



FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**Síntese do pigmento Dióxido de titânio (TiO_2) a partir de
Rutilo extraído de Moma pelo método de Sulfatação**

Discente:

Vera Lucas Noé Nhantumbo

Supervisor:

Prof. Dr. Eng^o António J. Cumbane

Maputo, 2023

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**Síntese do pigmento TiO_2 a partir de Rutilo extraído de Moma
(Nampula) pelo método de Sulfatação**

Autor: Vera Lucas Noé Nhantumbo

Supervisor: Prof. Doutor Eng^o António J. Cumbane

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE ENTREGA DE RELATÓRIO DO TRABALHO DE
LICENCIATURA

Declaro que o estudante finalista Vera Lucas Noé Nhantumbo, entregou no dia ____/____/2023 as 4 cópias do relatório do seu Trabalho de Licenciatura com a referência: _____, intitulado: **Síntese do pigmento TiO_2 a partir de Rutilo extraído de Moma (Nampula) pelo método de Sulfatação.**

Maputo, ____ de _____ 2024

O Chefe de Secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Vera Lucas Noé Nhantumbo, declaro por minha honra que o presente trabalho de Licenciatura foi elaborado por mim própria. Não recorreu a quaisquer outras fontes, para além das indicadas na referência bibliográfica, e todas as formulações e conceitos utilizados quer adoptados literalmente ou a partir das suas ocorrências originais (em fontes impressas, não impressas ou da internet), encontram-se adequadamente citados e identificados.

Declaro também que este trabalho não foi apresentado para efeito de avaliação para nenhuma outra entidade ou instituição para além das directamente envolvidas na sua elaboração, e que os conteúdos das versões impressas ou electrónicas são inteiramente coincidência.

(Vera Lucas Noé Nhantumbo)

DEDICATÓRIA

Dedico à minha querida Mãe, Júlia Esperança Lucas, pelo amor, sustento, confiança e suporte em tudo. Aos meus avós Esperança Malawene e Gerónimo Lucas (*in memoriam*).

Aos meus tios, Ivete, Esperança, Lurdes, João.

Aos meus queridos e gentis amigos, Neima , Argentina, Honória.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à Deus Altíssimo pelo amor, cuidado, protecção e por tornar possível todos meus sonhos.

Sou grata também a minha querida mãe, Júlia Esperança Lucas, por ter cuidado de mim, ter me ensinado e cultivado o gosto pelo estudo. Por dar o melhor de si sempre para me ver crescer, estudar, pela direcção , pelas condições que ela proporciona para que eu chegasse até aqui.

Ao meu Irmão Lourenço Chagas Nhantumbo, por todas vezes que zelou e cuidou para que eu estivesse segura.

Aos meus amigos, Honória Macamo, Argentina Sumburrane, Felizardo Tambo ,Neima Tovela, Edson Manjate, Amira Manguete, Timóteo Muqueto, Eduardo Mboa, Jones Tendaunga, Elisia Magaia, Alberto Chambo, Egnece Buque e a muitos outros que não poderei citar.

A minha Tia Ivete Chicra e o marido por terem garantido o transporte para a faculdade.

Aos meus colegas do curso e estágio que incentivaram de forma material e emocional na realização deste trabalho.

Ao meu supervisor Prof. Doutor Eng.º António Cumbane , pelo apoio , pela oportunidade de estágio, pela disponibilidade para orientação e elaboração do trabalho.

Um especial agradecimento aos funcionários do Instituto Nacional de Minas (INAMI), as Directoras Carolina Simbine e Gertrudes Gomane, os técnicos Arlindo Nguenha e Irene Magrimuca , pela atenção, cuidado, orientação e conhecimentos partilhados durante o estágio.

RESUMO

Moçambique possui um dos maiores depósitos de minerais pesados em Moma, província de Nampula. Estes minerais constituem uma fonte rica de óxidos de titânio como Rutilo, Ilmenite e Zircão . Estes minerais são usados para produzir o pigmento de dióxido de titânio e titânio (Ilmenite e Rutilo). O trabalho teve como objectivo sintetizar o dióxido de titânio a partir do mineral rutilo. Analisou-se a viabilidade técnica de produção usando o método de sulfatação, que usa o ácido sulfúrico como solvente no processo de digestão. A síntese do pigmento seguiu as seguintes etapas: digestão, hidrólise e calcinação. Para a digestão do rutilo foi usado ácido sulfúrico à 98 % durante o tempo de 3h em 3 amostras com diâmetro de partículas 38 μ m, 45 μ m e 63 μ m, de seguida o licor ácido resultante da dissolução foi hidrolisado usando água destilada onde obteve-se os cristais que foram posteriormente calcinados na mufla à 550 °C por 30 minutos. O estudo de viabilidade técnica desse método foi feito analisando a rendimento do processo que consiste na análise do teor do TiO₂ obtido, e na quantidade do pigmento obtida. Verificou -se que o método usado é sustentável, pois obteve- se um teor de TiO₂ 34,3% que é um resultado satisfatório que possibilita o uso de rutilo como matéria prima para a obtenção do pigmento em relação a ilmenite que é a matéria prima mais usada industrialmente.

Palavras-chave: Rutilo, Caracterização química, Sulfatação e Dióxido de Titânio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Titânio	5
Figura 2. Os principais minerais de Titânio	6
Figura 3. Rutilo extraído da província de Nampula.....	6
Figura 4. Diagrama de processamento de areias pesadas.....	10
Figura 5. dióxido de titânio.....	11
Figura 6. Figura ilustrativa do fenómeno de difracção	16
Figura 7. Rutilo usado	17
Figura 8. Etapas seguida para obtenção do pigmento.....	18
Figura 9. Espectrómetro de Fluorescência de Raios -X.....	20
Figura 10. Difractómetro de Raios -X usado.....	20
Figura 11. Etapas seguidas para a síntese do dióxido de titânio.....	21
Figura 12. Processo de Digestão-Início.....	21
Figura 13. Processo de Digestão-fim.....	23
Figura 14. Mecanismo para neutralização – obtenção de microcristais.....	23
Figura 15. A mufla usada	24
Figura 16. a) Cristais amorfos antes da calcinação. b) A Amostras moídas prontas para análises	24
Figura 18. Resultados obtidos da análise por DRX.....	30
Figura 19. Influencia da temperatura, concentração do H ₂ SO ₄ , tempo de digestão de Ilmenite.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades físicas da Rutilo.....	8
Tabela2. Propriedades do dióxido de titânio.....	12
Tabela 3. Parâmetros usados na síntese de dióxido de titânio.....	24
Tabela 4. Minerais candidatos à caracterização mineralógica	25
Tabela 5. Minerais constituintes da matéria prima	25
Tabela 6. Resultados obtidos da análise por FRX.....	30
Tabela 7. Resultados obtidos da análise do produto do primeiro ensaio.....	30
Tabela 8. Resultados obtidos da análise do produto do segundo ensaio.....	31
Tabela 9. Resultados obtidos da análise do produto do terceiro ensaio.....	31

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TiO₂	Dióxido de titânio
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
FRX	Fluorescência de Raios-X
DRX	Difracção de Raios-X
INAMI	Instituto Nacional de Minas
Fe₂O₃	Hematite
MgTiO₃	Geikielita
MnTiO₃	Pirofenita
Ti	Titânio
O	Oxido
TiOSO₄	Sulfato de Titanila
H₂O	Água
TiO₂.n.H₂O	Dióxido de titânio n hidratado
TiCl₄	Tetracloroeto de titânio
C	Carbono
Cl₂	Gás cloro
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
PVC	Policloreto de vinila
°C	Graus Celcius
CaSO₄.2H₂O	Sulfato de cálcio di-hidratado
CaCO₃	Carbonato de Cálcio
Fe	Ferro
Nb	Nióbio

Sn	Estanho
Sb	Antimónio
P₂O₅	Ácido fosfórico
K₂SO₄	Sulfato de potássio
Pt	Platina
ppm	Partes por milhão
Ta	Tântalo
V	Vanádio

Índice

DEDICATÓRIA.....	II
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO.....	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VII
1. INTRODUÇÃO	4
1.1 Objectivos	5
1.1.1 Objectivo geral.....	5
1.1.2 Objectivos específicos.....	5
1.2 Justificativa	6
1.3 Metodologia	6
1.3.1. Revisão bibliográfica	6
1.3.2. Parte experimental.....	6
1.3.3. Apresentação e tratamento estatístico dos resultados.....	6
1.3.4. Elaboração do relatório	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Titânio	8
2.2 Rutilo.....	9
Propriedades.....	10
2.3 Areias pesadas	11
2.4 Processamento.....	11
2.4.1 Separação gravítica	12
2.4.2 Separação magnética.....	12
2.4.3 Separação electroestática	13
2.5 Dióxido de Titânio.....	14

2.6 Obtenção de pigmento (TiO ₂) pelo método de sulfatação	14
2.7 Obtenção de pigmentos (TiO ₂) processo por cloretação	15
2.8 Usos e funções do dióxido de titânio	16
2.8.1 Produção de tintas	16
2.8.2 Produção de plásticos.....	16
2.8.3 Produção Papel.....	17
2.8.4 Outras Aplicações do dióxido de titânio	17
2.9 Vantagens do processo de sulfatação	17
2.10 Desvantagens do processo de sulfatação.....	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 Métodos Analíticos.....	18
3.1.1 Difraccção de Raios-X.....	18
3.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X.....	20
3.2 Materiais e métodos	20
3.2.1 Matéria-prima.....	20
3.2.2 Materiais e Equipamentos	21
3.3 Métodos.....	21
3.3.1 Homogeneização e quarteamento	22
3.3.2 Distribuição granulométrica.....	22
3.3.3 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X Portátil	22
3.3.4 Difraccção do Raios- X.....	23
3.4 Síntese de Dióxido de Titânio	24
3.4.1 Digestão.....	25
3.4.2 Hidrólise.....	26
3.4.3 Calcinação	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 Caracterização mineralógica da matéria prima por Difraccção de Raios-X.....	28

4.2 Caracterização quantitativa da rutilo por Fluorescência de raios-X Portátil.....	30
4.4 Caracterização quantitativa do produto por Fluorescência de Raios-X.....	31
5. CONCLUSÕES	34
6. RECOMENDAÇÕES	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

1. INTRODUÇÃO

O Dióxido de titânio é o pigmento branco mais usado no mundo, quimicamente estável e usado principalmente para melhorar o brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas. Filtros, suporte de catalisadores, cerâmicas, indústria de papel, indústria alimentícia, cosméticos e fibras são um pouco das outras aplicações comerciais para o TiO_2 . O seu mercado global foi avaliado em torno de 17, 82 bilhões de euros em 2022.

A matéria prima para produção de dióxido de titânio é variada, é obtido a partir de rutilo, escória de titânio e ilmenite. Rutilo é dos minerais com o mais elevado índice de refração conhecidos (2.2-2.4), além de possuir alta dispersão.

A indústria usa comercialmente dois processos para produção do pigmento: processo de cloretação e o processo de sulfatação. No processo de cloretação, o rutilo é convertido a tetracloreto de titânio (TiCl_4) por cloração em temperaturas entre 850°C e 1000°C , na presença de um agente redutor, sendo este convertido posteriormente a dióxido de titânio. enquanto que o processo de sulfatação o minério é dissolvido em ácido sulfúrico à 98%, de seguida hidrolisado e por fim calcinado obtendo assim o pigmento.

Dependendo do processo empregue para produção do dióxido de titânio e do tratamento final da superfície, o pigmento pode apresentar diferentes propriedades funcionais, como dispersão, durabilidade, opacidade e tonalidade. Os factores básicos que influenciam na selecção de um dos processos são: A escassez de rutilo necessário ao processo de cloretação em contraposição à quantidade de rutilo necessária ao processo de sulfatação;

1.1 Objectivos

1.1.1 Objectivo geral

O presente trabalho tem como objectivo:

- Sintetizar do pigmento dióxido de titânio a partir de rutilo extraído em Moma (Nampula) pelo método de Sulfatação.

1.1.2 Objectivos específicos

Para atender ao objectivo geral, procuram-se cumprir as seguintes etapas:

- Obter laboratorialmente o dióxido de titânio por sulfatação do rutilo;
- caracterizar mineralogicamente a matéria prima;
- Caracterizar quimicamente a matéria prima;
- Caracterizar quimicamente o produto obtido.

1.2 Justificativa

O pigmento é um dos mais usados na indústria de revestimento, a crescente demanda do produto no mercado pressiona as indústrias produtoras a expandir a linha de produção. Em Moçambique, as indústrias de tintas consumidoras importam o produto em Países como a China, Índia, Portugal. O estudo do tema tem como justificativa a análise da viabilidade técnica de produção do pigmento usando o rutilo como matéria prima pelo método de sulfatação.

1.3 Metodologia

1.3.1. Revisão bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na busca de informação em livros, artigos científicos, manuais e na internet. Esta pesquisa teve como objectivo a familiarização do tema em estudo, com as técnicas a aplicar e com os métodos de validação dos resultados.

1.3.2. Parte experimental

Consistiu em:

- Preparação dos materiais, reagentes e das condições indispensáveis para uma análise laboratorial do mineral em estudo;
- Amostragem, pesagem com recurso a balança analítica;
- Homogeneização e quarteamento das amostras no laboratório para sua preparação;
- Análise do material de referência e das amostras pelas técnicas de FRX e DRX, usando o programa Malvern Panalytical.

1.3.3. Apresentação e tratamento estatístico dos resultados

O tratamento dos resultados obedeceu a seguinte ordem: •

Apresentação dos resultados, em forma de tabelas e gráficos;

- Discussão e interpretação dos resultados.

1.3.4. Elaboração do relatório

Para a elaboração do relatório seguiu-se o regulamento dos trabalhos de licenciatura que rege a Faculdade de Engenharia da UEM e aplicado no Departamento de Engenharia Química.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo será abordado detalhadamente sobre a matéria-prima usada, a composição química, os minerais acessórios, as propriedades, o processamento, os métodos para a obtenção do pigmento, os usos e as funções do mesmo.

2.1 Titânio

O Titânio (*Figura 1*) foi descoberto em 1971 ao se realizar experiências de tratamento da ilmenite com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. A temperatura ambiente o metal é pouco reactivo. Porém, quando aquecido, forma compostos estáveis, duros e refractários. O titânio é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, ao ácido clorídrico e sulfúrico diluídos, a gases e soluções contendo cloro. A forma do titânio (IV) corresponde ao seu estado de oxidação mais estável (Sampaio, Baltar et al,2008).



Figura 1: Titânio (Fonte : Base de dados da Mode – list)

O metal pode ser encontrado em meteoritos e em rochas lunares. Segundo Moraes e Seer (2015) as principais fontes do mineral titânio como mostra a *Figura 2* são: rutilo, ilmenite, anatásio, leucoxênio, perovskita, titanita e brookita. Entretanto, apenas quatro são relevantes em termos económicos: rutilo, ilmenite ,anatásio e leucoxênio.



Figura 2: Os principais minerais de Titânio (Fonte: Moraes e Seer (2015))

2.2 Rutilo

O rutilo (*Figura 3*) é um óxido comum, um mineral acessório em muitas rochas ígneas. Constitui um importante minério de óxido de titânio, que é um pigmento branco de alta qualidade, entre outros usos. Tem um elevado teor de Ti, na faixa de 94% a 98%, o sistema cristalino do minério é tetragonal. o. Pode conter até 10% de Fe, Nb, Ta, V, Sn e Sb. (UFRGS, 2010)



Figura 3: Rutilo extraído da província de Nampula.

Segundo uma pesquisa feita a dureza do mineral na escala de Mohs varia de 6.0 a 6.5, possui uma densidade específica de 4,23 a 5,5 g/cm³, pode ser encontrado em várias cores como preto, verde, amarelo, violeta e geralmente em marrom avermelhado.

Geologia de depósitos: Rutilo é mineral comum, de alta temperatura e pressão.

Normalmente, encontrado como grãos muito pequenos em muitos tipos de rochas ígneas (anortositos, pegmatitos). Ocorre na forma de cristais aciculares diminutos em rochas metamórficas (filitos, quartzitos, micaxistos, gnaisses, anfibolitos, glaucófano-xistos, eclogitos). Os cristais grandes são encontrados em rochas sedimentares, onde formam depósitos de plácer. (UFRGS, 2010)

A tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas do mineral.

Tabela 1: *Principais propriedades físicas do rutilo.*

Propriedades	
Dureza (escala de Mohs)	6,0 a 6,5
Densidade (g/cm³)	4,3
Brilho	Adamantino a submetálico
Cor	vermelho, preto , marrom, verde
Transparência	Transparente, translúcido, opaco.
Sistema Cristalino	Tetragonal
Hábito	Granular ou maciço
Fratuza	Superfícies planas (sem clivagem) fraturadas em padrão irregular.
Traço	Vermelho claro e vermelho escuro.

2.3 Areias pesadas

Areias pesadas são depósitos de dunas paleo, praias ou rios enriquecidos em minerais de alta densidade, como ilmenite, zircão e rutilo. A principal característica dos minerais pesados segundo Grachane (2022) é o seu alto valor de densidade, superior à do quartzo, no entanto, existem outras específicas de cada um como a cor, susceptibilidade magnética, eléctrica, entre outras.

Moçambique possui uns maiores depósitos de areias pesadas. Em Moma, província de Nampula a reserva de recursos minerais contém cerca de 6,3 mil milhões de toneladas (Aurora, 2022) que esta ser explorada pelas as empresas Kenmare Moma Mining (Mauritius) Limited e Kenmare Moma Processing (Mauritius).

A ilmenite é um óxido de ferro e titânio (FeTiO_3) com composição teórica de Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%). O mineral, quando fresco e inalterado, tem cor preta, com lustre metálico a submetálico.

Zircão é um silicato de zircónio que serve como fonte de óxido de zircónio, que é um das substâncias mais refractárias. Possui variadas cores, castanho, cinzento, verde, vermelho ou incolor. É usado na construção de reactores nucleares. (Aurora, 2022)

Os minerais são exportados para China, Europa, Ásia (Excluindo China), EUA.

2.4 Processamento

O processo de concentração dos minérios de titânio depende do tipo de depósito (primário ou secundário). Nos depósitos primários, o processo é iniciado com as etapas de britagem e moagem para promover a liberação do rutilo (Cetem, 2005). A origem geológica do minério, naturalmente, tem influência na granulometria de liberação e na composição mineralógica da ganga.

O processo de concentração é iniciado com as etapas de britagem e moagem, nos depósitos primários, a ganga é constituído, principalmente, por magnetita, quartzo, hematite, albita. (Sampaio, Baltar et al,2008).

A concentração do minério (*Figura 4*), pode ser obtida por meio de separação gravítica, magnética e electroestática.

2.4.1 Separação gravítica

A concentração gravítica é um processo no qual partículas de densidades diferentes, tamanhos e formas são separados por acção de força de gravidade ou por forças centrífugas. Os principais mecanismos actuantes no processo de concentração gravítica são os seguintes :

- (i) aceleração diferencial;
- (ii) sedimentação retardada;
- (iii) velocidade diferencial em escoamento laminar;
- (iv) consolidação intersticial;
- (v) acção de forças cisalhantes.

Para separação gravítica, têm sido usados equipamentos como: Espirais, mesas concentradoras, jigues, cones Reichert. (Nair, 1980; Fan e Rowson, 2000)

2.4.2 Separação magnética

É um método consagrado na área de processamento de minérios para concentração e/ou purificação de muitos minérios. Segundo Luz et al (2010) a resposta ao campo magnético é determinada pela sua susceptibilidade magnética. Com base nessa propriedade os minérios são classificados da seguinte maneira: Ferromagnéticos, os quais são fortemente atraídos pelo campo, Paramagnéticos, que são atraídos fracamente e aqueles que são repelidos que são denominados diamagnéticos .

A separação magnética pode ser feita a seco e a húmido. O método seco é usado, geralmente, para granulometria grossa e húmida para granulometria fina o que permite o uso desta técnica em regiões com disponibilidade de água ou não.

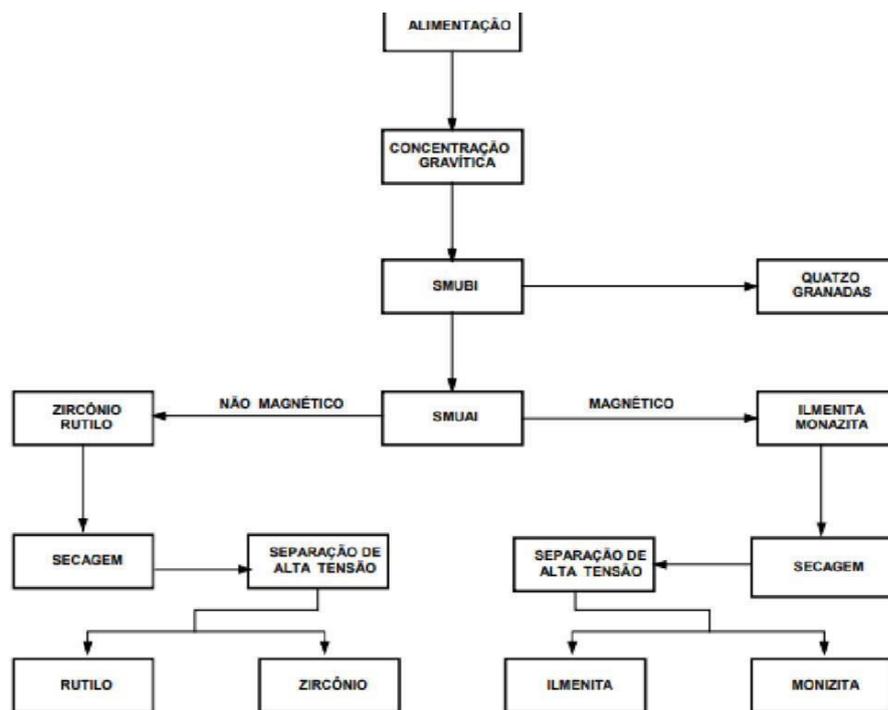
Alguns equipamentos usados: separadores de tambor, de rolos induzidos, de correias cruzadas, de carrossel.

2.4.3 Separação electrostática

Segundo Cetem (2010) separação electrostática é um processo de concentração de minérios com base em propriedades de minérios como: condutividade eléctrica , susceptibilidade em adquirir cargas eléctricas superficiais , forma geométrica, densidade, entre outras. Para a sua separação são necessárias as seguintes condições:

- i) carga eléctrica superficial das partículas ou polarização induzida, que lhes permitam sofrer a influência do campo eléctrico;
- ii) um campo eléctrico de intensidade suficiente para desviar uma partícula electricamente carregada, quando em movimento na região do campo.

Para o tipo de separação são usados separadores electrodinâmico ou de alta tensão e placas condutoras.



SMUBI - Separação magnética a úmido de baixa intensidade
SMUAI - Separação magnética a úmido de alta intensidade

Figura 4: Diagrama de processamento de areias pesadas.

Fonte:(Luz, Sampaio & França (2010, p.389))

2.5 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (*Figura 5*) também conhecido por óxido de titânia é um pigmento inorgânico branco ou esbranquiçado, inerte. Possui um alto índice de refração que varia de 2.2 a 2.4. A tabela 2 apresenta algumas propriedades do pigmento:

Tabela 2: Propriedades do dióxido de titânio.

		Unidades
Formula química	TiO ₂	
Massa molar	79, 886	g/mol
Densidade	4,23	g/cm ³
Ponto de fusão	1843	°C
Ponto de ebulição	2972	°C
Capacidade térmica	298,13	J/(mol °C)
Índice de refração	2,55 a 2,76	



Figura 5 : dióxido de titânio. Fonte: Faria, 2021.

2.6 Obtenção de pigmento (TiO₂) pelo método de sulfatação

O método mais aplicado na indústria pois permite a utilização de matéria-prima com baixo teor (40- 60 %) de titânio diferentemente do processo de cloretação onde é fundamental um elevado teor de titânio.

O processo consiste na reação de rutilo com ácido sulfúrico (concentrado) que resulta na formação de sulfato de titanila. Posteriormente a solução é hidrolisada, formando

hidróxido de titânio que é precipitado por hidrólise. Obtido o precipitado, é lavado e calcinado.



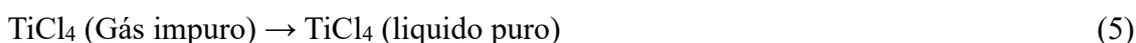
2.7 Obtenção de pigmentos (TiO₂) processo por cloretação

Segundo Maia (2018) o processo de cloretação é o mais jovem dos dois processos de produção de pigmento de TiO₂, sendo desenvolvido no século passado, pela Companhia Dupont de Nemour. Nele, o rutilo natural ou sintético é reagido com gás de cloro e coque num reator de leito fluidizado na presença de oxigénio. Portanto, o monóxido de carbono formado intermediariamente graças à reacção de Boudouard extrai oxigénio do minério de titânio e, assim, a reacção com cloro pode ocorrer.

Após a cloração, o TiCl₄ é separado da maioria dos outros produtos da reacção via condensação. O TiCl₄ purificado é, então, reagido num forno especial sobre excesso de oxigênio em temperaturas variando entre 1400°C a 1600°C para produção de TiO₂.

Actualmente há uma tendência mundial de utilização do processo de cloretação, e aproximadamente 60% do dióxido de titânio produzido no mundo é oriundo dessa rota de processo.

Dependendo do processo empregue para a produção do dióxido de titânio e do tratamento final da superfície, o pigmento pode apresentar diferentes propriedades funcionais, como dispersão, durabilidade, opacidade e tonalidade. (Sampaio, Baltar et al,2008).



2.8 Usos e funções do dióxido de titânio

Dióxido de titânio é um pó branco (ou esbranquiçado) usando como pigmento para dar luminosidade, opacidade a uma variedade de produtos. Possui elevada resistência à mudança de cor e o poder de cobertura é excelente.

Têm grande capacidade de dispersão, reflexão e refração de luz visível além de pouca absorção em toda a faixa de espelho de luz visível.

Segundo Baltar et al (2008) cerca de 57% da produção é usada na indústria de tintas, 26% plásticos, 13% papel, tintas para impressão, cosméticos, produtos farmacêuticos.

2.8.1 Produção de tintas

O dióxido de titânio é o principal pigmento branco utilizado na indústria de tintas, tanto à base de água como à base de solventes. Proporciona as tintas seguintes características:

- proporciona uma brancura excepcional ao dispersar a luz;
- proporciona brancura e poder de cobertura em tintas foscas e brilhantes, tanto húmidas como secas ou reumedecidas;
- o uso de um extensor (ou carga) correcto garante o espaçamento adequado das partículas para evitar o acúmulo e a perda do poder de cobertura, especialmente em tintas foscas ou acetinadas;

2.8.2 Produção de plásticos

Um importante mercado consumidor é o da indústria dos plásticos, onde o dióxido de titânio é misturado a resinas de polietileno, polipropileno, poliestireno, termoplástico e PVC. A utilização do pigmento de titânio na indústria de plástico decorre das seguintes características: resistência à degradação por luz ultravioleta, elevados índices de alvura e refração e inércia química.

A quantidade de dióxido de titânio adicionada aos plásticos varia entre 3% e 25%, em peso, com relação ao produto final.

2.8.3 Produção Papel

Na indústria de papel, o pigmento é utilizado pelo fato de possuir o maior índice de refração entre os insumos minerais usados como cargas. Esta característica resulta em elevados índices de opacidade e alvura.

O dióxido de titânio pode ser usado com as funções de carga e de cobertura. Apesar das vantagens técnicas, o uso do dióxido de titânio em papel é limitado pelo preço elevado, se comparado ao caulim, por exemplo. Esse fato, muitas vezes, obriga a adição de insumos mais baratos, porém de menor eficiência, para compor uma mistura com o dióxido de titânio. A quantidade de dióxido de titânio no papel é menos de 5% do peso do produto final.

2.8.4 Outras Aplicações do dióxido de titânio

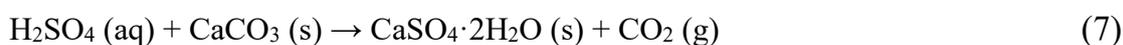
Outras aplicações para o dióxido de titânio incluem: borrachas, esmaltes para porcelanas, soldas, fibras de vidro, capacitores de cerâmica, produção de vidros (rutilo), catálise, têxtil, tinta de impressão, etc. Quando exposto à luz, o dióxido de titânio age como semicondutor e, por conseguinte, pode ser empregado como eléctrodo nas células fotoeletroquímicas.

2.9 Vantagens do processo de sulfatação

Segundo Gontijo (2020) a principal vantagem do processo de sulfatação é a possibilidade de isolar TiO_2 , dependendo da temperatura de calcinação. O investimento de capital necessário para o processo de sulfatação é comparativamente menor do que o de o processo de cloretação.

Uma vez que a demanda de energia e as matérias-primas são mais baratas, os custos operacionais também são menores para o processo de sulfatação em comparação com ao outro processo.

Em termos de geração de resíduos, a porção restante do ácido sulfúrico diluído pode ser concentrado novamente e reaproveitado para a digestão da rutilo, aumentando a produtividade o processo de sulfatação. A resíduos de ácido sulfúrico podem reagir com calcário como mostra a reação abaixo, a fim de produzir gesso.



2.10 Desvantagens do processo de sulfatação

O uso de água na etapa de hidrólise gera, conseqüentemente, grande quantidade de ácido sulfúrico diluído com uma concentração menor de aproximadamente 20%. A produção de uma tonelada de dióxido de titânio por esse processo gera aproximadamente 25.000 m³ de gás de exaustão, 200 toneladas de água ácida e 7 a 11 toneladas de resíduos ácido.

Portanto, o controle da poluição ambiental torna-se mais caro no processo de sulfatação, sendo um processo descontínuo, o processo sulfatação pode ser utilizado para extrair apenas pequenas quantidades de TiO₂, onde os reagentes podem reagir na reação câmara e, uma vez concluída a reação, os produtos são removidos e encaminhados para a próxima etapa.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordados sobre métodos analíticos usados para caracterização mineralógica e química, métodos seleccionados para preparação da matéria prima e as etapas para síntese do pigmento.

3.1 Métodos Analíticos

Para identificação e quantificação das amostras (matéria prima e produto) usou-se o método analítico de difracção de raios-X e espectrometria de raios -X portátil. A seguir faz-se a explicação mais detalhada sobre o funcionamento e procedimentos seguidos para cada um deles.

3.1.1 Difracção de Raios-X

A difracção de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização da estrutura de materiais cristalinos. É uma técnica usada para caracterização mineralógica, isto é, identificação de minerais na amostra.

Raios -X são ondas electromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro electromagnético, caracterizado por possuir comprimento de onda da ordem de $1\text{Å} = 10^{-10}$ m e frequência acima de 10^{16} Hertz.

Difracção de raios-X resulta de um processo em que os raios-X são dispersos pelo electrões (*figura 6*) de átomos componentes de um material, sem mudança de comprimento de onda, sendo obedecidos certas condições geométricas.

A difracção de raios -X obedece a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \delta$$

Onde:

δ - angulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal;

d- distancia entre os planos de átomos n ordem difracção;

n- ordem de difracção .

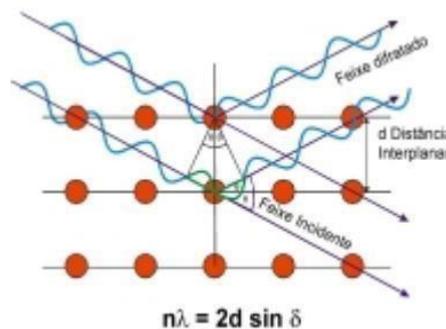


Figura 6: Figura ilustrativa do fenómeno de difracção.

O processo ocorre a partir da análise dos feixes de raios X difractados, medidos por meio de detector de área em difractómetro. O equipamento faz leitura de ângulos e intensidades. O feixe difractado é expresso através de picos que destacam do background (ou linha de base) registrados num espectro de intensidade versus o angulo 2θ constituindo o padrão de difratograma.

Faz-se o cálculo da distância entre os picos presentes com isso, pode-se calcular a distância relativa dos feixes difractados e estabelecer uma associação com índices de Miller determinando assim a estrutura cristalina do mineral.

3.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra.

Para análise faz-se incidir sobre amostra uma fonte de radiação para excitação e detecção da radiação resultante da interação da radiação com material da amostra. A fonte de radiação usada possui elevada energia, e essa energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo assim a sua identificação e correspondente quantificação.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Matéria-prima

A amostra que foi usada é Rutilo, figura 7, obtida em Moma, província de Nampula, que posteriormente passou pelo processo de: Pesagem, distribuição granulométrica, Difractómetro de Raios -X, Espectroscopia por fluorescência de Raios-X Portátil, Síntese (Digestão, Hidrólise e calcinação). E os reagentes necessários foram facultados pela Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane.



Figura 7: Rutilo usado.

3.2.2 Materiais e Equipamentos

Materiais

Os materiais usados são:

- Erlemeyer
- Cadinhos de porcelana
- Funil
- Vareta de vidro
- Espátulas
- Papel filtro

Equipamentos

Os equipamentos usados são:

- Estufa
- Mufla
- Placa de aquecimento
- Difractómetro de Raios X
- Espectrómetro de Raios X
- Balança analítica

3.3 Métodos

A seguir serão descritas todas as etapas da síntese de dióxido de titânio a partir do rutilo. A *figura 8* mostra o sequenciamento das etapas partindo da homogeneização, quarteamento, moagem, análise mineralógica e química e síntese de dióxido de titânio.

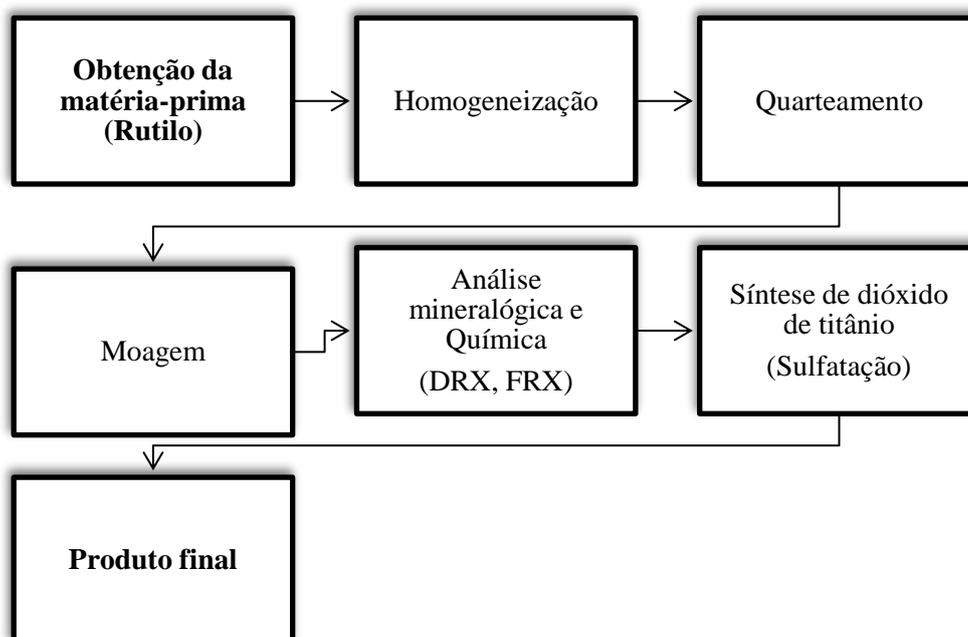


Figura 8: Etapas seguidas para obtenção do pigmento.

3.3.1 Homogeneização e quarteamento

Com auxílio de espátulas, faz-se mistura da amostra com objectivo de obter uma distribuição uniforme das partículas. Homogeneizada a mistura faz-se o quarteamento que consiste na divisão da amostras em 4 partes iguais, onde retirou-se a parte representativa.

O processo pode ser feito manualmente ou de modo automático usando por exemplo o quarteador de rifles tipo Jones e/ou quarteador rotatório.

3.3.2 Distribuição granulométrica

O objectivo é obter fracções da amostra, com granulometrias abaixo de 45 μ m. Para o alcance do objectivo, foram usados crivos com as seguintes dimensões: 63 μ m, 45 μ m e 38 μ m e base.

Para a síntese do pigmento usou-se uma amostra para cada crivo. É recomendado usar o diâmetro da partícula menor que 45 μ m.

3.3.3 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X Portátil

As análises por FRXp foram realizadas no Laboratório do Serviço de Geologia do Instituto Nacional de Minas. O equipamento utilizado para a realização das análises foi o espectrómetro com o modelo (*figura 9*) Hitachi_X-MET8000_Expert_Geo. As análises das amostras seguiram o seguinte procedimento:

- Montou-se equipamento usando protector de película, suporte e cinta;
- Codificou-se a amostra, seleccionou-se método a usar “Soil” pois se trata de um sedimento;
- Determinou-se o tempo de leitura de 60 s;
- Accionou-se o equipamento para leitura.



Figura 9: Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Portátil. Fonte: Geo smart center (2024)

3.3.4 Difrração do Raios- X

Analisou-se a rutilo com objectivo de fazer caracterização mineralógica da amostra. Com os resultados foi possível conhecer os minérios que constituintes da matéria-prima.

Os procedimentos seguidos para a análise foram os seguintes:

- Pesou-se 2 g de rutilo com o diâmetro médio de 40 μ m;
- A amostra prensada foi colocada no “cadinho” que é inserido no equipamento (*figura 10*).



Figura 10: Difractômetro de Raios -X usado.

3.4 Síntese de Dióxido de Titânio

O método usado para síntese de dióxido titânio é sulfatação. As principais etapas descritas na *figura 11* para a obtenção do pigmento são: Digestão, hidrólise, calcinação.

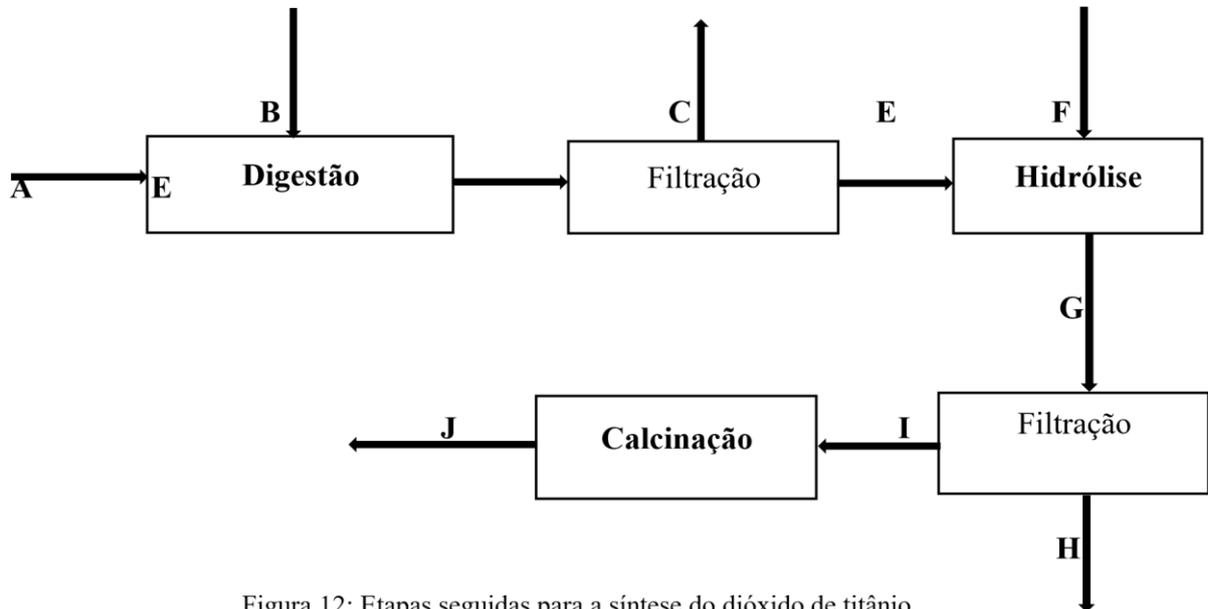


Figura 12: Etapas seguidas para a síntese do dióxido de titânio.

Legenda:

A: Rutilo;

B: Ácido sulfúrico;

C: Minerais não reagidos de rutilo (ganga/ rejeito);

E: Solução ácida de sulfatos (licor);

F: Água destilada ;

G: Solução ácida de sulfatos hidrolisada ;

H: Solução não cristalizada

I: Cristais obtidos;

J: Produto final.

Na tabela 3 os parâmetros usados para a realização das experiências.

Tabela 3: *Parâmetros usados na síntese de dióxido de titânio.*

Ensaio	Massa (g)	Volume de H ₂ SO ₄ (ml)	Granulometria (µm)
1	15	75	38
2	15	75	45
3	15	75	63

3.4.1 Digestão

Digestão é o processo que consiste na dissolução/ extração através do contacto entre os sólidos da matéria prima e a meio aquoso. Para dissolução eficiente são necessários vários factores como temperatura, solvente, a concentração, a agitação, o tamanho das partículas, o tempo de digestão.

No Elemeyer (500ml), *figura 12*, contendo rutilo previamente moído e seco, adicionouse ácido sulfúrico, com concentração igual a 98%. A mistura foi colocada numa placa de aquecimento a uma temperatura constante de 120°C, a proporção usada foi de 2:1 (H₂SO₄/TiO₂).

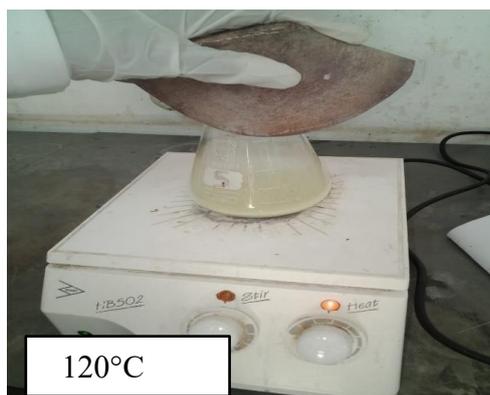


Figura 12: Processo de Digestão-Início.

No processo de digestão a reacção é altamente exotérmica, a temperatura varia de 120°C a 180 °C.

A equação geral para a reacção de digestão (dissolução da matéria-prima) é a seguinte:





Figura 13: Processo de Digestão-fim.

O licor resultante (*figura 13*) contém sulfato de titanila (TiOSO_4) que posteriormente foi hidrolisado e calcinado. Os minerais não reagidos são separados por sedimentação. Notou-se que inicialmente a massa usada possuía uma cor castanha e no fim do processo adquiriu um tom acinzentado (*figura 13*).

3.4.2 Hidrólise

Após a digestão a solução é hidrolisada. Na etapa obtêm-se sulfato de titanila na forma de cristais. Para hidrolise da solução ácida foi usado a água destilada.

Para favorecer a formação de precipitado usou-se pedra de gelo (*figura 14*), pois a reacção é exotérmica e dificulta de formação dos cristais.

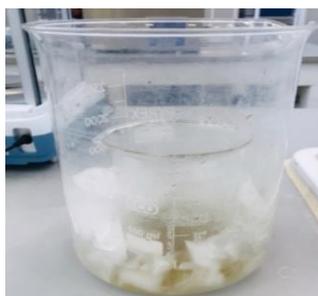


Figura 14: Mecanismo para neutralização – obtenção de microcristais.

Pode-se notar que com a adição do licor ácido à água a solução resultante adquiri uma cor acinzentada e que com o decorrer do tempo as partículas depositaram-se no fundo do recipiente e que possibilitou filtração.

Os factores que condicionam o processo de hidrólise são: concentração, temperatura, acidez do meio e tempo. Os factores mencionados determinam a qualidade do produto final.

3.4.3 Calcinação

Após a filtração e lavagem dos cristais de dióxido de titânio hidratado foi realizada a calcinação, a 550 °C numa mufla (figura 15) por 30 minutos, empregando uma taxa de aquecimento de 15 °C/min. Estas condições de calcinação adequam-se a formação do dióxido de titânio (anatásio) que é gerado pelo processo sulfato descrito.

A calcinação é um processo que determina as propriedades finais do pigmento, tais como o tamanho, cor, entre outras propriedades importantes.



Figura 15: As muflas usadas.



Figura 16 a) Cristais amorfos antes da calcinação. b) Amostra calcinada e pronta para análises.

Os microcristais obtidos, de cor branca como é possível notar na *figura 16 b)* foram posteriormente analisados por fluorescência de raios X portátil para caracterização química da mesma.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a descrição detalhada dos procedimentos experimentais, apresenta-se os resultados da caracterização qualitativa do rutilo e do produto final.

4.1 Caracterização mineralógica da matéria prima por Difracção de Raios-X

Fez-se análises da amostra, com objectivo de caracterizar qualitativamente a amostra para saber quais os minérios constituintes da matéria prima usada. O método usado para as análises foi “DRX” e obteve-se os seguintes resultados registados na tabela 4.

Tabela 4: Minerais candidatos à caracterização mineralógica da amostra.

Candidate List				
Ref. Cod	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor
96-901-5663	Rutile	Ti2.00 O4.00	28	0.373
96-900-1681	Rutile	Ti1.82 Al0.16 Nb0.02 Cr0.02 O4.00	28	0.388
96-900-7532	Rutile	Ti2.00 O4.00	28	0.400
96-900-7433	Rutile	Ti2.00 O4.00	27	0.406
96-900-4142	Rutile	Ti2.00 O4.00	25	0.219
96-900-9084	Rutile	Ti2.00 O4.00	25	0.257
96-900-1682	Rutile	Ti1.98 O4.00	22	0.167
96-900-4144	Rutile	Ti2.00 O4.00	17	0.025
96-900-4145	Rutile	Ti2.00 O4.00	14	0.072
96-900-2555	Zircon	Si4.00 Zr4.00 O16.00	14	0.018
96-900-6088	Magnesiowuestite	Mg2.40 Fe1.60 O4.00	13	0.003
96-900-6090	Magnesiowuestite	Mg2.40 Fe1.60 O4.00	13	0.004
96-900-6089	Magnesiowuestite	Mg2.40 Fe1.60 O4.00	13	0.004

Tendo em conta que a matéria prima usada passou por um eficiente processo de separação, os resultados obtidos como esperado, eliminou da lista vários candidatos o que facilitou a identificação do mineral.

Dentre os diversos potenciais minerais candidatos à identificação da amostra seleccionouse três principais como mostra a tabela 5.

Tabela 5: Os minerais constituintes da matéria prima

Pattern List				
Ref.Code	Compound Name	Chem. Formula	Score	Scale Fac.
96-900-4143	Rutile	Ti2.00 O4.00	30	0.491
96-900-8216	Anatase	Ti4.00 O8.00	24	0.014
96-900-2561	Zircon	Si4.00 Zr4.00 O16.00	30	0.010

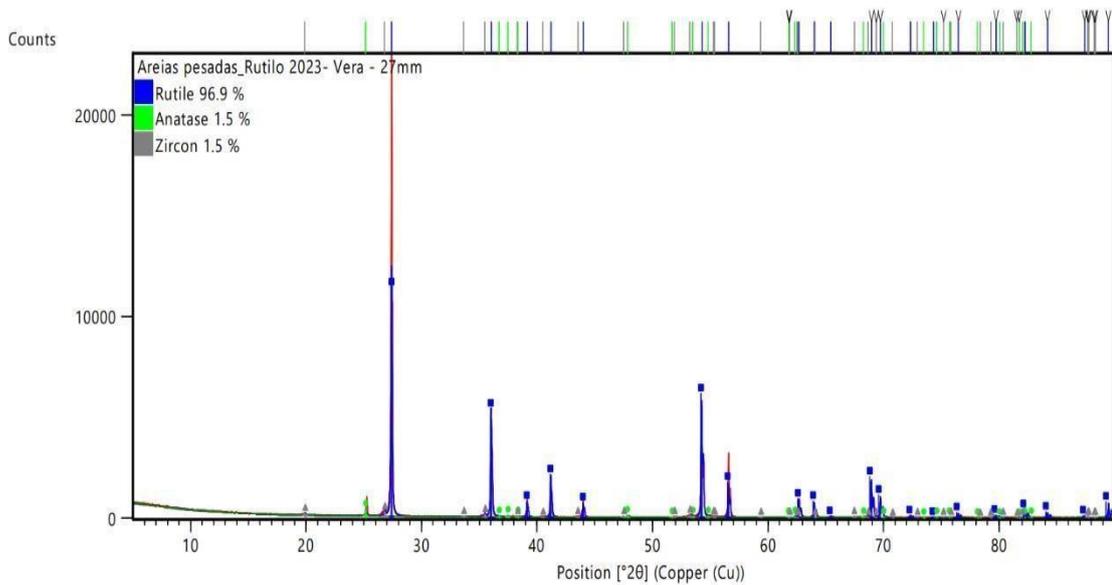


Figura 17: Identificação mineralógica da matéria prima.

A figura 17 mostra o difratograma de raios X da amostra areias pesadas_rutilo_2023_Vera com fracção do tamanho de partícula de 40µm. Observa-se que rutilo, anátase e zircão foram determinados no composto mineralógico.

A análise mineralógica identificou a observação de minerais ricos em dióxido de titânio, como anátase (1%), zircão (2%) e a maior parte do titânio se encontra na forme de rutilo com cerca de 97% (figura 18).

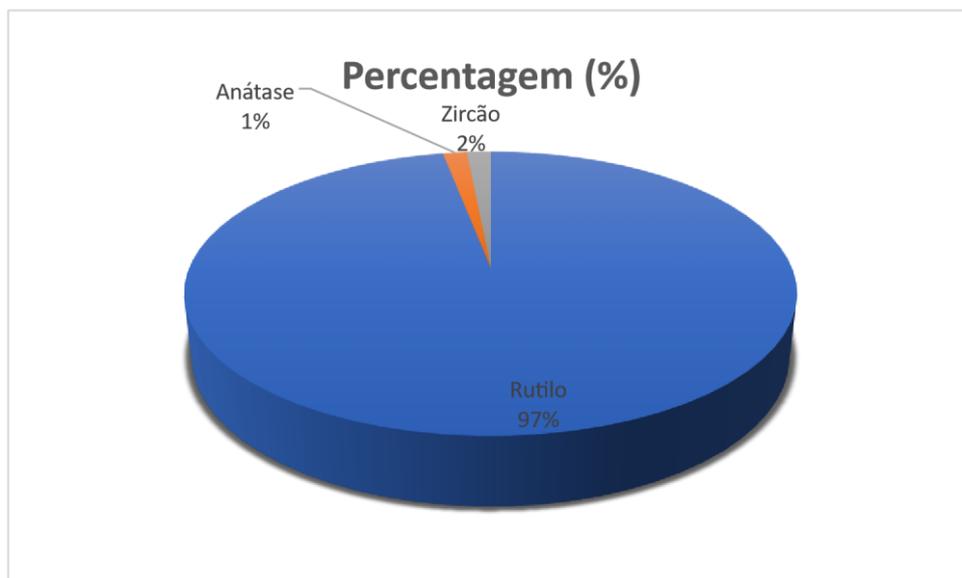


Figura 18: Resultados obtidos da análise por DRX.

4.2 Caracterização quantitativa da rutilo por Fluorescência de raios-X Portátil

Fez-se análise da amostra, com objectivo de caracterizar quantitativamente a mesma com vista a conhecer a composição química. O método usado para as análises foi fluorescência raios-X portátil.

Tabela 6: Resultados obtidos da análise por FRXp.

	Ti(%)	Ca(%)	Fe(%)	Zr(%)	V(%)
1	21,6495	2,8851	0,4348	0,5004	0,4193
2	3,9752	3,2770	0,1564	0,0328	0,0491
3	21,5789	27654	0,4283	4374	0,4055

Os resultados analíticos de FRXp da amostra (tabela 6) registram uma concentração máxima de Ti (22%). Amostra analisada possui traços expressivos de Ferro, Zircónio e vanádio. Elementos químicos característicos para o tipo de amostra. A presença de Fe na matéria prima não é desejável pois as condições digestão favorecem a dissolução ferro em relação ao Ti que é objecto de interesse. Afectando assim a qualidade do produto final.

É importante ressaltar que o resultado depende não só da composição química da amostra, quantidade, mas também da posição em que esta é colocada durante a leitura feita pelo equipamento.

4.4 Caracterização quantitativa do produto por Fluorescência de Raios-X

Amostra 1: Diâmetro da partícula : 38 μ m

Massa do produto: 1,3 g

Tabela 7: Resultados obtidos da análise do produto da amostra 1.

	Ti(%)	Ca(%)	Fe(%)	Zr(%)
1	1,5682	0,0840	0,0565	0,2478
2	1,5223	0,0829	558	0,2408
3	1,2951	0,1227	451	0,1987

A tabela 7 apresenta resultados da análise por fluorescência de Raios X portátil da amostra 1 com diâmetro de partícula de 38 μ m. É importante ressaltar que o método apresenta resultados na forma elementar. A concentração de Ti (1.6%) registrada na amostra não é satisfatório, entretanto segundo Monroe et al (1963) a adição de sementes de TiO₂ durante a hidrólise favorecem o aumento da concentração do Ti.

Amostra 2: Diâmetro da partícula : 45 μ m

Massa do produto: 1,3 g

Tabela 8 : Resultados obtidos da análise do produto.

	Ti(%)	Ca(%)	Fe(%)	Zr(%)
1	1,5526	0,1370	0,0621	0,01007
2	1,7809	0,1304	0,0599	0,0852
3	0,2712	0,1641	0,0380	0,1280

Os resultados apresentados na tabela 8 da amostra 2 registra-se um acréscimo de cerca de 0.2% de concentração do Ti em relação a amostra 1.

Amostra 3: Diâmetro da partícula :63 μ m

Massa do produto: 5 g

Tabela 9: *Resultados obtidos da análise do produto.*

	Ti(%)	Ca(%)	Fe(%)	Zr(%)
1	24,9916	0,9646	0,1417	0,1479
2	34,3083	1,2800	1,3665	0,02461
3	18,3631	1,0787	4,3338	0,02455

Os resultados apresentam maior concentração de Ti na amostra 3 com cerca de 34,3 %, Segundo Cossa (2022) a concentração de Ti é influenciada pela razão Rutilo/H₂SO₄, e a proporção indicada é de (1:2) que foi a aplicada para a dissolução do minério.

O pigmento produzido é do tipo anatásio (Melo et al, 2002) e sua cristalização foi afectada pela presença de impurezas com se tem relatado na literatura.

Madeira (2023) diz que a granulometria dos grãos tem influência na dissolução do minério, quanto menor for maior a sua eficiência, porém este facto não condiz com o resultado obtido, pois temos maior concentração do Ti com o diâmetro de 63 μ m e não com 38 μ m como esperado. Suspeita-se que a dissolução até poderá ter sido eficiente, mas a cristalização dos cristais dissolvidos foi problemática. Durante a experiência laboratorial verificou-se maior tendência de cristalização com as partículas de 63 μ m em relação as demais.

Com base nos estudos feitos durante as análises foi possível constatar que o rendimento do produto foi relativamente baixo.

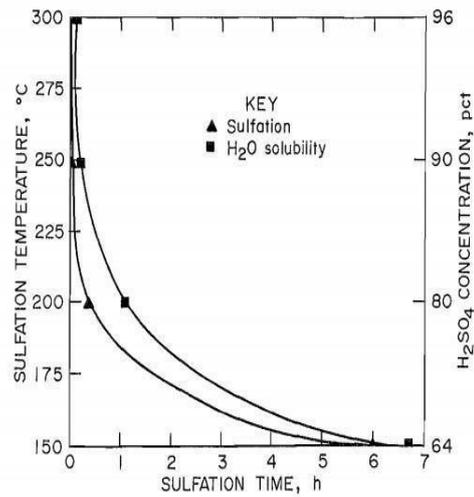


Figura 19: Influência da temperatura, concentração do H₂SO₄, tempo de digestão de Ilmenite. (adaptado)

A concentração do Ti de factores como tempo, diâmetro das partículas, temperatura, agitação, solubilidade, pH.

Como é observado na *figura 19* o tempo tem influência no processo. Grzmil (2009) afirma para maior rendimento no processo de digestão, o tempo de residência deve ser 2-3h, como foi aplicado no trabalho.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os objectivos estabelecidos e os resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que no processo da caracterização da amostra de rutilo os principais minerais identificados pela técnica de difracção de raios - X (DRX) foram: rutilo, anátase e zircão.

Quanto menor o diâmetro das partículas mais eficiente será o processo de digestão, pois teremos uma superfície de contacto maior e facilita o processo de dissolução das partículas na solução acida. Porém, durante a hidrólise os cristais dissolvidos não se precipitam na totalidade devido ao seu tamanho. Parte significativa do dióxido de titânio dissolvido mantem-se no licor que é descartado.

A reacção de digestão é altamente exotérmica e espontânea em condições padrão e temperatura ambiente por isso requer maior cuidado durante a realização da experiência. Pode ocasionar queimaduras na pele quando em contacto

Quanto menor for o diâmetro da partículas usado na digestão mais instável é o precipitado, podendo se dissolver mais rapidamente o que reduz a quantidade de cristais obtidos;

Para se obter quantidades consideráveis do pigmento são necessárias quantidades excessivas de rutilo, o que torna esse processo mais caro apesar do pigmento obtido ter boa qualidade. O que gera quantidades enormes de resíduos (minerais não dissolvidos e ácido sulfúrico diluídos).

6. RECOMENDAÇÕES

Para a obtenção de melhores resultados na síntese de TiO_2 recomenda-se:

- Uso de reagentes (sementes) que induzem a formação de TiO_2 durante a hidrólise, pois em condições normais os cristais de TiO_2 pouco se formam;
- Uso de agentes de calcinação como ácido fosfórico (P_2O_5) e sulfato de potássio (K_2SO_4);
- Um estudo mais aprofundado da hidrólise (condições para favorecimento de formação de cristais);
- A avaliação da influência do tamanho das partículas, temperatura e agitação no rendimento da síntese do dióxido de titânio;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARVALHO, R. D., Braga, P.F (2017) caracterização e aproveitamento de minerais pesados de depósitos litorâneos da bahia. Escola de Química -UFRJ CETEM p. 2-5.
- COASTAL & Enviroment Services Mozambique limitada. (2010). Estudo preliminar da pré- viabilidade de objectivos ambientais e termos de referência.
- COSSA, Malcom A.(2019), Estudo da síntese de Dióxido de Titânio - Pigmento, a partir da Ilmenite extraída do monte Muande, UEM-Faculdade de Engenharia. Departamento de Engenharia Química, Maputo.
- FAN, X. e Rowson, N. A. (2000). The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation. *Minerals Engineering*, vol.13, n.2, p.205-215
- FU, G., Monk & B.M (2018). Method for preparing colloidal titatnium dioxide sol. European Patent specification No.2259873B1.
- GRMIL, Barbara., Grela, Daniel et al. (2007). Hydrolysis of titanium sulfate compounds. Szczecin University of Technology. Pulasking 10, PL 70-322.
- GONTIJO, Vitor (2020). Diferença nas respostas à sulfatação de óxidos e Hidroxido de ferro (III) visando à extração selectiva de metais estratégicos em minérios ricos em ferro. Universidade Federal de Minas Gerais. Dissertação de mestrado.
- GÁQUEZ, M.J., Bolívar, J.P., Garcia-Tenorio, R. and Vaca, F. (2014) A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*, 5, 441-458.
- G.C. Silva e J.W.D, (2000). Cunha “Estudo da Termodinâmica das Extrações LíquidoLíquido(ELL) de Fe(III) e Ti(IV) pelo Ácido Bis-(2-ETIL-HEXIL) Fosfórico (D2EHPA) Visando o Emprego em Separações e Purificações” XII ENFIR e V ENAN.
- GRACHANE, Eric J.S, (2022). Caracterização mineralógica e estudo da influência do tratamento térmico no beneficiamento das areias pesadas de macaneta,Trabalho de Licenciatura , UEM-Faculdade de Engenharia. Departamento de Engenharia Química, Maputo.
- KASTNER, J.P & Rosin, U. (2001). Process for the production of titanium dioxide and titanium obtained thereby. European Patent Specification No. 3481777B1.
- LIN, S.; Yang, F.; Yang, Z.; Wang, J.; Xiang, L.(2023) Preparation of Hydrated TiO_2 Particles by Hydrothermal Hydrolysis of Mg/Al-Bearing $TiOSO_4$ Solution.

LUZ, A.B., Samapaio, J.A., Franço, S.C.A. (2010). Tratamento de minérios . Centro de tecnologia mineral, 5ª edição. Rio de Janeiro CETEM/MCT cap. 9 pp. 367-393.

MAIA, Marcos. (2018). Caracterização de Ilmenita como fonte de obtenção de dióxido de titânio. Universidade Federal de Rio Grande do Norte. Dissertação de pós- graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) .NATAL/RN.

McNULTY, G.S. Production of titanium dioxide. Hunstsman Pigments Trioxide Europe Ltd. Bilingham TS23 1PS UK.

NAIR, S. M. (1980). Processamento de areias monazíticas. Me & P, p.28-29.

PAOLINELLI et al. (1978). Process for the hydrolysis of titanyl sulphate solutions. United States Patent No. 4098869. OLIVERIA, Gabriel L.(2018), Síntese de TiO₂ com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como foto-catalisador no tratamento de efluente. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PICCOLO., Paolinelli, A. & Pellizzon, T. (1943). Process for the hydrolysis of titanium sulfate solutions. United States Patent No. 4010 977.

SAMPAIO, J. A.; Luz A. B.; Alcântara e R. M.; Araújo , L. S. L. (2001) Minerais Pesados – Millennium. : Tratamento de Minérios, 3a Edição. Luz, A.B. et alli. (Editores). CETEM/MCT, cap.8, p.303-335.

SANTOS, A. V. P, Yoshito, W. K.(2012) , síntese e caracterização de dióxido de titânio preparado por precipitação e tratamento hidrotérmico, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo.

SEER, H.J & Moraes, L.C. (2015) Titânio. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais.

SILVA, Amanda. (2013). Caracterização mineralógica por difracção de raios-X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul bahia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

SOLOMKA, Monre M (1963). Method for the preparation of Titanium hydrate. Unite States Patent office No. 3071439.

STUARD, Alan., Roche, Eric. (2010). Processo de sulfato para a produção de titania a partir de um material titanífero. Instituto Nacional de propriedade Industrial No. PI0609686A2.

TAKAHASH, H. & Akamatsu, T. (2005). Titanium Dioxide pigment and method for production the same and resin composition using the same. European Patent Application No. 1541638A1.

VILAKAZI, Amanda Q. (2017). Hydrometallurgical beneficiation of ilmenite. University of the Free State. Dissertação de mestrado em ciências , Bloemfontein. Cap. 2 pp. 26-30.

WIPO (2023). Production of titanium and titanium dioxide from ilmenite and related applications. Patent Landscape report.

YAZIR, V.A, Mohandas P. & Yusuff, K. Preparation of high surface area TiO₂ (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution. Cochin University of Science and technology. India.

www.istockphoto.com/it/foto/titanio-minerale-materie-

primeisolatoillustrazionegm518502142-90071855 14/11/2023

www.kenmareresources.com/pt/our-businesses 20/12/2023

ANEXOS

ANEXO 1: Caracterização mineralógica de Rutilo

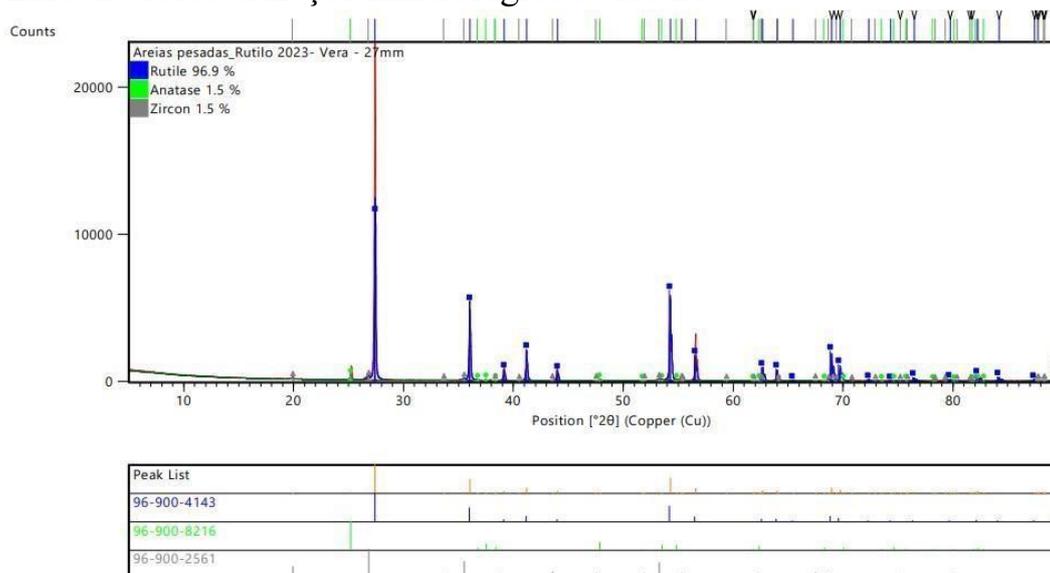


Figura A1-1: Minerais constituintes da matéria prima- Rutilo

Pattern List

Ref.Code	Compound Name	Chem. Formula	Score	Scale Fac.
96-900-4143	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	30	0.491
96-900-8216	Anatase	Ti _{4.00} O _{8.00}	24	0.014
96-900-2561	Zircon	Si _{4.00} Zr _{4.00} O _{16.00}	30	0.010

Candidate List

Ref. Cod	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor
96-901-5663	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	28	0.373
96-900-1681	Rutile	Ti _{1.82} Al _{0.16} Nb _{0.02} Cr _{0.02} O _{4.00}	28	0.388
96-900-7532	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	28	0.400
96-900-7433	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	27	0.406
96-900-4142	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	25	0.219
96-900-9084	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	25	0.257
96-900-1682	Rutile	Ti _{1.98} O _{4.00}	22	0.167
96-900-4144	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	17	0.025
96-900-4145	Rutile	Ti _{2.00} O _{4.00}	14	0.072
96-900-2555	Zircon	Si _{4.00} Zr _{4.00} O _{16.00}	14	0.018
96-900-6088	Magnesiowuestite	Mg _{2.40} Fe _{1.60} O _{4.00}	13	0.003
96-900-6090	Magnesiowuestite	Mg _{2.40} Fe _{1.60} O _{4.00}	13	0.004
96-900-6089	Magnesiowuestite	Mg _{2.40} Fe _{1.60} O _{4.00}	13	0.004

Figura A1-2: Lista de minerais candidatos à caracterização mineralógica do Rutilo

Anexo 2: Caracterização química da matéria prima- XRF

Nome	Classe SOIL		Data 08/11/2023		Hora 12:24:02	Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Ca ppm	Fe ppm	Zr ppm	V ppm	K ppm	Sn ppm
V23RJ	216495	28851	4348	5004	4193	ND	415
V23RJ-R1	39752	32770	1564	328	497	676	ND
Média	ND	30810	2956	ND	ND	ND	ND
±		1959	1391				
Elemento	Ta ppm	W ppm	Cu ppm	Zn ppm	Th ppm	Cr ppm	U ppm
V23RJ	148	109	74	30	30	0	26
V23RJ-R1	15	9	27	17	ND	28	ND
Média	ND	ND	51	24	ND	ND	ND
±			23	6			
Elemento	Mo ppm	Pb ppm	Cd ppm	As ppm	Hg ppm	Se ppm	Bi ppm
V23RJ	21	12	11	8	6	4	ND
V23RJ-R1	ND	ND	ND	1	ND	0	0
Média	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
±							
Elemento	Au ppm	Tl ppm	Ba ppm	Co ppm	Ag ppm	Rb ppm	Ni ppm
V23RJ	0	0	ND	0	ND	ND	ND
V23RJ-R1	0	0	ND	0	ND	ND	ND
Média	0	0	0	0	0	0	0
±	0	0	0	0	0	0	0
Elemento	Sb ppm	Mn ppm	Sr ppm	Sc ppm			
V23RJ	0	ND	ND	0			
V23RJ-R1	ND	ND	ND	0			
Média	0	0	0	0			
±	0	0	0	0			

Graus: Sem Correspondência

Nome	Classe SOIL		Data 08/11/2023		Hora 12:29:36	Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Ca ppm	Zr ppm	Fe ppm	V ppm	Sn ppm	Ta ppm
V23RJ-R2	214889	28368	5716	4163	4349	310	161
V23RJ-R3	215789	27654	4374	4283	4055	353	155
Média	215339	28011	5045	4223	4202	331	158
±	450	357	670	60	146	21	3
Elemento	W ppm	Cu ppm	Mn ppm	Th ppm	U ppm	Zn ppm	Mo ppm
V23RJ-R2	108	71	ND	28	28	18	11
V23RJ-R3	107	63	128	29	23	30	18
Média	108	67	ND	29	26	24	15
±	0	3	0	0	2	5	3
Elemento	Pb ppm	Ni ppm	Hg ppm	As ppm	Se ppm	Bi ppm	Cd ppm
V23RJ-R2	17	22	ND	3	3	ND	ND
V23RJ-R3	12	ND	9	7	3	0	ND
Média	14	ND	7	5	3	ND	ND
±	2		2	2	0		
Elemento	Ba ppm	Tl ppm	Au ppm	Cr ppm	Ag ppm	Rb ppm	Co ppm
V23RJ-R2	ND	0	0	0	ND	ND	ND
V23RJ-R3	ND	0	0	0	ND	ND	0
Média	0	0	0	0	0	0	0
±	0	0	0	0	0	0	0
Elemento	Sb ppm	Sr ppm	K ppm	Sc ppm			
V23RJ-R2	ND	ND	ND	0			
V23RJ-R3	ND	ND	ND	0			
Média	0	0	0	0			
±	0	0	0	0			

Graus: Sem Correspondência

Figura A2-1: Resultados a análise por FRXp de matéria prima
Anexo 3: Caracterização química do produto final

XMET 8000 Report

Nome	Classe SOIL		Data 08/11/2023		Hora 11:19:19		Duração 2 s
Elemento	Ti ppm	Zr ppm	Ca ppm	Fe ppm	V ppm	Ta ppm	Sn ppm
V23TiO#01	0	1233	0	364	0	34	42
V23TiO#01	7999	1326	1340	338	442	25	ND
Média	ND	1280	ND	351	ND	29	ND
±		46		12		4	
Elemento	W ppm	Sc ppm	Cu ppm	Sb ppm	U ppm	Th ppm	Ni ppm
V23TiO#01	23	0	15	26	10	10	ND
V23TiO#01	15	37	16	ND	11	8	ND
Média	19	ND	16	ND	10	9	ND
±	3		0		0	1	
Elemento	Zn ppm	Pb ppm	Mo ppm	Bi ppm	As ppm	Cd ppm	Au ppm
V23TiO#01	ND	ND	7	0	0	ND	0
V23TiO#01	6	3	ND	2	1	ND	0
Média	6	4	ND	ND	ND	0	0
±	0	1				0	0
Elemento	Tl ppm	Ba ppm	Ag ppm	Co ppm	Rb ppm	Mn ppm	Cr ppm
V23TiO#01	0	ND	ND	ND	ND	ND	0
V23TiO#01	0	ND	ND	ND	ND	ND	0
Média	0	0	0	0	0	0	0
±	0	0	0	0	0	0	0
Elemento	K ppm	Hg ppm	Sr ppm	Se ppm			
V23TiO#01	0	0	ND	ND			
V23TiO#01	ND	ND	ND	ND			
Média	0	0	0	0			

Nome	Classe SOIL		Data 08/11/2023		Hora 11:35:35		Duração 60 s
Elemento	Ti ppm	Zr ppm	Ca ppm	V ppm	Fe ppm	Sn ppm	Ta ppm
V23TiO#01-R1	15682	2478	1242	840	565	54	38
V23TiO#01-R3	15233	2408	1255	829	551	58	41
Média	15457	2443	1248	834	558	56	40
±	224	34	6	5	7	1	1
Elemento	W ppm	Cu ppm	U ppm	Th ppm	Zn ppm	Pb ppm	As ppm
V23TiO#01-R1	29	19	17	13	7	5	2
V23TiO#01-R3	23	20	18	14	7	3	3
Média	26	19	17	14	7	4	2
±	2	0	0	0	0	0	0
Elemento	Mo ppm	Bi ppm	Co ppm	Au ppm	Cd ppm	Cr ppm	Ba ppm
V23TiO#01-R1	0	ND	ND	0	ND	0	ND
V23TiO#01-R3	5	2	0	0	ND	0	ND
Média	ND	1	0	0	0	0	0
±		0	0	0	0	0	0
Elemento	Tl ppm	Sr ppm	K ppm	Ag ppm	Mn ppm	Ni ppm	Rb ppm
V23TiO#01-R1	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V23TiO#01-R3	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Média	0	0	0	0	0	0	0
±	0	0	0	0	0	0	0
Elemento	Sb ppm	Hg ppm	Sc ppm	Se ppm			
V23TiO#01-R1	ND	0	0	ND			
V23TiO#01-R3	ND	ND	0	ND			
Média	0	0	0	0			
±	0	0	0	0			

Graus: Sem Correspondência

Nome	Classe SOIL	Data 08/11/2023			Hora 11:46:52		Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Zr ppm	Ca ppm	V ppm	Fe ppm	Ta ppm	Sn ppm	
V23TiO#01-R2	12951	1987	1227	727	451	32	47	
V23TiO#02	15526	1007	1370	562	621	28	ND	
Média	14239	1497	1298	645	536	30	ND	
±	1287	489	71	82	84	1		
Elemento	W ppm	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Th ppm	U ppm	Cr ppm	
V23TiO#01-R2	23	15	6	5	11	14	0	
V23TiO#02	16	24	21	14	8	4	17	
Média	20	20	ND	10	9	ND	ND	
±	3	4		4	1			
Elemento	Sr ppm	As ppm	Bi ppm	Tl ppm	Cd ppm	Au ppm	Ba ppm	
V23TiO#01-R2	ND	2	2	ND	ND	0	ND	
V23TiO#02	12	3	0	0	ND	0	ND	
Média	ND	2	ND	ND	0	0	0	
±		0			0	0	0	
Elemento	Co ppm	Hg ppm	Mo ppm	K ppm	Mn ppm	Ni ppm	Se ppm	
V23TiO#01-R2	ND	ND	ND	ND	ND	0	ND	
V23TiO#02	ND	0	0	ND	ND	ND	ND	
Média	0	0	0	0	0	0	0	
±	0	0	0	0	0	0	0	
Elemento	Ag ppm	Sc ppm	Rb ppm	Sb ppm				
V23TiO#01-R2	ND	0	ND	ND				
V23TiO#02	ND	0	ND	0				
Média	0	0	0	0				
±	0	0	0	0				

Graus: Sem Correspondência

Nome	Classe SOIL	Data 08/11/2023			Hora 11:54:52		Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Ca ppm	Zr ppm	Fe ppm	V ppm	Ta ppm	Sc ppm	
V23TiO#02-R1	17809	1304	852	599	527	24	0	
x	17809	1304	852	599	527	24	0	
Média	ND	1447	1211	530	487	30	ND	
±		143	358	68	39	6		
Elemento	Cu ppm	Sn ppm	Pb ppm	Zn ppm	W ppm	Sr ppm	Cr ppm	
V23TiO#02-R1	24	ND	14	19	12	10	25	
x	24	ND	14	19	12	10	25	
Média	23	ND	17	16	15	12	ND	
±	0		2	2	3	2		
Elemento	Th ppm	U ppm	Bi ppm	Au ppm	Tl ppm	Ag ppm	Mn ppm	
V23TiO#02-R1	7	3	ND	0	0	ND	ND	
x	7	3	ND	0	0	ND	ND	
Média	9	5	ND	0	0	0	0	
±	1	1		0	0	0	0	
Elemento	K ppm	Hg ppm	As ppm	Mo ppm	Rb ppm	Sb ppm	Ba ppm	
V23TiO#02-R1	ND	0	0	0	ND	ND	ND	
x	ND	0	0	0	ND	ND	ND	
Média	0	0	0	0	0	0	0	
±	0	0	0	0	0	0	0	
Elemento	Cd ppm	Co ppm	Ni ppm	Se ppm				
V23TiO#02-R1	ND	ND	ND	ND				
x	ND	ND	ND	ND				
Média	0	0	0	0				
±	0	0	0	0				

Graus: Sem Correspondência

Figura A3-1: Resultados da análise FRXp do produto obtido.

Nome	Classe SOIL	Data 08/11/2023			Hora 12:02:50	Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Ca ppm	Zr ppm	Fe ppm	V ppm	Sc ppm	Cu ppm
V23TiO#02-R3	2712	1641	1280	380	250	43	23
V23TiO#02-R4	592	1653	32	ND	30	42	15
Média	ND	1647	ND	ND	ND	43	19
±		6				0	3
Elemento	Ta ppm	W ppm	Zn ppm	Pb ppm	Sr ppm	Th ppm	U ppm
V23TiO#02-R3	25	21	15	21	14	8	7
V23TiO#02-R4	ND	ND	8	ND	ND	ND	ND
Média	ND	ND	11	ND	ND	ND	ND
±			3				
Elemento	Cr ppm	Bi ppm	Tl ppm	Cd ppm	As ppm	Au ppm	Ba ppm
V23TiO#02-R3	0	ND	0	ND	0	0	ND
V23TiO#02-R4	ND	ND	1	ND	0	0	ND
Média	ND	0	ND	0	0	0	0
±		0		0	0	0	0
Elemento	Sn ppm	Hg ppm	Mo ppm	K ppm	Mn ppm	Ni ppm	Se ppm
V23TiO#02-R3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V23TiO#02-R4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Média	0	0	0	0	0	0	0
±	0	0	0	0	0	0	0
Elemento	Ag ppm	Co ppm	Rb ppm	Sb ppm			
V23TiO#02-R3	ND	0	ND	0			
V23TiO#02-R4	ND	0	ND	ND			
Média	0	0	0	0			
±	0	0	0	0			

Graus: Sem Correspondência

Nome	Classe SOIL	Data 08/11/2023			Hora 12:09:49	Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Zr ppm	V ppm	Ca ppm	Fe ppm	K ppm	Sn ppm
V23TiO#02-R5	342	4	8	1300	ND	532	ND
V23TiO#03	249916	9645	3876	417	1479	ND	328
Média	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
±							
Elemento	Ta ppm	W ppm	Cu ppm	U ppm	Mo ppm	Th ppm	As ppm
V23TiO#02-R5	ND	4	13	ND	ND	ND	ND
V23TiO#03	159	105	48	31	23	17	11
Média	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
±							
Elemento	Pb ppm	Bi ppm	Zn ppm	Se ppm	Cd ppm	Tl ppm	Ba ppm
V23TiO#02-R5	0	0	5	ND	ND	0	ND
V23TiO#03	8	7	0	5	ND	0	ND
Média	ND	ND	ND	ND	ND	0	0
±						0	0
Elemento	Au ppm	Co ppm	Cr ppm	Ni ppm	Ag ppm	Mn ppm	Rb ppm
V23TiO#02-R5	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V23TiO#03	0	ND	0	0	ND	ND	ND
Média	0	0	0	0	0	0	0
±	0	0	0	0	0	0	0
Elemento	Sb ppm	Sr ppm	Sc ppm	Hg ppm			
V23TiO#02-R5	0	ND	ND	ND			
V23TiO#03	ND	ND	0	0			
Média	0	0	0	0			
±	0	0	0	0			

Graus: Sem Correspondência

Nome	Classe SOIL	Data 08/11/2023			Hora 12:16:13	Duração 60 s	
Elemento	Ti ppm	Ca ppm	Zr ppm	K ppm	V ppm	Fe ppm	Sn ppm
V23TiO#03-R1	343083	13665	12800	3862	4054	2461	406
V23TiO#03-R2	183631	43338	10787	11583	3509	2455	297
Média	263357	ND	11793	7723	3782	2458	351
±	79726		1006	3860	272	2	54
Elemento	Ta ppm	W ppm	Ba ppm	Cu ppm	U ppm	Mo ppm	Cr ppm
V23TiO#03-R1	212	151	ND	51	36	38	54
V23TiO#03-R2	144	103	150	56	31	24	0
Média	178	127	ND	53	33	31	ND
±	33	23		2	2	7	
Elemento	Th ppm	As ppm	Sb ppm	Zn ppm	Pb ppm	Bi ppm	Hg ppm
V23TiO#03-R1	19	16	19	ND	8	7	ND
V23TiO#03-R2	19	12	ND	19	10	7	ND
Média	19	14	ND	ND	9	7	6
±	0	1			1	0	0
Elemento	Rb ppm	Se ppm	Cd ppm	Tl ppm	Ag ppm	Au ppm	Co ppm
V23TiO#03-R1	4	5	ND	0	ND	0	ND
V23TiO#03-R2	6	4	ND	ND	ND	0	0
Média	5	4	ND	ND	0	0	0
±	0	0			0	0	0
Elemento	Sc ppm	Sr ppm	Mn ppm	Ni ppm			
V23TiO#03-R1	0	ND	ND	0			
V23TiO#03-R2	0	ND	ND	ND			
Média	0	0	0	0			
±	0	0	0	0			

Graus: Sem Correspondência

Anexo 4: Factores que influenciam a eficiência de digestão da amostra

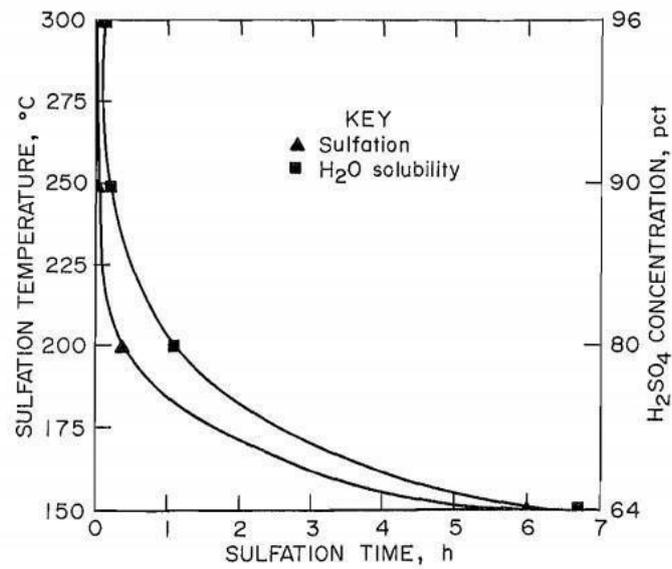


Figura A4-1: Influência do tempo, temperatura e concentração do ácido sulfúrico na digestão do ilmenite.

Anexo 5: Índices de refração

Tabela A5-1: Índices de refração dos pigmentos brancos mais usados no mundo.

White pigments	R.I.	Vehicles or Media	R.I.
Diatomaceous earth	1.45	Vacuum	1.0000
Silica	1.45-1.49	Air	1.0003
Calcium carbonate	1.63	Water	1.3330
Barytes	1.64	Polyvinyl acetate resin	1.47
Clay	1.65	Soybean oil	1.48
Magnesium Silicate	1.65	Refined linseed oil	1.48
Lithopone	1.84	Vinyl resin	1.48
Zinc oxide	2.02	Acrylic resin	1.49
Antimony oxide	2.09-2.29	Tung oil	1.52
Zinc Sulfide	2.37	Oxidizing soya alkyd	1.52-1.53
Titanium dioxide (anatase)	2.55	Styrene butadiene resin	1.53
Titanium dioxide (rutile)	2.73	Alkyd?/melamine (75/25)	1.55

Anexo 6: Produção de TiO₂

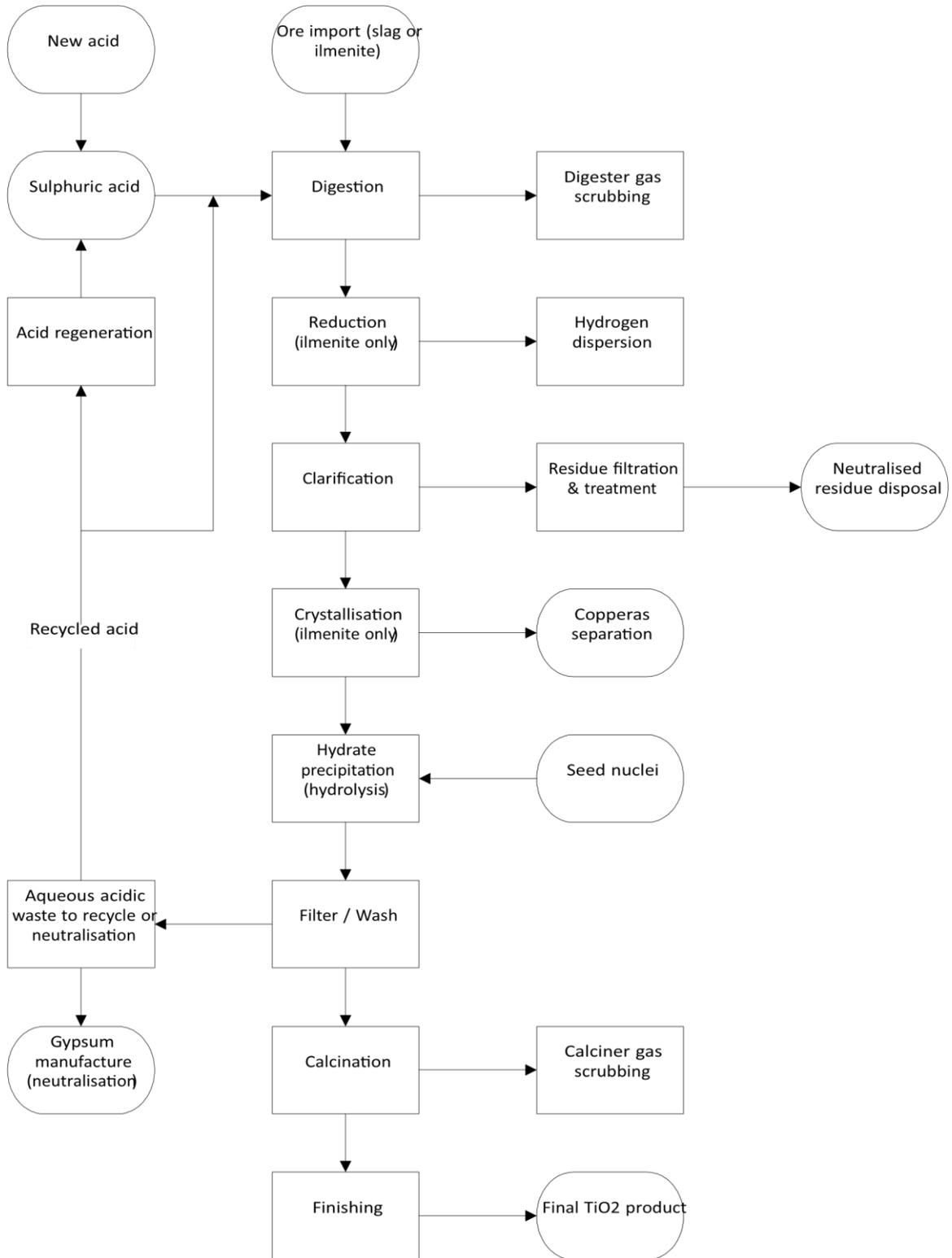


Figura A6-1: Método de sulfatação para síntese de TiO_2