PEDRO HENRIQUE GODOY ZANUELO

# SEPARAÇÃO DE VANÁDIO E TITÂNIO ATRAVÉS DA PRÉ-REDUÇÃO DA HEMATITA DO MINÉRIO DE VANÁDIO

São Paulo 2022

### PEDRO HENRIQUE GODOY ZANUELO

## SEPARAÇÃO DE VANÁDIO E TITÂNIO ATRAVÉS DA PRÉ-REDUÇÃO DA HEMATITA DO MINÉRIO DE VANÁDIO

### Versão Corrigida

Dissertação apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo 2022 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revis responsabilidade única	ado e corrigido em relação à versão original, sob a do autor e com a anuência de seu orientador.
Assinatura do autor:	Redro 46. Jodoy Lanuelo
Assinatura do orientad	or:

Catalogação-na-publicação

Zanuelo, Pedro Henrique Godoy

Separação de vanádio e titânio através da pré-redução da hematita do minério de vanádio / P. H. G. Zanuelo -- versão corr. -- São Paulo, 2022. 105 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Concentração de vanádio 2.Minério de Fe-Ti-V 3.Redução de hematita 4.Redução carbotérmica 5.Separação magnética I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

### Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Alessandra Godoy Ueno e Rogério Ueno por todo o apoio, eu não estaria aqui sem vocês. Agradeço também aos meus irmãos Julia Godoy e Lucas Ueno por participarem do meu dia e ajudarem a melhorar.

Agradeço ao Rodrigo Ussier por todo apoio emocional, por me aguentar em todas as crises, pelas milhares de correções e simplesmente por estar aqui por mim em todos os momentos.

Agradeço a Prof. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa e ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela orientação, ajuda e pela oportunidade no mestrado.

Agradeço a Livia Sales Martins, Lucas Fonseca Guimarães, Bárbara Penna, Nathália Dias, Mariana Alvim, João Paulo Regliski Vieira, Gabriel Valerio Pereira Manfredi e ao Dennys de Oliveira Abreu pelo suporte todos os dias, a amizade dos eternos novatos.

Agradeço a lara Alves Anes por sua amizade e as intermináveis fofocas.

Agradeço a Ana Carolina Fadel Dalsin, ao Franco Garjulli, ao Giovani Pavoski, e ao Heitor Augusto Duarte, o meu projeto não teria sido o mesmo sem vocês.

Agradeço a todos os amigos e colegas de laboratório por toda a ajuda nesses dois anos de mestrado.

"Nasceram para andar na terra e não para a água. E, naturalmente, não querem pensar: foram criados para viver e não para pensar! Isto mesmo! E quem pensa, quem faz do pensamento sua principal atividade, pode chegar muito longe com isso, mas sem dúvida estará confundindo a terra com a água, e um dia morrerá afogado."

(Hermann Hesse)

#### RESUMO

Há um aumento na demanda de vanádio (V) devido a novas aplicações tecnológicas; um exemplo é a bateria de fluxo redox, que contém os quatro estados de oxidação do V (V2+, V3+, V4+ e V5+). Assim, esse dispositivo é eficiente e possui aplicações na produção de energia sustentável. Contudo, a exploração e o aumento da utilização do vanádio são preocupantes do ponto de vista financeiro e estratégico, devido à sua presença na lista de metais com risco de fornecimento e comercialização em países da União Europeia, os Estados Unidos e até mesmo o Brasil. Por mais que o metal já tenha algumas formas de obtenção, como a partir de exploração do minérios, do carvão mineral, escória e catalisadores desativados, é necessário explorar novas fontes, como, seu minério oxidado. Um exemplo a mina de Campo Alegre de Lourdes - BA. Dessa forma, esse trabalho sugere um pré-processo para o minério de Fe-Ti-V até então não explorado, fazendo com que ele possa ser aplicado em processos já existentes na indústria, concentrando o vanádio e assegurando a não formação do carboneto de vanádio (VC), onde uma vez formado é prejudicial para a produção de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Para isso, foram estudadas etapas pirometalúrgicas para a redução do minério em forno tubular estático e forno tubular rotativo em temperaturas de 400-700°C com mistura redutora de  $CO/CO_2$ , sendo a condição mais econômica aquela realizada no forno tubular rotativo a 400°C por 1 h e vazão de 300 mL.min-1. Também foram aplicadas reduções a partir da gaseificação do carvão, obtendo a redução eficiente da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a partir de 400°C por 3 h. Após redução, o processo de separação magnética gerou uma fração magnética, rica em Fe e V, concentrando 90,7% do vanádio presente no minério oxidado. Desta forma, esse concentrado pode ser aplicado nas rotas já utilizadas na indústria. A outra fração, não magnética, rica em Ti, pode ser comercializada como ilmenita (FeO.TiO2) e rutilo (TiO<sub>2</sub>) gerando um subproduto. Quando a fração magnética foi submetida a lixiviação com água apresentou recuperação de 83,64% de V comprovando a não formação do carboneto de vanádio durante o processo. Palavras-Chave: Concentração de vanádio, Minério de Fe-Ti-V, Redução de hematita, Redução carbotérmica, Separação magnética.

### ABSTRACT

There is an increase in vanadium (V) demand due to new technological applications, an example is the redox flow battery which contains the four oxidation states of V ( $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ , and  $V^{5+}$ ). Thus, these devices have great efficiency and promising applications in sustainable energy production. However, the exploration and increase in the use of vanadium are worrying from a financial and strategic point of view, due to its presence in the list of metals at risk of supply and commercialization in countries such as the European Union, the United States, and even Brazil. As much as there already are some ways of obtaining this metal besides the exploitation of standard mines, such as obtaining it from ore exploration, coal, slag, and deactivated catalysts, it is necessary to find new sources, such as mines not yet explored because their ore is oxidized, such as the one in Campo Alegre de Lourdes – BA. Therefore, this work suggests a preprocess for the previously unexplored Fe-Ti-V ore, allowing it to be applied in existing processes in the industry, concentrating the vanadium and ensuring the non-formation of vanadium carbide (VC) once formed it is detrimental to the production of vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), so that there is greater commercialization of vanadium by the industry. For this purpose, pyrometallurgical steps were studied for ore reduction in a static tube furnace and rotary tube furnace at temperatures of 400-700°C with a CO/CO<sub>2</sub> reducing mixture, the most economical condition being in the rotary tubular furnace at 400°C for 1 h and flow rate of 300 mL.min-1. Reductions were also applied from the gasification of the coal, obtaining the efficient reduction of hematite ( $Fe_2O_3$ ) to magnetite (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from 400°C for 3 h, obtaining an industrially more economical reduction process. Proceeding to the magnetic separation that generates a magnetic fraction, rich in Fe and V, concentrating 90.7% of the vanadium present in the oxidized ore and later applied in routes already used in the industry, and another non-magnetic fraction, rich in Ti, which can be commercialized such as ilmenite (FeO.TiO<sub>2</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>) generating a byproduct. When the magnetic fraction was subjected to leaching, it showed an extraction of 83.64% of V, proving the non-formation of vanadium carbide during the process. Keywords: Vanadium concentration, Fe-Ti-V Ore, Hematite reduction, Carbothermic reduction, Magnetic separation.

# Índice de Figuras

Figura 1. Lista de materiais críticos resultados de 2020 comparados com
resultados de 2017, Comissão Europeia (2020)
Figura 2. Arrecadação trimestral de CFEM (valor nominal em bilhões), ANM
(2022)
Figura 3. Diagrama da estrutura da bateria de redox de vanádio, adaptado de
Yang (2021)
Figura 4. Superfícies rugosas no interior de uma rede produzida por fusão de
leito em pó a laser visão interna por microCT, Froes (2019)
Figura 5. Fluxograma de operações unitárias genérico para obtenção de $V_2O_5$ a
partir de minérios de magnetita titanoferrosas, adaptado de Gilligan e Nikoloski
(2020)
Figura 6. Fluxograma do processo de obtenção de $V_2O_5$ a partir de escorias
contendo vanádio, adaptado de Wang (2020) 33
Figura 7. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir do carvão mineral,
adaptado de Wang (2014) 34
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores   desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores   desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores   desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores   desativados, adaptado de Ferrela (2020)
Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores   desativados, adaptado de Ferrela (2020)

Figura 16. Haste e cadinho utilizados para os ensaios da balança
termogravimétrica56
Figura 17. Diagrama de redução dos óxidos de ferro cor CO e CO <sub>2</sub> , adaptado de
Carvalho, 2008
Figura 18. Fluxograma dos ensaios de redução 58
Figura 19. Forno elétrico tubular estático60
Figura 20. Forno elétrico tubular rotativo61
Figura 21. (a) Esquema do cadinho cilíndrico de duas câmaras e (b) foto do
cadinho de duas câmaras62
Figura 22. Fluxograma das análises de caracterização do minério reduzido 64
Figura 23. Distribuição granulométrica cumulativa do minério oxidado 69
Figura 24. Difratograma de raios-X do minério oxidado71
Figura 25. Perdas de massa pela balança termogravimétrica (a) 400°C, (b)
500°C, (c) 600°C e (d) 700°C
Figura 26. Modelos cinéticos comparados com os dados experimentais das
reduções isotérmicas (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C
Figura 27. Curvas das funções do modelo cinético de primeira ordem em função
do tempo
Figura 28. Curva de Arrhenius
Figura 29. Difratograma de raios-X do minério oxidado (a), dos produtos
reduzidos (b) e dos produtos com redução incompleta (c)
Figura 30. Difratograma de raios-X do minério oxidado (a), dos produtos
reduzidos (b) e dos produtos com redução incompleta (c)
Figura 31. Porcentagem de hematita e magnetita nos produtos pós reduções
pelos tempos de 1, 2 e 3 h a 400°C82
Figura 32. Difratograma de raios-X do produto de redução do ar sintético com
carvão a 400, 500, 600 e 700°C por 3 h
Figura 33. Difratograma de raios-X do minério oxidado (a) e difratograma
característico dos produtos reduzidos a 400, 500, 600 e 700°C por 3 h (b) 84
Figura 34. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do produto de
redução formado a 700°C por 3 h 85
Figura 35. Espectro de EDS do ponto reduzido a 700°C por 3 h 86
Figura 36. Difratograma de raios-X do produto de redução (a), fração magnética
(b) e fração não magnética (c) 89

Figura 37. Balanço de massa para o processo estudado	91
Figura 38. Decomposição do metavanadato de amônio para pentóxido	de
vanádio, (a) metavanadato de amônio e (b) pentóxido de vanádio	92
Figura 39. Simulação da redução carbotermica do pentóxido de vanádio	no
software FactSage	93
Figura 40. Redução térmica do pentóxido de vanádio para carboneto de vanác	dio,
(a) amostra inicial e (b) produto da redução com CO/CO <sub>2</sub>	93
Figura 41. Difratograma de raios-X do (a) pentóxido de vanádio e o (b) produ	uto
de redução a 700°C por 3 h com CO/CO <sub>2</sub>	94

# Índice de Tabelas

Tabela 1. Minérios de vanádio e suas fórmulas moleculares, adaptado de Gasik
(2013)
Tabela 2. Minérios de titânio e suas formulas moleculares, Nguyen e Lee (2018).
Tabela 3. Teores de magnetita, ilmenita e pentóxido de vanádio em minérios de
titanomagnetita, adaptado de Yang <i>et al.</i> (2021) e Silva e Sampaio (2021) 29
Tabela 4. Energia de ativação para redução da hematita com vários agentes
redutores, Adaptado de Ponomar et al. (2019) 45
Tabela 5. Modelos de controle cinético na forma integral e derivada, Adaptado
de Khawam e Flanagan, 2006 48
Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos para o diagrama de Ellingham
Tabela 7. Ensaios realizados no forno tubular estático e rotativo
Tabela 8. Mecanismos de controle de reação sólido-gás utilizados no estudo
cinético63
Tabela 9. Porcentagem mássica dos elementos encontrados no minério oxidado.
Tabela 10. Porcentagem das fases encontradas no minério oxidado
Tabela 11. Comparação dos ensaios de redução em forno rotativo e forno
estático
Tabela 12. Porcentagem mássica dos elementos nas frações magnética e não
magnética
Tabela 13. Distribuição dos elementos nas frações magnética e não magnética.
Tabela 14. Porcentagem encontrada nas frações pós separação magnética90
Tabela 15.Recuperação de vanádio pós lixiviação

## Sumário

1. INT	FRODUÇÃO	15
2. RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1.	Mineração no Brasil	20
2.2.	Vanádio	21
2.3.	Titânio	26
2.4.	Processos de obtenção de vanádio	29
2.4	1.1. Recuperação de vanádio de minérios titanomagneticos	29
2.4	2. Rcuperação a partir da escória	32
2.4	.3. Recuperação de vanádio de carvão mineral	33
2.4	4.4. Recuperação de vanádio a partir de catalisadores	35
2.5.	Processo de obtenção de titânio	37
2.6.	Deposito mineral de Campo Alegre de Lourdes	38
2.7.	Redução carbotérmica	40
2.8.	Estudo cinético	43
2.8	8.1. Equações cinéticas	46
2.9.	Problemática e hipótese da dissertação	49
3. OB	BJETIVOS	50
4. MA	ATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1.	Atividades realizadas no minério de Fe-Ti-V	53
4.1	.1. Homogeneização e quarteamento	53
4.1	.2. Caracterização do minério	53
i.	Análise Granulométrica	54
ii.	Digestão ácida em micro-ondas	54
iii.	Espectrometria de emissão óptica por plasma a	coplado
ind	lutivamente (ICP OES)	54
iv.	Difratometria de raios-X (DRX)	55
ν.	Balança termogravimétrica (TG)	55

	4.1.3.	Ensaios de redução	56
	i.	Ensaios de redução com CO/CO2 no forno tubular estático e rotat	ivo
			58
	ii.	Ensaios de redução com a gaseificação do carvão no forno tubu	ular
	rotativo		.01
	4.1.4.	Estudo cinético	62
	4.1.5.	Caracterização do material reduzido	64
	i.	Difratometria de raios-X	64
	ii.	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de ener	gia
	dispers	iva (MEV-EDS)	64
	iii.	Analisador de carbono	65
	4.1.6.	Separação magnética	65
	4.1.7.	Caracterização dos produtos	65
	4.1.8.	Calcinação da fração magnética	66
	4.1.9.	Lixiviação da fração magnética	66
4	.2. Ati	vidades realizadas no metavanadato de amônio P.A	67
	4.2.1.	Decomposição térmica	67
	4.2.2. térmica	Caracterização do metavanadato de amônio pós decomposiç	ção .67
	4.2.3.	Ensaios de redução	67
	4.2.4.	Caracterização do produto de redução do pentóxido de vanádio.	68
	i.	Perda de massa	68
	ii.	Difratometria de raios-X	68
5.	RESUL	TADOS E DISCUSSÕES	69
5	5.1. Ati	vidades realizadas no minério de Fe-Ti-V	69
	5.1.1.	Caracterização do minério	69
	i.	Analise granulométrica	69
	ii.	Quantificação dos elementos presentes no minério	70

	iii.	Difratometria de raios–X	1
	iv.	Termogravimetria73	3
	5.1.2.	Estudo cinético	1
	5.1.3.	Caracterização do material reduzido78	3
	i.	Ensaio de redução com CO/CO2 no forno tubular estático	3
	ii.	Ensaio de redução com CO/CO2 no forno tubular rotativo	)
	iii.	Comparação dos ensaios de redução em forno estático e forno	כ
	rotativo	8´	1
	iv.	Ensaio de redução com a gaseificação do carvão no forno rotativo	)
	v.	Microscopia eletrônica de varredura84	1
	vi.	Analisador de carbono	3
	5.1.4.	Separação magnética	3
	5.1.5.	Lixiviação da fração magnética90	)
5	.2. Ativ	vidades realizadas no metavanadato de amônio P.A	2
	5.2.1.	Decomposição térmica	2
	5.2.2.	Redução do pentóxido de vanádio para carboneto de vanádio 92	2
	5.2.3.	Difratometria de raios-X94	1
6.	CONCL	-USÃO	5
RE	FERÊNC	CIAS BIBLIOGRÁFICAS	3

### 1. INTRODUÇÃO

Há uma vasta aplicação dos metais vanádio e titânio devido às suas características físicas e químicas, como resistência a corrosão, desgastes e choques físicos. Esses metais são amplamente utilizados em ligas metálicas, indústria aeroespacial e tintas (YANG *et al.*, 2021).

O vanádio é utilizado em indústrias químicas como catalizador, muito aplicado na produção de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), na indústria eletrônica e em sensores. Também há o consumo do vanádio na produção de baterias de fluxo redox com o aumento dos estudos em energias renováveis (DASSIST *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021).

O titânio, por sua vez, é muito aplicado na indústria aeroespacial, automotiva, em peças de jatos, carros, em mísseis e foguetes, nas indústrias química, petroquímica, de papel e tintas (FROES *et al.*, 2019; SHA & MALINOV, 2009).

Com o aumento da utilização de vanádio e titânio em diversos setores sem o aumento de sua oferta, a distribuição desses metais pode se tornar dificultosa em decorrência de sua escassez. Com isso, ambos entram em listas de metais com riscos de fornecimento pelo mundo, como na União Europeia, Estados Unidos e Brasil (Comissão Europeia, 2020; Departamento do Interior, 2021; Comitê Interministerial de Análise de Projetos de Minerais Estratégicos, 2021).

Devido ao risco de escassez de fornecimento desses metais, faz-se necessário investimentos em novos estudos, como rotas para o aproveitamento de minérios ainda não explorados, como os minérios oxidados Fe-Ti-V. Assim, para novas aplicações, é possível aumentar o percentual obtido com extrações, reaproveitamento de ligas e resíduos que contêm esses metais.

A mina de Campo Alegre de Lourdes, localizada no estado da Bahia, Brasil, apresenta potencial para exploração de minério de titânio e vanádio em rochas titanomagnéticas. Todavia, como a estrutura do ferro se encontra com a camada superficial, cerca de 50 m de profundidade, em estado oxidado – hematita –, o minério não se encaixa em rotas industriais já existentes. Com isso, Domingos (2020) e Aguiar (2022) trazem melhoras com processos hidrometalúrgicos que promovem uma separação do minério de vanádio do titânio (SILVA e SAMPAIO, 2013).

15

As rotas de produção do vanádio podem variar de acordo com o tipo de minério em que se encontra, porém a rota convencional para minérios titanomagnéticos envolve as seguintes operações: britagem e moagem, aumentando a área superficial e fazendo com que o minério seja processado nas próximas operações; separação magnética de baixo campo (1500 G), aplicada para concentrar o vanádio e realizar a separação da magnetita, contendo o vanádio, da ilmenita e demais minerais de ganga (CHEN e CHU, 2014; GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020; YUAN, 2020); calcinação salina, responsável por formar compostos de vanádio solúveis em água; a lixiviação em água, que faz com que o vanádio seja separado de outros metais contidos no minério, passando para a retirada de silício; seguindo ainda para a precipitação com metavanadato de amônio e, por fim, a decomposição térmica do metavanadato em atmosfera com ar, obtendo ao final o pentóxido de vanádio (GILLIGAN e NIKOLOSKI, 2020; MOSKALYK e ALFANTAZI, 2003).

Com isso, o presente trabalho tem o objetivo de adicionar uma etapa nos processos já existentes na indústria, com a redução da hematita presente no minério oxidado de Fe – Ti – V para magnetita, concentrando o vanádio por meio da separação magnética em baixo campo. Para isso, foram estudadas reduções do minério de Campo Alegre de Lourdes em forno tubular estático e rotativo com mistura redutora de CO/CO<sub>2</sub>, reduções em forno tubular rotativo a partir da criação da atmosfera redutora com Ar e carvão e redução do pentóxido de vanádio com mistura redutora de CO/CO<sub>2</sub>.

A presente pesquisa trás uma opção de exploração sustentável de todas as frações do vanádio presente no minério, contribuindo nos aspectos sociais e ambientais. De acordo com os "Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)" elaborado pela Organização das Nações Unidas (ONU) (2021), esse trabalho se encaixa nos objetivos:

- 8 Trabalho descente e crescimento econômico: trazendo melhorias eficientes dos recursos globais no consumo e produção, obtendo o crescimento econômico de forma sustentável.
- 9 Industria, inovação e infraestrutura: fortalecimento da pesquisa científica, melhorando a capacidade tecnológica nos setores industriais, com incentivo a inovação.

 12 – Assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis: utilização sustentável de produtos químicos e de seus resíduos, produzindo uma gestão sustentável e eficiente dos recursos naturais minimizando seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente.

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com a intenção de promover o desenvolvimento sustentável da mineração é importante o estudo de novos métodos que tragam a recuperação completa dos minérios da mina, com isso a produção a partir do minério oxidado, até então não explorado, traz uma nova fonte de obtenção do mesmo. Além da exploração de fontes secundarias, como rejeitos e resíduos, a produção a partir dessas fontes, além de diminuir a quantidade de minério a ser extraída, resolve o problema da alta geração de pilhas ou barragens de resíduos e rejeito. Fornecendo, assim, uma nova forma de produção e gerando recursos para as empresas produtoras.

A Comissão Europeia publica de três em três anos um estudo de materiais críticos, visando a apontar a importância dos riscos de fornecimentos das matérias-primas exploradas para a economia e desenvolvimentos tecnológicos futuros. No ano de 2020, última versão publicada, o titânio foi incluído na lista de metais com risco de fornecimento e a presença do vanádio foi mantida, eis que já figurava nessa lista desde 2011. Com isso, certifica-se ainda mais a importância do estudo de novas fontes de obtenção desses dois metais. É possível observar na Figura 1 os dados produzidos pela Comissão Europeia (Comissão Europeia, 2020).



Figura 1. Lista de materiais críticos resultados de 2020 comparados com resultados de 2017, Comissão Europeia (2020).

Na Figura 1 é possível observar que o titânio, que até o último relatório, em 2017, não integrava essa lista, apresentou no ano de 2020 uma importância econômica de 4,7 em uma escala de 0 a 9 com um risco de fornecimento de 1,3 em uma escala de 0 a 7. Essa mudança de categoria pode ser justificada pela alta utilização do titânio e suas ligas em diversos setores industriais. Para o vanádio é possível observar que a importância econômica cresceu de 3,5 para 4,4, com risco de fornecimento saindo de 1,5 para 1,7 (Comissão Europeia, 2020).

No ano de 2021, o Departamento do Interior (DOI) dos Estados Unidos, com o intuito de obter uma estratégia federal para garantir o abastecimento seguro e confiável de minerais críticos, publicou uma lista com 66 minérios com risco de fornecimento. Em uma ordem decrescente, o vanádio ficou na 21ª e o titânio na 26ª posição (Departamento do Interior, 2021), evidenciando o potencial cada vez maior de desabastecimento e escassez de tais minérios.

Em relação ao Brasil, o Comitê Interministerial de Análise de Projetos de Minerais Estratégicos (CTAPME), por força do Decreto nº 10.657, publicado em 24 de março de 2021, elaborou uma lista de minerais estratégicos para o país, onde o vanádio figurou na 16ª e o titânio na 13ª posição (item II, referente a bens minerais que têm importância pela sua aplicação em produtos e processos de alta tecnologia), o que denota a importância desses dois metais para o mercado de mineração brasileiro.

### 2.1. Mineração no Brasil

A indústria de mineração é considerada uma indústria base, ou seja, os seus produtos são utilizados como matéria-prima em outras indústrias, sendo assim evidente a importância desse setor e seus produtos para a sociedade. De acordo com o Ministério de Minas e Energia, no ano de 2021 a mineração no Brasil é responsável por 4,8% do Produto Interno Bruto (PIB) do país, constituindo um papel de alta relevância no fomento e geração de empregos e na estabilidade macroeconômica.

Em relação ao seu desempenho econômico, a Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) e a Taxa Anual por Hectare (TAH) – que correspondem por 99% da arrecadação da Agência Nacional de Mineração (ANM) – apontam uma arrecadação de R\$ 3,30 bilhões apenas no terceiro trimestre de 2021, registrando um aumento de 32,8% frente ao resultado obtido no segundo trimestre de 2021 como se vê na Figura 2 (ANM, 2022).



Figura 2. Arrecadação trimestral de CFEM (valor nominal em bilhões), ANM (2022).

As substâncias minerais com maior participação no total das receitas da CFEM foram o minério de ferro (87,9%), o ouro (2,9%), cobre (2,8%), calcário (1,3%) e

alumínio (1,0%). Essas cinco substâncias somadas representam 95,9% de toda a arrecadação da CFEM no trimestre (ANM, 2022).

As novas aplicações do vanádio em baterias de fluxo redox, que representaram e um aumento na sua demanda sem uma oferta correspondente, vêm tencionando os preços desse minério em escala global. Esse movimento já fez com que o preço do kilo de vanádio subisse 60,5%, saindo de \$16,75 USD/kg em dezembro de 2021 para \$26,89 USD/kg para março de 2022 (MINERAL PRICES, 2022).

De acordo com a ANM, no ano de 2020 foram extraídas 412.661,18 t de minério de vanádio, na forma de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e associado ao ferro na forma de magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A extração desse minério foi obtida no estado na Bahia, em Maracás: o estado representa a única fonte de minério de vanádio extraída no Brasil. Paralelamente, no mesmo ano foram extraídas 109.168 t de titânio, na forma de ilmenita (FeO.TiO<sub>2</sub>), e rutilo (TiO<sub>2</sub>) obtidos nos estados de Paraíba, Rio de Janeiro e Rondônia (AMN, 2021).

### 2.2. Vanádio

O vanádio é um metal não ferroso, sendo encontrado em torno de 65 minérios diferentes (vanadita, carnotita, patronita, entre outros), conforme ilustrado na Tabela 1, quando usado em ligas agrega valor as propriedades físicas do material, trazendo contribuições nas indústrias do aço, química, petróleo e energia. Sendo descoberto em 1803 pelo mineralogista A.M. del Rio que estava estuando minérios de chumbo o catalogou erroneamente como cromo. Em 1830 o químico N.G. Sefström separou um elemento do processo de fundição de ferro e o nomeou de vanadis, sendo provado depois pelo químico F Wöhler que o elemento que o Sefström encontrou era o mesmo que foi descoberto pelo del Rio (NOMURA, 2020; YANG *et al.*, 2021).

Grupos minerais	Fórmulas aproximadas	
Patronita	V <sub>2</sub> S	
Vanadinita	Pb5(VO4)3Cl	
Rocha fostato vanadífera	Ca5(PO4, VO4)3(F, Cl, OH)	
Bravoita	(Fe, Ni, V) S <sub>2</sub>	
Sulvanita	$3Cu_2S.V_2S_6$	
Davidita	(Fe, Cr) (Ti, u, v, RE) O <sub>3</sub>	
Roscoelita	K(V, AI, Mg) <sub>3</sub> (AISi <sub>2</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	
Kulsonite	(Fe, V) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Carnotita	K2(UO2)2(VO4).3H2O	
Descloizite	4(Cu, Pb, Zn)S.V₂O₅H₂0	
Cuprodescloizite	5(Cu, Pb)O.(V, As) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2H <sub>2</sub> O	
Magnetita titanifera	(Fe, V, Ti) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	

Tabela 1. Minérios de vanádio e suas fórmulas moleculares, adaptado de Gasik (2013).

Podendo ser aplicado na forma de oxido (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>), em ligas (como FeO.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VCa e VNi<sub>3</sub>) e em carbonetos (VC), o vanádio é muito aplicado na indústria siderúrgica, em ligas metálicas. Quando o vanádio é adicionado ao aço ele possui afinidade com o carbono, nitrogênio e oxigênio, gerando compostos estáveis com esses elementos, formando em maioria carbonetos possui a função de refinar as estruturas e grãos na liga, a qual reduz a sensibilidade ao aquecimento, aumenta a força e dureza da liga, resistência a corrosão e capacidade de carga ao impacto (YANG *et al.*, 2021).

Os óxidos de vanádios possuem aplicações na indústria eletrônica, de tintas, energia e química. São encontrados na forma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> e VO. O

dióxido de vanádio (VO<sub>2</sub>) é vastamente utilizado em dispositivos ópticos, eletrônicos e fotoelétricos devido as suas propriedades condutivas (YANG *et al.*, 2021).

O trióxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é insolúvel em água e solúvel em ácido, é um agente redutor forte e sua produção ocorre a partir da redução do pentóxido com hidrogênio, carbono, monóxido de carbono, pela via termal de decomposição do pentóxido de vanádio, ou pela calcinação do metavanadato de amônio. O V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também é utilizado para decoração de vidros e cerâmica na coloração dos mesmos (YANG *et al.*, 2021).

O Pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é utilizado como catalizador em reações orgânicas ou inorgânicas devido a sua decomposição para trióxido de vanádio e produção de oxigênio, é um forte oxidante e fácil de reduzir para outras variedades de óxidos de valências mais baixas (YANG *et al.*, 2021).

Um exemplo da aplicação de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como catalizador é na produção do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), muito importante em várias indústrias, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é empregado com suporte de metais alcalino como (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e silicatos, formando o catalizador V-K-Si (YANG *et al.*, 2021, WAN *et al.*, 2020, KUPC *et al.*, 2011). Assim, o composto promove a aceleração da taxa de reação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) para trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), Equação 1, em seguida o SO<sub>3</sub> é passado em uma torre de absorção de acordo com a Equação 2 onde é reagido com água e então é formado o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (YANG *et al.*, 2021, WAN *et al.*, 2020, KUPC *et al.*, 2011).

$$SO_2 + V_2O_{5(s)} \to SO_{3(g)} + 2VO_{2(s)}$$
 Equação 1

$$SO_{3(q)} + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
 Equação 2

O vanádio também vem sendo muito aplicado na indústria de energia na produção de baterias, como um cátodo secundário trazendo um aumento na atividade eletrolítica, aumento na habilidade de carga e descarga fornecendo um ciclo de estabilidade para liga. Quando comparada as baterias de cromo e níquel, que são encontradas no mercado, as baterias de fluxo redox de vanádio (BRV) tem vantagens técnicas, como uma vida maior, suporta longas cargas e descargas frequentes, e com

uma tecnologia considerada não poluente, é principalmente utilizada em energias renováveis (DASSIST *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021).

Em baterias de fluxo redox a energia é armazenada pelas mudanças químicas nos eletrólitos, esses fluidos contêm substâncias que podem armazenar energia por reações de oxidação e redução eletroquímica. O vanádio pode formar íons com quatro estados de forma de valência, sendo, V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup>, que possuem propriedades químicas ativas, pares de valência são formados em meio ácido, com estado de valência de V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> e V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> onde a diferença de potencial entre esses dois pares elétricos é 1,255 V (DASSIST *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021).

As baterias de tipo BRV são do tipo de baterias redox que possuem líquido circulando e substâncias ativas. A solução é bombeada de um tanque de armazenamento externo para a célula na pilha, assim completando a reação eletroquímica e então retorna para o tanque de armazenamento, esse movimento é feito continuamente, como observado na Figura 3 (DASSIST *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021).



Figura 3. Diagrama da estrutura da bateria de redox de vanádio, adaptado de Yang (2021).

Uma outra forma de aplicação para o vanádio é quando ligado ao bismuto, formando o vanadato de bismuto (BiVO<sub>4</sub>), formando um material utilizado na indústria

de revestimento, sendo uma alternativa para pigmentos de cromo e cádmio e uma opção podendo ser utilizado ambientalmente amigável e não-tóxico. O vanadato de bismuto também é um fotocatalisador, apresentando uma condição que a luz pode reagir sem mudar as propriedades do material. Assim, realizar uma reação parecida com a fotossíntese das plantas, onde, por meio da irradiação solar o fotocatalisador absorve parte dos raios ultravioleta, enquanto simultaneamente decompõem substâncias inorgânicas e organismos prejudiciais (YANG *et al.*, 2021).

O carboneto de vanádio (VC) é considerado um carboneto de metal de transição, juntamente como compostos como carboneto de tungstênio (WC), carboneto de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C) e carboneto de titânio (TiC), o carboneto de vanádio apresenta propriedades físicas e químicas como auto ponto de fusão, dureza superior e alta estabilidade térmica/química, onde uma vez formado o composto não é desfeito por lixiviação ou redução térmica (CHEN *et al.*, 2021).

Sendo utilizado na indústria cerâmica como refrator, também é aplicado em catalises, armazenamento de energia e em ligas metálicas, sua produção pode ser feita por algumas rotas diferentes, como por redução carbotérmica, por eletro redução e por resinas fenólicas (CHEN *et al.*, 2021; LI, *et al.*, 2011; WU, *et al.*, 2016).

A produção de carboneto de vanádio a partir da redução carbotérmica conta com a adição de pentóxido de vanádio ao meio redutor de CO/CO<sub>2</sub> em temperaturas acima de 1100°C (LI, *et al.*, 2011). A redução por via carbotermica também pode ser feita a partir da adição de gases que contenham carbono em sua composição, como por exemplo mistura de hidrogênio com metano (CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>), sendo feita a temperatura de 900°C (KAPOOR & OYAMA, 1995).

O carboneto de vanádio produzido por eletro redução tem como método a adição de metavanadato de sódio (NaVO<sub>3</sub>) em uma solução de sal fundido a 600°C com borbulhamento de CO<sub>2</sub> (CHEN *et al.*, 2011). A equação de redução da formação do carboneto de vanádio é observada nas Equações 3, 4 e 5.

$$VO_3^- + 2e^- \to VO_2^- + O^{2-}$$
 Equação 3

$$CO_2^{2-} + 2e^- \to C + 2O^{2-}$$
 Equação 4

$$VO_3^- + C \rightarrow VC + 2O^{2-}$$
 Equação 5

A produção de carboneto de vanádio a partir de resinas fenólicas é realizado na adição de  $V_2O_5$  a resina fenólica ( $C_7H_6O_2$ ) em uma razão molar de 1:1.2 por 2 h a temperaturas acima de 1100°C (WU *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2021). A equação da formação do carboneto de vanádio é observada nas Equações 6, 7 e 8.

$$V_2O_5 + C \rightarrow 2VO_2 + CO$$
 Equação 6

$$2VO_2 + C \rightarrow V_2O_3 + CO \qquad \qquad \text{Equação 7}$$

$$3V_2O_3 + 17C \rightarrow V_6C_8 + 9CO$$
 Equação 8

#### 2.3. Titânio

O titânio é um metal de transição descoberto em 1791 pelo clérigo Gregor W., alguns anos depois Klaproth M. H. nomeou o material como titânio em referência aos titãs da mitologia grega. Este metal é encontrado em inúmeros depósitos minerais, predominando em rutilo (TiO<sub>2</sub>) e ilmenita (TiO<sub>2</sub>.FeO), podendo ser observado outros minérios de titânio na Tabela 2 (FROES *et al.*, 2019).

Grupos funcionais	Formulas
Perovskita	CaTiO <sub>3</sub>
Ilmenita	FeO.TiO <sub>2</sub>
Arizonita	FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Esfeno	CaTiSiO₃
Anatase	>95% TiO <sub>2</sub>
Leucoxeno	>65% TiO2
Rutilo	~95% TiO2
Geiquielita	MgTiO₃

Tabela 2. Minérios de titânio e suas formulas moleculares, Nguyen e Lee (2018).

Nas recentes décadas a classe de materiais contendo titânio tem sido desenvolvida para diversos níveis de aplicações. O titânio é ligado a metais como ferro, alumínio, vanádio e molibdênio, resultando em ligas fortes e de baixas densidades usadas na indústria aeroespacial (peças em jatos, mísseis e foguetes), materiais militares, em aplicações industriais (química e petroquímica, usinas de dessalinização e papel), indústria automotiva, agroalimentar, medicinal, odontológica, artigos esportivos, joias, celulares e outras variedades de aplicações (FROES *et al.*, 2019; SHA & MALINOV, 2009).

Esse aumento no uso de titânio teve início na indústria aeroespacial que precisava de novos materiais com maior resistência em relação ao peso, as vantagens das ligas de titânio são baixa densidade, que se situa entre o alumínio e ferro e proporciona uma maior resistência em relação ao peso permitindo estruturas mais leves e fortes, resistência superior à corrosão e erosão em vários ambientes, capacidade de altas temperaturas na faixa de 300 – 600°C (SHA & MALINOV, 2009).

O titânio é um metal atrativo para equipamentos na indústria aeroespacial e automotiva devido a sua alta resistência física, ao aquecimento e a corrosão e leveza quando comparado a outros materiais, como alumínio, ligas de magnésio e fibras de carbono. Contudo, quando se compara a utilização do titânio na indústria aeroespacial e automotiva, o mesmo acaba sendo mais empregado na indústria aeroespacial, pois, as peças feitas em titânio acabam agregando valor na produção em larga escala, então, na indústria automotiva normalmente as peças são produzidas em ligas de ferro, que também possui versatilidade de produção (FURUTA, 2019).

Regeneração de ossos e biomateriais tem sido um tópico em ascensão devido à possibilidade de criar implantes que podem se ligar ao osso já existente. As ligas de titânio são adequadas para esse propósito, provando que possui biocompatibilidade somada às propriedades mecânicas necessárias. As ligas de titânio são os materiais mais estudados para fabricações aditivas de metais. Isso significa que implantes com designe customizados podem ser produzidos usando a tecnologia de fabricação aditiva de metais (POLYAKOV *et al.*, 2021; YADROITSAVA *et al.*, 2019).

Essa tecnologia é a mais indicada graças a fusão de leito em pó a laser, que possui as vantagens de construir matérias com ângulos internos e boa representação de superfícies rugosas, como observado na Figura 4 (POLYAKOV *et al.*, 2021; YADROITSAVA *et al.*, 2019).



Figura 4. Superfícies rugosas no interior de uma rede produzida por fusão de leito em pó a laser visão interna por microCT, Froes (2019).

### 2.4. Processos de obtenção de vanádio

O processo de obtenção do vanádio pode ser alcançado de diversas formas, como recuperação a partir de escória, a partir da reciclagem de catalisadores, do carvão mineral e a partir de minérios de titanomagnetita.

Possuindo suas similaridades, o processo de recuperação de vanádio varia de acordo com a matéria-prima, podendo obter ao final da produção vanádio com características diferentes, dependendo da forma que o mesmo se encontra.

2.4.1. Recuperação de vanádio de minérios titanomagneticos

As maiores minas de vanádio já exploradas no mundo estão localizadas na China, Rússia, África, Canada, Estados Unidos e Brasil, obtido a partir da titanomagnetita, possuem concentrações em média de 15% - 80% de magnetita, de 0,13% - 1,5% de pentóxido de vanádio e de 1,88% - 15% de ilmenita e sua composição, conforme ilustrado na Tabela 3 (YANG *et al.,* 2021).

Tabela 3. Teores de magnetita, ilmenita e pentóxido de vanádio em minérios de titanomagnetita, adaptado de Yang *et al.* (2021) e Silva e Sampaio (2021).

	Concentração do minério de titanomagnetita (%)			
Pais	Magnetita	Ilmenita	Pentóxido de vanádio	
China	31,00	9,00	0,28	
Maracás – BR	65,00	15,00	1,50-0,98	
Rússia	15,00-17,00	0,43-1,88	0,13	
Estados Unidos	34,00	18,00-20,00	0,45	
África	53,00-37,00	12,00-15,00	1,40-1,90	
Canada	50,00-55,00	10,00	0,40	

O processamento do minério de vanádio pode variar de acordo com a mina. Em geral para minérios de magnetita titanoferrosas com vanádio, sendo a mais encontrada, as operações unitárias que envolvem o processo são a britagem, a moagem, a separação magnética de baixo campo (1500 G), a calcinação salina, a lixiviação com água, a remoção do silício, a precipitação do metavanadato de amônio e pôr fim a decomposição térmica para obtenção do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, podendo ser observado na Figura 5 (YANG *et al.*, 2021; GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020).



Figura 5. Fluxograma de operações unitárias genérico para obtenção de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a partir de minérios de magnetita titanoferrosas, adaptado de Gilligan e Nikoloski (2020).

A britagem e moagem são etapas preparatórias do minério, utilizadas para a redução de tamanho do material fornecendo uma maior área superficial, aumentando a liberação mineral. Assim, aumentando a interação do minério nas etapas seguintes (NEIKOV *et al.*, 2019; KEKEC *et al.*, 2009).

A separação magnética é responsável por concentrar o vanádio em uma das frações, podendo variar de acordo com minério obtido. Como o vanádio é ligado à magnetita, obtém-se a maior concentração na fração magnética. Por outro lado, a fração do minério ligado ao titânio está concentrado na fração não magnética (CHEN e CHU, 2014; GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020; YUAN, 2020).

Seguido por outro processo de concentração, a calcinação salina, geralmente sendo carbonato de sódio ou cloreto de sódio, é realizada para converter o vanádio contido no composto em vanadato de sódio, que é solúvel em água, como observados nas Equações 9 e 10 (CHEN e CHU, 2014; GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020; PENG, 2019).

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 \rightarrow 2 NaVO_3 + CO_2$$
 Equação 9

$$FeV_2O_4 + Na_2CO_3 + 1,25 O_2 \rightarrow 2 NaVO_3 + 0,5 Fe_2O_3 + CO_2$$
 Equação 10

Em seguida é feita a lixiviação do material calcinado com água, Equação 11. O metavanadato de sódio é dissolvido em água formando íons dihidrovanadato (GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020).

$$NaVO_3 + H_2O \rightarrow H_2VO_4^{2-} + Na^+$$
 Equação 11

A remoção de impurezas é a etapa responsável pela retirada do silício, que é necessário remover antes da precipitação do vanádio. A remoção do silício pode ser

realizada com a adição de sulfato de alumínio e ácido sulfúrico (GILLIGAN e NIKOLOSKI, 2020; MOSKALYK e ALFANTAZI, 2003; PENG 2019).

A etapa de precipitação é feita com a adição de amônia, formando o precipitado de metavanadato de amônio, Equação 12, após a filtração e secagem o metavanadato normalmente é decomposição térmica, realizada com ar atmosférico a 400°C, Equação 13, obtendo ao final o pentóxido de vanádio precipitado (GILLIGAN e NIKOLOSKI, 2020; MOSKALYK e ALFANTAZI, 2003; PENG, 2019).

$$H_2VO_4^{2-} + NH_4^+ \rightarrow NH_4VO_3 + H_2O$$
 Equação 12

$$2 NH_4 VO_3 + 2 CO = V_2O_5 + 2 NH_3 + H_2O + 2 CO_2$$
 Equação 13

#### 2.4.2. Rcuperação a partir da escória

A recuperação do vanádio a partir da escoria tem como objetivo a oxidação do metal a sua valência mais alta, sendo V<sup>5+</sup>, obtendo pentóxido de vanádio ao final do processo, observado na Figura 6 o fluxograma do processo (WANG *et al.*, 2020).





A operação de calcinação é responsável pela oxidação do V<sup>3+</sup> para V<sup>5+</sup>, para isso é utilizado sais de sódio ou de cálcio, formando espécies solúveis na presença de oxigênio. A etapa seguinte à lixiviação pode ser feita com água, quando a calcinação é realizada com sódio ou realizando a lixiviação ácida, quando a calcinação é feita com cálcio (LI *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2020; GILLIGAN e NIKOLOSKI, 2020).

A precipitação do vanádio é feita pela adição de sal de amônio, fazendo com que seja formando metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) que é facilmente cristalizado na solução. A última etapa é a calcinação do precipitado, fazendo a remoção da amônia, obtendo pentóxido de vanádio ao final (WEN *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017).

### 2.4.3. Recuperação de vanádio de carvão mineral

O vanádio presente no carvão mineral está ligado a estruturas minerais aluminossilicatos, fazendo com que o mecanismo de extração para a recuperação do

vanádio seja complexo, observado na Figura 7 o processo de recuperação (WANG *et al.*, 2014).



Figura 7. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir do carvão mineral, adaptado de Wang (2014).

O primeiro processo é a moagem, aumentando a área especifica do carvão e possibilitando a realização das próximas etapas, em seguida a calcinação é realizada com cloreto de sódio faz com que o V<sup>3+</sup> seja oxidado para V<sup>4+</sup> ou até V<sup>5+</sup>, fazendo que a lixiviação seja possível (WANG *et al.*, 2014; DONG *et al.*, 2020)

Porém, na pesquisa de Zhang e colaboradores (2011), foi estudado o processo em a etapa de calcinação, fazendo com que o carvão mineral seja aplicado direto na lixiviação ácida.

Em seguida o vanádio é recuperado por extração por solventes, sendo utilizado extratastes ácido di (2-etil-hexil) fosfórico e tri-butil-fosfato, fazendo com que impurezas como silício, alumínio e ferro sejam digeridas (ZHANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013).

A recuperação do vanádio também pode ser realizada por troca iônica, com resinas aniônicas de base forte, como Cl<sup>-</sup>. A precipitação é feita com cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl;) fazendo a precipitação do metavanadato de amônio, seguida pela calcinação produzindo pentóxido de vanádio (ZHANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013).

2.4.4. Recuperação de vanádio a partir de catalisadores

A reciclagem de catalisadores, faz com que o vanádio já utilizado na indústria seja reinserido no mercado, podendo ser utilizado novamente na indústria de catalisadores ou até mesmo em outras linhas (FERELLA, 2020).

Os catalisadores utilizados na reciclagem são catalisadores de redução catalítica seletiva (*selective catalytic reduction* SCR), utilizado em reduções de emissões de óxido de nitrogênio proveniente de queima de combustíveis fosseis na indústria (CHOI *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2020).

Os processos utilizados na reciclagem dos catalisadores envolvem moagem, podendo ou não ser realizado calcinação alcalina, seguindo para lixiviação ácida, precipitação e pôr fim a calcinação, observado na Figura 8 (FERELLA, 2020; CHOI *et al.*, 2018).



Figura 8. Fluxograma de recuperação de vanádio a partir de catalisadores desativados, adaptado de Ferrela (2020).

A moagem é feita até que o catalisador chegue ao tamanho de partículas entre 1 e 200  $\mu$ m, a etapa de calcinação alcalina é realizada para reciclar catalisadores de hidrodessulfurização, formando compostos a base de vanádio solúveis em água. A lixiviação ácida é uma etapa que pode ser realizada para extrair outros metais insolúveis em meio básico, como o titânio (CHOI *et al.*, 2018; FERELLA, 2020; YUAN *et al.*, 2020).

Diferentemente do caso da recuperação de vanádio de carvão mineral quando os catalisadores passam direto para a lixiviação ácida, sem a etapa de calcinação, isso resulta em uma fraca interação entre o vanádio e o suporte do catalizador, fazendo
com que a recuperação obtenha resultados inferiores (FERELLA, 2020; CHOI *et al.*, 2018).

# 2.5. Processo de obtenção de titânio

A ilmenita (FeO.TiO<sub>2</sub>) é a forma mais comum de encontrar titânio nos minérios titanomagneticos, sendo responsável por fornecimento de 90% do consumo mundial de titânio (MOSKALY e ALFANTAZI, 2003; HAVERKAMP *et al., 2016*). Com base nos estudos de Das e colaboradores (2013), foi obtido um fluxograma geral para obtenção de dióxido de titânio (TIO<sub>2</sub>), Figura 9.



Figura 9. Fluxograma geral de recuperação de titânio a partir de minério titanomagnetico, adaptado de Das e colaboradores (2013) e Costa e De Andrade Lima (2019).

As etapas de moagem e britagem tem como finalidade a diminuição do tamanho da partícula, a separação magnética feita em um campo de 1500 G é responsável por concentrar a ilmenita na fração não magnética, em outros casos como método de concentração também pode ser utilizada a flotação (OGASAWARA e ARAÚJO, 2000 ; COSTA & DE ANDRADE LIMA, 2019).

Já a etapa de lixiviação ácida é feita com ácido clorídrico (HCI) mais adição de sais de cloro, intensificando a acidez da solução, com isso o titânio é digerido e pós filtração o titânio é hidrolisado com ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) que então é precipitado, obtendo TiO<sub>2</sub> (DAS *et al.*, 2013).

#### 2.6. Deposito mineral de Campo Alegre de Lourdes

Localizado na região norte-nordeste do estado da Bahia são encontrados importantes depósitos minerais, como o depósito de fosfato em Angico dos Dias, depósitos de níquel e cobre em Caboclo dos Mangueiros, de ferro em Casa Nova, Remanso e Pilão Arcado (SILVA e SAMPAIO, 2021).

Em Campo Alegre de Lourdes, também localizado na região norte-nordeste, observado na Figura 10, é encontrado um depósito de Fe–Ti–V, constituído por titanomagnetita e ilmenita. Essa mina possui uma camada de material intemperizado, entorno de 50 m de profundidade. Somente abaixo dessa profundidade é encontrado o nível não oxidado. O minério na forma de hematita possui magnetismo fraco, apresentando mineralogia de ilmenita e hematita, com teores médios de 49,98% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,74% de TiO<sub>2</sub> e 0,75% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Assim, o maior aproveitamento nessas condições é do titânio, tendo ferro e vanádio como subproduto (SILVA e SAMPAIO, 2021).



Figura 10. Mapa de localização dos depósitos de Ferro, Titânio e Vanádio de Campo Alegre de Lourdes, Silva e Sampaio (2021).

Com base nos minérios encontrados e com os potenciais a serem estudados a região de Campo Alegre de Lourdes é considerada um importante polo míneroindustrial, classificando-se como deposito de classe mundial, com atratividade econômica (SILVA e SAMPAIO, 2021).

Existem trabalhos que estudam a recuperação do vanádio a partir de minérios onde o ferro é encontrado na forma de hematita. A partir deles, foi comprovado que o processo de separação magnética não é eficiente. Conseguintemente, os processos convencionais não obtêm uma quantidade de vanádio econômica viável. (ALCANTRA *et al.*, 1988; CASSA *et al.*, 1986; DELGADO, 1988).

Pesquisas como de Domingos (2020) e Aguiar e colaboradores (2022) estudam rotas hidrometalurgica, da fração não magnética do minério de Fe-Ti-V da mina de Campo Alegre de Lourdes, atingindo uma separação de 80%-90% de vanádio quando

aplicado a lixiviações ácidas, utilizando ácido clorídrico (HCI) com adição de agentes redutores como bifluoreto de sódio (NaHF<sub>2</sub>).

#### 2.7. Redução carbotérmica

Estudos com redução de briquetes produzidos com concentrações parecidas com a de minérios encontrados na China, proporção de 53% de magnetita, 13,03% de ilmenita e 0,53% de pentóxido de vanádio, com frações de carbono de 1,2 e 1,4 em massa. O processo pirometalúrgico foi realizado aquecendo os briquetes a temperaturas de 1275°C, 1300°C, 1325°C, 1350°C por 1 h, com a separação magnética sendo feita em campos de 25, 50, 75, 100 e 125 mT (CHEN e CHU, 2013). Ao final o melhor resultado foi a temperatura de 1350°C, com fração de 1,2 em massa de carbono e campo magnético de 50 MT, sendo um caso especial utilizado esse campo magnético considerado extremamente alto, obtendo uma recuperação de 61,82% de pentóxido de vanádio (CHEN e CHU, 2013).

Com a intensão de diminuir resíduos na indústria e promover um maior aproveitamento no minério de ferro extraído Ponomar e colaboradores (2019) estudaram a redução da hematita para magnetita, fazendo que a concentração do minério seja mais eficiente via separação magnética. Estudando a redução da hematita para magnetita em concentrações baixas de monóxido de carbono (CO), sendo utilizadas misturas de 10%, 30%, 40%, 50% e 100% de CO com temperaturas de redução de 300 a 800°C.

Os melhores resultados foram obtidos na redução com 10% de CO e 90% de CO<sub>2</sub> em temperatura de 600°C, sendo observado que em temperaturas menores 300-500°C o produto de redução ainda presentava hematita em sua composição. Já para temperaturas maiores 700-800°C o produto apresentava trações de wustita, indicando que a redução de parte da magnetita (PONOMAR *et al.*, 2019).

Já em estudos como de Chen e Chu (2019) foi estudada a reação de redução da hematita, o mecanismo e cinética de redução, em uma variação de temperatura de 300 a 1000°C em proporções de 30% de CO e 70% de CO<sub>2</sub>, obtendo a redução da

hematita para magnetita em 400 a 800°C e de 900 a 1000°C foi observado à redução da magnetita para wustila.

Ponomar (2018) com o intuito de fazer a redução da hematita para magnetita um processo mais econômico industrialmente estudou o processo com a criação da atmosfera redutora. O estudo foi separado em duas partes, primeiro foi feita a síntese do monóxido de carbono a partir do aquecimento do carvão a 750°C, após isso foi passado ar no carvão, fazendo com que o carvão reagisse com o oxigênio do ar produzindo CO.

A segunda etapa foi a transferência do ar com CO ao forno a temperatura de 600°C contendo o minério a ser reduzido por 40 min, produzindo a reação de redução da hematita para magnetita. Foi obtido que ao final da redução ainda apresentava o minério ainda apresentava picos característicos de hematita em sua composição, o que levou o autor a concluir que foi formado uma camada de magnetita na superfície das partículas de hematita, fazendo com que a reação fosse inibida (PONOMAR, 2018).

Baseando nos estudos de Ponomar e colaboradores (2019), Chen e Chu (2019) foram definidas algumas constantes a serem estudadas no presente trabalho, tais como temperatura, estudando a redução da hematita para magnetita em temperaturas de 400-700°C, concentração de CO na mistura redutora de CO/CO<sub>2</sub>, utilizando 10% de CO, e tempo de redução, realizando testes em 1, 2 e 3 h.

Já como no estudo de Ponomar (2018) foi observado que a hematita não reduziu completamente para magnetita com a produção da atmosfera redutora a partir da queima do carvão com ar com 40 min a 600°C foi estudado então a redução em 3 h em temperaturas de 400-700°C.

A redução carbotérmica é um principalmente usado para a redução de óxidos, como ferro, zinco e chumbo, geralmente essa redução depende da reação de Boudouard que é expressa nas Equações 14 e 15 (ANDERSON, 2019).

$$2CO \rightarrow CO_2 + C$$
 Equação 14

Onde de acordo com a redução dos metais pode ser expressa como:

$$MO + CO \rightarrow M + CO_2$$
 Equação 15

Para os óxidos de ferro a reação acontece na seguinte ordem, redução da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Equação 16, redução da magnetita para wustita (FeO), Equação 17 e pôr fim a redução da wustita para ferro metálico (Fe<sup>0</sup>), Equação 18 (SUÁREZ – RUIZ *et al.*, 2019).

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO.Fe_2O_3 + CO_2$$
 Equação 16

$$FeO.Fe_2O_3 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$$
 Equação 17

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$
 Equação 18

Os óxidos de ferros podem ser reduzidos completamente até ferro metálico apenas com gás CO, isso ocorre a altas temperaturas (normalmente de 900 – 1000°C), onde a reação de Boudouard comanda a mesma. A baixas temperaturas (menores de 800°C) o CO<sub>2</sub> produzido reagem com o carbono adicionado ao material podendo ocorrer deposição de carbono no minério (SUÁREZ – RUIZ *et al.*, 2019).



Figura 11. Diagrama de predominância de fases, adaptado de Rosenqvist (2004).

Pela Figura 11 é observado a predominância de fases da redução do ferro, sendo observado que para a redução da hematita para magnetita tem preferência em formação a wustita em um meio de 10% CO para CO<sub>2</sub> até temperatura e 800°C.

### 2.8. Estudo cinético

A cinética possui uma enorme importância, fornecendo mecanismos de controle de parâmetros como energia de ativação, coeficiente pré-exponencial e a ordem de reação. Com esses parâmetros aplicados na indústria é feito o controle de processos de reação, como no alto-forno para reação do ferro, onde a maior eficiência depende do carvão não estar muito reativo (ROSINKVIST, 2004; CHEN *et al.*, 2017).

As reações cinéticas podem ser divididas em reações homogêneas e reações heterogêneas, onde muitas das reações que aparentam ser homogenias na verdade são heterogenias, uma vez que a reação pode ocorrer na parede de um reator ou na superfície de uma segunda fase. Contudo o tratamento de modelos cinéticos para reações homogêneas apresentam discussões uteis para o tratamento de modelos cinéticos em reações heterogêneas (ROSINKVIST, 2004).



Figura 12. Processo de redução da hematita para magnetita, adaptado de Yu *et al.* (2017) e Chen *et al.* (2017).

Conforme apresentado na Figura 12, a reação sólido-gás da redução da hematita para magnetita acontece da camada superficial para o centro, onde o CO entra na partícula e o CO<sub>2</sub> migra para fora seguindo o fluxo de gás, o processo continua até que toda partícula seja reduzida para magnetita (YU *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017).

Muitos pesquisadores estudaram a cinética de redução da hematita, sendo observados na Tabela 4 os valores encontrados para energia de ativação para diversos agentes redutores.

Dodutor	Estado de	Ea	Doforâncio
Reduior	transformação	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	Referencia
Carvão +N <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	38-51	Seaton <i>et al</i> ., 1983
Contrão		125	Baliarsingh e Mihra,
Calvao	Fe2O3 -> Fe	125	2008
Carvão		60	Baliarsingh e Mihra,
vegetal	Fe2O3 -> Fe	00	2008
100% H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	76	Pineau <i>et al</i> ., 2006
100% H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	42,1	Moon <i>et al</i> ., 2006
100% H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	36,9	Pang <i>et al</i> ., 2009
100% H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	78,3	Pang <i>et al</i> ., 2009
100% H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	42,5	Oh e Noh, 2017
100% H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	57,1	Sastri <i>et al</i> ., 1982
5% H <sub>2</sub> - 95%		96	Tiernan <i>et al</i> ., 2001
He	1 0203 7 1 0304	50	
5% H <sub>2</sub> - 95%	Fe2O3 -> Fe3O4	98	Gaviría et al 2007
Ar	10203 / 10304	00	
100% CO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	20,3	Oh e Noh, 2017
100% CO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	10-15	Mondal <i>et al</i> ., 2004
100% CO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe	19,8	Moon <i>et al</i> ., 2006
100% CO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30,6	Chen <i>et al</i> ., 2017
50% CO -		20.1	Chen et al 2015
50%)N2	гез <u>0</u> 3 -> гез <u>0</u> 4	23,1	
40% CO -		53	Chen et al 2017
60% Ar		00	
20% CO -	Fe2()3 -> Fe()	19	Monazam <i>et al</i> .,
80% N2			2014

Tabela 4.Energia de ativação para redução da hematita com vários agentes redutores, Adaptado de Ponomar *et al.* (2019).

### 2.8.1. Equações cinéticas

Pela Equação 19, é observado como a taxa de reação para o estado sólido é descrevida( KHAWAN e FLANAGAN, 2006).

$$\frac{dX}{dt} = Ae^{-\left(\frac{Ea}{RT}\right)}f(X)$$
 Equação 19.

Onde:

A = fator pré-exponecial (min<sup>-1</sup>);

Ea = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>);

T = temperatura (K);

R = constante dos gases (8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

f(X) = é o modelo cinético e

X = a fração de conversão.

A equação de Arrhenius, Equação 19, define como constante cinética as variáveis que não dependem do tempo, apenas da temperatura, reescrevendo a Equação 20, como Equação 21.

$$k = Ae^{-\left(\frac{Ea}{RT}\right)}$$
 Equação 20.

$$\frac{dX}{dt} = k f(X)$$
 Equação 21.

Integrando a Equação 21, é obtido a Equação 22, definindo G(X) como apresentado na Equação 23.

$$G(X) = kt$$
 Equação 22.

$$G(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)}$$
 Equação 23.

As funções f(X) e sua versão integrada, G(X), variam conforme o mecanismo de controle da reação. Na Tabela 5 são apresentados algumas funções de f(X) e G(X).

	Modelo	Forma diferencial	Forma integral
	Lei de potência (P2)	$2X^{\frac{1}{2}}$	$X^{\frac{1}{2}}$
	Lei de potência (P3)	$3X^{\frac{2}{3}}$	$X^{\frac{1}{3}}$
	Lei de potência (P4)	$4X^{\frac{3}{4}}$	X <sup>1/4</sup>
Modelo de	Avrami-Erofeyev (A2)	$2(1-X)[-ln(1-X)]^{\frac{1}{2}}$	$\left[-ln(1-X)\right]^{\frac{1}{2}}$
nucleação	Avrami-Erofeyev (A3)	$3(1-X)[-ln(1-X)]^{\frac{2}{3}}$	$\left[-ln(1-X)\right]^{\frac{1}{3}}$
	Avrami-Erofeyev (A4)	$4(1-X)[-ln(1-X)]^{\frac{3}{4}}$	$\left[-ln(1-X)\right]^{\frac{1}{4}}$
	Prout-Tompkins (B1)	X(1-X)	$ln\left[\frac{X}{1-X}\right] + C^X$
Modelo de	Contração de área (R2)	$2(1-X)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$
geométrica	Contração de volume (R3)	$3(1-X)^{\frac{2}{3}}$	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$
	Difusão 1-D (D1)	$\frac{1}{2X}$	X <sup>2</sup>
	Difusão 2-D (D2)	$-\left[\frac{1}{\ln(1-X)}\right]$	(1-X)ln(1-X)+X
Modelos de difusão	Difusão 3-D (D3) (Jander)	$\frac{\left[3(1-X)^{\frac{2}{3}}\right]}{\left[2\left(1-(1-X)^{\frac{1}{3}}\right)\right]}$	$\left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right)^2$
	Ginstling-Brounshtein (D4)	$\frac{3}{\left[2\left((1-X)^{-\frac{1}{3}}-1\right)\right]}$	$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$
	Ordem zero (F0/R1)	1	Х
Modelos de	Primeira ordem (F1)	(1 - X)	-ln(1-X)
ordem de reação	Segunda ordem (F2)	$(1 - X)^2$	$\left[\frac{1}{1-X}\right] - 1$
	Terceira ordem (F3)	$(1 - X)^3$	$\frac{1}{2}[(1-X)^{-2}-1]$

Tabela 5. Modelos de controle cinético na forma integral e derivada, Adaptado de Khawam e Flanagan, 2006.

\*C é a constante de integração.

### 2.9. Problemática e hipótese da dissertação

Com o vanádio e titânio estando em listas de metais críticos no Brasil, Estados Unidos e Reino Unido (Comitê Interministerial de Análise de Projetos de Minerais Estratégicos, 2021; Departamento do Interior, 2021; Comissão Europeia, 2020) e com o aumento na aplicação de vanádio na indústria, como em produção de baterias de fluxo redox, utilização com catalizadores para a indústria (DASSIST *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021; WAN *et al.*, 2020, KUPC *et al.*, 2011) faz com que seja necessário que a recuperação do vanádio ocorra com o maior aproveitamento do minério na mina.

Para o caso de minas com a camada de minério de Fe-Ti-V oxidada, como no caso da mina de Campo Alegre de Lourdes, seja necessário a adaptação do minério para ser inserido a processos já utilizados (YANG *et al.*, 2021; GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020), como a redução carbotermica do minério, fazendo com que o ferro oxidado seja reduzido (SUÁREZ – RUIZ *et al.*, 2019; CHEN e CHU, 2013).

Contudo para a exploração do vanádio seja eficiente é importante que o mesmo não seja convertido para carboneto de vanádio durante o processo de redução (CHEN *et al.*, 2021; LI, *et al.*, 2011; WU, *et al.*, 2016).

Com isso alguns questionamentos foram levantados:

- É possível reduzir o minério de Fe-Ti-V sem que o vanádio seja convertido para carboneto de vanádio?
- Se comprovado a não formação do carboneto de vanádio é possível concentrar o vanádio em uma fase por separação magnética?
- Com a concentração do vanádio em uma fração, é possível aplica-lo a métodos já utilizados industrialmente?

# 3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo concentrar o vanádio no minério oxidado de Fe-Ti-V por meio de redução carbotérmica e separação magnética e assegurar que não há formação de carboneto de vanádio durante o processo.

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo e desenvolvimento do processo de redução do minério de Fe-Ti-V, foi utilizado o material fornecido pela mineradora *LARGO Resources* extraído de uma mina na cidade de Campo Alegre de Lourdes (CAL), no estado da Bahia.

Segundo as informações fornecidas pela empresa, o material corresponde ao minério obtido de um depósito de ferro, titânio e vanádio, situado no interior do estado baiano, de modo que esse material já havia sido passado por etapas de britagem e moagem.

Desta forma, as atividades realizadas no presente trabalho foram divididas em dois tópicos, atividades realizadas com o minério de Fe-Ti-V e atividades realizadas com metavanadato de amônio P.A, sendo elas:

# Atividades realizadas com minério de Fe-Ti-V

- Homogeneização e quarteamento do material recebido (realizado no LAREX);
- Caracterização do minério (realizado no LAREX);
- Ensaios de redução do minério, redução em forno estático e rotativo com mistura redutora CO/CO<sub>2</sub>, redução a partir da produção da atmosfera redutora com carvão e ar sintético (realizado no LAREX);
- Separação magnética (realizado pela empresa);
- Caracterização dos produtos finais, fração magnética e não magnética (realizado no LAREX);
- Calcinação da fração magnética (realizado pela empresa);
- Lixiviação da fração magnética (realizado pela empresa).

# Atividades realizadas com metavanadato de amônio

- Decomposição térmica do metavanadato de amônio (realizado no LAREX);
- Ensaio de redução do metavanadato de amônio com atmosfera redutora de CO/CO<sub>2</sub> (realizado no LAREX);
- Caracterização do produto de redução (realizado no LAREX).

O fluxograma das etapas do ensaio realizados no minério de Fe-Ti-V nesse trabalho pode ser observado na Figura 13.



Figura 13. Fluxograma das etapas realizadas.

O material foi homogeneizado e quarteado com o intuito de obter a maior representação para as análises a seguir. Em seguida foi feita a caracterização para obter o perfil mineralógico da amostra, isso é, os elementos que a compõem e em que fases os mesmos estão presentes. Com isso, foi realizada a redução do minério, com o intuito de reduzir a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para isso, foram realizados testes de reduções em forno estático e rotativo com mistura redutora de monóxido de carbono com dióxido de carbono (CO/CO<sub>2</sub>). Também, foram realizados ensaios de redução no forno rotativo produzindo a atmosfera redutora a partir de carvão e ar sintético.

O próximo passo foi a separação magnética de 1500 G realizada pela empresa com a intenção de obter uma fração magnética rica em ferro e vanádio e pobre em titânio e uma fração não magnética rica em titânio e pobre em ferro e vanádio. Para comprovar a concentração, foi realizada a caracterização dos produtos finais, frações magnéticas e não magnéticas.

Cada uma das etapas citadas anteriormente será detalhada em tópicos a seguir.

Para os ensaios realizados no metavanadato de amônio o fluxograma pode ser observado na Figura 14.





A etapa de decomposição térmica é responsável por formar pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). Para assegurar que o vanádio presente na forma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não vire carboneto de vanádio (VC) foi testada a redução no forno rotativo com mistura redutora CO/CO<sub>2</sub> do vanadato de amônia.

# 4.1. Atividades realizadas no minério de Fe-Ti-V

# 4.1.1. Homogeneização e quarteamento

O minério recebido, 2,5 kg, foi homogeneizado e quarteado utilizando um quarteador tipo *Jones*, com o intuito de obter a maior representatividade analítica do material, sendo coletado 50 g no final do quarteamento para secagem e caracterização.

# 4.1.2. Caracterização do minério

Como observado na Figura 15, a caracterização foi realizada por meio de análises químicas e físicas, como, difratometria de raios – X (DRX), redução na balança termogravimétrica (TG) e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES).



Figura 15. Fluxograma de ensaios realizados na caracterização do minério.

### i. Análise Granulométrica

O perfil granulométrico do minério foi constituído por análise de difração a laser no equipamento de marca *MALVERN modelo MASTERSIZER 2000 HYDRO 200MU*. A amostra foi dispensada em água ultrapura com auxílio do ultrassom.

# ii. Digestão ácida em micro-ondas

Para a análise química foi realizada a digestão do minério, utilizando um digestor micro-ondas da marca CEM, modelo 6 230/60 *One touch*.

A digestão foi realizada no método *ligas de titânio* presente no menu do equipamento, com uma programação de potência 400-1800 W a 210°C. Dessa forma, a digestão foi realizada utilizando 0,2 g de amostra em 18 mL de uma solução composta por 27% de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), 27,8% de ácido clorídrico (HCI) e 44,4% de ácido fluorídrico (HF) por 30 min nas condições de operação já definidas. Com essa etapa completa, foi realizado pelo método de neutralização do HF por ácido bórico (H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>), adição de 3,6 g de H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> e 45 mL de água ultrapura às soluções. O método para neutralização foi feito com uma programação de 900-1050 W de potência a 170°C.

Por fim, as soluções foram filtradas em papeis de filtração quantitativos com retenção nominal de 22 µm para reter resíduos possivelmente não digeridos. Não se identificou frações retidas nos papeis de filtro, isso é, o resíduo foi completamente digerido e a solução foi avolumada com HNO<sub>3</sub> 3% em balões volumétricos de 100 mL.

# iii. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

Para a análise química de ICP OES foi utilizado o equipamento da marca Agilent, modelo axial 710. Foram analisados os seguintes elementos: alumínio (AI), cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), nióbio (Nb), chumbo (Pb), silício (Si), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn). Duas curvas de calibração com sete pontos foram preparadas, uma com concentrações de 0,1 a 1 mg.L<sup>-1</sup> para os elementos nióbio, chumbo e zinco e a segunda curva com

54

concentrações de 1 a 10 mg.L<sup>-1</sup> para os demais elementos. Com isso, foi obtida a concentração de cada elemento a partir do comprimento de onda apresentado pelo software do fabricante *ICP expert II*.

### iv. Difratometria de raios-X (DRX)

Para analisar as fases mineralógicas presentes no minério, foi utilizada a análise de difratometria de raios-X. A amostra foi preparada com auxílio de um almofariz de ágata, moendo-a até que ela apresentasse um aspecto de talco, após isso, a análise foi realizada no equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex 300 com radiação cobre K $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,5418 Å). As análises ocorreram no modo *Step* operando a 30 kV e 10 mA, a uma angulação de 20° a 70°, com passos de 0,02° e velocidade de 7 s.passo<sup>-1</sup>. A partir do difratograma obtido, foi empregado o método de refinamento de Rietveld, que tem como intuito obter um percentual quantificativo das fases encontradas no minério.

# v. Balança termogravimétrica (TG)

A análise foi realizada na balança termogravimétrica da marca *Netzsch*, modelo *Jupiter* com a haste de TG STA 449 F1 e cadinho modelo taça, observado na Figura 16. Foi estabelecido a massa de 30 mg para os quatro ensaios realizados em patamares de 400, 500, 600 e 700°C com taxa de aquecimento de 50°C.min<sup>-1</sup>, em que durante a taxa de aquecimento com atmosfera inerte, gás argônio, em uma vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>. Após foi liberada a mistura gasosa redutora CO/CO<sub>2</sub> em uma porcentagem de 10% de CO e 90% de CO<sub>2</sub> com vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>, para a redução da hematita para magnetita.



Figura 16. Haste e cadinho utilizados para os ensaios da balança termogravimétrica.

A determinação da perda de massa do minério durante o ensaio foi obtida pelo software *Netzsch Proteus Thermal Analysis* que fornece a perda de massa da amostra a cada meio minuto, sendo obtido um gráfico do percentual da perda de massa pela temperatura de análise e também pelo tempo.

# 4.1.3. Ensaios de redução

Os ensaios de redução com o minério recebido utilizaram um forno (estático e rotativo) com mistura redutora CO/CO<sub>2</sub>. Também foram realizados ensaios de redução no forno rotativo com a produção da atmosfera redutora, produzida a partir da queima de carvão e ar sintético. Para se definir as temperaturas de ensaio foi utilizado o diagrama de Ellingham, obtido a partir de parâmetros termodinâmicos, Tabela 6 (CARVALHO, 2008) que correlaciona a energia livre de Gibbs com a temperatura,

indicando se é possível em uma faixa de temperatura a hematita reduzir para magnetita, Seção 5.2.1.

Equação	Parâmetros para c	álculo ∆G° (A+BT)
1	A	В
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	-26816	-21,03
$C + O_2 = CO_2$	-94054	-0,29
$Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO$	-63051	15,39
$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$	-263428	75,01
$2Fe + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3$	-193498	59,14

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos para o diagrama de Ellingham.

Como observado no diagrama de Ellingam, Figura 16, pode-se encontrar a faixa de operação recomendado é de 400 – 700°C, onde em temperaturas acima de 700°C começa a ter o surgimento de FeO que não é a intenção nesse projeto de pesquisa.



Figura 17. Diagrama de redução dos óxidos de ferro cor CO e CO<sub>2</sub>, adaptado de Carvalho, 2008.

Outro diagrama utilizado foi o de predominância de fases, Figura 11, Seção 2.7, que relaciona a porcentagem da atmosfera redutora por temperatura, o que indica a composição de CO/CO<sub>2</sub> a ser utilizada na redução.

O diagrama representando todos os ensaios de redução é apresentado na Figura 17.



Figura 18. Fluxograma dos ensaios de redução.

# i. Ensaios de redução com CO/CO<sub>2</sub> no forno tubular estático e rotativo

Os ensaios de redução no forno tubular estático e rotativo foram realizados variando os parâmetros de temperatura (400, 500, 600 e 700°C) e tempo (1, 2 e 3 h) conforme apresentado na Tabela 7. O intuito foi estudar o efeito de cada parâmetro na redução da hematita para magnetita presente no minério.

Temperatura (°C)	Tempo (h)
	1
400	2
	3
	1
500	2
	3
	1
600	2
	3
	1
700	2
	3

Tabela 7. Ensaios realizados no forno tubular estático e rotativo.

Na etapa de aquecimento e resfriamento do forno, para manter a atmosfera inerte foi utilizado gás argônio com fluxo de 150 mL.min<sup>-1</sup>, evitando oxidação dos produtos formados. Já para a etapa de redução foi utilizado uma mistura de CO/CO<sub>2</sub> em uma proporção de 90% de CO<sub>2</sub> e 10% de CO, como indicado no diagrama de predominância de fases, com duas vazões (150 e 300 mL.min<sup>-1</sup>) para cada temperatura e tempo analisado.



Figura 19. Forno elétrico tubular estático.

Como pode ser observado na Figura 18 o forno elétrico tubular estático utilizado nos ensaios de redução é composto pelos seguintes elementos: 1. Retorta de quartzo, 2. Controlador de temperatura e tempo e 3. Termopar. Com isso o ensaio foi realizado colocando o cadinho dentro do retorta de quartzo no centro do forno, indicado onde o termopar fica.



Figura 20. Forno elétrico tubular rotativo.

Na Figura 19 é mostrado o forno elétrico tubular da marca *Lindberg/Blue*, modelo *HTF55342C*, utilizado nos ensaios que é composto pelos seguintes elementos: 1. Retorta de aço inoxidável de 1200mm de comprimento, 58mm de diâmetro interno e 78mm de diâmetro externo, 2. Motor com correia responsável pelo giro da retorta e 3. Controlador de temperatura e tempo. Assim, o cadinho cilíndrico era adicionado com o minério que então era preso nas extremidades do forno para que o cadinho girasse junto com a retorta.

ii. Ensaios de redução com a gaseificação do carvão no forno tubular rotativo

A partir das Equações 24 e 25, é possível observar a reação química da redução com ar sintético e carvão. O ensaio foi realizado no forno tubular rotativo nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C com tempo de redução de 3 h, com o intuito de estudar o efeito de cada variante na redução da hematita para magnetita.

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$
 Equação 24.

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO.Fe_2O_3 + CO_2$$
 Equação 25.

Tanto para a etapa de aquecimento como no resfriamento do forno, foi utilizado o gás argônio com fluxo de 150 mL.min<sup>-1</sup> para manter a atmosfera inerte, com a intenção de evitar o consumo de carvão durante o aquecimento e evitar a oxidação do produto durante o resfriamento. Já para a etapa de redução foi utilizado 150 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura de ar sintético com fração de 20% de O<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub> adicionado carvão na primeira câmara do cadinho e na segunda câmara 20 g de hematita comercial e em seguida feito o mesmo teste com o minério da mina de CAL. Como pode ser observado na Figura 20, é possivel observar o esquema do cadinho cilíndrico de duas câmaras.



Figura 21. (a) Esquema do cadinho cilíndrico de duas câmaras e (b) foto do cadinho de duas câmaras.

### 4.1.4. Estudo cinético

Para realizar o estudo cinético foi necessário converter a perda de massa obtida na balança termogravimétrica para fração reagida. Para isso, foi utilizado a Equação 26.

Fração reagida (X) = 
$$\frac{100 - TG(\%)}{Mt}$$
 Equação 26.

Onde:

TG(%) = perda de massa obtida pela balança termogravimétrica;

Mt = perda de massa teórica se toda hematita fosse reduzida para magnetita.

Com isso foi calculado o G(X) para conversões de 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 e 0,9. O G(X) é uma função que depende do mecanismo de controle e da geometria.

Os mecanismos utilizados para o estudo cinético são de reação sólido-gás, apresentado na Tabela 8.

Mecanismo de controle	Sigla	Função G(X)
Ordem zero	R1	X
Área de reação	R2	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$
Volume de reação	R3	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$
Primeira ordem	F1	-ln(1-X)
Segunda ordem	F2	$\left(\frac{1}{1-X}\right)-1$
Terceira ordem	F3	$\frac{1}{2}[(1-X)^{-2}-1]$
Difusão 1D	D1	X <sup>2</sup>
Difusão 2D	D2	((1-X)ln(1-X)+X
Difusão 3D (Jander)	D3	$(1-(1-X)^{\frac{1}{3}})^2$
Difusão Ginstling-Brounsthein	D4	$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$

Tabela 8. Mecanismos de controle de reação sólido-gás utilizados no estudo cinético.

Após isso foi definido o modelo que mais se aplicava a reação para aplicar a Equação 23, Seção 2.8.1, onde foi construído a curva G(X) em função do tempo, encontrando a constante cinética (k), para cada temperatura (400, 500, 600 e 700°C).

Com os valores da constante cinética é construído o gráfico de ln(k) por 1/T (inverso da temperatura em Kelvin), onde é aplicado a equação de Arrhenius

linearizada, Equação 27. Sendo obtido a energia de ativação aparente, pelo coeficiente angular e o fator pré-exponencial, pelo do coeficiente linear.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T}$$
 Equação 27.

### 4.1.5. Caracterização do material reduzido

A caracterização do minério reduzido, conta com analises de difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), observado na Figura 21.



Figura 22. Fluxograma das análises de caracterização do minério reduzido.

i. Difratometria de raios-X

Para observar se a hematita presente na amostra foi reduzida para magnetita após o processo de redução, foi feita análise de difratometria de raios-X dos ensaios realizados no forno tubular estático e rotativo.

 ii. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

O produto foi caracterizado em um microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) de marca *Phenom*, modelo *ProX*,

nas condições de operação modelo *BSD FULL* (detector de elétrons retro espalhados) e 15 kV. Para essa análise o minério reduzido foi previamente seco em estufa a 60°C por 24 h, e a amostra foi colocada sobre uma fita de carbono em um suporte (*stub*) no próprio equipamento.

# iii. Analisador de carbono

O produto de redução foi analisado a quantidade de carbono no equipamento da marca *ELTRA* modelo *CS-2000*, para realizar a análise foi esperado 3 h para estabilizar o equipamento, seguindo para a curva de calibração, utilizada a curva *Chrome oxide*, feita com 1,5 g  $\pm$  0,2 g de tungstênio (W), 220 mg  $\pm$  50 mg de padrão de carbono (C) e 0,6 g  $\pm$  0,1 g de ferro (Fe). A análise foi feita com os mesmos parâmetros da curva, 1,5 g  $\pm$  0,2 g de W, 220 mg  $\pm$  50 mg do minério reduzido e 0,6 g  $\pm$  0,1 g de Fe.

# 4.1.6. Separação magnética

A etapa de separação magnética foi realizada pela empresa *LARGO Resources* em uma separadora magnética de marca *Inbras* e modelo *Tubo Davis serie 18.155 B,* com um campo magnético de 1500 G. Esta separação tem a intenção de gerar uma fração magnética rica em ferro e vanádio e pobre em titânio e uma fração não magnética rica em titânio e pobre em ferro e vanádio.

# 4.1.7. Caracterização dos produtos

A caracterização dos produtos consiste na análise da fação magnética e não magnética. A quantificação química dos elementos presente nas duas frações foi realizada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e para identificação das fases cristalinas foi utilizado a análise de difratometria de raios-X (DRX).

#### 4.1.8. Calcinação da fração magnética

A calcinação foi feita em 1150°C por 6 h. Foi adicionado 50 g do concentrado magnético e 3,5 g de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### 4.1.9. Lixiviação da fração magnética

Para a lixiviação, o material calcinado foi misturado a 1,0 L de água deionizada a 70°C em um béquer, formando uma polpa sob agitação por 1 h em um agitador mecânico, e aquecida em chapa elétrica para manter a temperatura da polpa em 70°C.

Após este tempo de agitação, a polpa foi filtrada e a massa resultante reempolgada em 900 mL de água deionizada a 70°C, formando uma nova polpa que foi agitada por mais 15 min.

Em seguida a polpa foi novamente filtrada, e a torta formada lavada com 500 mL de água deionizada. Os sólidos filtrados, chamados de amostra lavada, foram secados a 105°C e analisados por fluorescência de raios-X.

A recuperação em % de V foi calculada pela Equação 28.

$$Rec = \frac{V_{inicial} - (V_{residual} * 0.95)}{V_{inicial}} * 100$$
 Equação 28.

Onde:

Vinicial: %V no calcinado;

V<sub>residual</sub>: %V torta pós filtração;

Fator 0,95 da fórmula: representa a estimativa de 5% de redução da massa inicial de concentrado calcinado devido dissolução (lixiviação).

#### 4.2. Atividades realizadas no metavanadato de amônio P.A.

#### 4.2.1. Decomposição térmica

A etapa de decomposição térmica foi realizada na mufla a 400°C por 3 h para decompor o metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), assim, obtendo pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), podendo ser observado à reação de decomposição na Equação 29 (RANGE, 2014; TRAU, 1974).

$$2NH_4VO_3 + 2CO = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O + 2CO_2$$
 Equação 29.

#### 4.2.2. Caracterização do metavanadato de amônio pós decomposição térmica

A caracterização foi feita por meio de análise de difratometria de raios-X (DRX) para observar se o metavanadato de amônio foi decomposto para pentóxido de vanádio. O ensaio realizado ocorreu no modo *Step* operando a 30 kV e 10 mA, a uma angulação de 15° a 60°, com passos de 0,02° e velocidade de 7 s.passo<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3. Ensaios de redução

O ensaio de redução foi realizado no forno tubular com temperatura de 700°C, por ser a maior temperatura analisada nos testes de redução do minério, com tempo de redução de 3 h, para observar se o pentóxido de vanádio reduziu para carboneto de vanádio quando submetido à redução com CO/CO<sub>2</sub>.

Na etapa de aquecimento e resfriamento do forno, foi utilizado argônio com vazão de 150 mL.min<sup>-1</sup> para manter a atmosfera inerte, evitando oxidação da amostra e dos produtos formados. Já para a etapa de redução, foi utilizado uma mistura de CO/CO<sub>2</sub> em uma proporção de 90% de CO<sub>2</sub> e 10% de CO, como utilizado nos ensaios de redução do minério, com vazão 300 mL.min<sup>-1</sup>.

Também foi simulado a redução do pentóxido de vanádio no *software FactSage* 7.2 no modo *Equilib* e base de dado *FactPS* e *Ftoxid*, com a intenção de verificar em que circunstâncias há a formação do carboneto de vanádio quando submetido a redução carbotermica. Para isso foi adicionado duas partes de carbono para uma parte de pentóxido de vanádio, de modo que o carbono estivesse em excesso, foi analisado da temperatura de 25°C a 2000°C em um passo de 10°C.

4.2.4. Caracterização do produto de redução do pentóxido de vanádio

# i. Perda de massa

Para determinar a perda de massa do minério após a redução, a amostra foi pesada antes e depois da redução. Com os valores foi possível calcular a perda de massa pela Equação 30.

$$\% PM = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100$$
Equação 30.

Onde:

%PM = Porcentagem de perda de massa.

Mi = Massa inicial da amostra.

Mf = Massa final da amostra.

ii. Difratometria de raios-X

Para observar se o pentóxido de vanádio presente na amostra transformou-se em caboneto de vanádio após o processo foi feito análise de difratometria de raios-X dos ensaios realizados ocorreram no modo *Step* operando a 30 kV e 10 mA, a uma angulação de 15° a 60°, com passos de 0,02° e velocidade de 7 s.passo<sup>-1</sup>. Foi analisado o produto reduzido na temperatura de 700°C com mistura redutora CO/CO<sub>2</sub>, com tempo de redução de 3 h.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Atividades realizadas no minério de Fe-Ti-V

5.1.1. Caracterização do minério

### i. Analise granulométrica

De acordo com a análise granulométrica foram encontradas partículas em um alcance de 0,24  $\mu$ m a 208,94  $\mu$ m, sendo observado na Figura 22, é obtido a curva de acumulo observando um d(0,5) de 31,97  $\mu$ m, outros valores obtidos foram o d(0,1) de 3,04  $\mu$ m e um d(0,9) de 105,56  $\mu$ m. Com isso é obtido que 90% das partículas estão abaixo do diâmetro de 105,56  $\mu$ m, 50% das partículas estão abaixo de 31,97  $\mu$ m e 10% estão abaixo de 3,04  $\mu$ m.



Figura 23. Distribuição granulométrica cumulativa do minério oxidado.

O tamanho das partículas é importante para as próximas etapas de processamento, como a separação magnética, onde partículas muito pequenas, abaixo de 5 µm, fazem com que a separação não seja eficiente uma vez que essas partículas podem não se mover durante o processo (CHAVES & CHAVES FILHO).

### ii. Quantificação dos elementos presentes no minério

Pela análise no ICP OES foi realizada para determinar o percentual em massa dos elementos presente no minério: alumínio (AI), cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), nióbio (Nb), silício (Si), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn), com suas percentagens encontradas podendo ser observadas na Tabela 9.

Elementos	Porcentagem (%)
AI	0,91
Са	0,01
Cr	0,05
Fe	42,12
Mg	0,01
Mn	0,15
Nb	0,03
Si	3,65
Ti	10,78
V	0,40
Zn	0,03

Tabela 9. Porcentagem mássica dos elementos encontrados no minério oxidado.

Quando comparado com outros minérios já explorados pelo mundo, na China possui um percentual de 0,16% de V, a Rússia 0,07% de V, a África 0,84% de V, Canada 0,22% de V e a mina de Maracás no Brasil possui um índice de 0,16% de V (YANG *et al.,* 2021; SILVA e SAMPAIO, 2021).

Com isso é observado que a mina de CAL possui índices acima da média, com 0,40% de V, sendo ultrapassado apenas pela mina na África com 0,84% de V.

iii. Difratometria de raios-X

Com a análise de difratometria de raios–X do minério foram encontrados os picos característicos de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ilmenita (FeO.TiO<sub>2</sub>) nos mesmos ângulos já encontrados em estudos anteriores por Zao (2014) e Yuan (2020) em minérios de fontes parecidas, podendo ser observado a seguir na Figura 23.



Figura 24. Difratograma de raios-X do minério oxidado.

Não foi identificado picos caraterísticos de estruturas contendo vanádio, pois, o limite de detecção do equipamento não identifica fases abaixo de 4%.

Pelo método de refinamento de Rietveld foi obtida a porcentagem das fases encontradas pelo DRX, sendo elas hematita, magnetita e ilmenita, presente na amostra, correspondendo a 65% de hematita, 28% de ilmenita e 7% de magnetita, observado na Tabela 10.

Fase	Porcentagem (%)
Hematita	65,00
Ilmenita	28,00
Magnetita	7,00

Tabela 10. Porcentagem das fases encontradas no minério oxidado.

Os resultados de composição estão diferentes de outros minérios que contem vanádio pelo mundo. Um minério encontrado na a China, região de Panzhihula, os depósitos tem 31% de magnetita (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 9% de ilmenita (FeO.TiO<sub>2</sub>) e 0,28% de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Na Rússia uma mina tem valores médios de 15-17% de magnetita, 0,43-1,88 de ilmenita e 0,13% de pentóxido de vanádio (YANG *et al.,* 2021).

Outro exemplo, na África a composição do minério gira em torno de 53% de magnetita, 1,5% de pentóxido de vanádio e 15% de ilmenita. Essas diferenças em percentuais mostram que a concentração de V depende parte das frações contendo Fe e parte da geologia do lugar, pois, o V é o substituto do Fe no sistema cristalino (YANG *et al.*, 2021).

No Brasil existe a mina de Maracás - BA, com índices de 65% de magnetita, 15% de ilmenita e 0,28% de pentóxido de vanádio. O minério com maior percentual de V é o localizado na África, que por consequência tem uma maior porcentagem de frações com Fe e menor de ilmenita, comparado com o do Brasil (YANG *et al.,* 2021; SILVA e SAMPAIO, 2021).

O minério encontrado em CAL possui uma porcentagem entorno de 0,40% de vanádio com porcentagens de até 65% de hematita, o que faz com que o processamento de beneficiamento convencional do minério, como a separação magnética, não seja eficiente, acarretando na diminuição do rendimento de produção. Por esse motivo ele ainda não está sendo explorado. Comparado com o minério da
África, o percentual de magnetita é de 53%, facilitando o processo de separação magnética. (ALCANTRA *et al.*, 1988; CASSA *et al.*, 1986; DELGADO, 1988).

#### iv. Termogravimetria

Como pode ser observado na Figura 24 o percentual de perda de massa todas as reduções, 400, 500, 600 e 700°C foi de 4% para as reduções realizadas. Levando em consideração o desconto da perda de umidade foi observado uma perda de massa de 2%. Ao final do ensaio é observado um patamar, que indica que a reação de redução acabou.



Figura 25. Perdas de massa pela balança termogravimétrica (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.

Quando observado a porcentagem da perda de massa durante a etapa de redução com as porcentagens da caracterização método de Rietveld realizada através da difratometria de raios-X, tem-se que o minério é composto de 65% de hematita. Se toda hematita for reduzida para magnetita gera uma perda de massa de 2%, corroborando com os resultados obtidos pela balança termogravimétrica que toda a hematita foi reduzida para magnetita.

5.1.2. Estudo cinético

O estudo cinético foi feito com 10 mecanismos de controle (Tabela 8, Seção 4.1.4) com o objetivo de avaliar ajuste ao conjunto de dados obtidos nos ensaios isotérmicos na balança termogravimétrica.

Pela Figura 26 foi observado que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de primeira (F1) ordem.



Figura 26. Modelos cinéticos comparados com os dados experimentais das reduções isotérmicas (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C.

Com o modelo escolhido sendo o de primeira ordem construído o gráfico da curva da função G(X) em função do tempo, Figura 27, onde a partir da equação da reta é obtido a constante cinética (k).





Obtido as constantes cinéticas para cada temperatura foi possível utilizar a Equação 27 para encontrar a energia de ativação (Ea) e o fator de frequência da reação (A). A Figura 28 mostra a equação da reta utilizada para calcular os parâmetros pela equação de Arrhenius.



Figura 28. Curva de Arrhenius.

Com o coeficiente angular foi calculado a energia de ativação aparente, sendo a mesma igual a 15,8 kJ.mol<sup>-1</sup>. Já pelo coeficiente linear foi obtido o coeficiente préexponencial igual a 0,49 min<sup>-1</sup>.

Em estudo cinético de Mondal e colaboradores (2004) da redução carbotermica entre temperatura de 800 a 900°C da hematita para magnetita com partículas finas, 1,22 µm 58,6 µm foi encontrado a energia de ativação igual a 14, 13 kJ.mol<sup>-1</sup>, sendo considerado pelos autores como modelo de reação de primeira ordem.

Já em estudos de Moon e colaboradores (1998) na redução com mistura de H<sub>2</sub>-CO de hematita foi obtido o valor de energia de ativação de 19,8 kJ.mol<sup>-1</sup> controlada pelo modelo de reação química na interface o ferro/óxido.

Monazam e colaboradores (2013) obtiveram 19,0 kJ.mol<sup>-1</sup> como energia de ativação para a redução da hematita a wustita com redução com CO variando de 20-70% pelo método de reação de área.

Yu e colaboradores (2017) pelo modelo nucleação de difusão 1D encontrou o valor de 18,70 kJ.mol<sup>-1</sup> para a redução de minério ferroso, com partículas de 74  $\mu$ m - 100  $\mu$ m, o minério possui composição de hematita igual a 93,5% e a redução para magnetita com feita com mistura contendo 20% CO e 80% de CO<sub>2</sub>.

Com o estudo cinético é obtido uma estimativa dos custos energéticos para a redução da hematita para magnetita, onde é desejado para fins econômicos que a energia de ativação seja a menor possível (PONOMAR *et al.* 2019).

Quando comparado o valor da energia de ativação obtido pelo modelo de primeira ordem com os valores encontrados em literaturas apresentados anteriormente e na Tabela 4, Seção 2.8, é comprovado que os valores estão dentro de padrões já encontrados, 10 kJ.mol<sup>-1</sup> – 125 kJ.mol<sup>-1</sup>, fazendo com que o valor obtido, 15,8 kJ.mol<sup>-1</sup>, seja considerado um valor baixo de energia de ativação.

Com o encaixe da energia de ativação dentro dos padrões indica que o modelo cinético escolhido como sendo o modelo de reação de primeira ordem seja considerado o indicado para essa redução.

#### 5.1.3. Caracterização do material reduzido

i. Ensaio de redução com CO/CO<sub>2</sub> no forno tubular estático

Pela análise de difratometria de raios-X, Figura 29 dos produtos obtidos no forno estático foi observado que na vazão de 300 mL.min<sup>-1</sup> nas temperaturas analisadas (500, 600 e 700°C) e em todos os tempos de ensaio (1, 2 e 3 h) e a 400°C por 3 h, os produtos apresentaram somente os picos característicos de magnetita e ilmenita, indicando a redução completa da hematita para magnetita. Já para a vazão de 150 mL.min<sup>-1</sup> foi encontrado apenas os picos característicos da magnetita e ilmenita na temperatura de 500 e 600°C por 3 h e a 700°C por 2 e 3 h.

Nos ensaios realizados na vazão de 300 mL.min<sup>-1</sup> a 400°C nos tempos de 2 e 1 h foi encontrado os picos característicos da hematita no produto pós redução, assim, como nos ensaios a 150 mL.min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 400°C por 1, 2 e 3 h, a 500 e 600°C por 1 e 2 h e a 700°C por 1 h, indicando que a redução não foi completa.

Podendo ser observado na Figura 29 os difratogramas dos ensaios que apresentaram redução incompleta, apresentando hematita na pós redução. Os ensaios que apresentaram redução completa, não apresentando picos característicos da hematita ao final da redução, comparados com o minério bruto.



Figura 29. Difratograma de raios-X do minério oxidado (a), dos produtos reduzidos (b) e dos produtos com redução incompleta (c).

Quando comparada a Figura 29 (a-b) é possível observar que a fase 1, hematita, não aparece mais, indicando a redução eficiente do produto. Já na Figura 29 (a-c), quando observada a fase 1, a fase de hematita ainda está presente no produto pós redução, o que indica que a redução da hematita para magnetita não foi completa, como obtido em estudos de Ponomar e colaboradores (2019) e Chen e Chu (2019).

## ii. Ensaio de redução com CO/CO2 no forno tubular rotativo

Pela análise de difratometria de raios-X dos produtos obtidos com vazão de 300 mL.min<sup>-1</sup> no forno tubular rotativo foi observado que nas quatro temperaturas (400,

500, 600 e 700°C) em todos os tempos (1, 2 e 3 h) e nos ensaios com vazão de 150 mL.min<sup>-1</sup> nas quatro temperaturas (400, 500, 600 e 700°C) por 3 h e a 700°C por 2 h apresentou apenas os pontos caraterísticos da magnetita e ilmenita, indicando a redução eficiente do produto.

Já na vazão de 150 mL.min<sup>-1</sup> a temperatura de 400, 500 e 600°C por 1 e 2 h e nas condições de 700°C por 1 h apresentaram os picos característicos da hematita no produto, indicando que a redução não foi completa.

Assim, foi observado para 150 mL.min<sup>-1</sup> necessariamente precisa de maior temperatura e maior tempo para a redução, o que desprende mais custos. Já na vazão de 300 mL.min<sup>-1</sup>, pode-se utilizar a menor energia 400°C e o menor tempo 1h, quando usado o forno rotativo.

Pode-se observar na Figura 30 o difratograma característico das reduções completas e incompletas realizadas comparadas com o minério bruto.



Figura 30. Difratograma de raios-X do minério oxidado (a), dos produtos reduzidos (b) e dos produtos com redução incompleta (c).

#### iii. Comparação dos ensaios de redução em forno estático e forno rotativo

Quando comparada os ensaios de redução no forno estático com o forno rotativo é possível montar uma tabela de ensaios, Tabela 11, onde as marcações em laranja são referentes ao forno estático e as marcações em verde são referentes aos ensaios em forno rotativo. Como pode ser observado para a vazão de 300 mL.min<sup>-1</sup> o forno que apresentou mais reduções foi o rotativo, apresentando a redução da hematita para magnetita em todos os tempos e temperaturas analisadas.

Quando analisado a redução com vazão de 150 mL.min<sup>-1</sup> mais uma vez quem apresenta os melhores resultados é o forno rotativo, reduzindo o minério a 3 h em

todas temperaturas analisadas enquanto o forno estático apresentou redução apenas a 500, 600 e 700°C por 3 h e a 700°C por 2 h.

Temperatura	Vazão de 300 mL.min <sup>-1</sup>			Vaz	mL.min <sup>-1</sup>	
(°C) /Tempo (h)	1	2	3	1	2	3
400	<b>~</b>	$\checkmark$	$\checkmark\checkmark$	X	X	<ul> <li>Image: A start of the start of</li></ul>
500	<b>~ ~</b>	<b>~ ~</b>	<b>~ ~</b>	X	X	<b>~ ~</b>
600	<b>~ ~</b>	<b>~ ~</b>	<b>~ ~</b>	X	X	<b>~ ~</b>
700	<b>~ ~</b>	<b>~ /</b>	<b>~ ~</b>	X	✓	<b>~ /</b>

Tabela 11. Comparação dos ensaios de redução em forno rotativo e forno estático.

Ensaios realizados no forno estático;
 Ensaios realizados no forno rotativo e X =
 Ensaios que não reduziram no forno estático e rotativo.

Com os ensaios de DRX pelo método de refinamento de Rietveld dos ensaios no forno estático a 400°C foi possível traçar um gráfico da porcentagem de hematita e magnetita presente nos produtos de redução de 1, 2 e 3 h, Figura 31, com isso foi observado uma tendência de diminuição da hematita no produto onde na última redução, redução de 3 h, não foi encontrada mais hematita no produto.



Figura 31. Porcentagem de hematita e magnetita nos produtos pós reduções pelos tempos de 1, 2 e 3 h a 400°C.

iv. Ensaio de redução com a gaseificação do carvão no forno rotativo

Pela análise de difratometria de raios-X, Figura 32, realizada nos produtos reduzidos a 400, 500, 600 e 700°C por 3 h, foi obtido apenas os pontos característicos da magnetita, indicando que a redução com ar sintético e carvão conseguiu reduzir a hematita.



Figura 32. Difratograma de raios-X do produto de redução do ar sintético com carvão a 400, 500, 600 e 700°C por 3 h.

Após o ensaio com a hematita comercial foi realizado o ensaio novamente com o minério, onde o resultado obtido foi a redução da hematita presente para magnetita, observado na Figura 33 a comparação do difratograma do minério com o difratograma dos produtos da redução.



Figura 33. Difratograma de raios-X do minério oxidado (a) e difratograma característico dos produtos reduzidos a 400, 500, 600 e 700°C por 3 h (b).

Sendo observado que a fase 1, hematita, encontrada na Figura 33 (a), minério, quando comparada com o difratograma (b), produto de redução, não foi observado mais, apresentando que a redução a 400, 500, 600 e 700°C por 3 h com a produção da atmosfera redutora a partir da gaseificação do carvão pelo ar sintético foi eficiente para a redução minério.

#### v. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 34, foram encontradas partículas de vanádio na forma de óxido ligado à magnetita, representando a imagem característica de onde é encontrada a partícula de vanádio, e Figura 35, sendo observado o espectro de EDS do produto, não sendo encontrada a presença de carbono, sendo um indicio que não há formação de carboneto de vanádio durante a redução do minério.



Figura 34. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do produto de redução formado a 700°C por 3 h.



Figura 35. Espectro de EDS do ponto reduzido a 700°C por 3 h.

## vi. Analisador de carbono

Pela análise de carbono realizada no minério pós redução foi identificado um percentual de 0,02% de carbono no minério, podendo ser descartada a presença do mesmo no minério reduzido. Com esta análise é obtida mais uma comprovação que não há a formação de carboneto de vanádio durante o processo de redução.

# 5.1.4. Separação magnética

A separação magnética do produto de redução da mistura redutora CO/CO<sub>2</sub> proveniente do forno rotativo a 500°C por 3 h foi realizada em um campo magnético de 1500 G, onde o produto de redução foi inserido, alcançando uma separação em massa de 79,1% de fração magnética e 20,9% de fração não magnética. Com isso, foi realizado a análise por ICP OES, para identificar em que fase se encontra a quantidade de vanádio nas frações, e analise por DRX, com o intuito de obter as fases presentes nas duas frações e suas frações.

Pela análise em ICP OES foi determinado o percentual dos elementos presente no minério: alumínio (AI), cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), nióbio (Nb), silício (Si), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn), com suas porcentagens encontradas podendo ser observadas na Tabela 12.

Droduto	Massa	Massa	_				T	eores (	%)				
FIODUIO	(g)	(%)	AI	Са	Cr	Fe	Mg	Mn	Nb	Si	Ti	V	Zn
Magnético 1500 G	23,70	79,00	0,46	-	0,06	47,74	-	0,12	0,03	3,52	6,48	0,41	-
Não magnético	6,30	21,00	2,27	0,05	-	20,87	0,04	0,37	0,02	4,53	26,27	0,16	0,10
Total / teor calculado	30,00	100,00	0,84	0,01	0,05	42,10	0,01	0,17	0,03	3,73	10,63	0,35	0,02
Massa inicial / Teor analisado	30,00		0,91	0,01	0,05	42,12	0,01	0,15	0,03	3,65	10,78	0,40	0,03

Tabela 12. Porcentagem mássica dos elementos nas frações magnética e não magnética

Também foi feito a distribuição de cada elemento por fração, Tabela 13.

Tabela 13.	Distribuição	dos elementos	nas frações	magnética e	não magnética.

Draduta	Massa	Massa		Distribuição (%)									
Piodulo	(g)	(%)	Al	Са	Cr	Fe	Mg	Mn	Nb	Si	Ti	V	Zn
Magnético 1500 G	23,70	79,00	42,99	-	100,00	89,59	-	53,90	88,27	74,53	48,11	90,77	-
Não magnético	6,30	21,00	57,01	100,00	-	10,41	100,00	46,10	11,73	25,47	51,89	9,23	100,00
Total / teor calculado	30,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Pela Tabela 13 foi obtida a distribuição elementar nas frações magnética e não magnética, observando a concentração de 90,77% do vanádio, 89,59% do ferro e 48,11% do titânio proveniente do minério na fração magnética. Com 9,23% do vanádio, 10,41% do ferro e 51,89% do titânio na fração não magnética.

Com isso, é possível obter que o processo de redução foi capaz de concentrar a maior parte do vanádio na fração magnética, rica em ferro e vanádio. Fazendo com que seja factível aplicar em processos de recuperação de vanádio já existentes, como, a calcinação salina, lixiviação com água, remoção do silício, precipitação do metavanadato de amônio e pôr fim a calcinação para a obtenção do  $V_2O_5$  (YANG *et al.*, 2021; GILLIGAN E NIKOLOSKI, 2020).

Para a fração não magnética, rica em titânio, quando comparando o percentual concentrado pelo método de separação magnética do minério de MCAL com métodos de concentração por flotação utilizados no minério ilmenita da mina Maracás foi encontrado níveis bem perto para o titânio, sendo observado índices de 26,27% na separação magnética e índices e 25,14% em flotação (COSTA & DE ANDRADE LIMA, 2019).

Mostrando que o método de separação é tão eficiente quanto métodos utilizados na indústria e indicando que pelas porcentagens de Fe e Ti o minério pode ser considerado igual ao de FeO.TiO<sub>2</sub> comercializada como ilmenita para indústrias químicas, metalúrgica, automotiva, etc (FROES *et al.*, 2019; SHA e MALINOV, 2009; COSTA & DE ANDRADE LIMA, 2019).

Pela análise de DRX das duas fases foi observado uma fase rica em magnetita e pobre em ilmenita, fração magnética, e uma fração rica em ilmenita e defasada de magnetita, fração não magnética, Figura 36.



Figura 36. Difratograma de raios-X do produto de redução (a), fração magnética (b) e fração não magnética (c).

Pelos resultados obtidos na Figura 36 (b), fração magnética, é possível identificar os picos característicos de magnetita, e ilmenita, como já obtidos em trabalhos como de Yuan (2020). Também, é identificado que uma fração da hematita presente no minério segue na fração magnética em campo de 1500 G.

Enquanto na Figura 36 (c), fração não magnética, é observado apenas ilmenita e rutilo, em trabalhos realizados por Maia (2018), é possível identificar que de acordo com as percentagens encontradas na mesma o material se enquadra pela indústria como minério de ilmenita.

Pelo método de Rietveld foi obtida a porcentagem das fases encontradas nas frações magnética, 84,9% de magnetita e 15,1% de ilmenita, e na fração não magnética, 83,6% de ilmenita e 16,4% de rutilo, como pode ser observado na Tabela 14.

	Porcentagem (%)						
Fase	Fração magnética	Fração não magnética					
Magnetita	84,9	-					
Ilmenita	15,1	83,6					
Rutilo	-	16,4					

Tabela 14. Porcentagem encontrada nas frações pós separação magnética.

### 5.1.5. Lixiviação da fração magnética

O material analisado antes e depois da lixiviação, Tabela 15, sendo observado a recuperação de 83,64% de vanádio pós lixiviação.

rabela 15. Recuperação de vanadio pos lixiviação.							
Amostro	Teores (%)						
Amostra	V	Fe	Ti				
Minério Calcinado	0,41	49,63	5,00				
Minério - Lavado	0,10	51,00	4,90				
Recuperação de V	83,67						

Tabola 15 Pocuporação do vanádio pás liviviaçã

Na pesquisa de Li e colaboradores (2015) da recuperação de vanádio em uma liga de vanádio cromo (V-Cr) passando pela calcinação com carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 650-850°C por 2,5 h e lixiviação com água por 2 h foi obtido uma recuperação de 98,9% de V ao final do processo.

Em estudo realizados por Domingos (2020) para um minério parecido, porém, aplicando lixiviação ácida para separação de vanádio, obteve uma recuperação de 84,7% de vanádio após 4h com fração 1/6 (minério/HCI) e concentração de 30% HCI. Já em estudos realizados por Aguiar (2022) foi obtido uma recuperação de 80% de vanádio após 3 h de lixiviação a 70°C com fração de 1/10 (minério/HCI) com e 250 g.L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>.

Assim quando comparado o processo de lixiviação é obtido valores de recuperação de vanádio dentro dos padrões já obtidos por outros estudos, sendo aceitável industrialmente. A lixiviação da fração magnética também comprovou que não houve formação de carboneto de vanádio, uma vez que o VC é um composto instável fazendo com que o vanádio não seja solubilizado durante a lixiviação.

Com todos os dados do processo de redução, separação magnética, calcinação e lixiviação foi construído um balanço de massa para o ferro, titânio e vanádio com base 1 t, observado na Figura 37.



Figura 37. Balanço de massa para o processo estudado.

# 5.2. Atividades realizadas no metavanadato de amônio P.A.

## 5.2.1. Decomposição térmica

A calcinação do NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> é dividida em três etapas endotérmicas, onde a média de perda de peso é de cerca de 11,50% na primeira etapa, 3,88% na segunda etapa e 6,87% na terceira etapa, totalizando um total de 22,25% (WANJUN *et al.*, 2004; SELIN *et al.*, 1980). Após o ensaio de decomposição térmica foi possível verificar uma perda de massa de 25% e a mudança de cor do metavanadato de amônio para o pentóxido de vanádio, podendo ser observado na Figura 38.



Figura 38. Decomposição do metavanadato de amônio para pentóxido de vanádio, (a) metavanadato de amônio e (b) pentóxido de vanádio.

5.2.2. Redução do pentóxido de vanádio para carboneto de vanádio

Para estudar a redução carbotermica do metavanadato de amônio foi utilizado o *software FactSage 7.2*, de acordo com o banco de dados do mesmo a partir da adição do pentóxido de vanádio com carbono. Pelos resultados obtidos no *software*, Figura 39, é observado que a formação do carboneto de vanádio acontece em temperaturas acima de 1100°C, por isso, foi obtido indícios que não há formação do carboneto de vanádio nas temperaturas de redução do minério de Fe-Ti-V (400-700°C).



Figura 39. Simulação da redução carbotermica do pentóxido de vanádio no *software FactSage.* 

Com os resultados do *FactSage* foi realizado a redução carbotérmica com mistura redutora de CO/CO<sub>2</sub> do pentóxido de vanádio, sendo obtido uma perda de massa de 2,5%.

Na Figura 40 é possível observar que antes da amostra passar pelo processo ela apresenta coloração amarelada, cor característica do pentóxido de vanádio, e após a redução ela fica com uma coloração escura, verde escuro para a redução com CO/CO<sub>2</sub>.



Figura 40. Redução térmica do pentóxido de vanádio para carboneto de vanádio, (a) amostra inicial e (b) produto da redução com CO/CO<sub>2</sub>.

#### 5.2.3. Difratometria de raios-X

A análise de difratometria de raios-X do metavanadato de amônio após da decomposição foi encontrado apenas os picos característicos do pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), indicando que a decomposição térmica do metavanadato de amônio para pentóxido de vanádio foi completa, o difratograma de raios-X pode ser observado na Figura 41 (a).

Pela análise de difratometria de raios-X do produto obtido foi observado que houve a redução do pentóxido de vanádio para outros óxidos de vanádio, é possível observar que na redução com CO/CO<sub>2</sub>, Figura 41 (b), como encontrado em estudos de Range (2014) e Trau (1974).



Figura 41. Difratograma de raios-X do (a) pentóxido de vanádio e o (b) produto de redução a 700°C por 3 h com CO/CO<sub>2</sub>.

## 6. CONCLUSÃO

A partir dos ensaios e análises realizadas foi possível obter as seguintes conclusões:

1. Quando comparadas as reduções em forno tubular estático com as reduções em forno tubular rotativo com mistura redutora CO/CO<sub>2</sub> foi obtida à maior eficiência para o processo no forno tubular rotativo, obtendo a redução da hematita para magnetita em condições mais brandas (400°C, 1 h e 300mL.min<sup>-1</sup>).

2. Nos ensaios utilizando o forno rotativo com a produção da gaseificação do carvão, foi identificado que houve a redução em todas as temperaturas analisadas (400, 500, 600 e 700°C) no tempo de 3h, confirmando que foi possível realizar um processo de redução alternativo que não dependa da compra de cilindros dos gases CO e CO<sub>2</sub>, agregando uma metodologia de produção mais barata.

3. Pela redução térmica e separação magnética o principal objetivo do projeto foi atingido. Houve uma concentração do vanádio presente no minério na fração magnética, de 90,7%. Desta forma, esse método pode ser aplicado na linha de produção existente na indústria. Somando a isso, a fração não magnética sendo rica em ilmenita, pode ser comercializada no mercado. Assim, o minério de Fe-Ti-V que não é explorado, pode começar a ser processado, pois foram obtidos dois produtos provenientes da separação magnética.

4. Com o ensaio de lixiviação em água da fração magnética foi obtido à recuperação de 85,64% do vanádio, que junto com a análise de MEV EDS no minério reduzido com mistura redutora  $CO/CO_2$  em 700°C por 3 h e os ensaios de redução do metavanadato de amônio foi o possível confirmar um dos objetivos do projeto, que não houve a formação de carboneto de vanádio (VC) nos produtos de redução.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Agência Nacional de Mineração – ANM. Anuário Mineral Brasileiro: principais substancias metálicas. Brasília, 2021. Disponível em: < <a href="https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/AMB\_2021\_Prod\_Preliminar\_para\_publicacao2.pdf">https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/AMB\_2021\_Prod\_Preliminar\_para\_publicacao2.pdf</a>>. Acessado em: 23/02/2022.

Agência Nacional de Mineração – ANM. Informe Mineral 3° trimestre de 2021. Brasília – DF, 2022. Disponível em: < <u>https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-</u> <u>de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-</u> <u>mineral/publicacoes-nacionais/informe03tri2021\_publicacao.pdf</u>>. Acessado em: 23/02/2022.

ALCÂNTARA, E. M.; OGASAWARA, T.; SILVA, F. T.; FONTES, E. F.. Extração de vanádio a partir do minério de Fe-Ti-V de Campo Alegre de Lourdes (BA) através redução parcial/ concentração magnética/ ustilação salina/ lixiviação em água quente. **XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**. Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, São Paulo - SP, 1988.

ANDERSON, C.G. Pyrometallurgy, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 2016,

BRASIL, Ministério de Minas e Energia/Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Resolução n° 2, de 18 de junho de 2021. Definição a relação de minerais estratégicos para o País. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 jun. 2021. Diponivel em: <<u>https://portal.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-2-de-18-de-junho-de-2021-327352416</u>>. Acessado em: 15/03/2022.

CARVALHO, J. L. R.; ASSIS, P. S.; CAMILO, R. D.; FIGUEIRA, R. M.; CAMPOS, V. F.; OLIVEIRA, H. P. O.; CASTRO, L. F. A.; TAVARES, R. P. **Dados termodinâmicos para metalurgistas**. 2nd. ed. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. CASSA, J. C. S.; OGASAWARA, T.; SILVA, F. T.; CUELLAR, O. D.. Avaliação das alternativas de aproveitamento do minério de ferro-titânio-vanádio de Campo Alegre de Lourdes (Bahia-Brasil). **Resumos do 79 Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Rio de Janeiro-RJ, 1986.

CHAVES, A. P.; FILHO CHAVES, R. C.. Separação densitária. **Coleção teórica e prática do tratamento de minérios**, Oficina de Textos, v. 6, p. 181 – 213, São Paulo – SP, 2013.

CHEN, H.; ZHENG, Z.; CHEN, Z.; BI, X. T. Reduction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to metallic iron (Fe) by CO in a micro fluidized bed reaction analyzer: A multistep kinetics study. **Powder Technology**, v. 316, p. 410–420, 2017. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.02.067

CHEN, J.; ZHANG, R.; SIMMONDS, T.; HAYES, P. C.. Microstructural changes and kinetics of reduction of hematite to magnetite in CO/CO<sub>2</sub> gas atmospheres. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 2019. DOI: 10.1007/s11663-019-01659-0

CHEN, S.; CHU, M.. Metalizing reduction and magnetic separation of vanadium titano-magnetite based on hot briquetting. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 21, n. 3, p. 225 – 234, 2014. DOI: 10.1007/s12613-014-0889-6

CHEN, Y.; WANG, M.; LV, A.; ZHAO, Z.; AN, J.; ZHANG, J.; TU, J.; JIAO, S.. Green preparation of vanadium carbide through one-step molten salt electrolysis. **Ceramics international**, v. 47, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.06.233

CHOI, I. H.; MOON, G.; LEE, J. Y.; JYOTHI, R. K.. Extraction of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction catalyst for stationary application by pressure leaching process. **Journal of Cleaner Product**, v. 197, p. 163 – 169, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.196

COSTA, I. A.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P.. Flotação da ilmenita presente no rejeito não magnético da vanádio de Maracás S/A. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte – MG, 2019. DAS, G. K.; PRANOLO, Y.; ZHU, Z.; CHENG, C. Y.. Leaching of ilmenite ores by acid chloride solutions. **Hydrometallurgy**, v. 133, p. 94 – 99, 2013. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.12.006

DASSIST, M.; MASTRORILLI, P.; RIZZUTI, A.; COZZOLINO, G.; CHIMIENTI, M.; OLABI, A. G.; MATERA, F.; CARBONE, A.; RAMADAN, M.. Vanadium: A Transition Metal for Sustainable Energy Storing in Redox Flow Batteries. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Elsevier, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-815732-9.00128-5

De AGUIAR, E. M. M. M.; JUNIOR BOTELHO, A. B.; DUARTE, H. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S., De BALTAZAR, M. P. G.. Leaching of Ti and V from the non-magnetic fraction of ilmenite-based ore: Kinetic and thermodynamic modelling. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2022. DOI: 10.1002/cjce.24354

DELGADO, O.; SILVA, F. T.; OGASAWARE, T.; CASSA, J. C. S.; SOARES,
G. F.. Concentração magnética do minério ferro-titaníferro contend vanádio
de Campo Alegre de Lourdes – Bahia. XII Encontro Nacional de
Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Departamento de Engenharia
de Minas da Escola Politécnica da USP, São Paulo - SP, 1988.

Department of the Interior. Geological Survey. **Federal Register**, v. 86, n. 214, 2021. Disponível em: <<u>https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2021-11-09/pdf/2021-24488.pdf</u>>. Acessado em: 15/03/2022.

DOMINGOS, A. E. E. Da C.. Recuperação de vanádio e titânio a partir do resíduo de beneficiamento da extração mineral do deposito brasileiro de Fe-Ti-V. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2020.

DONG, Y.; LIN, H.; LIU, Y.; ZHAO, Y.. Blank roasting and bioleaching of stone coal for vanadium recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118625

European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials –FinalReport,2020.Disponívelem:<</th>

https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42883/attachments/1/translations /en/renditions/native>. Acessado em: 20/06/2021.

EVANS, J. S. O.; EVANS, I. R. Structure Analysis from Powder Diffraction Data: Rietveld Refinement in Excel. **Journal of Chemical Education**, v. 98, p. 495 – 505, 2021. DOI: 10.1021/acs.jchemed.0c01016

FERELLA, F.. A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118990

FROES, F.; QIAN, M.; NIINOMI, M.. Chapter 1 - An introduction to titanium in consumer applications. **Titanium for Consumer Applications**. Elsevier, p. 1 – 12, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-815820-3.00001-0

FURUTA, K.. Chapter 9 - Application examples and their applied technology for architectural material. **Titanium for Consumer Applications**. Elsevier, p. 161 – 172, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-815820-3.00014-9

GASIK, M. Chapter 13 – Technology of Vanadium Ferroalloys. **Handbook of Ferroalloys**. Butterworth – Heinemann, p. 397 – 409, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-08-097753-9.00013-7

GILLIGAN, R.; NIKOLOSKI, A. N.. **The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources**. Minerals Engineering, v. 146, 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.106106

HAVERKAMP, R. G.; KRUGER, D.; RAJASHEKAR, R.. The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 198–203, 2006. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.04.015

KAPOOR, R.; OYAMA, S. T.. Synthesis of vanadium carbide by temperature programmed reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 120, i. 2, p. 320-326, 1995. DOI: 10.1006/jssc.1995.1415

KEKEC, B.; UNAL, M.; SENSOGUT, C.. Effect of the textural properties of rocks on their crushing and grinding features. **Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, v. 13, n. 5, p. 385 – 392, 2006. DOI: 10.1016/S1005-8850(06)60079-0

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-Sate Kinetic Models: Basic and Mathematical Fundamentals. **American Chemical Society**, v. 110, 2006. DOI: 10.1021/jp062746a

KUPC, A.; AMORIM, A.; CURTIUS, J.; DANIELCZOK, A.; DUPLISSY, J.; EHRHART, S.; WALTHER, H.; ICKES, L.; KIRKBY, J.; KURTEN, A.; LIMA, J. M.; MATHOT, S.; MINGINETTE, P.; ONNELA, A.; RONDO, L.; WAGNER, P. E.. A fiber-optic UV system for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production in aerosol chambers causing minimal thermal effects. **Journal of Aerosol Science**, v. 42, p. 532 – 543, 2011. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2011.05.001

LEE, J. C.; KURNIWAN; KIM, E.; CHUNG, K. W.; KIM, R.; JEON, H. S. A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production. **Journal of Materials Research and Technology**. Elsevier, v. 12, p. 342 – 364, 2021. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.02.065

LI, H. Y.; FANG, H. X.; WANG, K.; ZHOU, W.; YANG, Z.; YAN, X. M.; GE, W. S.; LI, Q. W.; XIE, B.. Asynchronous extraction of vanadium chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting-water leaching. Hydrometallurgy, 156, р. 124 135, 2015. DOI: ۷. 10.1016/j.hydromet.2015.06.003

LI, M.; LIU, B.; ZHENG, S.; WANG, S.; DU, H., DREISINGER, D. B.; ZHANG, Y.. A cleaner vanadium extraction method featuring non-salt roasting and ammonium bicarbonate leaching. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 206 – 217, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.093

LI, W.; ZHANG, Y.; LIU, T.; HUANG, J.; WANG, Y.. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal. **Hydrometallurgy**, v. 131 – 132, p. 1 – 7, 2013. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.09.009

LI, X.; CHENG, H.; HU, H.; PAN, K.; YUAN, T.; XIA, W.. Recent advances of vanadium-based cathode materials for zinc-ion batteries. **Chinese Chemical** Letters. Elsevier, v. 4, p. 1001 – 1010, 2021. DOI: 0.1016/j.cclet.2021.04.045

LI, Z. R.; CAO, Z. Q.; FANG, M. X.. Study on thermodynamic principle of preparation of VC by carbon-heat reduction. **Advanced Materials Research**, v. 328-330, p. 1253-1258, 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.328-330.1253

MAIA, M. A. De O.. Caracterização da ilmenita como fonte de obtenção
de dióxido de titânio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –
Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, 2018.

MONAZAM, E. R.; BREAULT, R. W.; SIRIWARDANE, R.. Reduction of hematite to wustite by carbon monoxide for chemical looping combustion. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 204 – 210, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.040

MONDAL, K.; LORETHOVA, H.; HIPPO, E.; WILTOWSKI, T.; LALVANI, S. B.. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere-reaction controlled kinetics. **Fuel Processing Technology**, v. 26, p. 33 – 47, 2004. DOI: 10.1016/j.fuproc.2003.12.009

MOON, J.; HEE, C.; MIN, D. J.. Reduction of hematite compacts by H<sub>2</sub>-CO gas mixtures. **Process metallurgy**, v. 69, p. 302 – 306, 1998. DOI: 10.1002/srin.199805555

MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M.. Processing of vanadium: a review. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 793 – 805, 2003. DOI: 10.1016/S0892-6875(03)00213-9

NEIKOV, O. D.; NABOYCHENKO, S. S.; YEFIMOV, N. A.. Chapter 2 -Mechanical Crushing and Grinding. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition). Elsevier, p. 65 – 90, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-08-100543-9.00002-6

NGUYEN, T. H.; LEE, M. S.. A review on recovery of titanium dioxide from ilmenite ores by direct leaching technologies. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, p. 231 – 247, 2018. DOI: 10.1080/08827508.2018.1502668

NOMURA, K.. Vanadium. **Comprehensive Coordination Chemistry III**. Elsevier, p. 237 – 298, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-08-102688-5.00005-2

PENG, H. A literature review on leaching and recovery of vanadium. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103313

PENG, X.; HUANG, C.; ZHANG, B.; LIU, Y.. Vanadium carbide nanodots anchored on N doped carbon nanosheets fabricated by spatially confined synthesis as high-efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction.
Journal of Power Sources, v. 490, 2021. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229551

POLYAKOV, A. V.; RAAB, G. I.; SEMENOVA, I. P.; VALIEV, R. Z.. Mechanical properties of UFG titanium: Notched fatigue and impact toughness. **Materials Letters**, v. 302, n. 130366, 2021. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130366

PONOMAR, V. P.; BRIK, O. B.; CHEREVKO, Y. I.; OVSIENKO, V. V.. Kinetics of hematite to magnetite transformation by gaseous reduction at low concentration of carbon monoxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 148, p. 393 – 402, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.06.019

PONOMAR, V. P.. Synthesis and magnetic properties of magnetite prepared by chemical reduction from hematite of various particle sizes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 28 – 34, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.023

RANGE, K. J.; ZINTL; R.; HEYNS, A. M.. The Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate(V) in open and closed systems. **Zeitschrift für Naturforschung B**. v. 43(3): p. 309-317. 2014. DOI: 10.1515/znb-1988-0313

RICHARDS, G. G. Fundamental aspects of gas-particle injection. In **Proceedings of Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Materials Handling in Pyrometallurgy**. Pergamon, p. 3 – 13, 1990. DOI: 10.1016/B978-0-08-040414-1.50006-4

ROSENQVIST, T.. Chapter 5 – Reaction kinetics. **Princicles os Ectractive Metallurgy**. 2nd. Ed. 2004.

ROSENQVIST, T.. Chapter 16 – Pyrometallurgy. **Principles of Extractive Metallurgy**. 2nd. ed. 2004. SELIN, S. A.; PHILIP, C. A., MIKHAIL, R. S.. Thermal Decomposition of ammonium metavanadate. **Thermochimica Acta**, v. 36, p. 287-297, 1980. DOI: 10.1016/0040-6031(80)87023-7

SILVA, R. W. S.; SAMPAIO, E. E. S.. Geofísica na Bahia: estudos geológicos e exploração mineral. **Companhia Baiana de Pesquisa Mineral**, 2017. Disponivel em: < <u>https://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/21804/nota\_explicativa</u> <u>mapa\_tectonico\_ba.pdf?sequence=7&isAllowed=y</u>>. Acessado em: 03/03/2022.

SHA, W.; MALINOV, S.. Chapter 19 - Aluminising: fabrication of Al and Ti–Al coatings by mechanical alloying. **Titanium Alloys** – Modelling of Microstructure, Properties and Application. In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, p. 532 – 548, 2009. DOI: 10.1533/9781845695866.4.532

SUÁREZ – RUIZ, I.; DIEZ, M. A.; RUBIERA, F.. Chapter 1 – Coal. **New Trends in Coal Conversion**. Woodhead Publishing, p. 1 – 30, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-08-102201-6.00001-7

TAKAHASHI, T.. Chapter 4 - Automobile applications of titanium. **Titanium for Consumer Applications**. Elsevier, p. 77 – 90, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-815820-3.00006-X

TRAU, J. Electrical conductivity measurements during the thermal decomposition reaction of ammonium metavanadate. **Journal of Thermal Analysis**, v. 6, p. 355–359, 1974. DOI: 10.1007/bf01950066

WAN, L.; XU, Z.; WANG, P.; LIN, Y.; WANG, B.. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-doped polybenzimidazole membranes for hydrogen production with acid-alkaline amphoteric water electrolysis. **Journal of Membrane Science**, v. 618, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118642

WANG, F.; ZHANG, Y. M.; LIU, T.; HUANG, J.; ZHAO, J.; ZHANG, G. B.; LIU, J.. Comparison of direct acid leaching process and blank roastingb acid leaching process in extracting vanadium from stone coal. **International** 

Journal of Mineral Processing, v. 128, p. 40 – 47, 2014. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.12.010

WANG, Z.; CHEN, L.; ALDAHRIB, T.; LI, C.; LIU, W.; ZHANG, G.; YANG, Y.; LUO, D.. Direct recovery of low valence vanadium from vanadium slag – Effect of roasting on vanadium leaching. **Hydrometallurgy**, v. 191, 2020. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105156

WANJUN, T.; YUWEN, L.; XI, Y.; CUNXIN, W.. Kinetic studies of the calcination of ammonium metavanadate by thermal methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 2054-2059, 2004. DOI: 10.1021/ie030418g

WEN, J.; JIANG, T.; WANG, J.; LU, L.; SUN, H.. Cleaner extraction of vanadium from vanadium-chromium slag based on MnO<sub>2</sub> roasting and manganese recycle. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121205

WU, Y. D.; ZHANG, G. H.; CHOU, K. C.. A novel method to synthesize submicrometer vanadium carbide by temperature programed reaction from vanadium pentoxide and phenolic resin. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 62, p. 64-69, 2017. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.10.020

YADROITSAVA, I.; DU PLESSIS, A.; YADROITSEV, I.. Chapter 12 - Bone regeneration on implants of titanium alloys produced by laser powder bed fusion: A review. **Titanium for Consumer Applications**. Elsevier, p. 197 – 233, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-815820-3.00016-2

YANG, B.; HE, J.; ZHANG; G.; GUO, J.. Chapter 3 - Vanadium Mineral Resources. **Vanadium**. Elsevier, p. 33 – 58, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-818898-9.00003-6

YANG, B.; HE, J.; ZHANG; G.; GUO, J.. Chapter 4 - Extraction of vanadium from titanoferrous magnetite: mineral processing and enrichment methods.
Vanadium: Extraction, Manufacturing and Applications. Elsevier, p. 59 – 88, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-818898-9.00004-8

YANG, B.; HE, J.; ZHANG; G.; GUO, J.. Chapter 11 - Application of Vanadium in the Steel Industry. **Vanadium**. Elsevier, p. 267 – 332, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-818898-9.00011-5

YANG, B.; HE, J.; ZHANG; G.; GUO, J.. Chapter 15 - Vanadium Catalysts. **Vanadium**: Extraction, Manufacturing and Applications. Elsevier, p. 415 – 443, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-818898-9.00015-2

YANG, B.; HE, J.; ZHANG; G.; GUO, J.. Chapter 16 - Vanadium Batteries. **Vanadium**: Extraction, Manufacturing and Applications. Elsevier, p. 445 – 469, 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-818898-9.00016-4

YU, J.; HAN, Y.; LI, Y.; GAO, P.; LI, W.. Mechanism and kinetics of the reduction of hematite to magnetite with CO-CO<sub>2</sub> in micro-fluidized bed. **Minerals**, v. 209, 2017. DOI: 10.3390/min7110209

YUAN, Z.; ZHAO, X.; MENG, Q.. Effect of selective coating of magnetite on improving magnetic separation of ilmenite from titanaugite. **Minerals Engineering**, v. 149, 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106267

ZHANG, Y. M.; BAO, S. X.; LIU, T.; CHEN, T. J.; HUANG, J.. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects. **Hydrometallurgy**, v. 109, p. 116 – 124, 2011. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.06.002

ZHAO, L.; WANG, L.; QI, T.; CHEN, D.; ZHAO, H.; LIU, Y.. A novel method to extract iron, titanium, vanadium, and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 106 – 109, 2014. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.07.014