CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

BRUNO RIBEIRO PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO CONTIDO NO REJEITO MAGNÉTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

São Bernardo do Campo

2017

BRUNO RIBEIRO PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO CONTIDO NO REJEITO MAGNÉTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.ª Dr.ª Maristhela Passoni de Araújo Marin.

São Bernardo do Campo

2017

Pereira, Bruno Ribeiro.
Desenvolvimento de processo para recuperação do dióxido de titânio contido no rejeito magnético do processo de produção de ácido fosfórico / Bruno Ribeiro Pereira. São Bernardo do Campo, 2017.
73 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.ª Dra. Maristhela Passoni de Araújo Marin.

1. Dióxido de titânio. 2. Ácido fosfórico. 3. Concentração de resíduos. 4. Modelagem de processos. I. Passoni de Araújo Marin, Maristhela, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Bruno Ribeiro Pereira **Matrícula:** 415103-1

Título do Trabalho: Desenvolvimento do processo para recuperação do dióxido de titânio contido no rejeito magnético do processo de produção de ácido fosfórico.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof.ª Dr.ª Maristhela Passoni de Araújo Marin

Data da realização da defesa: 18/05/2017

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 18 / 05 / 2017.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Dr.ª Maristhela Passoni de Araújo Marin Ass.: _____

Prof. Dr. Rodrigo Condotta Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Márcia de Almeida Rizzutto Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

À Deus e a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que me deu forças e iluminou meu caminho na realização deste trabalho. Aos meus pais, Celeste e Celso, que sempre me incentivaram e confiaram na minha capacidade de aprender.

A minha noiva Priscila, cuja dedicação, paciência e carinho foram fundamentais para a conclusão deste projeto.

A todos os meus familiares, amigos e aos Sr. Nelson Juniti Nakamura e Pedro Martins Alves que me apoiaram durante o percurso deste projeto, e estiveram ao meu lado em todos os momentos.

Meus profundos agradecimentos ao Centro Universitário FEI, e aos professores Geraldo L. P. Fontana, Luis Humberto Avanci e Newton Libanio Ferreira, pela dedicação, orientação e enorme contribuição no desenvolvimento deste trabalho, e aos professores Dr. Rodrigo Condotta e Drª Marcia de Almeida Rizzuto, do Instituto de Física da USP, por suas avaliações construtivas para o aprimoramento deste.

Agradeço especialmente a minha orientadora Prof.ª Dr.ª Maristhela Passoni de Araújo Marin e à Prof.ª Drª. Marcilei A. G. Silveira, as quais não só contribuíram enormemente para a realização deste projeto, mas também contribuíram fundamentalmente para meu desenvolvimento profissional e acadêmico ao longo de muitos anos.

RESUMO

A produção do ácido fosfórico está diretamente relacionada com a produção de fertilizantes para a agricultura, porém o seu processo de obtenção requer inúmeras etapas que geram uma grande quantidade de resíduos. Um destes resíduos, proveniente de uma etapa de tratamento físico da rocha fosfática, contém cerca de 4,3% de titânio em massa na sua composição. Este trabalho visa o desenvolvimento de um processo para a concentração do óxido de titânio presente em um resíduo da produção do ácido fosfórico, através do ataque químico ao material, seguido de sua caracterização por métodos analíticos. O desenvolvimento deste processo alternativo pode contribuir para o aumento da produção nacional de concentrado de titânio e para o aumento do rendimento econômico do processo de produção do ácido fosfórico, através da transformação de um resíduo em um produto de alto valor agregado. A metodologia utilizada para a concentração do óxido de titânio foi baseada nos processos industriais de extração dos minérios de titânio, e consiste em solubilizar as impurezas presentes na amostra por meio de ataques ácidos. Foram realizados ensaios experimentais com o intuito de desenvolver um processo de lixiviação da amostra do rejeito rochoso, de modo a solubilizar o ferro e o cálcio presentes, concentrando o titânio na fase sólida após o processo. Os experimentos foram realizados utilizando 75 g de amostra em cada ensaio, com temperaturas próximas a 70 °C, utilizando 500 ml e 100 ml de ácido clorídrico 37% em massa, os quais proporcionaram um aumento na concentração do titânio no sólido em até 315%, chegando a 0,153 mg de titânio/g de amostra. Ao final do dos experimentos, foi possível obter uma quantidade máxima de titânio de 2,56 g em 14,2 g de sólido final. Foi realizada uma modelagem do processo proposto utilizando o simulador de processos Aspen Plus, com o qual foi possível determinar que para a produção de 1 kg de TiO_2, são necessários 23 kg de HCl (37% em massa), 13,8 kg do resíduo estudado como matéria-prima e 4,8 kg de água de lavagem. Considerando apenas a massa de titânio (Ti) no produto sólido do processo, pela simulação foi obtido 3,26 g, gerando índices técnicos de 0,04 kg de Ti/kg de amostra bruta, 0,03 kg de Ti/kg de HCl e 0,12 kg de Ti/kg de água. A massa de Ti obtida experimentalmente, quando comparada com a quantidade obtida na simulação, apresenta um desvio de 21,5%.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Ácido fosfórico. Concentração de resíduos. Modelagem de processos.

ABSTRACT

The phosphoric acid production is directly related to the production of fertilizers, but its process of obtaining requires numerous steps and generates a lot of waste. An example is a residue derived from a step of physical handling of the phosphate rock, containing about 4.3% of titanium in its composition. This study focus at the concentration of titanium oxide present in a residue from the phosphoric acid production, by attacking the material chemically and doing its characterization by analytical methods. The development of an alternative process would contribute to increase the national production of titanium concentrated and enhance the economic yield of the phosphoric acid production process, by transforming a waste in a high value product. The methodology for the concentration of titanium oxide was based in industrial extraction of titanium ores and consists in solubilize the impurities present in the sample by means of chemical attack. Experimental tests were carried out to develop a leaching process of the rock tailings sample, in order to solubilize the iron and calcium present, concentrating the titanium in the solid phase after the process. Each experiment was conducted using 75 g of sample, at temperatures close to 70 °C, using 500 ml and 100 ml of hydrochloric acid (mass fraction of 37%), which provided an increase in the concentration of titanium in the solid phase up to 315%, reaching 0.153 mg of Ti/kg of sample. At the end of the experiments, it was possible to obtain 2.56 g of titanium in 14.2 g of final solid product. It was performed a modeling of the proposed process using the Aspen Plus process simulator, with which was possible to determine that for the production of 1 kg of TiO_2, it is necessary to use 23 kg of HCl (37% by mass), 13.8 kg of the residue studied as raw material and 4.8 kg of water. Considering only the mass of titanium (Ti) in the solid product of the process, by the simulation was obtained 3.26 g, generating technical indices such as 0.04 kg of Ti/kg of crude sample, 0.03 kg of Ti/kg of HCl and 0.12 kg of Ti/kg of water. The titanium mass obtained experimentally, when compared to the quantity obtained in the simulation, had shown a deviation of 21.5%.

Key words: Titanium. Phosphoric acid. Waste concentration. Process modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Produção mundial de concentrado fosfático 12
Figura 2 - Fluxograma do processo por via úmida 14
Figura 3 - a) Minério de Ilmenita; b) Minério de Rutilo 16
Figura 4 - Fluxograma do processo Kroll. 18
Figura 5 - Fluxograma do processo com rota sulfato 19
Figura 6 - Emissão de um raio-x 22
Figura 7 - Esquematização do processo de difração de raio-x segundo a Lei de Bragg 23
Figura 8 - Exemplo de espectro de difração de raio-X do quartzo. 24
Figura 9 - Diagrama dos níveis e sub-níveis energéticos com as respectivas energias em keV para o átomo de ferro. 25
Figura 10 - Espectro de fluorescência de raio-X de uma amostra multi-componente. 26
Figura 11 - Fluxograma do primeiro experimento de lixiviação 31
Figura 12 - Fluxograma do segundo experimento de lixiviação 32
Figura 13 - Fluxograma do terceiro experimento de lixiviação 33
Figura 14 - Modelo do processo de lixiviação construído no software Aspen Plus. 37
Figura 15 - Espectro de difração da amostra bruta. A linha de losangos pretos representa o espectro da amostra bruta e a linha vermelha represente o ajuste feito pelo software MAUD. 41
Figura 16 - Espectro de fluorescência de raio-X da amostra bruta. 42
Figura 17 - Espectro de fluorescência de raio-X para o padrão de argila. 43
Figura 18 - Distinção das fases no meio reacional. 44
Figura 19 - Espectros de fluorescência para as fases sólidas (reação com 500 ml de HCl) e amostra bruta. 45
Figura 20 - Espectro de fluorescência de raio-X da fase líquida da reação com 500 ml de ácido clorídrico. 47
Figura 21 - Curva de Sensibilidade para o padrão líquido. 48
Figura 22 - Espectros de fluorescência para as fases sólidas (reações com 100 ml de HCl) e amostra bruta. 49
Figura 23 - Espectros de fluorescência de raio-X para as fases líquidas das reações com ácido clorídrico. 51

Figura 24 - Quantidade de TiO_2, Cl^- e H_3O^+ na saída do segundo reator em função da variação da vazão de alimentação de HCl (37% em massa) entre 100 e 500 kg/h. 53
Figura 25 - Quantidade de TiO_2, Cl^- e H_3O^+ na saída do segundo reator em função da variação vazão de entrada de HCl (37% em massa) entre 120 e 130 kg/h. 54
Figura 26 - Quantidade de Cl^- presente na corrente de sólido, após lavagem, em função da vazão de água usada. 56
Figura 27 - Variação da vazão mássica da corrente de ar úmido em função da vazão da corrente de ar seco. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição certificado do padrão de argila plástica Saracuruna 35
Tabela 2 - Composição certificado do padrão líquido G11V. 36
Tabela 3 - Descrição das principais correntes modelados no software Aspen Plus 38
Tabela 4 - Composição relativa da amostra bruta obtidas pelo software MAUD 42
Tabela 5 - Concentração dos principais elementos da amostra bruta 44
Tabela 6 - Concentração dos principais elementos das fases sólidas branca e preta. 46
Tabela 7 - Resultados de fluorescência de raio-X para a fase líquida da reação com 500 ml de HCl 48
Tabela 8 - Resultados de fluorescência de raio-X para as fases sólidas das reações com 100 ml de HCl (37%) 50
Tabela 9 - Resultados de fluorescência de raio-X para as fases líquidas das reações com 100 ml de HCl (37%) 52
Tabela 10 - Composição da Corrente de amostra bruta no simulador Aspen Plus 52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

2.1 O ÁCIDO FOSFÓRICO 12

2.1.1 Produção do ácido fosfórico 13

2.2 O DIÓXIDO DE TITÂNIO 15

2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO TITÂNIO 17

2.3.1 Processo Kroll (cloreto) 17

2.3.2 Processo com rota sulfato **19**

2.3.3 Processos para produção de rutilo sintético 20

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS 21

2.4.1 Difração de raio-X 22

2.4.2 Espectrometria de fluorescência de raio-X por dispersão de energia 24

2.5 SIMULAÇÃO E MODELAGEM DE PROCESSOS 28

3 METODOLOGIA 29

3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL E ANALÍTICA 29

3.1.1 Processo de lixiviação da amostra bruta utilizando ácido clorídrico 29

3.1.2 Procedimento de análise por difração de raio-x 34

3.1.3 Procedimento de análise de fluorescência de raio-x 34

3.2 MODELAGEM DO PROCESSO 36

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **41**

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA BRUTA 41

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO 44

4.2.1 Lixiviação com 500 ml de ácido clorídrico 44

4.2.2 Lixiviação com 100 ml de ácido clorídrico 49

4.3 RESULTADOS E ANÁLISE DA MODELAGEM DO PROCESSO 52

4.3.1 Simulação do processo de lixiviação com 500 litros/h de HCl (37% em massa) ... 53

4.3.2 Determinação da quantidade mínima de água para a lavagem da fase sólida após a reação 55

4.3.3 Secagem da corrente de sólido 56

5 CONCLUSÕES 59

6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS 61

REFERÊNCIAS 62

ANEXO A – Certificado de composição do padrão sólido de argila plástica Saracuruna... 65

ANEXO B – Certificado de composição do padrão líquido multielementar G11V 69

1 INTRODUÇÃO

O titânio é o nono elemento químico mais abundante da crosta terrestre e é encontrado principalmente na forma de óxido, estando presente na maioria das rochas ígneas e sedimentares. Minerais como a ilmenita e o rutilo são as principais matérias-primas para a extração do titânio, e os principais processos industriais para obtenção foram elaborados com base nas características físicas e químicas destes minérios (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRUDUÇÃO MINERAL - DNPM, 2009).

A utilização mais notável do titânio, na forma de dióxido (TiO_2), abrange a maior parte das aplicações industriais, como a fabricação de tintas, produção de papel, borracha, têxteis, plásticos, entre outros produtos de fabricação mundial. Especificamente no Brasil, o maior consumo de titânio é destinado à fabricação de tintas, esmaltes e vernizes, seguida pela siderurgia e produção de ferro-ligas (DNPM, 2009).

Neste contexto, as rochas ígneas e sedimentares são fontes de diversas matérias-primas para a indústria mineradora, sendo que em alguns processos que utilizam estes tipos de rochas, o titânio é considerado um rejeito ou contaminante, como na produção de alumínio. Na produção do ácido fosfórico, por exemplo, o mesmo é encontrado em quantidades significativas em um dos rejeitos da etapa de tratamento físico da rocha fosfática, especificamente, após uma separação utilizada com o objetivo de reter a magnetita presente na formação rochosa. É importante salientar que o ácido fosfórico (H_3PO_4) é uma importante matéria-prima para a produção de fertilizantes fosfatados de alta concentração, apresentando assim, grande relevância no crescimento da demanda agrícola mundial (QUEIROGA et al.,2011).

Diante da importância do dióxido de titânio e do ácido fosfórico para a economia mundial, este trabalho tem por objetivo desenvolver e modelar um processo para a recuperação e concentração do titânio na forma de TiO_2 encontrado no resíduo magnético gerado a partir da produção do ácido fosfórico, de modo a torná-lo uma fonte viável de titânio concentrado e, ao mesmo tempo, agregando valor para uma etapa do processo produtivo do ácido fosfórico que é tratada como rejeito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

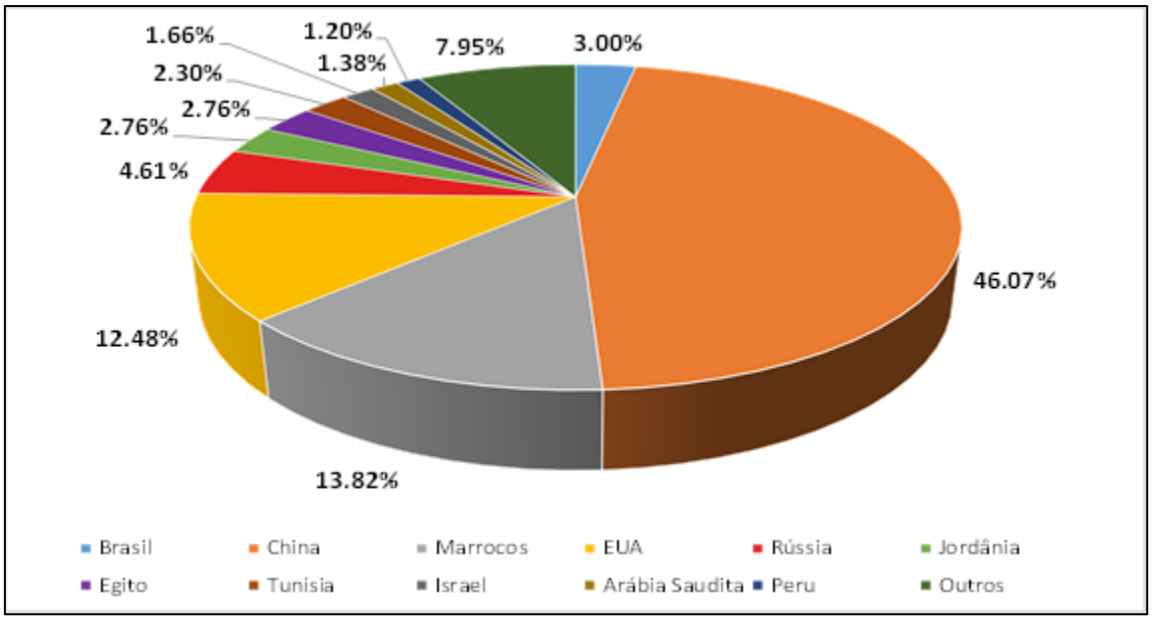
Nesta seção serão apresentadas as principais características do processo de produção do ácido fosfórico e dos processos de produção do dióxido de titânio. Serão apresentados os princípios envolvidos nas técnicas analíticas utilizadas e os fundamentos de modelagem e simulação de processos.

2.1 O ÁCIDO FOSFÓRICO

O ácido fosfórico é o segundo ácido mineral mais importante em termos de valor e volume para a economia mundial, perdendo apenas para o ácido sulfúrico. Este fato é justificado pela enorme demanda de ácido fosfórico na produção de fertilizantes fosfatados, vitais para a produção agrícola mundial (QUEIROGA et al.,2011).

Neste contexto, aproximadamente 95% de toda rocha fosfática extraída das reservas mundiais destina-se à produção do ácido fosfórico, sendo que no Brasil, a produção de rocha fosfática é de aproximadamente 6,5 milhões de toneladas/ano, correspondendo a 3% da produção mundial (217 milhões de toneladas), como mostra a Figura 1, propiciando ao país uma produção de 2,3 milhões de toneladas anuais de ácido fosfórico no mesmo ano (DNPM, 2016).

Figura 1- Produção mundial de concentrado fosfático



Fonte: Autor, adaptado de DNPM, 2016

2.1.1 Produção do ácido fosfórico

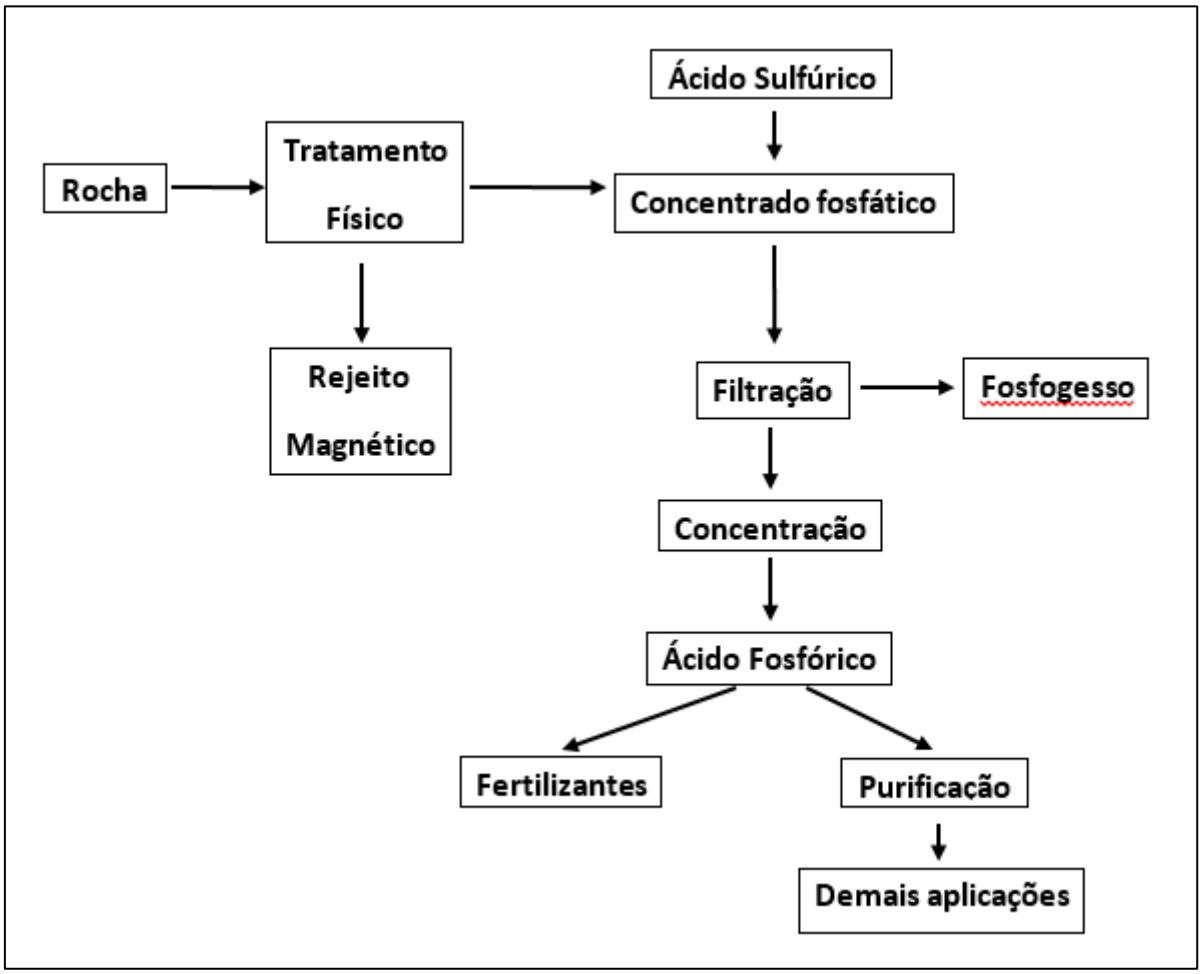
Existem dois métodos para a produção do ácido fosfórico: o processo por via úmida e o processo térmico ou via seca. O processo por via úmida abrange 95% da produção mundial de ácido fosfórico, já que o processo via seca demanda uma quantidade de energia muito elevada. Por causa do elevado custo de produção e do alto grau de pureza, o ácido produzido por meio do processo térmico só é utilizado para aplicações nobres, como no tratamento de superfícies metálicas, na indústria farmacêutica e na indústria de alimentos (QUEIROGA et al., 2011, p.20). Em ambos os processos, a rocha fosfática passa por um tratamento físico antes de ser atacada quimicamente para tornar-se solúvel. Na etapa de tratamento físico, a rocha é britada e moída, passando em seguida por um processo de separação magnética, que promove a separação da magnetita do minério concentrado. Este minério passa por outras etapas de concentração até se obter um concentrado fosfático, o qual é utilizado na etapa de ataque químico (QUEIROGA et al., 2011, p.20).

No processo via úmida, o concentrado fosfático é atacado com ácido sulfúrico em meio aquoso, resultando na produção de ácido fosfórico, sulfato de cálcio hidratado, e fluoreto de hidrogênio, como demonstrado na Equação (1) (CENTRO TECNOLÓGICO MINERAL - CETEM, 2010).

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 6H_3PO_4 + 2HF \quad (1)$$

O sulfato de cálcio hidratado, quando gerado por meio deste processo, é chamado de fosfogesso. Este subproduto é gerado em grandes quantidades, de 4,5 a 5 vezes mais que a quantidade de ácido fosfórico produzida, diminuindo viabilidade do processo. A Figura 2 apresenta um fluxograma resumido da produção do ácido fosfórico por via úmida (CETEM, 2010).

Figura 2 - Fluxograma do processo por via úmida



Fonte: Autor, adaptado de Queiroga et al.,2011

Um dos principais problemas do fosfogesso é que ele contém metais pesados e radionuclídeos, como o potássio (^{40}K), os elementos da cadeia do tório (^{232}Th) e do urânio (^{238}U), os quais estão presentes naturalmente na estrutura cristalina da formação rochosa e acabam se concentrando no sulfato de cálcio ao longo do processo de tratamento químico da rocha fosfática (QUEIROGA et al.,2011, p.20). Desse modo, o fato do fosfogesso apresentar uma maior concentração destes radionuclídeos torna sua aplicação restrita, de maneira que não se pode substituir o gesso comum pelo fosfogesso, apesar de serem estruturalmente idênticos, sem que ocorra um controle das atividades destes radionuclídeos (TSURIKOV, 1999).

Por não possuir uma aplicação viável e em larga escala, o fosfogesso se tornou um problema mundial devido a sua estocagem, que consiste de grandes pilhas armazenadas a céu aberto ou cobertas com água em grandes lagoas artificiais. Isto faz com que os radionuclídeos e os metais pesados se difundam no meio ambiente por meio da lixiviação, contaminando a

região limítrofe, podendo atingir até mesmo um lençol freático. Vale ressaltar que no Brasil, não existe uma legislação que regulamente o uso do fosfogesso, cuja principal aplicação, atualmente, é na construção civil em pequenas quantidades e diluído com o gesso comum (QUEIROGA et al.,2011, p.20).

Além do fosfogesso, o processo de produção do ácido fosfórico produz vários outros resíduos, principalmente durante o tratamento físico da rocha fosfática. Nesta etapa em especial, são gerados alguns tipos de lama, provenientes de uma série de flotações, e um resíduo composto por magnetita e outros minerais magnéticos, resultante de uma separação magnética de baixa intensidade realizada no início do tratamento físico. Este resíduo magnético contém cerca de 4,3 % de titânio em massa e não é aproveitado atualmente pela indústria, porém, a importância do titânio e de outros elementos presentes nestes resíduos pode tornar viável o seu reaproveitamento. Um processo alternativo para a recuperação do titânio deste resíduo, como o proposto neste trabalho, poderia agregar mais valor ao processo de produção do ácido fosfórico como um todo, pois seria possível reduzir a quantidade de rejeitos de rocha gerados no processo, além de se obter um subproduto de alto valor agregado como o dióxido de titânio.

2.2 O DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é um metal de brilho prateado, 45% mais leve que o ferro e duas vezes mais resistente que o alumínio. Foi descoberto em 1791 pelo inglês Willian Gregor (1761-1817), e seu nome se origina dos titãs da mitologia grega (MME, 2010). Por ser um elemento litófilo, com forte afinidade com o oxigênio, o titânio só é encontrado na natureza na forma de óxido, sendo o mais comum o dióxido de titânio.

O principal mineral utilizado para a obtenção de titânio é a ilmenita ($FeTiO_3$), a qual é composta de 53% de dióxido de titânio (TiO_2), sendo esta a matéria-prima mais abundante. Em seguida, está o rutilo, que apesar de ser quase inteiramente constituído de TiO_2 (podendo conter até 10% de impurezas), é um minério muito mais escasso e de difícil extração, quando comparado com a ilmenita. A Figura 3 apresenta fotos destes dois minérios. Outros minerais como o anatásio (98% TiO_2), leucoxênio (60% TiO_2) e a perovskita ($CaTiO_3$) possuem interesse econômico como fonte de titânio, mas são mais difíceis de serem obtidos (DNPM, 2012).

Figura 3 - a) Minério de Ilmenita; b) Minério de Rutilo

Fonte: a) Blog aula de ciências, 2017; b) Minerales, 2017

A principal reserva mundial de minério de titânio encontra-se na China, que representa cerca de um quarto do total do mundo, seguida pela África do Sul, Índia e Austrália. As reservas brasileiras de ilmenita e rutilo somam cerca de 0,3% das reservas mundiais. No ano de 2014 o Brasil produziu aproximadamente 83.000 toneladas de concentrado de titânio, correspondendo a 1,12% da produção mundial. A maior parte do titânio produzido no mundo, quase que a totalidade, é consumida na forma de dióxido de titânio e possui aplicação em diversos produtos, como em tintas, plásticos, borrachas, papel, têxteis, alimentos e fármacos (DNPM, 2016).

O dióxido de titânio é um sólido branco cristalino, e é um importante pigmento inorgânico utilizado nas indústrias, em destaque na indústria de tintas, que é responsável por consumir 71% da produção nacional. A indústria de plásticos absorve cerca de 25%, e os 4% restantes são destinados as demais aplicações (BRASIL, 2010).

A demanda de dióxido de titânio no Brasil apresentou nos últimos anos um crescimento constante de cerca de 3% a.a., acompanhando o cenário mundial, com exceção dos países do sudeste asiático, nos quais a ordem de crescimento é de 4,8% a.a. (BRASIL, 2010) (DNPM, 2016).

A aplicação do titânio em ligas metálicas, para a confecção de novos materiais mais leves e de alta resistência, está se tornando cada vez frequente. Mas este fato não diminui o interesse e a importância do dióxido de titânio, que proporciona características muito visadas por diversos setores da indústria, como uma pigmentação branca intensa e proteção UV

(BRASIL, 2010). O dióxido de titânio é produzido principalmente por duas rotas, o processo sulfato e o processo cloreto (também conhecido como processo *Kroll*).

2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO TITÂNIO

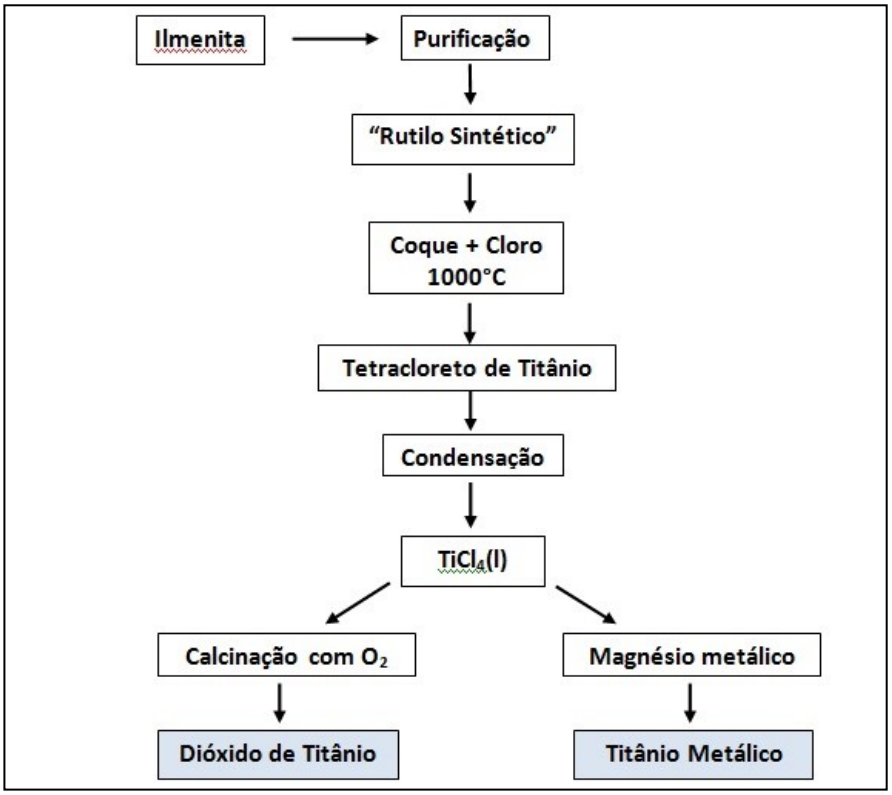
O processo com rota sulfato e o processo *Kroll* são os dois principais processos de obtenção do dióxido de titânio. A rota sulfato gera pigmentos mais macios, mas com uma coloração branca menos intensa, tendendo para tonalidades mais amareladas. Já o processo *Kroll*, produz pigmentos mais duros e com menor granulometria, o que favorece o processo de opacidade e o empacotamento em filmes e películas, sendo menos atraente para a indústria de papel (BRASIL, 2010).

A maior mina de titânio do Brasil está localizada em Mataracá, na Paraíba, que juntamente com a mina de Santa Bárbara de Goiás, em Goiás, formam o polo de beneficiamento e extração do minério de titânio. Outros municípios como o de Floresta (em Pernambuco), e São Francisco de Itabapoana (no Rio de Janeiro) também são produtores de titânio, mas em uma escala menor. No Brasil, a produção de dióxido de titânio é realizada por meio da rota sulfato, pela Cristal Mineração do Brasil, que detém quase 90% da produção de titânio beneficiado do país.

2.3.1 Processo Kroll (cloreto)

O processo *Kroll* foi desenvolvido por *William Justin Kroll* em 1940, e consiste basicamente na cloração da ilmenita e uma posterior redução do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) formado com magnésio metálico. Atualmente este processo só é utilizado na Austrália (LAMOTTE; MOURA; NISHIKAWA, 2011). A Figura 4 apresenta um fluxograma simplificado do processo *Kroll.*

Figura 4 - Fluxograma do processo Kroll



Fonte: Lamotte, Moura e Nishikawa, 2011

Na etapa de cloração, quando se utiliza a ilmenita, é necessária a realização de uma etapa de purificação deste minério, através de uma reação com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, transformando-o em "rutilo sintético" (MME, 2010). O rutilo, ou rutilo sintético é disposto em um reator de leito fluidizado com coque e cloro a uma temperatura de 1000 °C. Esse processo, como apresentado na Equação (2), tem como produto final o tetracloreto de titânio, o qual é condensado e separado de outros contaminantes, como o cloreto férrico ($FeCl_3$), através de uma série de etapas de destilação fracionada (LAMOTTE; MOURA; NISHIKAWA, 2011).

$$2FeTiO_3(s) + 7Cl_2(g) + 6C(s) \rightarrow 2TiCl_4(g) + 2FeCl_3(l) + 6CO(g) \quad (2)$$

A partir do $TiCl_4$ é possível obter o titânio metálico e o dióxido de titânio puro. Para a obtenção do titânio metálico, o $TiCl_4(l)$ é reduzido em uma reação com magnésio metálico a temperaturas entre 800 °C a 850 °C, como apresenta a Equação (3).

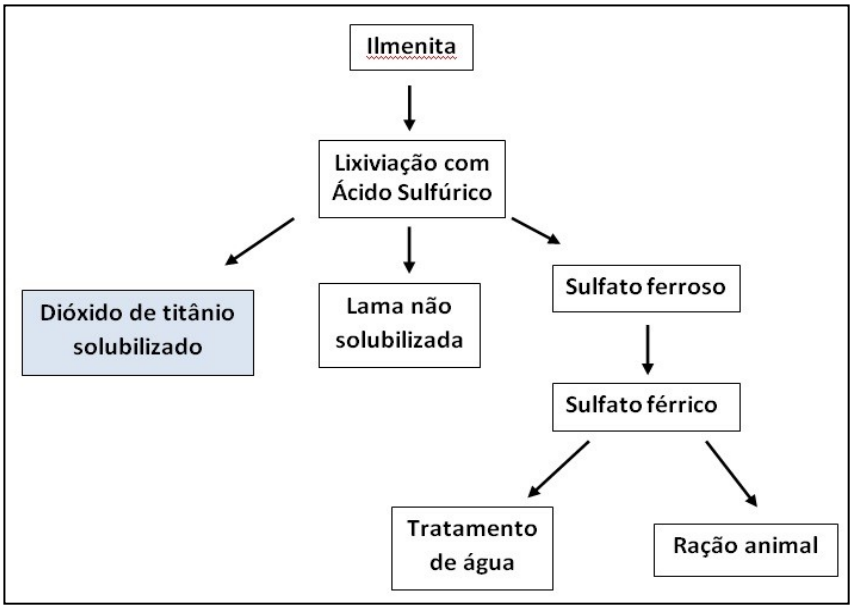
$$TiCl_4(l) + 2Mg(s) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l) \quad (3)$$

Para obtenção do dióxido de titânio, o tetracloreto de titânio deve reagir com oxigênio à alta temperatura (superior a 900°C). Este processo de calcinação resulta em um produto muito puro (LAMOTTE; MOURA; NISHIKAWA, 2011).

2.3.2 Processo com rota sulfato

O processo de obtenção do TiO_2 por meio da rota sulfato foi o primeiro a utilizar tecnologia comercial para realizar a transformação da ilmenita em dióxido de titânio. Neste processo, a ilmenita é atacada por ácido sulfúrico concentrado a temperaturas próximas de 120°C, o que faz com que o dióxido de titânio presente no minério seja solubilizado. Este processo de lixiviação do titânio tem como característica o fato de gerar uma grande quantidade de sulfato ferroso como subproduto, que acaba contaminando todo o efluente gerado no processo. A geração do resíduo acaba por não ser um grande agravante para o processo, já que o sulfato ferroso pode ser convertido facilmente em sulfato férrico, que é aproveitado por outros setores da indústria, como na produção de ração animal e no tratamento de água (MME, 2010). O fluxograma do processo com rota sulfato é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do processo com rota sulfato



Fonte: Lamotte; Moura; Nishikawa, 2011

Comparado com o processo *Kroll*, a rota sulfato possui um custo inicial mais baixo, porém apresenta um maior custo global, pois requer mais mão-de-obra e um elevado número de operações unitárias. Essas operações são necessárias para a separação da solução que contém o titânio de outras impurezas e resíduos, como a lama que contém a ilmenita não solubilizada e o sulfato ferroso (FIGUEIREDO, 2008).

2.3.3 Processos para produção de rutilo sintético

O processo de produção do dióxido de titânio a partir do rutilo, além de ser mais viável economicamente e produzir menos resíduo, gera um produto de maior qualidade e com propriedades melhores, principalmente em relação a sua coloração que é mais clara, tornando-o mais atraente para aplicações mais nobres. A grande questão deste processo está no fato de que o rutilo é bem menos abundante que a ilmenita, e portanto, existem vários processos que buscam produzir o rutilo sintético a partir da ilmenita (MAHMOUD; IBRAHIM, 2003).

Uma das rotas estudadas para a produção do rutilo sintético é através da lixiviação com ácido sulfúrico. Alguns estudos como, Welham e Blewellyn. (1998); Sasikumar et al. (2004); Liang et al. (2005); Li et al. (2006), analisam os efeitos da agitação, tamanho da partícula, temperatura e a cinética da solubilização da ilmenita no ácido sulfúrico. Este processo, apesar de possível, possui pontos negativos como custo e tempo de processamento altos, além da geração de sulfato de ferro como subproduto, que tem baixo valor comercial e é tóxico ao meio ambiente. (SASIKUMAR et al., 2007).

O uso de ácido clorídrico pode ser considerado como uma alternativa ao uso do ácido sulfúrico. Neste processo é possível regenerar o ácido clorídrico formando como subprodutos o oxido de ferro, que tem bom valor de mercado, e o ácido clorídrico regenerado que também pode ser reaproveitado pela indústria (SASIKUMAR et al., 2007).

No estudo de Mahmoud e Ibrahim (2003) é proposto uma metodologia onde amostras de ilmenita do Egito, com cerca de 41% de TiO_2 e 28% de Fe_2O_3 em sua composição, são lixiviadas com ácido clorídrico de modo a produzir o rutilo sintético. A equação 5 apresenta a reação principal deste processo.

$$FeO \cdot TiO_2 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + TiOCl_2 + 2H_2O \quad (5)$$

Pode-se observar na Equação 5 que após a reação com o ácido clorídrico ocorre a formação de cloreto ferroso e do oxicloreto de titânio, que quando em presença de água, precipita na forma de dióxido de titânio. A Equação 6 demonstra essa reação.

$$TiOCl_2 + H_2O \rightarrow TiO_2 \downarrow + 2HCl \quad (6)$$

A hematita (Fe_2O_3) presente na amostra também reage com o ácido clorídrico, como pode ser observado na Equação 7.

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O \quad (7)$$

Neste mesmo artigo o autor sugere a adição de ferro em pó puro, que neste meio atua como agente redutor. O ferro puro reage com o HCl formando cloreto de ferro e hidrogênio.

O hidrogênio faz com que os ions Fe^{3+} presentes na solução sejam reduzidos para Fe^{2+}, transformando o $FeCl_3$ em $FeCl_2$. Do mesmo modo o titânio presente na solução na forma de Ti^{4+} se reduz a $Ti^{3+,}$ o que favorece a formação de mais oxicloreto de titânio ($TiOCl_2$) que pode ser precipitado em meio aquosa na forma do TiO_2. Deste modo, a adição de ferro em pó acaba aumentando a quantidade de titânio precipitada, além de aumentar a quantidade ferro solubilizada, pois a reatividade da ilmenita aumenta com a presença dos ions de ferro reduzidos.

Outros estudos propõem uma ativação mecânica da ilmenita para tentar otimizar a quantidade de ferro solubilizada no ataque ácido. Esta ativação mecânica consiste na redução do tamanho da partícula da amostra de ilmenita. Em Olanipekun (1999), é analisado a cinética da lixiviação, utilizando ácido clorídrico, de amostras de ilmenita provenientes de Jos Plateau, na Nigéria. O autor analisa a influência de variáveis como a temperatura e o tempo de reação, a concentração do ácido e a granulometria da amostra. Neste último quesito, a comparação dos resultados para granulometrias entre 74 e 20 μm, mostra um aumento de cerca de 12% na quantidade ferro solubilizado com a redução do tamanho da partícula.

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

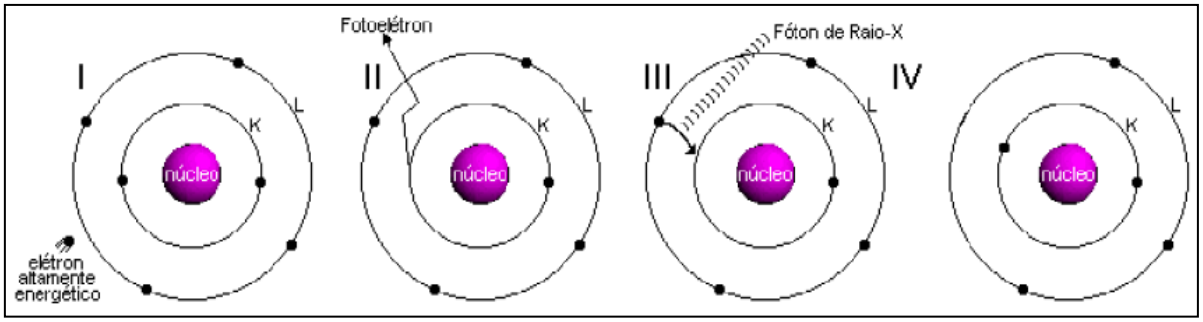
Nesta seção serão apresentadas as técnicas analíticas que serão utilizadas nas caracterizações, das fases líquidas e sólidas, de cada etapa do processo de concentração do dióxido de titânio a partir do rejeito magnético do processo de produção do ácido fosfórico.

2.4.1 Difração de raio-X

A técnica analítica de difração por raio-X é baseada no fenômeno de difração que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com a matéria. Os raios-X podem ser gerados pela desaceleração de uma partícula de alta energia cinética, no qual para isso, um dos métodos mais utilizados é através da colisão de um elétron de alta energia (gerado a partir de um tubo catódico) com um alvo metálico.

O elétron ao atingir um átomo, interage com um elétron de uma camada mais interna, o qual faz com que este último seja liberado do átomo devido ao efeito fotoelétrico, criando uma vacância. Isto faz com que outro elétron de uma camada mais externa se desloque para ocupar o espaço vazio (ou vacância). Neste processo de transição, o elétron da camada mais externa libera energia na forma de um fóton de raio-X, correspondente a diferença de energia entre as duas camadas (BLEICHER; SASAKI, 2000). A Figura 6 ilustra a liberação de um raio-X pela incidência de um elétron em um átomo.

Figura 6 - Emissão de um raio-x



Fonte: Bleicher e Sasaki, 2000.

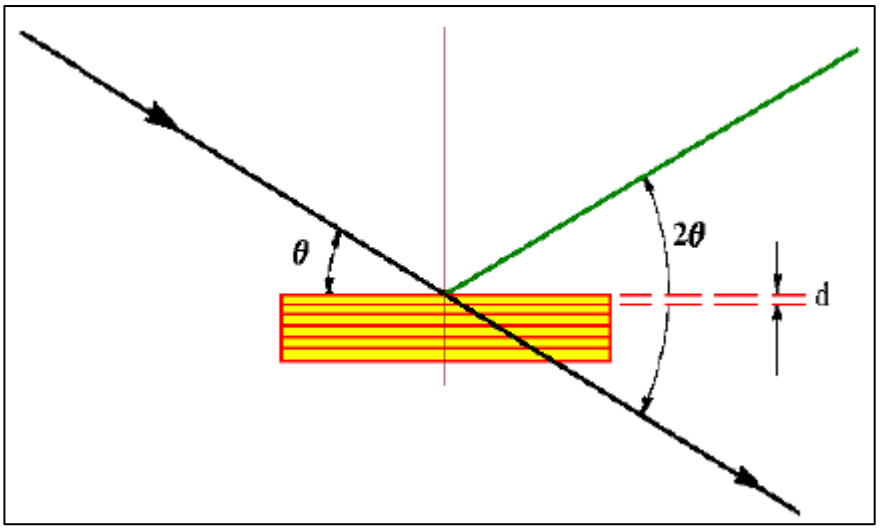
Quando um feixe raio-X incide sobre um átomo, ocorre espalhamento em todas as direções. Deste espalhamento pode ocorrer a interferência de um raio-X com outro. Para que esta interferência seja construtiva, o espalhamento deve obedecer a *Lei de Bragg* (BLEICHER; SASAKI, 2000), que está representada na Equação 9:

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (9)$$

sendo, n um número inteiro que representa a ordem de difração, λ o comprimento de onda do raio-X incidente, d a distância interplanar do cristal e θ o ângulo entre o raio de

incidência e o plano de difração. A Figura 7 mostra uma esquematização da incidência de um raio-X na matéria e a sua difração (BLEICHER; SASAKI, 2000).

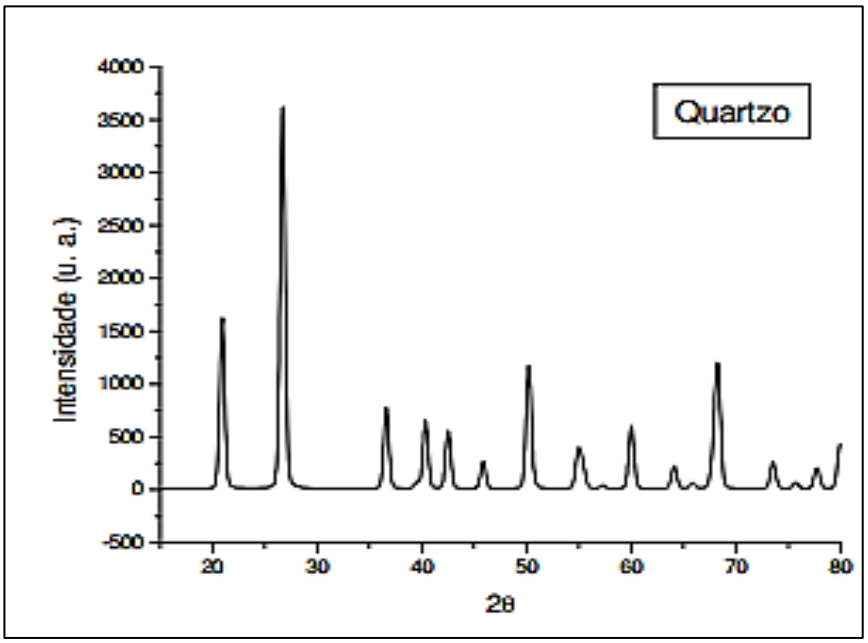
Figura 7 - Esquematização do processo de difração de raio-x segundo a Lei de Bragg



Fonte: Nascimento Filho, 1999.

Na análise por Difração de Raio-X, um feixe de raio-X incide sobre uma amostra em ângulos variados, deste modo como resultado são obtidos os ângulos de espalhamento 2θ e as respectivas intensidades (ou contagens) dos raios-X que chegam a um detector. Com estes dados pode-se gerar um espectro (Figura 8) contendo os picos de difração, os quais podem ser ajustados por curvas *Gaussianas*, possibilitando a determinação da área e do centro de cada pico, e consequentemente sua intensidade (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 8 - Exemplo de espectro de difração de raio-X do quartzo.



Fonte: Bleicher e Sasaki, 2000.

Com os valores dos ângulos de difração e as intensidades dos picos característicos de cada estrutura cristalina, é possível determinar os componentes da amostra pela comparação com as fichas JCPDS (*Joint Commitree on Powder Diffraction Standards)* que apresentam tabelados diversos materiais e elementos. A comparação dos planos e das distâncias interplanares permite identificar a estrutura cristalina da amostra.

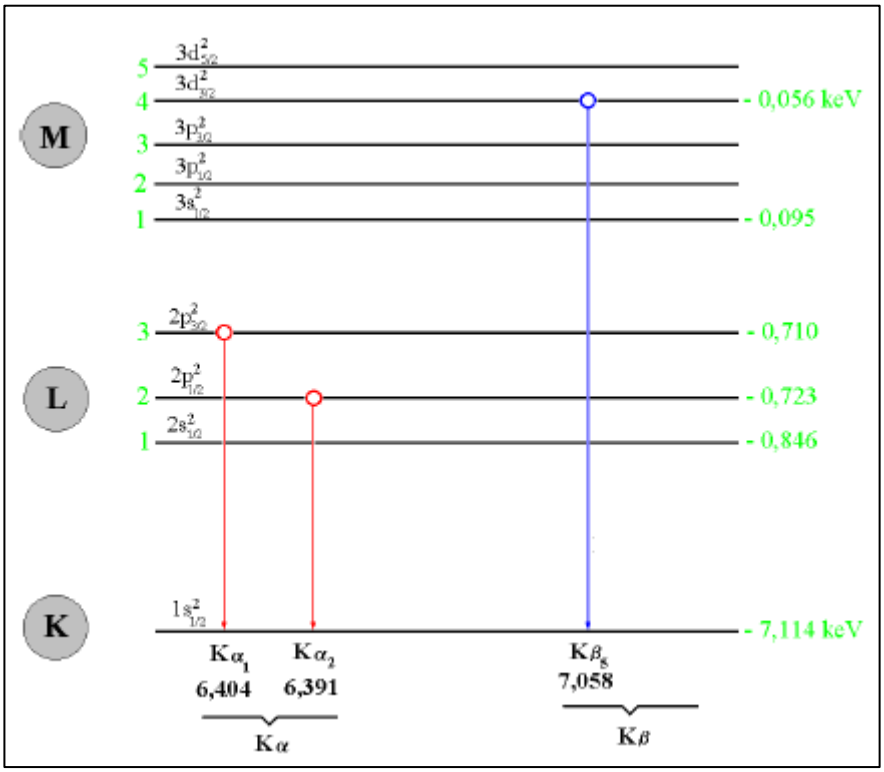
2.4.2 Espectrometria de fluorescência de raio-X por dispersão de energia

Ao incidir sobre um átomo, um raio-X pode ser espalhado ou pode arrancar um elétron, se possuir energia suficiente para isso. A difração de raio-X aproveita o fenômeno de espalhamento para caracterizar as estruturas cristalinas de uma amostra, já a técnica de espectrometria de fluorescência de raio-X tem como princípio o fenômeno de excitação de elétrons decorrente de interação do raio-X com a matéria, o que permite identificar os elementos químicos presentes na amostra.

Na Figura 6 do item 2.4.1 é possível observar que a remoção de um elétron próximo ao núcleo de um átomo gera uma vacância de energia que é preenchida por elétrons das camadas mais externas, que realizam um salto quântico emitindo energia na forma de raio-X ao migrarem para um nível energético mais baixo (NASCIMENTO FILHO, 1999). Como cada

elemento possui diferenças de energia especificas entre os níveis atômicos, e os raios-X emitidos possuem energias iguais a estas diferenças, pode-se determinar quais elementos estão presentes na amostra de acordo com a energia do raio-X emitido e é possível quantificar os elementos pela quantidade de raios-X de mesma energia que chegam ao detector. Assim, a análise por fluorescência de raio-X pode fornecer a porcentagem em massa de cada elemento presente na amostra. A Figura 9 apresenta o diagrama de níveis energéticos para o Ferro.

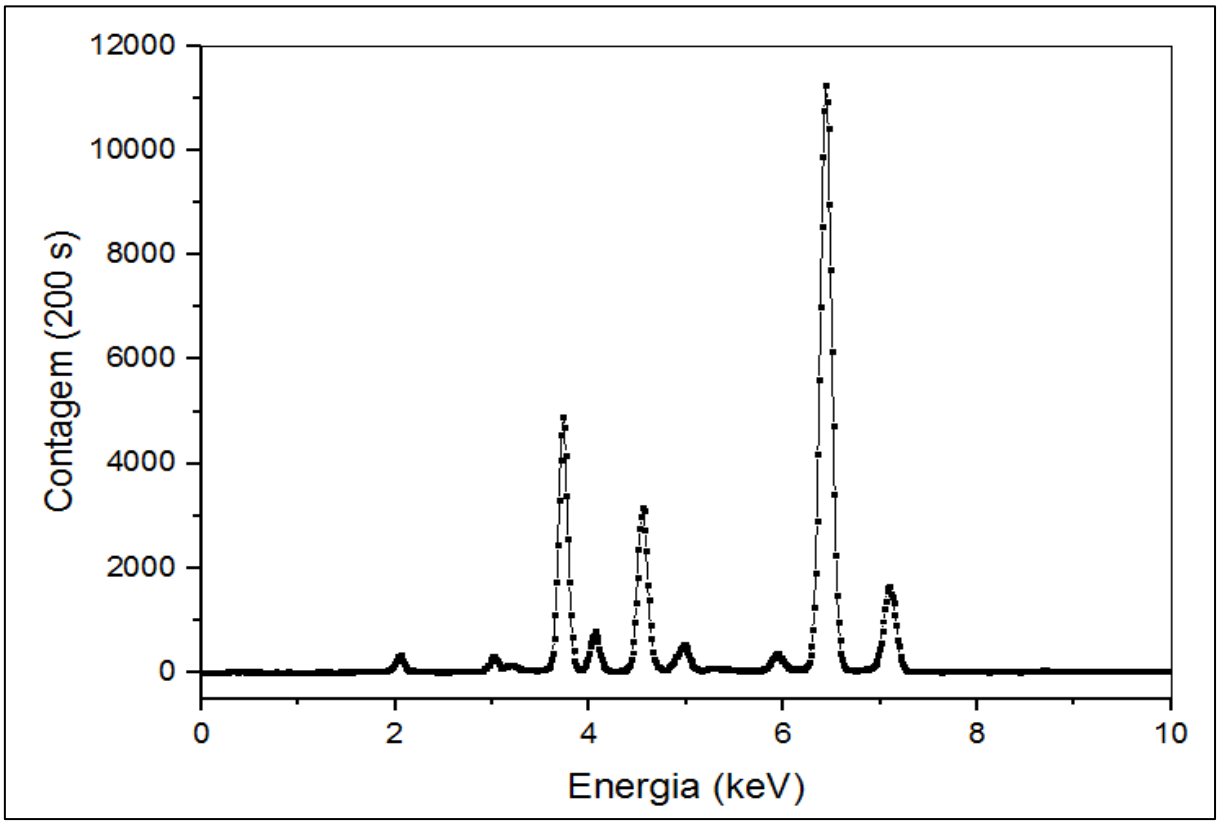
Figura 9 - Diagrama dos níveis e sub-níveis energéticos com as respectivas energias em keV para o átomo de ferro



Fonte: Nascimento Filho, 1999.

A quantificação dos elementos presentes na amostra pode ser realizada através da análise do espectro de fluorescência de raio-X, que é gerado pela contagem do número de raios-X de mesma energia que chegam ao detector, formando picos bem definidos, como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Espectro de fluorescência de raio-X de uma amostra multi-componente



Fonte: Autor.

Cada pico formado no espectro apresentado na Figura 10 é referente a energia do raio-X de um elemento específico. Quanto maior a concentração de um elemento na amostra, maior será a área do pico na região referente a energia característica do raio-X deste elemento no espectro de fluorescência (NASCIMENTO FILHO, 1999). Deste modo é possível quantificar os elementos de uma amostra relacionando o espectro de fluorescência desta amostra com um espectro de um padrão semelhante a amostra e de concentração conhecida, utilizando a Equação 10 para um elemento z específico:

$$C_{z\ amostra} = \frac{A_{z\ amostra} \cdot C_{z\ padrão}}{A_{z\ padrão}} \tag{10}$$

onde, $C_{z\ amostra}$é a concentração do elemento *z* na amostra, $C_{z\ padrão}$ é a concentração do elemento *z* no padrão, $A_{z\ amostra}$ é a área do pico correspondente ao elemento *z* no espectro de fluorescência de raio-x da amostra e $A_{z\ padrão}$ é é a área do pico correspondente ao elemento *z* no espectro de fluorescência de raio-x do padrão.

Também é possível quantificar um elemento em uma amostra através da Sensibilidade do espectrômetro para este elemento, mas para isso é preciso gerar uma Curva de Sensibilidade através de um padrão (NASCIMENTO FILHO, 1999). Para gerar a Curva de Sensibilidade é necessário gerar o espectro de fluorescência do padrão e calcular a Sensibilidade para cada elemento de concentração conhecida no padrão, como indica a Equação 11:

$$S = \frac{A_{elemento}}{C_{elemento}} \tag{11}$$

onde, S é a Sensibilidade de um elemento no padrão, $A_{elemento}$ é a área do pico do respectivo elemento no espectro de fluorescência de raio-X do padrão e $C_{elemento}$ é a concentração do respectivo elemento no padrão.

É possível relacionar a Curva de Sensibilidade, gerada a partir de um padrão, com a concentração de um determinado elemento em uma amostra qualquer, através da Equação 12:

$$C_{eA} = \frac{A_{eA}}{S_{eP}} \tag{12}$$

onde, C_{eA} é a concentração de um determinado elemento na amostra, A_{eA} é a área do pico característico do elemento no espectro de fluorescência da amostra e S_{eP} é a Sensibilidade deste elemento calculada pelo padrão.

O espectrômetro de fluorescência de raio-X é similar ao equipamento utilizado na difração, sendo a fonte geradora de raio-X um tubo catódico de filamento de tungstênio por exemplo, no entanto, na técnica de fluorescência de raio-X a amostra e o feixe não sofrem variação angular. Assim como na difração, esta técnica também necessita de pequenas quantidades de amostra sólida e seca para a análise, porém existem equipamentos que permitem a análise de amostras líquidas, os quais possibilitam que o feixe de energia seja ajustado e direcionado manualmente, sendo compatível com recipientes de diferentes geometrias e tamanhos. A simplicidade da preparação das amostras, o fato de não ser necessário destruir a amostra para análise e a elevada precisão, principalmente na detecção de elementos traço, fazem da espectrometria de fluorescência de raio-X uma das técnicas analíticas mais utilizadas na geoquímica, na mineralogia e em industrias como a mineradora e petroquímica, para a análise elemental de uma amostra (NASCIMENTO FILHO, 2010).

2.5 SIMULAÇÃO E MODELAGEM DE PROCESSOS

A partir da década de 1970 a automação industrial começou a ser aplicada nos principais setores da indústria. Neste contexto, surgiu a necessidade de uma ferramenta que fosse capaz de auxiliar a indústria química na produção de produtos complexos, como os derivados do petróleo em geral, e ao mesmo tempo aproveitar os novos recursos e possibilidades que a computação tinha a oferecer. Nesta época surgiram os primeiros simuladores de processos, ainda limitados a modelagem de sistemas específicos e atrelados a enormes sistemas computacionais (DHOLE et al., 2012).

Com o desenvolvimento dos microcomputadores a partir da década de 1980, os softwares de simulação de processo também se desenvolveram. No início dos anos de 1980 surgiram os *softwares*, o Aspen Plus® da AspenTech e HYSYS® da Hyprotec, os quais apresentavam grandes avanços em capacidade de processamento, modelagem termodinâmica e na interface com o usuário. Nos anos seguintes, a engenharia de processo, especialmente na indústria do petróleo, sofreu uma transformação significativa, catalisada por avanços e inovações nos softwares, pelo desenvolvimento de modelos termodinâmicos mais precisos e pelos avanços tecnológicos dos computadores (DHOLE et al., 2012).

A simulação de processos permite, por exemplo, avaliar o comportamento de um processo produtivo frente a mudanças nas condições de operação ou nas condições da matéria-prima em um ambiente virtual sem interferir de fato no regime produtivo. É possível utilizar esta ferramenta no projeto de uma instalação industrial, com a qual é possível simular o funcionamento de diversos equipamentos, determinando as melhores condições de operação e identificando os gargalos de processo (GLASSCOCK; HALE, 1994).

Nos dias de hoje a simulação de processo é uma ferramenta de grande importância, principalmente na indústria petroquímica e de óleo e gás. A capacidade de simular diversos cenários de forma rápida e com boa representatividade do comportamento da planta industrial, faz com que seja possível reduzir custos e aumentar a confiabilidade do processo produtivo como um todo (DHOLE et al, 2012).

O processo desenvolvido neste trabalho será modelado utilizando o *software* Aspen Plus, versão 8.4, pois este software possui modelos termodinâmicos específicos e um conjunto de operações unitárias que permitem tratar processos que envolvem substancias sólidas em meio líquido e soluções aquosas com espécies iônicas. (DYMENT; REIMERS; BECK, 2013)

3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste projeto utilizou-se amostras cedidas pela *Vale Fertilizantes S.A*, as quais consistem de um resíduo da separação magnética que compõe uma das várias etapas de tratamento físico da rocha fosfática, durante o processo de produção do ácido fosfórico.

O resíduo sólido em questão, que se encontra em estado sólido, foi submetido a um processo de lixiviação com ácido clorídrico, baseados nos resultados obtidos em Pereira e Santos (2013), com o objetivo de concentrar o dióxido de titânio presente na amostra.

Após o ataque ácido, as fases líquida e sólida foram analisadas separadamente, para identificar os elementos que foram solubilizados. As fases líquida e sólida foram analisadas utilizando-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, em colaboração com o Instituto de Física da USP.

Foi realizada a modelagem do processo de lixiviação no *software* Aspen Plus, simulando as principais reações deste processo em um reator estequiométrico e as etapas de separação e secagem do produto sólido rico em titânio.

3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL E ANALÍTICA

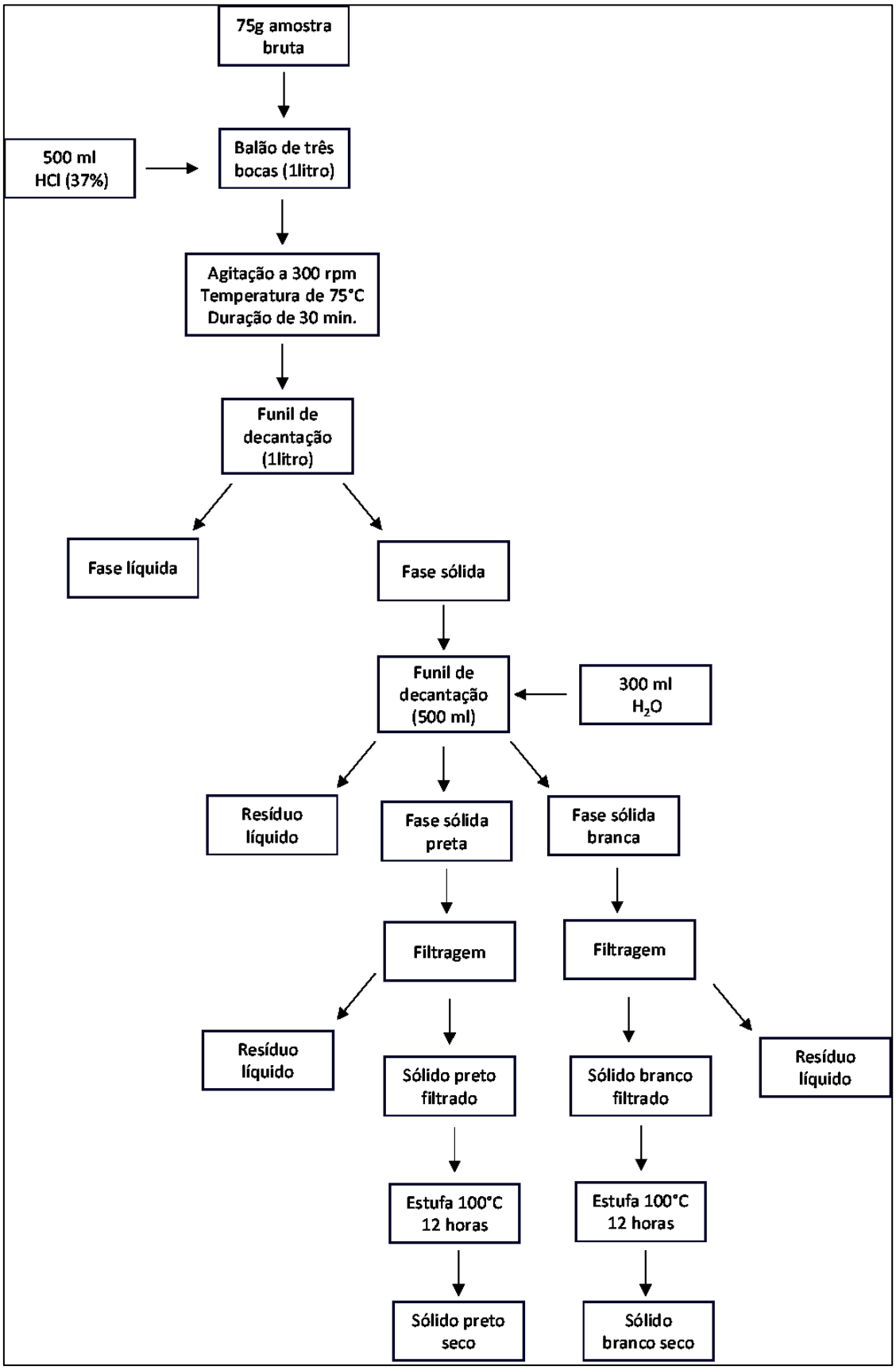
Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais do processo de lixiviação da amostra com ácido clorídrico e a metodologia de análise utilizada para caracterizar e quantificar os resultados dos experimentos.

3.1.1 Processo de lixiviação da amostra bruta utilizando ácido clorídrico.

Baseado nos procedimentos realizados em Pereira e Santos (2013), foi desenvolvida uma metodologia para realizar uma lixiviação da amostra bruta utilizando-se ácido clorídrico com concentração mássica de 37 %. Foram realizados três experimentos, todos foram conduzidos sob agitação constante de 300 rpm, a uma temperatura entre 70 e 75 °C e com duração de 30 minutos. No primeiro experimento foi utilizado um balão de três bocas de 1 litro, onde foi conduzida a reação de 75 g da amostra bruta e 500 ml de ácido clorídrico com 37 % de concentração mássica. Após o ataque ácido, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de decantação de 1 litro, onde as fases sólida e líquida foram separadas. A fase líquida foi

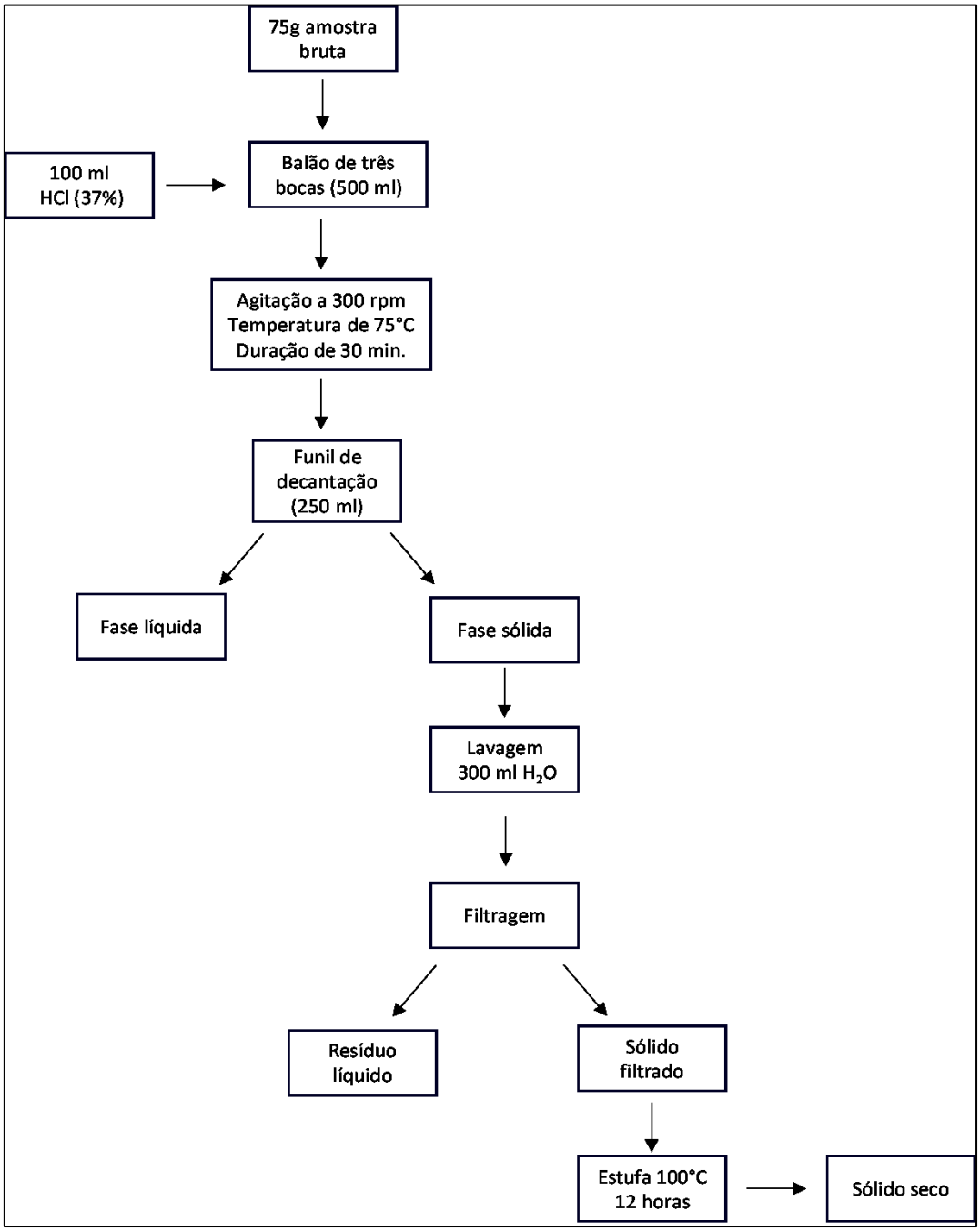
retirada do funil de decantação por cima, sendo succionada com o auxílio de uma pipeta de 100 ml, o que possibilitou a retirada de 80 % do líquido contido, de modo a evitar o arraste da fase sólida precipitada. Em seguida a fase sólida foi adicionada a um funil de decantação de 500 ml e lavadas com 300 ml de água destilada. Após estas etapas gerou-se o rejeito líquido e duas fases sólidas, uma branca e outra preta. As fases sólidas foram separadas por gravidade, filtradas e secas em estufa a 100°C por 12 horas. Na Figura 11 é possível observar o fluxograma do primeiro experimento.

Figura 11 - Fluxograma do primeiro experimento de lixiviação



Fonte: Autor.

Figura 12 - Fluxograma do segundo experimento de lixiviação

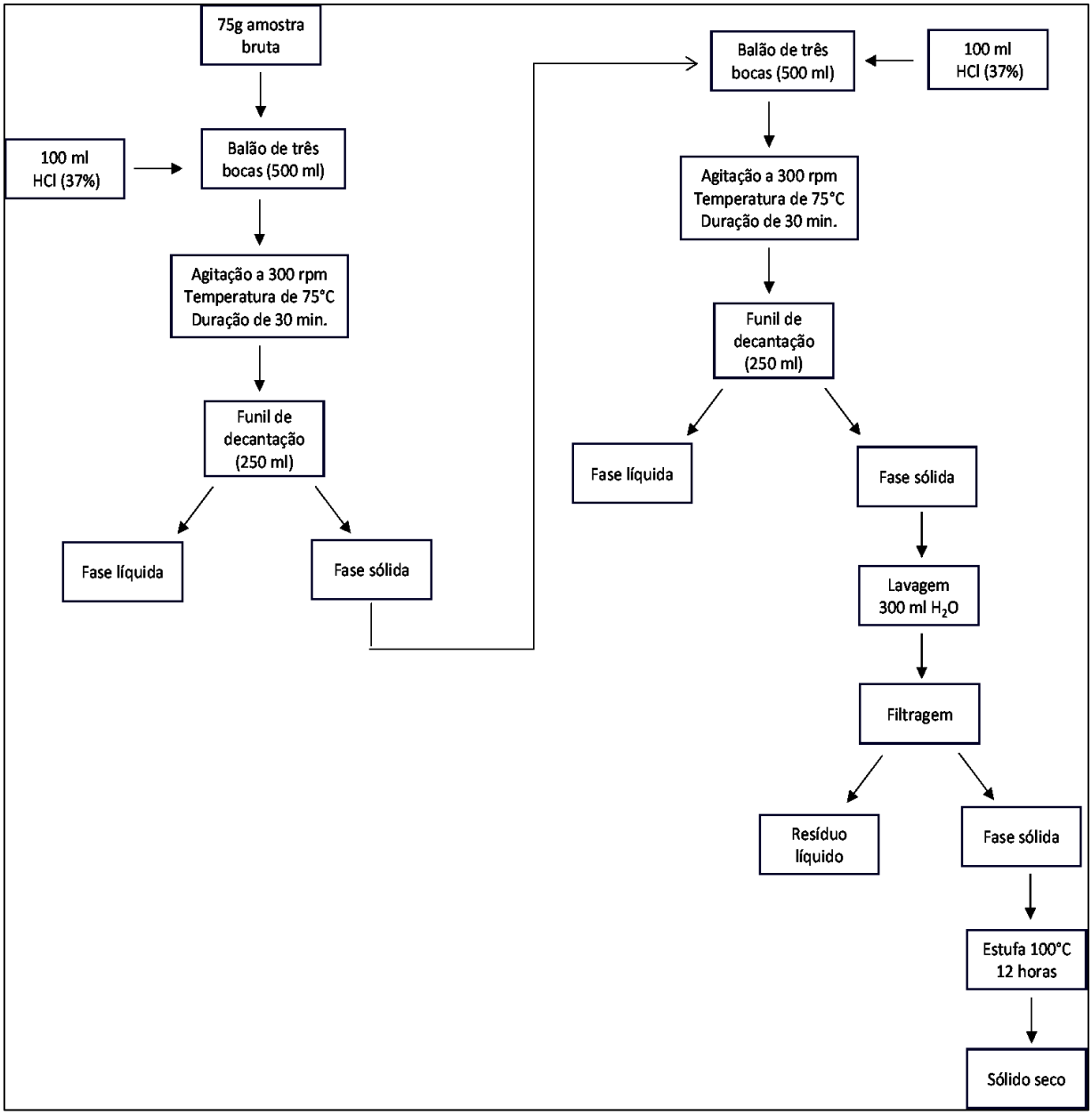


Fonte: Autor.

No terceiro experimento, foi utilizado as mesmas condições e quantidades do segundo experimento, porém ao termino dos 30 minutos de reação, as fases líquidas e sólidas foram separadas e em seguida, foi realizado um novo ataque ácido na fase sólida com 100 ml de ácido clorídrico com 37 % de concentração mássica, nas mesmas condições. Após o segundo ataque ácido, a fase sólida foi separada da fase líquida em um funil de decantação de 250 ml, onde a

fase líquida foi retirada por cima do funil, sendo succionada com o auxílio de uma pipeta de 100 ml, com a qual foi possível retirar 80 % do líquido, evitando assim o arraste do sólido precipitado. Em seguida a fase sólida foi lavada com 300 ml de água destilada em um funil de decantação de 500 ml, filtrada e seca em estufa a 100 °C por 12 horas. A Figura 13 ilustra o fluxograma do terceiro experimento.

Figura 13 - Fluxograma do terceiro experimento de lixiviação



Fonte: Autor.

Nos três experimentos realizados, as fases identificadas como resíduos líquidos foram descartados apropriadamente, de modo que não fez parte do escopo deste trabalho o desenvolvimento de uma metodologia específica para tratar ou recuperar estes resíduos. Somente foram analisadas as fases identificadas nos fluxogramas das Figuras 11, 12 e 13 como fase líquida e sólido seco.

3.1.2 Procedimento de análise por difração de raio-x

O difratômetro de raio-X da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000 (radiação CuKα corrente de 30mA e voltagem de 40kV com passo de 0,04), foi utilizado para a análise da amostra bruta e da fase sólida branca após o ataque ácido com 500 ml de ácido clorídrico, no Centro Universitário da FEI. Foram utilizadas cerca de 4 gramas de amostra para preencher o porta amostra do equipamento. Os resultados foram analisados através do *software* MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) disponibilizado pela Universidade de Trento em seu portal na internet.

3.1.3 Procedimento de análise de fluorescência de raio-x

Para a análise de fluorescência de raio-X foi utilizado um espectrômetro portátil modelo Mini-X de tubo de prata e um detector modelo XR-100SDD, ambos produzidos pela AMP TEK. Este equipamento foi utilizado em colaboração com o Instituto de Física da USP.

As análises foram conduzidas utilizando uma energia de 30kV, com corrente de 10 μA e com duração de 200 segundos. Inicialmente foi realizada uma análise somente do ar ambiente para a determinação do fundo que deve ser descontado das análises seguintes. Como ferramenta de análise, foi utilizado o *software* WinQxas, fornecido pela Agencia Internacional de Energia Atômica (IAEA). A calibração de energia do software foi realizada através da análise de um padrão de chumbo.

Para as fases sólidas, foi utilizado cerca de um grama de amostra de cada fase de cada experimento na análise. Os resultados foram comparados com o espectro do padrão de argila plástica Saracuruna (Amostra Padrão 32), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A composição do padrão de argila plástica é apresentada na Tabela 1. O certificado de composição do padrão sólido pode ser observado no Anexo A.

Tabela 1 - Composição certificado do padrão de argila plástica Saracuruna

Componentes	Concentração (%)	Incerteza (%)
SiO2	51,8	0,3
Al2O3	28,5	0,2
Fe2O3	3,46	0,07
TiO2	1,49	0,02
K2O	0,8	0,04
MgO	0,39	0,05
CaO	0,17	0,02
Na2O	0,16	0,02
P2O5	0,13	0,02
Perda ao fogo (1000 °C)	12,6	0,2

Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), 2011

As fases líquidas de cada lixiviação foram analisadas utilizando 400 µl de cada experimento e os resultados foram comparados com o padrão líquido multielementar G11V 100 mg/l, produzido pela Quimlab produtos de química Fina Ltda. A Tabela 2 apresenta a composição do padrão líquido G11V. O certificado de composição deste padrão líquido pode ser visualizado no Anexo B.

Tabela 2 - Composição certificado do padrão líquido G11V.

Elemento	Concentração (mg/l)	Incerteza (mg/l)
As	100	0,5
Be	100	0,5
Li	100	0,5
Mo	100	0,5
P	100	0,5
Sb	100	0,5
Se	100	0,5
Sn	100	0,5
Ti	100	0,5
V	100	0,5

Fonte: Quimlab produtos de química Fina Ltda, 2016

3.2 MODELAGEM DO PROCESSO

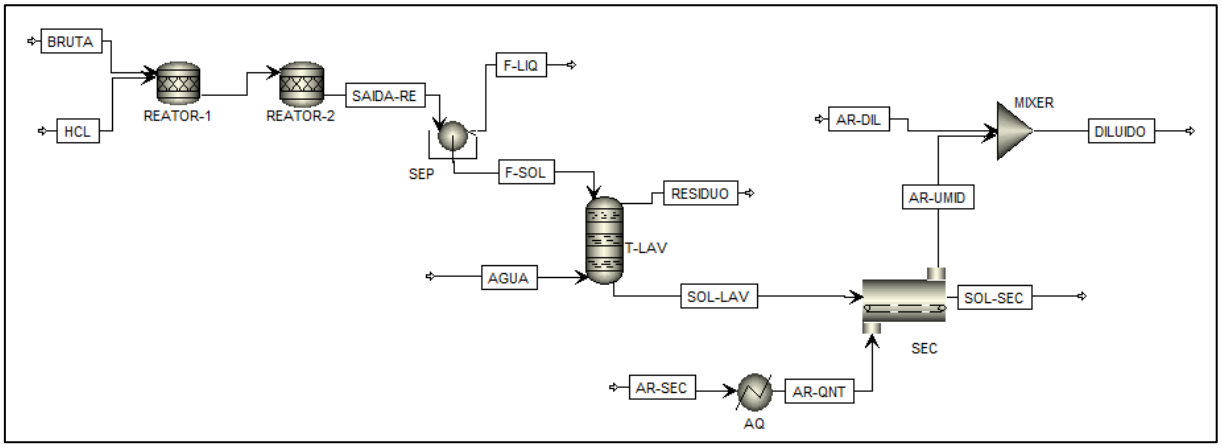
Para a modelagem e simulação do processo, foi utilizado o *software* Aspen Plus V8.4, da empresa AspenTech e licenciado no Centro Universitário FEI, no qual foi modelado o processo de lixiviação com 500 ml de ácido clorídrico (37 % em massa).

Baseados nos resultados obtidos com as análises de difração de raio-X e de fluorescência de raio-X, que serão apresentados detalhadamente na seção 4.1 deste trabalho, a amostra bruta foi alimentada no *software* como sendo composta de ilmenita ($FeTiO_3$), perovskita (CaTiO3), hematita (Fe_2O_3) e óxido de cálcio (CaO), sendo estes os principais componentes encontrados na amostra. Estes quatro componentes estão presentes na base de dados do Aspen Plus e os mesmos foram utilizados para a definição da amostra bruta no modelo. Para representar a interação entre os componentes, foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL para eletrólito (ELECNRTL) pelo fato de as reações ocorrem em meio aquoso e com íons livres presentes.

A reação da ilmenita com o ácido clorídrico, descrita pelas equações 5 e 6 na seção 2.3.3, ocorrem em série, porém, as reações entre a perovskita (CaTiO3), hematita (Fe_2O_3) e óxido de cálcio (CaO) com o ácido clorídrico ocorrem em paralelo. No *software* Aspen Plus, não é possível modelar reações em série e em paralelo dentro de um mesmo reator estequiométrico, deste modo, foi necessário modelar dois reatores estequiométricos do tipo

RSTOIC em série, o primeiro reator contendo as reações da ilmenita com o ácido clorídrico e o segundo reator contendo as demais reações. A Figura 14 apresenta o processo de lixiviação modelado no *software* Aspen Plus.

Figura 14 - Modelo do processo de lixiviação construído no *software* Aspen Plus.



Fonte: Autor.

O processo detalhado na Figura 14, seguiu as mesmas condições do experimento realizado, adotando 70 °C de temperatura e pressão atmosférica. As proporções de ácido e de amostra bruta foram mantidas iguais ao experimento, porém para facilitar a modelagem, foi adotado 500 litros de ácido ao invés de 500 ml e para a massa de amostra bruta foi considerado somente a quantidade de ilmenita ($FeTiO_3$), perovskita ($CaTiO_3$), hematita (Fe_2O_3) e óxido de cálcio (CaO) presentes em 75 kg de amostra bruta, conferindo um valor de 35,6 kg para a massa modelada no *software*. Este valor foi obtido após as análises de fluorescência de raio-X e difração de raio-X e será detalhado nas seções 4.1 e 4.4. Os 39,4 kg necessários para completar 75 kg para manter as mesmas proporções dos experimentos de laboratório, foram modelados como sílica (SiO_2) de modo a representar um sólido inerte que não participa das reações.

Após a reação, foi utilizado um separador de fases do tipo SSplit (*substream spliter*) para separar a fase líquida da sólida, pois esta operação unitária do Aspen Plus permite separar a corrente de entrada de considerando como subcorrentes as fases sólida e líquida. Foi considerado um residual de 20% da fase líquida na fase sólida, de modo a representar as mesmas condições do experimento de laboratório. A fase sólida foi direcionada a uma torre de lavagem do tipo CCD (*conter-current decanter*) em contracorrente de dois estágios, caracterizado com 75% de eficiência em cada estágio e com uma fração de líquido de 20% na fase sólida, utilizando 20 kg/h de água para simular a etapa de lavagem necessária para remover o residual

de ácido no sólido após a reação. Em seguida a corrente sólida lavada foi seca em um secador tipo Dryer utilizando uma corrente de ar seco a 1 bar e 75°C. A corrente de ar úmido na saída do secador foi diluída com ar atmosférico para diminuir a concentração de Cl^- presente nesta corrente, proveniente da secagem do sólido que pode conter traços de Cl^- mesmo após a lavagem com água. O valor desta corrente de ar de diluição dependerá das condições do processo e será discutido na seção 4.4.3. Esta diluição ocorre através da operação unitária MIXER, que irá misturar as duas correntes.

O detalhamento das principais correntes modeladas no software Aspen Plus pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Descrição das principais correntes modelados no *software* Aspen Plus

Corrente	Descrição	Composição	Temperatura	Pressão	Vazão
BRUTA	Corrente de amostra bruta.	3,57 kg de ilmenita; 10,9 kg de hematita; 14,9 kg de óxido de cálcio; 6,05 kg de perovskita; 39,4 kg de sílica;	25°C	1 bar	35,6 kg/h
HCL	Corrente de ácido clorídrico.	37% de HCl em massa; 63% de H_20 em massa;	25°C	1 bar	500 l/h
AGUA	Corrente de água de lavagem.	H_2O	25°C	1 bar	10 kg/h
AR-SEC	Corrente de ar seco.	21% molar de O_2; 79% molar de N_2;	25°C	1 bar	1 kg/h

Fonte: Autor.

Os principais parâmetros das operações unitárias do modelo são descritos a seguir:

a) Primeiro reator estequiométrico (REATOR-1):
   - Condição: 75°C, 1 bar, reações ocorrem em série.
   - Reações:

$$FeO \cdot TiO_2 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + TiOCl_2 + 2H_2O$$

1. $TiOCl_2 + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2HCl$

b) Segundo reator estequiométrico (REATOR-2):
   - Condição: 75°C, 1 bar, reações não ocorrem em série.
   - Reações:

$$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

1. $CaTiO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + TiO_2 + H_2O$
2. $Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$

c) Separador de fases (SEP):
   - Condição: Corrente de saída sólida contém 100% da fase sólida e 20% da fase líquida da corrente de entrada;
     1. Corrente de saída líquida contém 80% da fase líquida da corrente de entrada;

d) Torre de lavagem (T-LAV):
   - Condição: 1 bar, 2 estágios, escoamento em contracorrente, 75% de eficiência de mistura, 0,2 de razão liquido-sólido;

Foi utilizado a ferramenta *Sensitivity* do software Aspem Plus para avaliar a influência de uma variável definida sobre o processo como um todo, tornando possível a determinação das vazões mínimas das correntes de HCl, água de lavagem e de ar seco. Para a utilização da ferramenta *Sensitivity* é necessário definir as variáveis manipuladas e as variáveis de resposta.

No estudo de sensibilidade para a determinação da vazão mínima da corrente de HCl, foi definido como variável manipulada a vazão mássica total da corrente HCl, a qual foi avaliada incialmente entre 100 e 500 kg/h, com um incremento de 10 kg/h. Para este estudo, as variáveis acompanhadas (ou variáveis de resposta) foram a quantidade de Cl^-, de $H3O^+$, que são provenientes da dissociação do HCl, e a quantidade de TiO2 na corrente de saída do segundo reator. O ponto ótimo será onde a quantidade de TiO2 for máxima e a quantidade de Cl^- e $H3O^+$ for mínima, indicando que as reações foram completadas sem excesso de ácido.

Para o estudo de sensibilidade da corrente de água de lavagem, foi definido como variável manipulada a vazão mássica da corrente de água na torre de lavagem, variando entre 5 e 20 kg/h com um incremento de 1 kg/h. Como variável de resposta foi definido a quantidade de Cl^- presente na corrente de sólido lavado, na saída da torre de lavagem. O objetivo deste estudo é determinar a menor quantidade de água possível para que a quantidade de Cl^- residual no sólido seja mínima.

O estudo de sensibilidade para a determinação da vazão mínima da corrente de ar foi realizado utilizando como variável manipulada a vazão mássica total da corrente de ar seco que entra no secador. Foi acompanhado como variável de resposta a quantidade de líquido na corrente sólida na saída do secador, de modo a se determinar a quantidade ar necessária para secar totalmente a corrente sólida. A vazão mássica de ar seco variou entre 0,01 e 1 kg/h, com um incremento de 0,05 kg/h.

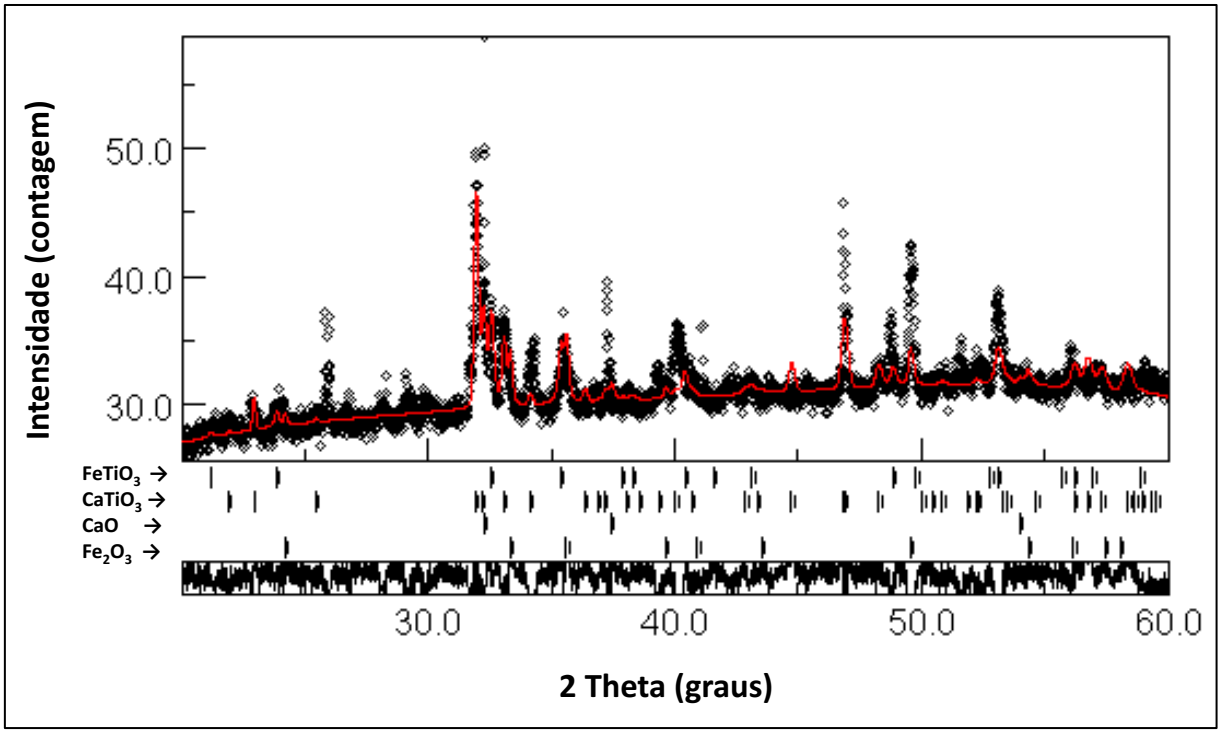
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização da amostra bruta e das análises realizadas das fases líquidas e solidas após os experimentos de lixiviação utilizando ácido clorídrico. Também serão discutidos os resultados da modelagem do processo realizada no *software* Aspen plus.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA BRUTA

A composição da amostra bruta foi determinada através das técnicas de difração de raio-X e de fluorescência de raio-X. Na Figura 15 é possível observar uma comparação do espectro de difração de raio-X com os picos característicos da ilmenita, perovskita, hematita e óxido de cálcio. Nota-se que o espectro da amostra bruta apresenta picos que coincidem com os principais picos característicos da ilmenita, perovskita, hematita e óxido de cálcio comprovando a presença destes minérios na amostra.

Figura 15 - Espectro de difração da amostra bruta. A linha de losangos pretos representa o espectro da amostra bruta e a linha vermelha represente o ajuste feito pelo *software* MAUD.



Fonte: Autor.

A análise do espectro de difração, feita pelo *software* MAUD, fornece as porcentagens mássicas relativas dos minérios componentes da amostra, a qual é apresentada na Tabela 4.

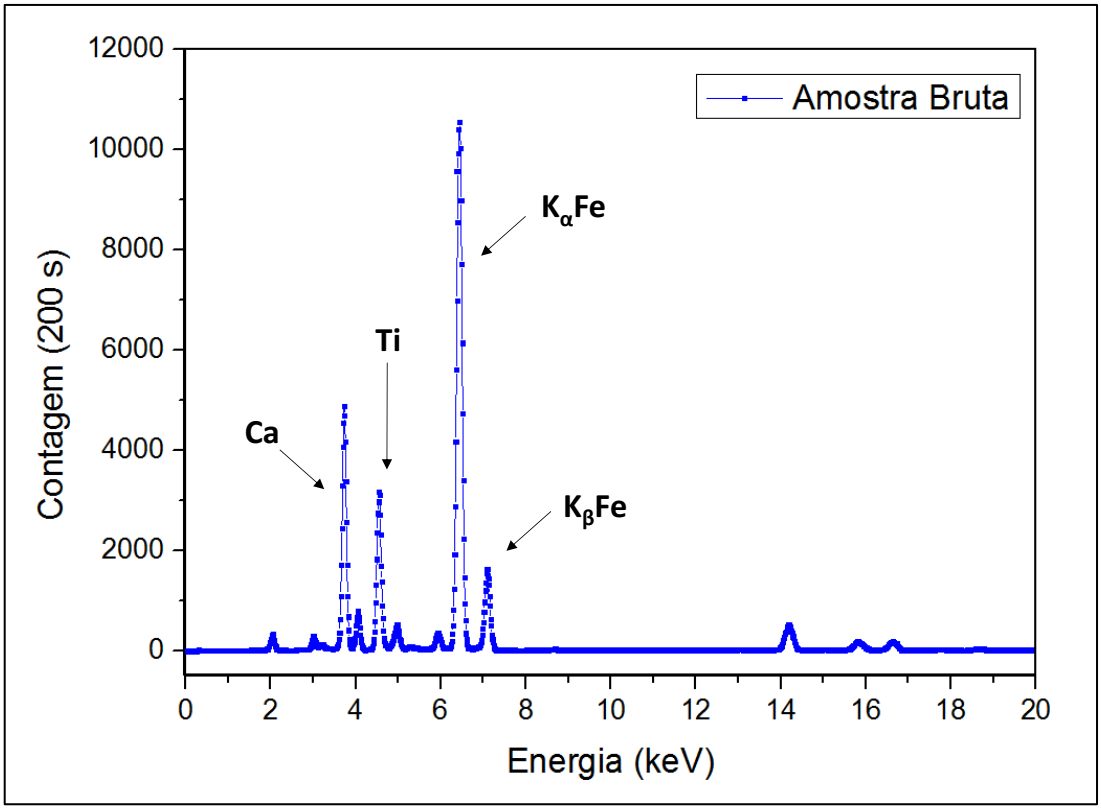
Tabela 4 - Composição relativa da amostra bruta obtidas pelo *software* MAUD

Minério	%
$FeTiO_3$	28,8
$CaTiO_3$	54,3
Fe_2O_3	14,5
CaO	2,6

Fonte: Autor.

Foi realizada uma análise por fluorescência de raio-X da amostra bruta para que fosse possível determinar a concentração dos principais elementos que compõem a amostra, como ferro, titânio, cálcio e potássio. O espectro de fluorescência de raio-X da amostra bruta pode ser observado na Figura 16.

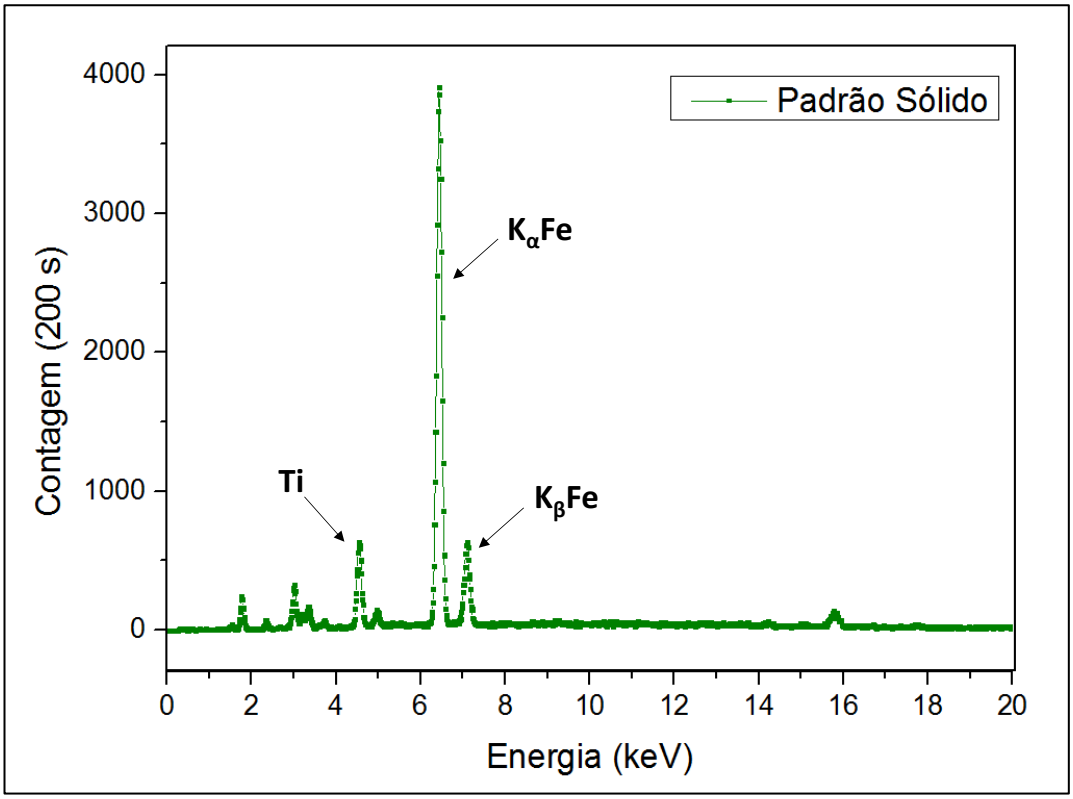
Figura 16 - Espectro de fluorescência de raio-X da amostra bruta



Fonte: Autor.

Para calcular a concentração dos elementos na amostra bruta foi necessário comparar o espectro de fluorescência de raio-X da Figura 16 com o espectro do padrão de argila Saracurana, apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Espectro de fluorescência de raio-X para o padrão de argila



Fonte: Autor.

Nos espectros das Figuras 16 e 17 é possível observar os picos característicos dos elementos que compõem a amostra bruta e o padrão. Os espectros foram analisados e a área de cada pico foi calculada utilizando-se o *software* WinQxas. Como a área de cada pico e a concentração de cada elemento no padrão são conhecidas (Tabela 1), foi possível calcular a concentração dos principais elementos que compõem a amostra bruta, utilizando a Equação 10 apresentada no item 2.5.3. A Tabela 5 a seguir apresenta a concentração dos principais elementos que compõem a amostra bruta.

Tabela 5 - Concentração dos principais elementos da amostra bruta

Elementos	Concentração (mg/g de amostra))	Incerteza (mg/g de amostra))
K	1,9	0,17
Ca	166,6	15,6
Ti	43,4	0,6
Fe	68,8	0,36

Fonte: Autor.

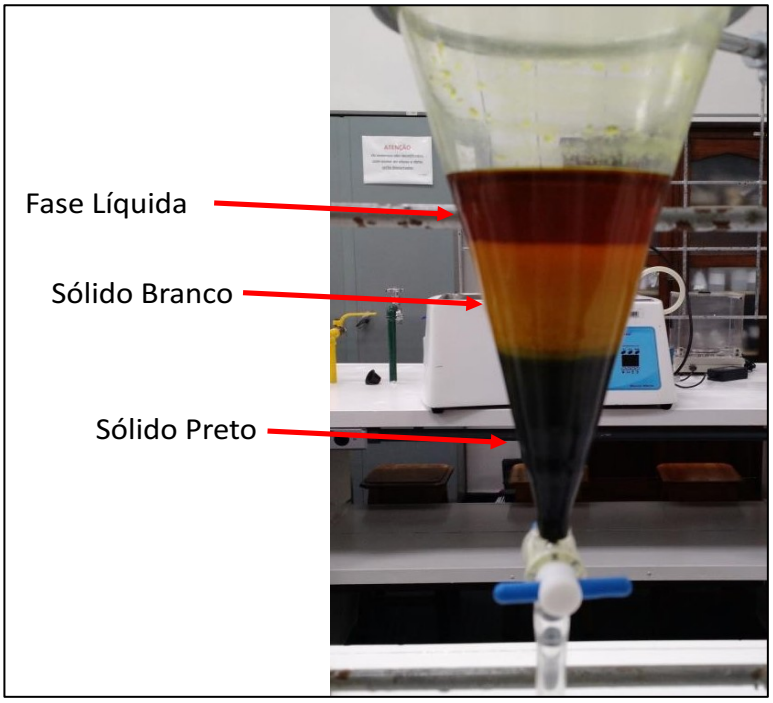
4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos de lixiviação da amostra bruta com ácido clorídrico.

4.2.1 Lixiviação com 500 ml de ácido clorídrico

Após a reação com o ácido clorídrico e após a decantação da fase sólida, pode-se observar a formação de duas fases sólidas distintas, uma de coloração preta e outra de coloração branca. Na Figura 18 é possível identificar as três fases distintas.

Figura 18 - Distinção das fases no meio reacional

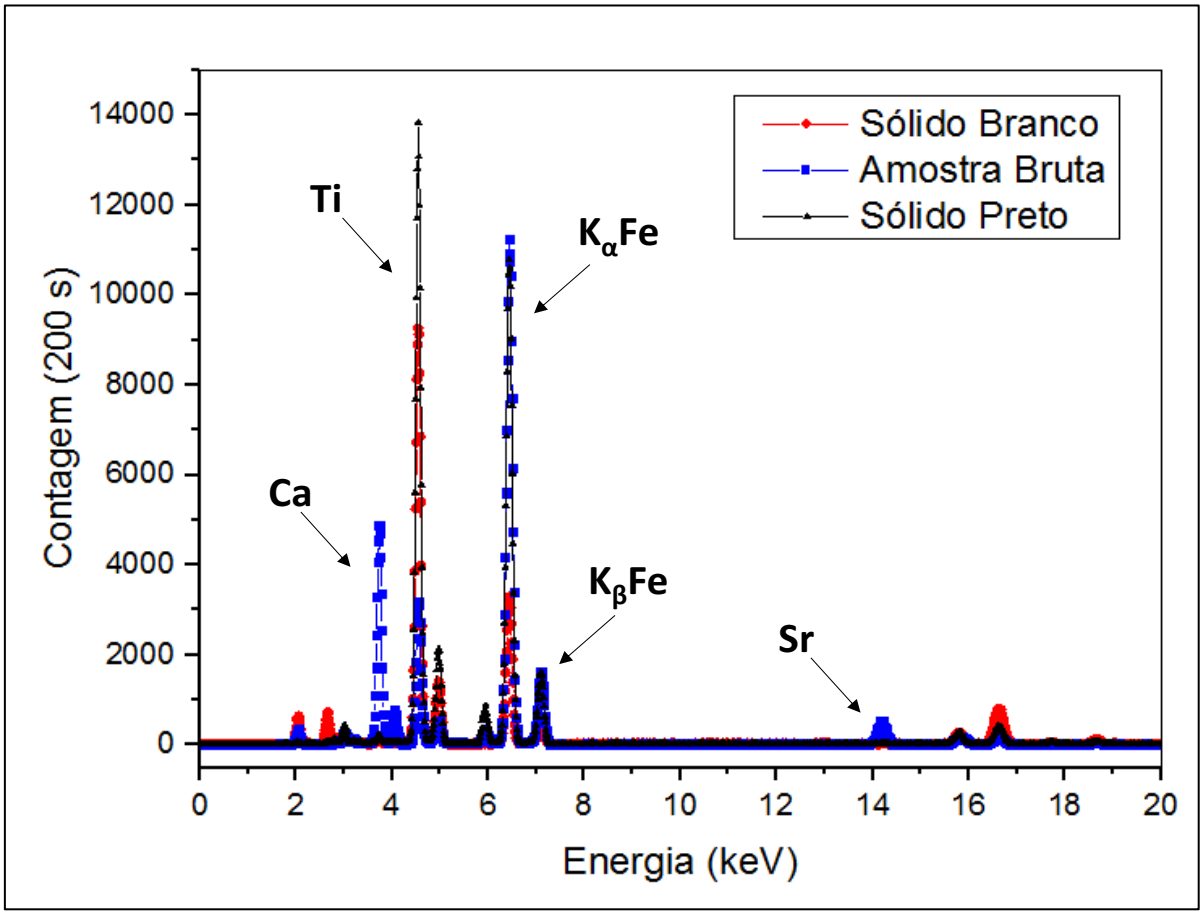


Fonte: Autor.

As três fases formadas foram analisadas separadamente por meio da técnica de fluorescência de raio-X. A Figura 19 apresenta a comparação dos espectros das fases sólidas branca e preta com o espectro da amostra padrão.

Pode-se observar na Figura 22 que o pico característico de cálcio não está presente nos espectros das fases sólidas e que a intensidade do pico do titânio é maior nos espectros das fases sólidas. O espectro da fase sólida branca mostra que a intensidade do pico Kα do ferro é menor que no espectro da fase sólida preta e da amostra bruta, indicando uma concentração de ferro menor. É possível observar também que o pico do estrôncio (Sr) não está presente nos espectros da fase sólidas, indicando que foi solubilizado pelo ácido clorídrico.

Figura 19 - Espectros de fluorescência para as fases sólidas (reação com 500 ml de HCl) e amostra bruta



Fonte: Autor.

Comparando os espectros da Figura 19 com o espectro do padrão de argila (Figura 17) e utilizando a Equação 10, foi possível quantificar os principais elementos que compõem as fases sólidas branca e preta, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração dos principais elementos das fases sólidas branca e preta.

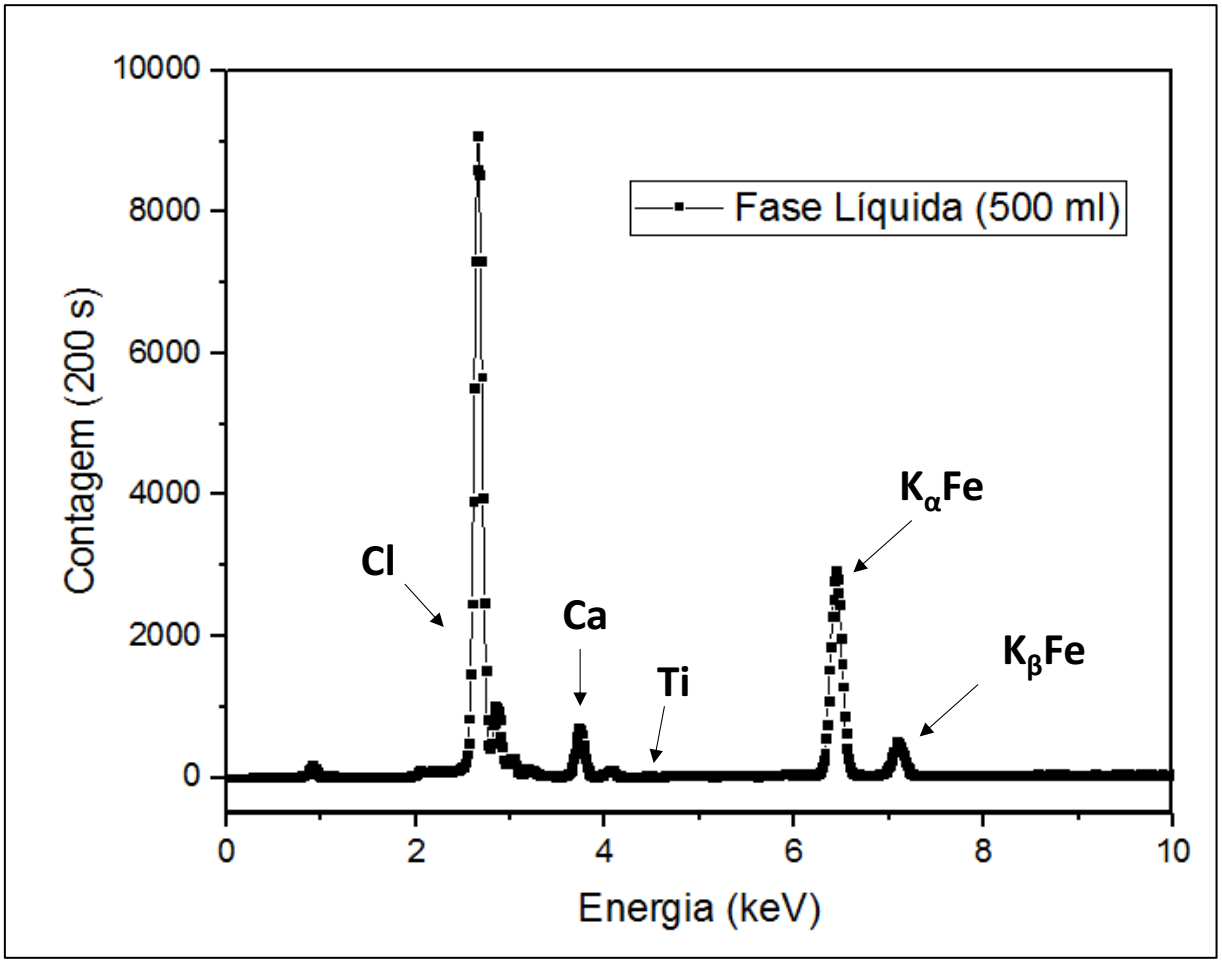
	Sólido Branco		**Sólido Preto**	
Elementos	Concentração (mg/g de amostra)	Incerteza (mg/g de amostra)	Concentração (mg/g de amostra)	Incerteza (mg/g de amostra)
K	1,25	0,1	1,3	0,19
Ca	3,3	0,44	6,0	0,6
Ti	125,6	1,6	180,4	2,3
Fe	20,18	0,26	65,32	0,34

Fonte: Autor.

Analisando os resultados da Tabela 6 pode-se observar que a quantidade de ferro na fase sólida branca diminuiu 70% e 5% na fase sólida preta, já a concentração de titânio aumentou 189% na fase sólida branca e 315% na fase sólida preta, quando comparado com os resultados da amostra bruta na Tabela 5.

Com os resultados da Tabela 6 e considerando que após o ataque químico a massa total de sólido branco obtida foi de 0,82 g e a massa de sólido preto total foi de 14,2 g, é possível calcular a quantidade de titânio em cada fase, sendo cerca de 103,5 mg no sólido branco e 2,56 g no sólido preto. A Figura 20 apresenta o espectro de fluorescência de raio-X para a fase líquida.

Figura 20 - Espectro de fluorescência de raio-X da fase líquida da reação com 500 ml de ácido clorídrico



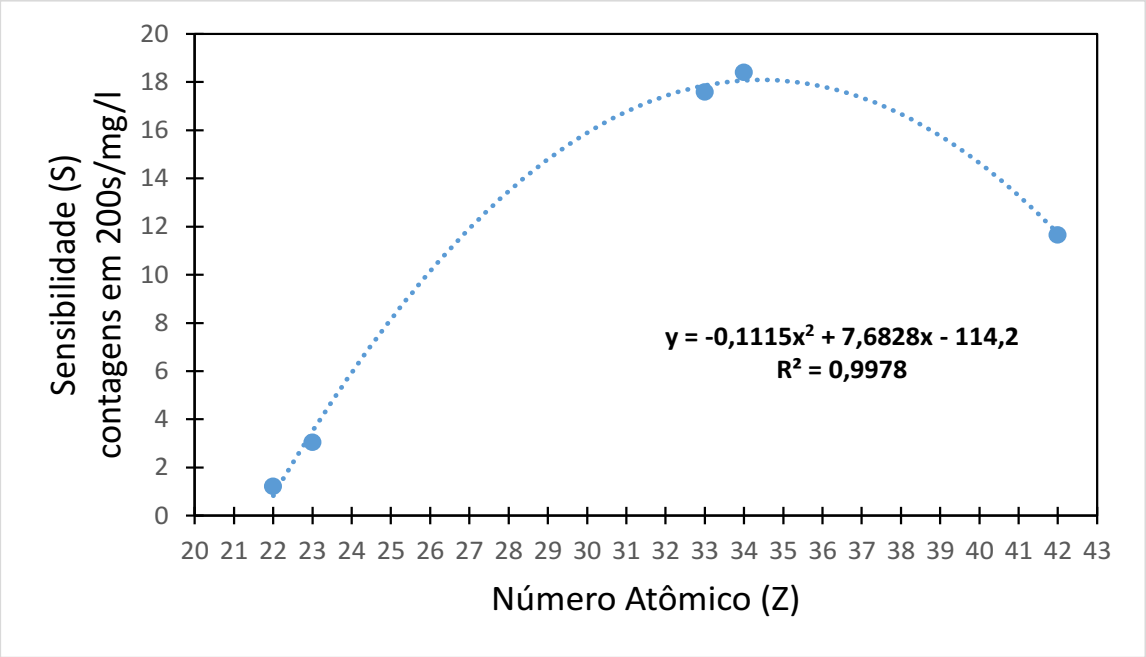
Fonte: Autor.

Analisando o espectro da Figura 20, pode-se observar que o pico característico do titânio na região de 4.5 keV é muito pequeno, indicando que a quantidade deste elemento na fase líquida é muito baixa.

Para o cálculo da concentração dos elementos que estão presentes na fase líquida, foi necessário comparar as áreas dos picos do espectro da fase líquida com os picos do espectro do padrão líquido, de composição apresentada na Tabela 2 do item 3.1.3.

Como o padrão líquido utilizado não contem ferro em sua composição, foi necessário gerar a Curva de Sensibilidade do espectrômetro a partir do padrão líquido, utilizando a equação 11 apresentada no item 2.5.3. Esta Curva de Sensibilidade pode ser observada na Figura 21.

Figura 21 - Curva de Sensibilidade para o padrão líquido



Fonte: Autor.

A utilização do padrão líquido possibilitou a construção de Curva de Sensibilidade do espectrômetro para um intervalo de elementos de número atômico entre 22 e 42. A equação que descreve esta curva pode ser observada na Equação 13:

$$S = -0{,}1115 \cdot z^2 + 7{,}682 \cdot z - 114{,}2 \tag{13}$$

onde, S é a Sensibilidade e z o número atômico de um elemento entre 22 e 42.

Com a Curva de Sensibilidade, foi possível determinar a Sensibilidade do ferro e, utilizando a Equação 12, foi possível determinar a concentração de ferro na fase líquida, considerando uma incerteza de 10% para o método. A Tabela 7 apresenta a concentração do ferro e do titânio na fase líquida determinada pela técnica de fluorescência de raio-X.

Tabela 7 - Resultados de fluorescência de raio-X para a fase líquida da reação com 500 ml de HCl

	Fluorescência de Raio-X	
Elemento	Concentração (mg/l de amostra)	Incerteza (mg/l de amostra)
Ti	41	25
Fe	4051,4	405

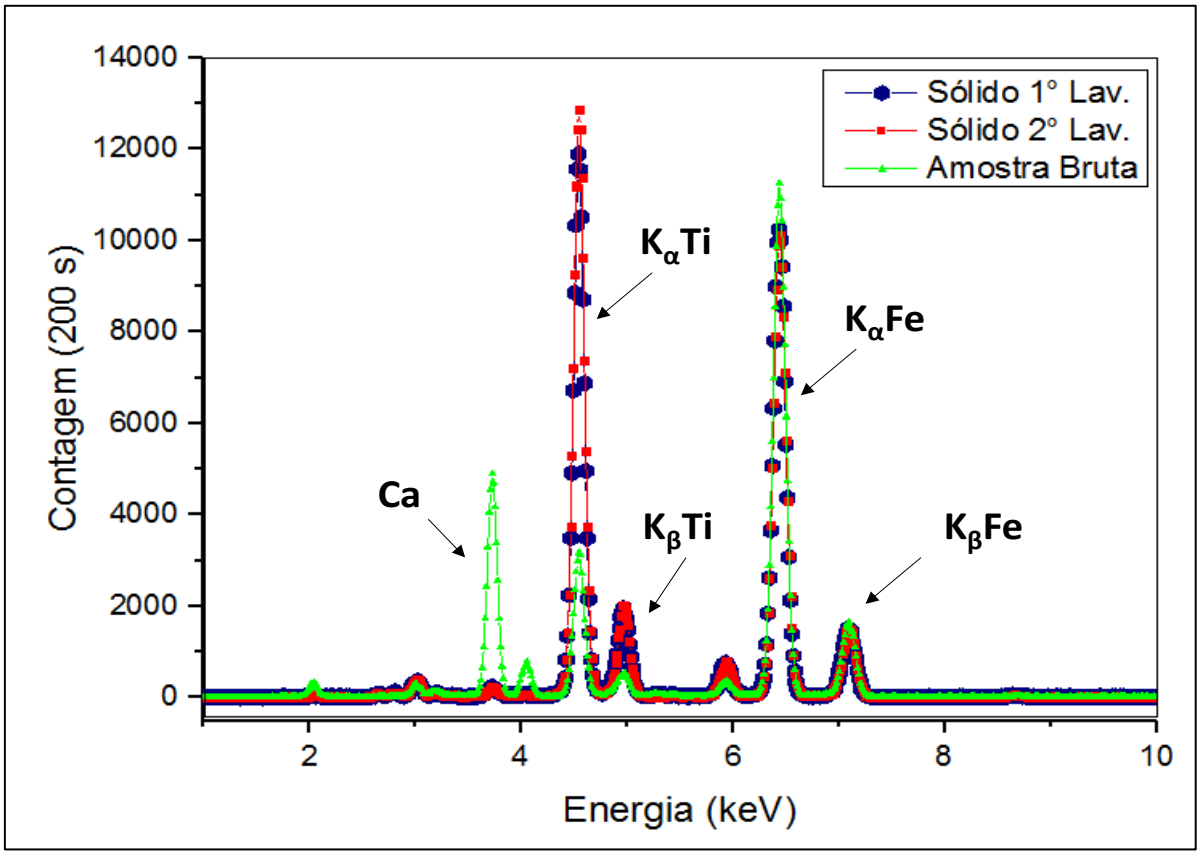
Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram que a quantidade de titânio presente na fase líquida é muito pequena, principalmente quando comparado com a quantidade de ferro, assim como foi possível observar pelos espectros apresentados na Figura 20.

4.2.2 Lixiviação com 100 ml de ácido clorídrico

Após a reação com o ácido clorídrico, as fases sólidas e líquidas de ambos os experimentos, o de uma lixiviação com 100 ml e de duas lixiviações em série, foram separadas e analisadas por fluorescência de raio-X. As fases líquidas também foram analisadas utilizando-se a técnica de ICP-AES. Diferentemente da reação com 500 ml de HCl, as reações com 100 ml de HCl não apresentaram a formação de duas fases sólidas distintas, foi formado apenas uma fase sólida homogênea e de coloração escura. A Figura 22 apresenta a comparação entre os espectros das fases sólidas após uma lixiviação, após duas lixiviações com 100 ml de HCl (37%) e a amostra bruta.

Figura 22 - Espectros de fluorescência para as fases sólidas (reações com 100 ml de HCl) e amostra bruta



Fonte: Autor.

Analisando os espectros da Figura 22 é possível observar que a intensidade dos picos referentes ao titânio e ao ferro nos espectros das fases sólidas, após uma lavagem e após duas lavagens com 100 ml de HCl, são muito próximas. Isto indica que a segunda reação com ácido clorídrico não contribui significativamente para a concentração do titânio na amostra.

Comparando os espectros da Figura 22 com o espectro do padrão e utilizando a equação 10, foi possível calcular a concentração dos principais elementos que compõem as fases sólidas, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de fluorescência de raio-X para as fases sólidas das reações com 100 ml de HCl (37%)

	Sólido 1° Reação		**Sólido 2° Reação**	
Elementos	Concentração (mg/g de amostra)	Incerteza (mg/g de amostra)	Concentração (mg/g de amostra)	Incerteza (mg/g de amostra)
K	1,4	0,19	0,91	0,19
Ca	6,5	0,70	5,8	0,65
Ti	160,5	2,1	167,1	2,2
Fe	62,04	0,35	61,90	0,35

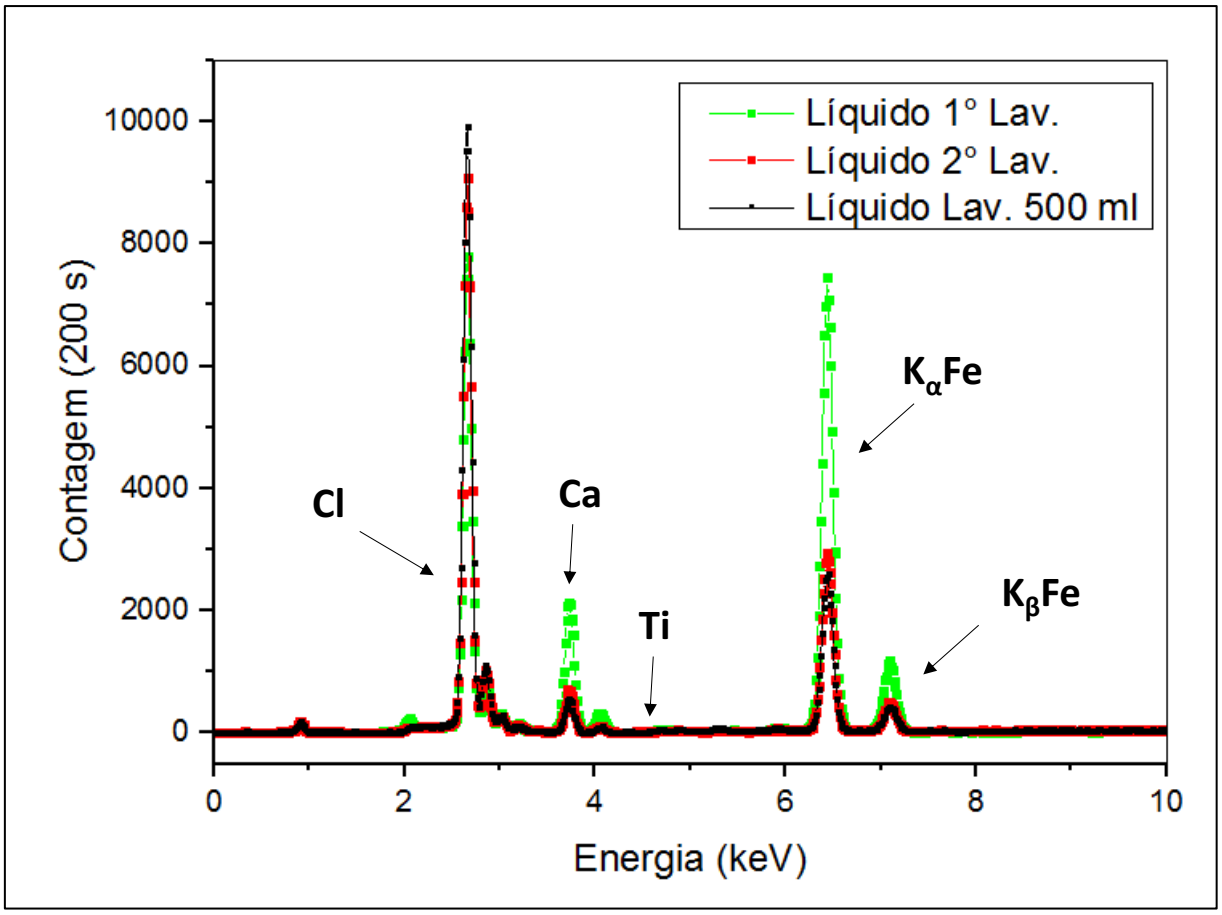
Fonte: Autor.

Pelos resultados apresentados na Tabela 8, podemos observar que as quantidades de titânio e ferro nos dois sólidos são muito próximas, indicando que a segunda reação tem baixa eficiência na solubilização do ferro e no aumento da concentração do titânio. Os espectros de fluorescência de raio-X das fases líquidas das duas reações com 100 ml de HCl (37%) e da fase líquida da reação com 500 ml de HCl (37%), são comparados na Figura 23.

Utilizando os valores da Tabela 8 e considerando que após o ataque ácido a massa total da fase sólida obtida após a 1° reação (segundo experimento) foi de 15,4 g e após a 2° reação (terceiro experimento) foi de 13,9 g, pode-se calcular a quantidade de titânio nas fases sólidas, que é de cerca de 2,5 g na fase sólida após a 1° reação e de cerca de 2,3 g após a 2° reação. A massa total de sólido do experimento com 2 reações em série é menor do que a massa do experimento com apenas uma reação, devido ao maior número de etapas de separação necessárias para realizar as reações em série. Nestas etapas de separação foi observado que ocorriam muitas perdas de massa decorrentes de arraste pelo líquido ou por depósito nas paredes das vidrarias. Também pode-se observar na Tabela 8 que a concentração do titânio na fase sólida não se altera significativamente quando se compara o experimento com apenas uma

reação com o de duas reações. Isto somado com o aumento das perdas durante o processo, faz com que o processo de lixiviação com duas em reação em série se mostre desvantajoso em relação ao processo com apenas uma reação.

Figura 23 - Espectros de fluorescência de raio-X para as fases líquidas das reações com ácido clorídrico



Fonte: Autor.

Na Figura 23, pode-se observar que os espectros das fases líquidas não apresentam os picos principais para a caracterização do titânio, indicando que a solubilização deste elemento pelo ácido clorídrico é muito baixa, nas condições adotadas.

Utilizando o gráfico da Figura 21 e as Equação 12 e 13, foi possível determinar a concentração de titânio e de ferro nas fases líquidas das reações com 100 ml de HCl. A Tabela 9 apresenta os resultados de fluorescência de raio-X para as concentrações dos componentes destas fases líquidas.

Tabela 9 - Resultados de fluorescência de raio-X para as fases líquidas das reações com 100 ml de HCl (37%)

		Fluorescência de Raio-X	
	Elemento	Concentração (mg/l de amostra)	Incerteza (mg/l de amostra)
1° Reação	Ti	148,8	43,9
	Fe	10211,3	1021,1
2° Reação	Ti	18,7	23,2
	Fe	3678,9	367,9

Fonte: Autor.

Os resultados da Tabela 9 mostram que para ambas as reações com HCl a quantidade de titânio no meio líquido é muito menor que a quantidade de ferro solubilizado. Também é possível observar que a quantidade de ferro solubilizado no experimento com apenas uma reação é muito maior que a quantidade solubilizada no experimento com duas reações, o que pode indicar uma baixa eficiência da segunda reação com ácido clorídrico.

4.3 RESULTADOS E ANÁLISE DA MODELAGEM DO PROCESSO

No modelo apresentado na Figura 14, a corrente de amostra bruta foi alimentada de acordo com os resultados apresentados na Tabela 6 e com os resultados da difração de raio-x na seção 4.1, apresentados nas Tabelas 4 e 5. Deste modo, para compor a amostra bruta foi considerado apenas as quantidades de ferro, titânio e cálcio, considerando as formas mineralógicas mais prováveis obtidas através da análise de difração de raio-X. Assim a composição adotada no simulador pode ser observada na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição da Corrente de amostra bruta no simulador Aspen Plus

Componente	Massa (g)
$FeTiO_3$	3,57
$CaTiO_3$	6,05
Fe_2O_3	10,99
CaO	14,99
SiO_2	39,4

Fonte: Autor.

Na Tabela 10 a sílica representa o restante da amostra (39,4 kg) que não foi caracterizado e que não participam das principais reações, sendo um sólido inerte para o processo.

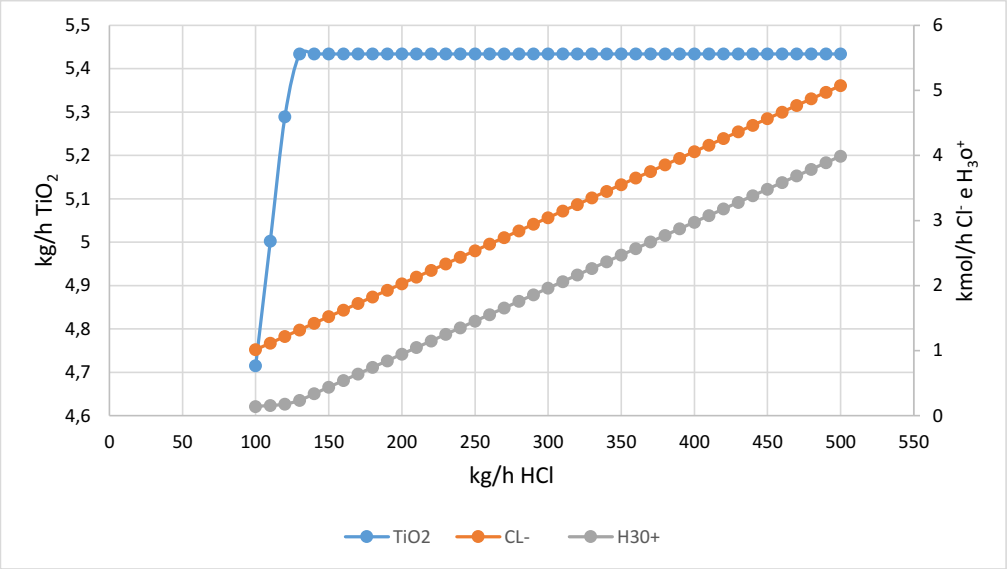
4.3.1 Simulação do processo de lixiviação com 500 litros/h de HCl (37% em massa)

A primeira simulação foi realizada utilizando-se uma vazão de 500 l/h de HCL (37% em massa) e 75 kg/h de amostra bruta, nas condições de 75°C e 1 bar de pressão.

Com a análise da corrente de saída do segundo reator, SAIDA-RE, é possível verificar o quanto de ácido não reagiu. No *software* Aspem Plus, o HCl (37% em massa) é dissociado em nos ions Cl^- e H_3O^+, portanto os 500 l/h de HCl (37%) alimentados representam 5,99 kmol/h de Cl^- e 5,99 kmol/h de H_3O^+. Na saída do reator foi observado que a quantidade de Cl^- é de 5,92 kmol/h e a quantidade de H_3O^+ é de 4,83 kmol/h. Estes valores mostram que há um excesso de ácido no meio reacional quando se utiliza 500 l/h de HCl (37%). Deste modo foi realizado um estudo de Sensibilidade no *software* Aspem Plus para se determinar a quantidade mínima de ácido necessária.

Neste estudo de sensibilidade, variou-se apenas a vazão mássica da corrente HCl entre 100 e 500 kg/h com um passo de 10 kg/h e foram analisadas as quantidades de Cl^-, de H_3O^+ e de TiO_2 na saída do reator. A Figura 24 apresenta o gráfico com os resultados deste estudo de sensibilidade.

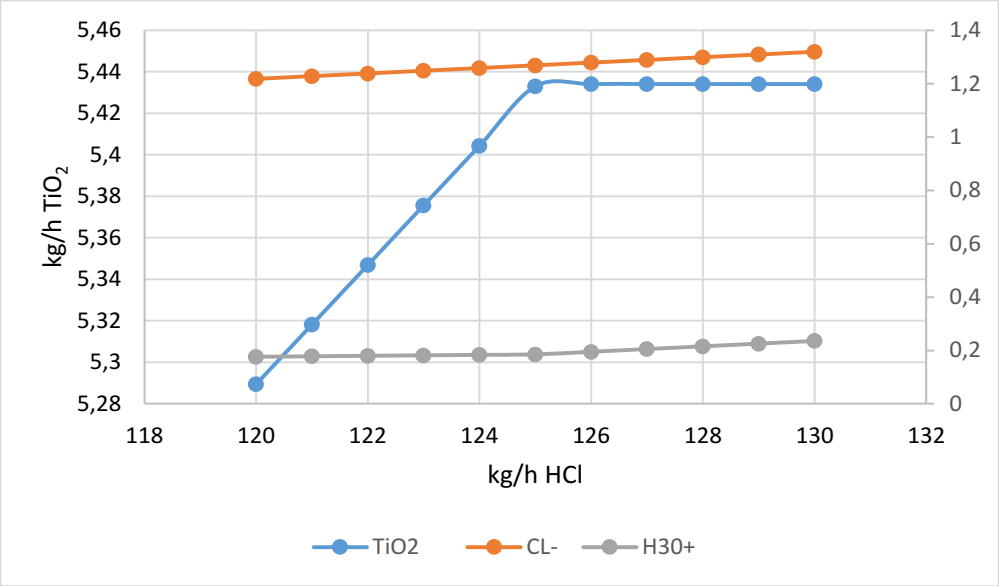
Figura 24 - Quantidade de TiO_2, Cl^- e H_3O^+ na saída do segundo reator em função da variação da vazão de alimentação de HCl (37% em massa) entre 100 e 500 kg/h



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na Figura 24 mostram que a quantidade de TiO2 produzida se estabiliza em 5,44 kg/h a partir de vazões entre 120 e 130 kg/h de HCl (37%). É possível observar também que entre as vazões de 100 kg/h e 130 kg/h de HCl a quantidade de H3O+ na saída do reator é baixa, entre 0,14 e 0,23 kmol/h, indicando pouco excesso de ácido principalmente quando se compara com o aumento da inclinação desta curva para vazões maiores de ácido. Um novo estudo de sensibilidade foi realizado variando a vazão da corrente HCl entre 120 e 130 kg/h com um passo de 1 kg/h. Os resultados deste estudo estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Quantidade de TiO_2, Cl^- e H_3O^+ na saída do segundo reator em função da variação vazão de entrada de HCl (37% em massa) entre 120 e 130 kg/h



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na Figura 25 indicam que as reações modeladas são totalmente satisfeitas e a quantidade de TiO_2 formado atinge o valor máximo de 5,44 kg/h a partir de vazões entre 124 e 126 kg/h de HCl (37%). Deste modo foi considerado como vazão de alimentação de HCl (37% em massa) o valor de 125 kg/h, ou aproximadamente 106 l/h.

Através das considerações adotadas para a modelagem das reações e com a quantidade mínima de HCl igual a 125 kg/h, é possível obter 1 kg de TiO_2 utilizando 23 kg de HCl (37% em massa). Com a massa de amostra bruta igual a 75 kg e com 125 kg de HCl (37% em massa) foi obtido 5,44 kg de TiO_2, o que representa cerca de 7,3% em massa da quantidade de amostra bruta.

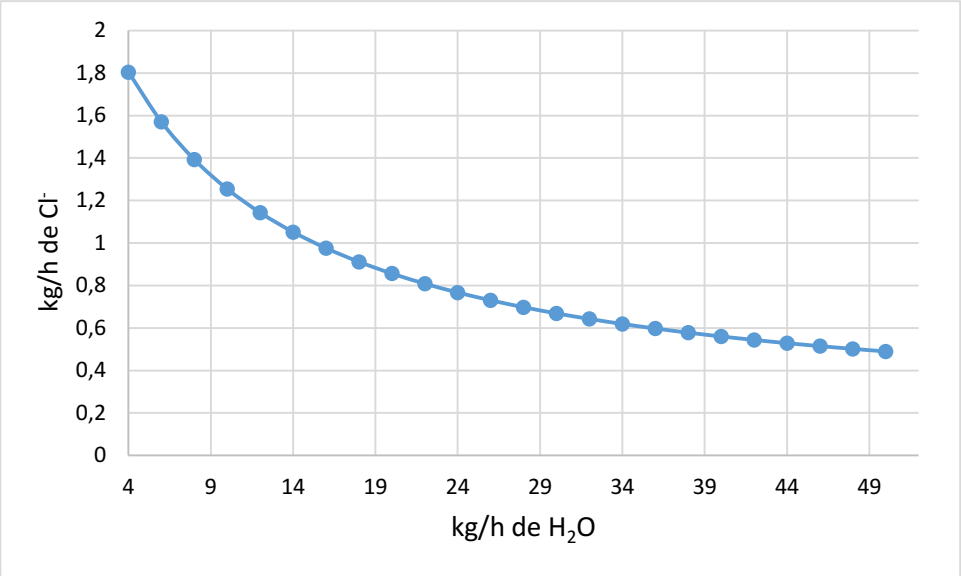
Se considerarmos apenas o titânio (Ti), a massa de 5,44 kg de TiO_2 representa 3,26 kg de titânio, a partir de uma alimentação de 75 kg de massa total de amostra bruta por hora de produção. Isso significa que é possível obter um índice técnico de 0,04 kg de Ti/kg de amostra bruta, e se avaliarmos em relação a quantidade de ácido, é possível obter um índice técnico de 0,03 kg de Ti/kg de HCl. Comparando com o melhor valor obtido em laboratório, o qual foi o do experimento com 500 ml de HCl (37%) onde foi obtido 2,56 g de titânio a partir de 75 g de massa total de amostra bruta, gerando um índice técnico de 0,03 kg de Ti/kg de amostra bruta. Considerando a mesma base mássica de 75 g para o resultado da simulação (3,26 g) e do experimento de laboratório (2,56 g), pode-se calcular um desvio experimental de 21,5%. Este erro pode ser justificado devido as perdas de massa que ocorrem ao longo dos processos de separação, pelo fato de que na simulação não houve solubização do titânio e por ter sido considero 100% de conversão para as reações, o que não ocorre na prática.

4.3.2 Determinação da quantidade mínima de água para a lavagem da fase sólida após a reação

A partir dos resultados apresentados na Figura 25, foi adotado uma vazão de HCl (37% em massa) de 106 l/h na entrada do primeiro reator. A corrente de saída do segundo reator passa pelo separador de fases (SEP), modelado para que a corrente de sólido (F-SOL) contenha 20% de líquido em volume, de modo a representar a separação feita no laboratório, pois a metodologia utilizada só permitia retirar 80 % da quantidade de água adicionada durante a lavagem sem arrastar material sólido. A corrente de sólido F-SOL segue para uma torre de lavagem (T-LAV) de dois estágios em contracorrente. Neste ponto foi necessário realizar um estudo de sensibilidade para determinar a quantidade de água ideal para retirar o residual de ácido presente na corrente sólida.

A Figura 26 apresenta os resultados do estudo de sensibilidade para a vazão de água de lavagem em função da quantidade de Cl^-, nas condições de 1 bar, 25°C, com vazão variando entre 4 e 50 kg/h e passo de 2 kg/h.

Figura 26 - Quantidade de Cl^- presente na corrente de sólido, após lavagem, em função da vazão de água usada



Fonte: Autor.

Com os resultados apresentados na Figura 26 é possível observar que após 26 kg /h há uma redução na taxa com a qual a quantidade de Cl^- na corrente de saída da torre de lavagem diminui. Deste modo, vazões de água de lavagem maiores que 26 kg/h não contribuem eficientemente para a remoção do residual ácido na fase sólida.

Considerando que foi obtido 3,26 kg/h de titânio com o processo modelado, e utilizando a quantidade água determinada com o auxílio da Figura 26, é possível determinar que para cada 1 kg de titânio produzido são necessários 8 kg de água. Deste modo o índice técnico para a água é de 0,13 kg de Ti/kg de água.

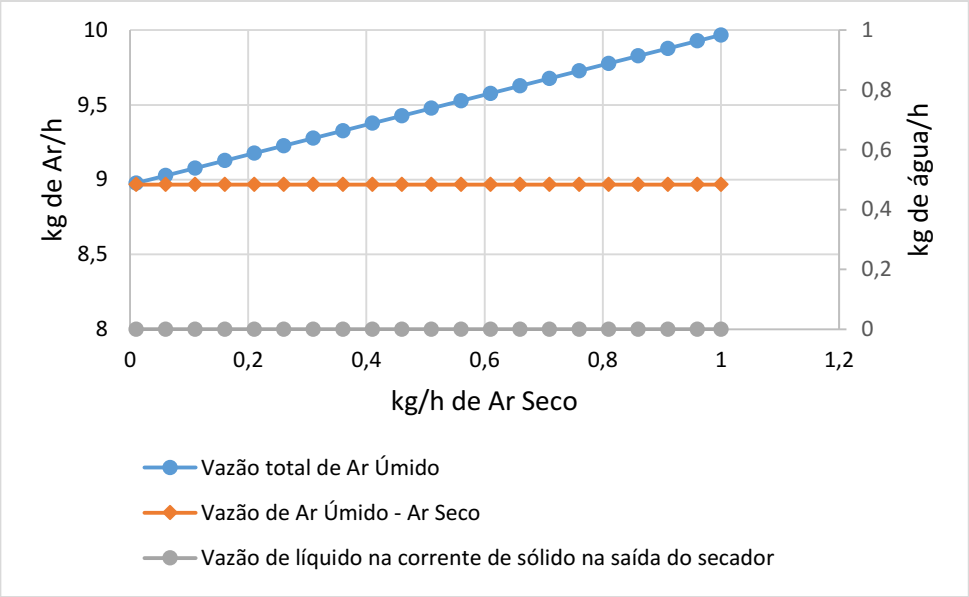
É importante ressaltar que não fez parte do escopo deste trabalho tratar os resíduos líquidos do processo, como por exemplo a corrente de água após na saída da torre de lavagem que contém Cl^-. As correntes de resíduo devem ser analisadas e tratadas de modo a atender a regulamentação ambiental vigente, o que não será abordado neste estudo

4.3.3 Secagem da corrente de sólido

Para a simulação de um processo de secagem da corrente sólida SOL-LAV foi utilizado um secador do tipo Dryer, adiabático, no qual a secagem do sólido ocorre pelo contato com uma corrente de ar seco a 40°C, 1 bar de pressão e composição molar de 0,21 de oxigênio e 0,79 de nitrogênio. A quantidade de ar necessário para secar a corrente sólida SOL-LAV foi

determinada através de um estudo de sensibilidade no *software* Aspen Plus 8.4, variando a vazão de ar seco entre 0,01 kg/h e 1 kg/h com passo de 0,05 kg/h. Os resultados deste estudo podem ser observados na Figura 27.

Figura 27 - Variação da vazão mássica da corrente de ar úmido em função da vazão da corrente de ar seco



Fonte: Autor.

No gráfico da Figura 27 é possível observar que para o intervalo de vazões da corrente de ar seco entre 0,01 kg/h e 1 kg/h, a vazão total de ar úmido aumenta de acordo com o aumento da vazão de ar seco. Quando se subtrai da corrente de ar úmido o valor da corrente de ar seco, obtém-se um valor constante de 8,97 kg/h para todos os pontos do intervalo entre 0,01 kg/h e 1 kg/h de ar seco. Isto indica que a quantidade de umidade no ar úmido é constante neste intervalo. Também é possível observar no gráfico da Figura 29 que a quantidade de líquido na corrente de sólido após o secador é de 0 kg/h, indicando que todas as vazões de ar seco entre 1 kg/h e 5 kg/h são capazes de secar a corrente de sólida.

A corrente AR-UMID deve ser diluída com outra corrente de ar de modo a atender as especificações da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) para emissões de compostos clorados na atmosfera, pois o residual de Cl- presente no sólido será transferido para a corrente de ar após a secagem. A CETESB estipula para compostos clorados um valor limite de emissão máximo de 80 mg/Nm³ (CESTESB, 2002). Assim, utilizando a vazão de alimentação de ácido no primeiro reator determinada no item 4.3.1 de 106 l/h, a vazão de água de lavagem determinada no item 4.3.2 de 26 kg/h e a vazão de ar seco igual a 0,01kg/h, foi

obtido 0,73 kg/h de Cl^- na corrente de ar úmido. Para esta quantidade de Cl^-, será necessária diluir esta corrente com uma outra corrente de ar (AR-DIL) com vazão de 9125 Nm^3/h, a 25°C e 1 bar de pressão, para respeitar a especificação da CETESB e atingir a concentração de 80 mg/Nm^3 de Cl^- na saída de ar úmido do secador. Esta etapa de diluição está representada no modelo através da operação unitária MIXER, onde a corrente AR-UMID é somada com a corrente AR-DIL para realizar a diluição do Cl^- no ar atmosférico.

5 CONCLUSÕES

Com o propósito de desenvolver um processo de lixiviação de um rejeito rico em titânio, foram realizados três experimentos onde a amostra bruta foi atacada com ácido clorídrico. O experimento no qual foi utilizado 500 ml de HCl (37%), foi possível aumentar a concentração do titânio em cerca de 189% na fase sólida branca e 315% na fase sólida preta. A quantidade de ferro diminuiu cerca de 70% na fase sólida branca e 5% na fase sólida preta. A formação destas duas fases sólidas distintas pode ser explicada pelo grande excesso de ácido usado, que acaba oxidando parte do óxido de titânio presente no sólido.

A análise da fase líquida do experimento com 500 ml de HCl (37%) mostrou que a solubilidade do titânio no ácido clorídrico, nas condições empregadas, é praticamente insignificante, principalmente quando se considera a quantidade de ferro solubilizada.

O experimento com apenas uma reação utilizando 100 ml de HCl (37%) mostrou que é possível aumentar a concentração do titânio em cerca de 269% na fase sólida, porém a quantidade de ferro diminuiu apenas cerca de 10%. Pelo espectro da fase líquida não foi possível observar picos característicos do titânio, e a quantificação por fluorescência de raio-X também não mostrou quantidades significativas de titânio no meio líquido.

Os resultados da análise por fluorescência de raio-X da fase sólida do experimento com duas reações em série, utilizando 100 ml de HCl (37%) por vez, mostrou pouca diferença em relação a apenas uma reação com 100 ml. A concentração de titânio aumentou para 167 mg/g ao final da segunda reação, frente a 160 mg/g ao final da primeira reação. A quantidade de ferro na fase sólida após a segunda reação permaneceu praticamente estável, dentro da incerteza da técnica, quando comparamos com o experimento de apenas uma reação.

A quantidade de ferro solubilizada após a segunda reação com HCl foi menor do que a quantidade solubilizada na primeira reação, sendo 10211,3 mg/ml na primeira reação e 3678.96 mg/ml na segunda reação, considerando a análise por fluorescência de raio-X. A diferença na quantidade solubilizada entre as reações pode ser explicada devido ao fato que a primeira reação reduz bastante a quantidade de ferro no sólido que segue para segunda reação em série.

Após os três experimentos foi possível observar que a reação da amostra bruta com 100 ml de HCl (37%) produziu uma fase sólida rica em titânio, porém a quantidade de ferro no sólido diminuiu pouco, mesmo realizando duas reações em série. A reação com 500 ml de HCl (37%) apresentou como resultado duas fases sólidas distintas, uma de coloração branca rica em titânio e com pouco ferro presente e outra de coloração escura, também rica em titânio, mas

com uma maior quantidade ferro. A coloração branca pode ser um indicativo de que o titânio na amostra se encontra na forma cristalográfica mais próxima do dióxido e não está ligado quimicamente com o ferro, se assemelhando a estrutura do rutilo. Um tratamento térmico pode ser empregado para purificar ainda mais o óxido de titânio e para definir uma estrutura cristalográfica mais próxima ao rutilo. Por outro lado, ao se utilizar uma quantidade de ácido menor, o processo consequentemente terá um custo menor e será possível obter uma fase sólida rica em titânio, mas ainda ligada quimicamente com ferro, similar a ilmenita.

Com a modelagem do processo de lixiviação da amostra bruta com ácido clorídrico (37% em massa) no *software* Aspen Plus foi possível determinar a quantidade mínima de ácido para completar as reações modeladas e atingir o valor máximo de produção de dióxido de titânio. Tendo como base 75 kg de amostra bruta, considerando os resultados das análises de difração de raio-X e fluorescência de raio-X, cerca de 35,6 kg é referente a quantidade de ilmenita, perovskita, hematita e óxido de cálcio, o restante (39,4 kg) foi considerado como sílica de modo a representar uma fração inerte. A partir destas considerações, foi determinado que a quantidade mínima de HCl (37%) é de 125 kg para se atingir a produção máxima de TiO_2 de 5,44 kg. Portanto, com o processo desenvolvido e respeitando as considerações adotadas, para se produzir 1 kg de TiO_2 é necessário 23 kg de HCl (37% em massa) e 13,8 kg de amostra bruta total, ou seja, os 5,44 kg de TiO_2 obtidos representam 7,2% dos 75 kg de amostra bruta utilizada.

A vazão mínima de água de lavagem foi determinada em 26 kg/h, e o índice técnico em relação a vazão de água é de 0,13 kg de Ti/kg de água. Para a secagem da corrente sólida final, foi determinado eu a quantidade mínima de ar seca a 40°C e 1 bar de pressão é de 0,01 kg/h.

Se analisarmos apenas a quantidade de titânio no final do processo, no produto sólido final da simulação há cerca de 3,26 g de titânio. Deste modo os índices técnicos em relação a quantidade de amostra bruta e de HCl são respectivamente, 0,04 kg de Ti/kg de amostra bruta e 0,03 kg de Ti/kg de HCl.

Com os experimentos de laboratório foram obtidos valores entre 2,32 g e 2,56 g de titânio (Ti) nas fases sólidas finais. Ambos os resultados estão calculados tendo como base uma massa inicial de amostra bruta iguala 75 g. Deste modo, foi possível calcular um desvio experimental entre 28,8 e 21,5% em relação ao valor obtido na simulação. Este desvio pode ser justificado devido as perdas de massa que ocorrem ao longo dos processos de separação, pelo fato de que na simulação não houve solubização do titânio e por ter sido considero 100% de conversão para as reações, o que não ocorre na prática.

6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros que visem dar continuidade a este estudo, propõem-se que seja analisado a forma cristalográfica das fases sólidas após o ataque ácido, de modo a determinar a estrutura cristalina presente e o melhor tratamento para se corrigir as possíveis formas amorfas. Também é proposto que seja realizado a análise da viabilidade econômica do processo desenvolvido e o dimensionamento das principais operações unitárias envolvidas.

REFERÊNCIAS

AULA de ciências: minerais. Disponível em: <ciencias5678.blogspot.com.br>. Acesso em: 13 nov. 2016.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raio X em cristais.** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: < http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/173.pdf >. Acesso em: 13 nov. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Relatório técnico 36:** perfil do titânio-versão 04. Brasília, 2010.

CENTRAL ANALÍTICA. **Espectrometria de emissão atômica.** São Paulo: Instituto de Química-USP, 2012. Disponível em< http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=31&alt=ICP-AES&c=&paiid=16 >. Acesso em: 21 out. 2016.

CENTRO TECNOLÓGICO MINERAL - CETEM. **Agrominerais para o Brasil.** Rio de Janeiro, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Licenciamento Ambiental Unificado**, São Paulo, 2002.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Sumário Mineral Brasileiro 2008**, Brasília, 2009.

_____. **Sumário Mineral Brasileiro 2011**, Brasília, 2012.

_____. **Sumário Mineral Brasileiro 2015**, Brasília, 2016

DHOLE, V. et al. **Transformation of Process Engineering:** innovations and best practices**.** An Industry White Paper. Aspen Technology Inc. 2012. Disponível em: http://www.aspentech.com/uploadedFiles/Events/Thank_You_Landing_Pages/MEPEC/KEYNOTE%20-%20Transformation%20of%20Process%20Engineering%20-%20Dr%20Vikas%20Dhiole%20AspenTech.pdf > Acesso em: 30 nov. 2016

DYMENT, J.; REIMERS, C.; BECK, R. **Overview of Solids Modeling for Chemical Processes.** An Industry White Paper. Aspen Technology Inc. 2013. Disponível em: < http://www.aspentech.com/whitepaper-overview-solids-modeling-chemical-processes-demos/?__redirected=1> Acesso em: 30 nov. 2016

FIGUEIREDO, S. C. **Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV), gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha.** 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

GLASSCOCK, D. A.; HALE, J. C. Process Simulation: The art and science of modeling. **Chemical Engineering,** p. 82 – 89, nov. 1994. Disponivel em: <http://search.proquest.com/openview/e7f7f0cbb2a7c9791f94e5735e212d65/1?pq-origsite=gscholar&cbl=41910> Acesso em: 30 nov. 2016

LAMOTTE, A.; MOURA, L. N.; NISHIKAWA, T. S. P. **Processo Kroll:** obtenção de titânio e zircônio metálico. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.

LI, C.; LIANG, B.; Chen, S. Combined milling dissolution of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 82, p. 93 – 99, jul. 2006. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X06001010>. Acesso em 31 out. 2016.

LIANG, B. et al. Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 76, p. 173 – 179, mar. 2005. Disponivel em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X04001902>. >. Acesso em 31 out. 2016.

MAHMOUD, M.H.H.; AFIFI, A.A.I.; IBRAHIM, I.A. Reductive leaching of ilmenite ore in hidrochloric acid for preparation of synthetic rutile. **Hydrometallurgy**, v. 73, p. 99 – 109, 2004. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X0300197X>. Acesso em 31 out. 2016.

MAZUMDER, B.; MISHRA, B. K. **Managing Wastes from Aluminum Smelter Plants.** Woodhead Publishing, 2010. Disponível em: <http://www.knovel.com>. Acesso em: 26 out. 2016.

MINERALES. Disponível em: <presentacionespp.blogspot.com.br/2009/01/rutilo.html>. Acesso em: 26 out. 2016.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Apostila do Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA do Departamento de Ciências Exatas da ESALQ. Jul. 1999. Disponível em: < http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf> Acesso em: 29 Nov. 2016

OLANIPEKUN, E. A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid. **Hydrometallurgy**, v. 53, p. 1 – 10, Julho 1999. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X99000286>. Acesso em 31 out. 2016.

PEREIRA, B. R.; SANTOS, P. S. R. **Obtenção do dióxido de titânio a partir de um resíduo do processo de produção do ácido fosfórico.** 2011. 99 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

QUEIROGA, F. S. et al. **Desenvolvimento de processo para redução do teor de radionuclídeos no fosfogesso.** 2013. 58 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

SASIKUMAR, C. et al. Effect of mechanical activation on the kinectics of sulfuic acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. **Hydrometallurgy**, v. 75, p. 189 – 204, Nov. 2004. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X04001264>. Acesso em 31 ou. 2016.

SASIKUMAR, C. et al. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4**. Hydrometallurgy**, v. 88, p. 154 – 16, Maio 2007. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X07001041>. Acesso em 31 ou. 2016.

TSURIKOV, N. **TENORM Legislation:** theory and practice. In: II INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TECHNOLOGICALLY ENHANCED NATURAL RADIATION, 1999, Rio de Janeiro. Disponível em: < http://calytrix.biz/papers/01.TENORM-report.pdf>. Acesso em: 19 out. 2016.

WELHAM, N.J.; LLEWELLYN, D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. **Mineral Engineering**, v. 11, p. 827 – 841, Set. 1998. Disponivel em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687598000703>. Acesso em 31 ou. 2016.

ANEXO A – Certificado de composição do padrão sólido de argila plástica Saracuruna

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº 1763-103

IPT 32

Argila Plástica (Saracuruna)

Este material de referência foi certificado por meio do consenso de uma rede de laboratórios especialistas, utilizando diversas metodologias, e pode ser utilizado para calibração, verificação de precisão e exatidão e para demonstração de rastreabilidade de resultados em métodos de análise química por via clássica e instrumental.

Este material é uma argila plástica em pó, na fração passante em peneira de abertura de 75 µm (ABNT 200). Os resultados referem-se ao material seco a 140ºC.

Propriedades	Valores Certificados	Incertezas Expandidas	Unidade
SiO_2	51,8	0,3	%
Al_2O_3	28,5	0,2	
Fe_2O_3	3,46	0,07	
TiO_2	1,49	0,02	
K_2O	0,80	0,04	
MgO	0,39	0,05	
CaO	0,17	0,02	
Na_2O	0,16	0,02	
P_2O_5	0,13	0,02	
Perda ao fogo (1000°C)	12,6	0,2	%

Lote Nº 01 Prazo de validade: 30/4/2021

Os valores certificados e incertezas são garantidos pelo prazo de validade, considerando-se que o material seja utilizado e armazenado conforme as instruções apresentadas, desde que não tenha havido dano ou contaminação. O IPT mantém um sistema de monitoramento sistemático deste material de referência durante seu período de validade, e no caso de ser detectada alguma alteração significativa nos valores certificados, o usuário será informado e orientado adequadamente.

São Paulo, 12 de maio de 2011.

Centro de Metrologia em Química
Laboratório de Referências Metrológicas

Patricia Hama
CRQ IV 04161340 - RE 103941
Pesquisador

Centro de Metrologia em Química
Laboratório de Referências Metrológicas

Ricardo Rezende Zucchini
CREA 195776 - CRQ IV 04362478 - RE 8272.7
Responsável pelo Laboratório

Incertezas

As incertezas expandidas dos valores certificados foram estimadas pela combinação, conforme ISO Guide 35:2006, das incertezas de caracterização obtidas experimentalmente no programa interlaboratorial de certificação, com as contribuições pertinentes de estabilidade, avaliadas em estudos realizados no IPT. O fator de abrangência utilizado é aproximadamente 2, proporcionando um nível de confiança de 95%.

Rastreabilidade

Os valores certificados das propriedades deste material foram obtidos por meio de determinações realizadas no IPT e em uma rede de laboratórios colaboradores, utilizando-se uma ou mais metodologias para cada propriedade estudada. As metodologias foram verificadas utilizando-se materiais de referência e padrões com valores certificados rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI) por meio do NIST e outros produtores qualificados. Os instrumentos de medição foram calibrados com padrões rastreaveis ao SI através do Inmetro e da Rede Brasileira de Calibrações(RBC).

Massas mínimas de amostras

A massa de amostra necessária para a realização adequada das determinações depende das metodologias em particular, dos teores de analito, e de vários outros fatores. Recomenda-se que sejam respeitadas as massas estabelecidas nos métodos reconhecidos e normas técnicas mais atuais. Entretanto, para a garantia da validade de todos os valores certificados declarados neste documento e suas respectivas incertezas, não devem ser empregadas amostras com massas inferiores a 100 mg. Este limite foi estimado a partir das massas de amostra empregadas no estudo de homogeneidade deste material.

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária
São Paulo | SP | CEP 05508-901
Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4099 | ipt@ipt.br

Instruções para utilização e armazenamento

Manuseio: A retirada de alíquotas deste material particulado deve ser realizada em ambiente apropriado e com acessórios limpos. Nunca retorne material ao frasco. Mantenha o material em seu frasco original, bem fechado. Armazenamento: Este material deve ser armazenado em local limpo, seco e em temperatura ambiente.
Segurança: As informações relevantes são apresentadas na FISPQ, disponível pela página: www.ipt.br/nmr.htm

Observações técnicas

Não há.

Informações complementares

A matéria-prima para a preparação deste material de referência foi fornecida pela Klabin Cerâmica S.A. A certificação dste material de referência foi coordenada por Sylvia Lourdes Moro.

Este Certificado substitui o CMR IPT nº 0898

Participantes do Programa de Certificação

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. – IPT – São Paulo, SP
Nedir Dorta Santiago Pereira, Cherry Yumiko Sagae Abe, Amândio Prestes Vieira.

COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – Belo Horizonte, MG
Ernani Ottoni de Oliveira, Marcelo Mourão, Edmar Vaz de Mello e Araújo, José Carlos Sales Ferreira.

KLABIN CERÂMICA S.A. – Rio de Janeiro, RJ
Nelma Nogueira Domingues.

CELITE S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO – São Paulo, SP
Sônia Regina Faria Cardoso, Laudemar Hilário dos Santos.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS – CETEC – Belo Horizonte, MG
Samuel Debrot, Emílio Osório Neto, Vitório Ângelo Baldi.

CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO – CEPED – Camaçari, BA
Pedro Sampaio Linhares, Laurecy dos Santos Vilas Boas, Maria das Dores L. Bruni.

FUNDAÇÃO INSTITUTO TECNOLÓGICO DO ESTADO DE PERNAMBUCO – ITEP – Recife, PE
Eliane Maria Pessoa de Mello, Luciano Bompastor Borges Dias, Antonio Luiz de Carvalho.

Metodologias Utilizadas na Certificação do MRC IPT 32

Al_2O_3	Volumetria (complexometria com EDTA)
CaO	Volumetria (complexometria com EDTA)
	Espectrometria de Absorção Atômica
Fe_2O_3	Volumetria (dicromato de potássio)
	Espectrofotometria de UV-Visível (orto-fenantrolina)
	Volumetria (complexometria com EDTA)
	Espectrofotometria de UV-Visível (ácido sulfosalicílico)
	Espectrometria de Absorção Atômica
K_2O	Fotometria de chama
	Espectrometria de Absorção Atômica
MgO	Volumetria (complexometria com EDTA)
	Espectrometria de Absorção Atômica
Na_2O	Espectrometria de Absorção Atômica
	Fotometria de chama
P_2O_5	Espectrofotometria de UV-Visível (molibdato de amônio)
	Espectrofotometria de UV-Visível (azul de molibdênio)
	Espectrofotometria de UV-Visível (fosfovanadomolibdato)

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

	Volumetria (hidróxido de sódio – acidimetria)
SiO_2	Gravimetria (insolubilização em ácido clorídrico e desidratação a 110oC)
TiO_2	Espectrofotometria de UV-Visível (água oxigenada)
	Volumetria (alúmen férrico)
	Espectrometria de Emissão Óptica

A versão mais atual dos Certificados de Materiais de Referência do IPT está disponível para download na página: www.ipt.br/nmr.htm

Mod.060811

Av. prof. Almeida Prado, 532 | Cidade Universitária
São Paulo | SP | CEP 05508-901
Tel 11 3767 4000 | Fax 11 3767 4099 | ipt@ipt.br

ANEXO B – Certificado de composição do padrão líquido multielementar G11V

SpecSol®

Certificado de Análise

Sistema de Gestão da Qualidade Certificado ISO 9001

NÚMERO: 070908

Padrão: Multielementar G11V 100 mg/L (ppm)
Código Produto: MICPG11V
Data de Expedição: 06/2016
Densidade (20 °C): 1,0712 g/mL
Fabricante: Quimlab Produtos de Química Fina Ltda.

Número de Lote: F16E0597F
Validade: 24 meses
Matriz: HNO_3 5% + HCl 5% e traços de HF

Valores Certificados:

Elemento	Concentração (mg/L)	Incerteza (mg/L)	SRM (NIST)	Elemento	Concentração (mg/L)	Incerteza (mg/L)	SRM (NIST)
As	100,0	0,5	3103a	Sb	100,0	0,5	3102a
Be	100,0	0,5	3105a	Se	100,0	0,5	3149
Li	100,0	0,6	3129a	Sn	100,0	0,4	3161a
Mo	100,0	0,5	3134	Ti	100,0	0,6	3162a
P	100,0	0,5	84L	V	100,0	0,5	3165

1 – Informações

Este padrão consiste de uma solução multielementar preparada a partir de soluções de 10000 mg/L certificadas, dissolvidas em ácidos de alta pureza e diluído com água Tipo I (>18 Mohms). Todas as fontes elementares utilizadas apresentaram pureza >99,9%. É destinado principalmente às análises de metais por técnicas atômicas como a espectrofotometria de emissão atômica por plasma (ICP-AES) e a espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS) ou forno de grafite (GFAAS).

2 – Incertezas

A incerteza calculada é dada pela seguinte expressão: $U = (2\ u_c)$
Onde u_c é a incerteza combinada calculada de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, ISBN 85-07-00251-X, 3ª Ed. INMETRO (2003). O valor de U reportado corresponde a duas vezes o desvio padrão das incertezas combinadas, associadas a fatores gravimétricos, volumétricos, pureza da fonte metálica e incerteza do padrão NIST utilizado.

3 – Rastreabilidade

Este padrão é rastreado gravimetricamente ao NIST (NIST Test #: 822/275197-07), gravimetricamente e volumetricamente a Rede Brasileira de Calibração (RBC), sendo sua concentração verificada pela utilização de padrão secundário ou primário diretamente rastreado ao NIST através da utilização de métodos titulométricos, gravimétricos ou qualquer outro que permita a sua comparação. As concentrações dos metais deste padrão são rastreadas aos respectivos padrões NIST mostrados na tabela acima.

4 – Utilização

Recomenda-se que todas as diluições deste padrão sejam feitas com ácido nítrico 5%, utilizando-se balanças, pipetas ou balões volumétricos plásticos. A conversão de unidade mg/L para mg/g é obtida pela fórmula C/(d x 1000), onde C = Concentração em mg/L e d = densidade em g/mL.
A perda de água por transpiração pela parede do frasco é de aproximadamente 0,2% por ano, se mantido fechado e armazenado em condições de temperatura ambiente.
Armazenar em temperatura ambiente (15°C a 30°C).
Padrões de trabalhos diluídos a partir desta solução devem ser armazenados em frascos plásticos por conter HF.

Este certificado restringe-se apenas ao número de lote fornecido.

5 - Aprovação

Data de aprovação: 06/2016

Elaborado por: Gislaine Rodrigues da Cruz – Técnica Assistente – CRQ 04474649 – 4ª Região

Gislaine Cruz

Aprovado por: Msc. Nilton Pereira Alves – Responsável Técnico – CRQ 04428809 – 4ª Região