de cada etapa deste trabalho estão descritos nas seções a seguir.

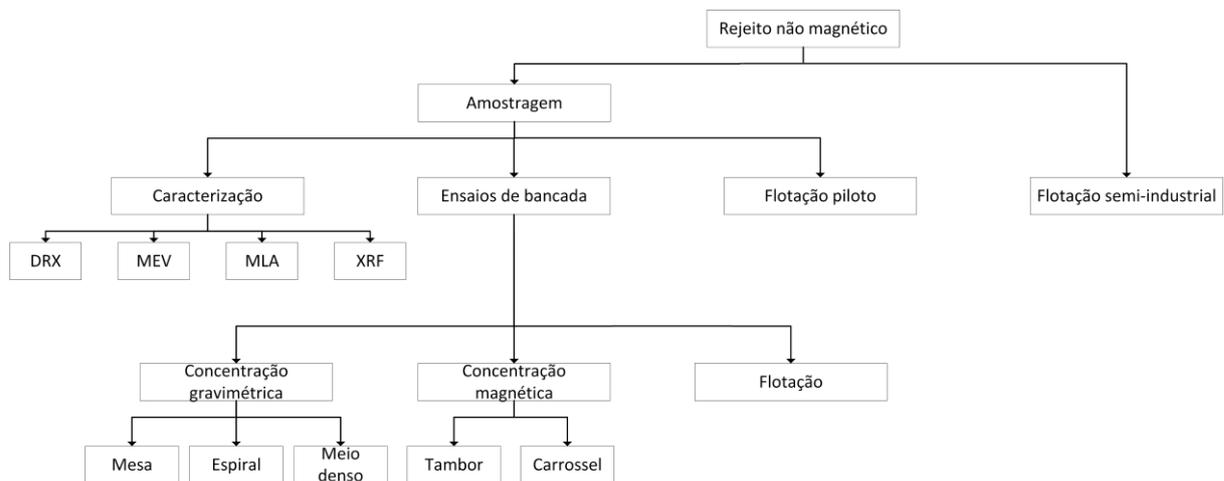


Figura 3.1 - Resumo dos estudos realizados e métodos utilizados.

3.1. AMOSTRAGENS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para os estudos descritos neste trabalho foram realizadas duas amostragens na planta de concentração magnética da Vanádio de Maracás S.A., ambas coletadas no fluxo de rejeito do espessador. O fluxograma ilustrado na Figura 3.2, apresenta o processo da planta de moagem e concentração magnética a úmido da Vanádio de Maracás S.A. e destaca o ponto de coleta de amostras na seta pontilhada em vermelho.

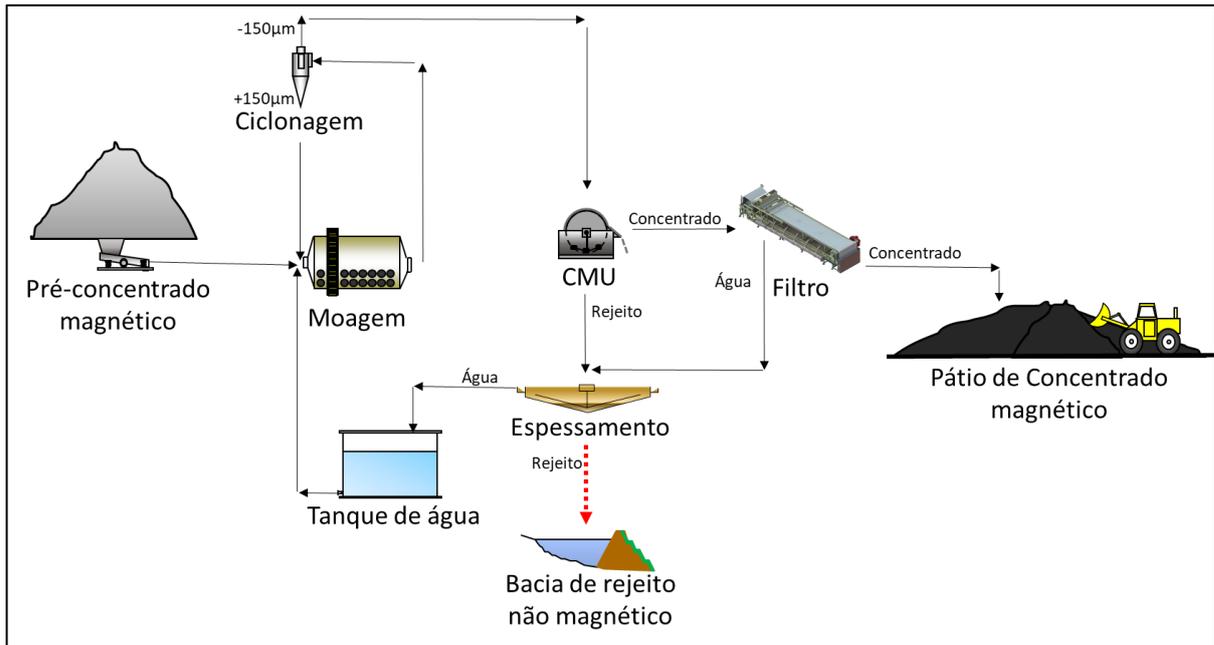


Figura 3.2 - Circuito de moagem e concentração magnética a úmido (CMU) da Vanádio de Maracás S.A.

A primeira amostragem foi realizada em julho de 2017, quando foram coletados, manualmente, 40 incrementos, formando uma amostra de, aproximadamente, 460 kg. Os incrementos foram filtrados em filtro de pressão e, em seguida, dispostos em bandejas para realização de secagem em estufa, com temperatura controlada em 90°C. Após a secagem, os incrementos foram homogêneos e quarteados em 24 amostras.

Uma dessas amostras foi deslamada em, aproximadamente, 10 µm, com uso de microciclone, e peneirada a úmido com as telas de abertura 150, 74, 37 e 20 µm. Esta amostra foi utilizada para realização de estudos de caracterização química, física e mineralógica (LCT, 2017).

Parte das 24 amostras foi classificada entre 106 e 10 µm através de peneiramento a úmido e deslamagem por hidrociclone para realização de ensaios de concentração gravimétrica e de concentração magnética.

Para a realização dos ensaios de flotação, 8 das 24 amostras geradas foram homogêneas e quarteadas para realização de deslamagem em aproximadamente 10 µm, com uso de hidrociclone, e peneiramento a úmido com as telas de abertura 106 e 45 µm.

A segunda amostragem foi realizada em outubro de 2017. Nesta foram coletadas 11 toneladas de rejeito não magnético. Toda a amostra foi homogênea através de tanques de condicionamento e, em seguida, deslamada em aproximadamente 10 µm com o uso de hidrociclone. Esta amostra foi utilizada para realização de ensaios em planta piloto.

3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO REJEITO NÃO MAGNÉTICO E DO CONCENTRADO DE ILMENITA

A amostra utilizada para caracterização do rejeito foi um dos 24 incrementos da primeira amostragem descrita no item 3.1 deste trabalho, enquanto a utilizada para a caracterização do concentrado foi gerada após realização da flotação em planta piloto descrita no item 3.4 desta dissertação.

Os métodos utilizados foram resumidos no fluxograma apresentado na Figura 3.3 e incluem caracterizações químicas, realizadas através de fluorescência de raios X (XRF), com o Zetium da Malvern Panalytical, perda ao fogo (PF) e espectrometria de absorção atômica (AAS). A XRF foi utilizada para análise de pastilhas fundidas e determinação dos teores de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti e V. A perda a fogo foi realizada por gravimetria a 1020°C por 1 hora. A análise dos teores de Pd e Pt, foram realizadas por espectrometria de absorção atômica.

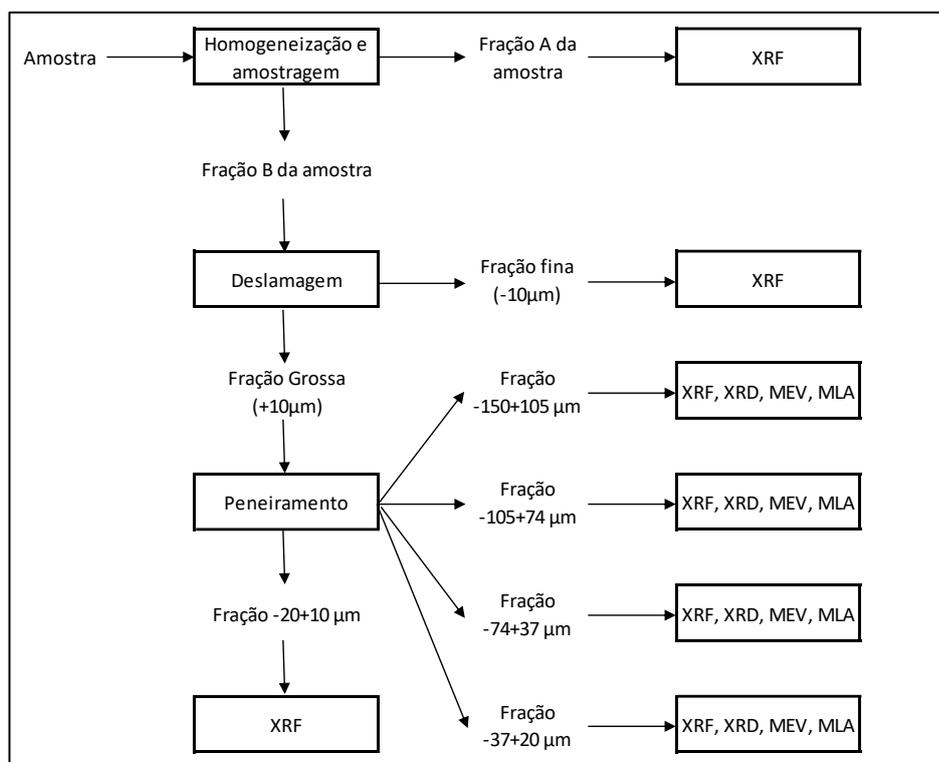


Figura 3.3 - Procedimento experimental da caracterização.

As análises mineralógicas foram realizadas através de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A XRD, realizada com X'PERT PRO da Philips, foi utilizada para avaliação qualitativa dos minerais presentes. Já a avaliação quantitativa e

semiquantitativa dos elementos presentes nos minerais da amostra foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura Stereoscan 440 da LEO, com uso de espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Oxford INCA.

O estudo de liberação foi realizado através de MEV, usando o Quanta 650 FEG da FEI, com uso de EDS e software Mineral Liberation Analyser (MLA) para busca automatizada.

3.3. ENSAIOS DE CONCENTRAÇÃO MAGNÉTICA E GRAVIMÉTRICA

Os ensaios de concentração gravimétrica incluíram separação por meio denso, concentração por espiral e por mesa vibratória. Primeiro foram realizados os testes de concentração por espiral concentradora FM01 da Roche Mining, com polpa de alimentação a 35 % de sólidos, e por mesa vibratória, com frequência de 18 Hz, inclinação de 4,6 graus, 30 kg/h de alimentação e 300 L/h de lavagem.

Em seguida, dois ensaios de meio denso foram realizados para a obtenção de resultados qualitativos, um em bromofórmio (densidade de 2,89) e outro em iodeto de metileno (densidade de 3,325).

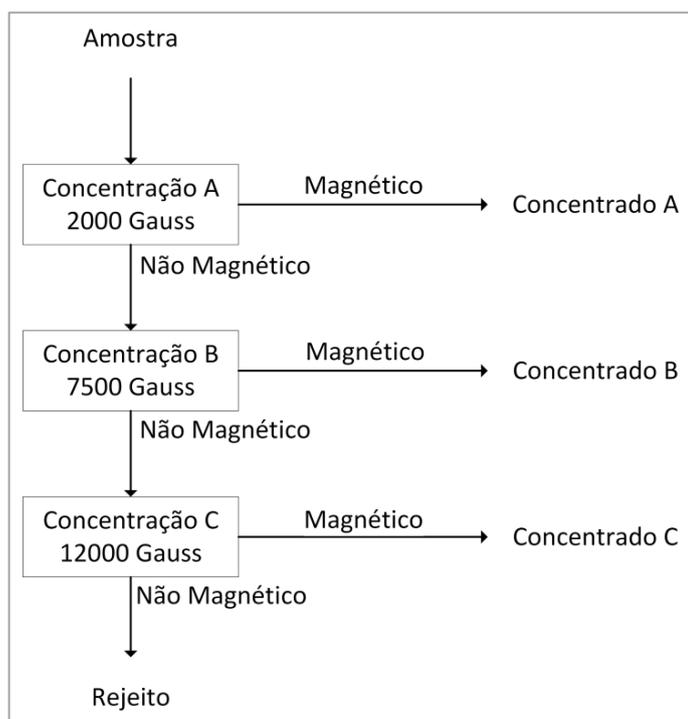


Figura 3.4 - Ensaio de concentração magnética.

Os ensaios de concentração magnética foram realizados utilizando dois separadores magnéticos de tambor a úmido, um modelo WD 24"x6" de 2000 Gauss e outro modelo WDRE

24"x6" de 7500 Gauss e um separador tipo carrossel WHC01B de 12000 Gauss, todos da INBRAS ERIEZ. O fluxograma da Figura 3.4 apresenta a rota do ensaio realizado.

Todos os produtos gerados foram analisados através de XRF Axios Max da Panalytical e uso de pastilhas fundidas.

3.4. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO EM BANCADA

Vinte e um ensaios de flotação foram realizados no laboratório da SGS GEOSOL no Brasil, usando os reagentes A (mistura industrial de ácido fosfórico e álcool graxo), B (mistura industrial de ácidos graxos), C (reagente industrial aniônico da família dos succinatos) e D (mistura industrial de reagentes aniônicos) como coletores, todos aniônicos e baseados em misturas de ácidos carboxílicos, fosfóricos or succinatos, um modificador iônico, da família dos silicatos, como depressor, um modificador polimérico não iônico, da família dos etoxilados, como co-coletor e um ácido inorgânico da família dos fluoretos como controlador de pH.

Todos os testes foram realizados apenas na fração passante em 106 µm e retida em 10 µm, em máquina de flotação de bancada Denver D12, com cubas de 2,5 L, fluxo de ar de 2 L/min, rotação de 1000 rpm. Todos os produtos gerados foram analisados através de XRF Magix Fast da Panalytical e uso de pastilhas fundidas.

Os primeiros nove testes foram realizados em duas etapas simples, uma de desbaste (*rougher*) e uma de limpeza (*cleaner*), com uma adição de um reagente auxiliar (modificador iônico ou polimérico) e uma adição de coletor, cada uma seguida de condicionamento, cujos tempos estão detalhados na Tabela 3.1. Nestes testes a espuma formada foi coletada até ser completamente exaurida. A Tabela 3.1 resume as condições e a Figura 3.5 apresenta o fluxograma de cada um dos nove primeiros testes de flotação.

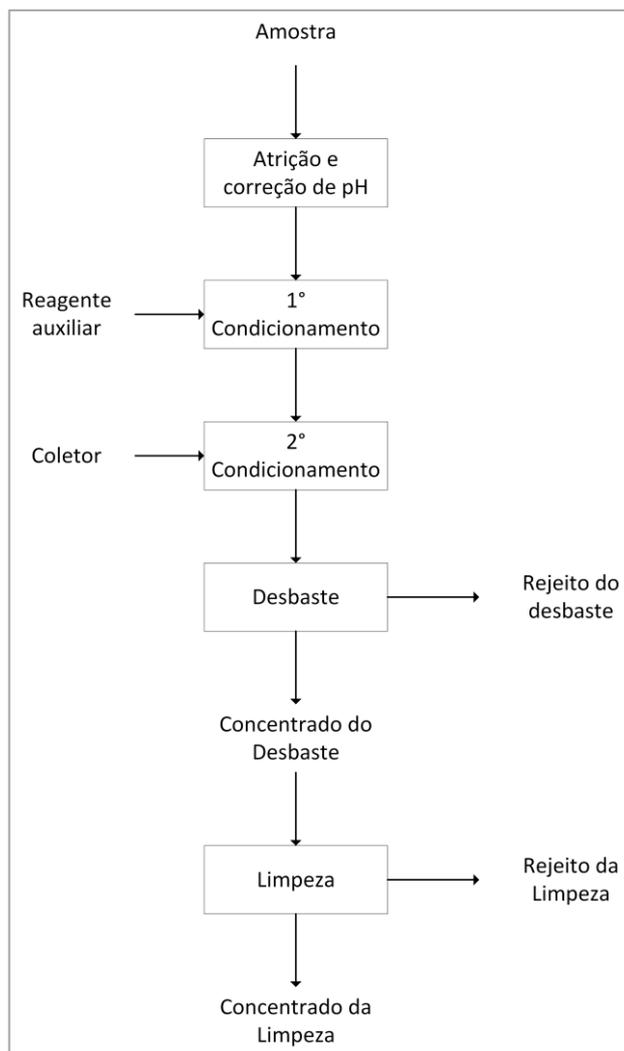


Figura 3.5 – Fluxo geral dos testes iniciais de flotação em bancada.

Tabela 3.1 – Condições dos primeiros ensaios de flotação.

Teste	Coletor		Modificador			pH
	Concentração (g/t)	Tempo de Condicionamento (min)	Tipo	Concentração (g/t)	Tempo de condicionamento (min)	
A1	200	2	Iônico	400	2	5
A2	200	3		500 ^a	5 ^a	5
A3	200	2		600	2	5
A4	200	2	Polimérico	400	2	4
A5	200	2		400	2	5
A6	200	2		400	2	6
A7	200	2	Polimérico	400	2	7,5 ^b
A8	200	2	Polimérico	400	2	7,5 ^b
A9	200	2	Polimérico	400	2	7,5 ^b

^a Dividido entre as etapas desbaste e limpeza

^b pH natural da polpa

Em seguida, foram realizados 20 testes de cinética de flotação nas condições apresentadas na Tabela 3.2. Em todos estes, aplicou-se uma etapa de atrição de 10 minutos a 50% de sólidos, seguida de um pré-condicionamento de 2 minutos com um ácido inorgânico da família dos fluoretos e o modificador polimérico, adicionados de forma única nesta etapa. Em um dos testes, o ativador sulfato de cobre (CuSO_4) foi dosado na etapa de pré-condicionamento juntamente com o modificador polimérico e em outro o tempo de pré-condicionamento foi aumentado para 30 minutos. O fluxograma da Figura 3.5 apresenta a rota geral dos ensaios de cinética de flotação.

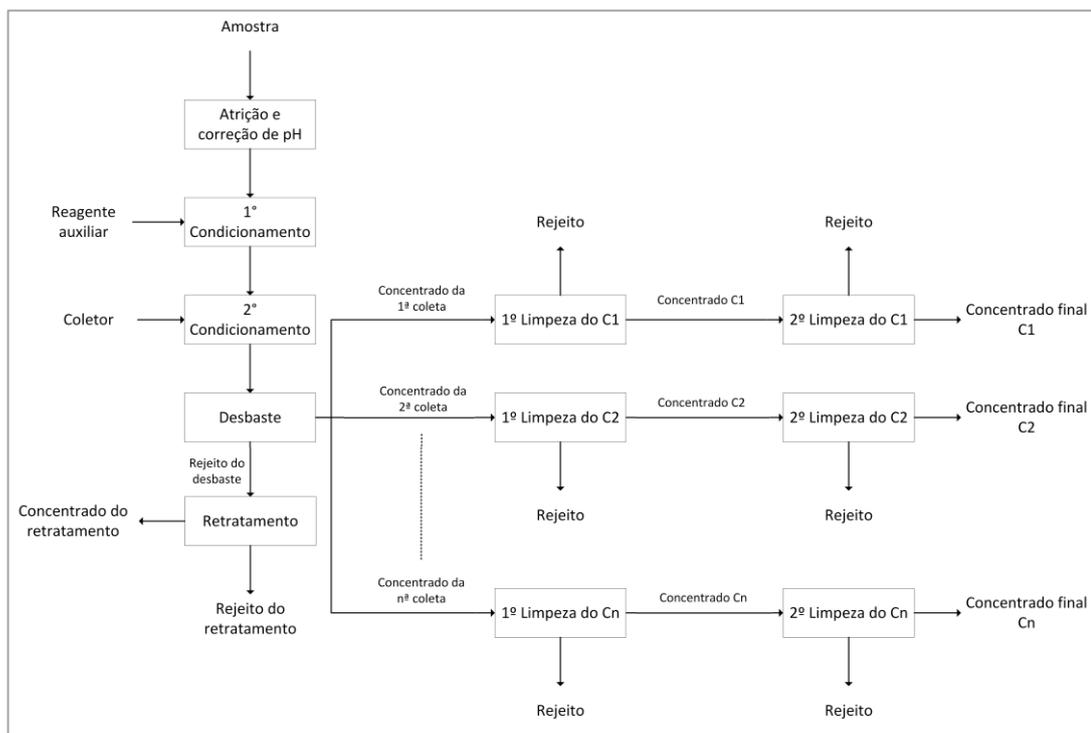


Figura 3.6 - Ensaios de cinética de flotação.

Já o coletor A, foi dosado de forma estagiada, com adição dividida igualmente entre cada um dos condicionamentos que antecederam as coletas de espuma. Dessa forma, um ensaio com concentração de 200 g/t de coletor em 10 estágios de condicionamento, teve adição de 20 g/t em cada estágio. O número de etapas de condicionamento, na Tabela 3.2, não inclui a etapa de pré-condicionamento que foi comum a todos os testes.

Em cinco testes, a formação da polpa não foi feita com água e sim com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em diferentes concentrações, com o objetivo de avaliar a influência do pré-tratamento superficial da ilmenita antes da flotação. Na Tabela 3.2, a concentração de ácido sulfúrico usada foi expressa na coluna H_2SO_4 .

Tabela 3.2 - Condições dos ensaios de cinética de flotação com o modificador polimérico e coletor A.

Teste	Concentração			Número de etapas				pH		
	Coletor (g/t)	Tensoativo (g/t)	H ₂ SO ₄ (%)	Cond. ^e	Desbaste	Limpeza	Retratamento	Desbaste	Limpeza	Retratamento
B1	200	200	0	10	1	0	0	5	-	-
B2	200	400	0	10	1	0	0	5	-	-
B3	200	600	0	10	1	0	0	5	-	-
B4	200	800	0	10	1	0	0	5	-	-
C1	140 ^a	400	0	4	1	2	0	5	4	4
C2	150 ^b	400	0	5	1	2	0	5	4	4
C3	200	400	0	4	1	2	1	5	4	4
C4	200	200	0	4	1	2	1	5	4	4
C5	200	200	0	4	1	2	1	4	4	4
C6	250	200	0	4	1	2	1	4	4	4
C7	250	400	0	5	1	3	1	4	4	4
C8	200	400	0	4	1	2	1	4	4	4
D2 ^c	200	400	0	4	1	2	1	4	4	4
D3 ^d	200	400	0	4	1	2	1	4	4	4
D4	200	400	0,5	4	1	2	1	4	4	4
D5	200	400	1,0	4	1	2	1	4	4	4
D6	200	400	1,5	4	1	2	1	4	4	4
D7	200	400	2,0	4	1	2	1	4	4	4
D8	200	400	3,0	4	1	2	1	4	4	4
D9	200	400	5,0	4	1	2	1	4	4	4

a – Dos 140 g/t, 20 g/t foram adicionadas na 2^a etapa de limpeza.

b – Dos 150 g/t, 10 g/t foram adicionadas na 1^a etapa de limpeza e 20 g/t na 2^a etapa de limpeza.

c – Adição de 200g/t de CuSO₄ na etapa de pré-condicionamento.

d – Tempo de pré-condicionamento aumentado de 2 para 30 minutos.

e – Condicionamento.

As etapas de condicionamento ocorreram antes de cada coleta da etapa de desbaste, do modo que nos primeiros quatro ensaios (B1 à B4) foram realizadas dez coletas e nos demais testes foram realizadas quatro coletas nesta etapa. Apenas no ensaio C2 foi realizado condicionamento e concentração de coletor antes da primeira etapa de limpeza, e apenas no teste C7 foram realizados cinco condicionamentos na etapa de desbaste.

Todos os concentrados e rejeitos gerados nos ensaios, foram homogeneizados e quarteadas para realização de análise química com fluorescência de raios X.

3.5. ENSAIO PILOTO

A amostra utilizada na alimentação da planta piloto foi a da segunda coleta descrita no item 3.1 desta dissertação, com massa total de onze toneladas. Nesse ensaio, resumido pelo fluxograma da Figura 3.6, foram utilizados um ciclone para deslamagem em 20 µm (finos), uma peneira para retirada de partículas maiores que 150 µm (grossos) e sete células de flotação,

sendo três de vinte litros e quatro de dez litros (FUNDAÇÃO GORCEIX, 2017). As células foram organizadas de modo a existir uma etapa de desbaste, uma de retratamento e cinco etapas de limpeza.

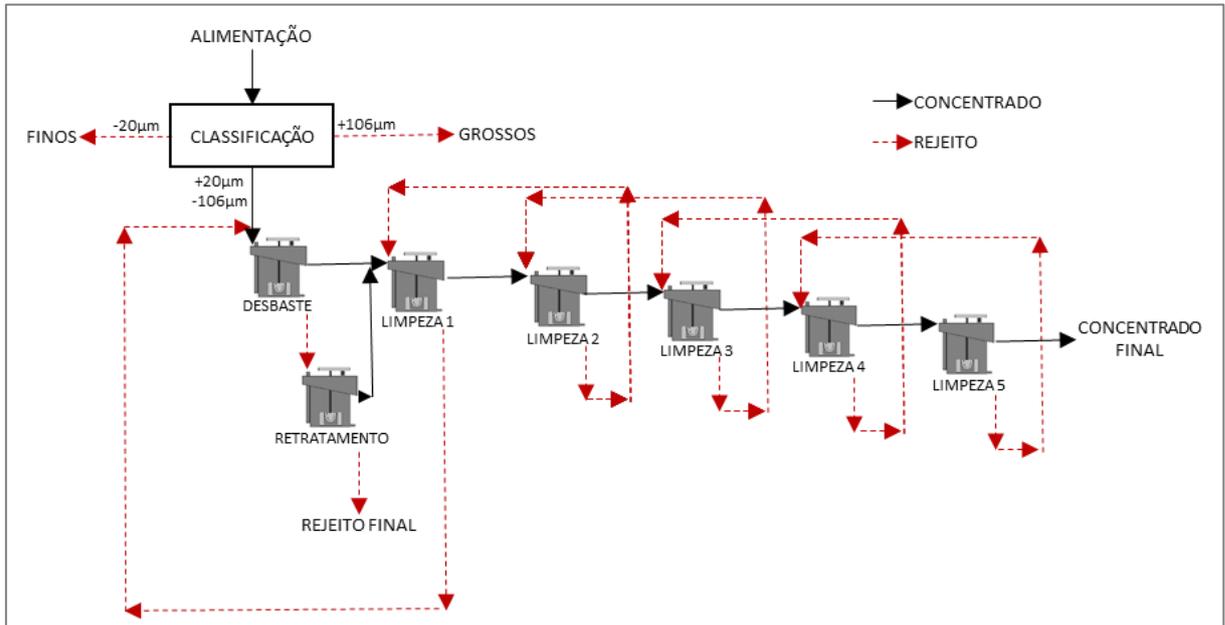


Figura 3.7 - Circuito da planta piloto.

Foram usados como reagentes, o coletor E (reagente aniônico da família dos ácidos fosfóricos), um modificador iônico da família dos silicatos como depressor e um ácido inorgânico da família dos fluoretos para controle do pH em cinco. A taxa de alimentação foi de 130 litros de polpa por hora que corresponde a 63,2 kg/h de sólidos. A concentração de coletor foi 225 g/t e a de depressor foi de 400 g/t.

3.6. PLANTA SEMI-INDUSTRIAL

A planta semi-industrial da usina da Vanádio de Maracás S.A. (Figura 3.9) foi instalada após a obtenção dos resultados de laboratório e planta piloto. Seu processo, que pode ser resumido pelo fluxograma da Figura 3.8, consiste em deslamagem, correção de pH, condicionamento e flotação.

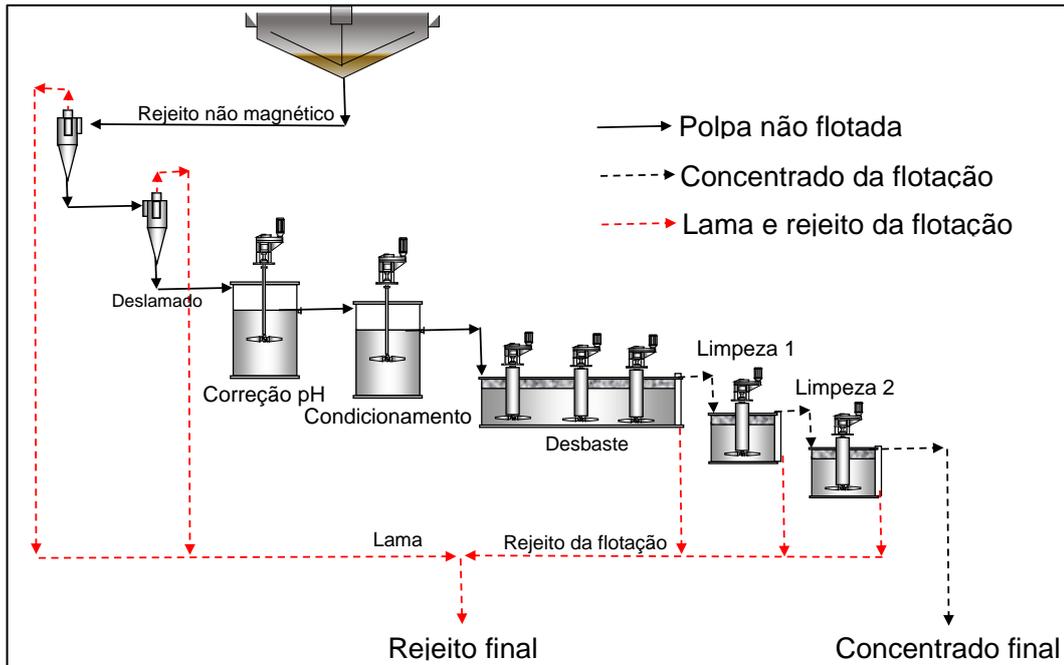


Figura 3.8 - Fluxograma da planta semi-industrial.

A deslamagem, primeira etapa da planta semi-industrial, é alimentada continuamente pelo fluxo de underflow do espessador de rejeito não magnético, cujos sólidos possuem massa específica de aproximadamente $3,1 \text{ t/m}^3$, a uma taxa de aproximadamente 10 t/h e 30% de sólidos. A deslamagem é realizada por duas baterias de ciclones CAVEX 100 da WEIR, organizadas em série com o underflow da primeira bateria alimentando a segunda. A bateria primária foi montada com Apex de 15 mm e a secundária com Apex de 19 mm. Os overflows das baterias são chamados de lama e são bombeadas para a bacia de rejeito não magnético, enquanto o underflow da segunda bateria é chamado de deslamado e é transferido para o tanque de correção de pH a uma taxa de aproximadamente 8 t/h .



Figura 3.9 - Planta de flotação semi-industrial da Vanádio de Maracás.

No tanque de correção de pH, o material deslamado recebe água para corrigir a porcentagem de sólidos para 40% e um ácido inorgânico da família dos fluoretos para regular o pH em 4. Em seguida, a polpa, com porcentagem de sólidos e pH corrigidos, transborda do tanque de correção para o tanque de condicionamento, onde o coletor A (surfactante aniônico industrial baseado em mistura de ácidos carboxílicos) e o modificador polimérico não iônico são adicionados, para só então a polpa transbordar até as células de flotação. Os tanques de correção de pH e de condicionamento utilizados possuem 5 m³ e são agitados por impelidor de 10 HP cada.

Foram utilizadas cinco células de flotação sub-aeradas, cada uma com 0,85 m³ (30 pés cúbicos). Três células foram operadas em paralelo na etapa de desbaste (*rougher*), uma na primeira etapa de limpeza (*cleaner*) e uma na segunda etapa de limpeza (*recleaner*). Em parte dos testes, uma das células de desbaste foi isolada para reduzir o tempo de residência desta etapa.

As etapas de flotação são organizadas de modo a existir uma etapa de desbaste e duas de limpeza, com o concentrado do desbaste alimentando a limpeza primária e o concentrado desta, alimentando a limpeza secundária. Os rejeitos de todas as etapas se juntam em um tanque a partir do qual ocorre bombeamento até a bacia de rejeito.

Durante os ensaios, amostras foram coletadas nos fluxos de alimentação, concentrado e rejeito das três etapas de flotação. Todos os produtos gerados foram utilizados para formação de pastilhas fundidas que foram analisadas através de XRF Axios Max da Panalytical.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO REJEITO NÃO MAGNÉTICO

A primeira etapa da caracterização consistiu em realizar as análises químicas da amostra. Tais análises, que estão resumidas na Tabela 4.1 abaixo, confirmam a presença de elementos de interesse econômico, tais como titânio, vanádio, platina, paládio e ferro.

Tabela 4.1 – Composição química da amostra de rejeito por fração granulométrica.

Elementos/Pseudo Compostos	Fração (μm)						Total	
	-150+105	-105+74	-74+37	-37+20	-20+10*	Ultrafinos		
SiO ₂	42,5	31,9	31,7	31,7	30,8	32,1	32,9	
Fe	14,8	20,2	20,2	20	20,3	19,6	19,3	
TiO ₂	3,39	13,8	14,3	13,9	15,6	11,2	12,3	
MgO	10,3	8,44	8,51	8,54	8,21	9,08	8,8	
CaO	9,13	7,42	7,35	7,35	6,93	6,2	7,39	
Teores	Al ₂ O ₃	8,64	6,41	6,18	5,9	5,65	6,99	6,54
(% em	Na ₂ O	0,89	0,56	0,51	0,51	0,48	0,47	0,56
massa)	Mn	0,19	0,31	0,32	0,32	0,34	0,29	0,29
	V ₂ O ₅	0,23	0,24	0,23	0,23	0,23	0,32	0,25
	K ₂ O	0,49	0,28	0,25	0,23	0,21	0,28	0,29
	P	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
	Cr ₂ O ₃	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
	PF**	2,57	0,35	0,43	1,47	1,06	4,42	1,54
Teores	Pd	91	83	87	132	301	302	152
(ppb)	Pt	210	249	218	364	777	278	298

*Não houve peneiramento na malha de 10 μm , a amostra foi deslamada com uso de microciclone, de modo que a indicação +10 foi assumida para facilitar a interpretação da tabela

**Perda a fogo realizada a 1020°C.

Nota-se que o teor de Si, Fe, Ti, Mg, Ca, Al, Na, Mn, K e até a perda a fogo, variam de acordo com a fração granulométrica. Uma das maiores variações está na fração retida em 105 μm , na qual Si, Mg, Ca, Al, Na e K estão com teores mais altos, enquanto Fe e Ti e Mn estão com teores mais baixos.

Normalmente, Si, Mg, Ca, Al estão associadas a minerais do grupo dos silicatos, enquanto Fe e Ti costumam estar associados a minerais do grupo dos óxidos, o que indica maior quantidade de silicatos na fração retida em 105 μm do que nas frações mais finas.

Sabendo que, em geral, os silicatos são menos densos que os óxidos, uma possível explicação para esta diferença está relacionada a operação do hidrociclone pós moagem da usina da Vanádio de Maracás S.A., que além de classificar as partículas moídas por granulometria, realiza, também, uma concentração gravimétrica, devido aos princípios de operação deste equipamento, de modo que partículas mais grossas e menos densas podem ser classificadas juntamente com partículas menores e mais densas.

A ocorrência de perda ao fogo em todas as frações granulométricas não deve significar a presença de matéria orgânica, uma vez que a lavra da Vanádio de Maracás S.A., no período da coleta da amostra, estava ocorrendo em regiões profundas da mina, que dificilmente teriam presença de algum material orgânico. Uma explicação para ocorrência de perda ao fogo, é a presença de argilominerais, que possuem água de hidratação e maior concentração de Al, Mg e Si, o que ocorre nas frações retida em 105 μm e de ultrafinos, justamente as de maior perda a fogo.

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varia pouco, sempre em valores próximos a cinco, o que indica relação entre estes óxidos, possivelmente associados aos mesmos minerais, provavelmente silicatos. A relação Fe/SiO_2 , Fe/TiO_2 , Fe/MgO , $\text{Fe}/\text{V}_2\text{O}_5$ variam nas frações retida em 105 μm e de ultrafinos, indicando que o Fe está associado a minerais diferentes nestas frações em relação as demais, podendo estar associado a silicatos nas frações mais grossa e mais fina e à óxidos nas frações intermediárias.

Calculando a contribuição que cada uma das frações granulométricas tem para o total contido de cada um dos elementos analisados obtém-se a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Partição de massa e elementos por fração granulométrica.

Partição (% contida)	Fração (μm)					
	-150+105	-105+74	-74+37	-37+20	-20+10*	Ultrafinos
massa	15,4	22,3	21,7	11,8	17,9	11,0
SiO ₂	19,6	21,3	20,6	11,2	16,5	10,6
Fe	11,8	23,3	22,7	12,2	18,8	11,2
TiO ₂	4,2	24,9	25,1	13,3	22,6	10
MgO	18,0	21,4	21	11,5	16,7	11,4
CaO	18,9	22,2	21,4	11,6	16,7	9,2
Al ₂ O ₃	20,2	21,7	20,4	10,6	15,4	11,7
Na ₂ O	24,0	21,9	19,4	10,6	15,1	9,1
Mn	9,8	23,2	23,3	12,7	20,4	10,7
V ₂ O ₅	14,6	22,1	20,6	11,2	17	14,5
K ₂ O	26,2	21,7	18,9	9,4	13,1	10,7
P	13,9	20,1	19,5	10,6	16,1	19,8
Pd	9,1	12,0	12,3	10,1	35	21,6
Pt	9,3	16,0	13,6	12,4	40	8,8

*Não houve peneiramento na malha de 10 μm , a amostra foi deslamada com uso de microciclone, de modo que a indicação +10 foi assumida para facilitar a interpretação da tabela.

A Tabela 4.2 indica que 15% da amostra analisada é composta por material retido em 105 μm e 11% por ultrafinos, indicando, também, que apesar de apenas 18% estar na fração passante em 20 μm e retida em 10 μm , 35% do paládio e 40% da platina estão nesta fração.

Outro indício da presença de maior quantidade de silicatos nas frações mais grossas é que as massas totais de Si, Mg, Ca, Al, Na são maiores nas três frações mais grossas, enquanto as de Fe, Ti e Mn são significativamente menores na fração retida em 105 μm .

A existência de silicatos e óxidos de ferro no rejeito, foram confirmadas nas análises do MEV (Tabelas 4.3 e 4.4), que indicaram a presença de piroxênios e anfibólios cálcicos, ilmenita, piroxênios e anfibólios, clorita e Ti-magnetita.

Tabela 4.3 - Partição dos principais elementos do rejeito por mineral portador (%contida).

Minerais	Elementos						
	V ₂ O ₅	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO
Piroxênios e anfibólios cálcicos	0	36	82	60	69	0	95
Ilmenita	82	46	0	0	4	99	0
Outros silicatos	0	3	11	13	3	0,5	4
Piroxênios e anfibólios	0	5	5	1	18	0	0
Clorita	0	2	1	25	6	0	0
Ti-Magnetita	18	7	0	0	0	0,5	0
Outros	0	2	1	1	0	0	1

Tabela 4.4 - Estimativa da composição mineralógica por fração granulométrica no rejeito (%contida).

Minerais	Fração (µm)					Total
	-150+105	-105+74	-74+37	-37+20	-20+10*	
Piroxênios e anfibólios cálcicos	66	53	55	55	54	56
Ilmenita	11	29	29	29	30	26
Outros silicatos	10	6,9	5,5	4,8	5,1	6,4
Piroxênios e anfibólios	6,3	4,8	4,3	4,7	5,2	5
Clorita	4,4	3,4	3,8	3,3	3,9	3,8
Ti-Magnetita	1,9	1,9	2,2	2,1	0,9	1,8
Outros	0,5	0,7	0,7	0,9	0,9	0,7

*Não houve peneiramento na malha de 10µm, a amostra foi deslamada com uso de microciclone, de modo que a indicação +10 foi assumida para facilitar a interpretação da tabela

Os piroxênios e anfibólios cálcicos e a ilmenita juntas compõem 84% da amostra deslamada e sua distribuição por faixa granulométrica explica grande parte das observações realizadas sobre os dados das Tabelas 4.1 e 4.2.

Os teores mais altos de Si, Mg, Ca, Al na fração retida em 105 µm devem-se pela presença de piroxênios e anfibólios cálcicos em maior teor nessa faixa do que nas demais, já que 95% do CaO, 82% do SiO₂, 69% do MgO e 60% do Al₂O₃ estão associados a estes minerais.

O mesmo raciocínio se aplica a ilmenita, que concentra 99% do TiO₂, 82% do V₂O₅ e 46% do Fe total do rejeito e está com maiores teores nas frações menores que 105 µm.

Já a variação entre as relações Fe/SiO₂, Fe/TiO₂, Fe/MgO, Fe/V₂O₅ mudam em cada faixa granulométrica, pois o Fe está associado tanto aos piroxênios e anfibólios cálcicos (36%) quanto à ilmenita (46%), que se distribuem de forma desigual entre as faixas granulométricas. Além disso o MEV mostra que a magnetita possui apenas 7% do Fe presente na amostra, o restante está associado a silicatos ou a ilmenita, o que torna difícil o aproveitamento econômico deste elemento, normalmente obtido através de hematita ou magnetita.

Já o vanádio está 82% associado a ilmenita, significando que o atual sistema de concentração da usina, uma concentração magnética a úmido de 1500 Gauss, não é capaz de recuperá-lo, pois a ilmenita só começa a ser atraída a partir de 5000 Gauss.

O fato de ter 99% do TiO₂ associado a ilmenita, indica que recuperá-lo deve ser possível por meios físicos ou físico-químicos, desde que a ilmenita desassociada de outros minerais, ou seja, se tiver alto grau de liberação. A Tabela 4.5 apresenta a liberação da ilmenita por fração granulométrica, considerando como livres as partículas com 95% ou mais de fração em área de um mesmo mineral.

Tabela 4.5 - Resumo das associações da ilmenita (% em massa).

Associação	Fração (µm)				
	Total (+20)	-150+105	-105+74	-74+37	-37+20
Livre	94	80	94	96	99
Mista em binárias	5,3	17	5,7	4	1,4
Mista em outras (>2)	0,7	3,1	0,8	0,4	0,08

O estudo de liberação, indicou que é possível separar os grãos de ilmenita dos outros minerais através de métodos de concentração física ou físico-química, pois 94% dos grãos deste mineral estão livres. Nota-se, ainda, que a fração retida em 105 µm apenas 80% das partículas estão livres, o que significa que a separação pode ser mais eficiente se houver uma classificação granulométrica que selecione apenas partículas menores que 105 µm para serem concentradas.

Ainda através do MEV, foi possível estimar os teores de vanádio, titânio e outros elementos nos minerais presentes no rejeito. Pelo exemplo da Figura 4.1, que destaca quatro partículas de ilmenita, associado ao resultado descrito na Tabela 4.6, percebe-se que a ilmenita presente no rejeito possui teor de TiO_2 sempre acima de 50% e pode ou não conter vanádio em teores de V_2O_5 que chegam até 0,7%. Outros exemplos podem ser vistos no Anexo C.

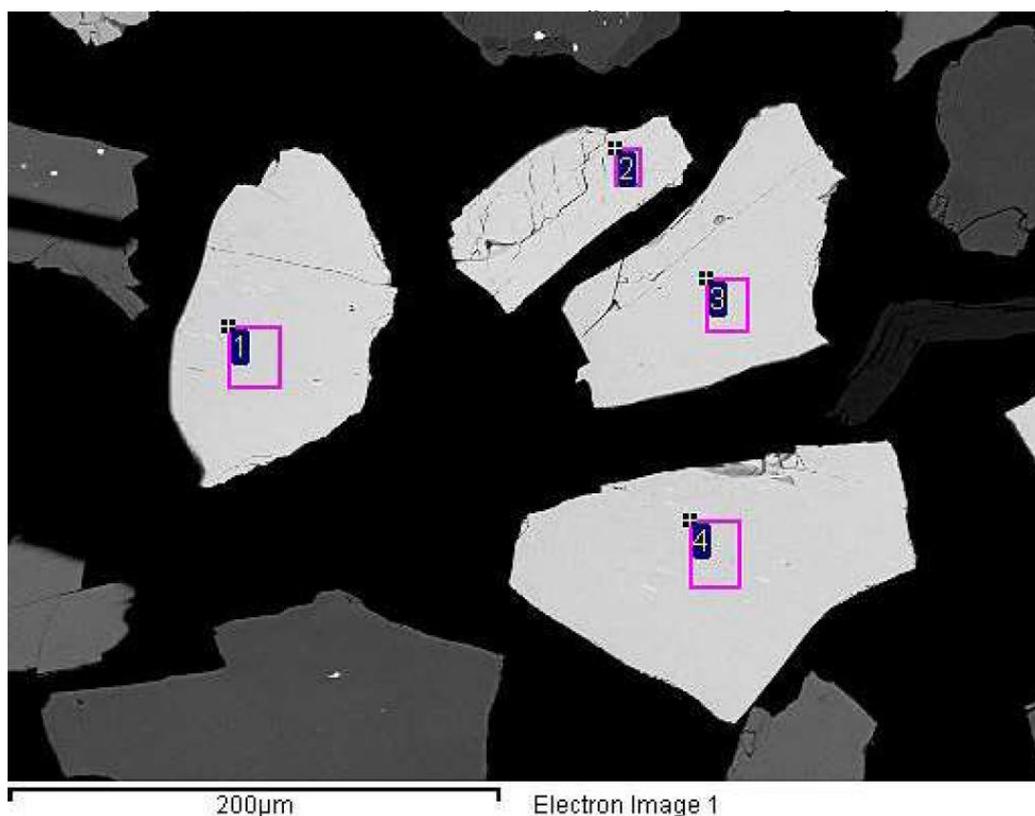


Figura 4.1 - Imagem MEV/EDS de partículas do rejeito não magnético na fração -105+74 µm.

Tabela 4.6 - Análises de cada um dos quadrados destacados na Figura 4.1.

EDS	Teores (% em massa)				
	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	Fe
1	1,72	55,2	0,69	0,88	35,7
2	0,8	54,4	0,30	0,73	36,6
3	1,41	54,0		1,60	35,9
4	1,43	55,0		0,85	35,8

Algumas partículas de ilmenita analisadas apresentaram exsolução de óxidos de ferro que não puderam ser detalhados pelo MEV (Ver Figura 4.2). É possível que o óxido encontrado seja o mineral Ti-magnetita, e neste caso a presença de vanádio na ilmenita poderia ser explicada por tais inclusões. Apesar disso, devido ao tamanho diminuto destas inclusões, concentrar o vanádio presente nelas por meios físicos ou físico-químicos não deve ser possível.

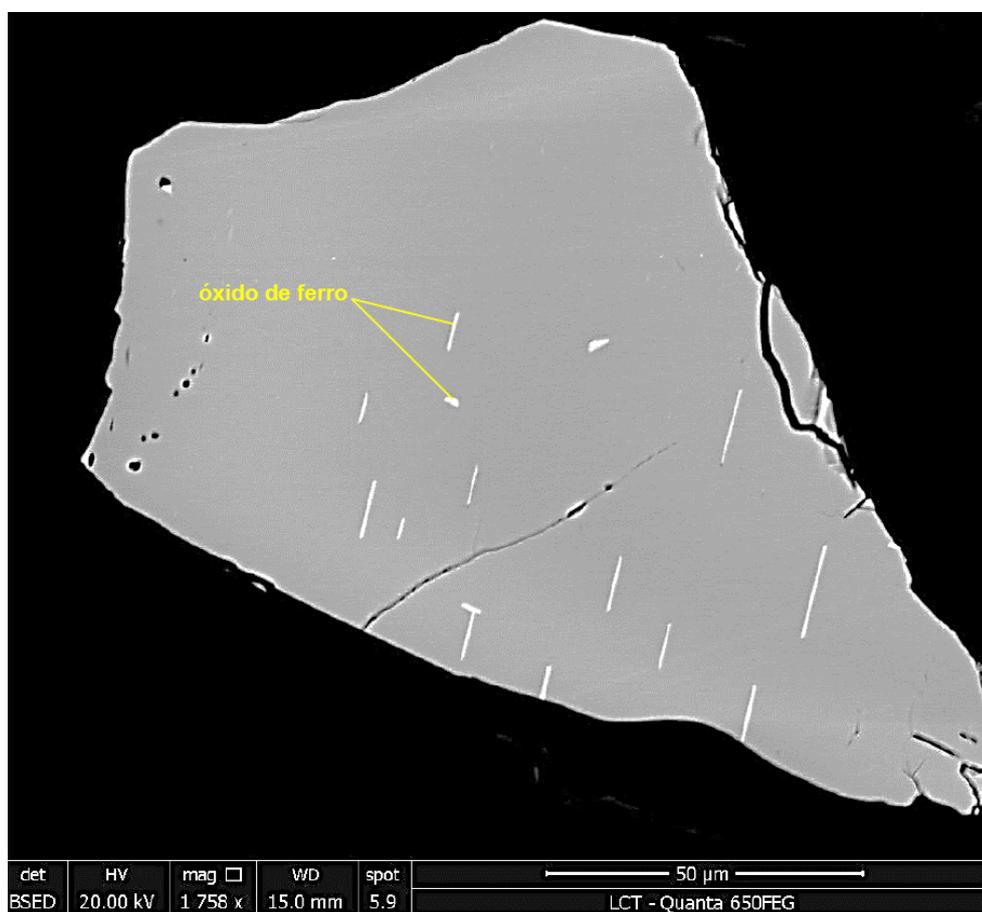


Figura 4.2 - Partícula de ilmenita com exsolução de óxido de ferro.

As informações obtidas na caracterização descrita aqui, justificam a realização de testes laboratoriais focados na concentração de ilmenita, com o objetivo de produzir um concentrado rico em TiO₂ que tenha potencial aproveitamento econômico, assunto que será tratado nas próximas seções.

4.2. ENSAIOS DE CONCENTRAÇÃO GRAVIMÉTRICA

A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos nos testes realizados em espiral concentradora e em mesa vibratória.

Tabela 4.7 - Resultados dos testes de concentração gravítica.

Ensaio	Alimentação		Concentrado		Rejeito		Recuperação (%)	
	%TiO ₂	%SiO ₂	%TiO ₂	%SiO ₂	%TiO ₂	%SiO ₂	TiO ₂	Massa
Mesa	18,6	28,3	22,5	25,7	13,7	31,7	67	56
Espiral	18,6	28,3	24,0	24,4	13,9	31,4	60	47

Nos dois ensaios realizados a recuperação de TiO₂ foi menor que 70% e o teor atingido de no máximo 24%. A baixa recuperação e baixo enriquecimento são esperados devido a pequena diferença entre as densidades dos principais minerais que compõem o rejeito não magnético, formado, principalmente, por ilmenita que possui densidade de 4,7 e por silicatos da família dos piroxênios e anfibólios que possuem densidade entre 2,70 e 3,70.

Esta afirmação pode ser defendida através do cálculo do critério de concentração, que fornece uma ideia da facilidade de se obter uma separação entre minerais por meio de processos gravíticos, desconsiderando o fator de forma das partículas minerais.

O critério de concentração (CC) pode ser calculado pela equação 1 mostrada abaixo (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

$$CC = \frac{\rho_P - \rho_A}{\rho_L - \rho_A} \quad (1)$$

Onde ρ_P , ρ_L e ρ_A são as gravidade específicas do mineral pesado, mineral leve e da água, respectivamente. A lista abaixo mostra a relação entre o critério de concentração e a facilidade de se fazer uma separação gravítica:

- para $CC > 2,5$, viável para separar partículas maiores que 74 μ m;
- para $1,75 < CC < 2,5$, viável para separar partículas maiores que 147 μ m;
- para $1,50 < CC < 1,75$, viável para separar partículas maiores que 1,4mm;
- para $1,25 < CC < 1,50$, viável para separar partículas maiores que 6mm;
- para $CC < 1,25$, inviável para qualquer tamanho.

Utilizando 1,0 como densidade da água, 4,7 como densidade da ilmenita e 2,7 como densidade dos silicatos pode-se calcular o critério de concentração conforme indicado na equação 1, obtendo-se:

$$CC = \frac{4,7-1,0}{2,7-1,0} = 2,18 \quad (2)$$

O resultado indica que a concentração da ilmenita, presente no rejeito não magnético, ocorre por métodos gravíticos de maneira satisfatória, apenas para partículas maiores que 147 μm , e como mostrado na Tabela 4.1 desta dissertação, praticamente todo o rejeito não magnético está abaixo de 150 μm , o que significa que este tipo de concentração tem poucas chances de funcionar.

Para confirmar essa indicação, dois ensaios em meio denso foram realizados para obter resultados qualitativos, o primeiro em bromofórmio, que possui densidade de 2,890, e o segundo em iodeto de metileno, que possui densidade de 3,325. No teste em bromofórmio todo o rejeito afundou e em iodeto de metileno mais de 90% do rejeito afundou.

Esse resultado implica que a maior parte dos minerais presentes no rejeito não magnético têm densidade maior que 3,325, uma vez que 90% dele afundou no ensaio em iodeto de metileno. Realizando-se novamente o cálculo do critério de concentração, desta vez considerando a densidade dos silicatos como 3,3, temos:

$$CC = \frac{4,7-1}{3,3-1} = 1,61 \quad (3)$$

O valor de 1,61 indica que a concentração gravítica funcionaria apenas se as partículas do rejeito fossem maiores que 1,4 mm, o que confirma que a concentração gravítica deve ser ineficiente para concentrar a ilmenita presente no rejeito não magnético.

4.3. ENSAIOS DE CONCENTRAÇÃO MAGNÉTICA

Os ensaios de concentração magnética foram realizados considerando que a ilmenita é um mineral fracamente magnético capaz de gerar um campo magnético induzido maior que 1 T (SVOBODA, 2004). O fluxograma apresentado na Figura 4.3 representa os testes realizados e a Tabela 4.8 resume os resultados.

Tabela 4.8 - Resultado dos ensaios de concentração magnética.

Teste	Concentrado	Recuperação mássica (%)	Recuperação de TiO ₂ (%)	Teor TiO ₂ (%)
1	A	2	1	6,5
	B	16	31	22,0
	C	27	44	18,4
2	A	1	2	6,3
	B	17	31	28,5
	C	22	31	21,8

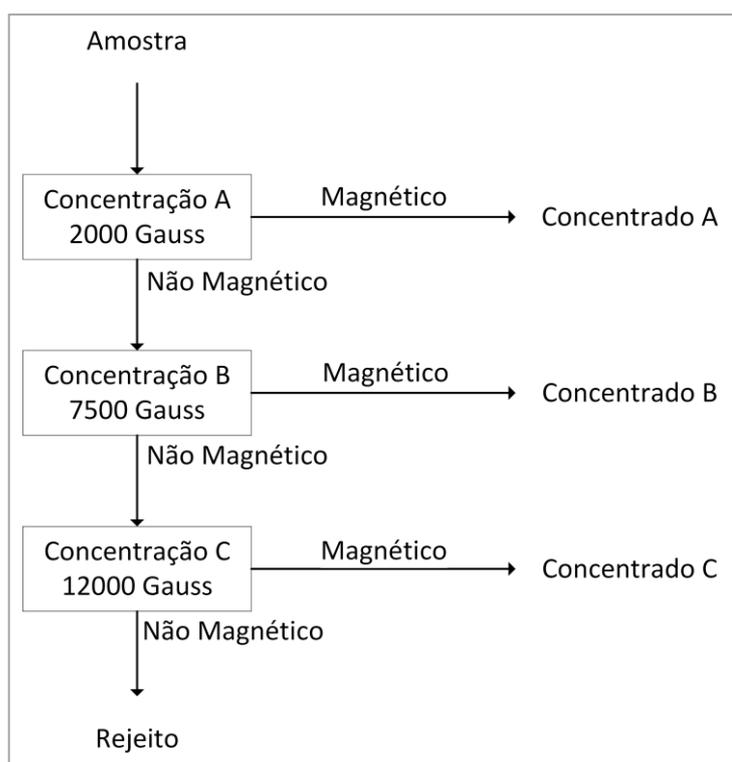


Figura 4.3 - Circuito do ensaio de concentração magnética.

Observa-se que o maior enriquecimento foi obtido no teste 2 com o concentrado B, no qual o teor foi de 28,5% de TiO₂ e a recuperação de apenas 31% e a maior recuperação foi alcançada no teste 1, com um valor de 75% considerando que o concentrado final é a junção do concentrado B, proveniente da concentração a 7500 Gauss, e do concentrado C, proveniente da concentração a 12000 Gauss.

A baixa recuperação e o pequeno enriquecimento podem ser explicados pela composição mineralógica, pois a ilmenita e os piroxênios, que são dois dos minerais mais abundantes no rejeito, são paramagnéticos com níveis semelhantes de susceptibilidade magnética (SVOBODA, 2004), de modo que o uso de concentração magnética pode não ser eficiente para separar estes minerais.

4.4. FLOTAÇÃO EM BANCADA

Para execução dos testes de flotação em bancada utilizou-se outra alíquota da amostra de rejeito usada na caracterização, e uma segunda análise química foi realizada. A Tabela 4.9 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 4.9 – Análise granuloquímica do rejeito não magnético.

Massas e teores		Fração (μm)				TOTAL
		+106	-106 +45	-45 +10	-10	
% Massa	Massa	30,9	28,1	32,2	8,89	100
	TiO ₂ em massa	19	33,5	39,7	7,71	100
Teor (%)	SiO ₂	39,2	32,6	32,2	33,7	34,4
	Fe	17,5	20,7	20,8	19,9	19,6
	TiO ₂	7,88	15,3	15,8	11,1	12,8
	MgO	9,62	8,38	8,41	9,2	8,83
	CaO	8,74	7,47	7,23	6,08	7,61
	Al ₂ O ₃	7,91	6,26	5,96	7,28	6,74
	Na ₂ O	0,72	0,51	0,45	0,37	0,59
	MnO	0,31	0,43	0,44	0,36	0,39
	K ₂ O	0,41	0,26	0,23	0,28	0,31
	V ₂ O ₅	0,26	0,25	0,25	0,36	0,27
	P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Por ser parte da mesma amostra utilizada na caracterização química e mineralógica, descritas neste trabalho, ambas apresentam resultados semelhantes, com mais de 30% de SiO₂, cerca de 20% de Fe e pouco mais de 12% de TiO₂.

Os nove primeiros testes de flotação realizados, tiveram o objetivo de compreender o potencial que a flotação poderia ter para o rejeito não magnético. Estes ensaios iniciais foram realizados com adição estagiada de reagentes e condicionamento de dois minutos a cada adição, e apresentaram recuperações entre 0,5 e 96,4% com teores de concentrado que chegaram a mais de 43%. A Tabela 4.10 mostra os resultados de concentração e recuperação de cada um dos testes iniciais.

Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios iniciais de flotação com diferentes reagentes e condições e 2 minutos de condicionamento.

Teste	Coletor	Modificador	Concentração do modificador (g/t)	pH	Teor TiO ₂ (%)	Recuperação (%)
A1	A	Iônico	400	5	43,3	37,6
A2	A	Iônico	500	5	42,3	31,8
A3	A	Iônico	600	5	43,3	18,9
A4	A	Polimérico	400	4	39,3	74,7
A5	A	Polimérico	400	5	30,4	89,5
A6	A	Polimérico	400	6	19,4	96,4
A7	B	Polimérico	400	Natural*	22,6	39,1
A8	C	Polimérico	400	Natural*	7,4	0,5
A9	D	Polimérico	400	Natural*	22,6	76,9

*Não houve adição de ácido. O pH natural da polpa varia em torno de 7,5.

Os ensaios realizados com os coletores B, C e D tiveram os piores resultados de recuperação e teor de concentrado. Já os testes realizados com o coletor A (mistura de ácido fosfórico e álcool graxo) alcançaram as mais altas recuperações quando utilizado em conjunto com o modificador polimérico (reagente da família dos etoxilados) e os teores mais altos quando utilizado com modificador iônico, indicando que o modificador polimérico age como co-coletor de ilmenita e o modificador iônico age como depressor de ganga.

Além disso observou-se que o aumento da concentração do modificador iônico reduz, consideravelmente, a recuperação de TiO₂, enquanto a redução do pH, com uso do modificador polimérico, aumenta, significativamente, o teor do concentrado produzido.

Para avaliar qual dos testes apresentou melhor resultado, optou-se por compará-los com um alvo, aplicando como índice de desempenho a distância entre o par ordenado formado pelo teor e recuperação de cada resultado e o formado pelo teor e recuperação do alvo, de forma semelhante a utilizada nos trabalhos de BAZIN e HODOUIN (1997). A equação 4 apresenta um índice de desempenho:

$$I_d = \sqrt{(T_a - T)^2 + (R_a - R)^2} \quad (4)$$

Onde:

I_d é Índice de desempenho;

T_a é o teor do alvo;

T é o teor obtido no ensaio a ser comparado;

R_a é a recuperação do alvo;

R é a recuperação obtida no ensaio a ser comparado.

Considerando que na usina de Otanmaki, citada no capítulo 2 deste trabalho, o concentrado era produzido com 88% de recuperação e 44% de TiO_2 (BULATOVIC, 2010), pode-se estabelecer como alvo superar este resultado, obtendo um concentrado com 50% de TiO_2 e recuperação de 95%. O gráfico da Figura 4.4 compara o alvo estabelecido com os resultados obtidos.

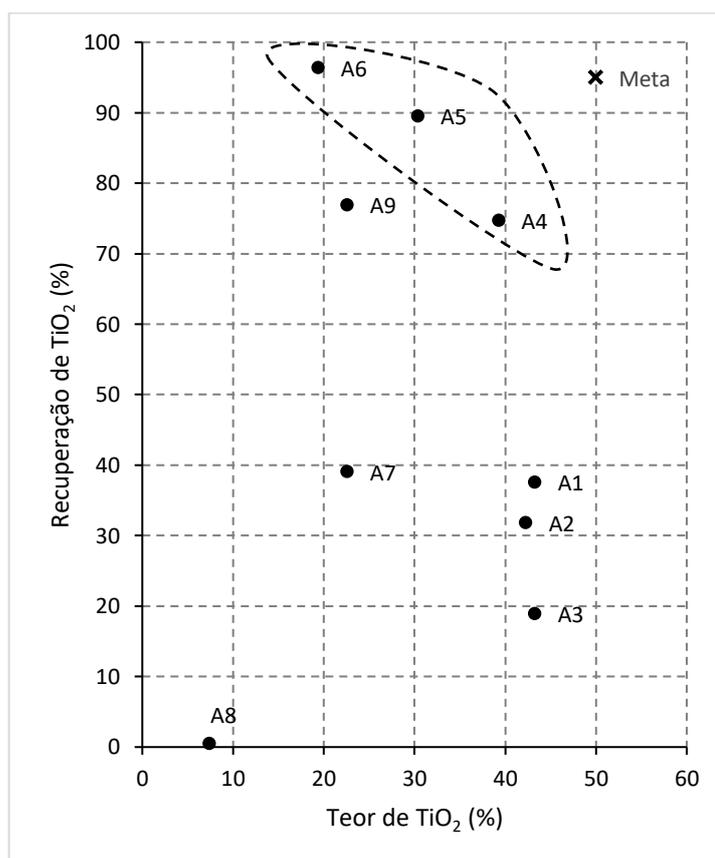


Figura 4.4 - Comparação entre recuperação e teor de TiO_2 no concentrado dos primeiros testes de flotação com alvo, e destaque para os três melhores resultados.

Os ensaios A4, A5 e A6, todos realizados com o coletor A e o modificador polimérico, estão visivelmente mais próximos do alvo estabelecido e, portanto, obtiveram os melhores resultados. Essa afirmação pode ser confirmada calculando a distância entre alvo e os resultados de cada ensaio através da fórmula de distância entre dois pontos, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.11. A combinação do coletor A e do modificador polimérico apresentaram os melhores resultados e, por isso, foram utilizados os testes de cinética de flotação.

Tabela 4.11 – Índice de desempenho dos resultados iniciais.

Teste	Coletor	Modificador	pH	I _d
A1	A	Iônico	5	57,8
A2	A	Iônico	5	63,7
A3	A	Iônico	5	76,4
A4	A	Polimérico	4	22,9
A5	A	Polimérico	5	20,4
A6	A	Polimérico	6	30,6
A7	B	Polimérico	Natural*	62,3
A8	C	Polimérico	Natural*	103,7
A9	D	Polimérico	Natural*	32,8

*Não houve adição de ácido. O pH natural da polpa varia em torno de 7,5.

A Figura 4.5 apresenta o comportamento do teor de TiO₂ por tempo de coleta nos testes de cinética realizados apenas com etapa de desbaste, ensaios B1, B2, B3 e B4, que utilizaram, respectivamente, 200, 400, 600, 800 g/t de modificador polimérico.

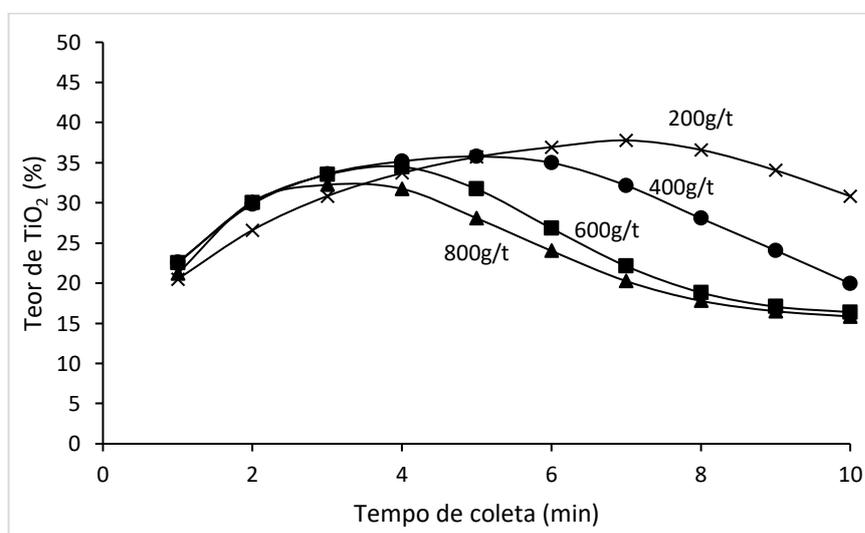


Figura 4.5 – Teor de TiO₂ x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.

A Figura 4.5 indica uma tendência de redução de teor de TiO₂ com o aumento da concentração de modificador polimérico para o mesmo tempo de coleta, com exceção dos resultados obtidos com 200 g/t e menos de 6 minutos de coleta. Uma explicação para esta redução de teor é a possível interação entre os minerais de ganga e o modificador polimérico, de modo que, o aumento de concentração deste reagente, provoca uma maior coleta de ganga. Percebe-se, ainda, que nas primeiras (um ou dois minutos de coleta) e nas últimas coletas (oito minutos ou mais de coleta) a concentração de TiO₂ é menor do que nas intermediárias.

A diminuição do teor de titânio nas últimas coletas dos ensaios de flotação é comum, uma vez que o aumento do tempo de teste proporciona mais chances de arraste da ganga pelas bolhas de ar. Já o teor mais baixo de TiO_2 nas primeiras coletas, em relação às intermediárias, não é comum e pode ter ocorrido em razão da adição estagiada de coletor, e a uma possível afinidade entre este e algum dos minerais de ganga. Neste caso esta ganga pode ter competido com a ilmenita pelo coletor nas primeiras coletas, mas à medida que o mineral de ganga competidor foi exaurido a ilmenita passou a ter menos concorrência, sendo coletada de forma mais intensa e enriquecendo o concentrado em titânio.

A Figura 4.6 apresentada seguir, mostra o comportamento do teor de TiO_2 por tempo de coleta nos testes de cinética realizados apenas com etapa de desbaste, ensaios B1, B2, B3 e B4, que utilizaram, respectivamente, 200, 400, 600, 800 g/t de modificador polimérico. Essa figura indica que, para o mesmo tempo de coleta, aumentar da concentração de tensoativo eleva a recuperação. Por exemplo, para 4 minutos de coleta, as recuperações obtidas foram 17, 34, 66 e 83% para as dosagens de 200, 400, 600 e 800 g/t de modificador respectivamente. Este comportamento de aumentar a recuperação pode significar que este modificador polimérico age como co-coletor de ilmenita na flotação do rejeito não magnético.

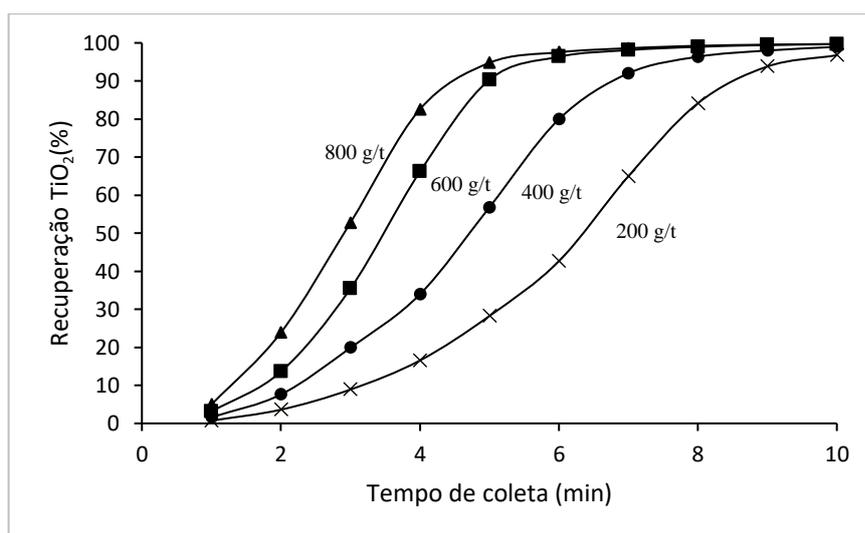


Figura 4.6 - Recuperação de TiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.

Observando a Figura 4.7 a seguir, que apresenta a recuperação de SiO_2 por tempo de coleta nos mesmos ensaios de cinética, nota-se que os silicatos são coletados em maior quantidade com o aumento da concentração do modificador polimérico. Isso pode indicar que o tensoativo usado não só aumenta a eficiência da coleta da ilmenita, mas também proporciona uma maior recuperação de silicatos.

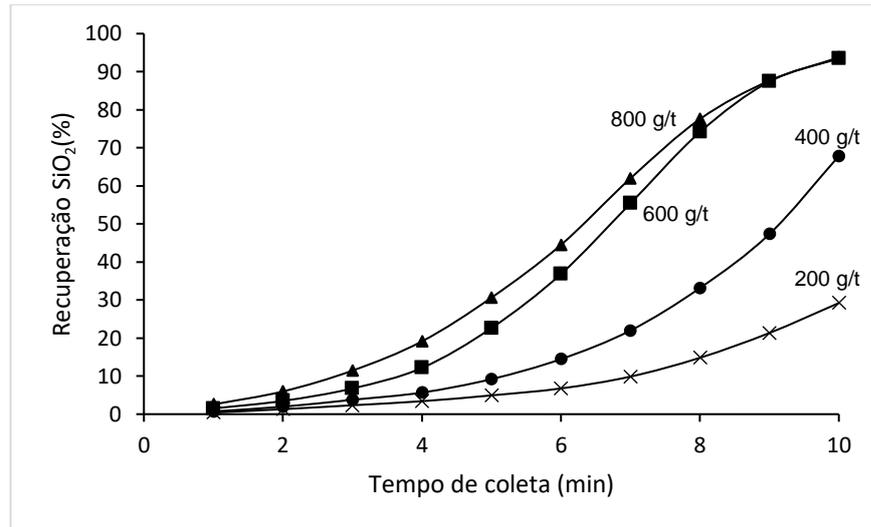


Figura 4.7 - Recuperação de SiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.

Esse efeito de aumento da recuperação de silicatos com o aumento de reagente de coleta também foi observado no trabalho de YANG et. al. (2016), que indicou um aumento significativo na recuperação de olivina com o aumento da concentração de oleato de sódio.

O gráfico da Figura 4.8, do Teor de SiO_2 versus Tempo de coleta, mostra a existência de dois momentos de coleta de silicatos, um nas primeiras coletas e outra nas últimas coletas. Estes dois momentos podem ser causados pela coleta de silicatos diferentes, um que possui afinidade pelo coletor ou com o tensoativo, e é coletado desde o início, e outro que é arrastado nos estágios finais devido ao tempo excessivo do ensaio.

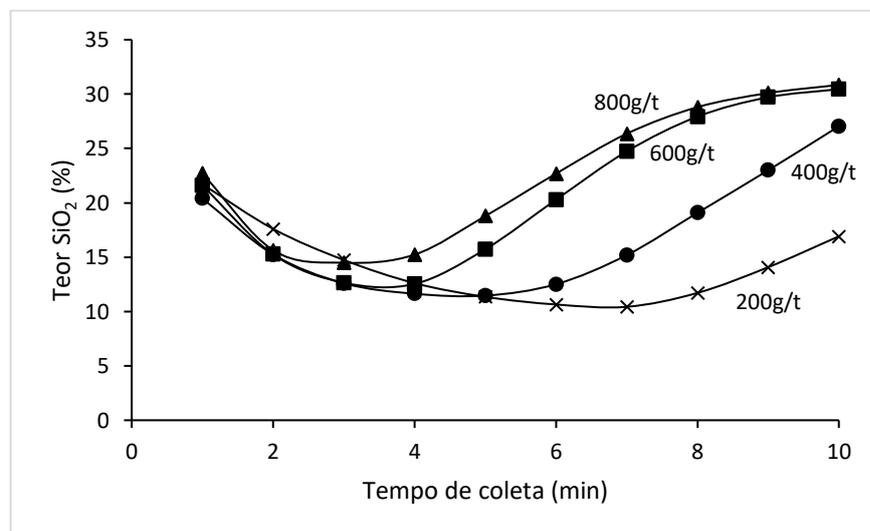


Figura 4.8 - Teor de SiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética de desbaste com coletor A e diferentes concentrações de modificador polimérico.

A Tabela 4.12 apresenta as condições dos ensaios de cinética realizados com, pelo menos, duas etapas de limpeza, que foram realizadas após aos ensaios com apenas etapa de desbaste. Cada etapa de condicionamento foi realizada em um tempo total de dois minutos.

Tabela 4.12 - Condições dos ensaios de cinética com mais de uma etapa.

Teste	Concentração (g/t)		Número de etapas ^c				pH		
	Coletor	Modificador	Cond	Desb	Limp	Retrat	Desb	Limp	Retrat
C1	140 ^a	400	4	1	2	0	5	4	4
C2	150 ^b	400	5	1	2	0	5	4	4
C3	200	400	4	1	2	1	5	4	4
C4	200	200	4	1	2	1	5	4	4
C5	200	200	4	1	2	1	4	4	4
C6	250	200	4	1	2	1	4	4	4
C7	250	400	5	1	3	1	4	4	4
C8	200	400	4	1	2	1	4	4	4

a – Dos 140 g/t, 20 g/t foram adicionadas na 2ª etapa de limpeza.

b – Dos 150 g/t, 10 g/t foram adicionadas na 1ª etapa de limpeza e 20 g/t na 2ª etapa de limpeza.

c – Cond = Condicionamento, Desb = Desbaste, Limp = Limpeza e Retrat = Retratamento

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram, respectivamente, a relação entre recuperação *versus* teor de TiO₂ e o comportamento da recuperação de TiO₂ por tempo de coleta para esses testes.

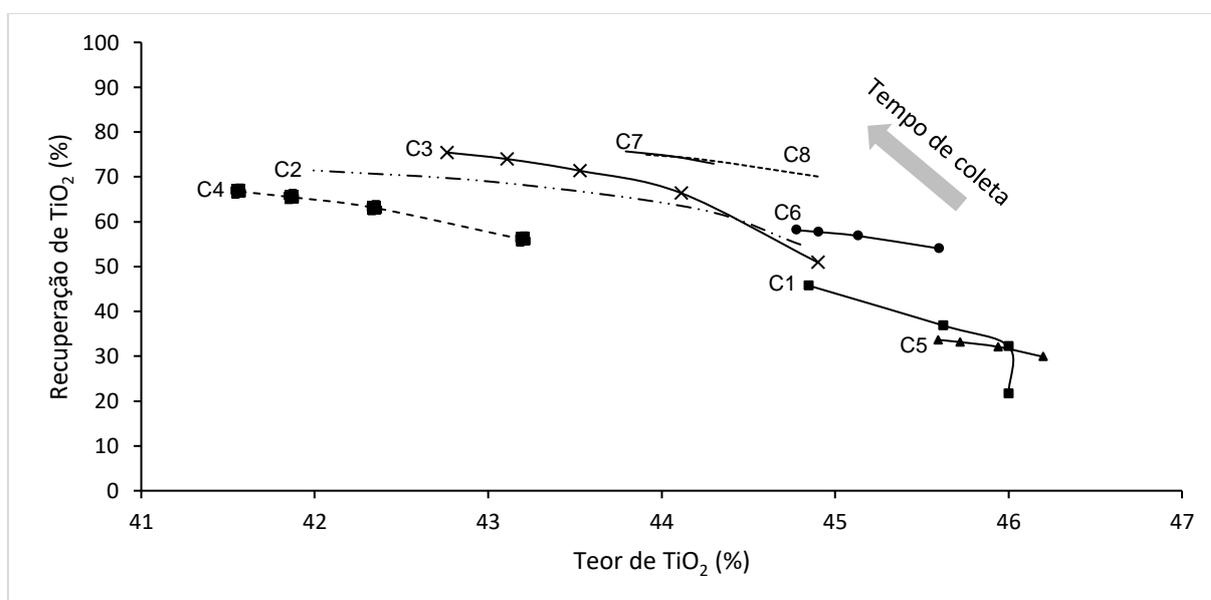


Figura 4.9 - Recuperação de TiO₂ x Teor de TiO₂ dos ensaios de cinética com coletor A e modificador polimérico.

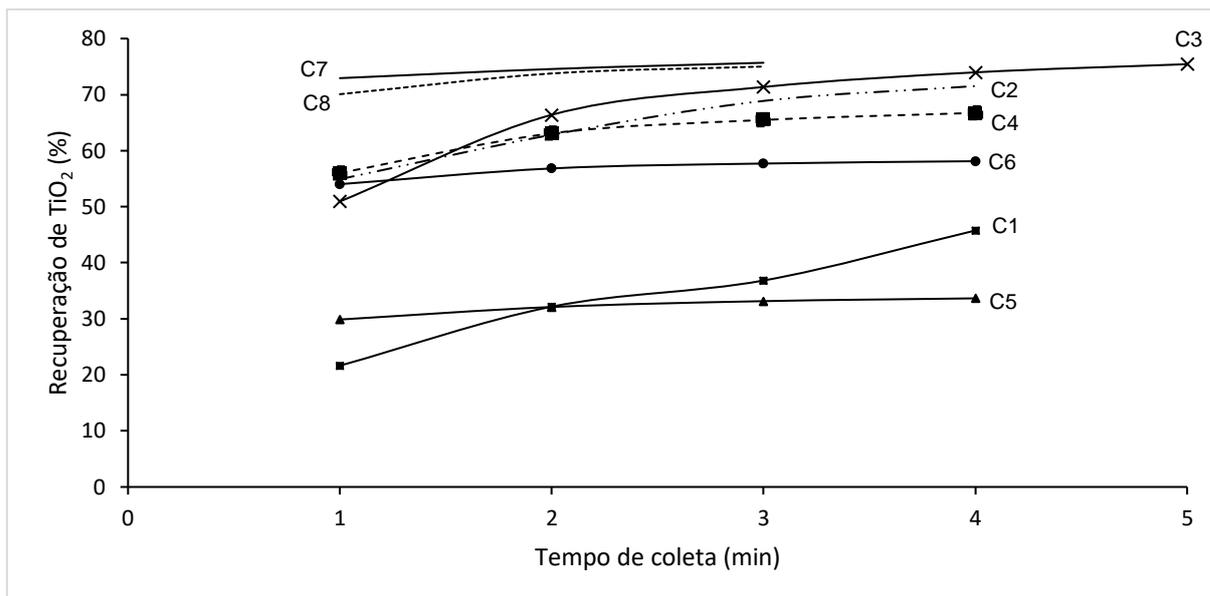


Figura 4.10 - Recuperação de TiO_2 x Tempo de coleta dos ensaios de cinética com coletor A e modificador polimérico.

Os resultados dos ensaios de cinética com etapas de limpeza indicam que a inclusão dessas etapas permite o aumento do teor de TiO_2 no concentrado para valores acima de 40%, mesmo com 400 g/t de tensoativo. Em contrapartida, o aumento na concentração do modificador polimérico promove maior recuperação metálica, de forma que os três ensaios de maior recuperação foram realizados com concentração de 400 g/t de tensoativo.

Para avaliar qual foi o ensaio com melhores resultados, pode-se compará-los com a meta de 95% de recuperação e 50% de TiO_2 no concentrado, como feito anteriormente neste capítulo. A Tabela 4.13 apresenta os resultados de cada coleta de todos os ensaios de flotação com estágio de limpeza e os compara com o alvo estabelecido através do índice de desempenho I_d .

Tabela 4.13 – Índice de desempenho dos ensaios de cinética considerando alvo de 95% de recuperação e 50% de TiO₂.

Ensaio	Coleta	pH	Concentração (g/t)		Teor (%TiO ₂)	Recuperação de TiO ₂ (%)	I _d
			Coletor	Modificador			
C1	1	5	140	400	46,0	21,6	73,5
	2				46,0	32,2	63,0
	3				45,6	36,8	58,3
	4				44,8	45,8	49,5
C2	1	5	150	400	44,8	54,9	40,4
	2				44,2	62,8	32,7
	3				43,0	68,9	27,0
	4				42,0	71,5	24,8
C3	1	5	200	400	44,9	50,9	44,4
	2				44,1	66,4	29,2
	3				43,5	71,4	24,5
	4				43,1	74,0	22,1
	5				42,8	75,4	20,9
C4	1	5	200	200	43,2	56,0	39,6
	2				42,3	63,1	32,8
	3				41,9	65,5	30,6
	4				41,6	66,7	29,5
C5	1	4	200	200	46,2	29,9	65,2
	2				45,9	32,1	63,0
	3				45,7	33,1	62,0
	4				45,6	33,7	61,5
C6	1	4	250	200	45,6	54,0	41,2
	2				45,1	56,8	38,5
	3				44,9	57,7	37,6
	4				44,8	58,1	37,2
C7	1	4	250	400	44,3	72,9	22,8
	2				44,1	74,6	21,3
	3				43,8	75,7	20,3
C8	1	4	200	400	44,9	70,1	25,4
	2				44,3	73,8	22,0
	3				43,9	75,0	20,9

Nota-se que a terceira coleta do ensaio C7, realizado em pH 4, 250 g/t de coletor e 400 g/t de modificador, obteve o resultado mais próximo do alvo estabelecido, atingindo recuperação metálica de 75,7%, recuperação mássica de 27% e teor de TiO₂ de 43,8%. Percebe-se, também, que os ensaios C8 e C3 realizados em pH 4, 200 g/t de coletor e 400 g/t de modificador e em pH 5, 200 g/t de coletor e 400 g/t de modificador, possuem índice de desempenho muito semelhante ao do melhor resultado.

Para explorar o efeito de tempo de condicionamento, uso de ativador e pré-tratamento superficial da ilmenita na eficiência da flotação foram realizados outros 8 ensaios mantendo o pH em 4, e as dosagens de coletor e modificador em 200 e 400 g/t, respectivamente (Condições

do teste 18). A Tabela 4.14 apresenta as condições destes ensaios e as Figuras 4.11 e 4.12 mostram, respectivamente, a relação entre recuperação *versus* teor de TiO_2 e o comportamento da recuperação de TiO_2 por tempo de coleta para esses testes, adotando o teste C8 (pH 4 / 200+400g/t) como base de comparação, sendo indicado como na Tabela 4.14 como teste D1.

Tabela 4.14 - Condições dos 8 ensaios adicionais de cinética.

Teste	Concentração (g/t)		H_2SO_4 (%)	Número de etapas ^c				pH		
	Coletor	Modificador		Cond	Desb	Limp	Retrat	Desb	Limp	Retrat
D1	200	400	0	4	1	2	1	4	4	4
D2 ^a	200	400	0	4	1	2	1	4	4	4
D3 ^b	200	400	0	4	1	2	1	4	4	4
D4	200	400	0,5	4	1	2	1	4	4	4
D5	200	400	1,0	4	1	2	1	4	4	4
D6	200	400	1,5	4	1	2	1	4	4	4
D7	200	400	2,0	4	1	2	1	4	4	4
D8	200	400	3,0	4	1	2	1	4	4	4
D9	200	400	5,0	4	1	2	1	4	4	4

a – Adição de 200 g/t de CuSO_4 na etapa de pré-condicionamento.

b – Tempo de pré-condicionamento aumentado de 2 para 30 minutos.

c – Cond = Condicionamento, Desb = Desbaste, Limp = Limpeza e Retrat = Retratamento

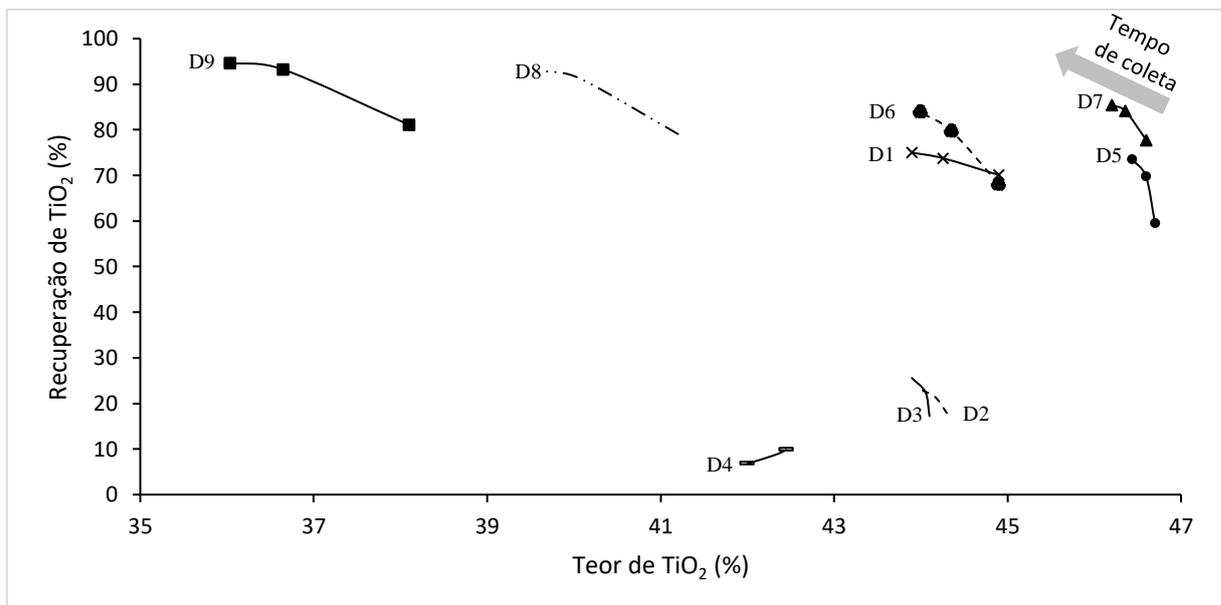


Figura 4.11 - Recuperação de TiO_2 x Teor de TiO_2 dos ensaios de cinética com 200 g/t de coletor A e 400 g/t de modificador polimérico, para 8 condições adicionais.

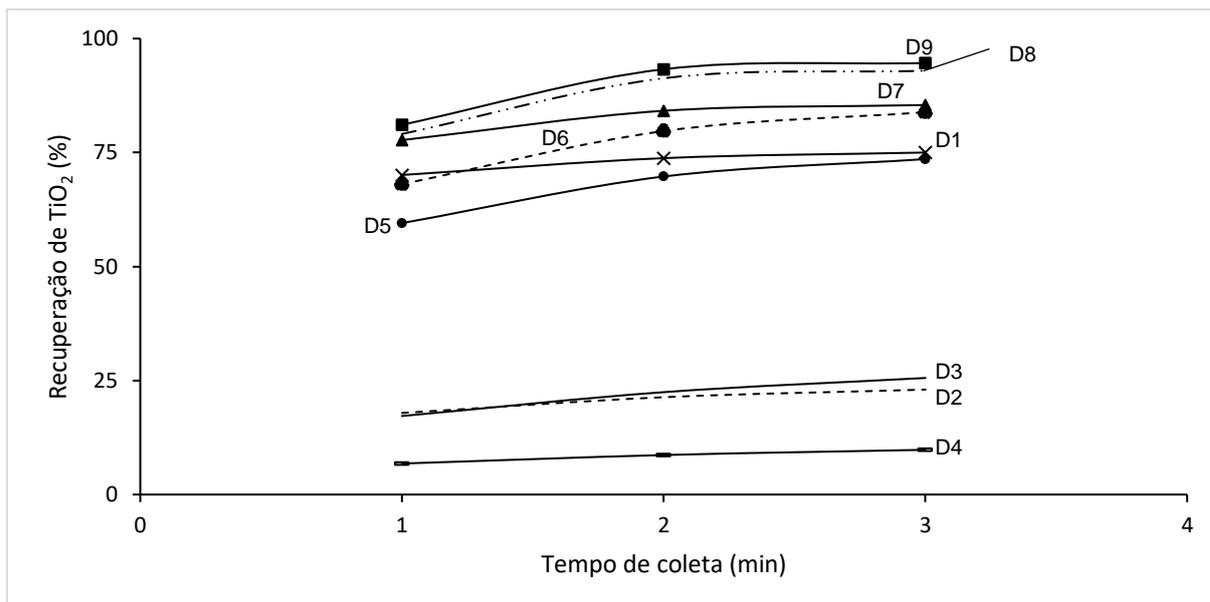


Figura 4.12 - Recuperação de TiO₂ x Tempo de coleta dos ensaios de cinética com 200 g/t de coletor A e 400 g/t de modificador polimérico, para 8 condições adicionais.

Comparando os resultados dos 8 ensaios adicionais de cinética com o caso base, através da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, pode-se dizer que o aumento do tempo de pré-condicionamento, o uso de 200g/t de CuSO₄ e a adição de H₂SO₄ podem reduzir, significativamente, a recuperação de TiO₂. Pode-se afirmar, também, que após 2 minutos de coleta não há aumento significativo na recuperação de TiO₂ em nenhum dos casos.

Ao mesmo tempo é possível afirmar que o uso de uma solução com mais de 1% de H₂SO₄, na formação da polpa antes da atrição, aumenta, significativamente, a recuperação, resultado semelhante ao encontrado nos trabalhos de CHIKIN (1965), VISLOGULOV (1957), SYSOLYATIN et. Al. (1972), ABEIDU e KHOLEIF (1976), HE (2000) e PARAPARI et. al. (2017).

Segundo PARAPARI et. al. (2017), três fenômenos podem explicar esse aumento na recuperação. O primeiro é a dissolução da superfície da ilmenita, que aumenta a exposição dos cátions de Ti e Fe, permitindo maior ação do coletor. O segundo é que o ácido provoca a oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺, o que, como indicado por GUTIÉRREZ (1976), permite que o coletor se mantenha na superfície do mineral sem ser dissolvido novamente. O terceiro é o da dissolução do Fe²⁺ das olivinas e piroxênios, que pode reduzir a interação entre o coletor e estes minerais de ganga.

A mesma comparação, com a meta de 95% de recuperação e 50% de TiO₂ no concentrado feita anteriormente, pode ser usada para avaliar qual foi o ensaio adicional com melhores resultados. A Tabela 4.15 apresenta os resultados de cada coleta de todos os ensaios

de flotação com estágio de limpeza e os compara com o alvo estabelecido através do índice de desempenho I_d .

Tabela 4.15 - Índice de desempenho dos 8 ensaios adicionais de cinética considerando alvo de 95% de recuperação e 50% de TiO_2 .

Ensaio	Descrição	Coleta	Teor (% TiO_2)	Recuperação (%)	I_d
D1	Base	1	44,9	70,1	25,4
		2	44,3	73,8	22,0
		3	43,9	75,0	20,9
D2	200g/t $CuSO_4$	1	44,3	17,9	77,3
		2	44,2	21,3	73,9
		3	44,0	23,0	72,2
D3	30 minutos de Pré-condicionamento	1	44,1	17,2	78,0
		2	44,1	22,5	72,8
		3	43,9	25,6	69,7
D4	0,5% H_2SO_4	1	42,0	6,8	88,6
		2	42,3	8,7	86,7
		3	42,5	9,8	85,5
D5	1% H_2SO_4	1	46,7	59,5	35,6
		2	46,6	69,7	25,5
		3	46,4	73,6	21,7
D6	1,5% H_2SO_4	1	44,9	68,1	27,4
		2	44,4	79,7	16,3
		3	44,0	83,9	12,7
D7	2% H_2SO_4	1	46,6	77,7	17,6
		2	46,4	84,2	11,4
		3	46,2	85,4	10,3
D8	3% H_2SO_4	1	41,2	79,1	18,2
		2	40,1	91,3	10,6
		3	39,6	93,0	10,6
D9	5% H_2SO_4	1	38,1	81,1	18,3
		2	36,6	93,3	13,5
		3	36,0	94,6	14,0

Nota-se que a terceira coleta, do ensaio realizado com uma solução a 2% de H_2SO_4 , obteve o resultado mais próximo do alvo estabelecido, atingindo recuperação metálica de 85,4%, recuperação mássica de 28% e concentração de TiO_2 de 46,2%, sendo melhor também do que o caso base.

Considerando uma possível aplicação do melhor resultado na usina da Vanádio de Maracás S.A., seria possível produzir um concentrado de ilmenita com mais de 45% de TiO_2 a partir do rejeito não magnético, e neste caso as recuperações mássica e de TiO_2 seriam de, aproximadamente, 17 e 62%, respectivamente, já que todos os ensaios de flotação foram

realizados com material passante em 106 μm e retido em 10 μm , faixa que contém cerca de 60% da massa e 73% de TiO_2 total do rejeito (Tabela 4.9).

Com isso a produção de concentrado de ilmenita, a partir do rejeito não magnético, poderia reduzir a massa disposta em bacias em cerca de 17%, além de gerar receita com a venda do concentrado de ilmenita.

4.5. ENSAIOS PILOTO

Os ensaios realizados em planta piloto utilizaram uma amostra de 11 t de rejeito não magnético que, após deslamagem, foi submetida aos testes de flotação piloto. A Tabela 4.16 apresenta o resultado geral desses testes.

Tabela 4.16 – Resultado da flotação piloto em pH 5, com coletor da família dos ácidos fosfóricos e depressor iônico da família dos silicatos.

Fluxo	Teor (%)								Recuperação (%)	
	TiO ₂	Fe	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Mn	K ₂ O	Massa	TiO ₂
Alimentação	15,2	18,2	31,1	9,2	5,3	5,4	0,3	0,2	100,0	100,0
Grossos (+106 μm)	6,6	15,4	37,8	10,2	6,3	7,0	0,2	0,4	28,1	11,6
Finos (-20 μm)	15,0	18,1	28,4	9,3	4,2	5,6	0,3	0,2	11,7	10,8
Concentrado final	41,4	33,2	7,5	4,5	1,0	0,8	0,5	0	27,0	69,2
Rejeito da flotação	4,5	15,8	43,7	10,1	8,2	8,0	0,2	0,4	33,2	8,4

Observa-se que a flotação realizada em escala piloto foi capaz de produzir um concentrado com mais de 41% de TiO_2 e recuperar 69% do total de titânio presente na amostra inicial, sendo 22,4% do titânio perdido nas etapas de classificação granulométrica, o que significa que a recuperação da etapa de flotação foi de 89%. Além disso o alto teor de TiO_2 e os baixos teores de sílica e alumínio indicam alto teor de ilmenita e baixo teor de silicatos no concentrado.

Percebe-se, ainda, que para todos os elementos analisados, os teores nos finos são muito próximos aos da alimentação, indicando que a fração menor que 106 μm não é diferente da amostra, do ponto de vista mineralógico. O mesmo não pode ser afirmado para as partículas maiores que 106 μm , que possuem teores maiores que as da alimentação para sílica e alumínio, enquanto os teores de titânio e ferro são menores, indicando uma diferenciação mineralógica por faixa granulométrica na amostra original coletada na usina da Vanádio de Maracás S.A.

Como já comentado anteriormente na seção 4.1 deste trabalho, essa diferenciação pode ser causada pela operação do hidrociclone da moagem da usina, que além de classificar as

partículas moídas por granulometria, realiza, também, uma concentração gravimétrica devidos aos princípios de operação deste equipamento.

Por fim, a presença de altos teores de Al, Ca e Si no rejeito indica que este é, predominantemente, composto por silicatos, mas ainda possui quantidade considerável de ilmenita, pois apresenta teor de TiO_2 acima de 4% e, como já apresentado, 99% do titânio do rejeito está associado a este mineral.

Tanto a presença de sílica no concentrado, quanto a de titânio no rejeito, evidenciam uma certa ineficiência da planta piloto, e isso significa que a flotação tem o potencial de recuperar mais de 70% do titânio alimentado e produzir um concentrado com mais 41% de TiO_2 .

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO

A primeira etapa da caracterização do concentrado da flotação consistiu em realizar as análises químicas da amostra. Observando a Tabela 4.17, que resume os resultados das análises, é possível afirmar que a flotação piloto foi capaz de replicar o enriquecimento de TiO_2 para valores maiores que 41%.

Tabela 4.17 - Composição química do concentrado ilmenítico por fração granulométrica.

% em massa		Fração (μm)				Total
		+74	-74+37	-37+20	-20	
Massa	Retida simples	7,7	21,9	47,9	22,6	-
	Retida acumulada	7,7	29,6	77,5	100	-
Teores	TiO_2	39,9	42,6	41,9	39,3	41,9
	Fe	32,3	32,5	32,2	31,4	32,3
	SiO_2	7,92	6,42	7,33	8,7	7,2
	MgO	4,82	4,02	4	4,23	4,22
	Al_2O_3	0,59	0,58	0,81	1,21	0,76
	CaO	0,63	0,7	1,06	1,5	0,93
	Mn	0,59	0,61	0,61	0,58	0,61
	V_2O_5	0,16	0,18	0,18	0,23	0,14*
	P	0,011	0,007	0,009	0,012	0,006
	Na_2O	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
	K_2O	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
	Cr_2O_3	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10

*Teor de V dosado por ICP e convertido para V_2O_5 para efeito comparativo com o teor calculado a partir das análises de FRX.

Observa-se que a variação de titânio entre as frações granulométricas é muito pequena, o que indica uma concentração uniforme de ilmenita entre elas. Teores de alumínio e cálcio, que no rejeito estão associados, principalmente, aos silicatos (como mostrado na Tabela 4.3) são maiores nas frações mais finas, o que pode indicar uma ineficiência da flotação nestas granulometrias, resultando no arraste de silicatos. Já o aumento no teor de vanádio nas frações abaixo de 20 μm pode significar arraste de pequenas partículas de magnetita para o concentrado ilmenítico, ou que a ilmenita nessa fração possui maior teor de vanádio.

A Tabela 4.18, que apresenta resultados obtidos por MEV, evidencia que os principais minerais que compõem o concentrado da flotação são ilmenita, olivina, piroxênios cálcicos e anfibólios cálcicos, os dois últimos representados na mesma coluna como o mesmo grupo de minerais. Observa-se que mais de 15% da massa de concentrado é formada por silicatos, isso indica oportunidade de melhoria caso os silicatos estejam liberados, pois pode-se realizar novos testes de flotação com uso de depressores de olivina, piroxênios e anfibólios para aumentar a concentração de ilmenita no produto gerado.

Tabela 4.18 - Estimativa da composição mineralógica por fração granulométrica no concentrado (%contida).

Fração (μm)	Minerais						
	Ilmenita	Olivina	Piroxênio e Anfibólios cálcicos	Serpentina	Ti- Magnetita	Clorita	Outros
+74	79	11	5	2,1	1,4	0,5	1,2
-74+37	84	8,6	5	1,1	0,5	0,5	0,4
-37+20	83	7,6	7	0,7	0,8	0,6	0,6
Total	83	8,2	6,3	1	0,8	0,6	0,6

Os dados apresentados na Tabela 4.19, sobre os principais elementos do concentrado por mineral portador, indicam que 94% do vanádio, 99% do TiO_2 , 87% do ferro e 91% do manganês presentes no concentrado da flotação estão associados a ilmenita. Além disso, 100% do fósforo está na apatita e a presença de silicatos no concentrado é responsável pelas concentrações de Si, Al, Ca e Mg.

Tabela 4.19 - Partição dos principais elementos do concentrado por mineral portador (%contida).

Mineral	Elemento								
	V ₂ O ₅	TiO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO
Ilmenita	94	99	87	0,5	0,5	0	91	0	17
Olivina	0	0,33	7	44	0	0	8	0	47
Piroxênio e Anfibólios cálcicos	0	0,33	3	44	67	0	1	96	25
Serpentina	0	0	0,33	6	0	0	0	0	7
Ti-Magnetita	6	0,33	2	0,5	0	0	0,5	0	0
Clorita	0	0	0,33	2	18	0	0	0	3
Caulinita	0	0	0	1	15	0	0	0	0
Apatita	0	0	0	0	0	100	0	3	0
Outros	0	0	0,33	2	0,5		0,5	1	1

Para compreender se é possível reduzir a quantidade de contaminantes no concentrado, é necessário observar o estado de liberação da ilmenita e dos minerais de ganga. As Tabelas 4.20 e 4.21 apresentam, respectivamente, a liberação da ilmenita e dos silicatos no concentrado, considerando como livres as partículas com 95% ou mais de fração em área de um mesmo mineral.

Tabela 4.20 - Distribuição das formas de associação da ilmenita (% em massa).

Associação	Fração (µm)			
	Total (+20)	+74	-74+37	-37+20
Livre	97,9	95,9	97,9	98,9
Mista em binárias	2	4	2	1
Mista em outras (>2)	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabela 4.21 - Distribuição das formas de associação dos silicatos (% em massa).

Associação	Fração (µm)			
	Total (+20)	+74	-74+37	-37+20
Livre	94	88	94	95
Mista em binárias	6	11	6	5
Mista em outras (>2)	0	1	0,2	0,2

Nota-se que tanto a ilmenita quanto os silicatos estão livres, indicando que a flotação realizada pode ter sua eficiência aumentada e que o uso de depressores de silicatos pode ser uma boa opção.

Ainda através do MEV, foi possível estimar os teores de vanádio, titânio e outros elementos nos minerais presentes no concentrado. Pelo exemplo da Figura 4.13 e da Tabela 4.22, que apresentam, respectivamente, a imagem e as análises de 6 partículas de ilmenita,

confirma-se que a informação obtida na caracterização do rejeito, discutida no item 3.2 desta monografia, que a ilmenita presente no concentrado possui teor de TiO_2 acima de 50% e pode ou não conter vanádio em teores que chegam até 0,7%. Outros exemplos de análises de partículas, realizadas através do MEV, podem ser vistos no Anexo F

Tabela 4.22 - Análises de cada um dos quadrados destacados na Figura 4.13, todos identificando as partículas como o mineral ilmenita.

EDS	Teores (% em massa)				
	V_2O_5	TiO_2	Fe	Mn	MgO
1	-	52,3	36,0	1,05	-
2	-	52,3	35,2	1,83	-
3	-	53,3	34,0	0,62	2,06
4	-	52,9	35,0	0,76	1,06
5	-	53,0	34,4	0,69	1,78
6	0,56	52,3	35,6	0,72	0,32



Figura 4.13 - Imagem MEV/EDS de partículas na fração $-74+37\ \mu\text{m}$ do concentrado obtido na flotação piloto.

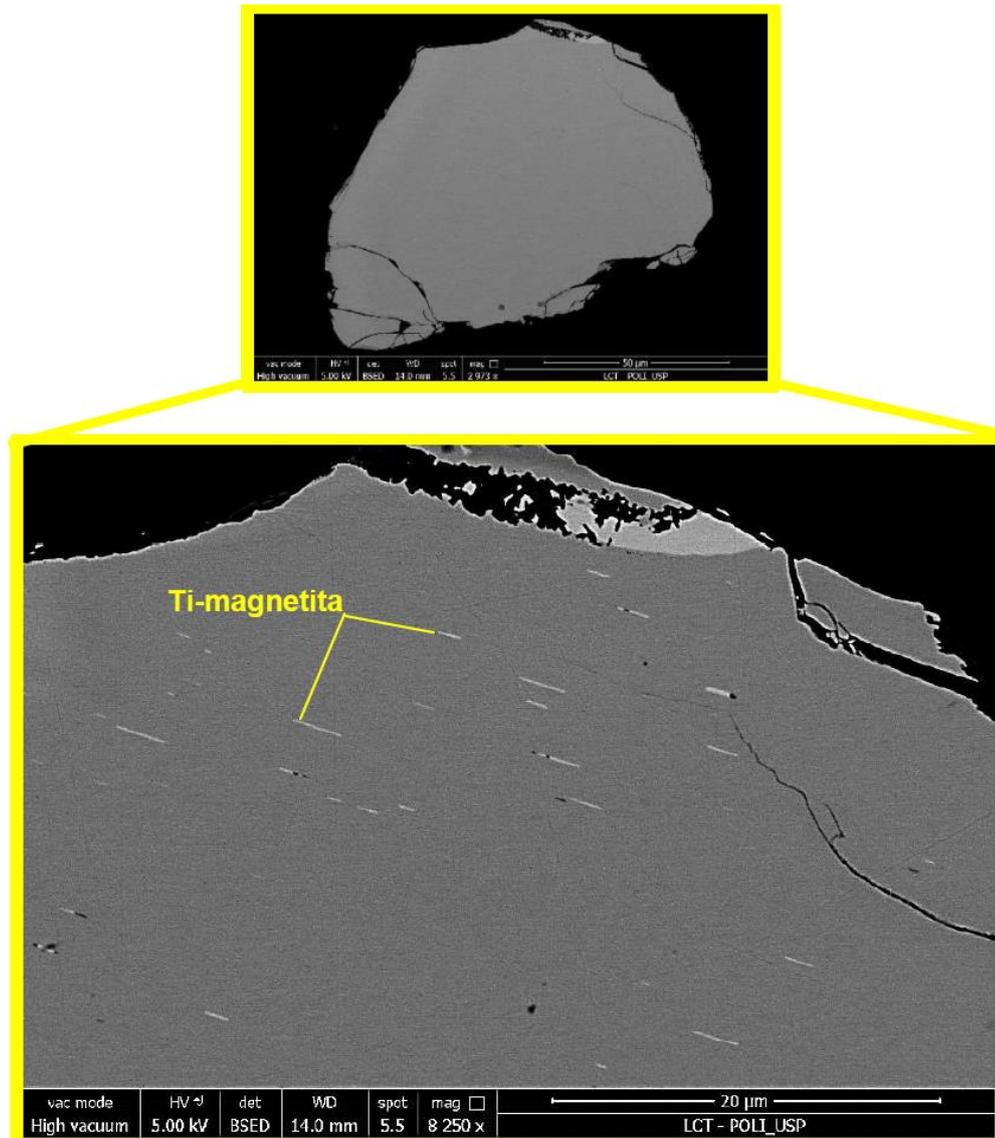


Figura 4.14 - Partícula de ilmenita vista em detalhe, mostrando lamelas com exsolução de óxido de ferro.

Algumas partículas de ilmenita, analisadas no concentrado da flotação, apresentaram a mesma exsolução de óxidos de ferro mostrada nas partículas de ilmenita do rejeito não magnético (ver Figura 4.14) o que pode explicar o teor de 0,14% de V_2O_5 no concentrado ilmenítico, mesmo com menos de 1% de magnetita presente nele.

A caracterização do concentrado obtido na flotação piloto mostra que grande quantidade de partículas de ilmenita e ganga estão livres, indicando que a flotação pode ter sua eficiência aumentada, sugerindo-se, ainda, combinar a flotação com outros métodos de concentração, com o objetivo de reduzir a quantidade de contaminantes e produzir um concentrado mais rico em TiO_2 .

4.7. PLANTA SEMI-INDUSTRIAL

A planta semi-industrial da Vanádio de Maracás S.A. foi construída para permitir a realização de testes em série com a etapa de separação magnética atualmente em operação. Os resultados dos primeiros testes realizados estão apresentados na Tabela 4.23, realizados com variações na concentração de reagentes e número de células da etapa de desbaste.

Tabela 4.23 - Resultados da flotação semi-industrial em pH 4, com mistura de ácidos graxos como coletor e polímero não iônico como co-coletor.

Teste	Concentração (g/t)		Número de células de desbaste	Teor no concentrado (%)		Recuperação ^a (%)	
	Coletor	Modificador		TiO ₂	SiO ₂	Massa	TiO ₂
S1 ^b	60	60	3	31	18	16	42
S2	70	70	3	23	20	7	16
S3	125	125	3	18	24	22	43
S4	200	200	3	17	27	55	83
S5	200	200	2	39	9	16	44
S6	200	200	2	35	11	12	35
S7	200	200	2	28	17	10	31
S8	250	250	2	31	17	31	77
S9	250	250	3	22	17	34	68
S10	150	300	2	26	18	23	53
S11	200	400	2	28	19	27	72

a- Os resultados de recuperação apresentados nesta tabela referem-se apenas a recuperação da flotação, sem considerar as perdas na deslamagem.

b- Teste realizado com taxa de 4t/h (Maior tempo de residência).

A Tabela acima mostra que os ensaios com a maior recuperação e maior teor de concentrado foram, respectivamente, os testes S4 e S5, ambos realizados com concentração de 200 g/t, tanto de coletor quanto de reagente auxiliar (modificador polimérico não iônico), com mudanças apenas no número de células usadas na etapa de desbaste.

Observa-se, ainda, que os resultados dos testes S5, S6 e S7, realizados nas mesmas condições, obtiveram resultados consideravelmente distintos tanto em relação a teor quanto em relação a recuperação, indicando que algum parâmetro não medido durante os ensaios influenciou os resultados, algo esperado em uma planta industrial. Mesmo com esta variação, nota-se que a concentração de TiO₂ obtida em todos os três testes é maior que a do teste S4, no qual variou-se apenas o número de células *rougher* em operação. O mesmo ocorre entre os ensaios S8 e S9, que com as mesmas dosagens e número distinto de células de desbaste produziram, respectivamente, teores de 31 e 22% de TiO₂.

A diferença entre os teores dos concentrados produzidos, mencionada acima, pode ser explicada pela mudança no número de células usadas na etapa de desbaste em cada um dos testes. Considerando que alteração no número de células deve alterar o tempo de residência da flotação, e sabendo que a elevação no tempo de residência aumenta as chances das bolhas de ar coletarem ou arrastarem tanto os minerais de interesse quanto os de ganga, pode-se afirmar que é comum que o aumento do tempo de residência provoque a elevação da recuperação da flotação e a redução do teor de concentrado (SARGHINI, 1996), o que foi visto na comparação entre os testes citados, indicando ser necessária a realização de estudos de avaliação do tempo de residência desse circuito.

O acréscimo de recuperação, devido a elevação no tempo de residência da flotação, também foi observado nos ensaios de bancada, nos quais o aumento do tempo de coleta provocou uma elevação na recuperação e redução no teor de titânio no concentrado. Usando como exemplo o teste C3 (Figura 4.15), nota-se que a recuperação se eleva continuamente com o tempo de coleta, enquanto o teor de titânio no concentrado é reduzido.

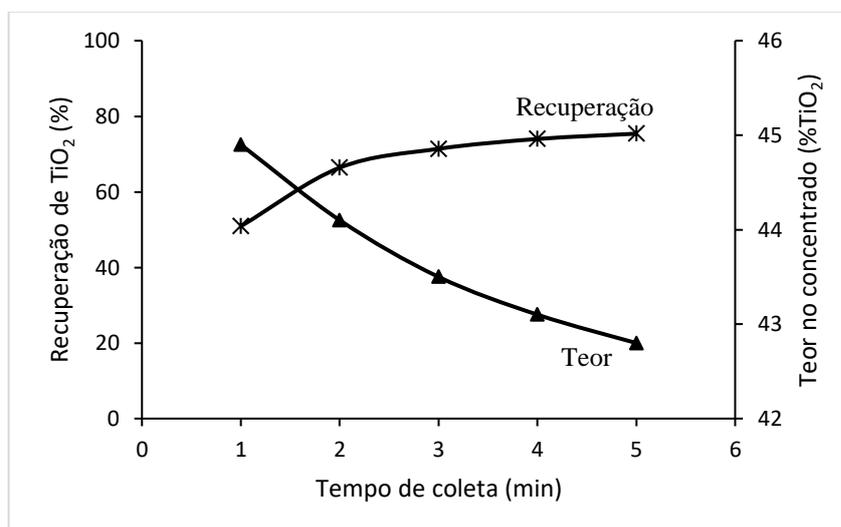


Figura 4.15 – Recuperação e teor no concentrado por tempo de coleta para ensaio C3.

Avaliando as diferenças entre as dosagens apresentadas na Tabela 4.23, nota-se que tanto o aumento isolado da concentração de reagente auxiliar, quanto o aumento simultâneo deste com coletor podem provocar elevação de recuperação, o que pode ser visto comparando-se os ensaios: S2 com S3; S3 com S4; S2 com S4; S5, S6 e S7 com o S8; e S10 com S11.

O uso dos dados da tabela 4.23 possibilita ainda construir a Figura 4.16, que apresenta os resultados dos testes S4, S5, S6, S7 e S11, todos realizados com 200 g/t de coletor. A análise dessa Figura permite notar que além do tempo de residência, o aumento na concentração de

reagente auxiliar também possibilita a elevação da recuperação e provoca redução do teor de TiO_2 no concentrado.

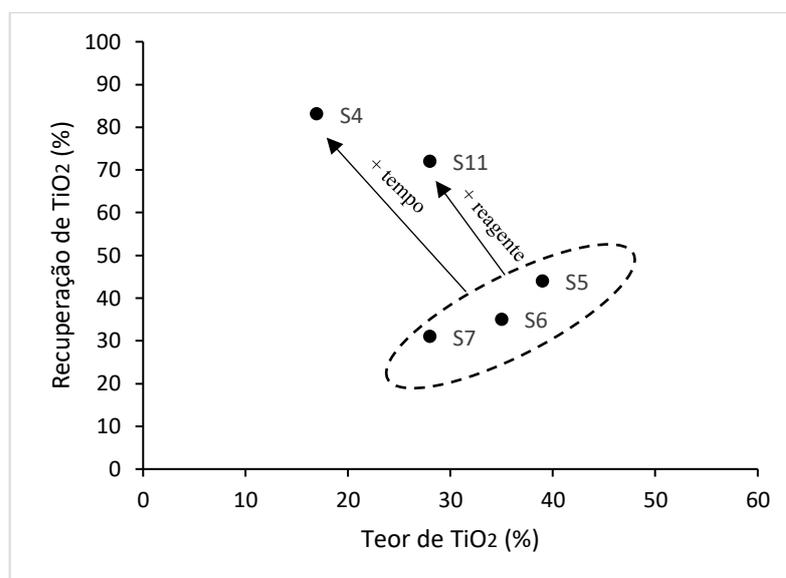


Figura 4.16 - Testes com 200 g/t de coletor.

Para comparar os resultados alcançados na planta semi-industrial entre si e com os resultados obtidos nos ensaios de bancada e piloto, pode-se realizar a mesma comparação com uma meta (de 95% de recuperação e 50% de TiO_2 no concentrado), como feito nas seções anteriores. A Figura 4.17 ilustra a comparação entre os resultados dos testes da planta industrial e o alvo estabelecido, enquanto a Tabela 4.24 exhibe o índice de desempenho I indicado pela equação 4, apresentada anteriormente neste capítulo.

Tabela 4.24 - Índice de desempenho dos testes de flotação da planta semi-industrial.

Teste	Teor do Concentrado (% TiO_2)	Recuperação de TiO_2 (%)	I
C7	44	76	20
C8	44	75	21
D7	46	84	11
Piloto	41	89	10
S1	31	42	56
S1	23	16	83
S3	18	43	61
S4	17	83	35
S5	39	44	52
S6	35	35	62
S7	28	31	68
S8	31	77	26
S9	22	68	39
S10	26	53	48
S11	28	72	32

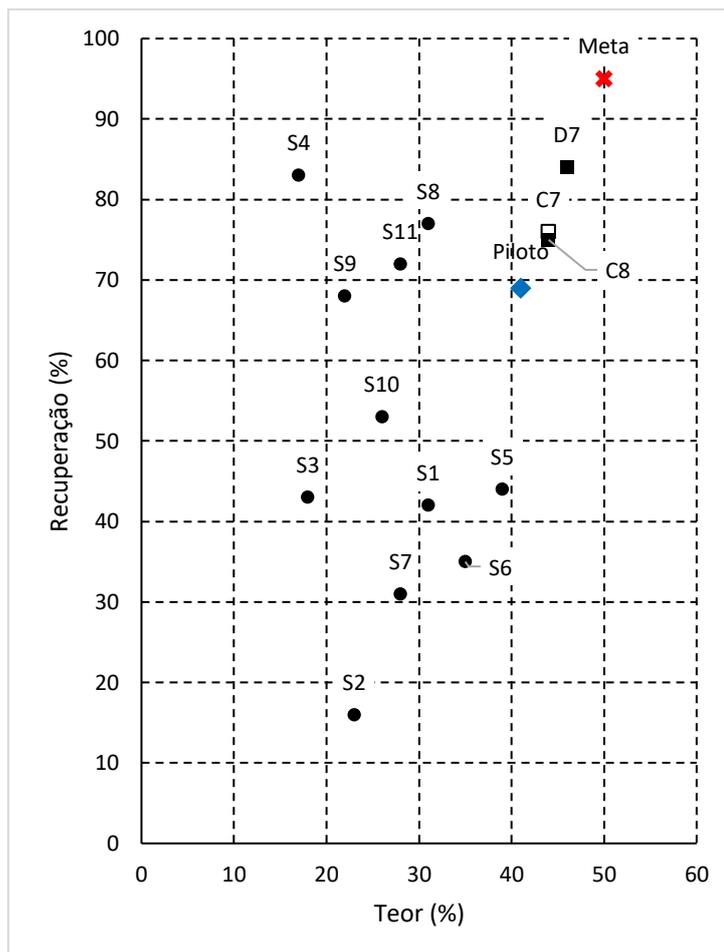


Figura 4.17 - Comparação entre resultados da planta semi-industrial e a meta estabelecida.

Nota-se que, tanto pelo gráfico da Figura 4.17 quanto pela Tabela 4.24, os testes da planta semi-industrial que mais se aproximaram da meta proposta (de 95% de recuperação e 50% de TiO_2 no concentrado) foram os ensaios S8 e S11, realizados, respectivamente, com concentração de 250 g/t tanto para o coletor quanto para o reagente auxiliar e 200 g/t de coletor e 400 g/t de reagente auxiliar, de modo que nenhum dos testes realizados na planta semi-industrial alcançou resultados melhores que os dos ensaios realizados em bancada ou planta piloto.

Uma boa comparação entre a eficiência da planta semi-industrial e os ensaios de bancada pode ser feita, avaliando o resultado do ensaio S11 (segundo melhor resultado da planta semi-industrial), que foi realizado com dosagens de reagente iguais ao do teste de bancada C8, alcançando recuperação de 72%, próxima aos 75% da flotação em bancada, mas com teor de concentrado de apenas 28%, muito menor que os 44% alcançados no teste C8. Essa diluição de concentração pode estar ocorrendo devido ao tempo de residência excessivo na flotação, suspeita que reforça a necessidade de avaliação do tempo de residência deste circuito.

Os resultados obtidos na planta semi-industrial indicam que os reagentes e faixa de pH utilizados nos teste de bancada e piloto permitem a recuperação da ilmenita utilizando flotação em escala industrial, tornando necessária, portanto, a realização de mais testes que permitam encontrar os parâmetros de operação que aproximem os resultados da planta industrial aos dos teste de bancada e piloto.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os estudos de caracterização mostram que:

- A amostra de rejeito não magnético coletada é formada por mais de 70% de silicatos, cerca de 26% de ilmenita e apenas 1,8% de magnetita;
- 18% do vanádio presente no rejeito não magnético está nos grãos de magnetita, enquanto os outros 82% estão na ilmenita como exsolução ou substituindo o elemento ferro de sua estrutura, o que significa que apenas 18% dos 0,25% de V_2O_5 presentes no rejeito podem ser recuperados pelos métodos de concentração atualmente disponíveis na Vanádio de Maracás S.A. (Concentração magnética de 1500 Gauss);
- 80% do Fe presente da amostra de rejeito estão associados a ilmenita e silicatos;
- 99% do titânio, presente no rejeito gerado pela etapa de concentração magnética a úmido da Vanádio de Maracás S.A., está associado a ilmenita;
- Cerca de 85% da massa do rejeito não magnético é mais fina que 150 μm ;
- Mais de 10% da massa do rejeito não magnético é mais fina que 10 μm ;
- Grande parte do ferro do rejeito não magnético está associado aos silicatos e à ilmenita, não sendo possível separar esse elemento destes minerais por métodos físicos ou físico-químicos;
- A ilmenita do rejeito não magnético está liberada em frações abaixo de 105 μm , o que torna tecnicamente possível sua concentração através de métodos físicos ou físico-químicos;
- O teor de TiO_2 no rejeito não magnético é de aproximadamente 12%;
- A ilmenita presente no rejeito não magnético pode ou não conter vanádio em teores de V_2O_5 que chegam até 0,7%.

- Algumas partículas de ilmenita analisadas, tanto no rejeito não magnético quanto no concentrado de ilmenita, apresentaram exsolução de óxidos de ferro que podem ser Ti-magnetita, o que explicaria a presença de vanádio na ilmenita.

Os ensaios de concentração mostraram que:

- Não foi possível produzir um concentrado de ilmenita com mais de 25% de TiO_2 utilizando separação gravimétrica pois a massa específica de cerca de 90% dos silicatos presentes no rejeito não magnético é igual ou maior que $3,3 \text{ g/cm}^3$, o que implica em um critério de concentração de 1,61 que, por sua vez, significa que para este material métodos de concentração gravimétrica só seriam eficientes em partículas maiores que 1,4 mm;
- Produzir um concentrado de ilmenita com mais de 30% de TiO_2 utilizando separação magnética não foi possível pois os piroxênios presentes no rejeito não magnético possuem níveis de susceptibilidade magnética semelhantes aos da ilmenita (SVOBODA, 2004), o que pode dificultar a concentração deste mineral por métodos magnéticos;
- O teor de sílica, mais alto nos primeiros estágios da flotação em bancada, confirmam que algum dos minerais de ganga possui afinidade com o coletor ou com o modificador polimérico;
- O uso de ácido sulfúrico como agente de pré-tratamento superficial dos minerais presentes na polpa, permite um aumento considerável na recuperação da flotação de ilmenita em sistemas com olivina e piroxênio, confirmando as conclusões de PARAPARI et. al. (2017);
- A ilmenita do rejeito da Vanádio de Maracás S.A. pode ser concentrada em ensaios de bancada, realizando classificação granulométrica, deslamagem e flotação, produzindo um concentrado com 46,2% de TiO_2 recuperando 62% do TiO_2 total, através do pré-tratamento do rejeito deslamado com uma solução a 2% de H_2SO_4 e concentração de 200 e 400 g/t de um coletor aniônio baseado em uma mistura de ácidos fosfóricos e álcoois graxos (coletor A) e um modificador polimérico não iônico, da família dos etoxilados, respectivamente;
- É possível recuperar a ilmenita do rejeito da Vanádio de Maracás S.A. através de classificação granulométrica, deslamagem e flotação piloto, obtendo um concentrado com 41% TiO_2 recuperando 69% do titânio, utilizando, respectivamente, como coletor e

depressor os reagentes um ácido fosfórico e um modificador iônico da família dos silicatos nas dosagens de 225 e 400 g/t, respectivamente;

- O aproveitamento da ilmenita presente no rejeito não magnético da Vanádio de Maracás S.A. pode reduzir a massa disposta nas bacias em cerca de 16%, reduzindo o impacto ambiental causado por esta disposição;
- Tanto a ilmenita quanto os minerais de ganga do concentrado de ilmenita, obtido em planta piloto, estão livres, o que significa que a flotação realizada tem potencial para aumento de eficiência ou que o uso de outros métodos de concentração, atuando de forma combinada com a flotação, podem produzir um concentrado com teor de TiO_2 maior que 43%;

Em decorrência desses achados, pode-se afirmar, por fim, que os estudos de caracterização e flotação descritos e discutidos neste trabalho, mostram que 99% do titânio, presente no rejeito gerado pela etapa de concentração magnética a úmido da Vanádio de Maracás S.A., está associado a ilmenita, mineral que por estar liberado pode ser concentrado através de classificação granulométrica, deslamagem e flotação, sendo possível obter um produto com 41% TiO_2 recuperando 69% do titânio, utilizando, respectivamente, como coletor e depressor os reagentes um ácido fosfórico e um modificador iônico da família dos silicatos nas dosagens de 225 e 400 g/t, ou ainda produzir um concentrado com 46,2% de TiO_2 recuperando 62% do TiO_2 total, através do pré-tratamento do rejeito deslamado com uma solução a 2% de H_2SO_4 e concentração de 200 e 400 g/t de um coletor aniônio baseado em uma mistura de ácidos fosfórico e álcool graxo (coletor A) e um modificador polimérico não iônico, da família dos etoxilados, respectivamente.

Este trabalho pode ainda, nortear estudos futuros relacionados ao aproveitamento do rejeito não magnético da Vanádio de Maracás S.A.

Sugere-se, portanto, a realização dos estudos listados a seguir:

- Realizar testes fundamentais para o rejeito da Vanádio de Maracás (Potencial zeta dos minerais, influência dos íons presentes na água em diversos pHs, susceptibilidade magnética dos minerais; densidade dos minerais...);
- Detalhar a flotação através testes considerando planejamento de experimento para avaliar a influência dos diversos fatores na eficiência da flotação, tais como pH, tempo de residência, tempo de condicionamento e concentração de reagentes;

- Testar novos reagentes para o sistema Ilmenita/Piroxênio/Anfibólios do rejeito da Vanádio de Maracás S.A.;
- Realizar simulação numérica do circuito a partir da cinética de concentração das espécies visando otimizar o arranjo de tanques no circuito industrial;
- Usar métodos de recuperação de finos para minimizar as perdas de ilmenita na deslamagem (>10%);
- Realizar simulação molecular para entender a interação de outros coletores com a ilmenita, silicatos e demais óxidos presentes no rejeito da Vanádio de Maracás;
- Analisar de forma detalhada, a eficácia dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+} como substâncias ativadoras da ilmenita presente no rejeito não magnético;
- Avaliar a influência da aeração da polpa durante a atrição, na recuperação da flotação;
- Avaliar se a combinação da flotação com outros métodos de concentração, tais como concentração magnética e separação gravítica, pode aumentar o enriquecimento do TiO_2 do concentrado ilmenítico e reduzir o consumo de reagentes e energia na flotação, tal como afirmado por TANG (1987);
- Realizar estudos aprofundados de viabilidade econômica sobre a produção de concentrado ilmenítico a partir do tratamento do rejeito não magnético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEIDU, A. M.; KHOLEIF, T. S. Modification of the anionic flotation behavior of ilmenite, magnetite, enstatite, and anorthite. *Journal of Applied Chemistry & Biotechnology*, Vol. 26, 1976, p719-728.

AGAR, G. E.; KIPKIE, W. B.; DRYLIE, V. K. Ilmenite concentration from the Laurentian titanium deposit. *CIM Bulletin*, Vol. 73, 1980, p140-147

ARTIOLI, Y. *Encyclopedia of Ecology*. Elsevier, 2008, p 60-65

BABENKO, S. A. Flotation of ilmenite from sands containing humic substances. *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Tekhn. Nauk*, 1963, p104-108

BABENKO, S. A. Effect of humic acids on flotation of ilmenite and zircon. *Izvestiya Tomskogo Politekhnikheskogo Instituta*, Vol. 250, 1975, p43-47.

BAKAKIN, V. V.; PLAKSIN, I. N.; CHAPLYGINA, E. M. The nitrogen and oxygen effects on the separation of titanium and zirconium minerals by selective flotation, and the role of the crystal structure of the minerals. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Tekhnicheskikh Nauk*, 1958, p84-90

BALTAR, C.A.M.; BALTAR, L. M.; GOMES, J. M. M. Processo de concentração de ilmenita por meio de flotação. *BR Pat 102015011638-1 A2*, 2017.

BALTAR, C.A.M.; CUNHA, A.S.F. DA. Aproveitamento de finos de ilmenita por flotação com succinamato. *XX Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa*. Florianópolis, 2004.

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; DE ANDRADE, M. C.; PINTO, D. C. *Rochas e Minerais Industriais: Minerais de Titânio*. 2 ed. CETEM, 2008. p841-863.

BAZIN, C.; HODOUIN, D. Tuning flotation circuit operation as a function of metal prices. *29th Conference of mineral processor, Ottawa*, 1997, p23-25

BEHERA R. C.; MOHANTY, A. K. Beneficiation of massive ilmenite by froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 17, Elsevier Science Publishers B.V., 1986, p131-142

BRAGINA, V. I.; MARKOVA, S. A.; SEREBROVA, N. N.; IL'INA, E. P. Beneficiation study of iron-containing ores of the Magan deposit. *Obogashchenie Rud (Irkutsk)*, 1980, p239-248

BUHEL'NIKOV, S. M.; KUDINOV, B. Z.; KISILEV, V. A. Dressing of titanomagnetites from the Kruchininsk deposit. *Obogashchenie Rud*, Vol. 5, Journal, 1960, p3-6.

BULATOVIC, S.; WYSLOUZIL, D.M. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores. *Minerals Engineering*, Vol. 12, No. 12, 1999, p1407-1417.

BULATOVIC, S. M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals. Volume 2. Elsevier Science, 2010. Cap. 25, p175-207.

CHEN, B.; GAO, Y.; WANG, Y.; ZOU, N. Flotation research of some ilmenite from Panxi. *Cailiao Yanjiu Yu Yingyong*, Vol. 4, 2010, p223-225

CHEN, J.; CHEN, Z.; DONG, H. Autogenous carrier flotation of ilmenite. Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 3/93, XVIII International Mineral Processing Congress, Vol. 4, 1993, p1031-1036

CHEN, P.; ZHAI, J.; SUN, W.; HU, Y.; YIN, Z. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector. *Minerals Engineering*, Vol. 111, 2017b, p100-107.

CHEN, P.; ZHAI, J.; SUN, W.; HU, Y.; YIN, Z.; LAI, X. Adsorption mechanism of lead ions at ilmenite/water interface and its influence on ilmenite flotability. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 53, 2017a, p285-293.

CHEN, S. Exploratory experiment on Panzhihua micro-fine size fraction material. *Kuangchan Zonghe Liyong*, 2004, p7-11

CHIPANIN, I. V.; IVANOVA, M. T.; KOZHUKHOVSKAYA, A. N. Flotation of sands containing ilmenite, rutile, and zircon. *Sb. Nauchn. Tr. Irkutsk. Nauchn.-Issled. Inst. Met.*, 1959, p162-176.

CHIKIN, YU. M. Flotation properties of magnetite and ilmenite. *Nauchn. Tr., Irkutskii Gos. Nauchn.-Issled. Inst. Redkikh Metal.*, Vol. 11, 1963, p155-168.

CHIKIN, YU. M. Effect of acid treatment on the flotation properties of ilmenite and magnetite. *Nauchn. Tr., Irkutskii Gos. Nauchn.-Issled. Inst. Redkikh Metal.*, 1965a, p223-233

CHIKIN, YU. M. Action of inorganic and organic regulators on the selective flotation of ilmenite and magnetite with different collectors. *Nauchnye Trudy, Irkutskii Gosudarstvennyi Nauchno-Issledovatel'skii Institut Redkikh Metallov*, Vol. 13, 1965b, p225-238

CHIKIN, YU. M.; BEZSHLYAKH, L. N.; GREBENNIKOVA, O. T. Beneficiation of fine-grained argillaceous ilmenite-containing sand by flotation. *Nauchnye Trudy, Irkutskii Gosudarstvennyi Nauchno-Issledovatel'skii Institut Redkikh i Tsvetnykh Metallov*, Vol. 20, 1970, p275-286.

CHOI, H. S.; KIM, Y. S.; PAIK, Y. H. Flotation characteristics of ilmenite. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, Vol. 60, 1967, p217-220.

CUI, Q. Titanium ore flotation agent and use method thereof. CN Pat 104772226, 15 julho 2015.

DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A. E FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. 5ª Edição/Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 965 p.: il.

DAI, X.; ZHENG, S.; DENG, Q.; HU, H.; LUO, R. A micro-fine grained ilmenite flotation recovery method. CN Pat 103586137, 19 fevereiro 2014

DIXIT, S. G.; BISWAS, A. K. pH-dependence of the flotation and adsorption properties of some beach sand minerals. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Vol. 244, 1969, p 173-178.

DONG, H.; CHEN, Z. Flotation of fine ilmenite with salicylaldoximic acid. Kuangye Gongcheng, Vol. 11, 1991, p19-22

DONG, H.; CHEN, Z. Carrier flotation of extremely fine ilmenite. Kuangye Gongcheng, Vol. 12, 1992, p35-37

DOROKHINA, S. N. Flotation of certain nonsulfide minerals with emulsified oleic acid in the presence of gases. Nauchnye Soobshcheniya - Institut Gornogo Dela imeni A. A. Skochinskogo, Vol. 14, 1962, p155-160

DOROKHINA, S. N. Effect of oxygen on the collective properties of oleic acid. Nauchn. Soobshch., Inst. Gorn. Dela, Akad. Nauk SSSR, Vol. 19, 1963, p75-80

EIGELES, M. A.; MASH'YANOVA, A. V. Velocity and selectivity of ilmenite flotation. Obogashchenie Rud, Vol. 3, 1958, p8-13.

EIGELES, M. A.; MASH'YANOVA, A. V. Study of the interaction of reagents with ilmenite and chlorite by radioactive isotope and electrokinetic methods. Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Mineral'n. Syr'ya, 1961, p86-105.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. Introdução ao Magnetismo dos Materiais. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

FALAGÁN C.; GRAIL B. M.; JOHNSON D. B. New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. Minerals Engineering 106, 2017, p71–78.

FAN, G.; CAO, Y.; ZHANG, F. Investigation on the surface wettability and surface free energy of microfine ilmenite and titanite. Zhongguo Kuangye Daxue Xuebao, Vol. 43, 2014b, p1051-1057

FAN, G.; LIU, J.; CAO, Y.; HUO, T. Optimization of fine ilmenite flotation performed in a cyclonic-static micro-bubble flotation column. Physicochemical Problems of Mineral Processing, Vol. 50, 2014a, p823-834

FAN X., ROWSON N.A. The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation. Minerals Engineering, Vol. 13, 2000b, p205-215.

FAN X.; ROWSON N.A. Fundamental investigation of microwave pretreatment on the flotation of massive ilmenite ores. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 8, 2000a, p167-182.

FAN, X.; ROWSON, N. A. Surface modification and column flotation of a massive ilmenite ore. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 41, 2002, p133-142

FAN, X.; KELLY, R. M.; ROWSON, N. A. Effect of microwave radiation on ilmenite flotation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 39, 2000, p247-254

FAN, X.; WATERS, K. E.; ROWSON, N. A.; PARKER, D. J. Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 329, 2009, p167-172.

FANG, S.; XU, L.; WU, H.; SHU, K.; XU, Y.; ZHANG, Z.; CHI, R.; SUN, W. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb(II)/benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanite. *Powder Technology* 345, 2019, p35-42.

FANG, S.; XU, L.; WU, H.; TIAN, J.; LU, Z.; SUN, W.; HU, Y. Adsorption of Pb(II)/benzohydroxamic acid collector complexes for ilmenite flotation. *Minerals Engineering*, Vol. 126, 2018, p16-23.

FENG, Q.; XI, Z.; ZHANG, G.; LU, Y.; OU, L. Collecting performance of fatty acid as collector for ilmenite. *Jinshu Kuangshan*, 2009, p46-49

FU, W.; ZHANG, Y.; HONG, B.; ZHANG, Y. Research on mineral processing method of fine fraction ilmenite in Panzhihua. *Kuangchan Zonghe Liyong*, 1999a, p1-6

FU, W.; ZHANG, Y.; HONG, B.; ZHANG, Y. Flotation of ilmenite ore fines in Panzhihua [China]. *Kuangchan Zonghe Liyong*, 1999b, p4-8

FUNDAÇÃO GORCEIX. Estudos de bancada visando recuperar o titânio de amostras do projeto Maracás. Relatório final, 2017, 61p.

GAO, Y.; WANG, H. Study on micro-ilmenite flotation behavior. *Kuangye Gongcheng (Anshan, China)*, Vol. 10, 2012, p31-33

GUTIÉRREZ, C. Influence of previous aeration in water or heating in air of ilmenite on its flotation with oleic acid. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 3, 1976, p247-256.

GUTIÉRREZ, C. Role of conditioning in ilmenite flotation with oleic acid-n-hexadecane mixtures. *Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME*, Vol. 262, 1977, p254-262

GUTZEIT, G.; KOVALIV, P. Selective-flotation tests of minerals constituting "black sands". *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, Vol: 21, 1939.

HE, G. Flotation commercial test on Panzhihua fine ilmenite with emulsified tall oil as collector. *Guangdong Youse Jinshu Xuebao*, Vol. 10, 2000, p92-95

HU, Y.; LIANG, X.; CUI, L. Research on flotation of ilmenite with C28 collector. *Youse Jinshu*, Vol. 44, 1992, p26-30

HU, Y.; ZHANG, Y. Flotation of fine ilmenite and titanite by using mixed collectors. *Youse Jinshu*, Vol. 46, 1994, p31-36

HUANG, Q.; SHI, J.; CHEN, M.; SHENG, X.; HE, S.; TIAN, Y.; WU, X. Flotation collector for ilmenite and preparation method and application thereof. CN Pat 106238219, 21 dezembro 2016

HUKKI, R. T.; VARTIAINEN, O. An investigation of the collecting effects of fatty acids in tall oil on oxide minerals, particularly on ilmenite. Suomen Kemistilehti B, Vol: 25B, 1952, p65-69.

ILIE, PARASCHIV; HRAPUNOVA, A.; GURAN, M. Use of fatty acids group C7--C9 at ilmenite flotation. Revista Minelor (1950-1974), Vol. 20, 1969, p518-521.

IRANNAJAD, M.; MEHDILO, A.; NURI, O. S. Influence of microwave irradiation on ilmenite flotation behavior in the presence of different gangue minerals. Separation and Purification Technology, Vol. 132, 2014, p401-412.

JIE, Z.; WEIJUN, L.; WEIQING, W.; SHUQING, X.; DEZHI, W.; WU, Y.; JIE, D. Flotation characteristics of two different types of ilmenite with sodium oleate. Miner Petrol 109, 2015, p299-306

KOSTINA, L. V.; NAZAROVA, G. N.; PLAKSIN, I. N.; SOLNYSHKIN, V. I. Effect of sodium hexafluorosilicate on the flotation of certain minerals. Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 161, 1965, p1382-1384.

KRONOS WORLDWIDE, INC. Hauge i Dalane, Norway. Disponível em: <<https://kronostio2.com/en/manufacturing-facilities/hauge-norway>> Acesso em: 30 de março de 2019.

LAAPAS, H. R. Flotation of oxide minerals in hot pulp. US Pat. 3.913.742, 21 outubro 1974, 5p.

LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA USP. Estudo de caracterização mineralógica em amostra de rejeito RNM – 072017 para Vanádio de Maracás S/A. Documento LCT-FDTE n020/17 001, 50p, 2017.

LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA USP. Estudo de caracterização mineralógica em amostra de concentrado de ilmenita para Vanádio de Maracás S/A. Documento LCT-FDTE n024/18 002, 30p, 2019.

LARGO RESOURCES. Corporate presentation july 2018. Disponível em: <http://s22.q4cdn.com/197308373/files/doc_presentations/07/LGO_Corporate-Presentation_July-2018.pdf> Acesso em: 17 de julho de 2018.

LEBEDEV, A. T.; OREL, M. A.; UCHURKHANOV, M. M.; TSAPKOV, N. T.; KLYUEVA, E. D.; KARTUSHIN, V. P.; ROZENFEL'D, S. SH.; MAL'TSEVA, I. I. Effect of γ -radiation on flotation properties of anionic collectors. Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation), Vol. 39, 1966, p19-21.

LEVINSKII, B. V.; CHIPANIN, I. V.; CHIKIN, Y. M. Flotation properties of industrial mixtures of iso-fatty acids. Nauchn. Tr. Irkutsk. Nauchn.-Issled. Inst. Redkikh Metal., 1961, p255-261.

LI, J.; QU, Z.; YU, G.; WANG, G. Flotation agent for flotation of ilmenite. CN Pat 107617510, 23 Jan 2018

LI, F.; ZHONG, H.; WANG, S.; LIU, G. The activation mechanism of Cu(II) to ilmenite and subsequent flotation response to α -hydroxyoctyl phosphonic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 37, 2016a, p123-130.

LI, F.; ZHONG, H.; ZHAO, G.; WANG, S.; LIU, G. Adsorption of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to ilmenite/water interface and its application in flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 490, 2016, p67-73

LIU, J.; CUI, L. Flotation theory and practice for ilmenite and rutile. *Youse Jinshu*, Vol. 39, 1987, p34-40

LIU, Q.; HE, Y.; LI, H.; ZHU, X.; GE, L.. Flotation of refractory ilmenite tailings with mixed collectors. *Kuangye Gongcheng (Changsha, China)*, Vol. 34, 2014, p46-49

LIU, Y.; SONG, W.; YANG, Y.; LIU, X.; XU, H.; GUO, F. Stepwise flotation method for olivine pyroxenite type ilmenite. CN Pat 108927293, 04 dezembro 2018

LIU, W.; ZHANG, J.; WANG, W.; DENG, J.; CHEN, B.; YAN, W.; XIONG, S.; HUANG, Y.; LIU, J. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector. *Minerals Engineering*, Vol. 72, 2015b, p1-9.

LIU, X.; HUANG, G.; LI, C.; CHENG, R. Depressive effect of oxalic acid on titanite during ilmenite flotation. *Minerals Engineering*, Vol. 79, 2015a, p62-67.

LIU, X.; XIE, J.; HUANG, G.; LI, C. Low-temperature performance of cationic collector undecyl propyl ether amine for ilmenite flotation. *Minerals Engineering*, Vol. 114, 2017, p50-56

LIU, X.; XIE, J.; HUANG, G. Experimental study on performance of cationic ether-diamine collector in ilmenite flotation. *Kuangye Gongcheng (Changsha, China)*, Vol. 33, 2013, p79-81

LOPES, G. M. Flotação direta de minério de ferro. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

LUSZCZKIEWICZ, A.; LEKKI, J.; LASKOWSKI, J. Flotability of ilmenite. *Round Table Semin. - Int. Miner. Process. Congr.*, 13th, Vol. 2, 1979, p163-184

LUSZCZKIEWICZ, A.; LEKKI, J.; DRZYMALA, J. Problems of beneficiation of titanomagnetite ore by flotation. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica*, Vol. 35, 1983, p119-124

LYUBIMOV, I. P.; PERSHUKOV, A. A.; KRASNOSELOV, N. L. Utilization of rated beneficiation indexes of titanomagnetite ores in the Kusin beneficiating plant. *Sb. Nauchn. Tr. Magnitogor. Gorno-met. Inst.*, 1961, p105-118.

LYUBIMOV, I. P.; SHOKHIN, V. N. Flotation properties of ilmenite and certain accessory minerals in ores from the Kusinskii deposit. Nauch. Tr. Magnitogorsk. Gorn. Inst., Vol. 33, 1965, p55-60

LYUBIMOV, I. P.; KRYLOV, D. M.; BORISENKO, L. M. Industrial tests of separate flotation of sand and slime fractions in the Kusinskii plant. Nauch. Tr. Magnitogorsk. Gorn. Inst., Vol. 33, 1966, p51-54

MACCOLL, C. P.; BENEDETTI, M.; MUJICA, H. J.; MEYER, L. H. Attempts at beneficiation of ilmenite by flotation. Anales fac. quim. y farm. (Montevideo), Vol: 4, 1955, p191-196.

MAIA, A. Titânio. In: AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Balanço Mineral Brasileiro 2001. 2001. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-titanio/view>> Acesso em: 23 de julho de 2018.

MAO, M.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J.; SOBIERAJ, S. Use of depressants in the separation of zircon from rutile and ilmenite. Polymers in Mineral Processing, Proceedings of the UBC-McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing, 3ed, 1999, p219-229

MCMURRAY, L. L. Technical Publications - American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Volume 1653, 1944.

MC MURRAY, L. L. Starch-Caustic in apatite-ilmenite froth flotation. US Pat. 2.466.995, 12 abril 1949. 6p.

MEHDILO, A.; IRANNAJAD, M.; REZAI, B. Effect of oxidation roasting on ilmenite flotation. Physicochemical Problems of Mineral Processing, Vol. 50, 2014, p493–505

MEHDILO, A.; IRANNAJAD, M. Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 33, Amsterdam: Elsevier, 2016, p59-72

MEHDILO, AKBAR; IRANNAJAD, MEHDI; REZAI, BAHRAM. Effect of crystal chemistry and surface properties on ilmenite flotation behavior. International Journal of Mineral Processing, Vol. 137, 2015, p71-81

MENG, Q.; YUAN, Z.; YU, L.; XU, Y.; DU, Y.; ZHANG, C. Selective depression of titanite in the ilmenite flotation with carboxymethyl starch. Applied Surface Science, Vol. 440, 2018b, p955–962

MENG, Q; YUAN, Z.; YU, L.; XU, Y.; DU, Y. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 62 ,2018a, p209-216.

MOYER, S. P. Separation of ilmenite and phosphates from bulk ilmenite concentrates. US Pat. 2.494.139, 10 janeiro 1950.

MOYER, S. P. Flotation of ilmenite ores. US Pat. 2.557.455, 19 junho 1951.

NAIFONOV, T. B.; MOROZOV, G. G.; ZAKHAROVA, I. B. Use of alternating current for the electrochemical treatment of the slurry in ore flotation. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, 1982a, p10-13

NAIFONOV, T. B. Oxygen effect on the flotation of minerals containing silicates and oxides. *Fiz. Khim. Osn. Pererab. Miner. Syr'ya*, 1982b, p106-112

NAIFONOV, T. B.; MIKHAILYUK, B. Z.; ZAKHAROVA, I. B.; MOROZOV, G. G.; KLYUCHNIKOVA, A. M. Mechanism of the effect of hydroxamic acids in flotation of titanium and zirconium minerals and ores. *Flotatsionnye Reagenty*, 1986, p110-115

NAKATSUKA, K.; MATSUOKA, I.; SHIMOIZAKA, J. Flotation of ilmenite from magnetite sand. *Proc., Int. Miner. Process. Congr.*, 9^aed, 1970, p250-256.

NURI, O. S.; IRANNAJAD, M. Optimization of ilmenite flotation process in the presence of microwave irradiation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 89, 2016, p1328-1335

NURI, O. S.; IRANNAJAD, M.; MEHDILO, A. Effect of surface dissolution by oxalic acid on flotation behavior of minerals. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier: 2019.

OTANMAKI MINE OY. Otanmaki Mine brochure 2017. Disponível em: <http://www.otanmaki.fi/Otanmaki_Mine_brochure_2017.pdf> Acesso em: 30 de março de 2019.

PAI, K. M.; MALLIKARJUNAN, R.; KRISHNAN, A. A. The flotation of beach-sand minerals of Travancore. *Indian Inst. Sci. Golden Jubilee Research Vol.*, 1959, p240-249.

PAI, K. M.; MALLIKARJUNAN, R. Flotation of beach sand materials. *Mining Magazine*, Vol. 112, 1965, p242-245

PARAPARI, P. S.; IRANNAJAD, M.; MEHDILO, A. Effect of acid surface dissolution pretreatment on the selective flotation of ilmenite from olivine and pyroxene. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 167, 2017, p49-60

PARKINS, E. J. Effect of temperature on conditioning and flotation of a ilmenite ore. Tese (Ph.D.) - Mineral Technology Dept., Royal School of Mines, Imperial College, London University, 1975.

PARKINS, E. J.; SHERGOLD, H. L. The effect of temperature on the conditioning and flotation of an ilmenite ore. *Flotation*, Vol. 1, 1976, p561-579

PARYSKIN, E. D. Study of the flotation properties of olivines and ilmenite during their separation. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, 1985, p23-26

PICKENS, R. A. Recovery of Ilmenite by two stage flotation process. US Pat. 2.387.856, 30 out. 1945. 4p.

PODKOSOV, L. G.; AKOPOVA, K. S.; ROMANOVSKAYA, N. E. Collective flotation of titano-zirconium sands. Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Mineral'n. Syr'ya, 1961, p158-166.

POL'KIN, S. I.; TS'ANG, T. Substitutes of oleic acid for flotation of nonsulfidic minerals. Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation), Vol. 39, 1966, p31-32

PLAKSIN, I. N.; CHAPLYGINA, E. M. The oxygen and nitrogen effects on the titanium and zirconium flotation separation. Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 119, 1958, p756-757.

PLAKSIN, I. N.; SOLNYSHKIN, V. I. Light absorption by nonsulfide minerals in the 10- μ infrared region. Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 144, 1962, p186-188.

PLAKSIN, I. N.; SHAFEEV, R. SH.; CHANTURIYA, V. A. Relation between the electrochemical properties of the surfaces of rutile minerals and their flotation properties. Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 152, 1963a, p1405-1407

PLAKSIN, I. N.; DOROKHINA, S. N. Physical-chemical properties of emulsion-oxidized oleic acid. Obogashch. Rud i Uglei, Akad. Nauk SSSR, Inst. Gorn. Dela, 1963b, p129-136

PLAKSIN, I. N.; DOROKHINA, S. N. Mechanism of the action of oleic acid oxidized by molecular oxygen in the selective flotation of titanium-zirconium sands. Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 148, 1963, p651-653.

PLAKSIN, I. N.; CHIKIN, YU. M. Effect of acidified recycle and of its sulfonated product on the flotation of ilmenite and magnetite. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, Vol. 7, 1964, p23-28

PLAKSIN, I. N.; CHIKIN, YU. M.; LEVINSKII, B. V. Depressing effect of humate ions on flotation of magnetite with a cationic collector. Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Gorn. Zh., Vol. 7, 1964, p152-157.

PLAKSIN, I. N.; TIKHONOV, S. A.; UFIMTSEVA, G. S. Pyrogallol as a reagent-regulator in the flotation of nonsulfide minerals. Flotatsion. Svoistva Mineralov Redkikh Metal., Akad. Nauk SSSR, Inst. Gorn. Dela, 1965, p27-33.

PLAKSIN, I. N.; SHAFEEV, R. SH.; CHANTURIYA, V. A. Some features of the interaction between NaF and oleic acid in the flotational separation of Ti and Zr minerals. Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 168, 1966, p864-866

POL'KIN, S. I.; ADAMOV, E. V.; PAI, K. M.; LINNIK, O. B. Flotation of beach placer minerals by the complexing reagent IM-50. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, Vol. 17, 1974, p3-10.

PRADHAN, V. S.; MITCHELL, D. W. Flotative properties of titanium minerals in oleate solutions. California Journal of Mines and Geology, Vol: 49, 1953, p269-272.

PURYSKIN, E. D.; POL'KIN, S. I.; NAIFONOV, T. B. Interrelation of electrochemical potential of ilmenite and its floatability. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, 1983a, p30-35

PURYSKIN, E. D.; POL'KIN, S. I. Flotation of ilmenite from complex finely disseminated ores. *Obogashch. Shlamov*, 1983b, p43-46

PURYSKIN, E. D.; NAIFONOV, T. B. Aspects of producing ilmenite concentrates from complex ores. *Pererab. Okislennykh Rud*, 1985, p43-45

REHIM, A. A. Beneficiation of low grade zircon concentrate. *Journal of the Institution of Engineers (India), Part MM, Mining and Metallurgy Division*, Vol. 56, 1976, p99-102

RU-BIN, L.; JOON-CHING J.; CHIN-WEI L.; KIAN-MUN L. Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on reactive black 5 dye. *Chinese Chemical Letters* 28 ,2017, p1613–1618.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*. Ed. João Alves Sampaio, Silvia Cristina Alves França, Paulo Fernando Almeida Braga. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 570 p.

SARGHINI, D. Flotation kinetics and residence time studies on Coal flotation. Tese (Doutorado) - The Centre for Minerals Engineering, School of Mines, The University of New South Wales, 1996, 454 p.

SCHNELLRATH, J.; MONTE, M. B. M.; VERAS, A.; RANGEL JÚNIOR, H.; FIGUEIREDO, C. M. V. *Minerais Pesados*. In: *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Lins, F.A.F. (Editores) CETEM, 2001 p187-197.

SHERGOLD, H. L.; PARKINS, E. J. Effect of oxygen on conditioning and flotation of an ilmenite ore. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Vol. 86, 1977, p41-43.

SOMNEY, J. Y. Recovery of economic minerals from Kerala sands. *J. Mines, Metals & Fuels*, Vol. 8, 1960, p49-56.

SONG, Q.; TSAI, S. C. Flotation of Ilmenite Using Benzyl Arsonic Acid and Acidified Sodium Silicate. In *International Journal of Mineral Processing*, 26, 1989, p111-121.

SVOBODA, J. *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Springer Science + Business Media, Inc.: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

SWANSON, V. F.; SHELTON, J. E. Flotation of titanium minerals from the Roseland anorthosite, near Roseland, Nelson County, Virginia. *Bureau of Mines Report of Investigations*, Vol. 5953, 1962, 21p.

SWANSON, V. F. Flotation of ilmenite from Virginia saprolite and unweathered diorite ores. *Bureau of Mines Report of Investigations*, 1963, 8p.

SYSOLYATIN, S. A.; CHERVYAKOV, P. I.; MOISEEVA, N. E. Mechanism of the improvement of flotation of titanium minerals by an organic phase. *Nauch. Sess., Posvyashch. 50-Letiye Obrazov. SSSR, Omsk. Gos. Med. Inst.*, 1972, p994-996

SYSOLYATIN, S. A. Increasing the effectiveness of flotation in the presence of tribodesorption. *Technicky Zpravodaj - Ustav pro Vyzkum Rud*, Vol. 17, 1977, p30-34

TANG, D. Preconcentration before flotation of primary ilmenite of the four large Panxi mines by high-intensity magnetic separation. *Kuangchan Zonghe Liyong*, 1987, p12-17

TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, MD. S. *Biochars and Biochar Composites*. Elsevier: 2019, Pages 169-209.

TERETS, G. YA.; KIRICHENKO, T. F.; SHAPOVALOV, G. M. Effect of sodium phosphates on the flotation of monazite, zircon, ilmenite, and attendant minerals by sodium oleate. *Fiz.-Khim. Osn. Kompleks. Pererab. Rud Srednei Azii*, 1970, p226-229.

TIAN, J.; XU, L.; YANG, Y.; LIU, J.; ZENG, X.; DENG, W. Selective flotation separation of ilmenite from titanite using mixed anionic/cationic collectors. *International Journal of Mineral Processing* 166, 2017, p102–107

VANDER VOORT, G. F. *Metallography, principles and practice*. 4ª edição. Nova York: ASM International, 2007, p137 e p245.

VISLOGUZOV, V. M. Flotation of ilmenite of the Kusinsk deposit. *Obogashchenie Rud*, Vol. 2, 1957, p3-8.

VISWANATHAN, K. V.; MAJUMDAR, K. K. Mechanism of collector and regulator interaction in the flotation of beach sand minerals. *Journal of Mines, Metals and Fuels*, Vol. 20, 1972, p106-111.

WANG, H.; ZHANG, H. Experimental study on the floatation of the micro-fine ilmenite in Panzhihua using MOH collectors. *Kuangye Gongcheng (Changsha, China)*, Vol. 27, 2007, p27-30

WANG, W.; WANG, H.; WU, Q.; ZHENG, Y.; CUI, Y.; YAN, W.; DENG, J.; PENG, T. Comparative study on adsorption and depressant effects of carboxymethyl cellulose and sodium silicate in flotation. *Journal of Molecular Liquids* 268, 2018, p140-148.

WANG, L.; CHEN, J.; WANG, W.; WANG, X.; XIA, T. Panxi panxi hongge mining area ilmenite flotation method. CN Pat 104437880, 25 março 2015

WANG, S.; XIAO, W.; MA, X.; LI, J.; CHEN, L.; YAO, H. Analysis of the application potential of coffee oil as an ilmenite flotation collector. *MPDI Journals, Minerals*, Vol. 9, 2019

WEI, M. Research on Panzhihua ilmenite flotation by using TAO collector series. *Guangdong Youse Jinshu Xuebao*, Vol. 16, Journal, 2006, p80-83

WILBURN, D.R. Global exploration and production capacity for platinum-group metals from 1995 through 2015: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5164, 2012, 26 p.

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T. J. *Mineral Processing Technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 7 ed. Grã Bretanha: Elsevier, 2006.

WOJTOWICZ, J.; BORTEL, R.; SEWERYNSKI, B.; KUBATS, N.; GRAMALA, J. Flotation of ilmenite with phosphonic acid derivatives. Round Table Semin. - Int. Miner. Process. Congr., 13th, Vol. 2, 1979, p225-240

XIAOLIN, Z.; DIANWEN, L.; JIANJUN, F.; JIN, X. Study on influence of residual magnetite in Panzhihua ilmenite flotation. *Procedia Earth and Planetary Science* 2, 2011, p83 – 88.

XIANG, Y. Flotation separation of monazite and zircon from ilmenite in beach sand placer ilmenite tailings. *Guangdong Youshe Jinshu Xuebao*, Vol. 5, 1995, p86-90

XIE, J.; ZHANG, J.; CHEN, R.; WANG, A.; MENG, C.; CHEN, S.; XIE, Z.; ZHOU, Y. Flotation of micro-fine ilmenite using new type collector-ROB. *Kuangye Gongcheng*, Vol. 22, 2002, p47-50

XIE, H.; GAO, L.; ZHANG, G.; DENG, Q.; HU, H.; LI, J.; TONG, X.; YE, Q. A kind of ilmenite concentrate of two-stage removal floating selection method. CN Pat 106563577, 19 abril 2017

XU, B.; LIU, D.; ZHANG, W.; LU, J.; BI, L. Effects of pH value on ilmenite flotation concentration with SYB2# collector. *Kunming Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, Vol. 38, 2013, p23-29

XU, B.; LIU, D.; XU, G. Anti-depression effect of sulphuric acid on the flotation of ilmenite. *Advanced Materials Research (Durnten-Zurich, Switzerland)*, Vol. 524-527, 2012, p935-939

XU, L.; TIAN, J.; WU, H.; LU, Z.; YANG, Y.; SUN, W.; HU, Y. Effect of Pb²⁺ ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector. *Applied Surface Science*, Vol. 425, 2017, p796-802

XU, X.; ZHANG, J.; WANG, A.; XIE, J.; CHEN, R. Action mechanism of collector ROB in Panzhihua ultrafine ilmenite flotation. *Kuangye Gongcheng*, Vol. 23, 2003, p23-26

XU, XIANG; ZHANG, XIAOLIN; ZHANG, WENBIN. Effect of titano-magnetite on ilmenite floatation. *Jinshu Kuangshan*, 2010, p69-72

XU, HAIFENG; ZHONG, HONG; TANG, QING; WANG, SHUAI; ZHAO, GANG; LIU, GUANGYI. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite. *Applied Surface Science*, Vol. 353, 2015, p882-889

YANG, Y.; XU, L.; TIAN, J.; LIU, Y.; HAN, Y. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant. *International Journal of Mineral Processing* 157, 2016, p73–79;

YU, X.; WANG, L.; HU, L.; WANG, H.; WANG, Q.; HUANG, Z.; HE, G. Flotation process of ilmenite or bastnaesite using N,4-dihydroxybenzamide as collector. CN Pat 108452949, 28 de Agosto de 2018.

ZEJUN, X.; GANG, Z.; CHENGCHUN, M.; CHAOCHUN, C.; SHUMIN, C.; XIANGDONG, D.; TAO, J. Collector for flotation collecting ilmenite and its preparation method. CN Pat. 1919466A, 23 de Janeiro de 2006

ZHAI, J.; CHEN, P.; WANG, H.; HU, Y.; SUN, W. Flotability improvement of ilmenite using attrition-scrubbing as a pretreatment method. MPDI Journals, Minerals, 2017

ZHANG, G.; ZHU, Y.; FENG, Q.; LU, Y.; OU, L. Flotation mechanism of fine ilmenite by sodium oleate. Zhongguo Youse Jinshu Xuebao, Vol. 19, 2009, p372-377

ZHANG, G.; YAN, D.; ZHU, Y.; FENG, Q.; OU, L.; LU, Y. Influence of calcium ion on flotation of ilmenite and titanite. Zhongnan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, Vol. 42, 2011, p561-567

ZHANG, J.; LIU, W.; WANG, W.; XIONG, S.; WANG, D.; YAN, W.; DENG, J. Flotation characteristics of two different types of ilmenite with sodium oleate. Mineralogy and Petrology, Vol. 109, 2015, p299-306

ZHANG, K.; WANG, P.; XIA, Z.; YANG, S. Preparation method of ilmenite flotation collector from oleic acid, oxidized paraffin wax soap, emulsifier and C7-9 hydroxamic acid. CN Pat 105583084, 18 maio 2016

ZHANG, X.; LIU, D.; FANG, J.; WEI, Z. Application of new collector RTB in ilmenite flotation. Applied Mechanics and Materials, Vol. 220-223, 2012, p443-447

ZHANG, Y.; WANG, W.; DENG, B.; DENG, J.; TAO, Z.; YANG, Y.; XU, M. One kind of olivine pyroxenite type ilmenite flotation inhibitor and its preparation method. CN Pat 103721853, 16 abril 2014

ZHONG, H.; CHEN, W.; CHEN, J. Effect of a macromolecular polymer on fine particle flotation. Kuangye Gongcheng, Vol. 11, 1991, p27-31

ZHONG, K.; CUI, L. Influence of Fe²⁺ ions of ilmenite on its flotability. International Journal of Mineral Processing, 20, 1987, p253-265.

ZHOU, J.; QIAN, X. Flotation of Panzhihua ilmenite by the combined use of reagents. Kuangye Gongcheng, Vol. 16, 1996, p35-38

ZHU, F.; PAN, C.; CAO, P. Fine ilmenite flotation with RST. Youse Jinshu, Vol. 54, 2002, p58-59

ZHU, J.; CHEN, S.; YAO, X.; DENG, Q.; WANG, S. Flotation of micro-fine ilmenite using new type collector-MOH. Youse Jinshu, Xuankuang Bufen, 2007, p42-45

ZHU, Y.; FENG, Q.; ZHANG, G.; LU, Y.; OU, L. Autogenous-carrier effect and gangue influence in fine particle flotation of ilmenite/titanite system. Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 7, 2010, p2731-2740

ZHU, Y.; ZHENG, G.; ZHANG, X.; HU, X.; XIAO, W.; LI, S.; CUI, Q. Chelating agent compositions for ilmenite flotation collector. CN Pat 105880034, 24 agosto 2016

ZHU, Y.; ZHENG, G.; XIAO, W.; SU, J.; ZHANG, J. Research on beneficiation technology of ilmenite from an ultra low-grade magnetite. *Youse Jinshu, Xuankuang Bufen*, 2013, p20-24

ZHU, Y.; ZHANG, G.; FENG, Q.; YAN, D.; WANG, W. Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanite. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, 2011, p1149-1154.

ANEXOS

ANEXO A – Tabelas de dados das caracterizações.

Tabela A.1 - Resumo das associações da Ti-magnetita (% em massa) no rejeito não magnético.

Associação (%)	Fração (mm)				
	Total +0,020	-0,15+0,105	-0,105+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
Livre	80	58	81	88	91
Mista em binárias	17	34	17	11	8,4
Mista em outras (≥ 3)	2,7	8,5	2,3	0,7	0,7
Distribuição - binárias					
ilmenita	2,3	5,0	2,2	1,5	1,2
px/anf cálcicos	13	26	13	9,1	3,3
px/anf	0,8	2,2	0,7	0,3	0,1
clorita	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
outros silicatos	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
outros	0,8	0,7	0,2	0,2	3,6
Distribuição - outras					
ilmenita	0,3	0,9	0,2	0,1	<0,1
px/anf cálcicos	1,4	4,2	1,4	0,3	0,2
px/anf	0,6	2,0	0,3	0,2	0,1
clorita	0,1	0,4	0,1	0,1	<0,1
outros silicatos	0,3	0,9	0,3	0,1	0,4
outros	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de Ti-magnetita ≥ 95%; outros silicatos = mica + olivina/serpentina + plagioclásio + quartzo + titanita + FeCaAlSiO + MgFeSiO_Mn + AlKSiO + AlSiO_Ca; outros = goethita + apatita + calcita + pirita + calcopirita + gibbsita + CuS + FeV_Si + MgFeAlO

Tabela A.2 - Resumo das associações da ilmenita (% em massa) no rejeito não magnético.

Associação (%)	Fração (mm)				
	Total +0,020 mm	-0,15+0,105	-0,105+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
Livre	94	80	94	96	99
Mista em binárias	5,3	17	5,7	4,0	1,4
Mista em outras (≥ 3)	0,7	3,1	0,8	0,4	<0,1
Distribuição - binárias					
Ti -magnetita	0,4	1,1	0,3	0,5	0,2
px/anf cálcicos	3,1	11	3,0	2,5	0,6
px/anf	0,4	1,0	0,5	0,3	0,3
clorita	0,6	1,5	0,9	0,3	0,3
outros silicatos	0,7	1,9	0,9	0,5	<0,1
outros	0,1	0,5	0,2	<0,1	
Distribuição - outras					
Ti -magnetita	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
px/anf cálcicos	0,4	1,7	0,4	0,2	<0,1
px/anf	0,2	0,4	0,3	0,1	<0,1
clorita	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	
outros silicatos	0,1	0,5	0,1	0,1	<0,1
outros	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de ilmenita ≥ 95%; outros silicatos = mica + olivina/serpentina + plagioclásio + quartzo + titanita + FeCaAlSiO + MgFeSiO_Mn + AlKSiO + AlSiO_Ca; outros = goethita + apatita + calcita + pirita + calcopirita + gibbsita + CuS + FeV_Si + MgFeAlO

Tabela A.3 - Resumo das associações dos silicatos, incluindo os piroxênios e anfibólios cálcicos (% em massa) no rejeito não magnético.

Associação (%)	Fração (mm)				
	Total +0,020	-0,15+0,105	-0,105+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
Livres	95	91	95	97	99
Mistos em binárias	4,7	8,7	4,7	2,9	1,4
Mistos em outras (≥ 3)	0,1	0,3	0,2	0,1	<0,1
Distribuição - binárias					
Ti-magnetita	1,9	4,0	1,6	1,0	0,5
ilmenita	2,4	4,0	2,8	1,6	0,8
outros	0,4	0,8	0,4	0,2	0,2
Distribuição - outros					
Ti-magnetita	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1
ilmenita	0,1	0,2	0,1	<0,1	
outros	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de silicatos ≥ 95%; silicatos = piroxênio/anfibólio cálcicos + piroxênio/anfibólio + clorita + mica + olivina/serpentina + plagioclásio + quartzo + titanita + FeCaAlSiO + MgFeSiO_Mn + AlKSiO + AlSiO_Ca; outros = goethita + apatita + calcita + pirita + calcopirita + gibbsita + CuS + FeV_Si + MgFeAlO

Tabela A.4 - Estimativa da composição mineralógica por fração granulométrica do concentrado de ilmenita.

Mineral	Frações (mm)			
	Total +0,020	+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
ilmenita	83	79	84	83
olivina	8,2	11	8,6	7,6
serpentina	1,0	2,1	1,1	0,7
px/anf cálcicos	6,3	5,0	5,0	7,0
Ti-magnetita	0,8	1,4	0,5	0,8
clorita	0,6	0,5	0,5	0,6
outros	0,6	1,2	0,4	0,6

Obs: outros = piroxênios/anfibólios + caulinita + dolomita + calcita + goethita + hematita + pirita + quartzo + apatita

Tabela A.5 - Partição dos principais elementos nos minerais portadores do concentrado de ilmenita.

Mineral	Distribuição (%)								
	V ₂ O ₅	TiO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO
ilmenita	94	99	87	<1	<1		91		17
olivina		<1	7	44			8		47
serpentina			<1	6					7
px/anf cálcicos		<1	3	44	67		1	96	25
Ti-magnetita	6	<1	2	<1			<1		
clorita			<1	2	18				3
caulinita				1	15				
apatita						100		3	
outros			<1	2	<1		<1	<1	1

Obs: outros = piroxênios/anfibólios + dolomita + calcita + goethita + hematita + pirita + quartzo

Tabela A.6 - Resumo das associações da ilmenita (% em massa) no concentrado de ilmenita.

Associação (%)	Fração (mm)			
	Total +0,020	+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
Livre	98	96	98	99
Mista em binárias	2	4	2	1
Mista em ternárias (≥ 3)	<1	1	<1	<1
Distribuição - binárias				
olivina	0,4	0,3	0,3	0,4
serpentina	0,2	0,6	0,2	0,1
px/anf cálcicos	0,4	1,6	0,5	0,2
Ti-magnetita	0,3	0,2	0,2	0,3
clorita	0,3	1,2	0,3	0,2
outros	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
Distribuição - ternárias				
olivina	0,1	0,2	0,1	<0,1
serpentina	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
px/anf cálcicos	<0,1	0,1	0,1	<0,1
Ti-magnetita	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
clorita	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
outros	<0,1	0,1	<0,1	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de ilmenita ≥ 95%; outros = piroxênios/anfibólios + caulinita + dolomita + calcita + goethita + hematita + pirita + quartzo + apatita.

Tabela A.7 - Resumo das associações da dos piroxênios e anfibólios cálcicos (% em massa) no concentrado de ilmenita.

Associação (%)	Fração (mm)			
	Total +0,020	+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
Livres (%)	92	75	89	94
Mistos em binárias (%)	8	20	10	5
Mistos em ternárias (%)	1	5	1	<1
Distribuição - binárias (%)				
ilmenita	3,9	11,1	5,2	2,7
olivina	2,2	7,9	2,6	1,4
serpentina	0,1	0,1	0,3	0,1
Ti-magnetita	0,5	0,9	0,7	0,3
clorita	0,3	<0,1	0,7	0,2
outros	0,4	0,1	0,1	0,5
Distribuição - ternárias (%)				
ilmenita	0,2	1,0	0,3	0,1
olivina	0,4	2,2	0,6	0,1
serpentina	0,2	0,9	0,2	0,1
Ti-magnetita	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
clorita	0,1	0,1	<0,1	0,1
outros	0,1	0,4	0,1	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de px/anf. cálcicos ≥ 95%; outros = piroxênios/anfibólios + caulinita + dolomita + calcita + goethita + hematita + pirita + quartzo + apatita.

Tabela A.8 - Resumo das associações dos silicatos, incluindo os piroxênios e anfibólios cálcicos (% em massa) no concentrado de ilmenita.

Associação (%)	Fração (mm)			
	Total +0,020	+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
Livres (%)	94	88	94	95
Mistos em binárias (%)	6	11	6	5
Mistos em ternárias (%)	0	1	<1	<1
Distribuição - binárias (%)				
Ti-magnetita	1,3	4,6	1,2	0,6
ilmenita	4,3	6,5	4,2	3,9
outros	0,2	0,3	0,4	0,1
Distribuição - ternárias (%)				
Ti-magnetita	<0,1	0,2	<0,1	<0,1
ilmenita	0,1	0,3	0,1	<0,1
outros	<0,1	0,1	<0,1	<0,1

Obs: livre = partículas com fração em área de silicatos $\geq 95\%$; silicatos = piroxênios/ anfibólios cálcicos + piroxênios/anfibólios + clorita + olivina + quartzo + caulinita; outros = dolomita + calcita + goethita + hematita + pirita + apatita.

ANEXO B – Difratoograma de raios X do rejeito não magnético.

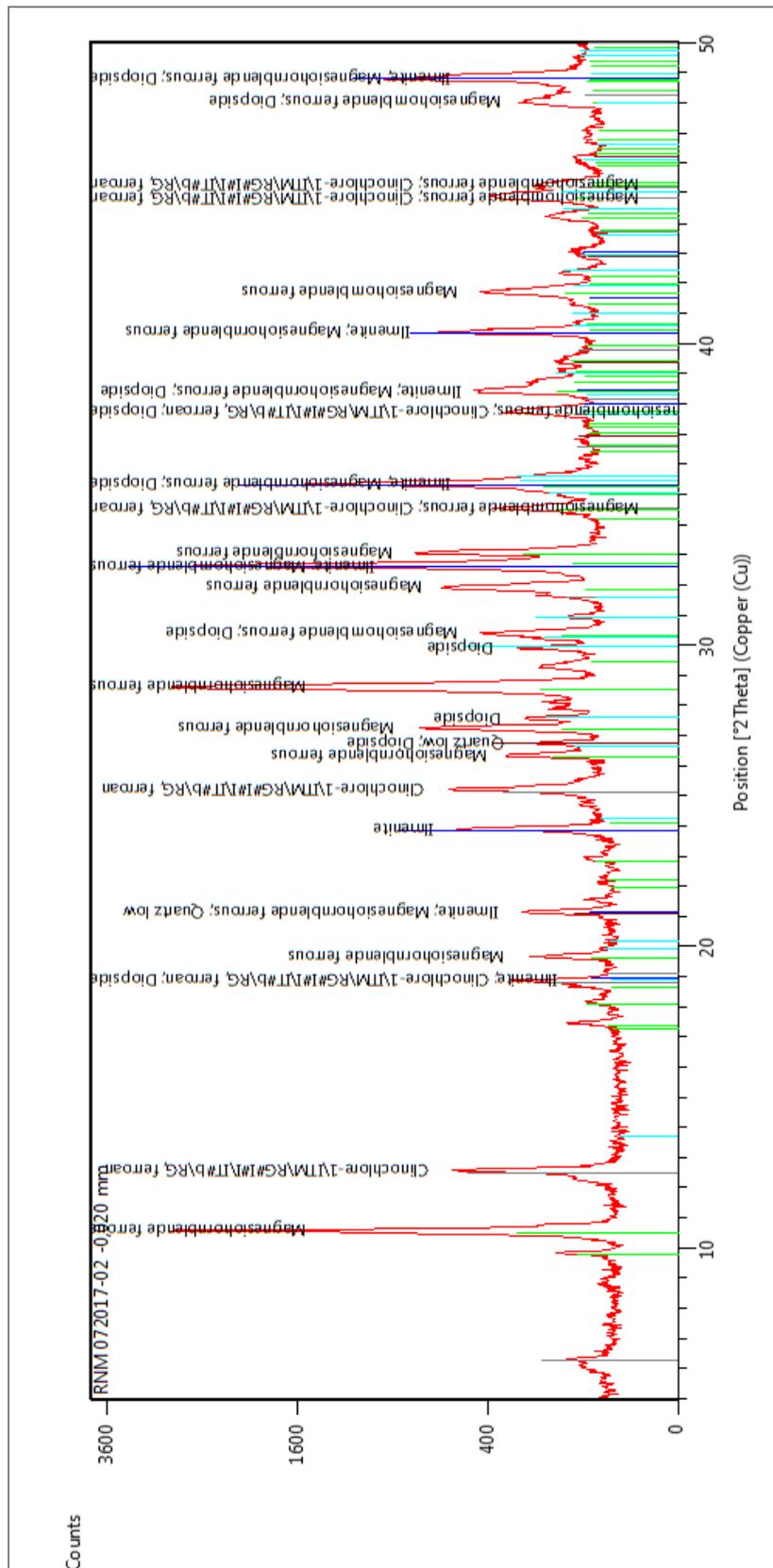


Figura B.1 - Difração de raios X da fração -0,020 mm deslamada.

Fonte: Imagem cedida pelo laboratório LCT-USP.

ANEXO C – Imagens de partículas do rejeito não magnético.

Todas as imagens foram obtidas através do MEV e retiradas do relatório LCT-FDTE n° 020/17 001.

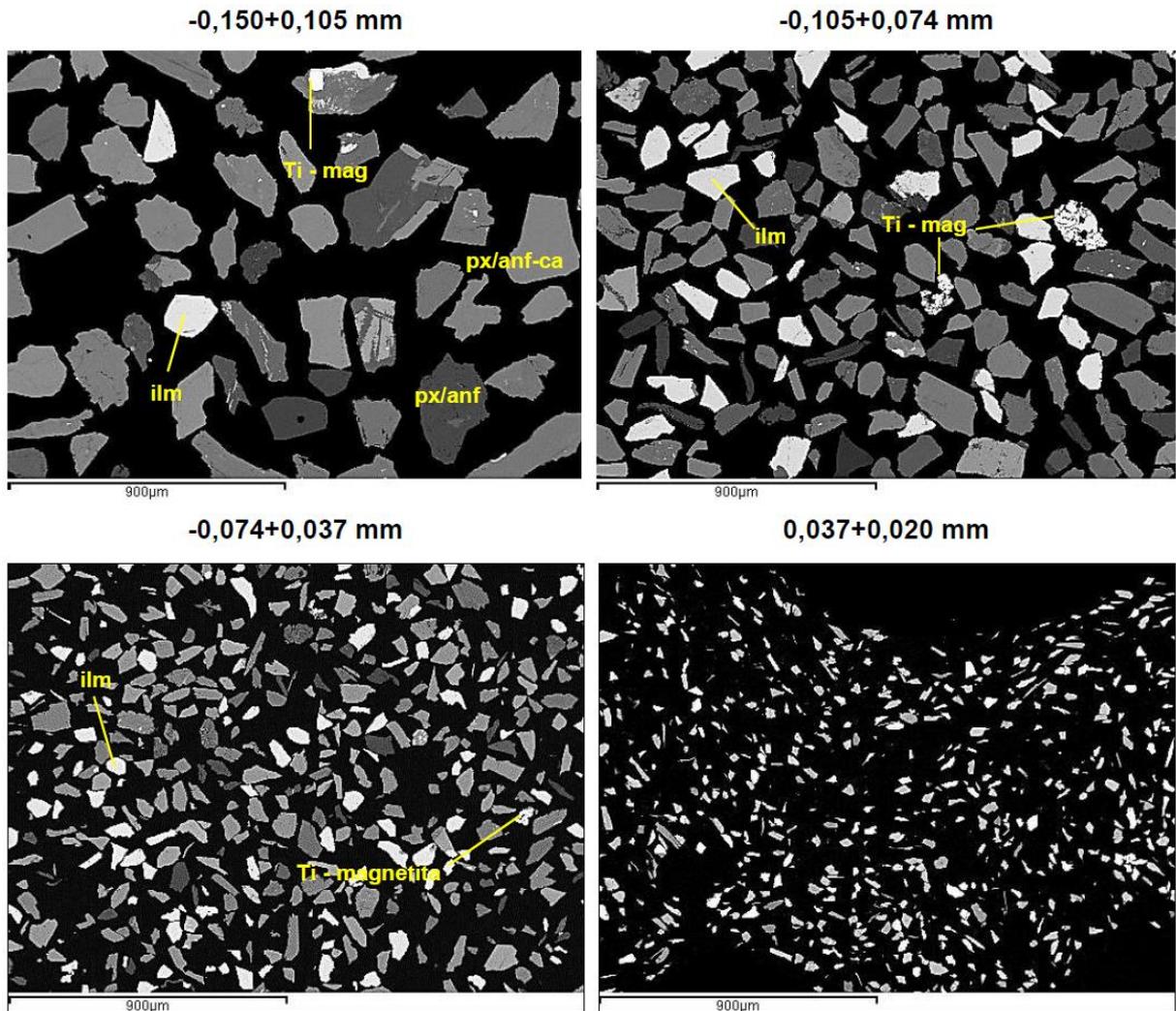
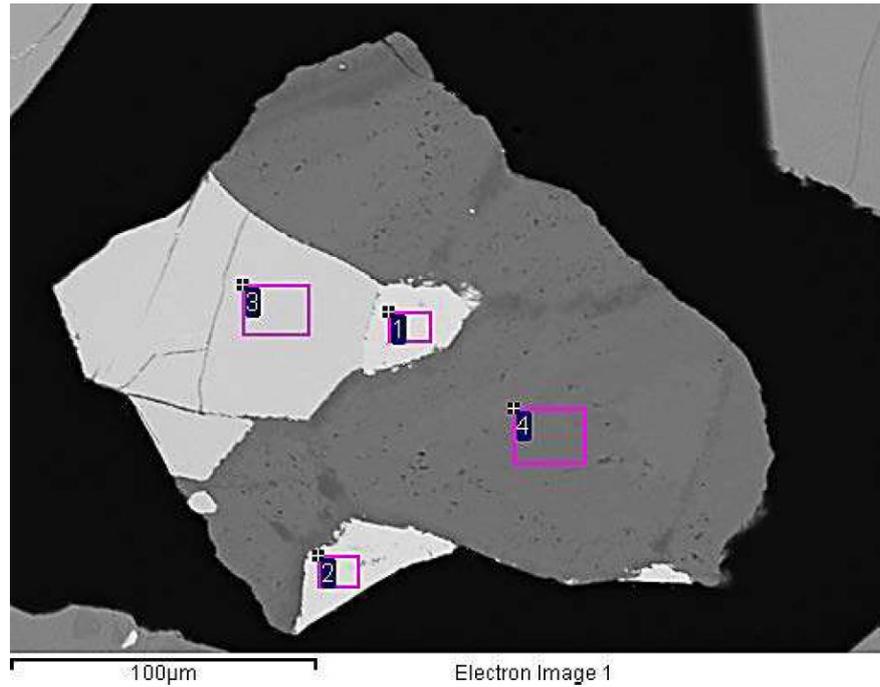
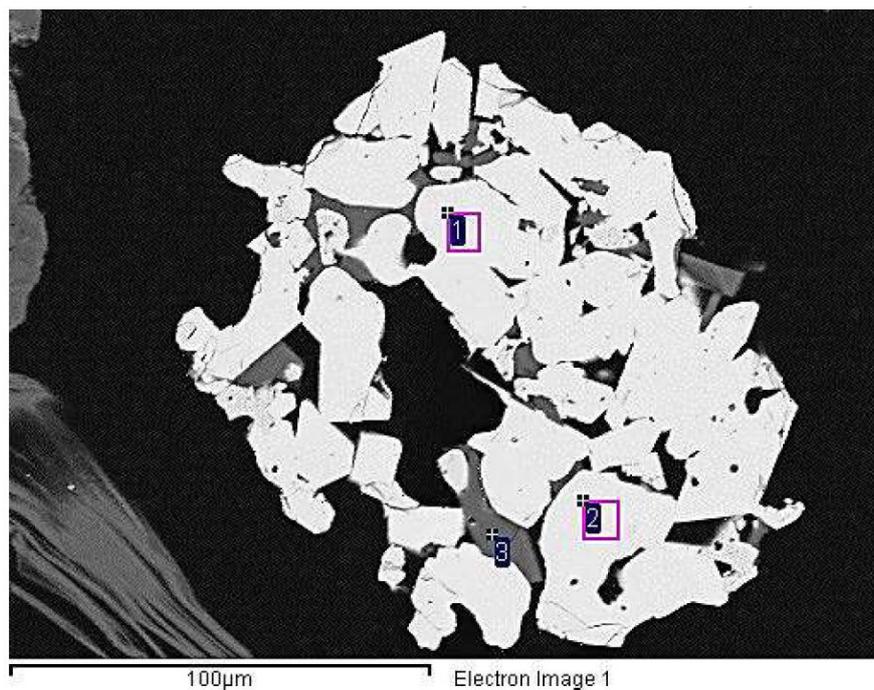


Figura C.1 - Aspecto geral das frações (MEV/EDS; BSE), constituídas por piroxênio e anfibólios cálcicos (px/anf-ca), piroxênios e anfibólios (px/anf), ilmenita (ilm) e Ti-magnetita (Ti-mag) em menor proporção.



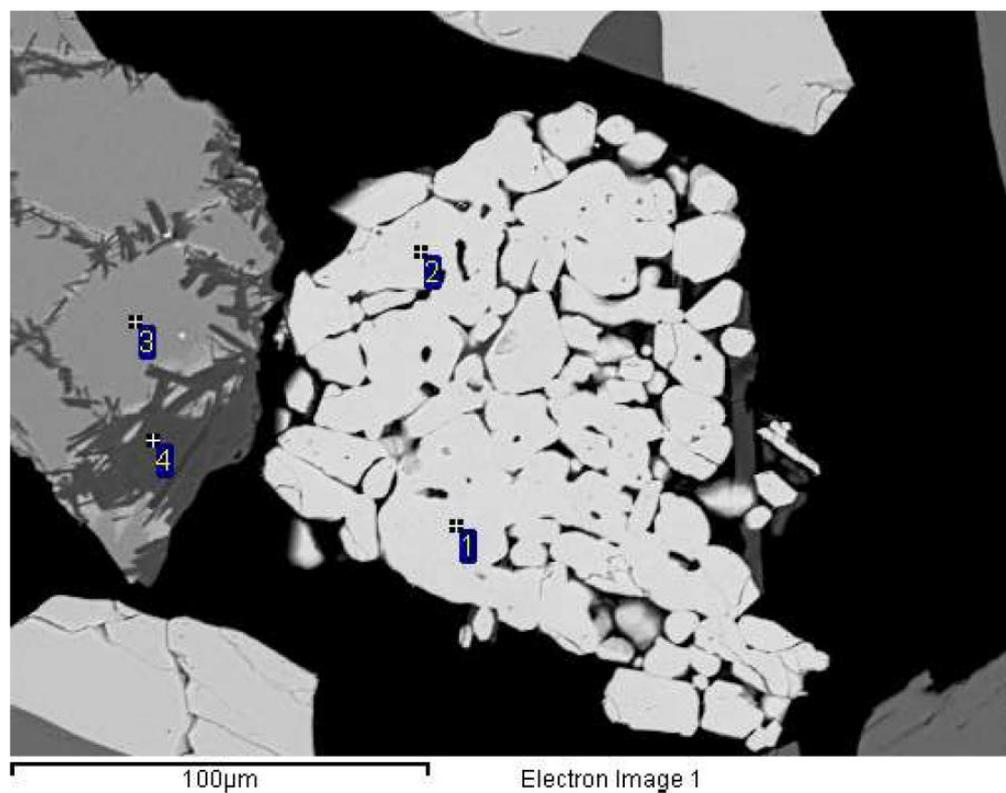
EDS	Teores (% em massa)						
	V ₂ O ₅	Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO
1	4,19	62,8		1,26		4,86	
2	4,31	61,0	0,39	1,56	0,39	6,18	
3		35,1	0,88			53,0	1,02
4		15,9	32,3	0,74	46,5		

Figura C.2 - Fração -150+105 µm (MEV/EDS; BSE). Ti-magnetita (EDS 1 e 2) mista com ilmenita (EDS 3) e piroxênio/anfibólio (EDS 4). Tabela com teores médios analisados nos EDS 1, 2, 3 e 4.



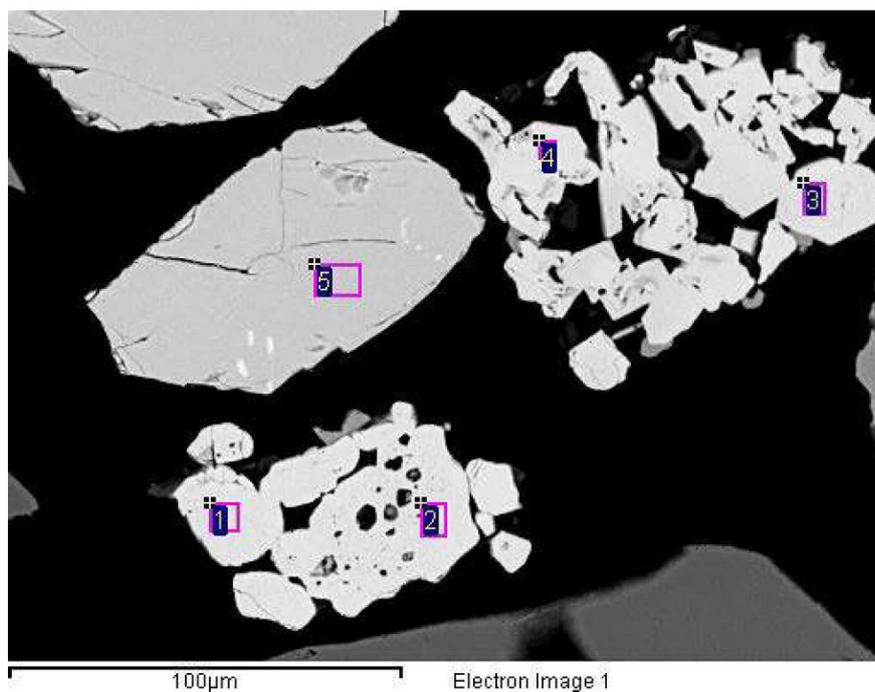
EDS	Teores (% em massa)								
	V ₂ O ₅	Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂
1	0,44	60,9	0,70	0,99					10,9
2		61,7	0,55	1,10					10,2
3		4,65		31,0	40,2	21,5	0,22	0,18	0,30

Figura C.3 - Fração -105+74 µm (MEV/EDS; BSE). Aglomerados de grãos de Ti-magnetita (EDS 1 e 2) mistos com piroxênio/anfibólio (EDS 3). Tabela com teores médios analisados nos EDS 1, 2 e 3.



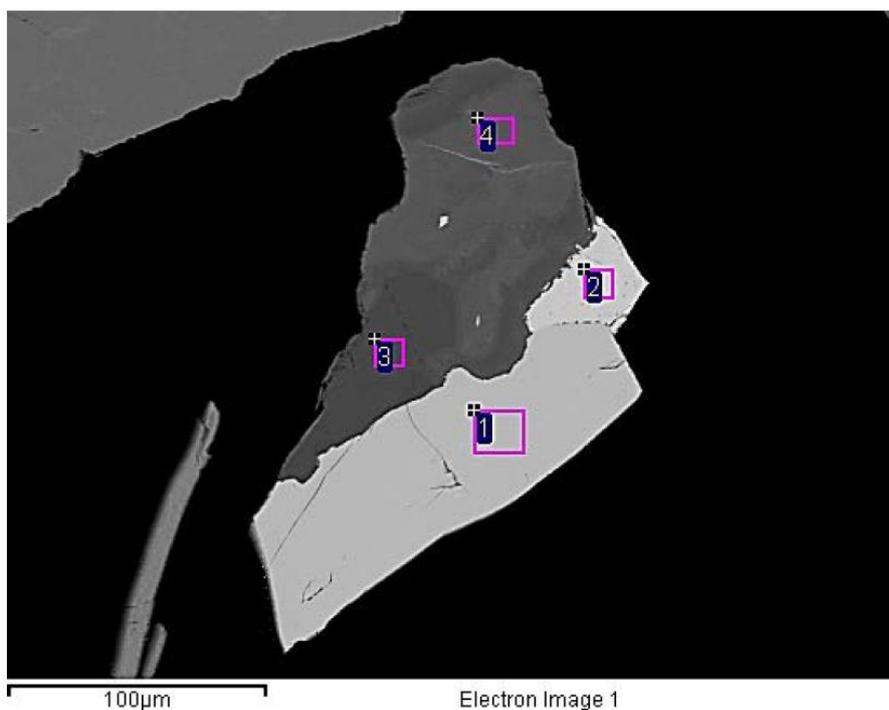
EDS	Teores (% em massa)							
	V ₂ O ₅	Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO
1	0,40	62,5	0,80	1,39			8,07	
2		63,1	0,94	1,17			7,78	
3		36,0	19,2		33,7			0,70
4		6,47	20,7	0,42	57,5	13,0		

Figura C.4 - Fração -105+74 μm (MEV/EDS; BSE). Aglomerados de grãos de Ti-magnetita (EDS 1 e 2) e partícula mista de piroxênios/anfibólios (EDS 3) com piroxênios/anfibólios cálcicos (EDS 4). Tabela com teores médios analisados nos EDS 1, 2, 3 e 4.



EDS	Teores (% em massa)					
	V ₂ O ₅	Fe	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
1	0,73	63,4	0,84	1,15	7,47	
2		62,9	0,59	1,11	8,49	
3		61,7	1,06	1,02	9,08	
4		63,6	1,91	0,96	6,28	
5		34,8	1,12		53,3	0,84

Figura C.5 - Fração -105+74 μm (MEV/EDS; BSE). Aglomerados de grãos de Ti-magnetita (EDS 1, 2, 3, e 4) e ilmenita (EDS 5). Observam-se diminutas inclusões de Ti-magnetita na ilmenita. Tabela com teores médios analisados nos EDS 1, 2, 3, 4 e 5.



EDS	Teores (% em massa)							
	V ₂ O ₅	Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO
1		35,9	0,37				52,4	0,98
2	5,15	62,5		1,20			4,40	
3		10,4	23,5	20,6	27,7			
4		16,7	29,2	0,81	48,1	0,41		

Figura C.6 - Partícula mista de rejeito não magnético da fração entre 150 e 105 micrometros. A tabela abaixo da imagem mostra as análises de cada um dos quadrados destacados, sendo o quadrado 1 identificado como ilmenita, o quadrado 2 identificado como Ti-magnetita, o 3 como piroxênio/anfibólio e o 4 como clorita.

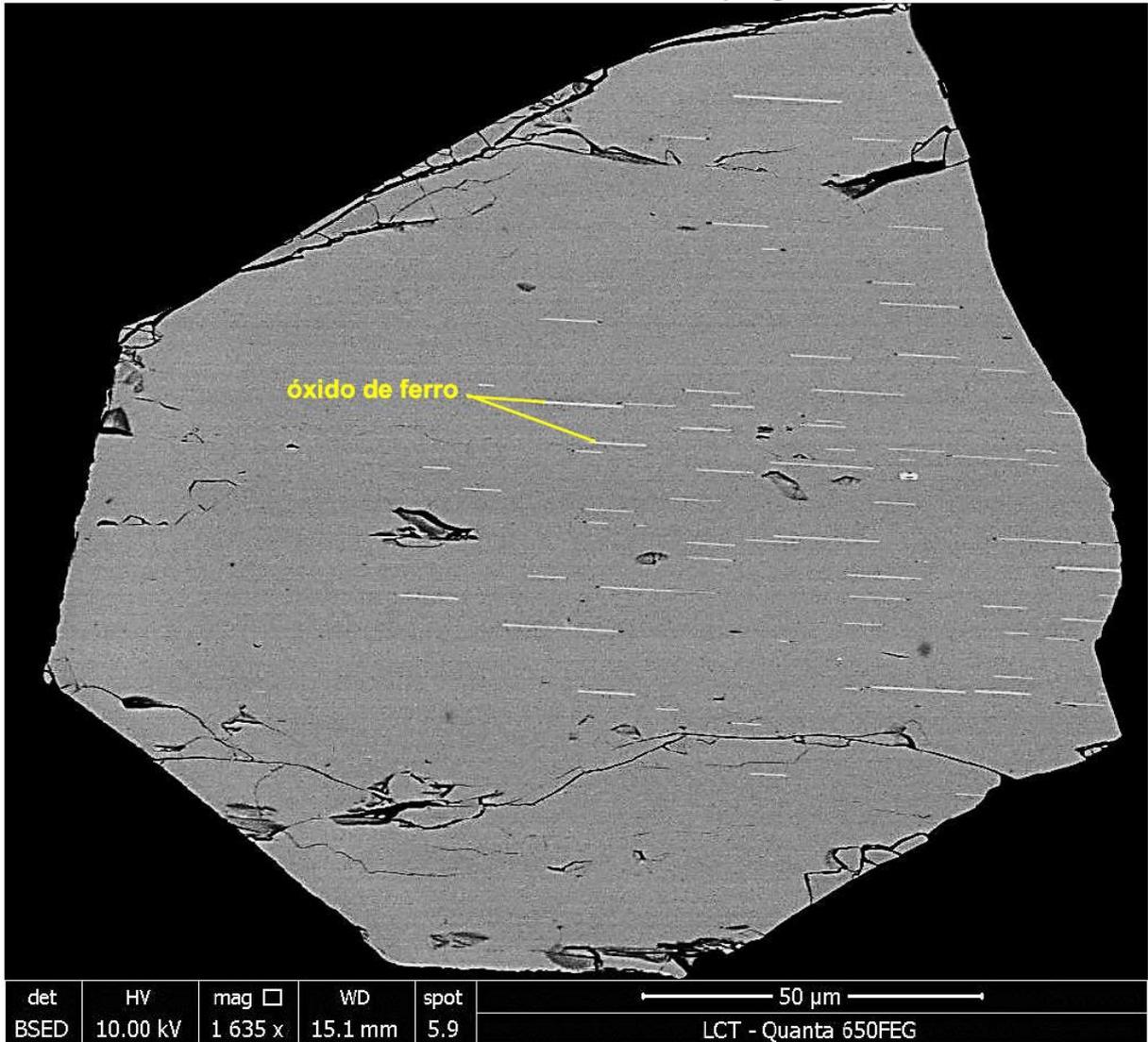


Figura C.7 - Fração $-105\mu\text{m}+74\mu\text{m}$ (MEV/EDS). Grão livre de ilmenita com microinclusões de óxido de ferro (possível magnetita).

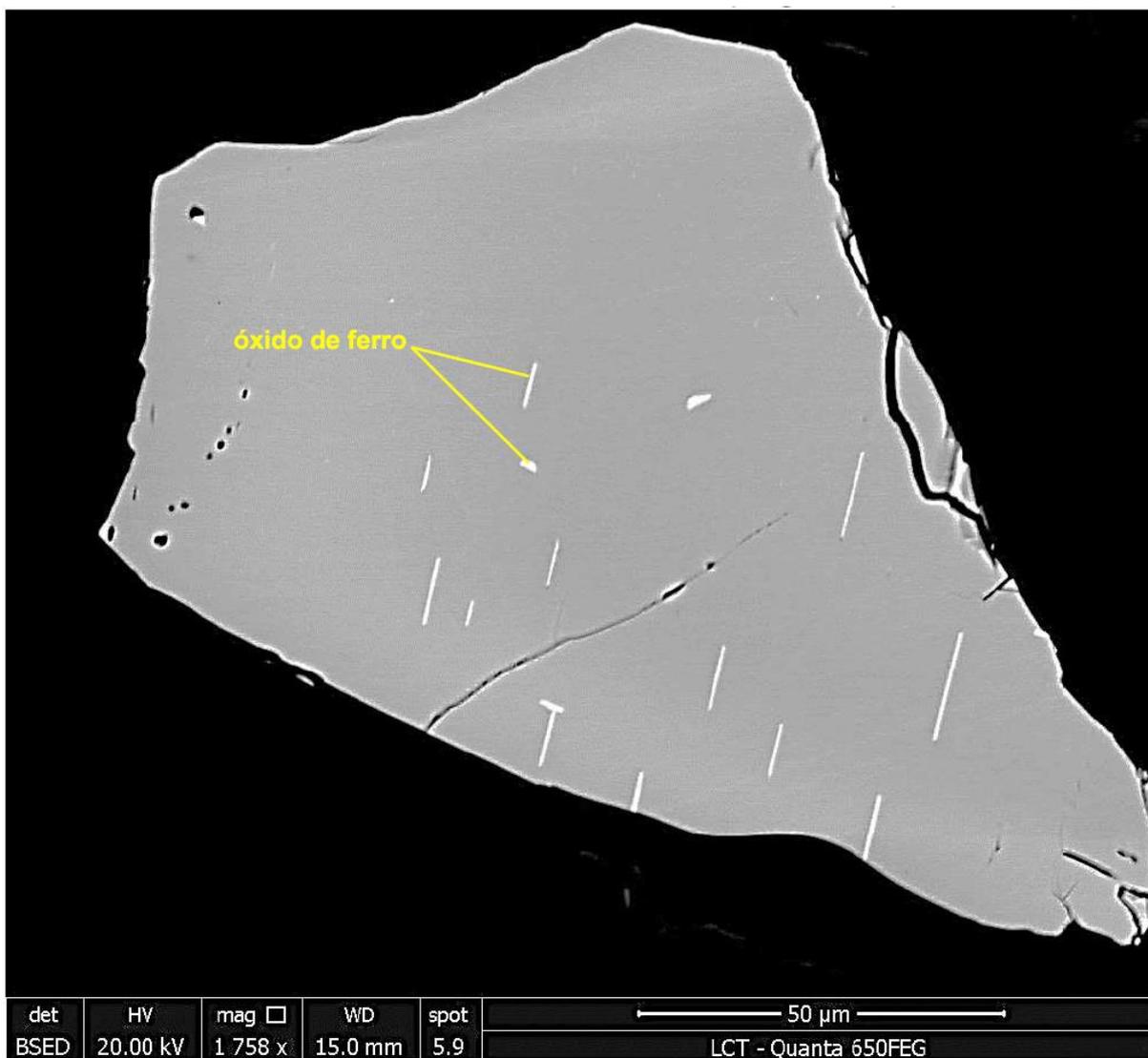


Figura C.8 - Fração $-105\mu\text{m}+74\mu\text{m}$ (MEV/EDS). Outro exemplo de grão livre de ilmenita com microinclusões de óxido de ferro (possível magnetita).

ANEXO D – Associações minerais do rejeito não magnético.

Imagens retiradas do relatório LCT-FDTE nº 020/17 001.

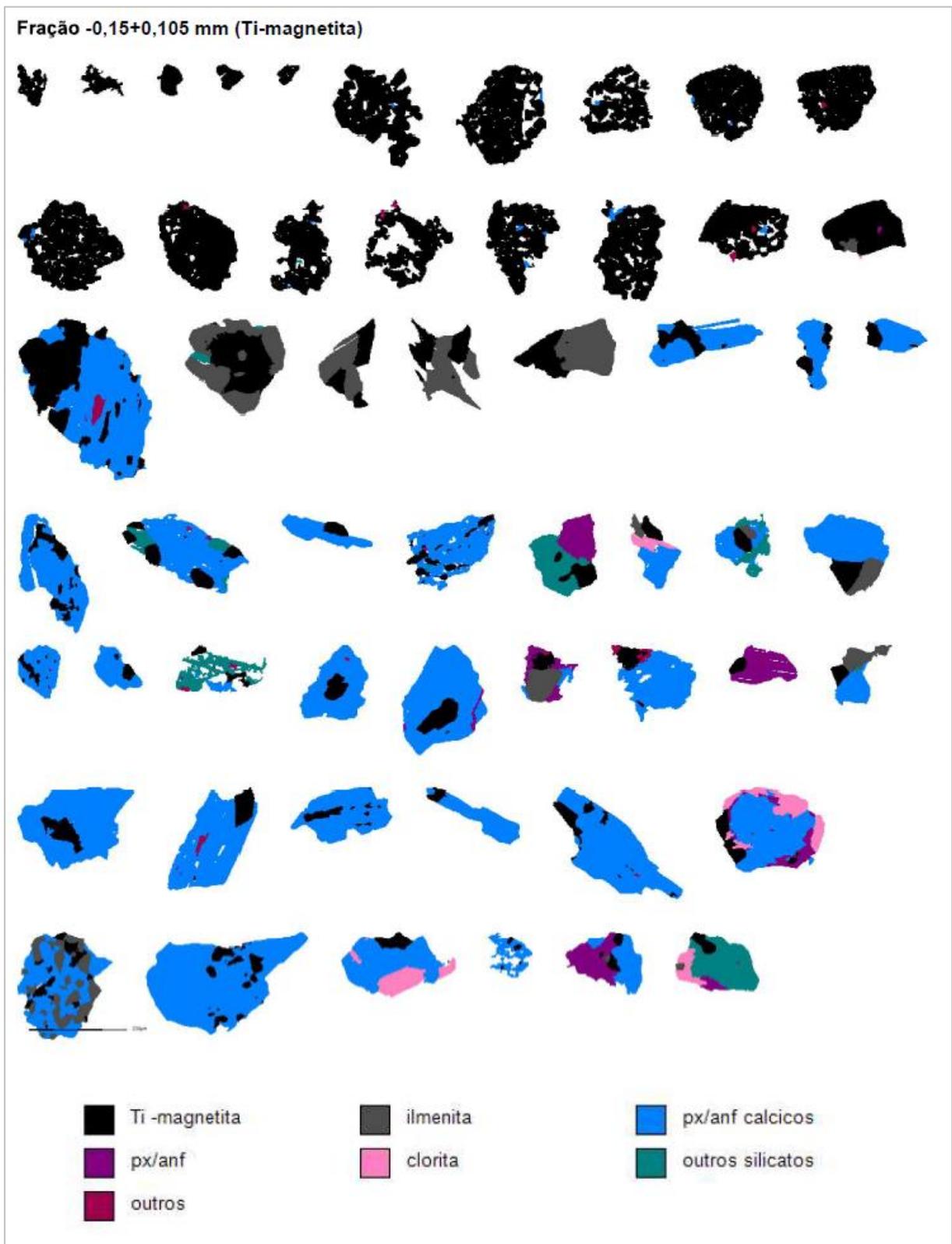


Figura D.1 - Ilustração das associações da Ti-magnetita na fração -150+105 μm .

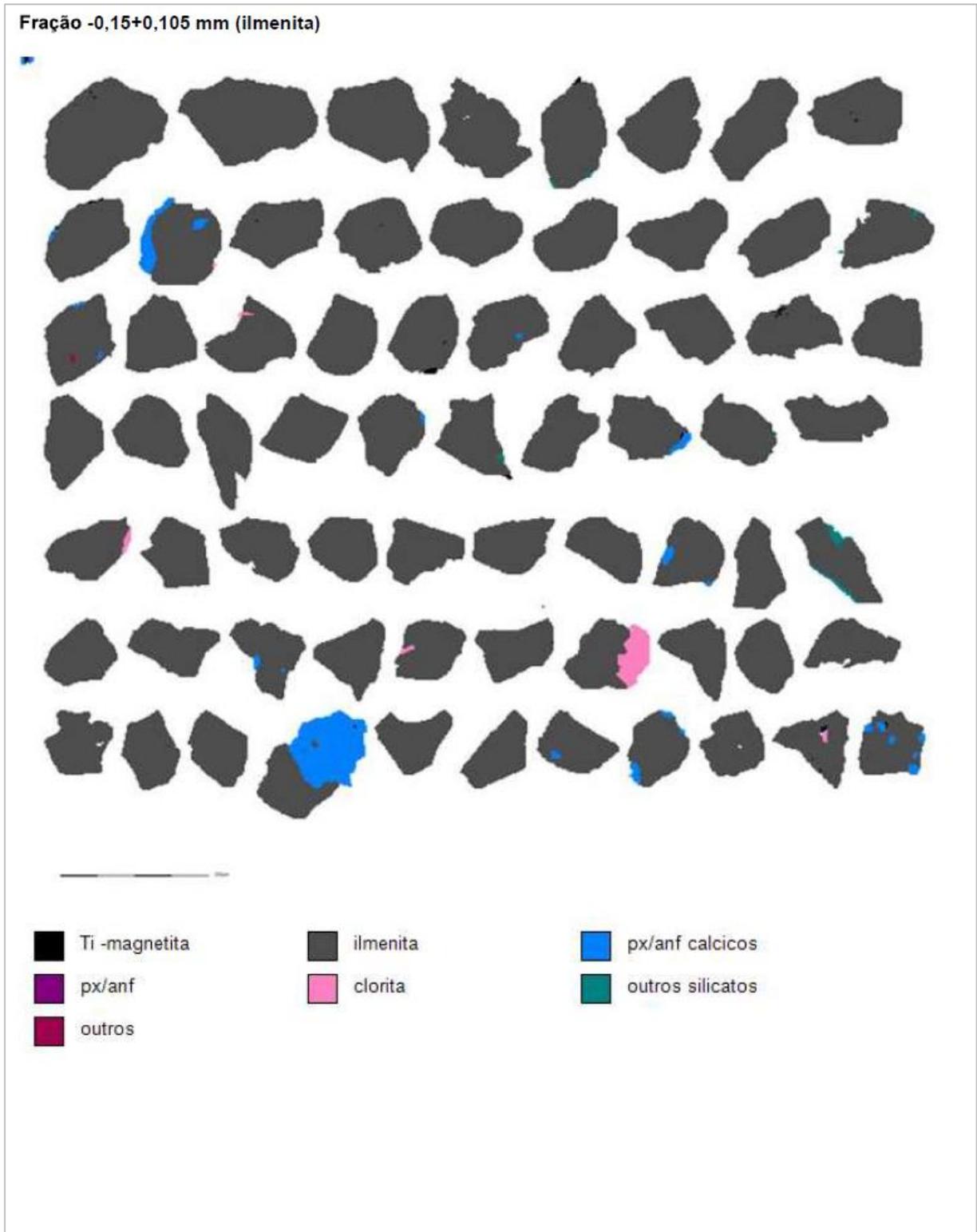


Figura D.2 - Ilustração das associações da ilmenita na fração -150+105 μm .

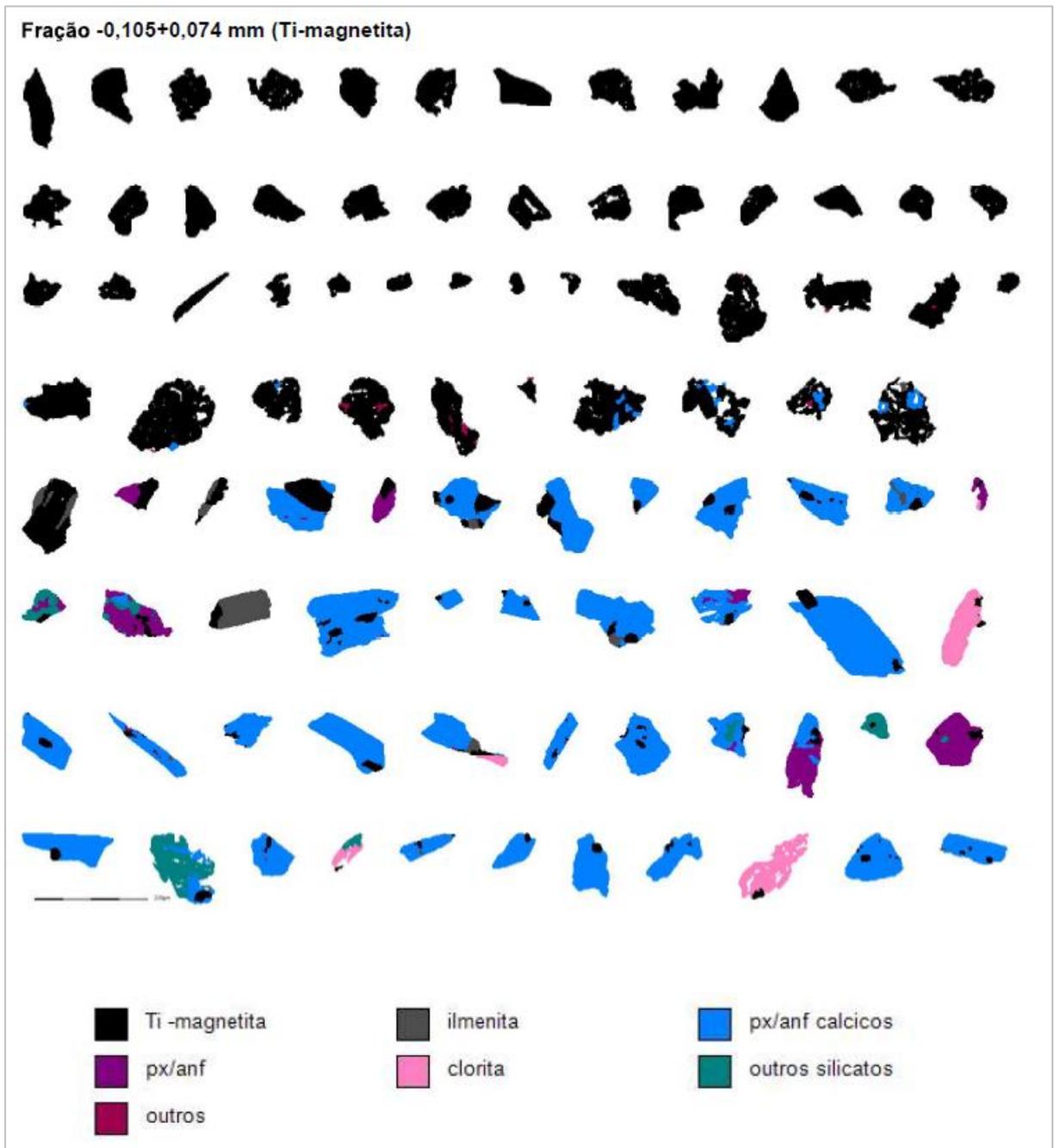


Figura D.3 - Ilustração das associações da Ti-magnetita na fração -105+74 μm .

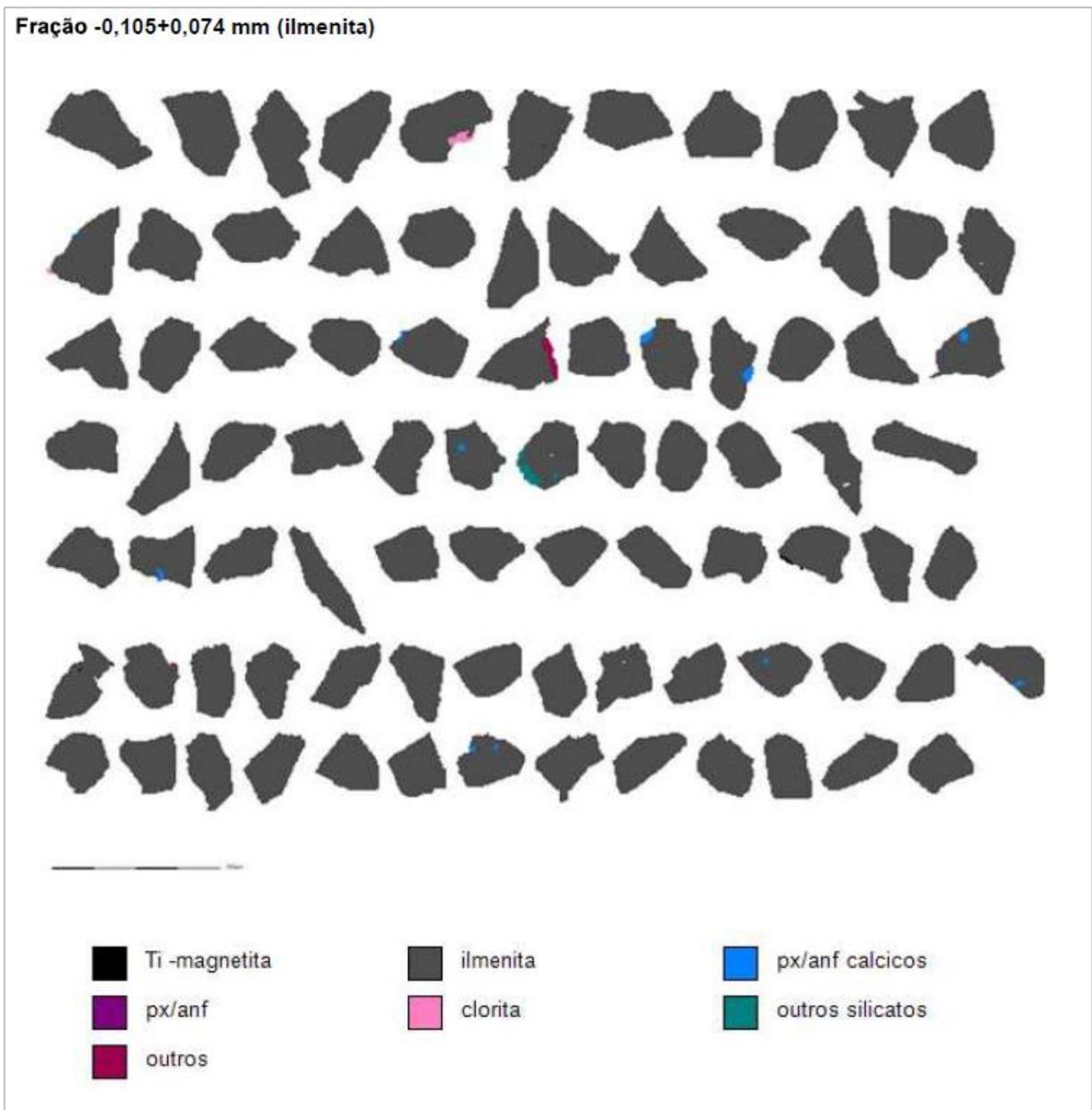


Figura D.4 - Ilustração das associações da ilmenita na fração -105+74 μm .



Figura D.5 - Ilustração das associações da Ti-magnetita na fração -74+37 μ m.

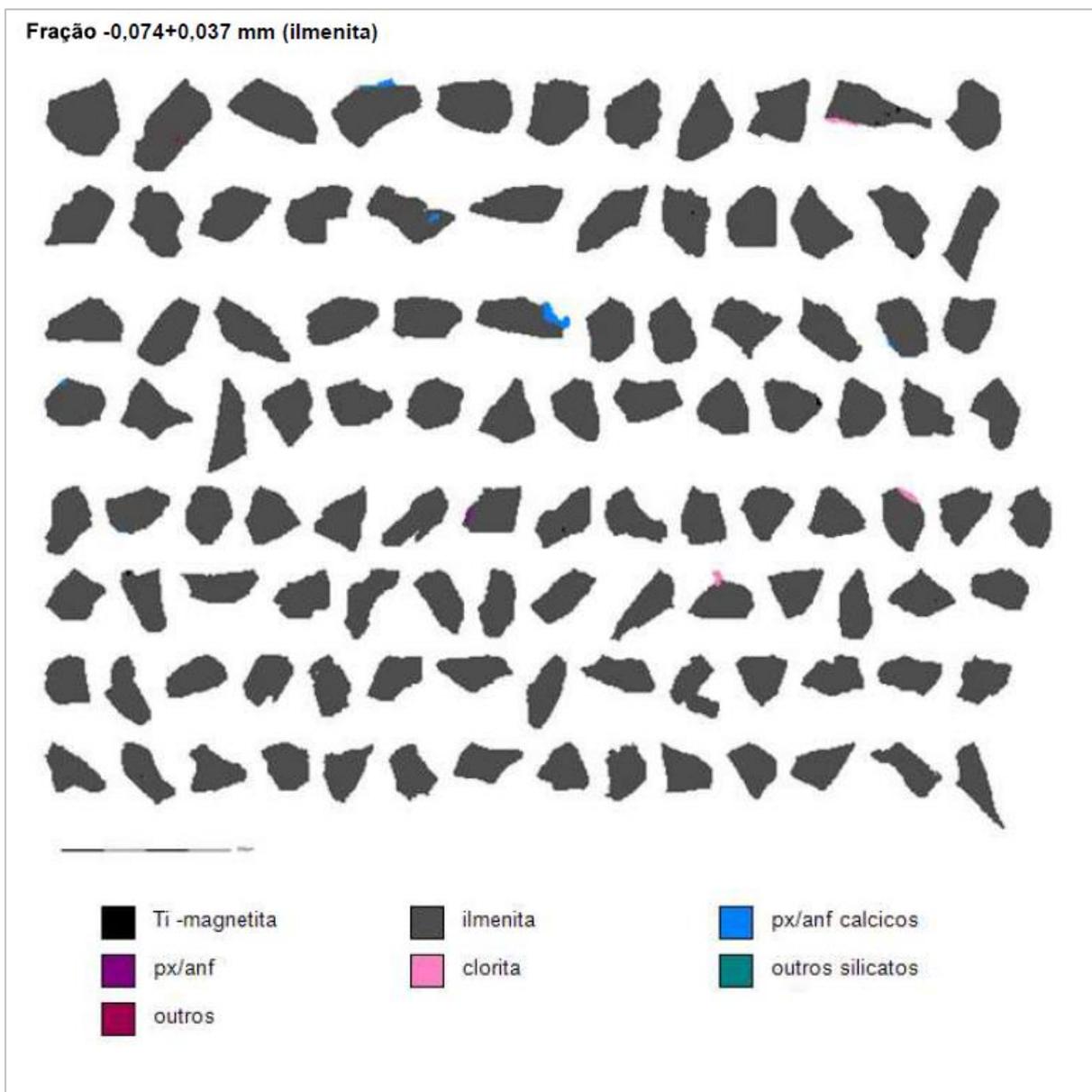


Figura D.6 - Ilustração das associações da ilmenita na fração -74+37 μm .

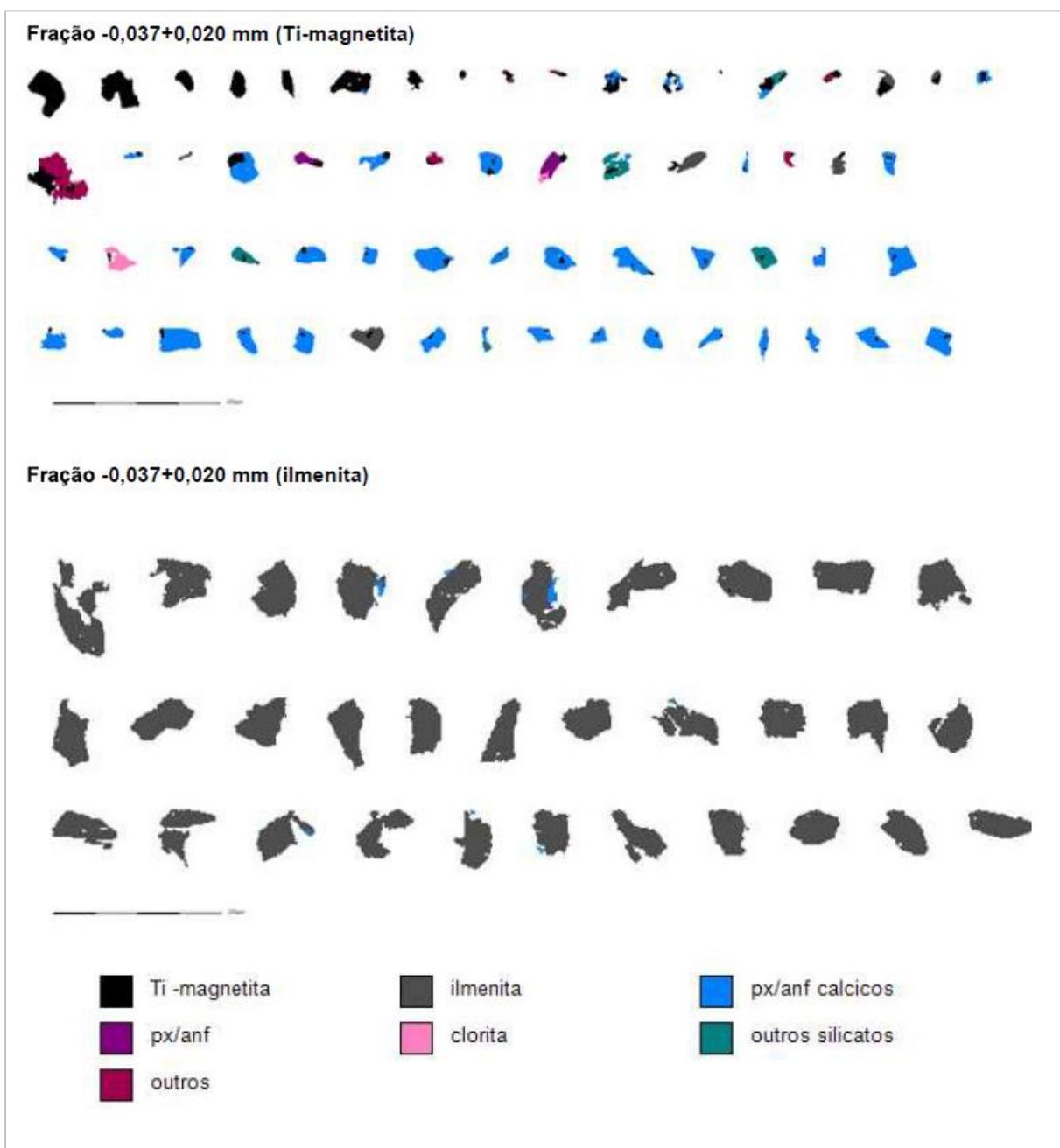


Figura D.7 - Ilustração das associações da Ti-magnetita e da ilmenita para a fração granulométrica -37+20 μm .

ANEXO E – Área e perímetro exposto na liberação do mineral de interesse.

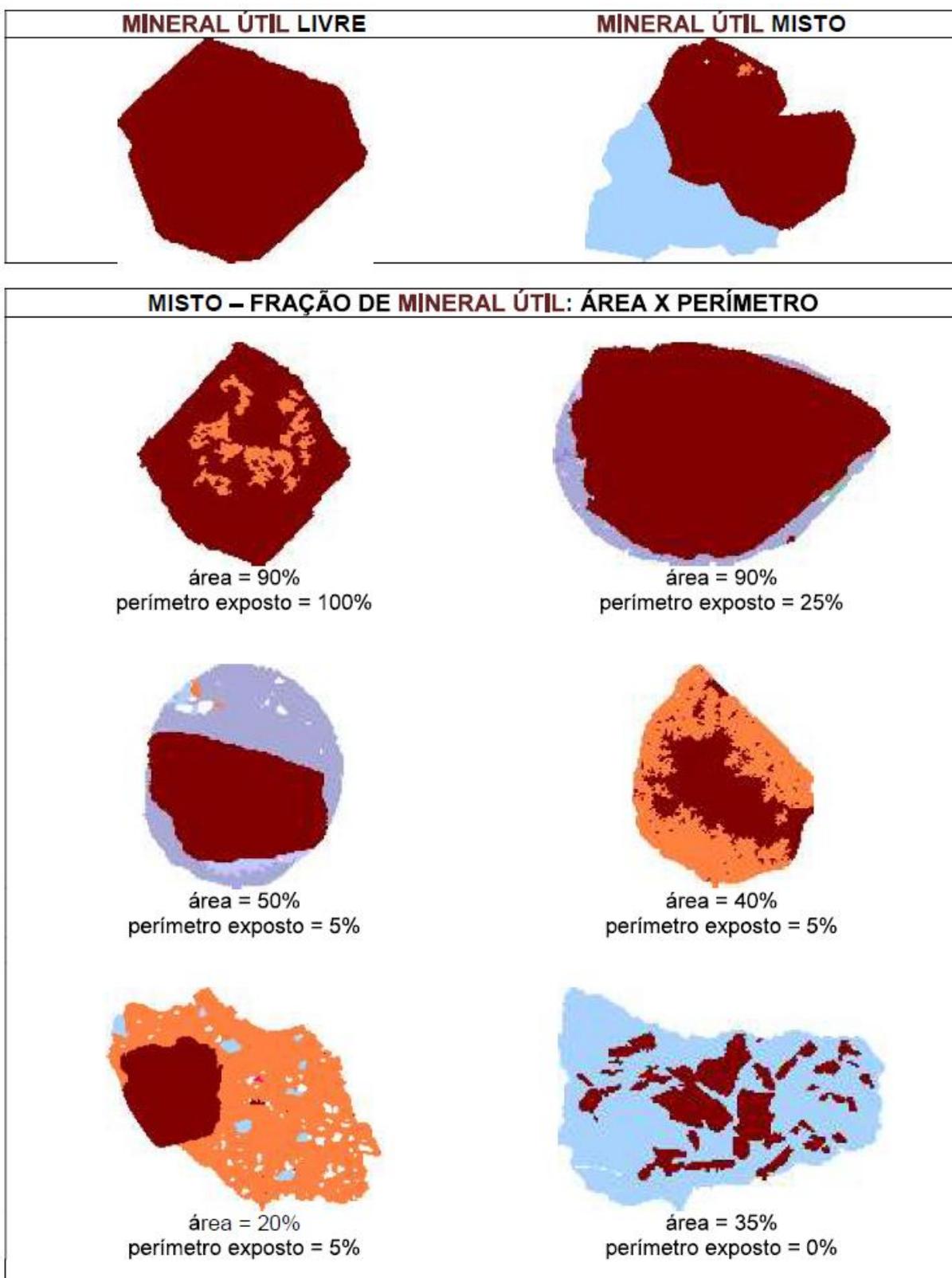


Figura E.1 - Aspectos ilustrativos de fração em área e fração em perímetro exposto empregados na determinação da liberação do mineral de interesse.

Fonte: Relatório LCT-FDTE nº 020/17 001

ANEXO F – Difratoograma de raios X da amostra do concentrado de ilmenita.

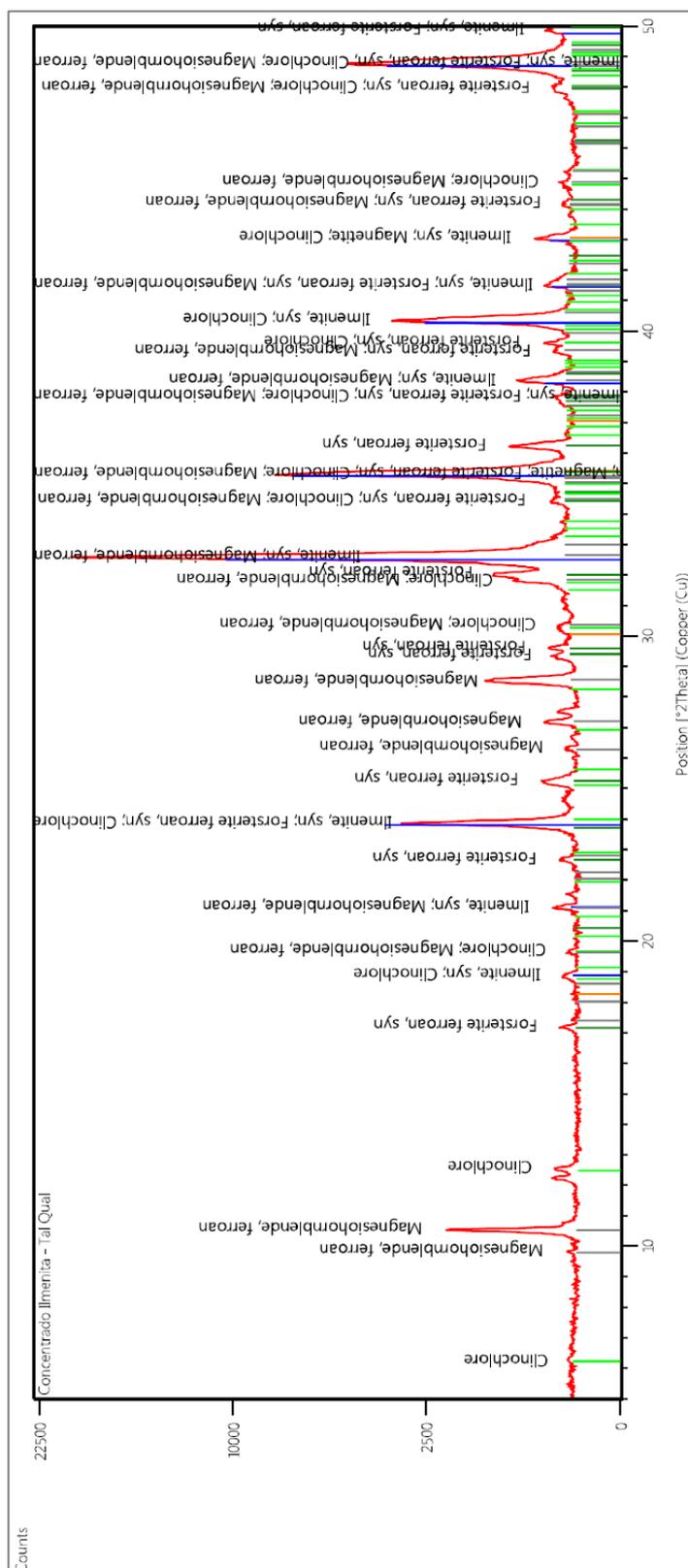
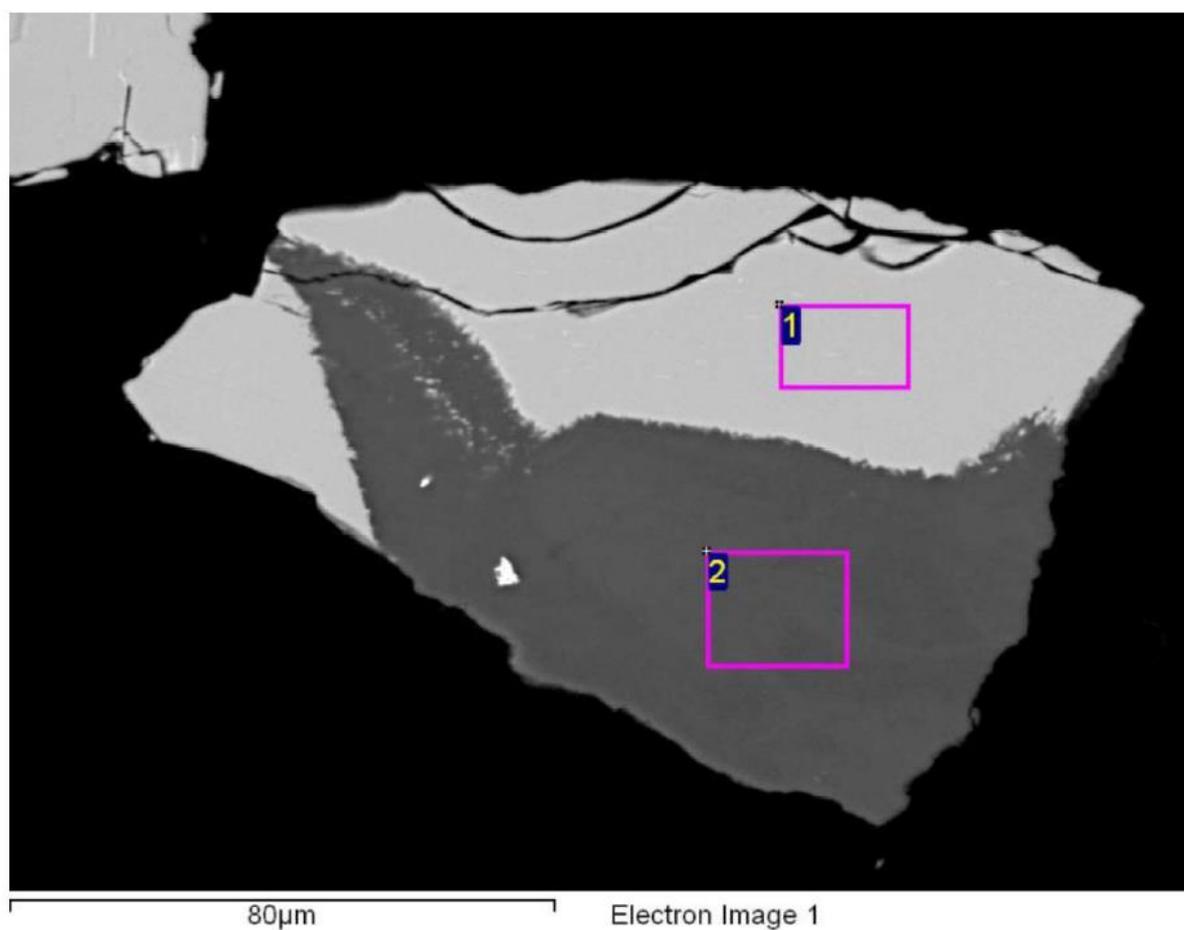


Figura F.1 - Difratoograma de raios X da amostra do concentrado de ilmenita.

Fonte: Relatório LCT-FDTE n° 024/18 002.

ANEXO G – Imagens de partículas do concentrado ilmenítico da flotação piloto.

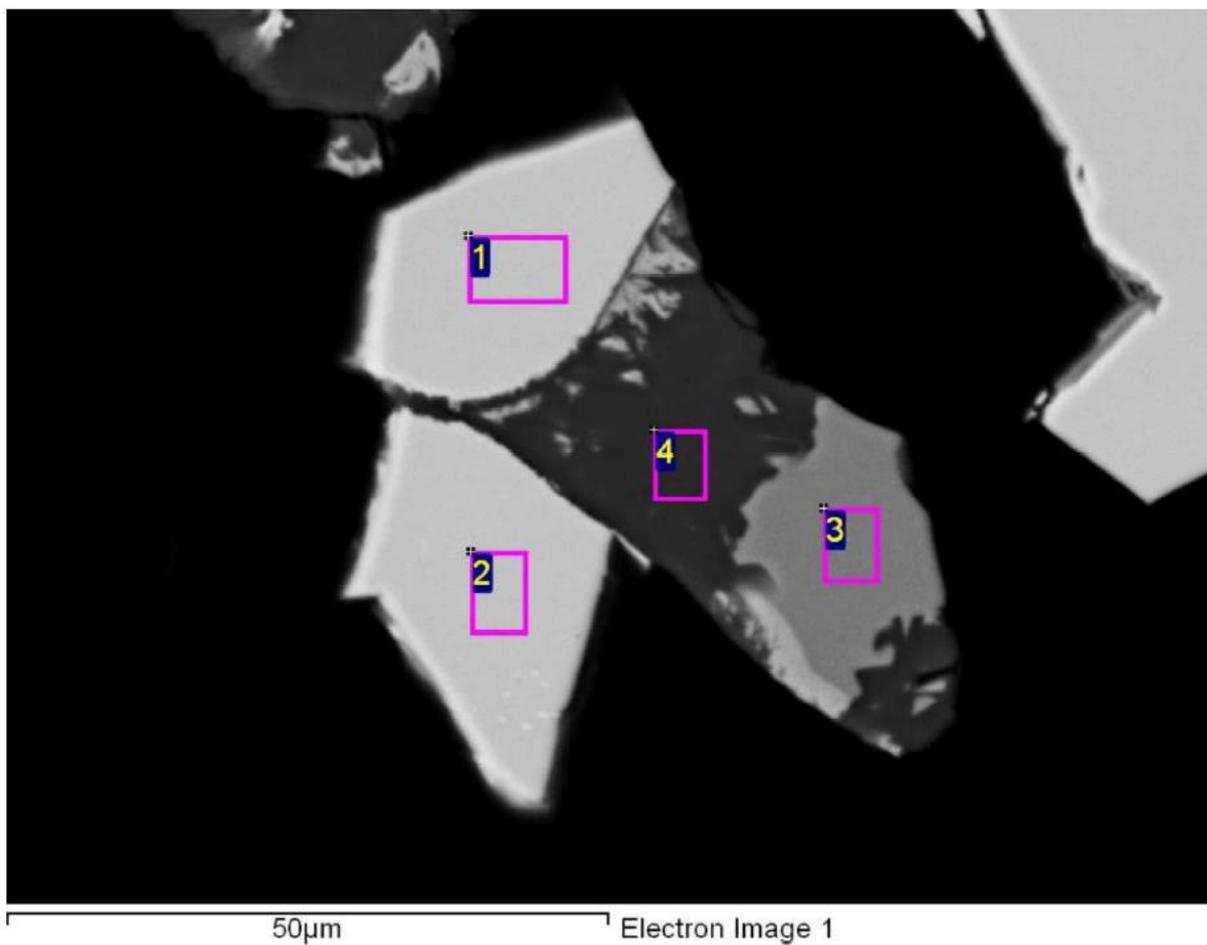
Imagens retiradas do relatório LCT-FDTE nº 024/18 002.



EDS	Teores (% em massa)				
	TiO ₂	Fe	Mn	MgO	SiO ₂
1	52,8	35,4	0,78	0,63	
2	0,32	14,4		27,1	41,3

Figura G.1 - Fração +74µm (MEV/EDS; BSE). Ilmenita (EDS 1) associada a serpentina (EDS 2).

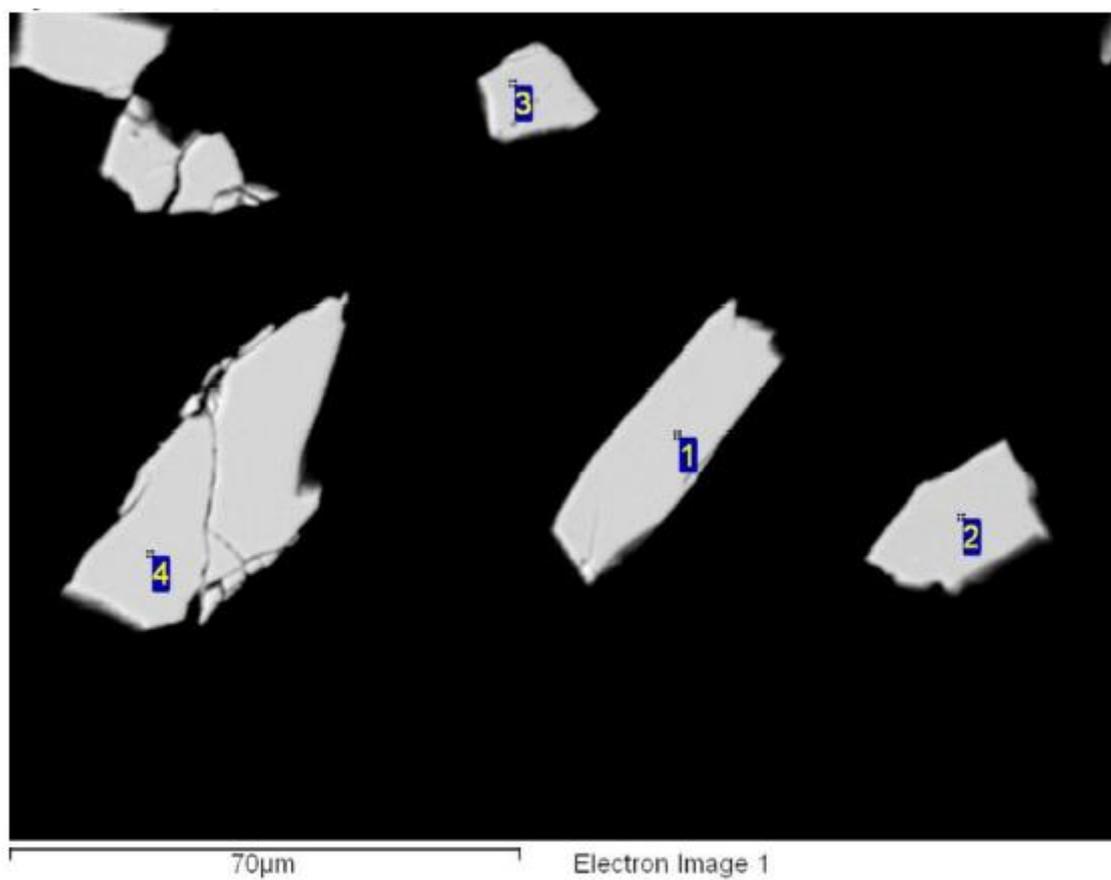
Tabela abaixo da Figura mostra teores médios analisados nos EDS 1 e 2.



EDS	Teores (% em massa)				
	TiO ₂	Fe	Mn	MgO	SiO ₂
1	53,0	35,4	0,59	0,58	
2	52,7	35,6	0,57	0,76	
3	0,87	34,7	0,42	20,2	33,7
4	0,70	16,8		28,9	41,8

Figura G.2 - Fração +74µm (MEV/EDS; BSE). Ilmenita (EDS 1 e 2) associada com olivina (EDS 3) e serpentina (EDS 4).

Tabela abaixo da figura mostra teores médios analisados nos EDS 1, 2,3 e 4.



EDS	Teores (% em massa)				
	V ₂ O ₅	TiO ₂	Fe	Mn	MgO
1	0,84	51,9	35,5	1,23	
2		52,9	35,5	0,73	0,40
3		53,5	33,7	0,63	2,36
4	0,76	51,8	36,3	0,60	

Figura G.3 - Fração -37µm e +20µm (MEV/EDS; BSE) de grãos de ilmenita. Tabela abaixo da figura mostra teores médios analisados nos EDS 1, 2,3 e 4.

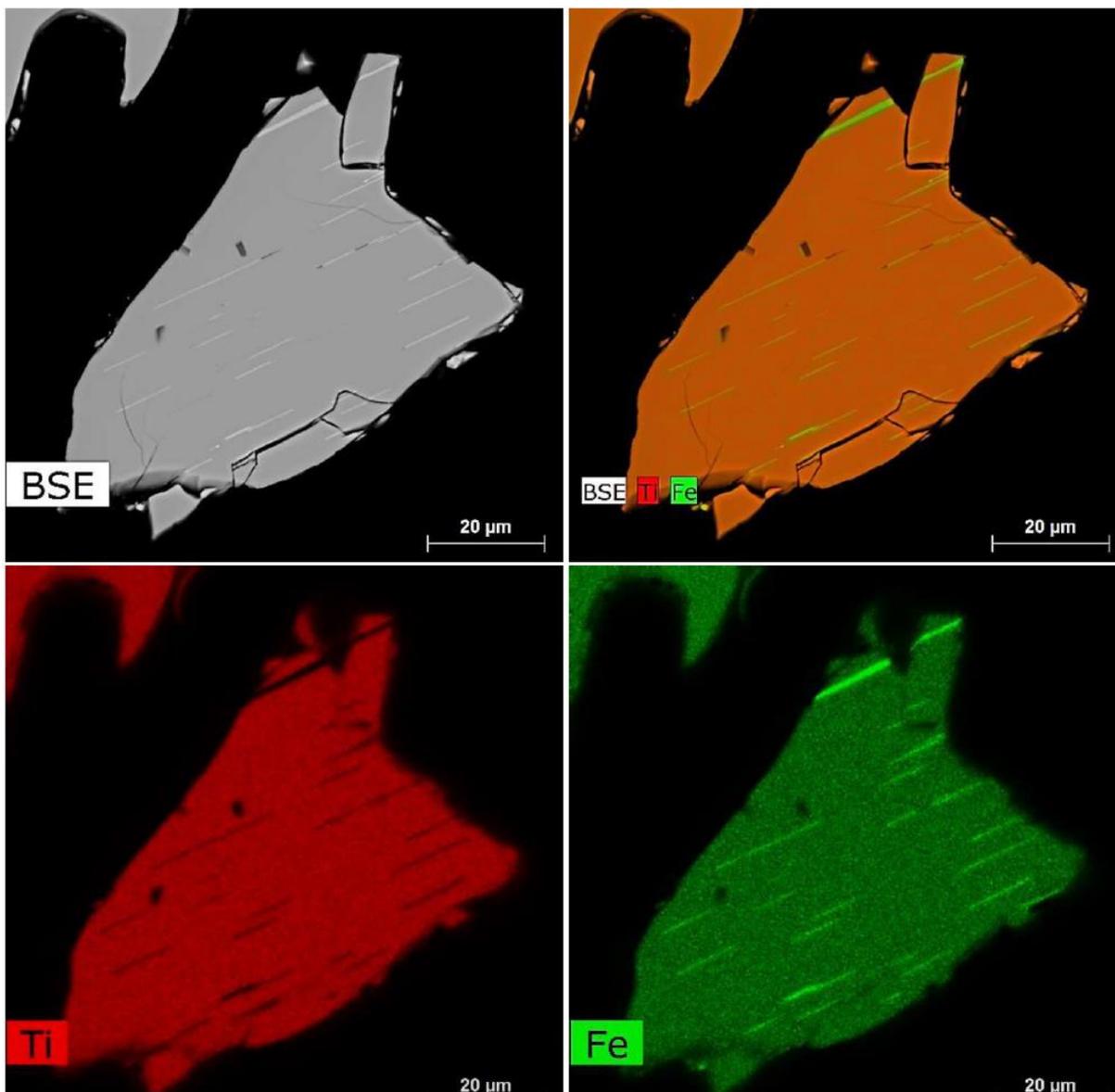


Figura G.4 - Imagem de BSE e mapeamento elementar da fração +74μm por MEV/EDS. Mapa em falsa cor mostrando partícula de ilmenita (laranja) com lamelas de espessura nanométrica de Ti-magnetita (verde).

ANEXO H – Resultados de análise do ensaio de concentração magnética.

As tabelas H.1 e H.2 mostram os resultados das análises químicas dos concentrados e rejeitos gerados em cada teste de realizado. Os testes de separação foram realizados com apoio da empresa INBRAS ERIEZ e os resultados químicos realizados no laboratório interno da Vanádio se Maracás S.A.

Tabela H.1 - Resultado de análise do ensaio de concentração magnética 1.

Descrição	ID AMOSTRA	Massa (g)	Rec Mass (%)	Rec TiO ₂ (%)	V ₂ O ₅	SiO ₂	Fe	TiO ₂	CaO	MgO
Alimentação	RNM	983	100	100	0,74	30,80	21,04	11,26	6,53	7,753
Concentrado de 2 000 Gauss	FRAÇÃO MAG 1A	21	2,1	1	1,096	28,122	30,366	6,49	5,992	9,049
Concentrado de 7 500 Gauss	FRAÇÃO MAG 1B	154	15,7	31	0,827	22,443	23,313	21,956	5,527	6,833
Concentrado de 10 000 Gauss	FRAÇÃO MAG 1C	265	27,0	44	0,772	25,362	23,12	18,439	5,631	6,313
Rejeito	FRAÇÃO NÃO-MAG 1D	543	55,2	28	0,512	40,606	17,659	5,653	7,825	9,095

*Ensaio descrito no relatório INBRAS TEST-1015/2017 e análises químicas realizadas no laboratório interno da VMSA.

Tabela H.2 - Resultado de análise do ensaio de concentração magnética 2.

Descrição	ID AMOSTRA	Rec Mass (%)	Rec TiO ₂ (%)	V ₂ O ₅	SiO ₂	Fe	TiO ₂	CaO	MgO
Alimentação	RNM	100	100	0,74	30,80	21,04	11,26	6,53	7,753
Concentrado de 2 000 Gauss	FRAÇÃO MAG 2A	0,8	2	1,57	21,31	35,48	6,30	3,15	9,29
Concentrado de 7 500 Gauss	FRAÇÃO MAG 2B	17,0	31	0,93	15,79	23,60	28,47	2,76	6,90
Concentrado de 10 000 Gauss	FRAÇÃO MAG 2C	22,0	31	0,80	21,25	22,72	21,82	3,77	7,26
Rejeito	FRAÇÃO NÃO-MAG 2D	60,2	36	0,54	33,52	17,95	9,52	5,54	10,12

*Ensaio descrito no relatório INBRAS TEST-2042/2018 e análises químicas realizadas no laboratório interno da Vanádio de Maracás S.A.

ANEXO I – Fluxograma original da patente de PICKENS.

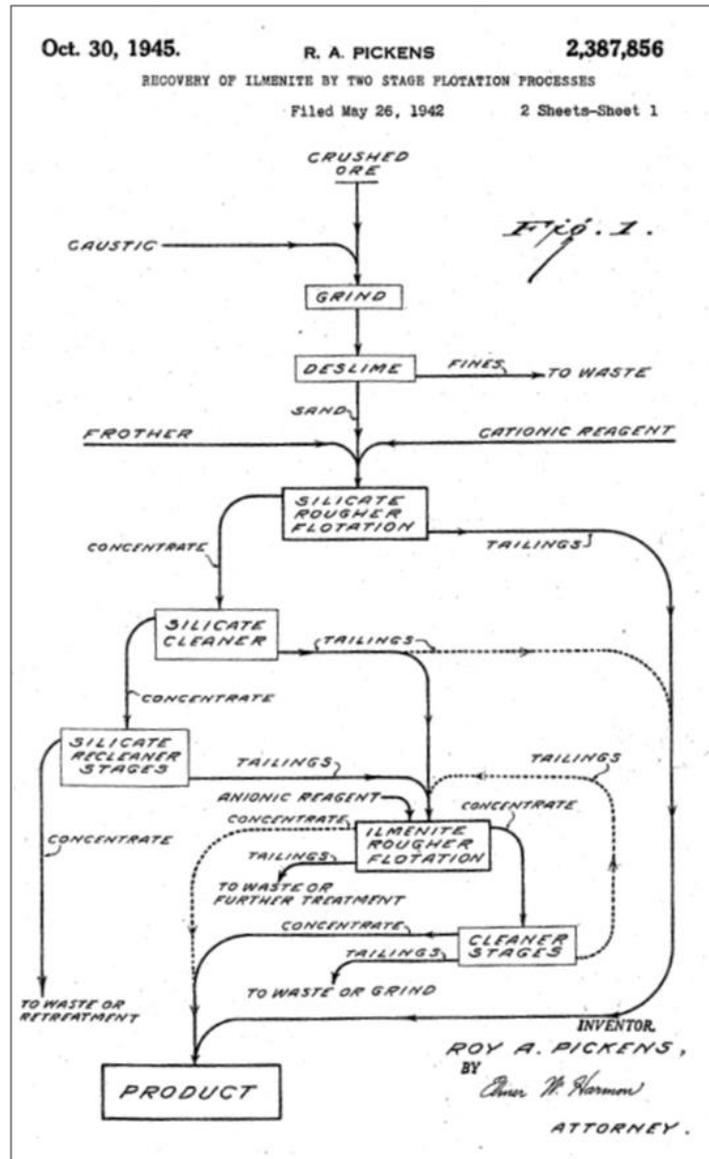


Figura I.1 - Fluxograma original da patente de PICKENS.
 Fonte: PICKENS (1945).