



FLOTAÇÃO DA ILMENITA PRESENTE NO REJEITO NÃO MAGNÉTICO DA VANÁDIO DE MARACÁS S/A

COSTA, I.A.¹, DE ANDRADE LIMA, L.R.P.²

¹Universidade Federal da Bahia (UFBA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial,
e-mail: italo.araponga@largoresources.com

²Universidade Federal da Bahia (UFBA), Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais
e-mail: lelo@ufba.br

RESUMO

A ilmenita, um dos minerais de titânio de maior importância econômica, é convencionalmente concentrada por métodos de separação gravimétrica, magnética, eletrostática ou pela combinação destes métodos. Este trabalho mostrou através de ensaios laboratoriais utilizando máquina de flotação de bancada e os reagentes industriais Flotador 10068 e BASF DP 116, que a ilmenita presente no rejeito gerado na etapa de separação magnética a úmido da usina da Vanádio de Maracás S/A (VMSA), pode ser concentrada por meio de deslamagem, classificação granulométrica e flotação, produzindo um concentrado com mais de 43% TiO₂, com recuperação acima de 75% na flotação e recuperação global maior que 50%, o que representa grande potencial de aproveitamento e pode gerar ganhos econômicos com a venda do concentrado e benefícios ambientais pela redução da geração de rejeito.

PALAVRAS-CHAVE: Rejeito, Ilmenita, Flotação, Titânio.

ABSTRACT

The Ilmenite, one of the most important titanium mineral, is usually concentrated by gravimetric, magnetic and electrostatic separation, or by a combination of these methods. This paper had shown that is possible to use a flotation machine and the industrial reagents Flotador 10068 and BASF DP 116, to treat the tailings generated at Vanádio de Maracás S/A (VMSA) wet magnetic separation stage, through desliming, screening and flotation, producing an ilmenite concentrate with TiO₂ content higher than 43%, achieving 75% recovery in flotation and a global recovery higher than 50%. The development of this treatment has potential to increase VMSA profit and reduce the environmental impact caused by the tailing's disposal.

KEYWORDS: Tailings, Ilmenite, Flotation, Titanium.

1. INTRODUÇÃO

A Vanádio de Maracás S/A (VMSA) é uma empresa produtora de pentóxido de vanádio (V_2O_5) com capacidade de processar 1,3 milhões de toneladas de minério por ano e neste mesmo período produzir cerca de 10 mil toneladas de V_2O_5 e por consequência, gerar quantidade considerável de diferentes rejeitos. Um deles, formado como consequência da concentração magnética via úmida, é conhecido como rejeito não magnético e possui concentrações de TiO_2 maiores que 12% devido a presença do mineral ilmenita.

Os métodos convencionais de concentração da ilmenita são separação gravimétrica, separação magnética de alto campo, separação eletrostática ou a combinação deles. Nos minérios em que a ilmenita está fina e disseminada nos minerais de ganga, os métodos citados tem baixa eficiência, nestes casos a flotação pode ser usada de forma eficiente como método alternativo de concentração (ZHONG AND CUI, 1987; SONG AND TSAI, 1989; MEHDILLO et al, 2014; MENG et al, 2018). Este trabalho teve como foco a flotação de ilmenita presente no rejeito gerado na etapa de separação magnética a úmido da usina da VMSA, também conhecido como rejeito não magnético.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de flotação foram realizados a partir de duas amostras, uma para realização de testes de bancada e outra para realização de ensaios em planta piloto, ambas coletadas no fluxo de *underflow* do espessador de rejeitos da concentração magnética da usina da VMSA. Na primeira amostragem foram coletados 40 incrementos, formando uma amostra de aproximadamente 460kg. Os 40 incrementos foram homogeneizados e quarteados em 24 amostras, das quais 12 foram utilizadas em testes de flotação em bancada no laboratório da SGS GEOSOL no Brasil.

Os incrementos da primeira amostragem foram homogeneizadas e quarteadas para realização de análise química global por Florescência de raios-X (XRF), deslamagem em aproximadamente 10 μm , com uso de hidrociclone, peneiramento a úmido com as telas de abertura 106 μm e 45 μm , análise química por fração granulométrica por XRF e flotação em bancada da fração passante em 106 μm e retida em 10 μm .

Vinte e um ensaios de flotação em bancada foram realizados, nos quais foram utilizados os reagentes Flotador 10068, Lupromin FP A 212 (Ácido graxo da BASF), Lupromin FP A 711 (Coletor aniônico da BASF) e BASF DP 130 como coletores, fluossilicato de sódio (Na_2SiF_6) como depressor, o tensoativo não iônico industrial BASF DP 116 como reagente auxiliar e ácido fluorsilícico (H_2SiF_6) como controlador de pH.

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

Nos primeiros 9 testes as flotações foram realizadas em duas etapas simples, uma de desbaste (*rougher*) e uma de limpeza (*cleaner*). A adição de reagentes ocorreu antes da etapa de desbaste, sendo o reagente auxiliar dosado juntamente com o controlador de pH e coletor dosado separadamente. Cada adição foi seguida uma etapa de condicionamento.

Nestes a espuma formada foi coletada até ser completamente exaurida. A Tabela 1 resume as condições de cada um dos nove primeiros testes de flotação.

Tabela 1 – Condição dos ensaios de flotação.

Teste	Coletor			Reagente auxiliar			pH
	Nome	Dosagem (g/t)	Tempo condicionamento. (min)	Nome	Dosagem (g/t)	Tempo condicionamento (min)	
01	Flotador 10068	200	2	Na ₂ SiF ₆	400	2	5
02	Flotador 10068	200	3	Na ₂ SiF ₆	500*	5*	5
03	Flotador 10068	200	2	Na ₂ SiF ₆	600	2	5
08	Flotador 10068	200	2	BASF DP 116	400	2	4
04	Flotador 10068	200	2	BASF DP 116	400	2	5
09	Flotador 10068	200	2	BASF DP 116	400	2	6
05	Lupromin FP A212	200	2	BASF DP 116	400	2	Natural
06	Lupromin FP A711	200	2	BASF DP 116	400	2	Natural
07	BASF DP 130	200	2	BASF DP 116	400	2	Natural

* Dividido entre as etapas desbaste e limpeza

Em seguida, foram realizados 12 testes de cinética de flotação nas condições apresentadas na Tabela 2. Em todos estes, aplicou-se uma etapa de atrição de 10 minutos a 50% de sólidos, seguida de um pré-condicionamento de 2 minutos com ácido fluorsilícico e o reagente BASF DP 116, adicionados de forma única nesta etapa. O coletor Flotador 10068, foi dosado de forma estagiada, com adição dividida igualmente entre cada um dos condicionamentos que antecederam as coletas de espuma. Dessa forma, um ensaio com dosagem de 200 g/t de coletor em 10 estágios de condicionamento, teve adição de 20 g/t em cada estágio. A coluna de condicionamento da Tabela 2, indicada por Cond., não inclui a etapa de pré-condicionamento que foi comum a todos os testes.

Tabela 2 - Condições dos ensaios de cinética de flotação com depressor BASF DP 116 e coletor Flotador 10068.

Teste	Coletor (g/t)	Tensoativo (g/t)	Número de etapas				pH		
			Cond.	Desbaste	Limpeza	Retratamento	Desbaste	Limpeza	Retratamento
13	200	200	10	1	0	0	5	-	-
10	200	400	10	1	0	0	5	-	-
11	200	600	10	1	0	0	5	-	-
12	200	800	10	1	0	0	5	-	-
14	140 ^a	400	4	1	2	0	5	4	4
15	150 ^b	400	5	1	2	0	5	4	4
16	200	400	4	1	2	1	5	4	4
17	200	200	4	1	2	1	5	4	4
19	200	200	4	1	2	1	4	4	4
18	200	400	4	1	2	1	4	4	4
21	250	200	4	1	2	1	4	4	4
20	250	400	5	1	3	1	4	4	4

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

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

As etapas de condicionamento ocorreram antes de cada coleta da etapa de desbaste, do modo que nos primeiros 4 ensaios foram realizadas 10 coletas de 1 minuto cada, e nos demais testes foram realizadas 4 coletas de 1 minuto no desbaste. Apenas no ensaio 15 foi realizado condicionamento e dosagem de coletor antes da primeira etapa de limpeza, e

apenas no teste 20 foram realizados 5 condicionamentos na etapa de desbaste. Nos ensaios de limpeza e retratamento, estas etapas foram realizadas como concentrado de cada coleta da fase de desbaste. Todos os concentrados e rejeitos gerados nas flotações foram homogeneizados e quarteados para realização de análise química com XRF.

A segunda coleta de amostras foi realizada no mesmo ponto da primeira e durou duas semanas, formando uma amostra de aproximadamente 11 t, que foi enviada para realização de testes de flotação piloto, que incluíram deslamagem e classificação para retirada de partículas maiores que 106 μm . O concentrado gerado foi homogeneizado, quarteado e uma das alíquotas enviada para estudos de caracterização química, física e mineralógica no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT-EPUSP).

Para caracterização, o concentrado homogeneizado e quarteado para realização de análise química por XRF. Em seguida a amostra foi deslamada em aproximadamente 10 μm , com uso de hidrociclone, e peneirada a úmido com as telas de abertura 74, 37 e 20 μm , para permitir a realização de XRF, absorção atômica e difração de raios-X (XRD) por fração granulométrica de todas as frações e estudo de liberação apenas para as frações retidas em 20 μm .

A avaliação quantitativa e semiquantitativa dos elementos presentes nos minerais da amostra foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por um microscópio modelo Stereoscan 440 da LEO, com uso de espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) INCA da Oxford e o estudo de liberação foi realizado através de MEV por um microscópio modelo Quanta 650 FEG da FEI, com uso de EDS e busca automatizada pelo software Mineral Liberation Analyser (MLA-FEI).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química global realizada após homogeneização das amostras coletadas na primeira campanha de amostragem, mostra que o rejeito não magnético coletado possui 12,8% de TiO_2 e cerca de 0,27% de V_2O_5 , como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise granuloquímica do rejeito não magnético.

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

Nota-se que o teor de Si, Fe, Ti, Mg, Ca, Al, Na, Mn e K, variam de acordo com a fração granulométrica. Uma das maiores variações está na fração retida em 106 μm , na qual Si, Mg, Ca, Al, Na e K estão com concentrações mais altas, enquanto Fe e Ti e Mn estão com concentração mais baixa. Normalmente, Si, Mg, Ca, Al estão associadas a minerais do grupo dos silicatos, enquanto Fe e Ti, costumam estar associados a minerais do grupo dos óxidos, o que indica maior quantidade de silicatos na fração retida em 105 μm do que as frações mais finas.

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

Após caracterização química da amostra, foram realizados os 9 primeiros testes de flotação, que tiveram o objetivo de obter uma compreensão inicial do potencial que a flotação poderia ter para o rejeito não magnético. Estes ensaios iniciais apresentaram recuperações entre 0,5% e 96,4% com teores de concentrado que chegaram a mais de 43%. A Tabela 4 mostra os resultados de concentração e recuperação de cada teste.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de flotação iniciais.

Teste	Coletor	Reagente auxiliar	Dosagem do auxiliar (g/t)	pH	Teor TiO ₂ (%)	Recuperação (%)
01	Flotador 10068	Na ₂ SiF ₆	400	5	43,3	37,6
02	Flotador 10068	Na ₂ SiF ₆	500	5	42,3	31,8
03	Flotador 10068	Na ₂ SiF ₆	600	5	43,3	18,9
08	Flotador 10068	BASF DP 116	400	4	39,3	74,7
04	Flotador 10068	BASF DP 116	400	5	30,4	89,5
09	Flotador 10068	BASF DP 116	400	6	19,4	96,4
05	Lupromin FP A 212	BASF DP 116	400	Natural	22,6	39,1
06	Lupromin FP A 711	BASF DP 116	400	Natural	7,4	0,5
07	BASF DP 130	BASF DP 116	400	Natural	22,6	76,9

Para avaliar qual dos testes apresentou melhor resultado, optou-se por comparar os testes com um alvo, aplicando como índice de desempenho de cada ensaio, a distância entre o resultado obtido e o alvo, que utiliza a equação da distância entre dois pontos para comparar resultados, através da fórmula descrita na equação 1:

$$I = \sqrt{(X_a - X_b)^2 + (Y_a - Y_b)^2} \quad (1)$$

onde: I é Índice de desempenho; X_a é a posição do ponto A em relação a abscissa; X_b é a posição do ponto B em relação a abscissa; Y_a é a posição do ponto A em relação a ordenada; Y_b é a posição do ponto B em relação a ordenada.

A Tabela 5 apresenta o índice I para cada um dos resultados obtidos nos primeiros testes e mostra que as menores distâncias em relação ao alvo estabelecido foram obtidas para os testes 4 e 8.

Tabela 5 – Distância D entre meta e resultados iniciais.

Teste	Coletor	Reagente auxiliar	pH	I
01	Flotador 10068	Na ₂ SiF ₆	5	57,4
02	Flotador 10068	Na ₂ SiF ₆	5	63,3
03	Flotador 10068	Na ₂ SiF ₆	5	76,1
08	Flotador 10068	BASF DP 116	4	21,1
04	Flotador 10068	BASF DP 116	5	15,6
09	Flotador 10068	BASF DP 116	6	25,6
05	Lupromin FP A 212	BASF DP 116	Natural	60,2
06	Lupromin FP A 711	BASF DP 116	Natural	101,7
07	BASF DP 130	BASF DP 116	Natural	28,8

A combinação dos reagentes Flotador 10068 e BASF DP 116, apresentaram os melhores resultados e por isso foram utilizados os testes de cinética de flotação. A Fig. 1 apresenta a relação entre recuperação de TiO_2 e teor de concentrado obtido para os testes 10, 11, 12 e 13, que utilizaram respectivamente 400g/t, 600g/t, 800g/t e 200g/t de tensoativo e a Figura 1b apresenta a recuperação de TiO_2 versus o tempo de coleta destes ensaios.

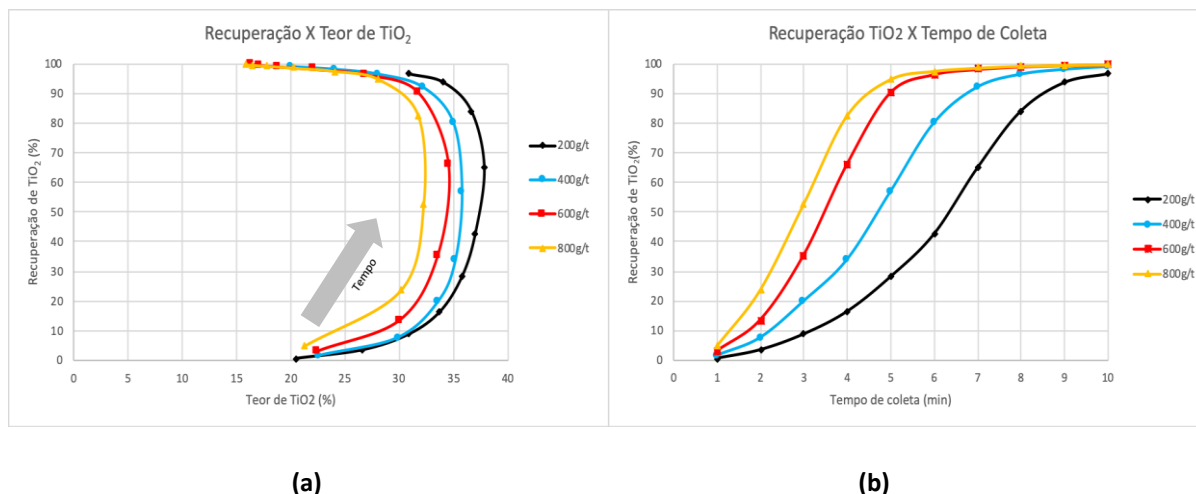


Figura 1 – Recuperação TiO_2 X Teor de TiO_2 (a) e Recuperação de TiO_2 X Tempo de coleta (b) dos ensaios de cinética de desbaste com coletor Flotador 10068 e diferentes concentrações de tensoativo BASF DP 116.

As Figuras 1a e 1b mostram que o aumento da dosagem de depressor reduz a eficiência da flotação de ilmenita, de modo que dentre os 4 testes citados, o que foi realizado com menor concentração de depressor obteve maiores teores de concentrado para a mesma recuperação metalúrgica.

Após os testes com apenas uma etapa de desbaste, 8 ensaios de cinética realizados com pelo menos duas etapas de limpeza. A Figura 2 mostra a relação entre recuperação versus teor de TiO_2 para esses testes.

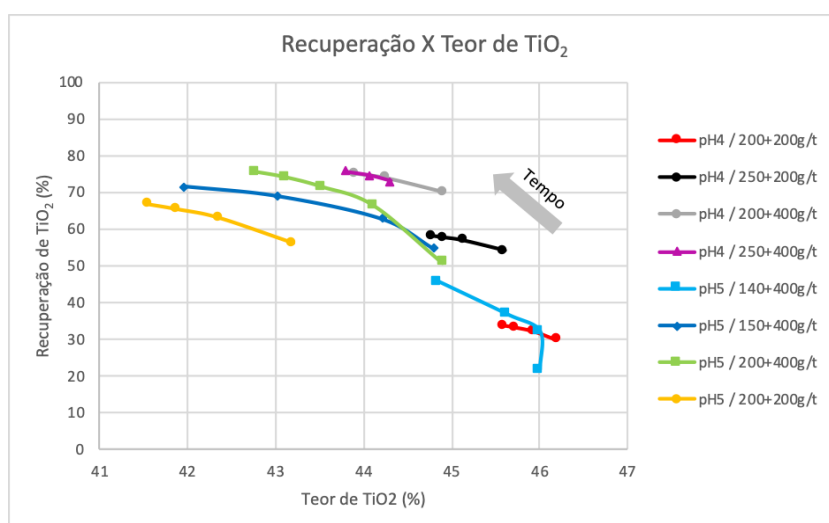


Figura 2 - Recuperação de TiO_2 X Teor de TiO_2 dos ensaios de cinética com coletor Flotador 10068 e tensoativo BASF DP 116 para diferentes combinações de pH/coletor+tensoativo.

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

Para avaliar qual foi o ensaio com melhor resultado, pode-se compará-los com a meta de 95% de recuperação e 45% de TiO_2 no concentrado, como feito anteriormente. A Tabela 6 apresenta os resultados de cada coleta de todos os ensaios de flotação com estágio de limpeza e os compara com o alvo estabelecido através do índice de desempenho (I).

**Tabela 6 – Índice de desempenho dos ensaios de cinética
(considerando o objetivo de 95% de recuperação e 45% de TiO_2 .)**

Ensaio	Coleta	Teor (% TiO_2)	Recuperação de TiO_2 (%)	I
pH4 / 200+200g/t	1	46,2	29,9	65,1
	2	45,9	32,1	62,9
	3	45,7	33,1	61,9
	4	45,6	33,7	61,4
pH4 / 250+200g/t	1	45,6	54,0	41,0
	2	45,1	56,8	38,2
	3	44,9	57,7	37,3
	4	44,8	58,1	36,9
pH4 / 200+400g/t	1	44,9	70,1	24,9
	2	44,3	73,8	21,2
	3	43,9	75,0	20,0
pH4 / 250+400g/t	1	44,3	72,9	22,1
	2	44,1	74,6	20,5
	3	43,8	75,7	19,4
pH5 / 140+400g/t	1	46,0	21,6	73,4
	2	46,0	32,2	62,8
	3	45,6	36,8	58,2
	4	44,8	45,8	49,2
pH5 / 150+400g/t	1	44,8	54,9	40,1
	2	44,2	62,8	32,2
	3	43,0	68,9	26,2
	4	42,0	71,5	23,7
pH5 / 200+400g/t	1	44,9	50,9	44,1
	2	44,1	66,4	28,6
	3	43,5	71,4	23,7
	4	43,1	74,0	21,1
	5	42,8	75,4	19,7
pH5 / 200+200g/t	1	43,2	56,0	39,0
	2	42,3	63,1	32,0
	3	41,9	65,5	29,7
	4	41,6	66,7	28,5

Nota-se que a terceira coleta do ensaio realizado com pH 4, 250 g/t de coletor e 400 g/t de tensoativo obteve o resultado mais próximo do alvo estabelecido, atingindo recuperação metálica de 75,7%, recuperação mássica de 27% e concentração de TiO_2 de 43,8%. Percebe-se também que os ensaios realizados com pH 4, 200 g/t de coletor e 400 g/t

de tensoativo e com pH 5, 200 g/t de coletor e 400 g/t de tensoativo, possuem índice de desempenho muito semelhante ao do melhor resultado.

Considerando uma possível aplicação do melhor resultado na usina da VMSA, seria possível produzir um concentrado de ilmenita com mais de 43% de TiO_2 a partir do rejeito não magnético, e neste caso as recuperações mássicas e de TiO_2 seriam de aproximadamente 16 e 55%, já que todos os ensaios de flotação foram realizados com material passante em 106 μm e retido em 10 μm , faixa que contém cerca de 60% da massa e 73% de TiO_2 total do rejeito.

Um teste em planta piloto foi realizado com o rejeito não magnético. O concentrado produzido foi analisado e os resultados são sumarizados na Tabela 7. A flotação piloto foi capaz de replicar o enriquecimento de TiO_2 obtido nos testes de bancada, gerando um concentrado com cerca de 42% de TiO_2 .

Tabela 7 - Composição do concentrado ilmenítico por fração granulométrica*.

Fração (μm)	% massa		Teores (% em massa)											
	retida	acum.	V2O5	TiO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
+74	7,7	7,7	0,16	39,9	32,3	7,92	0,59	0,011	0,59	0,63	4,82	<0,10	<0,10	<0,10
-74+37	21,9	29,6	0,18	42,6	32,5	6,42	0,58	0,007	0,61	0,70	4,02	<0,10	<0,10	<0,10
-37+20	47,9	77,5	0,18	41,9	32,2	7,33	0,81	0,009	0,61	1,06	4,00	<0,10	<0,10	<0,10
-20	22,6	100,0	0,23	39,3	31,4	8,70	1,21	0,012	0,58	1,50	4,23	<0,10	<0,10	<0,10
Total			0,14**	41,9	32,3	7,20	0,76	0,006	0,61	0,93	4,22	<0,10	<0,10	<0,10

*Dados do relatório LCT-FDTE nº 024/18 002.

**Teor de V dosado por ICP e convertido para V2O5 para efeito comparativo com o teor calculado a partir das análises de FRX.

4. CONCLUSÕES

A ilmenita presente no rejeito oriundo da etapa de moagem e concentração magnética via úmida da usina da VMSA pode ser concentrado por flotação. Foi possível obter através de deslamagem, classificação granulométrica e flotação com coletor tipo ácido graxo (Flotisor 10068 e BASF DP 116 em pH 5), um concentrado com mais de 43% de TiO_2 , com recuperação acima de 75% na flotação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Célio Pereira Marques, Heitor Duarte e a Vanádio de Maracás S/A pelo apoio técnico e o suporte financeiro para este projeto.

6. REFERÊNCIAS

- MEHDILO, A.; IRANNAJAD, M.; REZAI, B. Effect of oxidation roasting on ilmenite flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(2), 2014, p493-505
- MENG, Q.; YUAN, Z.; YU, L.; XU, Y.; DU, Y.; ZHANG, C. Selective depression of titanite in the ilmenite flotation with carboxymethyl starch. *Applied Surface Science* 440, 2018, p955-962
- SONG, Q.; TSAI, S. C. Flotation of Ilmenite Using Benzyl Arsonic Acid and Acidified Sodium Silicate. In *International Journal of Mineral Processing*, 26, 1989, p111-121
- ZHONG, K.; CUI, L. Influence of Fe^{2+} ions of ilmenite on its flotability. *International Journal of Mineral Processing*, 20, 1987, p253-265.