

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RECUPERAÇÃO DO NIÓBIO A PARTIR DOS REJEITOS GERADOS ATRAVÉS DO PROCESSAMENTO DOS MINÉRIOS APATÍTICOS

LÍVIA MARA CÂNDIDO

OURO BRANCO - MG 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LÍVIA MARA CÂNDIDO

RECUPERAÇÃO DO NIÓBIO A PARTIR DOS REJEITOS GERADOS ATRAVÉS DO PROCESSAMENTO DOS MINÉRIOS APATÍTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Juan Canellas Bosch Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Edson Romano Nucci

OURO BRANCO – MG

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C217r	Candido, Livia Mara. Recuperação do nióbio a partir dos rejeitos gerados através do processamento dos minérios apatíticos / Livia Mara Candido ; orientador Juan Canellas Bosch Neto; coorientador Edson Romano Nucci Ouro Branco, 2022. 107 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2022.
	 Nióbio. 2. Cinética. 3. Flotação. 4. Otimização. Recuperação metalúrgica. I. Canellas Bosch Neto, Juan, orient. II. Nucci, Edson Romano, co-orient. III. Título.

24/01/2023 19:21

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=799572



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 58 / 2022 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.052140/2022-04

Ouro Branco-MG, 21 de dezembro de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LÍVIA MARA CÂNDIDO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 02 DE DEZEMBRO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 17:40) DEMIAN PATRICK FABIANO PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matricula: 1810291 (Assinado digitalmente em 21/12/2022 16:09) EDSON ROMANO NUCCI PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DQBIO (12.26) Matricula: 1811284

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 16:16) JUAN CANELLAS BOSCH NETO PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matricula: 1742695

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 21:50) MARCELO CARDOSO ASSINANTE EXTERNO CPF: 737.128.506-97

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 58, ano: 2022, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 21/12/2022 e o código de verificação: 2377d49ac2

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus primeiros professores nesta vida: pai e mãe.

Ao professor e orientador Dr. Juan Canellas Bosch Neto pela orientação constante, confiança e paciência depositada.

Ao querido Professor Doutor Edson Romano Nucci pela orientação e incentivo.

Ao Professor Doutor Demian pela disponibilidade e contribuições nas correções.

À Universidade Federal de São João Del-Rei e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pela oportunidade de crescimento.

Ao CAPES pelo suporte.

À banca examinadora pela disponibilidade e contribuição para realização do trabalho.

Às colegas Carla, Bruna e Jaqueline ao apoio durante as disciplinas.

Aos técnicos do laboratório de processo e o Engenheiro Bruno Lobo pela colaboração na realização dos ensaios.

Resumo

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de nióbio. Nos processos de beneficiamento da apatita os minerais de nióbio são frequentemente encontrados e possuem uma granulometria extremamente fina e comumente são dispostos em uma barragem. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar através do estudo cinético da flotação, os índices de recuperação metalúrgica do minério de nióbio para diferentes faixas granulométricas e utilizar as técnicas de superfície de resposta e de planejamento estatístico de experimentos. Neste contexto, foram coletadas amostras nos fluxos dos rejeitos do processamento de apatita, de uma mineradora do Centro-Oeste brasileiro que possuem elevado teor de nióbio e incorporados às amostras para a flotação do nióbio. Realizou-se os ensaios de flotação em bancada e um posterior ajuste cinético, a partir dos dados da recuperação metalúrgica acumulada. Empregou-se, inicialmente um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (CCRD; Central Composite Rotational Design), que faz parte da metodologia de superfície de resposta (RSM; Response Surface Methodology), com a proposta de encontrar os pontos ótimos das principais variáveis. Obteve-se como resultados que o maior valor encontrado para a constante cinética foi de 0.0195 s⁻¹, correspondente a granulometria abaixo de 37µm. Ao se utilizar a técnica de superfície de resposta, com a otimização das variáveis, obteve-se uma recuperação metalúrgica de 70% para a faixa granulométrica abaixo de 37µm. Conclui-se que para a otimização do processo de flotação do nióbio, deve-se manter a granulometria, abaixo de 37µm e acima de 5µm, para que não aconteça perdas significativas no processo. A otimização dos resultados e os fatores dosagem de coletor, pH e partição tensoativo/coletor a serem consideradas ótimas foram 881 g/ton, 6,7 e 24%/76%, respectivamente.

Palavras-chaves: Nióbio; Cinética; Flotação; Otimização; Recuperação Metalúrgica.

Abstract

Brazil has one of the world's largest reserves of niobium. In apatite beneficiation processes, niobium minerals are often found and have an extremely fine granulometry and are commonly disposed in a dam. The objectives of this work were: to evaluate, through the kinetic study of flotation, the metallurgical recovery rates of niobium ore for different granulometric ranges and to use the response surface techniques and statistical design of experiments. In this context, samples were collected from the streams of apatite processing tailings, from a mining company in the Brazilian Midwest, which have a high niobium content and were incorporated into the samples for niobium flotation. Bench flotation tests were carried out and a subsequent kinetic adjustment was carried out, based on the accumulated metallurgical recovery data. An experimental design of the type Central Composite Rotational Design (CCRD; Central Composite Rotational Design) was initially used, which is part of the response surface methodology (RSM; Response Surface Methodology), with the proposal of finding the optimal points of the main variables. As a result, the highest value found for the kinetic constant was 0.0195 s-1, corresponding to granulometry below 37µm. When using the response surface technique, with the optimization of the variables, a metallurgical recovery of 70% was obtained for the granulometric range below 37µm. It is concluded that for the optimization of the niobium flotation process, the granulometry must be kept below 37µm and above 5µm, so that significant losses do not occur in the process. The optimization of the results and the collector dosage, pH and surfactant/collector partition factors to be considered optimal were 881 g/ton, 6.7 and 24%/76%, respectively.

Keywords: Niobium; Kinetics; Flotation; Optimization; Metallurgical Recovery.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURASX					
L	LISTA DE TABELASXII				
L	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOSXIII				
1	INT	ͲΟΡΙΙΟÃΟ	14		
L	. 1191	короçао	14		
2.	. REV	VISAO BIBLIOGRAFICA			
	2.1.	Abordagem da geração de rejeito no setor minerário			
	2.2.	Aspectos gerais do metal nióbio	19		
	2.3.	Abordagem sobre rochas fosfáticas	26		
	2.4.	Associações do mineral barita (BaSO ₄) e pirocloro (Nb ₂ O ₅)	27		
	2.5.	Estado da arte do processo unitário flotação	29		
	2.5.1.	Mecanismos importantes da flotação	29		
	2.6.	FASES, INTERFACES E INTERAÇÕES DA FLOTAÇÃO	36		
	2.7.	CINÉTICA DA FLOTAÇÃO	44		
	2.8.	Flotação de nióbio	49		
	2.8.1.	Reagentes empregados na flotação nióbio	52		
	2.9.	PROCESSAMENTO HIDROMETALÚRGICO	58		
	2.10.	Metodologia de Superfície de Resposta	61		
3	MA	TERIAIS E MÉTODO	65		
	3.1.	Amostra de minério	66		
	3.2.	Amostras de reagentes	67		
	3.3.	Equipamentos e instrumentos	68		
	3.4.	Métodos	70		
	3.4.1.	Preparação dos reagentes	70		
	3.4.2.	Distribuição granulométrica	72		
	3.4.3.	Determinação e quantificação do desempenho dos ensaios e	DE FLOTAÇÃO		
		75			
	3.4.4.	Ensaios de cinética da flotação em bancada	77		
	3.5.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	80		
	3.5.1.	PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS	80		
	3.5.2.	Ensaios de flotação em bancada de nióbio			

4.	RES	SULTADOS E DISCUSSÃO	84
	4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	84
	4.1.2.	Distribuição do elemento Nb_2O_5 por fração granulométrica	85
	4.2.	Comportamento da Cinética da flotação da amostra composta	86
	4.2.1.	Recuperação metalúrgica no concentrado	86
	4.2.2.	Recuperação metalúrgica acumulada	88
	4.3.	Análise dos resultados do planejamento estatístico de experimento	s89
	4.4.	OTIMIZAÇÃO DOS RESULTADOS	94
5.	CO	NCLUSÕES	96
6.	SUC	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7.	. REI	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
8.	. APÍ	ÈNDICES	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa satélite das regiões de um depósito/domo de formação fosfato e associações
carbonáticas, pirocloro e barita31
Figura 2. Ilustração de partículas mistas e partículas liberadas após processo de cominuição
Figura 3. Ilustração do aumento do teor do mineral de interesse a partir da liberação
Figura 4. Ângulo de contato entra a bolha e a interface da partícula por Rehbinder
Figura 5. Aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho da partícula
Figura 6. Ilustração esquemática Superfície da partícula na formação de multicamadas41
Figura 7. Influência do pH na carga de superfície da barita e na adsorção de moléculas de
oleato de sódio43
Figura 8. Efeito das variáveis operacionais através do aumento da agitação44
Figura 9. Influência do tamanho da partícula nos índices da recuperação para diferentes tipos
de minérios45
Figura 10. Ilustração da adsorção das partículas em uma única bolha de ar
Figura 11. Influência da cinética da flotação do nióbio50
Figura 12. Influência da cinética da flotação através do tamanho das partículas50
Figura 13. Ilustração da seção geológica e tipológica característica das regiões de Goiás e
Minas Gerais, as regiões mineralizadas com minerais oxidados de nióbio51
Figura 14. Influência do tamanho da partícula nos índices da recuperação metalúrgica para os
minérios de Nb ₂ O ₅ %, CaO, SiO ₂ e Fe ₂ O ₃ 52
Figura 15. Fórmula geral subestrutural ácidos graxos55
Figura 16. Estrutura química dos coletores à base de acetato de diamina de sebo57
Figura 17. Efeito do pH e do modificador de pH na flotação do pirocloro usando o coletor
IM-50 nos índices de recuperação metálica e enriquecimento do teor de Nb_2O_5 59
Figura 18. Principais etapas de um fluxograma de processamento hidrometalúrgico na
mineração60
Figura 19. Fluxograma resumido da metodologia utilizada68
Figura 20. Fluxograma processamento de minério apatítico de uma mineradora localizada no
Centro-Oeste brasileiro
Figura 21. Equipamento de flotação em bancada70
Figura 22. Peneirador Suspenso vibratório para análise granulométrica71

Figura 23. Fluxograma de preparação dos reagentes coletor e tensoativo utilizados nos
ensaios de flotação de Nb ₂ O ₅ 73
Figura 24. Fluxograma dos ensaios de cinética da flotação em bancada80
Figura 25. Fluxograma da rota de ensaios de flotação da composição da amostra para o
planejamento fatorial
Figura 26. Distribuição granulométrica da alimentação da flotação de Nb_2O_5 e composição
dos rejeitos recleaner da flotação de apatita e cleaner da flotação de barita
Figura 27. Distribuição dos elementos químicos por fração granulométrica da alimentação da
flotação de nióbio
Figura 28. Resultados para a recuperação metalúrgica no concentrado (espuma)88
Figura 29. Resultados para a recuperação metalúrgica acumulada
Figura 30. Gráfico de Pareto para efeitos padronizados para α=0,0593
Figura 31. Superfície de resposta para a recuperação metalúrgica, que relaciona partição de
tensoativo /coletor, pH94
Figura 32. Superfície de resposta para a recuperação metalúrgica, que relaciona dosagem
(g/ton) e pH95
Figura 33. Gráfico de contorno com os fatores dos ensaios de flotação e recuperação metálica
Figura 34. Otimização das variáveis para maximização da recuperação metalúrgica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Família de Minerais e respectivos coletores, características importantes	54
Tabela 2. Fatores e seus respectivos níveis	81
Tabela 3. Planejamento Composto Central (CCD)	82
Tabela 4. Resultados experimentais para as variáveis independentes dosagem coletor (g	g∕ton),
pH e partição do tensoativo/coletor (%)	90
Tabela 5. ANOVA para recuperação metalúrgica	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- DOE Design of experiments Planejamento de experimentos
- HP High Purity Alta pureza
- $\delta~s/g$ energia interface sólido por gás
- $\delta s/l$ energia interface sólido por líquido
- # mesh malhas
- ANOVA Análise de Variância

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

EDO – Equações diferenciais ordinárias

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento dos rejeitos de mineração está entre as possíveis opções tecnológicas para a redução da disposição de rejeitos em barragens ou mesmo eliminar a prática. De um modo geral, a geração de rejeitos nos processos de mineração é estimada a partir da diferença entre a alimentação bruta e a produção beneficiada. Em alguns processos, o volume de rejeitos é igual à da substância produzida. Esses rejeitos normalmente são armazenados em barragens por ser o método mais fácil encontrado desde então. Entretanto o ideal é que essa geração de rejeitos seja reduzida. A recuperação dos rejeitos de minério minimizaria esse volume direcionado as barragens, amenizando as dificuldades de disposição e processamento de desaguamento e empilhamento e em alguns casos, até mesmo tornando-as desnecessária. Dentre esses processos está o beneficiamento dos minérios que contém nióbio.

Neste caso podemos citar os exemplos dos minerais de tântalo (Ta) e nióbio (Nb). Os dois metais refratários têm um significado tecnológico indiscutível para nossa sociedade moderna. Suas propriedades intrínsecas como resistência à corrosão, supercondutividade, alta capacidade elétrica e biocompatibilidade são as razões por trás de sua crescente importância como metais estratégicos. Os metais frequentemente ocorrem juntos em vários minerais e em combinação com impurezas de óxidos que impedem seu processamento metalúrgico (UNGERER *et al.*, 2014 *apud* SHIKIKA *et al.*, 2020). Ambos os metais também são semelhantes em termos de química e propriedades físicas que tornam sua separação e purificação difícil (AYANDA; ADEKOLA, 2011 *apud* SHIKIKA *et al.*, 2020). No entanto, sua abundância na crosta terrestre é mínima, sendo o Nióbio - cerca de 24ppm, (SHIKIKA *et al.*, 2020).

As jazidas e depósitos mineral de nióbio do Brasil geralmente estão associados aos minérios carbonáticos. De acordo com Carvalho (1987 *apud* RIBEIRO, 2007) os depósitos

foram formados por intrusão magmática e se arqueiam de forma dômica. Essa forma de um platô é uma superfície de aplainamento truncado por um anel resistente de quartzito que se formou de forma radial evidenciando a forma dômica.

Em um mapeamento geológico realizado por Carvalho em 1987 mostra que esses domos apresentaram elevados teores de fosforo, nióbio e titânio (RIBEIRO, 2007).

O minério primário que é a rocha sã contém carbonatos, flogopita, magnetita e apatita, usualmente rico em pirocloro. No depósito as maiores concentrações são encontradas na parte central deste. A concentração média de nióbio no minério primário e de 1,5% Nb₂O₅, com teores máximos de 8%. O complexo é dominantemente constituído de dolomita carbonatito, com calcita carbonatito e glimerito (rocha rica em flogopita) subordinados (RIBEIRO, 2007).

Os rejeitos oriundos dos processos de concentração do minério de apatita geralmente apresentam uma série de contaminantes que não apresentam valor econômico associado, entretanto para mina atualmente em extração o elevado teor de nióbio é um componente muito presente nas composições minerais de apatita aos quais estão associadas as rochas carbonáticas. O minério apatítico recebido pela extração proveniente em malha de detonação, segue para as etapas de processamentos aos quais são gerados cinco fluxos de rejeitos e 1 (um) concentrado.

Segundo de Hollzmann e Dallamuta (1981 *apud* SOUZA, 2021) a deslamagem nas etapas de processamento mineral tem grande importância, pois antecede a flotação. A flotação é um processo muito sensível a presença de lama, principalmente em frações inferiores a 5µm. De um modo geral nos processos de Nb₂O₅ nota-se grande fração granulométrica inferior a 37µm, portanto a retirada deve ser muito eficiente, eliminando apenas partículas menores a 5µm para que não aconteça perdas significativas nos processos. O minério estudado mostra grande presença de Nb_2O_5 nas frações inferiores a $20\mu m$ contidos nos rejeitos gerados do processamento do minério apatítico, o que dificulta a concentração desses minerais que contém o nióbio, grande parte são descartados nas barragens.

Os minérios nióbio são frequentemente concentrados por meio das técnicas de classificação, separação magnética e flotação. Geralmente, o concentrado da flotação de pirocloro é usada como matéria-prima de ferronióbio. Para este efeito, o concentrado é misturado com óxido de ferro e alumínio e Nb₂O₅ é reduzido por uma reação aluminotérmica ao nióbio que reage com e une o óxido de ferro para formar uma ferroliga (SHIKIKA *et al.,* 2020).

O nióbio é um metal com amplo potencial por obter elevada afinidade com o carbono nas composições do aço na siderurgia, essa característica é muito importante devido sua resistência mecânica, e suas propriedades como tenacidade e soldabilidade (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

O objetivo geral desse trabalho é estudar a viabilidade técnica da recuperação dos minerais de nióbio gerados a partir dos rejeitos gerados durante o processamento dos minérios de apatita de uma mineradora localizada no Centro-Oeste brasileiro.

Objetivos específicos:

1. Estudar a composição do rejeito *cleaner* obtido por meio do processamento da barita e o rejeito *recleaner* da flotação de apatita rico em minerais de Nb₂O₅ que atualmente são dispostos na barragem incorporado a alimentação da flotação de nióbio;

 Estudar o comportamento da cinética da flotação com a composição entre as três amostras mencionadas;

3. Avaliar por meio da técnica de planejamento de experimentos como a superfície de resposta a influência e otimização das principais variáveis nos resultados da flotação de nióbio.

4. Recuperação do minério de nióbio (Nb₂O₅) que é descartado como rejeito no processamento do minério apatítico, evitando o aumento de massa depositada em barragens e reduzindo o conteúdo metálico de nióbio da planta industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abordará sobre a formação de uma jazida de minério apatítico com incidência de minerais de nióbio localizada no Centro-Oeste brasileiro, os aspectos gerais do processo de concentração por meio da flotação com o foco principal na cinética da flotação de nióbio e estudo das principais variáveis da flotação de nióbio através do emprego da ferramenta estatística DOE.

2.1. Abordagem da geração de rejeito no setor minerário

A partir do século XV, o desenvolvimento das rotas de processamento mineral para minérios que apresentam baixo teor dos minerais de interesse econômico, evoluíram também para o aumento das massas de rejeitos, geralmente esses minerais estão presentes nas granulometrias em diâmetros menores o que contribui também para as perdas desse conteúdo metálico para os rejeitos. A liberação dos minerais úteis só é possível através da operação de redução de tamanho, como os processos de cominuição, isto é, britagem e/ou moagem (SOUZA JUNIOR *et al.*, 2018).

Vale ressaltar que o avanço para os métodos de disposição de rejeitos não evoluiu, como resultado, mais rejeitos estavam sendo depositados e transportados por distâncias cada vez maiores das fontes geradoras para os cursos d'água, lagos e oceanos (SOUZA JUNIOR *et al.*, 2018).

O aumento da demanda mundial por minério e a evolução dos estudos de caracterização mineral aliado ao avanço tecnológico do tratamento de minério contribui para a possibilidade da exploração de minérios de baixo teor. Entretanto, com o desenvolvimento dos processos de concentrações desses minérios para extrair pequenas quantidades de concentrado/produto não se deve descartar a grande geração de rejeitos nesses processos. De

um modo geral esses rejeitos são dispostos em barragens de contenção com estruturas apresentem de alturas e volumes de grande porte (PEREIRA *et al.*, 2020).

2.2. Aspectos gerais do metal nióbio

O elemento agora conhecido como nióbio foi originalmente chamado de *Columbium* por seu local de descoberta na bacia do rio Columbia em 1801. Não foi até a década de 1950 que o nióbio se tornou um alvo de exploração para geólogos, após o que foram feitas descobertas em rochas carbonáticas no Brasil, Canadá, Europa e África (PERRAULT; MANKER, 1981 *apud* GIBSON, 2015).

Em 1801 por Charles Hatchett o batizou de colúmbio, nessa época ele ainda não havia o isolado de sua matriz mineral. Em 1844, o mineralogista e químico Heinrich Rose isolou e renomeou o então colúmbio de nióbio, em referência a personagem da mitologia grega Níobe, filha do rei tântalo. A oficialização do nome nióbio aconteceu três depois, quando o geólogo Djalma Guimarães encontrou os primeiros cristais de pandaíta (Ba,Sr)₂(Nb,Ti,Ta)₂(O,OH,F) no município de Araxá, em Minas Gerais (BRUZIQUESI *et al.,* 2019).

Djalma Guimarães seguiu com à descoberta das jazidas de pirocloro o que elevou nos preços de nióbio no mercado mundial, que era extraído em minerais raros como a columbita e tantalita. O pirocloro (Na₃, Ca)₂(Nb,Ti)(O,F) é um mineral de origem carbonática com teor máximo de 71% de óxido de nióbio (Nb₂O₅) (BRUZIQUESI *et al.*, 2019).

De acordo com Junior (2013), em Minas Gerais as principais reservas encontram-se na cidade de Araxá, com uma reserva lavrável de 400,7 milhões de toneladas de minério de pirocloro [(Na,Ca)₂Nb₂O₆(OH,F)].

Já no estado de Goiás, as principais reservas estão concentradas na cidade de Catalão com reserva lavrável de 95,7 milhões de toneladas de minério pirocloro, no Amazonas destaca-se o depósito de Pitinga, com uma reserva lavrável de 170,2 milhões de toneladas de minério columbita-tantalita e de modo menos representativo, o Estado de Rondônia com reservas lavráveis de 5,8 milhões de toneladas. Os teores variam em média de 0,23% a 1,85% de Nb₂O₅ contido (PEREIRA JUNIOR, 2013).

O termo pirocloro origina - se dos vocábulos gregos "piro" (fogo) e "cloro" (verde), assumindo a tonalidade verde quando submetido à elevação de temperatura.

O nióbio é um metal apresenta uma ampla aplicação pela sua alta afinidade com o carbono nas composições do aço na siderurgia, isto se deve a sua resistência mecânica, e suas propriedades como tenacidade e soldabilidade (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

De acordo com Lima e colaboradores (2022), a produção de Nb e seus produtos semi-acabados começa com a extração do óxido de nióbio (Nb₂O₅) de minérios contendo Nb.

Em termos de produção, a alogia mineira e a concentração no depósito mineral afetam os recursos necessários para extrair e concentrar o Nb_2O_5 em um concentrado de Nb que será processado para produzir FeNb, HP Nb_2O_5 ou Nb puro (LIMA, 2022).

Desde a primeira crise do petróleo (1973), a indústria automobilística faz uso da microliga com nióbio, por apresentar alta resistência, aço mais leve que garante menor consumo de combustível (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

O Nb₂O₅ apresenta propriedades como alto índice de refração, constante dielétrica e aumento da transmitância, o que traz benefícios na composição de vidros especiais para a fabricação de lentes, em materiais bioativos e em capacitores cerâmicos (BRUZIQUEZI *et al.,* 2019).

Conforme Silva e colaboradores (2017), no caso do nióbio as adições típicas são na faixa de 0,04%, ou seja, para cada tonelada de aço, são acrescentadas 400 gramas de nióbio. A vantagem do nióbio em relação ao vanádio e ao titânio é que ele possui maior resistência; mas ao utilizá-lo em conjunto com os outros elementos, pode possibilitar ganhos de sinergia à liga,

como a adição de nióbio e titânio, por exemplo, na liga de alta resistência, confere uma qualidade melhor do produto. Este aço especial pode ser utilizado na construção de oleodutos e gasodutos e plataformas para exploração de petróleo em águas profundas, construção naval.

A crescente demanda mundial por eletricidade em todos os setores produtivos é principalmente oriunda de fontes de energia não-renovável como combustíveis fósseis que causam sérios problemas ambientais. A exaustão da reserva mundial de petróleo e a constante variação cambial por fatores geopolíticos, vêm despertando interesse coletivo por novas formas de geração de energia de maneira sustentável e economicamente viável. Baterias de íon-Li atualmente vêm recebendo atenção devido a possibilidade de aplicação em carros elétricos (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

O nióbio (Nb) tem o número atômico 41 e pertence a classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

Conforme Junior (2013), o Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Quebéc e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria), Finlândia dentre outros. É também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 95% do total mundial. As reservas lavráveis de nióbio no Brasil estão nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba.

Segundo Perrault e Manker (1981 *apud* GIBSON, 2015), atualmente, o nióbio concentrado, são produzidos como subprodutos em todo o mundo, mas a maioria do concentrado de nióbio do mundo é produzido por duas minas no Brasil, Catalão e Araxá, e o St. Mina Honoré (ou Niobec) no Canadá (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2013 *apud* GIBSON, 2015). Embora existam apenas três minas contribuindo significativamente para a fornecimento de nióbio, um número adicional de depósito de nióbio inexplorado existe mundialmente na África, Brasil e Canadá (CORDEIRO *et al.*, 2011 *apud* GIBSON, 2015).

Os jazimentos de pirocloro podem ser primários, onde os teores de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) depósito se situam na faixa de 0,5 a 1,0% ou secundários, como no caso das cidades de Araxá e Catalão com teores que atingem de 2 a 3% de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Isto se deve ao fato de sua formação em regiões de clima tropical de do intenso intemperismo sobre as rochas carbonáticas. O resultado é o enriquecimento residual de minerais resistentes como o pirocloro, a partir da dissolução de carbonatos e silicatos (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

O minério primário que é a rocha sã contém carbonatos, flogopita, magnetita e apatita, usualmente rico em pirocloro. No depósito as maiores concentrações são encontradas na parte central deste. A concentração média de nióbio no minério primário é de 1,5% Nb₂O₅, com teores máximos de 8%. O complexo é dominantemente constituído de dolomita carbonatito, com calcita carbonatito e glimerito (rocha rica em flogopita) subordinados (BRUZIQUEZI *et al.*, 2019).

De um modo geral os depósitos minerais que apresentam os minerais de nióbio em sua composição dividem-se em primários e secundários, segundo Burt (2016 *apud* SILVA, 2021), ressaltam que os depósitos primários com formação de minerais de nióbio com rochas ígneas, são diferenciados em três tipos: a) granitos alcalinos a peralcalinos (às vezes chamados de apogranitos) e sienitos; b) depósitos alojados em carbonatita; c) pegmatitos e granitos peruminuminosos (a seguir denominados pegmatitos).

De acordo com Silva (2021), os depósitos minerais de Nb secundários ou supergênicos se formam em zonas de intemperismo laterítico acima dos depósitos primários. O processo leva a um enriquecimento significativo em Nb, geralmente por um fator de 10 ou mais, acima do grau das fontes primárias.

Em alguns casos a flotação de pirocloro, associado a minérios carbonáticos, deve-se levar em consideração a remoção dos minerais de calcita e dolomita antecedendo a flotação do pirocloro e do tipo de coletor empregado para o mineral. Os reagentes coletores dos minerais de carbonatos (calcita e dolomita), bem como os minerais oxidados são os ácidos graxos como coletores (BULATOVIC, 2010 *apud* SILVA, 2021).

De acordo com Cunha e Silva (2020), os processos produtivos da liga FeNb consistem nas etapas de lavra, processamento mineral e metalurgia. A sequência de processamento é composta por britagem, separação magnética de baixa intensidade a seco (denominada localmente de escalpe), homogeneização, moagem primária e secundária (em circuito fechado com hidrociclones), separação magnética de baixa intensidade a úmido, deslamagem (hidrociclones) e flotação, que se divide em duas etapas de flotação reversa (flotação de carbonatos seguida pela flotação de silicatos) e uma direta dos minerais de nióbio.

Ainda conforme Cunha e Silva (2020), as etapas de metalurgia (hidro e piro) são compostas por lixiviação, calcinação e redução aluminotérmica. Finalmente o processo a liga FeNb é submetida a uma etapa de britagem para adequação granulométrica do produto, de onde o mesmo segue para embalagem e expedição. Os minerais portadores de titânio tendem a se concentrar na flotação de pirocloro, diminuindo o teor do concentrado final e dificultando o controle do processo aluminotérmico.

Geralmente o processamento de minérios a partir de rocha fresca é idêntico ao minério oxidado. As altercações estão nas perdas por etapas de concentração devido exclusivamente às características dos minérios. O minério oxidado tem maior fração de lamas naturais comparado ao minério de rocha fresca que possuem em sua composição minérios de sulfetos, já nos minérios oxidados a presença é de sulfatos, energia de moagem para o minério oxidado menor que o minério de rocha fresca (SILVA *et al.*, 2017).

Uma planta de concentração inicia-se com a cominuição através de dois moinhos de bolas que reduzem o tamanho das partículas para uma faixa entre 15 e 20% da massa retida em 0,1mm (150#) tal como na planta Boa Vista, com a diferença de que na planta de concentração Boa vista são três moinhos: um de barras e dois de bolas. O restante do processo é similar ao da planta Boa vista com as etapas de deslamagem, duas flotações inversas para remoção de minerais de sílica e carbonatos e sulfetos (pirita) e uma flotação direta do pirocloro (SILVA *et al.*, 2017).

Silva (2017), menciona que o minério oxidado, o pirocloro está associado às partículas magnéticas (geralmente magnetita e em menor proporção na ilmenita) e na fração menor que 9mm. Com isso, a primeira fase de processamento consiste em uma pré concentração, onde o minério é peneirado em tela de 9mm e em seguida em um separador magnético de média intensidade, onde o magnético segue para etapa seguinte e o não magnético é descartado como rejeito final. Este circuito enriquece o teor de Nb₂O₅ em 40% e remove aproximadamente 30%, em termos de massa, dos contaminantes presentes. O produto da pré-concentração alimenta uma etapa de moagem composta de um moinho de barras e dois moinhos de bolas com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas até atingir entre 15 e 20% retido em 0,1mm (150#) que é a faixa de tamanho de liberação do pirocloro. Da etapa de moagem, a polpa é submetida a uma deslamagem, por meio de hidrociclones, como adequação para flotação.

De acordo com Silva (2017), a flotação consiste em três etapas. Duas flotações inversas e uma direta. Nas flotações inversas, os contaminantes são direcionados para espuma, num primeiro estágio, ocorre a flotação de sílica (quartzo e micas) e no segundo estágio os minerais de carbonatos (calcita) e sulfatos (barita). Nas duas etapas a espuma constitui o rejeito final que é enviado para reservatórios de rejeito e o afundado é direcionado para etapa seguinte. Na terceira etapa consiste na flotação direta onde o pirocloro é flotado até obter um concentrado com teor de Nb₂O₅ acima de 50% e SiO₂ abaixo de 3%. Entre o segundo estágio da flotação reversa e a flotação direta, existe uma separação magnética (principalmente

magnetita), onde o magnético é rejeito final. A planta Boa Vista possui uma recuperação metalúrgica global de nióbio entre 30 e 50% dependendo das características do minério alimentado (SILVA *et al.*, 2017).

De um modo geral o beneficiamento dos minerais de nióbio (Nb) é realizado principalmente por flotação de espuma. Minérios de pirocloro ocorrem frequentemente com quantidades consideráveis de minerais carbonáticos e sulfeto e são comumente concentrados por flotação reversa de minerais de carbonato seguido de flotação de pirocloro a partir dos rejeitos do circuito carbonático (BULATOVIC, 2010; CHELGANI, 2013; NI *et al.*, 2012 *apud* GIBSON, 2015)

Minerais de sulfeto (principalmente pirita) são flutuados antes da flotação de carbonato ou após a flotação de pirocloro. Minérios de pirocloro de depósitos enriquecidos contendo menos minerais de carbonato são atualizados por flotação direta de minerais de óxido de nióbio (PERRAULT; MANKER, 1981; OLIVEIRA *et al.*, 2001 *apud* GIBSON, 2015).

A flotação de minerais de óxido é frequentemente afetada pelo tipo, natureza e complexidade do próprio minério, de outros minerais valiosos presentes no minério e dos minerais de ganga no depósito (ou seja, lamas, argilas, solubilidade), e a composição e flutuabilidade dos próprios minerais de óxido individuais. Portanto, dependendo do tipo de depósito mineiro de óxido de nióbio (carbonatito primário ou enriquecido), o processo de concentração através da flotação será altamente variável (BULATOVIC; SALTER, 1991 *apud* GIBSON, 2015).

2.3. Abordagem sobre rochas fosfáticas

Oliveira e Luz (2003) descrevem o fósforo como um elemento químico de número atômico 15 da tabela periódica, encontrado em abundância do globo terrestre é um elemento

metálico difícil de ser substituído devido as funções que desempenha na vida animal e vegetal.

O fósforo pode ser encontrado em rochas de depósitos de origens sedimentares, ígneos e biogenéticos. Os depósitos sedimentares e os de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico, enquanto biogenéticos são originados pelos dejetos de aves e não representam importância econômica. Os fosfatos sedimentares são encontrados nos Estados Unidos, México, Marrocos e Oriente Médio, enquanto os ígneos estão presentes na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil. No Brasil, cerca de 80% das jazidas fosfatadas são de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonática e minerais micáceos com baixo teor de P₂O₅, (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

A maioria dos minérios de fósforo das rochas fosfáticas pertencem ao grupo da apatita, representado pela fórmula: Ca₅(F, Cl, OH)(PO₄)₃, que é um fosfato cristalino de cálcio com flúor, de cor variável, brilho vítreo, dureza cinco, densidade entre 3,1 a 3,2 g/cm³, com teor de P₂O₅ oscilando entre 4 a 15 (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

Os minérios apatíticos de Goiás e Minas Gerais apresentam características mais complexas por serem extremamente intemperizados, diferentes alterações dos filossilicatos e agravam na seletividade da apatita/sílica com o uso do ácido graxo. Além de portarem ganga de sílicas provenientes dos minerais (micas, diopsídio e quartzo) também tem a presença dos óxidos de Ferro, como hematita, ilmenita, limonita, barita e minerais de nióbio e terras raras. Apresentam muito presença de minerais com características coloidais e geram muita lama. A apatita aparece com superfície livre total e recobertas por óxidos de Ferro o que reduz os índices de recuperação (FILHO, 1999).

Segundo de Hollzmann e Dallamuta (1981 *apud* SOUZA, 2021) a deslamagem nas etapas de processamento mineral tem grande importância, pois antecede a flotação. A flotação é um processo muito sensível a presença de lama, principalmente em frações inferiores a 5μ m. De um modo geral nos processos de Nb₂O₅ nota-se grande fração granulométrica inferior a 37 μ m, portanto a retirada deve ser muito eficiente, eliminando apenas partículas menores a 5μ m para que não aconteça perdas significativas nos processos.

2.4. Associações do mineral barita (BaSO₄) e pirocloro (Nb₂O₅)

Papine e colaboradores (2007), define a barita é um mineral o qual sua composição é o sulfato de bário (BaSO₄) composto de 65,7% de BaO e 34,3% de SO₃ e sua densidade é em torno de 4,5g/cm³. A barita tem grande aplicação em fluidos de perfuração de petróleo e gás e carga para diversos produtos por obter elevada densidade. A distribuição da utilização da barita na indústria brasileira é dividida em: indústria química 50%, indústria petrolífera 35%, outros (tinta, papéis, borracha, vidros etc.) 15%, todos com teor de BaO acima de 60%.

No Brasil, as principais ocorrências estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás, Paraná e São Paulo (LUZ; BALTAR, 2008).

As reservas lavráveis totais de bário (soma da reserva medida com a indicada) avaliadas são de 152Mt, com teor médio de BaO de 1,59% o que as caracterizam como reservas consideráveis. É interessante salientar que essa reserva está associada às reservas de fosfato e nióbio, ou seja, a barita já é concentrada atualmente nas usinas de beneficiamento e é considerada rejeito do minério de fosfato (FERRARI *et al.*, 2015).

O processo de concentração por flotação seletiva entre barita e apatita constitui-se em uma tarefa difícil, pois os dois minerais possuem propriedades de superfície semelhantes, logo se torna necessário realizar a flotação individualmente de bário e apatita. Por isso no circuito de fosfato a priori é realizada a flotação de bário e posteriormente a flotação de apatita, com a finalidade de que seja retirada do processo, as partículas contendo BaO e garantir que elas não atrapalhem a concentração de P₂O₅ nas especificações técnicas exigidas (FERRARI *et al.*, 2015). Estudos realizados por Pereira (1995) mostraram que existe uma correlação entre os depósitos de apatita e o pirocloro em rochas foscoríticas.

Ribeiro (2008) ressalta que os foscoritos ricos em pirocloro (Nb) estão também associadas as rochas carbonáticas e dolomíticas. Em algumas regiões o foscorito e flogopititos tem ocorrência de veios de apatitito (rocha 100% apatita) associada a inúmeros veios de barita.

Fava (2001 *apud* Ribeiro 2008) demonstrou que a formação bário-pirocloro de origem secundária dos depósitos de Catalão - GO, são formados por intemperismo das rochas carbonáticas e pirocloro magmáticas. A Figura 1 mostra os depósitos de formação de barita e pirocloro da região de Goiás.



Figura 1. Mapa satélite das regiões de um depósito/domo de formação fosfato e

associações carbonáticas, pirocloro e barita

Fonte: RIBEIRO, 2008

2.5. Estado da arte do processo unitário flotação

2.5.1. Mecanismos importantes da flotação

A concentração dos minerais requer três importantes condições:

 Liberabilidade: A liberação entre os grãos de ganga e minerais úteis ocorrem durante os processos de fragmentação (britagem e moagem) intercalados a processos de separação. Diferenciabilidade: Baseia-se na seletividade do processo, os minerais apresentam grau de hidrofobicidade diferentes.

iii) Separabilidade dinâmica: baseia-se no comportamento dos equipamentos, os equipamentos de flotação mantêm os sólidos em suspensão e possuem aeração (PERES, 2003 *apud* TOTOU, 2010). A Figura 2 mostra um desenho esquemático de partículas mistas e partículas liberadas. Já a Figura 3, ilustra o aumento do teor de interesse conforme a liberação das partículas, entretanto quanto mais liberado as partículas dos minerais de interesse menor será a recuperação.





Fonte: MATIOLO, 2017



Figura 3. Ilustração do aumento do teor do mineral de interesse a partir da liberação

Fonte: MATIOLO, 2017

Oliveira e Luz (2003), ressaltam que a flotação é um processo baseado na separação seletiva dos constituintes através da diferença entre as propriedades de superfícies das substâncias minerais contidas em minério previamente liberado. Patenteado em 1906, esse processo torna possível o aproveitamento econômico de minérios complexos ou de baixo teor, sua aplicação se estende a uma grande variedade de minerais, composição química e mineralógica e diferentes propriedades físico-químicas.

Naturalmente a eficiência depende da seletividade do processo de flotação, baseia-se no fato de diferentes espécies minerais poderem apresentar (naturalmente ou de modo induzido) diferentes graus de hidrofobicidade ou de hidrofilicidade (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

A Flotação é uma técnica de concentração que se baseia na separação de minerais que apresentam superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas. As partículas hidrofóbicas apresentam superfície apolar, que tem afinidade com as bolhas de ar. Já as partículas hidrofílicas apresentam superfície polar e tem interação com as moléculas da água (BALTAR, 2021).

O conceito de hidrofobicidade de uma partícula está associado ao grau de molhabilidade desta partícula pela água. Existem partículas que apresentam um grau de afinidade pela água e, portanto, tendem a ficar em solução as partículas hidrofílicas. Entretanto, outras na presença de ar tendem a flutuar para a superfície (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

O estabelecimento de uma relação entre a molhabilidade de partículas minerais e sua flutuabilidade foi o principal estágio no desenvolvimento da teoria moderna da flutuação (BULATOVIC, 2007). Neste processo, a molhabilidade e o ângulo de contato jogaram um papel importante. Nos estágios iniciais, Bulatovic (2007), mostra a relação entre a flutuabilidade dos minerais e as mudanças na história do contato ângulo, mostrando que a molhabilidade das superfícies minerais e o efeito da adsorção dos reagentes de flotação determina os principais aspectos físico-químicos de todos os processos de flutuação.

De acordo com Bulatovic (2007), o fenômeno de molhabilidade ocorre nas fronteiras que separam as fases de flotação ao longo do perímetro de seu contato (ou seja, perímetro de molhabilidade). As forças que atuam ao longo da tripla fase do perímetro de molhagem são chamadas por Rehbinder forças de flutuação como mostra a Figura 4.





Fonte: adaptado de BULATOVIC, 2007

Os minerais encontrados na natureza, poucos apresentam superfícies naturalmente hidrofóbicas (talco, molibdenita, grafita, pirofilita, alguns carvões e ouro livre de prata). Para tanto, é possível tornar as partículas dos minerais hidrofílicos em hidrofóbicos com a utilização de reagentes especificamente os coletores (TOTOU, 2010).

A flotação ocorre em três etapas fundamentais e sequenciadas:

i) Colisão partícula-bolha (exclusivamente hidrodinâmico – não seletivo);

ii) Adesão das partículas hidrofóbicas as bolhas de ar (depende de fatores químicos interfaciais - seletivo);

iii) Transporte das partículas pelas bolhas (influencia química interfacial e hidrodinâmica) depende da estabilidade do agregado bolha-partícula (BALTAR, 2021).

Ramirez (1999 *apud* RUBIO; RODRIGUES, 2011) para que ocorra a eficiência de adsorção bolha-partícula (Ecap) com relação ao tamanho de partícula (dp), considerando o tamanho de bolha (db), através da aplicação de um modelo teórico para a flotação de partículas coloidais esféricas por pequenas bolhas esféricas (20-100µm). Quando as partículas possuem tamanho idêntico as bolhas (i.e. dp/db ~ 1), a adsorção ocorre por convecção. A velocidade relativa entre a partícula e a bolha e as suas respectivas trajetórias determinísticas tem resultante das forças gravitacionais. Neste caso o trajeto resulta em contato físico, a partícula é capturada pela bolha (considerando-se Eun igual à unidade). A partículas menores tem chance de contato físico reduzida (i.e. menor, valor de dp/db), ou seja, as partículas possuem maior tendência de seguir as linhas de fluxo ao redor da bolha ascendente, resultando em uma menor eficiência de adsorção.

Entretanto, se o tamanho das partículas apresentarem granulometria coloidal ao ponto de o movimento Browniano apresentar significância, o mecanismo de captura sofre uma alteração já que o movimento destas partículas é determinado por forças de difusão. A taxa segundo a qual elas direcionam-se à bolha de ar aumenta com um decréscimo da razão dp/db, já que a difusividade de uma partícula é proporcional ao inverso de seu dp (RUBIO; RODRIGUES, 2011).

Em função do tamanho das partículas, podem ocorrer concomitantemente a flotação verdadeira e o arraste hidrodinâmico para minerais iguais. As partículas com característica hidrofóbicas normalmente são flotadas. Entretanto, os minerais hidrofóbicos que possuem menor cinética podem ser flotadas por arraste hidrodinâmico juntamente com os minerais hidrofílicos (CILEK, 2009 *apud* SILVA, 2021).

Os fatores que contribuem para o arraste hidrodinâmico são: recuperação de água no flotado, tamanho e densidade de partículas, porcentagem de sólidos na polpa, reologia e estrutura, tempo de residência e espessura da espuma (WANG *et al.*, 2015 *apud* SILVA, 2021).

A colisão de uma partícula com uma bolha em trajetória ascendente segue um modelo conforme as três fases: (a) colisão entre a partícula e a bolha, (b) adesão da partícula com a bolha e (c) ascensão do agregado bolha-partícula e sua respectiva estabilidade. Desta forma, a eficiência de captura (Ecap) é dada pelo produto das respectivas eficiências das três etapas, expresso na Equação (1), onde Ecol, Eun e Eest são respectivamente as eficiências de colisão, adesão e estabilidade bolha-partícula (RUBIO; RODRIGUES, 2011).

$$E_{cap} = E_{col} \times E_{un} \times E_{est} \tag{1}$$

Os índices de menores recuperação do elemento útil em um processo de flotação, estão normalmente associadas à presença de partículas que apresentam granulometrias inferiores. Com a diminuição do tamanho da partícula a área superficial específica se torna maior e a massa da mesma se torna menor (TURRER, 2004 *apud* ROCHA, 2008). A Figura 5 ilustra esse aumento da área superficial específica em função da variação da área lateral.



Figura 5. Aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho da partícula

Fonte: ROCHA, 2008

Segundo, Rocha (1998), deve-se considerar a questão da pequena massa nos aspectos:

- I) Baixo momento de inércia da partícula,
- II) Heterocoagulação,
- III) Adesão de partículas na espuma (arraste),
- IV) Baixa probabilidade de colisão partícula/bolha,
- V) Dificuldade em romper a barreira energética entre partícula/partícula e partícula/bolha.

Já a alta área superficial específica afeta principalmente:

- I) Alta taxa de dissolução na água,
- II) Grande adsorção de reagentes,
- III) Rigidez da espuma,
- IV) Alta viscosidade da polpa,
- V) Indesejável recobrimento de partículas ultrafinas de ganga nos minerais

úteis.

Também é comum dizer que partículas ultrafinas têm grande energia de superfície por unidade de área em função da cristalização imperfeita, fraturas, deslocamento de bordas etc., causando dificuldades como:

- I) Adsorção não específica de reagentes,
- II) Aumento da hidratação,
- III) Rápida reação superficial,
- IV) Aumento da solubilidade (ROCHA, 1998).

2.6. Fases, interfaces e interações da flotação

O processo unitário da flotação requer um estudo minucioso dos fenômenos que ocorrem na fase líquida (água), bem como nas fases sólida (partículas minerais) e gasosa (ar), estas são incorporados à fase líquida (SUTULOV, 1963 *apud* SILVA, 2021).

Uma partícula mineral recoberta por lamas de outra espécie, por meio de um mecanismo de atração eletrostática denominado de "*slime coating*" caracteriza uma interface sólido-sólido. Este processo é de grande relevância uma vez que a partícula perde sua identidade superficial (PERES; ARAÚJO, 2009 *apud* SILVA, 2021).

Esse fenômeno de "*slime coating*", altera a rigidez da espuma, interfere no contato entre as bolhas e as partículas tornando ineficiente a adsorção dos reagentes por sua área superficial ser enorme comparado a superfície das partículas úteis (YANG, *et al.*,1979 *apud* TOTOU, 2010).

Os efeitos causados pela presença de lama foram observados por Souza e Araújo (1999), que apresentaram redução da seletividade e recuperação conforme a teoria DLVO, partículas de diferentes tamanhos trazem uma disparidade de comportamentos para as constantes de cinética da flotação (SOUZA; ARAÚJO, 1979 *apud* TOTOU, 2010).
As regiões compreendidas entre a superfície do mineral e o líquido é o fenômeno principal da flotação:

i) A formação da Dupla Camada Elétrica (DCE) – consequência do desbalanceamento da carga elétrica da superfície mineral, hidrofílica em contato com a água;

ii) A adsorção de reagentes, processo espontâneo que resulta no abaixamento da energia do sistema livre (BALTAR, 2021).

Além dos critérios usuais da flotabilidade para que ocorra o processo de flotação outras variáveis de processo e operação devem ser consideradas. Como por exemplo a dosagem e o condicionamento dos reagentes. Para Baltar (2021), o tempo de condicionamento do reagente se refere ao tempo de contato entra as partículas permanece em contato com os reagentes. Esse tempo é de extrema importância quando mecanismo de adsorção é químico.

A polpa de minério é condicionada em tanques e agitadores e dimensionados para garantir o tempo mínimo de contato que garanta a adsorção dos reagentes na superfície dos minerais o que confere o caráter hidrofílico e hidrofóbico das partículas (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

A quebra do equilíbrio eletroquímico da suspensão durante o condicionamento resulta na dissolução de espécies iônicas da superfície em maior ou menor intensidade dependendo da estrutura cristalina mineral. Essa movimentação de íons que prossegue até que seja restabelecida o equilíbrio eletroquímico., provoca alterações na carga elétrica das partículas, na composição química da água e no pH da polpa (BALTAR, 2021).

O tempo de condicionamento também pode ainda que indiretamente, interferir na espuma (AKTAS *et al.*, 2008 *apud* BALTAR, 2021).

Para Baltar (2021), o prolongamento do tempo de condicionamento aumenta a densidade de adsorção das moléculas do coletor e a hidrofobicidade das partículas, o que contribui para diminuir a estabilidade da espuma.

O efeito da dosagem dos reagentes da flotação sobre o rendimento metalúrgico do processo pode ser, tipicamente, descrito como:

I) Dosagem do depressor: é utilizado para aumentar a seletividade da flotação, conferindo aos minerais de ganga características hidrofílicas. O amido de milho por exemplo pode ser adsorvido na superfície de apatita reduzindo a sua flotabilidade. Em função disso o controle das dosagens de depressores torna-se um fator de grande importância no sucesso da flotação. O aumento da dosagem de depressor até um determinado valor, acarreta o aumento no teor do elemento de interesse no concentrado e uma redução da recuperação. Acima desse valor crítico, não há efeito prático ou ocorre a depressão parcial do mineral de interesse. Quando o efeito da depressão é obtido através do ajuste de pH, outras espécies de interesse podem ser solubilizadas ou precipitadas, levando perdas significativas no rendimento do processo (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

II) Dosagem do coletor: o coletor utilizado para a flotação deve ser aquela mínima para obtenção da monocamada molecular sobre a superfície das partículas que se pretende flotar. Um aumento da dosagem de coletor acima desses níveis, além de representar uma elevação nos custos, tende a favorecer a flotação de outros minerais, reduzindo a seletividade do processo. Embora concentrações elevadas do coletor e acarretam elevação na recuperação do mineral, em alguns casos, pode ocorrer o efeito inverso, principalmente pelo efeito de multicamadas sobre as partículas (OLIVEIRA; LUZ, 2003), conforme mostra a Figura 6.



multicamadas

Figura 6. Ilustração esquemática Superfície da partícula na formação de

Fonte: OLIVEIRA; LUZ, 2003

Oliveira e Luz (2003), ressaltam que geralmente, um aumento na dosagem do coletor eleva a recuperação do mineral de interesse até que a estabilidade seja atingida, enquanto seu teor no concentrado reduz. Acima desse valor, dosagens adicionais não apresentam efeitos práticos ou podem até mesmo acarretar uma redução na recuperação. Por outro lado, a recuperação dos minerais de ganga no concentrado também cresce com o aumento da dosagem do coletor.

As interações mais importantes entre os coletores e os minerais são determinadas pelos seguintes mecanismos:

✓ Coletores direcionados conforme casa processo de flotação;

 ✓ Controle do desempenho da flotação e conhecimento das variáveis para tomada de decisões;

 Interpretar as respostas da flotação em função da natureza das interações entre coletor- mineral;

✓ Desenvolver novos coletores.

Filho (2011) relaciona a expressão da energia livre de adsorção dos coletores, conforme a Equação (2):

$$\sum \Delta G^{0} a ds = \Delta G^{0} e l e + \Delta G^{0} q u i m + \Delta G^{0} v dw + \Delta G^{0} h i d$$
(2)

onde:

 $\triangle G^{0}_{ele}$ Contribuição oriunda da interação eletrostática (repulsão ou atração);

 $\triangle G^{0}_{quim}$ Contribuição oriunda da interação química entre o coletor e o mineral;

 $\triangle G^0$ _{vdw} Contribuição oriunda das interações laterais entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores;

 $\triangle G^0$ _{hid} Contribuição oriunda da camada de hidratação que existe na interface sólido/líquido antes da interação coletor/mineral.

A acidez ou alcalinidade da polpa também desempenha um papel fundamental na flotação. A seletividade da separação de minérios complexos depende do balanço entre a concentração dos reagentes e o pH da polpa. O íon de hidroxila (OH⁻) e hidrogênio (H⁺), alteram a hidratação da superfície mineral e sua flotabilidade (OLIVEIRA; LUZ, 2003).

A carga elétrica presente na superfície do mineral é responsável pela dispersão da partícula e tem participação importante na adsorção dos reagentes. O grau de dispersão depende da carga elétrica da superfície que por sua vez é função da concentração de íons definidores de potencial (BALTAR, 2021).

A influência do pH na adsorção dos coletores pode ser visualizada na Figura 7, um exemplo é adsorção do oleato que modifica o potencial zeta da barita.



Figura 7. Influência do pH na carga de superfície da barita e na adsorção de

moléculas de oleato de sódio

Fonte: BALTAR, 2021

A importância do pH é ainda mais evidente nos sistemas de flotação que utilizam coletores que adsorvem fisicamente por meio de interações eletrostáticas e, portanto, dependem do excesso de carga elétrica contrária a existente na superfície da partícula.

Oliveira e Luz (2003), ressaltam que a agitação da polpa deve ser suficientemente vigorosa para garantir a completa suspensão das partículas sem, contudo, acarretar a quebra da espuma mineralizada. Nas células mecanicamente agitadas a flotação é realizada sob o regime de fluxo tipo mistura perfeita. Esse sistema de fluxo apresentam as seguintes características:

- O material na polpa apresenta uma distribuição de tempo de residência τ;
- A concentração das partículas é igual em qualquer ponto da célula;

• A recuperação dos minerais, com cinética de primeira ordem, dada pela Equação (3):

$$R = \frac{k \times \tau}{k \times \tau + 1} \tag{3}$$

Onde:

R = Recuperação dos minerais;

k = Constante cinética da flotação;

 τ = Tempo de residência médio das partículas.

A Figura 8 ressalta importância do controle da agitação para proporcionar uma hidrodinâmica que permita perfeita dispersão da polpa; e garanta a eficiência das três etapas: colisão, adesão e transporte. As células de flotação costumam operar com uma turbulência equivalente a um número de Reynolds (Re) entre 1,0x10⁶ e 7,0x10⁶ (SCHUBERT; BISCHOFBERGER, 1978 *apud* BALTAR, 2021).

Figura 8. Efeito das variáveis operacionais através do aumento da agitação



Fonte: BALTAR, 2021

Segundo Baltar (2021), no processo de flotação existe uma região central que corresponde a curva intermediária granulométrica em que as recuperações se apresentam mais elevadas, a Figura 9 mostra as curvas para diferentes minérios. A faixa favorável a flotação é

compreendida entre 10 e 20µm a 100 e 150µm. As partículas grossas obtêm dificuldade de transporte e as partículas finas têm maiores dificuldades na etapa inicial de colisão com as bolhas.

Figura 9. Influência do tamanho da partícula nos índices da recuperação para



diferentes tipos de minérios

Fonte: BALTAR, 2021

A existência de um tamanho limite superior de tamanho para que uma partícula flutue é intuitiva, a partícula pode ser tão grande que seja impossível de ser transportada pelas bolhas de ar. Um corpo flutua quando sua densidade é inferior ao fluido no qual está submerso. Portanto para que o transporte ocorra é necessário que a o agregado bolha-partícula seja menor do que a densidade do fluido. De um modo geral, a flotação de partículas grossas e densas requer bolhas de tamanho maior para que a densidade do agregado seja reduzida, ou de mais bolhas para redução do carregamento (quantidade de partículas transportadas por cada bolha), de acordo com Figura 10.



Figura 10. Ilustração da adsorção das partículas em uma única bolha de ar

Fonte: BALTAR, 2021

2.7. Cinética da flotação

Para Capponi e colaboradores (2005), os principais problemas que se observam na flotação dessas frações mais finas são:

- I) Baixa probabilidade de colisão e adesão entre partículas e bolhas,
- II) Dificuldade para superar a barreira energética entre elas,
- III) Arraste mecânico,
- IV) Recobrimento por ultrafinos de ganga "slimes coating",
- V) Elevada adsorção de reagentes,
- VI) Rigidez excessiva da espuma e baixa seletividade na adsorção de reagentes.

Todos esses fatores contribuem para diminuição da cinética de flotação, menor recuperação e maior consumo de reagentes. As partículas grossas por sua vez apresentam o problema contrário devido à sua elevada massa e baixo grau de liberação (baixa hidrofobicidade) (CAPPONNI, 2005).

Os modelos cinéticos baseados na analogia química tiveram a primeira descrição da flotação desenvolvida por García e Zuñiga (1935, *apud* YOVANOVIC, 2004), em ensaios em batelada. A Equação (4) revela o conceito introduzido por García e Zuñiga, onde m é a

massa do mineral flotado na célula de flotação, k constante cinética de flotação e n é a ordem cinética da flotação.

$$\frac{dm}{dt} = -k \times m^n \tag{4}$$

Muitos autores recomendam a simplificação desta equação, mantendo a ordem cinética de flotação igual a um (n = 1). consideram incorreto utilizar o valor de n igual a um para o processo de flotação, devido às mudanças de condições através do tempo, onde o formato das bolhas mineralizadas vai mudando (PLASKIN *et al.*, 1956 *apud* YOVANOVIC, 2004).

A recuperação metalúrgica é o quociente entre a concentração da substância do interesse no produto pela concentração na alimentação, Equação (5), em uma determinada etapa.

$$\Delta R = R2 - R1 \tag{5}$$

Onde:

 ΔR é a razão obtida pela variação entre as a massas do mineral útil presente no concentrado nos tempos 1 e 2 durante a flotação e massa do mineral útil no início do ensaio e pode ser determinado conforme a Equação (6).

$$\Delta R = \frac{[C2] - [C1]}{[A0]}$$
(6)

• R1 e R2 é a recuperação metalúrgica, relação entre a massa do mineral útil obtida no concentrado e a massa de mineral útil presente no início do ensaio nos tempos 1 e 2 e são representadas pelas Equações (7) e (8).

$$R1 = \frac{[C1]}{[A0]}$$

$$R2 = \frac{[C2]}{[A0]}$$
(8)

[A0] é a concentração inicial da substância alimentada (t = 0).

• [C1] e [C2] são as distribuições do mineral útil no concentrado nos tempos t1 e t2.

Existem duas maneiras de analisar os dados cinéticos experimentais provenientes da flotação batelada no laboratório: o método integral e o método diferencial (LEVENSPIEL O, 1972 *apud* SMITHJ. M., 1971).

Tomando como referência [A0] = 1 e $\Delta R = \Delta [C]$, a velocidade de concentração da substância base no concentrado tem-se a Equação (9).

$$\frac{dR}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \tag{9}$$

O método diferencial de análise, aplicado diretamente à equação diferencial de velocidade a ser testada, permite avaliar todos os termos da equação, inclusive a derivada dR/dt (Equação (10)), e testa o ajuste da equação aos pontos experimentais. Esse método permite obter um valor médio de k.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[A] = \frac{dR}{dt}$$
(10)

Se [A] = 1 - R logo tem-se a Equação (11),

$$\frac{dR}{dt} = -k(1-R) \tag{11}$$

A recuperação, quando se trata de minérios não-metálicos, refere-se ao percentual do total de minerais contidos no minério que é recuperado no concentrado, ou seja, a recuperação é normalmente expressa em termos do fim valiosas do produto, ou seja, uma recuperação de 90% significa que, 90% do metal no minério é recuperado no concentrado, e 10% é perdido nos rejeitos (WILLS, 2015).

Os objetivos metalúrgicos de um processo são a recuperação e o teor do concentrado. Na prática, o que se produz é uma certa quantidade de massa enriquecida e esses resultados metalúrgicos são consequências disso. As Equações (12) a (14) demonstram as expressões que determinam o rendimento metálico do processamento mineral (YOVANOVIC, 2004): Recuperação Metalúrgica:

$$R = \frac{C \times c}{A \times a} \tag{12}$$

Ou seja,

$$R = \frac{(a-r)}{(c-r)} \times ER \tag{13}$$

ER é a relação de enriquecimento e é determinado pela Equação (14)

$$ER = \frac{c}{a} \tag{14}$$

Onde,

C = massa de concentrado (t/h ou t);

A = massa de alimentação (t/h ou t);

ER = relação de enriquecimento, quantas vezes o concentrado foi enriquecido pelo teor do mineral útil;

c = teor de elemento útil concentrado (%);

a = teor de elemento útil na alimentação (%) e

r = teor de elemento útil no rejeito (%).

Em relação aos resultados relativos à cinética de flotação do nióbio presentes na literatura, podem ser citados os artigos científicos dos autores OLIVEIRA (2001), e GIBSON (2015). A Figura 11 ilustra os resultados da cinética flotação do nióbio obtida por OLIVEIRA (2001) com pH mantido em 3, coletor acetadiamina em diferentes dosagens e o depressor MC 553 (300 g/ton) de depressor.



Figura 11. Influência da cinética da flotação do nióbio

Fonte: OLIVEIRA; 2001

A cinética da flotação é influenciada pelo tamanho das partículas, grãos muito finos possuem elevada área superficial e baixa cinética, as frações intermediárias possuem elevada cinética de flotação e contribuem para maiores índices de rendimentos, já as partículas grosseiras apresentam baixa liberação e dificulta a separação, conforme pode ser visualizado na Figura 12.



Figura 12. Influência da cinética da flotação através do tamanho das partículas

Fonte: MATIOLO, 2019

2.8. Flotação de nióbio

A Figura 13, mostra a seção geológica e tipológica característica das regiões de Goiás e Minas Gerais, as regiões mineralizadas com minerais oxidados de nióbio em cor azul fazem zona de contado com as regiões de sílico-carbonatado que não são possíveis de serem selecionados durante a lavra, tornando necessário a adição dos processos de remoção de sílica e carbonatos antecedendo a flotação de nióbio (MATIOLO, 2019).

As rochas carbonáticas são depósitos importantes de barita, pirocloro e apatita. Geralmente são rochas de formação ígnea e a composição química representa um teor acima de 50% com presença de carbonatos exemplo de minerais, dolomitas, ankerita e calcitas (MATIOLO, 2019).





Fonte: MATIOLO, 2019

Na flotação do pirocloro, a presença de minerais silicatados torna-se necessário a flotação prévia com a utilização de aminas, já a existência de minerais carbonáticos uma das alternativas é a utilização de ácido hexafluorossilícico H₂SiF₆ e HCl para ajuste do pH para valores próximos a 2,5, fórmula de da flotação de carbonatos (MATIOLO, 2019).

Matiolo (2019), ressalta que a recuperação de Nb_2O_5 nas plantas industriais de concentração de pirocloro é entre 60 e 65%.

De acordo com a Figura 14, Matiolo (2019), a recuperação metalúrgica dos elementos CaO, Fe₂O₃, SiO₂ e Nb₂O₅ apresentam uma redução conforme o aumento do diâmetro das partículas, isto se deve ao grau de liberação partículas.

Geralmente o processamento do principal mineral de nióbio, o pirocloro, primeiramente é submetido as etapas de cominuição para a quebra e liberação do minério e, em seguida, deslamagem, para remoção de partículas inferiores a 10µm. A polpa mineral deslamada é, então, submetida a estágios de flotação (CHELGANI, 2013 *apud* SILVA, 2021).

Figura 14. Influência do tamanho da partícula nos índices da recuperação metalúrgica para os minérios de Nb₂O₅%, CaO, SiO₂ e Fe₂O₃



Fonte: MATIOLO, 2019

O pirocloro a flotação é então realizada em pH ácido usando coletores de amina (GIBSON, 2015).

Ácidos hexafluorossilícico e oxálico podem ser empregados como ativadores de pirocloro e/ou depressores minerais de silicato (BULATOVIC, 2010 *apud* GIBSON, 2015).

A flotação dos minerais de pirocloro é conduzida em pH 5 a 6. O pH é então gradualmente reduzido durante os estágios de limpeza com adição de ácido a um pH de 2.7 (GIBSON, 2015). Em alguns casos, os minerais ricos em SiO₂ compreendem a maioria da ganga, em vez de carbonatos, e pode ser benéfico removê-los por flotação reversa usando um coletor de éter amina antes da flotação do pirocloro. A prática de pré-flotação de minerais carbonatos e silicatos é empregada na Niobec e Catalão (GUIMARAES; WEISS, 2003 *apud* GIBSON, 2015).

O efeito das propriedades físicas, no comportamento das partículas no processo da flotação. Em determinados tamanhos os equipamentos de concentração passam a ter dificuldades para detectar as diferenças de propriedades entre os minerais. As forças superficiais ganham relevância com o aumento da superfície específica, principalmente para as frações finas (BALTAR, 2021).

Conforme Gibson (2015), a flotação direta de pirocloro, sem pré-flotação de carbonato mineral, é tipicamente realizada em depósitos enriquecidos dos quais a maioria dos minerais carbonatos, especificamente a calcita, foi lixiviada através de processos naturais de intemperismo.

Normalmente, os reagentes empregados são semelhantes ao empregado após flotação reversa de ganga, usando coletores de amina catiônica em pH ácido. Uma abordagem de flotação direta é empregada na mina de Araxá no Brasil. O pH da polpa pode ser controlado com ácido hexafluorossilícico, ácido oxálico, ácido fluorídrico ou ácido clorídrico (FILHO *et al.*, 2001; FAUCHER, 1964; *apud* GIBSON, 2015).

Uma série de grandes depósitos de minério de nióbio existem em todo o mundo, incluindo o depósito de Mrima Hill no Quênia, considerado um dos mais ricos depósitos de nióbio do mundo. Esses depósitos carbonáticos fortemente oxidados contêm principalmente óxido de ferro e minerais de ganga de silicato de alumínio com pirocloro microcristalino extremamente fino; até 43% do nióbio está na fração -8µm (BULATOVIC, 2010 *apud* GIBSON, 2015).

Outros depósitos também contêm quantidades significativas de nióbio na fração de finos do minério. Katashin e Kogan (1967 *apud* GIBSON, 2015) reconheceram o desafio das perdas de nióbio associadas ao material fino em um minério de carbonatito.

A flotação dos materiais ultrafinos de pirocloro foi estudada usando um coletor do tipo de aminas em pH 8 e 10. Ainda assim, para que a flotação fosse efetiva, a fração de inferiores a 20µm do minério foi removida, após o que a calcita e a apatita foram flutuadas para um concentrado separado para melhorar as condições de flotação do pirocloro (GIBSON, 2015).

A recuperação de nióbio é geralmente abaixo de 70% e mais frequentemente na faixa de 60% quando acontecem pelo processo de flotação (GIBSON, 2015). Para que esses números sejam superados é necessário compreender as atuais as principais fontes de perda de recuperação, bem como as relações/interações entre minerais e reagentes nos circuitos (GIBSON, 2015).

2.8.1. Reagentes empregados na flotação nióbio

Os coletores de ácidos graxos são amplamente utilizados para a flotação de fosfatos, espodumênio e minerais de terras raras, em minérios contendo nióbio, os ácidos graxos são usados para a flotação reversa dos minerais de carbonato. (BULATOVIC, 2007 *apud* GIBSON, 2015).

Os ácidos graxos são classificados como aniônicos, coletores oxidrílicos com carboxila. A fórmula geral de um ácido graxo insaturado é CnH₂n – 1 (GIBSON *et al.*, 2015). A fórmula geral subestrutural, conforme pode ser visualizada na Figura 15. O radical 'R' é uma cauda longa e alifática. Esta cauda de hidrocarboneto é o grupo não polar da molécula coletora heter-polar, que torna a superfície mineral hidrofóbica uma vez que o grupo polar (grupo carboxila) adsorveu na superfície do mineral.

Figura 15. Fórmula geral subestrutural ácidos graxos



Fonte: GIBSON, 2015

Exemplos de coletores de ácidos graxos usados na flotação de minerais oxidados incluem ácido oleico, oleato de sódio, ácidos graxos sintéticos, *tall oil* e alguns derivados oxidados de petróleo (GIBSON, 2015). A Tabela 1 relaciona os tipos de minerais conforme os coletores mais utilizados e suas características mais importantes, informações levantadas conforme (LEAL, 2010).

Famílias	Coletor mais utilizados	Características Importantes			
1. Minerais naturalmente hidrofóbicos	Óleo diesel ou querosene $C_n H_{2n+1}$	 1.1. Em alguns casos, pode-se prescindir do uso coletor; 1.2. Imprescindível o uso de espumantes 			
2. Sulfetos	Xantatos R-O-CSS ⁻ (Cadeia C ₂ -C ₅)	2.1. Desempenho da flotação é muito afetado p reações de oxi-redução que ocorrem com os mine antes e durante a flota 2.2. Imprescindível o uso de espumantes.			
3. Óxidos e Silicatos	Aminas R-NH ₃ $^+$ (Cadeia C ₈ -C ₁₂)	3.1. Desempenho da flotação é muito dependente do 3.2. Em muitos casos, o uso de espumante nã necessário.			
4. Sais Semi-solúveis	Ácidos Graxos R-COO ⁻ (cadeia C ₁₆ -C ₁₈)	 4.1. Desempenho da flotação é dependente da dureza água (pCa, pMg); 4.2. Em muitos casos, o uso do espumante não é necessário. 			
5. Sais solúveis	Aminas R-NH3 ⁺ (Cadeia >C18)	 5.1. Flotação é executada em salmou 5.2. Em muitos casos, o uso de espumante nã necessário. 			

	1 1 1	r• •		. •	1.		•
Tabela I Familia	de M	linerais e	o resi	nectivos	coletores	caracteristicas	importantes
Lubera 1. Lummu	uc m	inciuis (peeu vos	conclores,	curucici isticus	mportances

Fonte: LEAL, 2010

Gibson (2015) ressalta que normalmente, os coletores de ácidos graxos requerem o auxílio de dispersantes como silicato de sódio e condicionamento em concentração de sólidos de 50% para contribuírem com o aumento da eficácia desse coletor. A solubilidade e adsorção de ácidos graxos nas superfícies minerais são dependentes da temperatura, e o condicionamento deve ser realizado em temperaturas acima de 20°C, embora a sensibilidade da adsorção do coletor à temperatura da polpa seja variável.

Geralmente, tem sido observada a resistência, estrutura de espuma e seletividade do *tall oil* são ditadas pelo teor de ácido da colofonia (BULATOVIC, 2007 *apud* GIBSON, 2015).

Durante a flotação reversa de minerais de ganga com coletores de ácidos graxos, é necessário deprimir os minerais de nióbio para evitar perdas excessivas para o concentrado de carbonato. Essa depressão pode ser alcançada com uma combinação de amido e silicato de sódio (FAUCHER, 1964 *apud* GIBSON, 2015).

A dessorção de oleato de sódio de superfícies de pirocloro também pode ser alcançada com sulfeto de sódio e soda cáustica (ZAKHOROV *et al.*, 1967 *apud* GIBSON, 2015).

Geralmente, as operações de flotação de pirocloro, empregam o uso de coletores de amina em pH ácido para a flotação seletiva de pirocloro (NI *et al.*, 2012 *apud* GIBSON, 2015).

As aminas são coletores catiônicos, o que significa que assumem uma carga positiva em solução aquosa, tornando-os suscetíveis a reagir com superfícies minerais carregadas negativamente dentro do mesmo ambiente. As aminas podem ser categorizadas de acordo com o número de radicais de hidrocarbonetos ligados ao grupo nitrogênio (GIBSON, 2015).

A estrutura química exata de muitos desses coletores à base de acetato de diamina de sebo é informação proprietária dos fabricantes de produtos químicos, Figura 16. Em geral, as aminas graxas são aminas alifáticas, com grupo alquil longo de 8 a 22 átomos de carbono.

Figura 16. Estrutura química dos coletores à base de acetato de diamina de sebo

R	R	R
H — N	H - N	R-N
н	R	R
Amina Primária	Amina Secundária	Amina Terciária

Fonte: adaptado de GIBSON, 2015

Fergus e Sullivan (1968 *apud* GIBSON, 2015), estudaram o efeito de cadeia curta, longa cadeia e aminas quaternárias (N+R4) em vários minerais através da flotação. Foi determinado que aminas primárias de cadeia curta resultaram em 100% de recuperação de quartzo acima de pH 7 (todos os ajustes de pH feitos com H₂SO₄ e NaOH). As aminas primárias de cadeia longa recuperaram 100% da columbita na faixa de pH de 8 a 11, no entanto, o quartzo também foi recuperado nessa faixa. Da mesma forma, uma amina quaternária foi capaz de recuperar 100% de pirocloro e columbita, mas a recuperação de minerais de ganga (quartzo e microclina) foi consistentemente maior em várias doses de reagentes para um determinado pH.

Bushell e Jackson (1961 *apud* GIBSON, 2015) patentearam o uso de catecol (ou orto dihidroxibenzeno) em conjunto com coletores de amina para melhorar a eficiência de separação de nióbio de minerais de ganga. O catecol foi adicionado durante a flotação do pirocloro em dosagens na faixa de 225 a 2250g/ton de minério; aproximadamente 900g/ton em flotação mais grosseira, seguido por outra adição de 900g/ton em flotação mais limpa foi considerado suficiente para produzir um primeiro concentrado de limpeza com um ensaio de 23,3% Nb₂O₅ com 56,8% de recuperação de um minério contendo pirocloro com o teor de alimentação da flotação de 0,7% Nb₂O₅.

Chelgani e colaboradores (2014 *apud* GIBSON, 2015) concluíram que houve oxidação superficial preferencial das partículas de pirocloro ricos em Fe, o que resultou em menor adsorção do coletor e menor recuperação em comparação aos grãos de pirocloro pobres em Fe. Além disso, pouco trabalho foi feito na caracterização da superfície de pirocloro e ganga associada (carbonatos, silicatos, óxidos de Fe) após condicionamento com coletores de amina.

Dufresne e Goyette, (2004 *apud* GIBSON, 2015) observam que a seleção de depressores de ganga durante a flotação de pirocloro depende do tipo de coletor empregado e da natureza da ganga. Nas plantas de flotação de Nb₂O₅ de Niobec, o ácido oxálico (H₂C₂O₄) provou ser um depressor seletivo de ganga na flotação de pirocloro com coletores catiônicos.

Bulatovic (2010 *apud* GIBSON, 2015) relatou um estudo de otimização de reagentes que indicou que maiores adições de ácido oxálico melhoraram o teor de pirocloro e recuperação, enquanto adições mais altas de ácido hexafluorossilícico (H₂SiF₆) apresentam resultados negativos aos índices de recuperação de pirocloro. Neste estudo, a adição total de ácido (oxálico e hexafluorossilícico combinados) varia de 500 a 200g/ton. Como o pH para cada teste não é relatado, não se sabe se melhorias no grau de pirocloro e recuperação são o efeito de razão oxálico: ácido hexafluorossilícico, ou simplesmente o efeito do pH da polpa.

No geral, a flotação de pirocloro usando coletores de aminas catiônicas com ácido hexafluorossilícico e oxálico não é bem compreendido de vários pontos de vista. Uma vez que esta combinação de reagentes é utilizada em escala industrial, o desenvolvimento de conhecimentos fundamentais nas interações dentro deste sistema tem potencial para se traduzir em melhorias imediatas do circuito e economia de custos (GIBSON, 2015).

Gorlovskii e colaboradores (1968 *apud* GIBSON, 2015), sintetizou e testou o coletor IM-50, um ácido hidroxâmico, houve um enriquecimento do concentrado nióbio em 9% e aumento da recuperação de 78% para 79%. A Figura 17 demonstra o efeito do pH e do modificador de pH na flotação do pirocloro usando o coletor IM-50. Foi determinado que flotação de pirocloro com este coletor foi mais eficaz em pH 6,5 a 7.

Figura 17. Efeito do pH e do modificador de pH na flotação do pirocloro usando o coletor IM-50 nos índices de recuperação metálica e enriquecimento do teor de Nb₂O₅



Fonte: adaptado de GIBSON, 2015

2.9. Processamento hidrometalúrgico

Após a etapa de flotação do minério de nióbio o concentrado deve ser enviado para uma planta de processamento hidrometalúrgico e posteriormente direcionado para uma planta de obtenção de nióbio metálico.

A hidrometalurgia é caracterizada por um processo de extração de metais nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso, a Figura 18 representa as principais etapas de processamento hidrometalúrgico no setor minerário.

Figura 18. Principais etapas de um fluxograma de processamento hidrometalúrgico na mineração



Fonte: Oliveira, 2016

A lixiviação consiste na extração do constituinte solúvel de um sólido, que apresenta em sua composição o metal ou metais de interesse. Essa operação ocorre através do contato desse sólido com uma fase aquosa, que contém ácidos, bases ou agentes complexantes, que são os agentes lixiviantes em diferentes condições. É importante salientar que a escolha do agente lixiviante vai depender principalmente, da matriz a ser submetida à lixiviação, solubilidade da espécie de interesse, relação custo/benefício, além de fatores ambientais. Uma possível recuperação do reagente é um critério importante durante a fase da escolha (MORAIS *et al.*, 2014).

Os principais objetivos da lixiviação na mineração são: dissolução seletiva de metais de interesse presentes em minérios e a recuperação de metais disponíveis (ZANBAK, 2012). De acordo com Ciminelli (2006) as operações de lixiviação podem ser classificadas em dois grandes grupos: leito estático e tanques agitados.

Uma aplicação relevante do processo em tanques agitados é a lixiviação em minérios fosfáticos de baixo teor, como os da região do centro-oeste brasileiro, abordados neste trabalho.

A lixiviação aquosa de uma polpa de minério de nióbio contendo finos com uma granulometria abaixo de 100 micrômetros foi estudada por Agulyansky (2004) empregando uma combinação de ácido fluorídrico e ácido sulfúrico solubilizando a amostra.

O equilíbrio entre os complexos depende da acidez da solução e pode ser esquematicamente exibido como segue para nióbio, conforme Equação (15).

NbO₅⁻² + 3HF
$$\rightarrow$$
 NbF₆ + HF₂ +H₂ (15)

Após a etapa de lixiviação deve ser realizada uma etapa de separação e purificação da lixívia de nióbio utilizando a técnica de extração de solventes. Essa técnica se mostra eficaz na extração seletiva de metais. Corresponde ao processo usado para purificação, separação ou concentração de determinado constituinte de uma fase aquosa através do contato dessa fase com uma fase orgânica (solvente). O solvente corresponde a uma fase orgânica formada por um diluente e um extrator, podendo conter também um modificador, sendo este frequentemente, representado por um álcool de cadeia longa (Morais *et al.* 2014).

A técnica consiste em colocar em contato uma fase aquosa (licor de alimentação) e uma fase orgânica (solvente e extrator), imiscíveis entre si. Em seguida, ocorre a agitação do sistema para atingir o equilíbrio de distribuição das espécies, além da transferência de massa entre as fases. Para ocorrer uma extração ou reextração eficiente torna-se necessário haver superfície de contato suficiente entre a fase aquosa e orgânica, exigindo uma boa quantidade de ambas as fases.

Para a extração do nióbio da lixívia podem ser utilizados os solventes: metil iso-butil cetona (MIBK), tri-butil fosfato (TBP), cicloexanona (CHN) e 2-octanol (2-OCL). O diagrama McCabe Thielle pode ser construído pela análise dos dados experimentais de equilíbrio para a determinação do número de estágios para a operação de extração. Após a etapa de re-extração com uma solução de hidróxido de amônio, retorna-se para a fase aquosa.

Através da recristalização obtém-se um precipitado de óxido de nióbio que é seco e enviado ao processo de obtenção de nióbio metálico.

A obtenção de nióbio metálico pode ser realizada por processos de redução carbotérmicos, silicotérmicos e metalotérmicos que empregam o alumínio, cálcio ou magnésio, como agentes redutores. A reação de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio está descrita na Equação (16) e é a mais empregada pelo fato do alumínio ser facilmente removido do sistema durante as etapas posteriores de refino; da reação ser extremamente exotérmica e por produzir um óxido de alumínio com menor ponto de fusão (2.045°C), que facilita a separação metal-escória.

$$3 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{ Al} \rightarrow 6 \text{ Nb} + 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$$
 (16)

No trabalho de Kusbasky (2010) foi estudado a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, utilizando moinhos de alta energia. A granulometria dos reagentes no processo de redução foi 24,75µm para o pentóxido de nióbio e 36,80µm para o alumínio. A redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio foi induzida mecanicamente pela moagem de alta energia em um moinho planetário e monitorada in situ. A reação foi conduzida em uma temperatura 1100 °C, pressão 900 Bar e com um tempo médio reacional de oito horas. Os produtos da reação de redução foram verificados pela técnica de difratometria de raios X.

2.10. Metodologia de Superfície de Resposta

As técnicas de regressão, amplamente utilizadas em modelagens estatísticas, têm sido utilizadas para estimar quantitativamente a contribuição das variáveis independentes na previsão das variáveis dependentes, examinar a influência de observações atípicas (*outliers*) e identificar a presença de efeitos lineares entre as variáveis, chamados de correlações (MAINARDI E BIDOIA, 2020).

Conforme Brito *et al.*, (2016) basicamente a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um processo em quatro etapas, sendo elas:

1- Identificar os fatores: Deve-se eleger os fatores que sejam críticos e influenciam o processo, ou seja, as variáveis de atuação. Antecedendo essa escolha, deve-se já conhecer os fatores, caso contrário deve-se realizar experimentos exploratórios para identificar os principais fatores;

2- Definir os níveis: Nessa etapa deve-se escolher os níveis em que os fatores estarão contidos. Se esse range for amplo pode-se não encontrar o ponto ótimo dos resultados;

3- Escolher o planejamento experimental adequado: Os planejamentos estabelecem uma ordem de execução dos experimentos. Ao cobrir toda a faixa escolhida para

o experimento, enfatiza-se os pontos mais próximos ao ponto médio (ponto central), ao mesmo tempo em que são reduzidos os números de experimentos;

4- Análise dos dados: A análise dos dados deve seguir com a utilização de um programa computacional adequado. As conclusões desse experimento devem ser confirmadas por experimentos posteriores na condição considerada ótima. Como em qualquer outro estudo científico, os resultados não podem ser extrapolados para além dos limites estabelecidos.

Montgomery (2014), ressalta que a primeira etapa do método de superfície de resposta é encontrar uma aproximação adequada entre a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Geralmente emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes, as repostas com equações lineares das variáveis independentes.

Em modelos estatísticos balanceados e com quantidades iguais de repetições para todas as combinações de fatores com valores igualmente espaçados, os coeficientes dos efeitos apresentam-se previamente tabulados, o que simplifica a derivação de funções polinomiais de segunda ou mais ordens (MAINARDI e BIDOIA, 2020).

Mainardi e Bidoia (2020), ressaltam que os efeitos dos fatores também têm sido utilizados em testes de inferências e nas estimativas de intervalo. As interações ou correlações de efeitos, relações não-lineares e lineares entre as respostas de três ou mais variáveis, têm ocorrido quando os resultados de um fator dependiam do estado de outro fator. Os efeitos das interações também têm sido medidos e descritos na forma equações matemáticas em modelos de regressão.

Segundo Montgomery (2014), ressalta que uma estimativa inicial estará longe das condições ótimas e longe da realidade. Para isso existem os procedimentos experimentais que são mais simples e eficientes economicamente. Os modelos de primeira ordem geralmente são utilizados quando se está longe das condições ótimas e são considerados como uma aproximação adequada da superfície verdadeira em uma região pequena de x's.

Um método da ascendente de maior inclinação é um procedimento para se mover sequencialmente ao longo do caminho ascendente de maior inclinação, ou seja, a maximização da resposta. Naturalmente a minimização é o método da descendente de maior inclinação. Neste caso, o modelo de primeira ordem que se refere a uma superfície de reposta de primeira ordem, isto é, contorno de y é uma série de linhas paralelas (MONTOGOMERY, 2014).

Mainardi e Bidoia (2020), descreve o modelo estatístico, como as variáveis independentes, ou seja, as variáveis preditoras e controláveis, têm sido comumente chamadas de fatores. Assim como visto em modelos de regressão, as relações entre os fatores e as respostas têm sido quantitativamente calculadas e descritas na forma de funções polinomiais.

Os valores das variáveis preditoras têm sido utilizados de forma padronizada e codificada, facilitando análises comparativas (MAINARDI e BIDOIA, 2020).

Segundo Mainardi e Bidoia (2020), o coeficiente de determinação ou explanatório ou R², tem sido interpretado como a medida da porcentagem das respostas que era explicado pelas equações de regressão. Em outras palavras, o coeficiente de determinação tem quantificado a proporção da adequação entre os valores observados em relação aos valores propostos pelos modelos estatísticos. O coeficiente de determinação ajustado (R²a), por sua vez, tem sido definido como um ajustamento do R², pois tem considerado o número de observações independentes, o grau de liberdade.

Já o coeficiente de determinação ajustado, conforme explica Mainardi e Bidoia (2020), tem sido utilizado para comparar modelos estatísticos com diferentes números de variáveis preditoras. A qualidade do ajuste da equação de regressão, de acordo com o coeficiente de determinação R². Em geral, os valores de R² e R²a têm variado entre 1 e 0, e expressos na forma de porcentagens.

Em modelos estatísticos, os intervalos têm sido associados a um nível de confiança, cuja amplitude estimava a frequência em que o valor de um parâmetro de interesse estaria incluso em infinitas repetições hipotéticas. Em modelos estatísticos, os intervalos têm sido associados a um nível de confiança, cuja amplitude estimava a frequência em que o valor de um parâmetro de interesse estaria incluso em infinitas repetições hipotéticas.

De acordo com Polidoro (2016), o modelo resultante, muitas das vezes, não correspondem à realidade estudada do sistema e, portanto, não deve ser usado para extrair conclusões sobre a região ótima. Desta forma, deve-se utilizar para a avaliação da qualidade de ajuste do modelo a análise de variância (ANOVA).

Na ANOVA, as somas de quadrados de desvios costumam ser chamadas de somas quadráticas (SQ). A variação total da resposta é definida pela soma quadrática de dois componentes: SQ da regressão (SQ_R) e SQ dos resíduos (SQ_r). Logo, a soma quadrática da variação total, corrigida para a média (SQ_T) (POLIDORO, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODO

A pesquisa realizada por meio de ensaios em bancada foi distribuída por quatro etapas, assim descritas:

1. Primeiramente, avaliou-se as características dos rejeitos e as amostras foram coletadas no fluxo do rejeito da etapa *cleaner* de um circuito da flotação de barita e no circuito da etapa *recleaner* da flotação de apatita. Coletou-se também amostra da alimentação da flotação de nióbio para comparação dos resultados. Inicialmente as amostras foram submetidas a distribuição granulométrica e em seguida analisada o teor de cada fração;

 Após a análise de cada amostra, foi realizada a composição da alimentação da flotação de nióbio, o rejeito da flotação de barita e o rejeito da flotação *recleaner* da apatita;

3. Em seguida, foi avaliado o comportamento da curva de cinética de flotação e os índices da recuperação metálica de cada fração granulométrica;

4. Ao final realizado o planejamento fatorial estatístico 2³ para otimização dos resultados por meio das principais variáveis da flotação de nióbio, ou seja, dosagem de coletor, partição do tensoativo e pH.

A metodologia resumida utilizada para o alcance dos objetivos do presente trabalho pode ser visualizada na Figura 19.



Figura 19. Fluxograma resumido da metodologia utilizada

3.1. Amostra de minério

A amostra de minério utilizada foi coletada nos fluxos dos rejeitos *recleaner* do processamento de apatita e *cleaner* do processo de barita, conforme mostra a Figura 20, representaram respectivamente teores de Nb₂O₅ 0,85% e 0,90%. Ambas as amostras foram compostas com a amostra retirada no fluxo da alimentação de um processo de flotação de nióbio com teor de Nb₂O₅ de aproximadamente 1%.

A preparação das amostras para os experimentos de flotação seguiu as etapas de secagem, homogeneização e quarteamento conforme descrito na norma NBR ISO 3082:2003, a partir do item 10. Em seguida foi realizado o peneiramento para análise frações granulométricas buscando atingir distribuição granulométrica semelhante a alimentação do processo de flotação de Nb₂O₅.

Figura 20. Fluxograma processamento de minério apatítico de uma mineradora



localizada no Centro-Oeste brasileiro

Fonte: Autora, 2022

3.2. Amostras de reagentes

• Coletor: Acetadiamin® T50, sebo acetato diamina, mistura de aminas: N-(alquil de sebo) trimetilenodi-, acetatos (60% a 70%), aminas, N-(alquil de sebo) trimetilenodi- (30% a 40%).

• Tensoativo: Lupromin® FP N 315, surfactante não iônico, mistura de ácido oleico, etoxilado, em água / solvente.

Regulador de pH: ácido fluossilícico (H₂SiF₆).

3.3. Equipamentos e instrumentos

• Célula de flotação DENVER, Figura 21, capacidade 1 a 5 litros, com controlador de velocidade, acionamento e elevação pneumática e rotâmetro de ar para câmera interna, cubas em aço inox e coleta da espuma manual.



Figura 21. Equipamento de flotação em bancada

Fonte: Autora, 2022

• Peneirador suspenso a seco ou a úmido com acionamento pneumático para testes de granulometria, com capacidade para 9 peneiras redondas, dimensões 8" x 2"; conforme Figura 22.



Figura 22. Peneirador Suspenso vibratório para análise granulométrica

Fonte: Dialmática, 2022

• A determinação dos óxidos presentes nas amostras da alimentação foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), empregando-se o espectrômetro de fluorescência de raios X foram realizadas em um espectrômetro WDS *Bruker* S8 *Tiger*, equipado com tubo de Rh. Conforme Santos (2010), na técnica por irradiação através do feixe primário de raios X, ocorre o processo de excitação da amostra, gerando uma radiação secundária segundo as particularidades dos elementos químicos presentes. A partir do ângulo de reflexão e das intensidades da radiação, identificam-se e quantificam-se os elementos químicos presentes na amostra.

Os demais materiais utilizados foram: béquer, balança de precisão, estufa, pHmetro, bandejas, sacos plásticos, pipeta e seringa.

3.4. Métodos

3.4.1. Preparação dos reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios de flotação, o coletor e antiespumante foram preparados conforme o fluxograma representado na Figura 23.

No processo de flotação de nióbio utilizou-se os reagentes Lupromin e Acetadiamin na proporção 3:1. Para uma solução com concentração final de 1% do reagente Lupromin+Acetadiamin o cálculo deve obedecer a Equação (17):

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \tag{17}$$

Onde:

C_i é a concentração inicial do reagente (%),

V_i é o volume inicial do reagente (mL),

C_f é a concentração final da solução (%) e V_f é o volume final de solução (mL).

Figura 23. Fluxograma de preparação dos reagentes coletor e tensoativo utilizados





Fonte: Autora, 2022

Dividiu-se a "Massa total dos reagentes" por 4 de acordo com a Equação (18);

$$P = \frac{M_{tr}}{4} \tag{18}$$

A massa do lupromin necessária para o preparo da solução multiplicou-se o "P "por 3, conforme e Equação (19);

$$M_{I} = P \times 3 \tag{19}$$

Para encontrar a massa do Acetadiamin necessário para o preparo da solução multiplique o "P" por 1 de acordo com a Equação (20);

$$M_a = P \times 1 \tag{20}$$

3.4.2. Distribuição granulométrica

A análise granulométrica foi realizada através do peneiramento a seco por peneiras da série Tyler e peneirador vibratório e as curvas foram normalizadas segundo as equações de Rosin-Rammler.

Para se construir a série Tyler, basta tomar como referência a peneira (peneira referência) com abertura de 0,074mm (200 malhas) e multiplicar esse valor por 2. O produto obtido corresponde à abertura da peneira imediatamente superior àquela da peneira referência, isto é, 0,104mm (150 malhas). A operação se repete sucessivamente até completar a série. (SPOTTISWWOD, 1982 *apud* SAMAPAIO; SILVA, 2007).

Wills (2006 *apud* Sales, 2020), o peneiramento realizado em laboratório as massas empregadas necessitam ser menores, entretanto o tempo de peneiramento deve ser superior o suficiente para que ocorra uma "quase completa" separação das partículas. Estes são os princípios básicos de uma análise granulométrica.

Segundo Valadão e colaboradores (2012 *apud* Sales, 2020), a análise granulométrica é um estágio "básico e obrigatório" de qualquer estudo de caracterização mineral. Consiste no
peneiramento de massa conhecida, através de uma série de peneiras instaladas segundo certo padrão. As massas retidas em cada peneira são pesadas e seus valores registrados em tabela juntamente com as malhas de peneiramento. O resultado pode ser expresso através de curvas de distribuição granulométrica.

Sales (2020), ressalta as finalidades e importância da análise granulométrica, pode-se citar algumas aplicações: controle de produção de finos nos processos de cominuição, etapa preliminar para estabelecimento do grau de liberação em intervalos de tamanhos bem definidos, controle de especificações de mercado, distribuição de elementos (química e mineralogia) por faixa granulométrica, avaliação da eficiência (desempenho) de equipamentos ou processos de separação por tamanho, ou de outras operações unitárias de beneficiamento.

Geralmente observa-se nas análises de processo, as notações e definições sobre a granulometria aplicada para casos específicos. Sales (2020) explica que as notações d95 e d80 se referem, respectivamente, às aberturas em que se passa 95% e 80% da amostra analisada. Por definição estes são considerados os "maiores" tamanhos de um determinado material, ou o seu *top size*. Estes parâmetros são largamente utilizados nos controles e análises de operações unitárias. Existe ainda acadêmicos e profissionais que preferem atribuir ao *top size* do material a notação "d100", ou seja, a menor abertura na qual o material é 100% passante.

De acordo com Sales (2020), o d50 também é empregado no contexto de peneiramento e classificação. O d50 geralmente é utilizado para se designar o tamanho de corte (*cut point*) de uma operação de separação. O d50 pode ser aplicado em uma curva de partição e não da curva de distribuição granulométrica. São conceitos absolutamente distintos. Em outros casos o d50 pode ser tratado como o "diâmetro médio" de uma determinada distribuição granulométrica de partículas, no qual 50% da amostra está abaixo e 50% acima deste tamanho. Neste último caso este parâmetro deve ser extraído necessariamente de uma curva de distribuição granulométrica. Deve-se, portanto, ter bastante atenção na aplicação

desta notação, uma vez que se podem tomar decisões diferentes dependendo do contexto proposto.

Séries de peneiras estabelecem configurações nas quais as aberturas ficam dispostas numa ordem lógica e padronizada. A principal e a mais conhecida é a série Tyler. Foi o primeiro padrão utilizado para se definir uma sequência de peneiras em análise de materiais particulados. Ela foi criada pelos matemáticos von P.R. e pelo professor alemão von Rittinger 's em 1867. Os primeiros testes usando esta série datam de 1910. Em 1913 foi adotado pela *American Society for Testing Materials*, e desde então é a série mais aceita pelos fabricantes de peneiras (SAMPAIO *et al.*, 2007 *apud* SALES, 2020).

Nesta configuração a tela padrão possui abertura de 74µm, correspondente a 200 malhas (ou 200 mesh). Malhas ou mesh é a quantidade de aberturas por polegada linear na direção paralela a um dos fios da tela. A série é obtida com o uso do fator $\sqrt{2}$ aplicados à abertura padrão, segundo uma progressão geométrica.

Existem várias funções de distribuição empíricas que representam a distribuição de tamanhos de muitas populações de partículas de forma precisa, na prática, e que são úteis em muitas situações (SAMPAIO, LUZ E ALMEIDA, 2010). A função de distribuição de Rosin-Rammler é comumente aplicada para análises granulométricas provenientes da descarga de britadores e moinhos.

Conforme a descrição de Sales (2020) o modelo geral é definido pela Equação (21).

$$P(d) = 1 - e^{\left[-\left(\frac{d}{\lambda}\right)^{\mu}\right]}$$
(21)

P(d) = função de distribuição Rosin-Rammler - % passante no tamanho d;

d = tamanho da partícula (mm);

 μ = módulo de distribuição;

 λ = modulo de tamanho.

$$\ln\left|\ln-\left[1-P\left(d\right)\right]\right| = \mu \ln d - \mu \ln \lambda \tag{22}$$

Os parâmetros μ e λ podem ser ajustados conforme os dados medidos. O parâmetro μ altera o raio ou o grau de concavidade da curva, enquanto o parâmetro λ está diretamente associado à ordem de tamanho das partículas. Calculando o logaritmo neperiano nos dois termos da Equação (22), tem-se (SALES, 2020):

Segundo Sampaio, Luz e Almeida (2010), a distribuição log-normal tem uma importância teórica particularmente significativa. Em 1941, o famoso matemático A.N. Rolmogorov provou que se uma partícula e sua progênie são quebradas sucessivamente, e se cada evento de quebra produz um número aleatório de fragmentos com tamanhos aleatórios, então, se não há seleção preferencial de tamanho para quebra, a distribuição ou tamanhos de partícula tenderão para uma distribuição normal, após muitos eventos sucessivos de quebra. Embora essa análise teórica faça suposições que são violadas em operações práticas de cominuição, o resultado indica que as populações de partículas que ocorrem na prática, terão distribuições de tamanho próximas da log-normal, caso frequentemente encontrado (SAMPAIO, LUZ E ALMEIDA, 2010).

3.4.3. Determinação e quantificação do desempenho dos ensaios de flotação

De acordo com Chaves (2007), qualquer atividade de engenharia deve produzir um bem necessário à utilização industrial, em condições economicamente saudáveis, isto com lucro. A quantificação de processo medirá exatamente o desempenho das nossas operações unitárias.

O balanço de massas consiste na aplicação pura e simples das leis de Lavousier, todas as massas que entram em uma operação têm que sair em seus produtos, não há geração ou consumo de massa em uma planta de tratamento de minérios (CHAVES, 2007). A quantificação do processo de beneficiamento de minérios pode ser definida por duas expressões essenciais Equação (23) e Equação (24):

✓ Equação geral das massas:

$$A_{i}C + R \tag{23}$$

$$A_{tc} = C_{tc} + R_{tr} \tag{24}$$

A regra de dois produtos expressa o balanço metalúrgico. Seja uma alimentação caracterizada por uma vazão mássica "A" e expressada por teor "t_a" e um concentrado e rejeito, caracterizados respectivamente por vazões mássicas "C" e "R" e teores "t_c" e "t_r", demonstra-se as equações (25) e (26).

✓ Recuperação Mássica:

$$R.M = \frac{C}{A} \tag{25}$$

$$R.M = \frac{(t_a - t_r)}{(t_c - t_r)}$$
(26)

Wills (2015), explica a recuperação no caso da concentração de um minério metálico, como o percentual do total de metal contido no minério, que é recuperado a partir do concentrado. Uma recuperação de 90% significa que, 90% do metal no minério é recuperado no concentrado, e 10% é perdido nos rejeitos.

A recuperação, quando se trata de minérios não-metálicos, refere-se ao percentual do total de minerais contidos no minério que é recuperado no concentrado, ou seja, a recuperação é normalmente expressa em termos do fim valiosas do produto (WILLS, 2015).

As equações (23) a (25) demonstram as expressões que determinam o rendimento metálico do processamento mineral:

Recuperação Metalúrgica:

$$R.W = \frac{C \times t_c}{A \times t_a} \tag{27}$$

Ou seja,

$$R.W = \frac{(t\ddot{\iota}\dot{\iota}a - t_r)}{\dot{\iota}\dot{\iota}\dot{\iota}}\dot{\iota}$$
(28)

Onde E_c:

$$E_c = \frac{t_c}{t_a} \tag{29}$$

onde,

C = massa de concentrado (t/h);

A = massa de alimentação (t/h);

R = massa de rejeito (t/h);

 E_c = relação de enriquecimento, quantas vezes o concentrado foi enriquecido pelo teor do mineral útil;

t_c = teor de elemento útil concentrado (%);

t_a = teor de elemento útil na alimentação (%) e

 t_r = teor de elemento útil no rejeito (%).

3.4.4. Ensaios de cinética da flotação em bancada

Os ensaios de flotação foram realizados em regime batelada em uma célula de flotação. Foram coletadas amostras da espuma gerada nos ensaios, realizando a lavagem, secagem, pesagem da massa de sólidos e posterior análise química do teor de nióbio. Com esses dados obtidos foi possível calcular a recuperação metalúrgica para cada porção de espuma retirada através da Equação (30), para as granulometrias médias de -37µm, 37µm, 44µm, 100µm 150µm, respectivamente. Os tempos de retirada das porções de espuma foram de: 30s, 60s, 90s, 120s, 150s, 180s, 210s e 240s, respectivamente, os ensaios de cinética da flotação seguiram conforme a Figura 24.

$$R_{espuma} = \frac{C \times c}{A \times a} \tag{30}$$

Onde:

C: massa da espuma;

c: teor de nióbio na espuma;

A: massa da alimentação;

a: teor de nióbio da alimentação.

Alimentar a	INÍ cuba de flota	CIO ção com amo	ostra composta	 I) Adicionar o minério na cuba de 1300mL; II) A polpa de alimentação deverá ser ajustada a 60% de sólidos com adição de água; III) Ligar a célula e ajustar a rotação da célula em 1050 rpm.
Rejeito Coleta do fluxo flotado Concentrado rougher			o rougher	 I) Adicionar o coletor de nióbio; II) Ajustar pH para 4; III) Condicionar por 30 segundos; IV) Posicionar a bandeja para coleta a cada tempo determinado no item V; V) Abrir o ar e realizar a coleta por 30s, 60s; 90s, 120s, 150s, 180s, 200s e 230s.
Realizar quir		determinad r análise nica	0	I) Secar as amostras individualmente; II) Pesar a amostra e anotar o peso; III) Quartear a amostra; IV) Realizar a análise quimica dos componenteNb ₂ O _{5.}

Figura 24. Fluxograma dos ensaios de cinética da flotação em bancada

Fonte: Autora, 2022

A partir dos dados obtidos da recuperação metalúrgica foram realizados ajustes cinéticos a partir de programação no software livre *OCTAVE* (ANEXO 1). A Equação (31) representa o modelo do ajuste para os dados da recuperação metalúrgica da espuma. Este

modelo foi considerado, pois à medida que o tempo passa a quantidade de massa retida nas porções de espuma diminui com o passar do tempo.

$$\frac{dR_{espuma}}{dt} = -k \times R_{espuma}^{N}$$
(31)

Onde:

k: constante cinética de flotação (s⁻)

N: ordem da reação

Com essa metodologia foram obtidas cinco curvas de ajustes para a recuperação metalúrgica em cinco faixas granulométricas médias: -37µm, 37µm, 44µm, 100µm e 150µm, respectivamente.

A partir dos dados da recuperação metalúrgica na flotação, foram obtidos os dados da recuperação metalúrgica acumulada, pelo somatório cumulativo das recuperações metalúrgica das porções de espuma para as respectivas granulometrias. Com essa metodologia foram obtidas cinco curvas de ajustes para a recuperação metalúrgica acumulada em cinco faixas granulométricas médias: -37µm, 37µm, 44µm, 100µm e 150µm, respectivamente.

A Equação (32) representa o modelo do ajuste para os dados da recuperação metalúrgica no concentrado. Este modelo foi considerado, pois à medida que o tempo passa a quantidade de massa retida nas porções de espuma é acumulada no concentrado.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[A] = \frac{dR}{dt}$$
(32)

Se [A] = 1 - R logo tem-se a Equação (33).

$$\frac{dR}{dt} = -k(1-R) \tag{33}$$

A partir dos dados obtidos da recuperação metalúrgica foram realizados ajustes a partir de programação no software livre *OCTAVE* (ANEXO 2).

Para o ajuste cinético da recuperação metalúrgica acumulada foi utilizada a Equação (34).

$$\frac{dR}{dt} = -k(1-R) \tag{34}$$

A diferença entre as análises dos gráficos de recuperação metalúrgica e recuperação metalúrgica acumulada é que a análise cinética baseada na recuperação metalúrgica fornece as impressões sobre o comportamento temporal instantâneo da flotação de nióbio, portanto pode se observar em qual tempo haverá uma maior coleta de nióbio. Por outro, a análise cinética baseada na recuperação metalúrgica acumulada revela o perfil global da flotação de recuperação do nióbio como tempo de flotação, quantidade ideal de modificadores e espumantes, dentre outras, pela análise perfil das curvas.

3.5. Planejamento de experimentos

3.5.1. Planejamento dos ensaios

De acordo com a Tabela 2 e Tabela 3, os fatores foram combinados em 2k = 23 = 8 pontos fatoriais, seis pontos axiais e seis pontos centrais, resultando em 20 experimentos, que apresenta a matriz de CCD, onde k é o número de fatores estudados. A distância axial adotada foi de $\alpha = \pm 1,68$, utilizaram-se dois níveis (-1) e (+1). Todos os planejamentos foram simulados e analisados por meio do software estatístico Minitab® versão 17, licenciado à uma empresa mineradora.

Para empregar o DCCR, utilizam-se dois níveis (-1) e (+1), pontos axiais ($\pm \alpha$ por fator), e pontos centrais. A Rotabilidade significa que o erro de predição é constante para todos os pontos equidistantes a partir do ponto central, dada à região planejada definida pelos limites dos fatores. Em outras palavras, são adicionados pontos axiais para ajustar os resultados experimentais em um modelo de segunda ordem (RODRIGUES *et al.*, 2015 *apud* CARVALHO, 2021). Para garantir a rotabilidade, os pontos axiais são calculados a partir da Equação 9 (IZADIYAN *et al.*, 2016 *apud* CARVALHO, 2021).

$$\alpha = \left[2^{k}\right]^{\frac{1}{4}}$$
(35)

Onde:

 α = nível axial;

k = número de fatores.

Em seguida, o nível axial de cada fator foi calculado utilizando as Equações (32) a (34):

$$\alpha = [(0) - (-1)] \times 0,68 \tag{36}$$

$$\alpha_{(+1,68)} = (+1) + \alpha$$
 (37)

$$\alpha_{(-1,68)} = (-1) + \alpha$$
 (38)

Tabela 2. Fatores e seus respectivos níveis

Fatores	Variáveis	Unidade	(-) Alfa	-1	0	1	(+) Alfa
X1	Dosagem de coletor	g/ton	731,8	800	900	1000	1068,2
X2	рН	-	3,3	4,0	5,0	6,0	6,7
X3	Tensoativo/coletor	%	3,2	10,0	20,0	30,0	36,8
Alfa	1,68						

Fonte: Autora, 2022

EXP	ERIMENT	OS	VALORES	FICADOS	VALORES REAIS			
Ordem Ensaio	Ordem Execução	Pontos	Dosagem coletor (g/ton)	рН	%Tensoativo /Coletor	Dosagem coletor (g/ton)	pН	% tensoativo/ Coletor
1	1	Fatorial	-1,00	-1,00	-1,00	800	4,0	10,0
2	3	Fatorial	-1,00	-1,00	1,00	800	4,0	30,0
3	5	Fatorial	-1,00	1,00	-1,00	800	6,0	10,0
4	7	Fatorial	-1,00	1,00	1,00	800	6,0	30,0
5	2	Fatorial	1,00	-1,00	-1,00	1000	4,0	10,0
6	4	Fatorial	1,00	-1,00	1,00	1000	4,0	30,0
7	6	Fatorial	1,00	1,00	-1,00	1000	6,0	10,0
8	8	Fatorial	1,00	1,00	1,00	1000	6,0	30,0
9	13	Axiais	-1,68	0,00	0,00	732	5,0	20,0
10	14	Axiais	1,68	0,00	0,00	1068	5,0	20,0
11	17	Axiais	0,00	-1,68	0,00	900	3,3	20,0
12	18	Axiais	0,00	1,68	0,00	900	6,7	20,0
13	15	Axiais	0,00	0,00	-1,68	900	5,0	3,2
14	16	Axiais	0,00	0,00	1,68	900	5,0	36,8
15	12	Centrais	0,00	0,00	0,00	900	5,0	20,0
16	10	Centrais	0,00	0,00	0,00	900	5,0	20,0
17	11	Centrais	0,00	0,00	0,00	900	5,0	20,0
18	9	Centrais	0,00	0,00	0,00	900	5,0	20,0
19	20	Centrais	0,00	0,00	0,00	900	5,0	20,0
20	19	Centrais	0,00	0,00	0,00	900	5,0	20,0

Tabela 3. Planejamento Composto Central (CCD)

Fonte: Autora, 2022

Em resumo, o planejamento experimental seguiu os seguintes passos:

- i. Avaliaram-se os efeitos principais dos fatores envolvidos e suas interações;
- Geraram-se as Tabelas ANOVA e os gráficos de Paretos para avaliação dos efeitos padronizados;

 iii. Geraram-se os modelos de regressão, as superfícies de resposta e os gráficos de contorno.

3.5.2. Ensaios de flotação em bancada de nióbio

Os ensaios de flotação em bancada obedeceram a sequência conforme descrito no fluxograma da Figura 25.

	INÍC					
				 I) Adicionar o minério na cuba de 1300mL; II) A polna de alimentação deverá ser ajustada a 60% de sólidos com adição de 		
	Alimentar a flotação cor comp	a cuba de m amostra osta		água; III) Ligar a célula e ajustar a rotação da célula em 1050 rpm.		
			1	I) Adicionar 40% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); II) Ajustar pH para 4;		
Rejeito rougher 1	1º Condicion coletor e flota	namento do Ição rougher Concentrado	o rougher 1	 III) Condicionar por 30 segundos; IV) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 2 a 4 minutos; V) Sempre completar o nível de polpa com água limpa; VI) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. 		
	2º Condicior	namento do]	I) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); II) Ajustar pH para 4;		
Rejeito rougher 2	coletor e flota	ição rougher		 III) Condicionar por 30 segundos; IV) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 2 a 3 minutos; V) Sempre completar o nível de polpa com água limpa; 		
		Concentrad	o rougher 2	 i) Adicionar o minério na cuba de 1300mL; ii) A piopa de alimentação deverá ser ajustada a 60% de sólidos com adição o água; iii) Ligar a célula e ajustar a rotação da célula em 1050 rpm. i) Adicionar 40% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; iii) Condicionar por 30 segundos; iii) Ajustar PH para 4; iii) Condicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; iii) Condicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; iii) Condicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; iii) Condicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; ii) Condicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; ii) Condicionar por 30 segundos; iv) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. j) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Condicionar por 30 segundos; iv) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. j) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; ii) Condicionar por 30 segundos; iv) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 1 a 2 minutos; v) Sempre completar o nivel de polpa com água limpa; vi) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. j) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar PH para 4; ii) Condicionar por 30 segundos; vi) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. j) Adicionar 20% da dosagem te coletor definida para as etapas cleaner; vi) Pechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. j) Alimentar a cuba com o flotado das etapas de flotação rougher; ii) Adicionar a dosagem total de coletor d		
	3º Condicior	namento do]	 Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); Ajustar pH para 4; Condicionar por 30 segundos; 		
Rejeito rougher 3	coletor e flota	cão rougher Concentrac	lo rougher 3	 N) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 1 a 2 minutos; N) Sempre completar o nível de polpa com água limpa; VI) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. 		
			_	I) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%);		
Rejeito rougher 4	4º Condicior coletor e flota	namento do Ição rougher		 i) Adicionar o minério na cuba de 1300mL; ii) A polpa de alimentação deverá ser ajustada a 60% de sólidos com adiçã água; iii) Ligar a célula e ajustar a rotação da célula em 1050 rpm. ii) Adicionar 40% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar pH para 4; iii) Condicionar por 30 segundos; iii) Ajustar pH para 4; iii) Condicionar por 30 segundos; iii) Ajustar pH para 4; iii) Condicionar por 30 segundos; iv) Sempre completar o nível de polpa com água limpa; vi) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. i) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar pH para 4; iii) Condicionar por 30 segundos; vi) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta. i) Adicionar 20% da dosagem de coletor e do óleo de soja (40%); ii) Ajustar pH para 4; iii) Condicionar por 30 segundos; vi) Abtrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 2 a 3 minuto V) Sempre completar o nível de polpa com água limpa; vi) Sentre completar o nível de polpa con a qua limpa; vi) Sempre completar o nível de polpa con agua limpa; vi) Sentre completar o nível de polpa con água limpa; vi) Sentre completar o nível de polpa con agua limpa; vi) Sentre completar o nível de polpa con agua limpa; vi) Sentre completar o nível de polpa con agua limpa; vi) Sentre completar o nível de polpa con agua lempa; vi) Sentre completar o nível de polpa con agua lempa; vi) Sentre a coleta até a exaustão da espuma, entre 1 a 2 minuto V) Sempre completar o nível de polpa con agua lempa; vi) Sempre completar o nível de polpa con agua lempa; vi) Sempre completar o tempo gasto na coleta. j) Alimientar a cuba com o flotado das etapas de filotação rougher; ii) Addicionar a dosagem to tetempo gasto na coleta; vi) Sempre o ar		
		Concentra	do rougher 4	VI) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta.		
				 Alimentar a cuba com o flotado das etapas de flotação rougher; Completar o volume da cuba com água de processo; Adicionar a dosagem total de coletor definida para as etapas cleaner; 		
Rejeito cleaner 1	1º Etapa flot	ação cleanei	r	 IV) Regular o pH no valor de 2,8, ; V) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma entre 2 a 4 minutos; VI) Sempre completar o nível de polpa com água de processo; VII) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta; VIII) Separar material afundado na flotação cleaner 1, denominado rejeito cleane 1 será lo e 		
		Concentra	do cleaner 1	encaminhar para análise química J) Inserir o flotado do estágio 1 da flotação cleaner 1 em uma cuba para iniciar a		
		Concentra		flotação estágio 2 cleaner 2; II) Completar o volume da cuba com água de processo. Nesta etapa não adiciona- se nenhum reagente:		
Rejeito cleaner 2	2º Etapa flot	ação cleaner		 III) Regular o pH no valor definido para 2,6 ; IV) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 2 a 3 minutos; V) Sempre completar o nível de polpa com água de processo; 		
		VI) Fechar o VII) Separar VII) Separar	 VII) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta; VII) Separar material afundado na flotação cleaner 2, denominado rejeito cleane 			
				 seca-to e Inserir o flotado do estágio 2 da flotação Cleaner 2 em uma cuba apropriada nara iniciar 		
				a flotação estágio 3 cleaner 3; II) Completar o volume da cuba com água de processo. Nesta etapa não adiciona-		
	3º Etapa flota	ação cleaner		se nenhum reagente:		
Rejeito cleaner 3				III)Regular o pH no valor definido para 2,4; IV) Abrir o ar e realizar a coleta até a exaustão da espuma, entre 1 a 2 minutos;		
	Concentrado clea		⊐ rado cleaner 3	 V) Sempre completar o nível de polpa com água de processo; VI) Fechar o ar e anotar o tempo gasto na coleta; 		
	[7	I) позети о потаво во estagio 3 ва потаção Cleaner 3 em uma cuba apropriada para iniciar a flotação estánio 4 cleaner 4:		
				II) Completar o volume da cuba com água de processo. Nesta etapa não adiciona- se		
Rejeito cleaner 4	4º Etapa flot	ação cleaner		nenhum reagente; III)Regular o pH no valor definido para 2; DA Abrir o pre realizar e celeto eté e overstão de persona cotro 1 e 2 minutes		
		Concentr	_ ado cleaner 4	 IV) ADDITIO ALLE TREALZARIA COJECTA ALLE A EXAUSTADO DA ESPUTIDA, ENTRE 1 A 2 MINUTOS; V) Sempre completar o nível de polpa com água de processo; V) Secharo a re apotar o tempo dasto pa coloca; 		
	Realizar	análise		 I) Secar as amostras individualmente; II) Pesar a amostra e anotar o peso; 		
	quir	nica		III) Quartear a amostra; IV) Realizar a análise quimica dos componente Nb ₂ O ₅ .		

Figura 25. Fluxograma da rota de ensaios de flotação da composição da amostra para o planejamento fatorial

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da amostra

4.1.1. Características granulométricas da composição do rejeito *recleaner* da flotação de apatita, rejeito *cleaner* da flotação de barita e alimentação da flotação de nióbio

A Figura 26 mostra as curvas granulométricas conforme são adicionados os rejeitos *recleaner* da flotação de apatita e o rejeito *cleaner* da flotação de barita a alimentação da flotação de Nb₂O₅. Nota-se que não ocorre a alteração do diâmetro das partículas ao serem adicionados os rejeitos a alimentação da flotação de Nb₂O₅.

A amostra da alimentação da flotação de Nb₂O₅ apresentou diâmetro de 93µm, onde as frações estão acumuladas em 80%. A composição das três amostras, alimentação da flotação de Nb₂O₅, rejeito *recleaner* da flotação de apatita e rejeito *cleaner* da flotação de barita apresentou diâmetro de 94µm, ou seja, a adição das amostras não apresentou impactos relevantes ao diâmetro das partículas da alimentação da flotação de Nb₂O₅. **Figura 26**. Distribuição granulométrica da alimentação da flotação de Nb₂O₅ e composição dos rejeitos *recleaner* da flotação de apatita e *cleaner* da flotação de



barita

Fonte: Autora, 2022

4.1.2. Distribuição do elemento Nb₂O₅ por fração granulométrica

A Figura 27 apresenta o teor de Nb₂O₅ distribuídos em diferentes diâmetros das partículas para as amostras: alimentação da flotação de Nb₂O₅, rejeito *recleaner* da flotação de apatita, rejeito *cleaner* da flotação de barita e a mostra composta. A amostra da alimentação da flotação de nióbio mostra-que 79% das partículas de nióbio são inferiores a 75µm. A amostra do rejeito *recleaner* da flotação de apatita e rejeito *cleaner* da flotação de barita a presentou diâmetro de 106µm (80% passante). É possível observar que a amostra composta dos três rejeitos apresentou 79% passante em 75µm, isto é, não houve alterações consideráveis na recuperação de Nb₂O₅ comparado a amostra da alimentação da flotação da flotação de nióbio.



Figura 27. Distribuição dos elementos químicos por fração granulométrica

da alimentação da flotação de nióbio

Fonte: Autora, 2022

4.2. Comportamento da Cinética da flotação da amostra composta

4.2.1. Recuperação metalúrgica no concentrado

Os resultados para a recuperação metalúrgica no concentrado estão apresentados na Figura 28.

Figura 28. Resultados para a recuperação metalúrgica no concentrado



(espuma)

Fonte: Autora, 2022

Observa-se que a concentração de nióbio na espuma é reduzida com o passar do tempo nas porções de espuma. Isso pode ser explicado pelas partículas mais susceptíveis à flotação serem coletadas imediatamente e as menos susceptíveis demoram flutuarem, isto devido a fatores como o diâmetro médio das partículas, a ação de adsorção, reação dos contaminantes como silicatos, dentre outras.

Para granulometrias menores (abaixo de 37 micrômetros) foram obtidos os melhores resultados para a recuperação metalúrgica. A qualidade dos ajustes para o modelo proposto ficou dentro do esperado com coeficientes de correlação acima de 0,9.

Yovanovic (2004), explica que as partículas podem flotar com diferentes velocidades, dependendo de fatores tais como:

a) Mineralogia, grau de liberação e outros fatores que alteram a sua hidrofobia;

b) Ambiente químico, coletor e outros aspectos que maximizam a hidrofobia;

c) Aeração, espumante, agitação e outros fatores que alteram o meio de transporte (bolhas de ar);

d) Outros estímulos externos, como a diferença de pressão entre o ponto de captura e a camada superficial (que acelera a ascensão da bolha), aspectos hidrodinâmicos etc.

Conforme é observado na Figura 28, a constante cinética média de flotação obtida foi de k = 0.015 s^{-1} e ordem média de reação n = 1,39.

Nota-se que a ordem da reação é reduzida conforme o tamanho da partícula é menor, nos casos extremos partículas com diâmetros de 150µm e inferior a 37µm tem ordem respectivamente de 1,7 e 1,3, isto quer dizer que a probabilidade de colisão, adesão e a preservação de adesão foi maior para as partículas inferiores a 37µm.

Analisando o comportamento das frações inferiores a 37µm nos processos subsequentes ao processo de flotação de nióbio, o processamento hidrometalúrgico, a lixiviação aquosa de uma polpa de minério de nióbio contendo finos com uma granulometria abaixo de 100 micrômetros é possível, conforme o estudo realizado AGULYANSKY, (2004).

4.2.2. Recuperação metalúrgica acumulada

Os resultados para a recuperação metalúrgica acumulada estão apresentados na Figura 29.



Figura 29. Resultados para a recuperação metalúrgica acumulada

Fonte: Autora, 2022

De acordo com a Figura 29 observa-se que a concentração de nióbio acumulada que flota vai aumentado com o passar do tempo.

A qualidade dos ajustes para o modelo proposto ficou dentro do esperado com coeficientes de correlação acima de 0.9. A constante cinética média de flotação no concentrado obtido foi de 0.0185.

O maior valor para a constante cinética encontrado na Figura 10 foi de 0.0195 s⁻¹ correspondente a granulometria abaixo de 37 micrômetros, indicando a maior velocidade de flotação dentre a faixas granulométricas dos ensaios, portanto o melhor resultado.

Pela análise do perfil da Figura 29 nota-se que o tempo de flotação de 240 segundos é suficiente para que se atinja o regime estacionário, a quantidade de modificadores e espumantes estão dentro do esperado para a operação de flotação e os resultados estão compatíveis com os descritos pela literatura (Figura 11).

Pesquisas em laboratório e plantas industriais, que visaram a correlacionar o diâmetro de partícula com o desempenho da flotação, evidenciaram o decréscimo da recuperação de partículas grosseiras e muito finas. A dificuldade na flotação de partículas finas é atribuída à baixa probabilidade de colisão entre partícula e bolha. Por sua vez, o problema com a flotação das partículas grossas é devido à ruptura do agregado formado entre a partícula e a bolha (CRAWFORD; RALSTON, 1988; RALSTON *et al.*, 1999; RODRIGUES *et al.*, 2001, *apud* RODRIGUES; FILHO, 2010).

4.3. Análise dos resultados do planejamento estatístico de experimentos

Os próximos itens avaliarão os resultados do índice da recuperação metalúrgica obtidos pelos ensaios de flotação em bancada da amostra composta através da utilização do planejamento fatorial.

4.3.1. Análise da recuperação metalúrgica

A Tabela 4 mostra os resultados experimentais para as variáveis independentes, dosagem coletor (g/ton), pH e partição do tensoativo/coletor (%). Os dados na tabela foram arranjados de modo a facilitar a visualização.

Ordem padrão	Dosagem (g/ton)	Part. tensoativo/coletor (%)	рН	%Recuperação Metalúrgica
11	900	3,2	5,0	56,9
17	900	20,0	5,0	67,3
2	1000	10,0	4,0	55,0
12	900	36,8	5,0	53,4
7	800	30,0	6,0	69,9
15	900	20,0	5,0	69,2
4	1000	30,0	4,0	59,8
8	1000	30,0	6,0	62,7
10	1068	20,0	5,0	60,0
3	800	30,0	4,0	56,4
6	1000	10,0	6,0	59,4
13	900	20,0	3,3	68,7
16	900	20,0	5,0	67,1
19	900	20,0	5,0	66,6
1	800	10,0	4,0	60,5
5	800	10,0	6,0	57,5
20	900	20,0	5,0	68,3
18	900	20,0	5,0	68,3
14	900	20,0	6,7	67,1
9	732	20,0	5,0	58,5

Tabela 4. Resultados experimentais para as variáveis independentes dosagem coletor (g/ton), pH e partição do tensoativo/coletor (%)

Fonte: Autora, 2022

A ANOVA, Tabela 5, mostra que os fatores são importantes para a resposta, a partir do p-valor menor que o nível de significância de 5%; os parâmetros estudados possuem uma certa relevância para os resultados da recuperação metálicas. O modelo predito foi de 96,2%, portanto, conforme a literatura, o modelo prediz de forma eficiente os índices da recuperação metálica.

Análise de Variância	1			
Dados	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	455,0	50,6	4,7	0,012
Linear	26,5	8,8	0,8	0,511
Dosagem (g/ton)	1,7	1,7	0,2	0,696
Part. Tensoativo/coletor	8,0	8,0	0,7	0,410
рН	16,8	16,8	1,6	0,240
Quadrado	399,1	133,0	12,4	0,001
Dosagem (g/ton)*Dosagem (g/ton)	135,3	135,3	12,6	0,005
Part. Tensoativo/coletor*Part. Tensoativo/coletor	292,6	292,6	27,2	0,000
рН*рН	0,0	0,0	0,0	0,998
Interação com 2 Fatores	29,4	9,8	0,9	0,470
Dosagem (g/ton)*Part. Tensoativo/coletor	0,0	0,0	0,0	0,974
Dosagem (g/ton)*pH	1,3	1,3	0,1	0,733
Part. Tensoativo/coletor*pH	28,0	28,0	2,6	0,138
Modelo	98,2	R² adj	96,2	

Tabel	a 5.	ANOV	7A	nara	recu	nerac	าลัก	metalúrg	ica
Laber	a	11100	11	para	iccu	ρτιας	μuυ	metanung	,ica

Fonte: Autora, 2022

A significância pode ser observada pelo gráfico de Pareto na Figura 30 para os efeitos padronizados, o qual percebe-se que a dosagem do coletor, bem como algumas de suas interações, excederam o valor de F crítico. Sendo assim, esses parâmetros podem modificar a resposta final quando são usados em diferentes níveis.



Figura 30. Gráfico de Pareto para efeitos padronizados para α=0,05

Fonte: Autora, 2022

De acordo com Montgomery (2013), a superfície de resposta determina a convexidade do modelo. A Figura 31 e a Figura 32 mostram uma região de máximo global, que caracteriza uma função côncava. Sendo assim, é notável que existam níveis relacionados aos fatores, os quais influenciam os melhores resultados da recuperação metalúrgica. Também se observa a significância das interações das variáveis para os índices de recuperação metálica.

Portanto, é possível que existam níveis relacionados aos fatores, os quais influenciam nos melhores resultados da recuperação metalúrgica, como mostrado na Figura 33 por meio dos gradientes de cor.

Figura 31. Superfície de resposta para a recuperação metalúrgica, que relaciona partição de tensoativo /coletor, pH



Fonte: Autora, 2022





Fonte: Autora, 2022

A partir do gradiente de cor, é previsível determinar as regiões para otimização do modelo. Observa-se por meio da Figura 33 a existência de uma região que apresenta maiores valores de recuperação metalúrgica no Ponto Central do planejamento de experimentos, atribuídos aos níveis dos fatores pH, dosagem (g/ton) e %partição tensoativo/coletor.



Figura 33. Gráfico de contorno com os fatores dos ensaios de flotação e recuperação metálica

Fonte: Autora, 2022

4.4. Otimização dos resultados

O modelo foi gerado por meio de regressão utilizando o algoritmo quadrática para a recuperação metalúrgica, está representado pela Equação (39).

Rec. Met (%) =202,6 + 0,569 Dosagem (g/ton) + 0,98 Part. Tensoativo/coletor + (39) 1,1 pH- 0,000306 Dosagem (g/ton)*Dosagem (g/ton) - 0,04506 Part. Tensoativo/coletor*Part. Tensoativo/coletor - 0,002 pH*pH- 0,00004 Dosagem (g/ton)*Part. Tensoativo/coletor - 0,0041 Dosagem (g/ton)*pH+ 0,187 Part. Tensoativo/coletor*pH

A partir do modelo, Equação (39) é possível predizer quais as dosagens, partição tensoativo/coletor e pH para uma determinada recuperação metalúrgica.

A Figura 34 relaciona as variáveis otimizadas para os maiores índices de recuperação. A recuperação metalúrgica de 70% foi obtida com dosagem de coletor de 880 g/ton, pH 6,7 e partição de tensoativo/coletor de 24%/76%.

Gorlovskii e colaboradores (1968 *apud* GIBSON, 2015), sintetizou e testou o coletor IM-50, um ácido hidroxâmico, os resultados mostraram uma recuperação metalúrgica próxima de 69% quando utilizado pH entre 6,5 e 7, utilizando coletor diferente do utilizado nos ensaios.



Figura 34. Otimização das variáveis para maximização da recuperação metalúrgica

Fonte: Autora, 2022

5. CONCLUSÕES

Considerando os parâmetros avaliados nos resultados para a flotação do minério de nióbio, composição dos rejeitos da flotação de apatita, juntamente com a alimentação da flotação de Nb₂O₅, observou-se através da cinética de flotação que as máximas recuperações metalúrgicas são obtidas nas frações inferiores a 37µm e ocorrem principalmente nos primeiros tempos da flotação (30s a 60s).

As partículas maiores (granulometrias de 150µm e 106µm) proporcionam uma cinética lenta, fato evidenciado pela diminuição da constante de cinética de flotação. As particuladas grossas são influenciadas pelas condições hidrodinâmicas na célula de flotação com a ruptura do agregado formado entre a partícula e a bolha.

O sistema de moagem deve ser avaliado para uma previsão de uma grande produção de finos gerando um alto custo energético, em contrapartida tem-se um elevado valor agregado do minério de nióbio, que pode compensar o elevado custo na moagem.

As frações inferiores a 100µm não trazem comportamentos contraproducentes para as reações da lixiviação, etapa inicial do processo hidrometalúrgico comumente empregado no tratamento do nióbio, conforme estudado por AGULYANSKY, (2004).

O principal diferencial deste trabalho em relação aos artigos encontrados na literatura foi o levantamento de uma quantidade significativa de dados para a plotagem das curvas de recuperação metalúrgica na flotação do nióbio, para diversas granulometrias e subsequente análise cinética. Desta forma, contribuiu-se para um melhor entendimento da flotação do nióbio, para a otimização do processo e com a divulgação dos resultados para a comunidade acadêmica.

Os resultados do planejamento estatístico de experimentos mostraram significância das interações das variáveis pH, dosagem e partição tensoativo/coletor e os níveis de fatores estudados. Os melhores níveis encontrados para obtenção dos maiores índices da recuperação metalúrgica devem ser em dosagem de coletor de 881 g/ton, pH 6,7 e partição de tensoativo/coletor de 24%/76%.

Conclui-se que para a otimização do processo de flotação do nióbio, nas condições experimentais dos ensaios, deve-se manter a granulometria, se possível, abaixo de 37µm e com a remoção de partículas menores a 5µm para que não aconteça perdas significativas nos processos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Avaliar as condições hidrodinâmicas da flotação do nióbio para o entendimento da coleta das frações mais grosseira ricas em Nb₂O₅;
- Avaliar o comportamento da moagem principalmente das frações grosseira já que o comportamento da cinética das frações finas apresentou os melhores resultados para a recuperação metalúrgica;
- Realizar os ensaios de lixiviação logo após ensaio da flotação para redução dos minerais de apatita e carbonatos que por consequência poderá aumentar a qualidade do concentrado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGULYANSKY, A. The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds. Elsevier, 1–11, 2004.
- ANANTHAPADMANABHAN, K., SOMASUNDARAN, P. *Formação ácido-sabão em soluções oleato aquosas*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 3082: Minérios de ferro Procedimentos de amostragem e preparação de amostras. Rio de Janeiro, 2003.
- BALTAR, C. A. Flotação em nova abordagem. Recipe: Editora UFPE, 2021.
- BALTAR, C. A., LUZ, A. B. *Barita*. CETEM, Rio de Janeiro, 2007: Disponível em http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1102/1/13.%20BARITA%20vers
 %C3%A3o%20atualizada.pdf. Acesso em: 19.mar.2022. Fonte: CETEM Rio de Janeiro: Disponível em http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1102/1/13.%20BARITA%20vers
 %C3%A3o%20atualizada.pdf. Acesso em; 22.mar.2022.
- BARROS, L. *Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre Patrocínio MG*.Belo Horizonte: Tese de doutorado, 2007.
- BRITO, E., PINTO, G. A., BRUNO, L., AZEREDO, H. M. A metodologia de superficie de resposta (MRS) na otimização de processos biológicos: A determinação dos valores de pH e temperatura ótima para a atividade enzimática. SSBQ, 2016.
- BRUZIQUESI, C., BALENA, J., PEREIRA, M., SILVA, A., OLIVEIRA, L. Nióbio: um elemento químico estratégico para o brasil. Brasil: Scielo, 2019.
- BULLATOVIC, M. Handbook of flotation reagents chemistry theory and practice flotation of sulfide ores. Elsevier Science, 19 Ago. 2007.
- CARVALHO, M. Processo de destilação extrativa de etanol hidratado: otimização via metodologia de superfície de resposta e monitoramento via análise por componentes principais por meio de simulação computacional via ASPEN plus. Ouro Branco, MG: Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.

CIMINELLI V. S. T. *Hidrometalurgia*. Belo Horizonte. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 157 – 159, 2006.

CHAVES, A. Teoria e prática do tratamento de minérios: Flotação: Estado de Arte no Brasil. 1ª ed São Paulo: Signus Editora, 2006.

- CHAVES, A. Teoria prática do tratamento de minérios Vol 1. São Paulo: Signus Editora, 2002.
- CUNHA, F. R., SILVA, A. C. Avaliação do aproveitamento do titânio contido nos minérios de nióbio da região de Catalão. Tecnol Metal Mater Min, 2021.
- ENERGIA, C. M. *Estado da Arte da tecnologia mineral do Nióbio (NB)*. Disponível em: < http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/411072/PAINEL+1+Elves+Matiolo_Apre senta%C3%A7%C3%A3o+05_09_2019+MME+Final.pdf/81dd0cbf-35d0-23b9. Acesso em: 22.mar.2022.
- FERRARI, A., REZENDE, R. A., PAIXÃO, E., JUNIOR, A. *Processo extrai barita como subproduto do fosfato*. Revista Minérios e Minerales, 2015.
- GIBSON, C. E., KELEBEK, S., & AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. International Journal of Mineral Processing, 2015.
- HOLZMANN, A., & DALLAMUTA, J. Engenharia Mecânica: A influência de máquinas, ferramentas e motores no cotidiano do homem. Ed. Paraná: Editora Atena, 2021.
- JUNIOR, R. (s.d.). DNPM Sumário Mineral. Nióbio. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp? IDBancoArquivo=8996>. Acesso em: 21 nov 2021.
- JUNIOR, T. F., MOREIRA, E. B., HEINECK, K. S. Barragem de contenção de rejeitos de mineração no Brasil. Holos, 2018.
- KUBASKI E. T., CINTHO O.M. Obtenção de Nb metálico através da redução de Nb₂O₅ por moagem de alta energia. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 6, n. 4, p. 185-191, abr.-jun. 2010
- LIMA, S. L., ALVARENGA, R., AMARAL, T., NOLLI, P., DEWULF, J. Life cycle assessment of ferroniobium and niobium oxides: Quantifying the reduction of environmental impacts as a result of production process improvements. Journal of Cleaner Production, 2022.
- MAINARDI, P. H., BIDOIA, E. D. *Modelos Estatísticos Fatoriais: Conceitos e Aplicações.* Revista Exatas online, 2020.
- MONTGOMERY, D. Applied; Statistics and probability for engineers. 3^aed. Arizona: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- MONTGOMERY, D. Design and analysis of experiments. Arizona: John Wiley & Sons, 2013.

- MORAIS C. A. D., Albuquerque R. O. D. & Ladeira A. C. Q. *Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 8:9-17, 2014.
- MOREIRA, W. Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- OLIVEIRA, M. L., AQUINO, J. *Aspectos da flotação*. Belo Horizonte: Apostila: Treinamento para Engenheiros, 2010.
- OLIVEIRA P.T. *Remoção do fósforo do rejeito magnético do complexo alcalino carbonatítico de Tapira-MG via lixiviação ácida*. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Minas, Departamento de Minas e Construção Civil. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais unidade Araxá, 2016.
- PAULO, E. A., PEREIRA, C. M., SANTOS, T. B., OLIVEIRA, R. M. Avaliação das barragens de rejeito brasileiras por meio da análise de agrupamentos k médias. Research, Society and Development, 2020.
- POLIDORO, A. D. Otimização por superfície de resposta do processo de pirólise de resíduo oriundo do torrador de café (silverskin) para a produção de bio-óleo e caracterização química por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria. Porto Alegre: Dissertação de mestrado. Intituto de química. Universidade Federal do Rio grande do Sul, 2016.
- RIBEIRO, C. *Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO.* Brasília: Tese de Doutorado: Instituto de Geociências - Universidade Federal de Brasília, 2008.
- RODRIGUES, R., RUBIO, J. Flotação de partículas ultrafinas: estado da arte e contribuição técnica sobre o ponto de mínimo na eficiência de captura bolha-partícula. Revista Holos, v. 5, n.27, 2011.
- SALES, Cristiano Geraldo de. Peneiramento industrial: metodologia para dimensionamento e simulação. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas . Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2020.
- SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B. *Tratamento de Minérios*. 5^aed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

- SAMPAIO, J., SILVA, F. *Tratamento de minérios práticas laboratoriais: Análise granulometrica por peneiramento*. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral Ministério de Ciência e Tecnologia, 2007.
- SHIKIKA, A., SETHURAJAN, M., MUVUNDJA, F., MUGUMAODERHA, M., GAYDARDZHIEV, S. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. Revista Elsevier, 2020.
- SILVA, A. Análise técnico-econômica da mistura das farinhas de milho, milheto e sorgo como depressor de nióbio na flotação de carbonatos. Catalão: Dissertação de Mestrado. Engenharia de Minas, Universidade Federal de Catalão, 2021.
- SILVA, J., GONÇALVES, D., RUFINO, P., MORINIGO, E., SOUZA, W. Produção de nióbio a partir do beneficiamento de rocha fresca da mina. São Paulo: 18º Simpósio de Mineração, 2017.
- SILVA, L. N. *Sistema para fechamento de balanços de massas*. Belo horizonte: Dissertação de mestrado Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- SILVEIRA G.M. *Purificação de nióbio utilizando a extração líquido-líquido*, Research, Society and Development, v. 11, n. 9, e48411931880, 2022.
- TOTOU, A. Efeito da dispersão na deslamagem e flotação de polpas de minérios hematíticos itabiríticos. Ouro Preto: Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Pret, 2010.
- WILLS, B., FINCH, J. *Mineral processing Technology*. Canadá: Butterworth-Heinemann, 2015.
- ZANBAK, C. Heap leaching technique in mining: Within the Context of Best Available Technique (BAT). 36 p., 2012.

8. APÊNDICES

ANEXO I

Programa e funções para cálculo da recuperação metalúrgica na espuma: tempo=[30 60 90 120 150 180 210 240]; % 37 micrômetros menos y37menos=[46.47 26.36 15.32 8.32 3.92 1.47 0.53 0.08]; % 37 micrômetros y37=[39 23.72 13.71 7.20 3.53 1.95 0.27 0.15]; % 44 micrômetros y44=[29.23 10.85 7.44 5.14 3.50 2.86 2.48 2.03]; % 100 micrômetros y100=[12.55 5.46 2.87 1.97 1.57 1.5 1.02 0.83]; % 150 micrômetros y150=[1.84 0.75 0.43 0.26 0.23 0.17 0.16 0.10]; plot(tempo,y37menos,'b*'); hold on plot(tempo,y37,'r*'); plot(tempo,y44,'m*'); plot(tempo,y100,'y*'); plot(tempo,y150,'k*'); clear [t37menos,solucao]=ode45('a37menos',[0 240],[100]); hold on plot(t37menos,solucao); clear hold on [t37,solucao]=ode45('a37',[0 240],[100]); plot(t37,solucao); clear hold on [t44,solucao]=ode45('a44',[0 240],[100]); plot(t44,solucao); clear hold on [t100,solucao]=ode45('a100',[0 240],[100]); plot(t100,solucao); legend('Abaixo de 37 micrômetros- Ajuste EDO:dR/dt=-k.(R^n).dt, onde: n=1.04 e k=0.0195','37 micrômetros -Ajuste EDO:dR/dt=-k.(R^n).dt,onde:n=1.3 e k=0.009','44 micrômetros-Ajuste EDO:dR/dt=-k.(R^n).dt, onde: n=1.33 e k=0.011','100 micrômetros-Ajuste EDO:dR/dt=-k.(R^n).dt,onde: n=1.49 e k=0.011','150 micrômetros-Ajuste EDO:dR/dt=-k.(R^n).dt, onde: n=1.77e k=0.0265') hold on clear hold on [t150,solucao]=ode45('a150',[0 240],[100]); plot(t150,solucao); % k medio ajuste kmedio=(0.0195+0.009+0.011+0.011+0.0265)/5 % n medio ajuste nmedio=(1.04+1.3+1.33+1.49+1.77)/5 function f=a37menos(t,Y) n0=1.04; k0=0.0195; f(1,1)=-k0*(Y(1)^n0);

```
function f=a37(t,Y)
n37=1.30;
k37=0.009;
f(1,1)=-k37*(Y(1)^n37);
function f=a44(t,Y)
n44=1.33;
k44=0.011;
f(1,1)=-k44*(Y(1)^n44);
```

```
function f=a100(t,Y)
n100=1.49;
k100=0.011;
f(1,1)=-k100*(Y(1)^n100);
```

```
function f=150(t,Y)
n150=1.77;
k150=0.265;
f(1,1)=-k150*(Y(1)^n150);
```

ANEXO II

Programa para cálculo da recuperação metalúrgica no concentrado: % tempo o tempo=[30 60 90 120 150 180 210 240];

% 37 micrômetros menos y37menos=[43.47 26.36 15.32 8.32 3.92 1.47 0.53 0.08]; % 37 micrômetros y37=[39 23.72 13.71 7.20 3.53 1.95 0.27 0.15]; % 44 micrômetros $y44=[29.23\ 10.85\ 7.44\ 5.14\ 3.50\ 2.86\ 2.48\ 2.03];$ % 100 micrômetros y100=[12.55 5.46 2.87 1.97 1.57 1.5 1.02 0.83]; % 150 micrômetros y150=[1.84 0.75 0.43 0.26 0.23 0.17 0.16 0.10]; % R cumulativo i=1; ya37menos(i)=0; soma=0; for i=1:8 soma=soma+y37menos(i); ya37menos(i)=soma; ajusteya37menos(i)=-log(100-ya37menos(i)) end; soma=0 for i=1:8 soma=soma+y37(i); ya37(i)=soma; end; soma=0 for i=1:8 soma=soma+y44(i); ya44(i)=soma; end;

soma=0 for i=1:8 soma=soma+y100(i);

```
% Ajuste 150
n150 =3.8406;
k150 =0.0185188;
%fplot('3.8406*(1-exp(-0.0185188*x)),[0 240]');
```

```
% Ajuste 100
n100=27.117386;
k100=0.017675;
```

%fplot('27.117386*(1-exp(-0.017675*x))',[0 240]);

```
% Ajuste 44
n44=62.12151;
k44=0.017463;
%fplot('62.12151*(1-exp(-0.017463*x))',[0 240]);
```

```
% Ajuste 37
n37=91.56298;
k37=0.01938436
%fplot('91.56298*(1-exp(-0.1938436*x))',[0 240]);
```

```
% Ajuste 37-
n0=101.83746;
k0=0.01949139;
fplot('101.83746*(1-exp(-0.01949139*x))',[0 240]);
```

```
plot(tempo,ya37menos,'b*');
hold on
plot(tempo,ya37,'r*');
plot(tempo,ya44,'m*');
plot(tempo,ya100,'y*');
plot(tempo,ya150,'k*');
```

```
ya150(i)=soma;
end;
plot(tempo,ya37menos,
```

```
soma=0
for i=1:8
soma=soma+y150(i);
ya150(i)=soma;
```

ya100(i)=soma; end; % k medio ajuste kmedio=(0.01949139+0.01938436+0.017463+0.0176750+.0185188)/5 % n medio ajuste nmedio=(101.83746+91.56298+62.12151+27.117386+3.8406)/5

fplot('101.83746*(1-exp(-0.01949139*x))',[0 240]); fplot('91.56298*(1-exp(-0.01938436*x))',[0 240]); fplot('62.12151*(1-exp(-0.017463*x))',[0 240]); fplot('27.117386*(1-exp(-0.017675*x))',[0 240]); fplot('3.840600*(1-exp(-0.0185188*x))',[0 240]);