

CAPÍTULO 37

Minerais de Titânio

Carlos Adolpho Magalhães Baltar¹

João Alves Sampaio²

Mônica Calixto de Andrade³

Dorival de Carvalho Pinto⁴

1. INTRODUÇÃO

O titânio foi descoberto em 1791, por William Gregor, ao realizar experiências de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O nome titânio tem origem na palavra grega titanés, que na mitologia grega, é um dos filhos de Urano (Céu) e Gaia (Terra).

É um metal pouco reativo em temperatura ambiente. No entanto, quando aquecido, forma compostos estáveis, duros e refratários. O titânio é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, ao ácido clorídrico e sulfúrico diluídos, a gases e soluções contendo cloro. A forma do titânio (IV) corresponde ao seu estado de oxidação mais estável.

O titânio é utilizado em diversas aplicações industriais, desde a fabricação de turbinas para aviões supersônicos até próteses dentárias, sendo especialmente indicado para usos em materiais que necessitam de boa resistência em situações adversas, como tubulações em água do mar (Kane, 1987) e em diversos artefatos da indústria aeroespacial. A utilização do titânio se deve a propriedades excepcionais: densidade elevada ($4,5 \text{ g/cm}^3$); tenacidade; alto ponto de fusão (1.670°C); grande resistência à corrosão (equivalente à da platina); elevada resistência mecânica (comparável à do aço); estabilidade térmica; grande capacidade de dispersão e elevada brancura. Por essas e outras razões, o titânio é considerado um metal de importância estratégica.

¹ Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

² Eng^o de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

³ Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora IPRJ/UERJ.

⁴ Eng^o de Minas/UFPE, Ph.D. em Economia Mineral/Colorado School of Mines, Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

Apesar da tenacidade característica do titânio, a ocorrência de impurezas não-metálicas, como H, C, N ou O, o tornam quebradiço, mesmo quando as contaminações ocorrem em pequenas quantidades.

O titânio é encontrado em meteoritos e em rochas lunares. Na crosta terrestre, é o nono elemento mais abundante, ocorrendo na natureza na forma de combinações químicas, geralmente, com oxigênio e ferro. Os principais minerais economicamente importantes são: ilmenita, rutilo, anatásio e leucoxênio.

A produção de titânio é obtida com base em depósitos primários ou secundários. Nos depósitos do primeiro tipo, o rutilo raramente é encontrado em concentrações economicamente aproveitáveis. Nesses depósitos, os minerais de titânio ocorrem associados a minerais de ferro. Por sua vez, os depósitos secundários ocorrem em forma de placers, localizados nas áreas de praias, ou próximo às mesmas. Nesses placers, conhecidos simplesmente como areia de praia, o quartzo é o mineral predominante. A areia pode conter, simultaneamente, os minerais ilmenita e rutilo, além de outros minerais de interesse econômico, como zirconita e monazita.

Em ambos os tipos de depósitos, a ilmenita é sempre mais comum do que o rutilo, sendo as reservas conhecidas de ilmenita em todo o mundo muito maiores que as de rutilo. De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2006), o Brasil possui reservas medidas de 230,5 milhões de toneladas de ilmenita e 11,4 milhões toneladas de rutilo, além de possuir a maior reserva mundial de anatásio, com 419,2 milhões de toneladas (Tabela 1).

O titânio metálico é usado em indústrias metalúrgicas, químicas, elétricas, cerâmicas etc. (Froes, 1987). Por sua vez, o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas características de opacidade, alvura, resistência ao ataque químico, poder de cobertura e ausência de toxidez, é amplamente utilizado na fabricação de pigmento empregado nas indústrias de tinta, papel, plástico, borracha, fibras, vernizes, entre outros (Ellis, 1987). Cerca de 90% dos concentrados de minerais de titânio produzidos no mundo são utilizados na produção do dióxido de titânio.

Em 2007, o consumo mundial de pigmentos de TiO_2 foi de, aproximadamente, 4,9 milhões de toneladas. As previsões indicam que a demanda prevista para 2015 atingirá 7,3 milhões de toneladas, das quais

3 milhões de toneladas serão demandadas pela China, onde a produção de PVC, polietileno e polipropileno está se expandindo rapidamente.

Tabela 1 – Distribuição das reservas nacionais de minerais de titânio por estado.

Estado	Reserva Medida (10 ³ t)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatásio
Bahia	2.645	161	-
Espírito Santo	1.015	1	-
Goiás	17	-	15.683
Minas Gerais	1.639	-	250.382
Paraíba	2.261	1.137	-
Pernambuco	454	-	-
Rio de Janeiro	40	3	-
Rio Grande do Sul	6	-	-
São Paulo	32.468	-	-
Total	40.545	1.302	266.065

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro – DNPM (2006)

Devido ao fato de a sua produção implicar na utilização de sofisticados processos químicos, o titânio tem preço mais elevado do que outros materiais estruturais, como o alumínio e o aço (Lynd, 1985). O interesse comercial pelo titânio cresceu muito com a demanda da indústria aeroespacial (Lee, 1996).

Em 2007, a produção mundial de ilmenita foi de cerca de 5,6 milhões de toneladas, enquanto a de rutilo ficou em torno de 0,5 milhões de toneladas. Os maiores produtores de ilmenita são a Austrália, África do Sul e Canadá, responsáveis por 57% da produção mundial, enquanto Austrália, África do Sul e Ucrânia são os maiores produtores de rutilo, responsáveis por quase 80% da produção mundial. A Austrália é o maior produtor mundial de concentrados de minerais de titânio, suprindo 24% do mercado mundial da ilmenita e 43% do mercado mundial do rutilo. O Brasil, em 2007, produziu aproximadamente 130 mil toneladas de ilmenita e 3 mil toneladas de rutilo.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Mineralogia

O titânio figura entre os dez elementos mais abundantes na crosta terrestre, visto que o Ti^{4+} ocorre em cerca de 45 espécies minerais. No entanto, os depósitos com viabilidade econômica são escassos. As principais fontes comerciais de titânio são a ilmenita ($FeTiO_3$), o rutilo (TiO_2), o anatásio (TiO_2) e o leucocôenite.

Ilmenita

A ilmenita é um óxido de ferro e titânio ($FeTiO_3$) com composição teórica de Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%). A denominação ilmenita tem origem no nome da montanha russa Ilmenski, onde a espécie foi encontrada pela primeira vez (<http://www.ga.gov.au/education/minerals/ilmenite.html>, 2005). O mineral, quando fresco e inalterado, tem cor preta, com lustre metálico a submetálico (Figura 1). As principais características físicas da ilmenita estão relacionadas no Quadro 1.

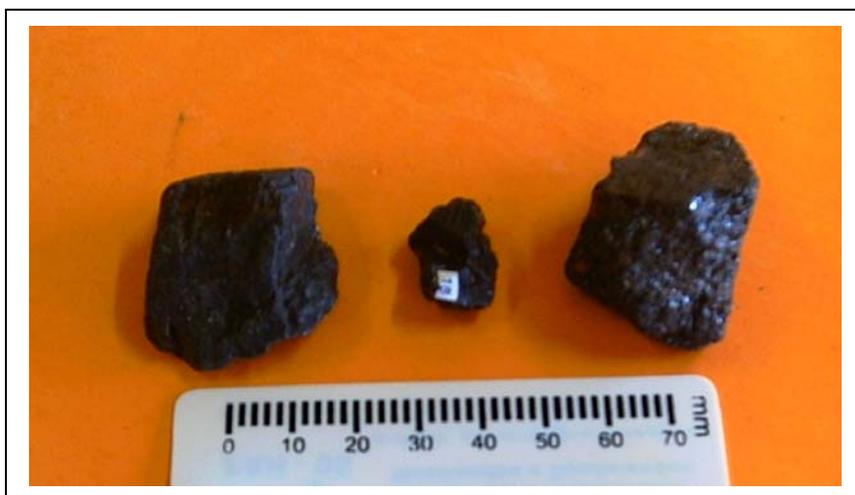


Figura 1 – Amostras de ilmenita provenientes de Floresta-PE.

Em termos de classificação mineralógica, a ilmenita pertence ao subgrupo ilmenita do grupo hematita, cuja fórmula geral é $MTiO_3$, onde o “M” pode ser um dos metais: ferro, magnésio, zinco ou manganês. Pertencem ao mesmo subgrupo os minerais: ecandrewsita (óxido de titânio, zinco, ferro e manganês);

geikielita (óxido de titânio e magnésio) e a pyrophanita (óxido de titânio e manganês).

Os principais minerais acessórios da ilmenita são: zirconita, hematita, magnetita, rutilo, espinélio, albita, apatita, monazita, calcita, microclina, olivina, pirrotita, biotita e quartzo.

A transformação do Fe^{2+} em Fe^{+3} é comum devido à oxidação do mineral, em conseqüência, suas alterações. A forma cristalina da ilmenita altera-se para uma mistura amorfa, FeO , Fe_2O_3 e TiO_2 , segundo um processo de intemperismo muito lento. A oxidação e posterior lixiviação do ferro, pela ação da água, resultam em um aumento do teor de TiO_2 . O produto final dessa alteração pode ser rutilo, anatásio ou leucóxênio. Este último corresponde a um estágio muito avançado de alteração da ilmenita, apresentando-se como um mineral de cor cinzenta e brilho baço. As espécies resultantes da alteração da ilmenita são conhecidas como minerais secundários de titânio.

A ilmenita fresca é solúvel em H_2SO_4 e HCl , todavia, as formas alteradas são praticamente insolúveis em ácido (Garnar e Stanaway, 1994).

Quadro 1 – Principais propriedades físicas da ilmenita.

Propriedades	Ilmenita
Dureza (escala de Mohs)	5,0 a 6,0
Densidade (g/cm^3)	4,5 a 5,0
Brilho	Metálico a submetálico
Cor	Preta
Transparência	Opaco
Sistema Cristalino	Trigonal
Hábito	Variado (romboédrico, lamelar, maciço, compacto, granular)
Fratura	Conchoidal
Clivagem	Ausente
Susceptibilidade Magnética	Fraca (aumenta quando a ilmenita é aquecida)

Rutilo

O rutilo é um dióxido de titânio (TiO_2) essencialmente cristalino. A ocorrência de impurezas, tais como SiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Al_2O_3 e FeO , invariavelmente reduz o conteúdo de TiO_2 para a faixa de 94 a 98%. O elevado teor em Ti faz com que o rutilo seja o mais valorizado entre os minerais de titânio. O nome rutilo vem do latim *rutilus*, que significa avermelhado. As principais características físicas do rutilo estão relacionadas no Quadro 2. Pertencem à classe mineralógica do rutilo, a pirolusita (MnO_2) e a cassiterita (SnO_2), entre outros.

Quadro 2 – Principais propriedades físicas do rutilo.

Propriedades	Rutilo
Dureza (escala de Mohs)	6,0 a 6,5
Densidade (g/cm^3)	4,3
Brilho	Adamantino a submetálico
Cor	Marrom amarelado a vermelho escuro
Transparência	Transparente, translúcido, opaco.
Sistema Cristalino	Tetragonal
Fratura	Superfícies planas (sem clivagem) fraturadas em padrão irregular.
Clivagem	[110] Distinto

Anatásio

O anatásio (TiO_2) também cristaliza no sistema tetragonal, possuindo cor e brilho variáveis. Os grãos de anatásio, provenientes de areias de praias, possuem pequena translucidez e cores variando do amarelado ao cinza, com índice de refração acima de 2,5. O anatásio é um óxido de titânio trimorfo, isto é, uma das três formas polimorfas do rutilo e da brookita. O anatásio, quando transparente, é usado como gema. O nome anatásio vem do grego *anataxis*, que significa prolongamento. As principais características físicas do anatásio estão relacionadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Principais propriedades físicas do anatásio.

Propriedades	Anatásio
Dureza (escala de Mohs)	5,5 a 6,0
Densidade (g/cm ³)	3,9
Brilho	Adamantino, resinoso
Cor	Variada (preto, marrom avermelhado, marrom amarelado, azul escuro, cinza)
Transparência	Transparente a translúcido
Sistema Cristalino	Tetragonal
Fratura	Conchoidal
Clivagem	[101] Perfeito, [001] Distinto

Os maiores depósitos de anatásio são encontrados nos carbonatitos de Tapira, município de Araxá, MG. Neste caso, o anatásio ocorre como pseudomorfo, freqüentemente octaédrico com intercrescimento de quartzo fino.

Leucoxênio

Ocorre segundo partículas finas originadas da alteração da ilmenita. O leucoxênio pode ser amorfo ou possuir variados graus de cristalinidade. O teor em TiO₂ depende do grau de alteração da ilmenita.

Geologia

A produção mundial de titânio é obtida de dois tipos de depósitos: primário e secundário. Nos depósitos secundários de areia de praia, o teor em TiO₂ é mais elevado. Nos depósitos primários, o titânio ocorre na forma de ilmenita (e menos freqüentemente na forma de rutilo), formando camadas e massas lenticulares, como mineral acessório em rochas ígneas e metamórficas.

A maioria dos depósitos comercialmente importantes está associada às rochas básicas, como gabro, diorito e anortositos, podendo ser dos tipos: ilmenita-magnetita, ilmenita-hematita ou ilmenita-rutilo. O depósito de ilmenita resulta de um processo geológico conhecido como segregação magmática. Nos depósitos primários, geralmente, a ilmenita ocorre associada aos minerais, como magnetita, rutilo, quartzo, zirconita, albita, biotita e fluorapatita (www.mindat.org/min-2013.html). No depósito de Floresta, PE, o minério é constituído basicamente por ilmenita, hematita e quartzo (Baltar e Cunha,

2004). A ilmenita também pode ser encontrada em pegmatitos e carbonatitos, a exemplo do que ocorre com o anatásio de Tapira, em Minas Gerais.

Os maiores produtores mundiais de minerais de titânio com base em depósitos primários são: Noruega, Finlândia, Ucrânia e Canadá (Velho et al., 1998).

A maior contribuição à produção mundial de titânio provém dos placers (depósitos secundários, conhecidos como areia de praia), onde ocorrem a ilmenita e o rutilo. Nessas ocorrências, a ilmenita exhibe variados índices de alteração, resultantes de um processo de oxidação que favorece a lixiviação preferencial do ferro. Como consequência, observa-se o surgimento de espécies minerais com maior teor de TiO_2 (rutilo, anatásio e leucóxênio).

Nos placers, a ilmenita e o rutilo ocorrem, geralmente, associados a outros minerais pesados, como zirconita e minerais de terras-raras (especialmente, xenotima e monazita), além de magnetita, granada, silimanita e cromita. Os placers são constituídos, basicamente, por areia de quartzo.

No Brasil, os placers exibem extensões que podem variar de centenas de metros a alguns quilômetros. A jazida de Mataraca, PB, possui uma extensão de 10 km e sua largura chega a 1 km, com profundidades de até 90 m.

Os maiores produtores de minerais de titânio provenientes de depósitos de placers são: Austrália, República da África do Sul, Índia, Estados Unidos e Sri Lanka (Velho et al., 1998).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Lavra

Os depósitos primários de minerais de titânio quase sempre são lavrados pelo método a céu aberto. O minério é desmontado por explosivo e transportado por caminhões até os equipamentos de cominuição.

A lavra dos depósitos de areia de praia consiste na remoção do capeamento, seguida da lavra do corpo mineralizado, geralmente por meio de dragas com capacidade de até 2.500 t/h. Algumas dragas utilizam caçambas, também chamadas de alcatruzes, para facilitar a retomada do minério na frente de lavra. Os depósitos de areia de praia contêm cerca de 98% de minerais de

ganga, que são separados e devolvidos à cava, como enchimento. Há uma tendência de utilização de unidades móveis para a pré-concentração na própria frente de lavra. Praticamente, todo o rejeito é retornado à cava para reabilitação da área lavrada. Argila e matéria orgânica (basicamente, árvores e raízes) são encontradas nesses depósitos e fazem parte do capeamento. Nas operações de lavra, esses materiais devem ser removidos e depositados em áreas especiais, para posterior utilização na reabilitação do solo. Assim, o solo removido é devolvido ao ambiente, complementando a etapa de reabilitação da área minerada. Usualmente, os métodos de lavra desses depósitos possuem uma recuperação que varia entre 80 e 90%.

No Brasil, a lavra do minério de Mataraca, PB, que inicialmente era feita a céu aberto, com o auxílio de tratores de esteira e escavadeiras hidráulicas, atualmente utiliza o método de dragagem (dredge-mining), semelhante ao empregado em quase todas as minerações da Austrália (Figura 2).

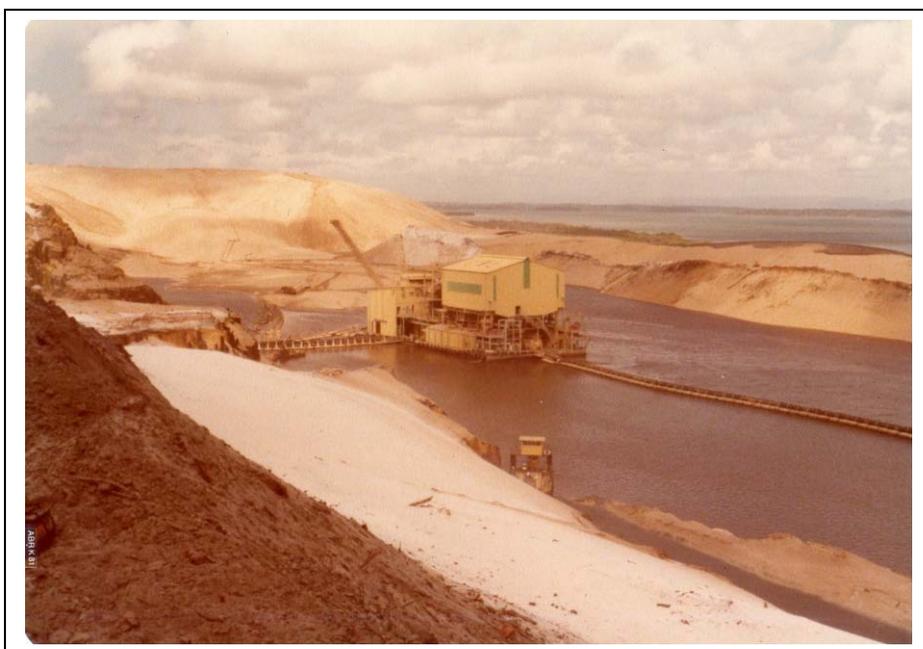


Figura 2 – Lavra de minerais pesados por drenagem (dredge mining).

Na mina da INB – Indústrias Nucleares do Brasil, em São Francisco de Itabapoana, RJ, após a remoção de cerca de 25 cm de capeamento rico em matéria orgânica, a lavra é realizada com uma escavadeira hidráulica. Uma frota de caminhões basculantes transporta o minério lavrado até a usina de concentração (Schnellrath et al., 2001).

Processamento

O processo de concentração dos minérios de titânio depende do tipo de depósito. A origem geológica do minério, naturalmente, tem influência na granulometria de liberação e na composição mineralógica da ganga.

Nos depósitos primários, o processo é iniciado com as etapas de britagem e moagem para promover a liberação da ilmenita. Nesse tipo de depósito, geralmente, a ganga é constituída, principalmente, por magnetita, hematita, quartzo, albita etc. A ilmenita tem densidade de 4,5 e, em termos de susceptibilidade magnética, é classificada como mineral magnético a fortemente magnético (faixa de campo de 5.000 a 10.000 Gauss), e comportando-se como mineral condutor (Dana, 1976; Sampaio e Luz, 2002). A hematita (Fe_2O_3) tem densidade em torno de 5,5 e é um mineral fracamente magnético (faixa de campo de 13.000 a 18.000 Gauss) e condutor. O quartzo e a albita possuem densidade em torno de 2,7 e são minerais não-magnéticos e não-condutores.

A concentração de ilmenita, portanto, pode ser obtida por meio de métodos gravíticos e magnéticos. Para a separação gravítica da ilmenita, têm sido usados equipamentos como: espirais, mesas concentradoras, cones Reichert e jigues (Nair, 1980; Fan e Rowson, 2000).

A flotação é usada para a concentração de finos, naturais ou gerados no circuito de cominuição, atuando em faixas granulométricas inadequadas para os métodos gravíticos. A flotação da ilmenita e dos minerais oxidados de ferro pode ser realizada com ácidos graxos e seus sabões, sulfonatos, aminas ou succinatos (Baltar e Cunha, 2004). A ilmenita caracteriza-se pela sua baixa resposta ao processo de flotação, resultando em baixos valores de recuperação (Zhong e Cui, 1987; Fan e Rowson, 2000). Fan e Rowson (2000) observaram a influência do estado de oxidação das espécies Ti^{4+} e Fe^{2+} nas propriedades superficiais da ilmenita e conseguiram elevar a recuperação da flotação, com oleato de sódio, de 65% para 83%, com o uso de um ativador.

O minério primário de Floresta, PE, é comercializado na forma de lump, após uma simples operação de britagem.

Por sua vez, nos depósitos de placers, ao contrário do que acontece nos depósitos primários, o minério está na forma de areia, não necessitando de etapas de cominuição. O minério é constituído por ilmenita, rutilo, outros

minerais pesados (zirconita e monazita, por exemplo), e o quartzo ocorre como o principal constituinte da ganga.

Portanto, os depósitos de areia de praia possuem características que favorecem a concentração gravítica, desde que a granulometria dos minerais de titânio esteja na faixa granulométrica entre 1,5 e 0,074 mm.

O processo de concentração é iniciado com a remoção do material grosso. A concentração gravítica, via úmida, geralmente é feita em espirais e/ou em cones Reichert, para eliminação do quartzo e outros constituintes leves. O concentrado coletivo de minerais pesados é secado (geralmente em secadores rotativos) e, em seguida, submetido à separação magnética e separação elétrica de alta tensão. Um concentrado de ilmenita é obtido na separação magnética. A fração não-magnética é processada em separador de alta tensão, para remoção de rutilo e de alguma ilmenita residual. A recuperação depende da granulometria do minério, sendo obtidos valores mais elevados com o minério grosso. Um circuito típico para concentração de minerais pesados oriundos da areia de praia está ilustrado na Figura 3.

No Brasil, as duas principais usinas de titânio, provenientes de placers, utilizam essa combinação de métodos gravíticos, magnéticos e de alta tensão. Na usina da Millennium, em Mataraca (PB), após a eliminação de material orgânico e areia grossa, o minério passa por métodos gravíticos de concentração em espirais de Humphrey, para em seguida ser enviado aos separadores magnéticos de via úmida, nos quais são obtidas duas frações: magnéticas, contendo ilmenita e monazita; e não-magnéticas, em que estão contidas as frações de rutilo e zirconita. Posteriormente, após uma secagem, ambas as frações são submetidas a uma concentração em separadores eletrostáticos de alta tensão. O processo proporciona concentrados de ilmenita com 54,5% de TiO_2 e de rutilo com 94,5% de TiO_2 (Sampaio et al., 2001). Na usina da INB, em São Francisco de Itabapoana (RJ), o minério na faixa granulométrica entre 0,1 e 2,0 mm é inicialmente concentrado em espirais. Após a secagem, o pré-concentrado obtido passa por separação magnética em equipamentos dos tipos de tambor e de esteira e, em seguida, por separador eletrostático. No processo, são obtidos concentrados de ilmenita com mais de 54% de TiO_2 e de rutilo com 94% de TiO_2 (Schnellrath et al., 2001).

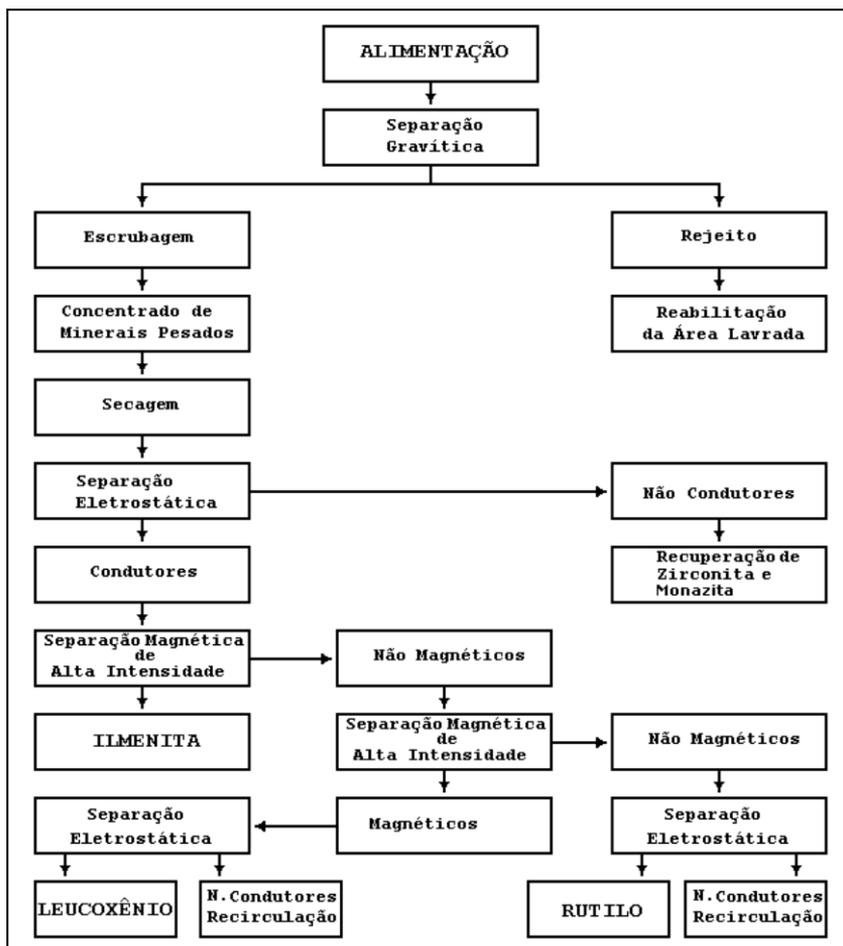


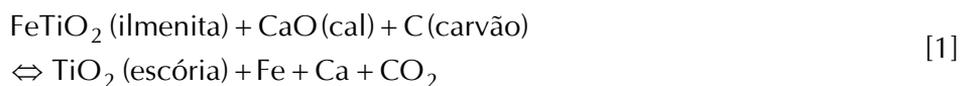
Figura 3 – Fluxograma ilustrativo da concentração de minerais pesados.

A necessidade de produtos de titânio com teores mais elevados motivou o tratamento do concentrado ilmenita para obtenção da escória de titânio (titanium slag) e de rutilo sintético com teores entre 75 e 85% de TiO_2 . As alternativas de processo para a produção de rutilo sintético consistem em lixiviação seletiva ou redução térmica do ferro e demais impurezas.

O primeiro processo consiste em submeter a ilmenita a tratamentos de oxidação e redução, seguindo-se a etapa de lixiviação do ferro. O rutilo sintético tem uma composição química aproximada daquela do rutilo natural, mas, sendo um resíduo de lixiviação, possui considerável porosidade. O rutilo

sintético é utilizado no processo de cloretação para produção do dióxido de titânio.

Por sua vez, a escória de titânio é produzida por meio de processos pirometalúrgicos, que consistem em adicionar cal (até 10%) e carvão (de 8 a 10%) e em seguida aquecer a mistura a uma temperatura entre 1.500 a 1.700°C. Durante a operação, o produto de titânio (cerca de 80% de TiO_2) é removido como escória. Daí o nome escória de titânio, que, após resfriamento, passa por uma britagem seguida de peneiramento. A Equação 1 descreve a reação química do processo.



Nesse processo de fusão, em forno a arco, o ferro é obtido como gusa (pig iron) no afundado. Dependendo das impurezas, o produto pode ser utilizado, em ambos os processos, para produção de dióxido de titânio (sulfatação ou cloretação).

Processos de Produção de Produtos de Titânio

O dióxido de titânio é produzido nos Estados Unidos, desde 1918 (Lynd, 1985). Os processos mais usados para obter pigmentos de titânio são sulfatação e cloretação, os quais usam como matérias-primas concentrados de ilmenita e de rutilo (sintético ou natural), respectivamente. Os fatores básicos que influenciam na seleção de um desses processos são:

- (i) escassez de rutilo necessário ao processo de cloretação, em contraposição à quantidade de ilmenita necessária ao processo de sulfatação;
- (ii) fornecimento de cloro e oxigênio, nem sempre disponíveis com facilidade;
- (iii) fornecimento de enxofre, sempre com maior disponibilidade que o cloro;
- (iv) geração de efluente nocivo ao meio ambiente mais elevada no processo de sulfatação.

Dependendo do processo empregado para a produção do dióxido de titânio e do tratamento final da superfície, o pigmento pode apresentar diferentes propriedades funcionais, como dispersão, durabilidade, opacidade e tonalidade.

Pigmentos de TiO_2 por Sulfatação

O processo por sulfatação foi o primeiro a ser usado em escala comercial, para obtenção do dióxido de titânio, com base em ilmenita ou escória de titânio (um produto derivado do tratamento térmico da ilmenita). Leucóxênio e rutilo não podem ser usados neste processo por serem insolúveis ou parcialmente solúveis.

O dióxido de titânio é produzido por meio deste processo, que consiste na reação da ilmenita (ou a escória de titânio) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) quente, resultando na formação de sulfatos de titânio, ferroso e férrico (posteriormente, reduzido a ferroso). O sulfato ferroso é removido, após o resfriamento, por centrifugação. Em seguida, a solução ácida de sulfatos de titânio é hidrolisada com soda cáustica, formando hidróxido de titânio, que é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado. No entanto, o interesse por este processo tem diminuído em função da qualidade inferior do pigmento produzido para a maioria das aplicações e, também, de problemas ambientais decorrentes da grande quantidade de rejeito gerado na forma de sulfato de ferro: cada tonelada de dióxido de titânio obtida pelo processo via sulfatação gera 7 t de resíduos, enquanto, pelo processo de cloretação a relação é de 1:1 (www.quimica.com.br/revista/qd431/tio2_1.htm, 2005). O processo por sulfatação produz a forma de pigmento denominado anatásio, o tipo mais indicado para uso em indústrias de papel, cerâmica e tinta para impressão.

Pigmentos de TiO_2 por Cloretação

Este processo permite a obtenção de pigmentos com baixo custo. O pigmento é obtido por meio da reação do rutilo (natural ou sintético) com gás de cloro a quente, produzindo o tetracloreto de titânio (TiCl_4) volátil, que é oxidado, com ar ou oxigênio a 1.000°C , para formar dióxido de titânio (TiO_2). Em seguida, o produto é calcinado para remoção de cloretos residuais. A operação é finalizada com a moagem do dióxido de titânio para o controle da distribuição granulométrica do pigmento (0,2 a 0,4 μm) e tratamento superficial, com a finalidade de prover uma cobertura especial no produto final, visando adequá-lo aos diferentes meios.

Cerca de uma tonelada de cloreto é necessária para produzir de 5 a 6 toneladas de pigmento. O consumo de cloreto depende da quantidade de ferro contido no rutilo. A ilmenita não pode ser usada, neste processo, devido ao seu elevado teor em ferro, o que implicaria na formação de grande quantidade de rejeito na forma de cloreto de ferro.

O hidróxido de cálcio é adicionado ao cloreto de ferro resultante do processo, produzindo hidróxido de ferro e cloreto de cálcio, os quais podem ser descartados sem causar grandes problemas ambientais. O efluente gerado no processo varia com a matéria-prima de TiO_2 e é quatro vezes menor, em volume, que aquele produzido por meio do processo de sulfatação.

As especificações da matéria-prima para esse processo exigem o controle de elementos químicos (Mg, Mn, Ca, P etc.) que favorecem a formação de cloretos com temperatura de ebulição superior à do reator. Quanto mais elevados são os teores dessas impurezas, mais freqüentes as paradas do reator. Minérios com pequenas quantidades de urânio e tório são inaceitáveis ao processo.

Observa-se uma tendência mundial de utilização do processo por cloretação. Atualmente, cerca de 60% do dióxido de titânio produzido no mundo é proveniente das usinas de cloretação.

Manufatura de Titânio Metálico

A produção do titânio metálico pode ser obtida pelo processo Kroll (com magnésio) ou pelo processo Hunter (com sódio). O primeiro é descrito a seguir.

No processo Kroll, a ilmenita reage com o cloro e o carbono para produzir o tetracloreto de titânio, segundo a reação descrita pela Equação 2.



O tricloreto de ferro é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio é reduzido com magnésio, segundo a reação descrita pela Equação 3.



O metal obtido por esses processos possui aspecto poroso, por isso, é conhecido como esponja (Gambogi, 2003). O titânio (ingot) é obtido com a fusão da esponja.

4. USOS E FUNÇÕES

Dióxido de Titânio

A produção de dióxido de titânio consome mais de 90% dos concentrados dos minérios de titânio produzidos no mundo (González-Barros e Barceló, 1997). O dióxido de titânio é um pó branco empregado como pigmento, para dar alvura, luminosidade e opacidade a uma variedade de produtos.

O pigmento é estável, possui elevada resistência à mudança de cor, alta estabilidade térmica, excelente poder de cobertura e não é tóxico. Essas propriedades resultam em um valioso pigmento, com grande capacidade de dispersão, reflexão e refração da luz visível, além de pouca absorção em toda a faixa do espectro de luz visível.

O dióxido de titânio é amplamente utilizado nas indústrias de tintas (57%), plástico (26%), papel (13%), borracha, tintas para impressão, cosméticos, produtos farmacêuticos etc.

Comercialmente, o dióxido de titânio é disponibilizado em duas formas alotrópicas: rutilo e anatásio. À luz do sol, o pigmento do tipo rutilo é menos reativo com os veículos usados nas tintas, sendo preferido na produção de tintas para uso externo. Por sua vez, o pigmento do tipo anatásio tem tonalidade azulada e é preferido para tintas de uso interno e na fabricação de papel (Lynd, 1985).

Tinta

O dióxido de titânio (TiO_2) é o principal pigmento branco utilizado na indústria de tintas, tanto à base de água como à base de solventes. Possui as seguintes características:

- (i) proporciona uma brancura excepcional ao dispersar a luz;
- (ii) proporciona brancura e poder de cobertura em tintas foscas e brilhantes, tanto úmidas como secas ou reumedecidas;
- (iii) o uso de um extensor (ou carga) correto garante o espaçamento adequado das partículas de TiO_2 para evitar o acúmulo e a perda do poder de cobertura, especialmente em tintas foscas ou acetinadas;
- (iv) em tintas para exterior tem maior tendência à calcinação do que a maioria dos pigmentos coloridos.

Plásticos

Um importante mercado consumidor é o da indústria dos plásticos, onde o dióxido de titânio é misturado a resinas de polietileno, polipropileno, poliestireno, termoplástico e PVC (Velho et al., 1998). A utilização do pigmento de titânio na indústria de plástico decorre das seguintes características:

- (i) resistência à degradação por luz ultravioleta;
- (ii) elevados índices de alvura e refração;
- (iii) inércia química.

A quantidade de dióxido de titânio adicionada aos plásticos varia entre 3% e 25%, em peso, com relação ao produto final (Gambogi, 2003).

Papel

Na indústria de papel, o pigmento é utilizado pelo fato de possuir o maior índice de refração entre os insumos minerais usados como cargas. Esta característica resulta em elevados índices de opacidade e alvura. O dióxido de titânio pode ser usado com as funções de carga e de cobertura.

Apesar das vantagens técnicas, o uso do dióxido de titânio em papel é limitado pelo preço elevado, se comparado ao caulim, por exemplo. Esse fato, muitas vezes, obriga a adição de insumos mais baratos, porém de menor eficiência, para compor uma mistura com o dióxido de titânio. A quantidade de dióxido de titânio no papel é menos de 5% do peso do produto final (Gambogi, 2003).

Outras Aplicações

Outras aplicações para o dióxido de titânio incluem: borrachas, esmaltes para porcelanas, soldas, fibras de vidro, capacitores de cerâmica, abrasivos (ilmenita), produção de vidros (rutilo), catálise, têxtil, tinta de impressão, etc.

Quando exposto à luz, o dióxido de titânio age como semicondutor e, por conseguinte, pode ser empregado como eletrodo nas células fotoeletroquímicas (Atkins e Jones, 2001). Recentemente, foi desenvolvido, no Instituto de Química da USP, um painel solar à base de dióxido de titânio para produção de energia elétrica a um custo mais barato do que o dos atuais painéis com células de silício (www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_120698_6.htm, 2005).

O tetracloreto de titânio (TiCl_4), um líquido incolor, é usado: na fabricação de vidros iridescentes (vidros que mudam a coloração em função do ângulo de visão), por aviões, como skywriting, e na formação de cortinas de fumaça, muito usadas durante a Primeira Guerra Mundial. A cortina de fumaça aparece quando o tetracloreto de titânio é pulverizado no ar (na forma de spray) e imediatamente hidrolisado para formar ácido clorídrico (HCl) e finas partículas de dióxido de titânio, na forma de uma fumaça bastante densa, segundo a reação descrita pela Equação 4.



O titânio também é usado como fluxante nos revestimentos de eletrodos para solda elétrica. Na fabricação de ferramentas de corte, à base de carbeto, aplicam-se desde 8% até 5% de carvão de titânio com ou sem carvão de tungstênio na matriz de molibdênio, níquel ou carvão. O titânio e suas ligas são bastante utilizados em próteses ortopédicas e implantes dentários.

Na Tabela 2 consta a distribuição do consumo mundial de dióxido de titânio, em termos percentuais, por setor industrial.

Tabela 2 – Distribuição setorial do consumo de dióxido de titânio no mundo.

Aplicação	Distribuição (%)	Aplicação	Distribuição (%)
Tintas	60	Fibras	3
Papel	12	Tintas de Impressão	3
Plásticos	15	Outros	8

Titânio Metálico

Uma pequena parcela é usada para produção do titânio metálico. O titânio possui uma excepcional relação resistência-peso, elevado ponto de fusão (1.670 °C), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão e elevada resistividade elétrica (www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp, 2005).

Essas importantes propriedades tornam o titânio metálico bastante requisitado para fabricação de motores a jato de mísseis, veículos espaciais e estrutura de aviões, entre outros.

Cerâmica

Na cerâmica avançada, o titânio é bastante usado, nas formas de diferentes compostos (titanato de bário, titanato de potássio, titanatos de cálcio, titanato de magnésio, nitreto de titânio, óxido de titânio etc.), para a produção de materiais ferroelétricos e piezoelétricos, com elevadas constantes dielétricas, usados na fabricação de condensadores, na produção de circuitos eletrônicos, capacitores, ferramentas de precisão, entre outros (Villas Bôas, 1987; Velho et al., 1998).

5. ESPECIFICAÇÕES

Cerca de 90% da produção de concentrados de minério de titânio é utilizada na produção de pigmentos. Na Tabela 3, constam algumas das especificações de um dióxido de titânio comercial e nas Tabelas 4 e 5, estão exemplificadas as especificações de minerais de titânio.

Tabela 3 – Especificações de um produto comercial de um dióxido de titânio do tipo rutilo.

Análises	Especificações	Análises	Especificações
Dióxido de titânio (% TiO ₂)	≥ 93,0	Resíduo +0,045 µm (%)	≤ 0.03
Rutilo (%)	≥ 95,0	Poder de brancura (unidades)	≥ 1600
Voláteis (%)	≤ 0,5	Poder de cobertura (g/cm ³)	≤ 40,0
Substância Solúvel em Água	≤ 0,3	Dispersibilidade (mKm)	≤ 15,0
pH da água em suspensão	6,5 a 8,0	Brancura (unidades)	≥ 92,0

Tabela 4 – Composições químicas de várias ilmenita, rutilo, rutilo sintético, escória de titânio e leucoxênio (Harben, 1995).

Ilmenita							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO ₂	60	55,5	61,0	54,6	61,95	60	64
Fe ₂ O ₃	30	28,9	32,5	16,8	-	25,5	28,48
FeO	6	20,7	3,6	23,2	-	-	1,33
Al ₂ O ₃	0,8	13	1,2	NA	1,57	1,1	1,23
Cr ₂ O ₃	0,05	0,03	0,1	0,0	0,47	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	0,38	-	-
SiO ₂	0,4	0,85	0,9	0,7	0,57	0,9	0,28
P ₂ O ₅	0,014	0,03	0,1	0,035	-	-	-
U+Th (ppm)	210	< 70	140	< 85	-	-	-
C1 - E. Austrália - ISK Minerals Pty. Ltd.; C2 - E. Austrália - RGC Mineral Sands Ltd; C3 - W. Austrália - Tiwest; C4 - W. Austrália - Cable Sands; C5 - Sirilanka - Ceylon Minerals - HiTi; C6 - Índia - Indian Rare Earths; C7 - USA - Du Pont.							
Rutilo							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO ₂	95,2	95,5	95,8	95,5	91-92	96,2	95,0
ZrO ₂	0,5-0,95	0,69	0,80	0,95	1,5-2,5	0,75	1,0
SiO ₂	0,7-1,0	0,72	0,80	0,80	1,1-1,5	0,70	NA
Fe ₂ O ₃	0,5-0,9	0,53	0,94	0,90	1,5-3,5	0,35	1,0
Cr ₂ O ₃	0,18-	0,16	0,15	0,15	0,07-	0,20	NA
	0,28				0,15		
V ₂ O ₅	0,58-	0,75	0,43	0,68	0,02-	0,70	NA
	0,65				0,05		
C1 - Austrália - Mineral Deposits; C2 - Austrália - Consolidate Rutile Ltd.; C3 - Austrália - Tiwest; C4 - Austrália - RGC Mineral Sands Ltd; C5 - Austrália - Westralian Sands Ltd; C6 - Austrália - RZM Pty Ltd.; C7 - Austrália.							
Rutilo Sintético							
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
TiO ₂	92,5	93,5	92,5-93,5	91,8	95	96,1	94,15
Fe ₂ O ₃	-	3,1	2,0-3,0	4,6	< 1,50	1,3	2,6
FeO	-	-	-	-	-	-	9
Al ₂ O ₃	1,1	0,9	1,4-1,6	0,4	< 0,55	0,46	0,48
SiO ₂	1,4	-	-	-	-	0,5	1,3
Cr ₂ O ₃	0,18	0,23	0,08	0,06	< 0,05	0,15	0,16
V ₂ O ₅	0,26	0,37	0,25	0,2	< 0,14	0,2	0,16
Nb ₂ O ₅	0,25	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,03	-	-	-	-	0,17	-
MnO	0,9	-	-	-	-	0,03	0,04
S	0,5	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0,1	0,06	-NA	0,24	< 0,11	0,15	-
C1 - E. Austrália - RGC Premium SR; C2 - E. Australia Tiwest; C3 - E. Australia Westralian Sands Ltd.; C4 - Índia, Indian Rare Earths Ltd; C5 - Malasya - Malasian Titanium Corp.; C6 - Japan - Ishihara; C7 - USA - Kerr-McGee.							
Escória de Titânio				Leucoxênio			
Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
TiO ₂	77,5	85,8	75	TiO ₂	90	85	89,5
FeO	10,9	10,8	7,6	Fe ₂ O ₃	2,3	10	4,9
Al ₂ O ₃	3,5	1,3	1,2	P ₂ O ₅	0,09	NA	0,07
CaO	0,6	0,15	-	ZrO ₂	2,35	0,2-0,5	0,9
MgO	5,3	1,1	7,9	S	0,015	0,02-	0,02
						0,03	
SiO ₂	3,0	2,1	5,3	Al ₂ O ₃	NA	0,5-1,2	1,6
Cr ₂ O ₃	0,17	0,17	0,09	Cr ₂ O ₃	NA	0,13-	0,16
						0,15	
V ₂ O ₅	0,57	0,6	-				
MnO	0,25	2,5	-				
U + Th (ppm)	1,9	15-30	NA				
C1 - Australia Cable Sands; C2 - Australia Tiwest; C3 - Australia RGC Mineral Sands; C4 - Canada - QIT Sorelsag; C5 - South Africa - RBM Ti Slag; C6 - Norway Tinfos Slag							

Tabela 5 – Especificações de ilmenita, leucoxênio e rutilo (Harben, 1996).

Constituintes	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Ilmenita			Leucoxênio	Rutilo	
TiO ₂	55,5	55	45	89,5	95,2	95,5
Fe ₂ O ₃	28,9	18,9	12,5	4,9	0,5-0,9	0,90
FeO	20,7	-	34	1,6	-	-
Al ₂ O ₃	1,3	0,8	0,6	0,16	-	-
Cr ₂ O ₃	0,03	-	0,076	0,9	0,18-0,28	0,15
ZrO ₂	-	-	-	-	0,5-0,95	0,96
SiO ₂	0,85	0,9	2,8	-	0,7-1,0	0,80
P ₂ O ₅	0,03	0,12	0,04	0,7	-	-

C1 – Austrália – RGC; C2 – Índia – Indian Rare Earths; C3 – Norway – Titanaiia;
C4 – Austrália – RGC; C5 – Australia Mineral Deposit Ltd.; C6 – Austrália RGC.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

A indústria de tintas utiliza outros pigmentos brancos, como antimônio, chumbo e zinco, que possuem comportamento ótico semelhante, com elevados valores de índice de refração e opacidade (Fazano, 1998).

Na metalurgia, o alumínio e outros metais podem substituir o titânio em algumas aplicações estruturais, o que pode resultar em produto de qualidade inferior. Aços à base de níquel podem competir com o titânio em algumas situações. Em aplicações em que a resistência à corrosão se revela fator decisivo, o aço inoxidável e o aço 90, cobre-10, níquel e alguns materiais não-metálicos aparecem como concorrentes para o titânio, porém todas estas alternativas têm preço mais elevado (Lynd, 1985).

O carbeto de tungstênio é concorrente do carbeto de titânio para fabricação de ferramentas de corte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. e JONES L. (2001) Princípios de química. Bookman, Porto Alegre, p. 691-734, 914p.
- BALTAR, C.A.M. e CUNHA, A. S. F. (2004). Aproveitamento de Finos de Ilmenita por Flotação com Succinamato. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Menezes, C.T.B.; Rocha, M.R.; Leal Filho, L.S.; Escobar, A.T. (Editores), Florianópolis, p. 51-58.
- DANA – Hurlbut (1976). Manual de Mineralogia. Editora da Universidade de São Paulo.
- DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral. (2006). Anuário Mineral Brasileiro, p. 15-20.
- ELLIS, B.A. (1987). Light Metals. Titanium. Mining Annual Review, p. 47-48.
- FAZANO, C. A. .T. V. (1998). Tintas: Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies. 5ª Edição, Editora Hemus, 345p.
- FAN, X. e ROWSON, N. A. (2000). The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation. Minerals Engineering, vol.13, nº 2, p.205-215.
- FROES, R. H. (1987). Titanium - products and application. Journal of Metals, 12-14, March.
- GAMBOGI, J. (1987). Titanium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. p. 78-1 a 78-8.
- GARNAR, T. e STANAWAY, K. J. (1987). Titanium minerals. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 1071-108.
- GONZÁLEZ-BARROS, M. R. e BARCELÓ, M. L. (1997). Innovaciones y Avances en el Sector de las Rocas y Minerales Industriales. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, 78p.
- HARBEN, P. N. (1996). Bauxite. In: Industrial Minerals – A Global Geology. 462p., p 175-185.

- KANE, R. L. (1987). Titanium in sea water piping. *Journal of Metals*, p. 10-11, March.
- LEE, J. D. (1996). *Química Inorgânica não tão Concisa*. Editora Edigar Blucher, Ltda. São Paulo, 527p., p. 345-351.
- LYND, L. E. (1985). Titanium. In.: *Mineral Facts and Problems*, Bureau of Mines, 1-21.
- MAIA, A. (2006). Titânio. *Sumário Mineral Brasileiro*, DNPM, p. 295-299.
- NAIR, S. M. (1980). Processamento de areias monazíticas. *Me & P*, p.28-29.
- SAMPAIO, J. A e LUZ, A. B. (2002). Separação Magnética e Eletrostática. In: *Tratamento de Minérios*, 3ª Edição. Luz, A.B. et alli. (Editores). CETEM/MCT, cap.8, p. 303-335.
- SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; ALCÂNTERA e R. M.; ARAÚJO, L. S. L. (2001) *Minerais Pesados – Millennium*. In.: *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Lins, F.A.F (Editores). CETEM, p.231-23.
- SCHNELLRATH, J.; MONTE, M. B. M.; VERAS, A.; RANGEL JÚNIOR, H. e FIGUEIREDO, C. M. V. (2001). *Minerais Pesados*. In.: *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.e Lins, F.A.F. (Editores) CETEM, p. 187-197.
- VELHO, J.; GOMES, C. e ROMARIZ, C. (1998). *Minerais Industriais*. Universidade de Aveiros, 591p.
- VILLAS BÔAS, R. C. (1987). O titânio em cerâmica avançada. In.: *Seminário “Desafio do Titânio Nacional: o Anatásio”*. ABM, Belo Horizonte, p. 1-6.
- ZHONG, K. e CUI, L. (1987). Influence of Fe²⁺ ions of ilmenite on its flotability. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 20, p. 253-265.
- www.mindat.org/min-2013.html
- www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_120698_6.htm
- www.ga.gov.au/education/minerals/ilmenite.html
- www.encyclopedia.com/html/i1/ilmenite.asp
- www.quimica.com.br/revista/qd431/tio2_1.htm