



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**



**HIDROCICLONAGEM APLICADA AO PROCESSAMENTO**  
**FÍSICO DE CONCENTRADO FOSFÁTICO CONTENDO**  
**MINÉRIOS DE TERRAS RARAS**

**JÉSSICA TERRA TEODORO DA SILVA**

Uberlândia- MG

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



**HIDROCICLONAGEM APLICADA AO PROCESSAMENTO FÍSICO  
DE CONCENTRADO FOSFÁTICO CONTENDO MINÉRIOS DE  
TERRAS RARAS**

Jéssica Terra Teodoro da Silva

Orientador: Carlos Henrique Ataíde

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia- MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S586h  
2019      Silva, Jéssica Terra Teodoro da, 1994-  
            Hidrociclonagem aplicada ao processamento físico de concentrado  
            fosfático contendo minérios de terras raras [recurso eletrônico] / Jéssica  
            Terra Teodoro da Silva. - 2019.

            Orientador: Carlos Henrique Ataíde.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
            Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
            Modo de acesso: Internet.  
            Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.1508>  
            Inclui bibliografia.  
            Inclui ilustrações.

            1. Engenharia química. 2. Terras-raras. 3. Monazita. 4. Separação  
            (Tecnologia). 5. Apatita. I. Ataíde, Carlos Henrique, 1956-.  
            II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
            Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, 25 DE FEVEREIRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Orientador – PPGEQ/UFU

---

Gustavo Paiva Ribeiro

MOSAIC/ FERTILIZANTES

---

Dra. Yanne Novais Kyriakidis

---

Prof. Dra. Isabele Cristina Bicalho

UFLA

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por guiar meus passos.

À minha família, Uiara, Valter, Bruna, Juninho e Jack por serem tudo em minha vida. Agradeço por cada incentivo, apoio, conselho e por estarem sempre ao meu lado da maneira mais amorosa possível, fazendo de tudo pela minha felicidade. Em especial aos meus pais, que não medem esforços para que eu possa concretizar meus sonhos.

Ao meu namorado Leonardo por me ouvir diariamente, me dar forças e por todo o amor e compreensão durante o mestrado.

Aos amigos de laboratório de hidrociclonagem, Davi e Daniel pelas boas risadas, companheirismo mesmo diante das dificuldades e por todo o auxílio nos experimentos.

Ao Giovani por estar sempre pronto a ajudar quando eu precisava.

Aos amigos Amanda, Fernando, Anderson, Leticia, Ana, Felipe, Vinicius, Arley, Thais e Arthur pelo apoio e companhia no período em que estive em Uberlândia.

Ao meu orientador, Carlos Henrique Ataíde por todo o conhecimento que me passou durante o mestrado, a compreensão nos momentos em que estive ausente e a confiança dada a mim e as minhas ideias, permitindo um grande aprendizado durante a execução do trabalho.

Ao Gustavo Paiva Ribeiro pelo fornecimento do material, pela paciência em sanar minhas dúvidas e por toda a ajuda.

Ao técnico Rafael por toda a paciência em me auxiliar nos ensaios de caracterização.

A todos aqueles que torceram por mim e me auxiliaram de alguma forma na realização desse sonho.

Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro dado a este trabalho.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT .....	xv
<b>CAPÍTULO 1- Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1- Objetivos .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 2- Revisão bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1- Elementos terras raras .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.1- Elementos terras raras no Brasil.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1.1- Fontes de elementos terras raras no Brasil – Fosfatos.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.2- Processamento mineral fosfato .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.3 - Problemas de saúde e ambientais relacionados a extração de elementos terras raras.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2- Hidrociclones.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1.1 - Movimento de partículas suspensas .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.2- Mini hidrociclones.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2.3- Variáveis de interesse no projeto de hidrociclones .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2.3.1- Concentrações mássicas .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.3.3- Eficiência total .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.3.4- Razão de líquido .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.3.5- Eficiência total reduzida .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.3.6- Curva de eficiência granulométrica .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.4 - Estudos publicados na literatura acerca de hidrociclones.....</b>	<b>22</b>
<b>CAPÍTULO 3- Materiais e Métodos.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1- Unidade experimental .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2- Material Particulado .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3- Hidrociclones e planejamentos experimentais.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4- Procedimentos experimentais.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.1- Escolha do material .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.2- Caracterização do material.....</b>	<b>34</b>
<b>3.4.2.1- Teores de OTRs no material particulado: Fluorescência de raios X (FRX) .....</b>	<b>34</b>
<b>3.4.2.2- Formas mineralógica no concentrado fosfático: Difração de raio X.....</b>	<b>34</b>

3.4.2.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – EDS .....	35
3.4.3- Determinação da concentração de sólidos .....	35
3.4.4- Análises granulométricas .....	36
3.4.5- Procedimentos adotados nos ensaios com hidrociclones .....	37
3.4.5.1- Procedimento para hidrociclonagem.....	37
<b>CAPÍTULO 4- Resultados e Discussões .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1- Resultados da caracterização do material.....</b>	<b>39</b>
4.1.1. Material particulado .....	39
4.1.2- Espectrometria de fluorescência de raios X .....	40
4.1.3. Determinação da fração granulométrica para separação .....	44
4.1.4- Difração de raios X .....	45
4.1.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – EDS .....	48
<b>4.2-Resultados do estudo com hidrociclones .....</b>	<b>49</b>
4.2.1- Resultados do planejamento composto central utilizando variáveis geométricas .....	49
4.2.1.1. Capacidade.....	49
4.2.1.2. Razão de líquido .....	55
4.2.1.3. Eficiência total .....	58
4.2.1.4- Curvas de eficiência granulométrica.....	62
4.2.2. Caracterização do <i>overflow</i> dos experimentos do planejamento composto central.....	66
4.2.3- Resultados do planejamento fatorial utilizando variáveis de campo.....	68
4.2.3.1- Curvas de eficiência granulométrica.....	73
<b>CAPÍTULO 5- Conclusões.....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 6- Referências bibliográficas .....</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICE A – Interface gráfica e diagrama de blocos do sistema de controle utilizado .....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE B – Distribuição granulométrica do concentrado fosfático utilizado</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE C- Resultados do planejamento composto central.....</b>	<b>90</b>
<b>APÊNDICE D- Eficiências granulométricas do planejamento composto central..</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE E- Resultados planejamento fatorial.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE F- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial.....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE G- Resultados de FRX para <i>overflow</i>.....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE H- Calibração <i>Mastersizer 2000</i> .....</b>	<b>98</b>





## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Fluxograma do processamento industrial.....	9
Figura 2.2- Esquema básico de um hidrociclone e seu princípio de funcionamento.....	11
Figura 2.3- Designs convencionais de hidrociclones. (a) Clarificadores (b) Concentradores.....	12
Figura 2.4- escoamento em hidrociclones (a) escoamento típico. (b) Distribuição de velocidade tangencial. (c) Distribuição de velocidade axial. (d) Distribuição de velocidade radial.....	14
Figura 2.5- Dinâmica das forças atuantes sobre uma partícula.....	16
Figura 2.6- Curva de eficiência granulométrica para um hidrociclone.....	20
Figura 2.7- Curva de eficiência granulométrica com a presença do efeito <i>fish-hook</i> e a curva de separação ideal.....	22
Figura 3.1- Unidade experimental.....	25
Figura 3.2- Planejamento composto central para obtenção da geometria do hidrociclone.....	28
Figura 4.1- Distribuição granulométrica do concentrado fosfático utilizado.....	40
Figura 4.2- Caracterização do sólido: distribuição mássica.....	41
Figura 4.3- Caracterização do sólido: concentração total de óxido por peneira.....	45
Figura 4.4- Caracterização do sólido: porcentagem do total de óxidos por peneira.....	45
Figura 4.5- Difração de raios- X do material <i>bulk</i> .....	47
Figura 4.6- Difração de raios- X da fração menor que 25 $\mu\text{m}$ .....	47
Figura 4.7- Microscopia eletrônica de varredura. (a) Superfície do material. (b) Pontos para análise no modo EDS.....	48
Figura 4.8- Distribuição de resíduos para a capacidade.....	51
Figura 4.9- Capacidade experimental e predita.....	51
Figura 4.10- Superfície de resposta para capacidade em função de $L_c$ e $\theta$ com $D_u$ e $P$ no ponto central.....	52
Figura 4.11- Superfície de resposta para capacidade em função de $D_u$ e $P$ com $L_c$ e $\theta$ no ponto central.....	53
Figura 4.12- Superfície de resposta para capacidade em função de $D_u$ e $\theta$ com $L_c$ e $P$ no ponto central.....	54

Figura 4.13- Superfície de resposta para capacidade em função de P e $\theta$ com $L_c$ e $D_u$ no ponto central.....	54
Figura 4.14- Distribuição de resíduos para a razão de líquido.....	56
Figura 4.15- Razão de líquido experimental e predita.....	56
Figura 4.16- Superfície de resposta para razão de líquido em função de $L_c$ e $\theta$ com $D_u$ e P no ponto central.....	57
Figura 4.17- Superfície de resposta para razão de líquido em função de $D_u$ e P com $\theta$ e $L_c$ no ponto central.....	57
Figura 4.18- Distribuição de resíduos para a eficiência.....	59
Figura 4.19- Eficiência experimental e predita.....	59
Figura 4.20- Superfície de resposta para eficiência em função de $L_c$ e $\theta$ com $D_u$ e P no ponto central.....	60
Figura 4.21- Superfície de resposta para eficiência em função de $D_u$ e P com $L_c$ e $\theta$ no ponto central.....	61
Figura 4.22- Superfície de resposta para eficiência em função de $D_u$ e $\theta$ com $L_c$ e P no ponto central.....	62
Figura 4.23- Curvas de eficiência granulométrica para as variáveis $D_u$ e P.....	63
Figura 4.24- Curvas de eficiência granulométrica para a variável $\theta$ .....	64
Figura 4.25- Curvas de eficiência granulométrica para a variável $L_c$ .....	65
Figura 4.26- Teor de OTRs em função do ângulo de cone do hidrociclone.....	66
Figura 4.27- Teor de OTRs em função da pressão de alimentação do hidrociclone.....	67
Figura 4.28- Teor de OTRs em função do comprimento da região cilíndrica do hidrociclone.....	67
Figura 4.29- Teor de OTRs em função do diâmetro de <i>underflow</i> do hidrociclone.....	68
Figura 4.30- Superfície de resposta para capacidade em função de variáveis operacionais.....	70
Figura 4.31- Superfície de resposta para razão de líquido em função de variáveis operacionais.....	71
Figura 4.32- Regimes de operação para $D_u$ igual a 4 mm. (a) Concentração volumétrica de alimentação igual a 1% (b) Concentração volumétrica de alimentação igual a 5%. (c) Concentração volumétrica de alimentação igual a 9%. .....	72
Figura 4.33- Superfície de resposta para eficiência em função de variáveis operacionais.....	73

Figura 4.34- Eficiência granulométrica em função do diâmetro. (a) Concentração igual a 1%. (b) Concentração igual a 5%. (c) Concentração igual a 9%.....	74
Figura 4.35- Eficiência granulométrica em função da concentração. (a) $D_u$ igual a 4 mm (b) $D_u$ igual a 6 mm (c) $D_u$ igual a 8 mm.....	76
Figura A.1- Interface gráfica LABVIEW.....	87
Figura A.2- Diagrama de blocos utilizado no sistema de controle e aquisição de dados.....	88
Figura H.1- Certificado de calibração do <i>Mastersizer 2000</i> .....	98
Figura H.2- Certificado do padrão utilizado para calibração do <i>Mastersizer 2000</i> .....	99



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Níveis dos fatores que compõem o planejamento composto central para definição da geometria do hidrociclone.....	29
Tabela 3.2- Planejamento composto central para obtenção da geometria do hidrociclone.....	31
Tabela 3.3- Níveis dos fatores que compõem o planejamento $3^k$ para avaliação das condições de campo.....	32
Tabela 3.4- Planejamento fatorial completo para avaliação das condições de campo....	33
Tabela 4.1- Composição por faixa granulométrica.....	42
Tabela 4.2- Determinação da faixa granulométrica para separação.....	44
Tabela 4.3- Formula química das fases cristalinas predominantes no concentrado fosfático.....	46
Tabela 4.4- Elementos terras raras detectados por MEV/EDS para cada ponto da amostra.....	49
Tabela B.1- Distribuição granulométrica completa do concentrado fosfático utilizado.....	89
Tabela C.1- Resultados dos experimentos para escolha do hidrociclone.....	90
Tabela D.1- Resultados de eficiência granulométrica.....	91
Tabela E.1- Resultados do planejamento fatorial.....	93
Tabela F.1- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial.....	94
Tabela G.1- Resultados de FRX em % mássica para as amostras de <i>overflow</i> .....	97



## LISTA DE SÍMBOLOS

$B_p$	<i>By-pass</i>
$C$	Concentração volumétrica da alimentação
$\bar{C}$	Concentração volumétrica da alimentação codificada
$Cw_a$	Concentração mássica de sólidos na alimentação
$Cw_u$	Concentração mássica de sólidos no <i>underflow</i>
$D$	Diâmetro de partícula
$d_{50}$	Diâmetro de corte
$D_u$	Diâmetro do orifício do <i>underflow</i>
$\bar{D}_u$	Diâmetro do orifício do <i>underflow</i> codificado
ETRs	Elementos terras raras
$\theta$	Ângulo de cone
$\bar{\theta}$	Ângulo de cone codificado
$\Delta P_m$	Queda de pressão medida pelo sensor
$\Delta P_{sp}$	Queda de pressão do <i>setpoint</i>
$\Delta X_a$	Fração de sólidos da alimentação
$\Delta X_u$	Fração de sólidos do <i>underflow</i>
$G(d)$	Eficiência granulométrica individual da partícula
$G'(d)$	Eficiência granulométrica individual reduzida da partícula
$K_C$	Constante de proporcionalidade do controlador
$L$	Comprimento total do hidrociclone
$L_c$	Comprimento da região cilíndrica
$\bar{L}_c$	Comprimento da região cilíndrica codificado
$\eta$	Eficiência total
$\eta'$	Eficiência total reduzida
OTRs	Óxidos de terras raras
$\rho_a$	Densidade da alimentação



$\rho_{\text{liq}}$	Densidade do líquido
$\rho_{\text{sólido}}$	Densidade do sólido
$\rho_u$	Densidade do <i>underflow</i>
P	Pressão de alimentação
$\bar{P}$	Pressão de alimentação codificada
$Q_a$	Vazão volumétrica na alimentação
$Q_u$	Vazão volumétrica no <i>underflow</i>
$R_L$	Razão de líquido
v	Velocidade superficial no corpo do hidrociclone
$v_a$	Velocidade axial
$v_r$	Velocidade radial
$v_t$	Velocidade tangencial
$W_a$	Vazão mássica de alimentação
$W_u$	Vazão mássica do <i>underflow</i>
$W_{s_a}$	Vazão mássica de sólidos na alimentação
$W_{s_u}$	Vazão mássica de sólidos no <i>underflow</i>
X	Vetor de variáveis do planejamento composto central
$X^T$	Vetor transposto de variáveis do planejamento composto central
Y	Vetor de variáveis do planejamento fatorial
$Y^T$	Vetor transposto de variáveis do planejamento fatorial



## RESUMO

Os elementos terras raras (ETRs) possuem elevado valor de mercado, grande aplicabilidade e em contrapartida, apresentam baixas taxas de reciclagem e são dificilmente substituídos em suas aplicações. São produzidos por um número reduzido de países e seu fornecimento torna-se sujeito a oscilações baseadas em questões políticas ou estratégicas. O Brasil ocupava em 2017 a posição de segunda maior reserva mundial de elementos terras raras, perdendo apenas para a China, detentora de uma reserva estimada em 44 milhões de toneladas e responsável pela produção de 80,76% dos ETRs consumidos mundialmente. Grande parte das reservas brasileiras de minérios contendo óxidos de terras raras encontram-se associadas aos fosfatos, uma das matérias-primas da indústria de fertilizantes. Atualmente, apatita, fluoretos, sílica, calcários, titânio e gesso são lavrados de tais reservas e os minerais contendo óxidos de terras raras (OTRs) são perdidos nos rejeitos ou aplicados no solo junto aos fertilizantes, em consequência da dificuldade de separação de tais minérios e da viabilidade econômica. Sendo assim, fez-se, inicialmente, a caracterização granuloquímica do concentrado fosfático proveniente de uma empresa produtora de fertilizantes, cujo minério fora lavrado em Catalão (GO). Posteriormente procedeu-se a concentração física por meio de mini-hidrociclones modulares de 30 mm de diâmetro característico. Estudou-se como os parâmetros geométricos e operacionais do equipamento influenciam na separação da fração menor que 25  $\mu\text{m}$  pelo *overflow*. Correlações empíricas para capacidade, razão de líquido e eficiência em função do ângulo de cone, comprimento da região cilíndrica, diâmetro de *underflow*, pressão e concentração volumétrica de alimentação foram obtidas. Pôde-se observar que as eficiências oscilaram em torno do limite de separação do equipamento, de aproximadamente 96%, inclusive operando-se com a concentração de sólidos igual a 5% em volume. Uma queda significativa da eficiência ocorreu em concentrações próximas a 9%, quando o hidrociclone passou a operar em regime denso. Em relação a concentração de OTRs no *overflow* notou-se que ocorre a influência da densidade e formato dos minérios existentes na amostra, da coleta de frações maiores que 25  $\mu\text{m}$  e da existência de fluxos circulatórios. Contudo, uma concentração de OTRs, no mínimo 79 % superior à da alimentação, foi obtida.

Palavras-chave: hidrociclone; eficiência de separação, planejamento de experimentos, monazita, apatita.



## ABSTRACT

Rare earth elements (REEs) have high market value, great applicability and, on the other hand, have low recycling rates and are difficult to replace in their applications. They are produced by a small number of countries and their supply becomes subject to oscillations based on political or strategic issues. In 2017, Brazil was the world's second largest reserve of rare earth elements, losing only to China, which has an estimated reserve of 44 million tons and was responsible for the production of 80.76% of the RREs consumed worldwide. Most Brazilian reserves of rare earth oxides are associated with phosphates, one of the raw materials in the fertilizer industry. Currently, apatite, fluorides, silica, limestone, titanium and gypsum are plowed from such reserves and the minerals containing rare earth oxides (REOs) are lost in the tailings or applied to the soil with fertilizers, because of the difficulty of separating such ores and economic viability. Thus, the granulochemical characterization of the phosphate concentrate from a fertilizer-producing company, whose ore was drained in Catalão (GO), was initially performed. Subsequently the physical concentration was achieved by means of modular mini-hydrocyclones with a characteristic diameter of 30 mm. It was studied how the geometric and operational parameters of the equipment influence the separation of the fraction smaller than 25  $\mu\text{m}$  by overflow. Empirical correlations for capacity, liquid ratio and efficiency in function of cone angle, length of cylindrical region, underflow diameter, pressure and volumetric feed concentration were obtained. It could be observed that the efficiencies oscillated around the separation limit of the equipment, of approximately 96%, including operating with the solids concentration equal to 5% by volume. A significant drop in efficiency occurred at concentrations close to 9%, when the hydrocyclone started to operate in dense regime. In relation to the concentration of REOs in the overflow it was observed that the influence of the density and shape of the existing minerals in the sample, the collection of fractions larger than 25  $\mu\text{m}$  and the existence of circulatory flows, was observed. However, a concentration of REOs, at least 79 % higher than that of feed, was obtained.

Keywords: hydrocyclone; separation efficiency, experiment design, monazite, apatite.



## CAPÍTULO 1- Introdução

---

Os elementos terras raras (ETRs) são compostos pelos lantanídeos, acrescidos de ítrio e escândio. Seus minerais são considerados estratégicos pois encontram-se depositados em um número reduzido de países e que muitas vezes não detêm tecnologia para exploração das reservas. Além disso, são utilizados em inúmeras aplicações, como ímãs permanentes, na fabricação de substâncias que emitem luminescência para produção de tubos catódicos de televisores em cores e telas planas, em baterias, aditivos de vidros, pó de polimento, catalisadores, cerâmicas e na metalurgia (LAURENT *et al.*, 2014). Assim, as indústrias que os utilizam como matéria-prima requerem medidas protetivas frente às possíveis interrupções de fornecimento. De forma resumida, são minerais estratégicos pois estão sujeitos a instabilidade de preço e abastecimento em função de questões políticas e estratégicas.

Segundo a publicação *Mineral Commodity Summaries 2018* da *U. S. Geological Survey*, a China detém uma reserva estimada em 44 milhões de toneladas métricas e em 2017 produziu cerca de 80,76% dos elementos terras raras consumidos mundialmente. O Brasil, que ocupa a posição de segunda maior reserva mundial, com 22 milhões de toneladas, produziu em 2017 apenas 2.000 toneladas de elementos terras raras. Cenário esse, que pode sofrer alterações nos próximos anos em vista da descoberta de um depósito em águas do território japonês contendo 1,2 milhões de toneladas na área mais promissora e com o desenvolvimento de tecnologias nos países que possuem grandes reservas, como o Brasil.

No Brasil, existem depósitos de diversos tipos geológicos, tais como *placers*, associados a rochas graníticas, a rochas alcalinas e a rochas carboníticas alcalinas, sendo este último o mais comum. A maior parte dos elementos terras raras em solo brasileiro encontra-se em depósitos hidrotermais superficiais e carboníticos de origem ígnea de bastnasita e monazita em hidróxido de ferro e rocha carbonato, estando grandemente associados ao fosfato (DINALI, 2014).

Tendo em vista que atualmente, a apatita e alguns outros minerais como o nióbio, sílica, calcário, titânio e gesso são lavrados de tais depósitos, os minerais contendo ETRs são carregados durante o processo, vendidos junto aos produtos ou descartados quando estão associados aos estéreis ou rejeitos.

Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de rotas industriais que permitam a retirada dos minerais que contém ETRs e seu posterior processamento físico e químico. No âmbito do processamento físico, o estudo da aplicação de hidrociclones faz-se interessante pois tratam-se de equipamentos simples, de fácil operação e consagrados na classificação de sólidos por tamanho ou densidade (BICALHO, 2011).

Esses equipamentos atingem altas eficiências de separação quando aplicados a materiais particulados com tamanho na faixa de 5 a 400  $\mu\text{m}$ . Essa versatilidade permite sua aplicação nos mais variados processos de separação sólido-líquido, tais como classificação seletiva, deslamagem, espessamento, fracionamento, pré-concentração, recuperação de líquidos, podendo ser encontrado nos mais diversos setores industriais, dentre eles, o têxtil, alimentício, químico, petroquímico, metalúrgico, siderúrgico, tratamento de água e efluentes, sendo empregado principalmente nas operações unitárias de separação e/ou concentração de partículas (BICALHO, 2011).

Em relação às suas dimensões, os diâmetros dos hidrociclones podem variar enormemente, sendo comum encontrar equipamentos na faixa de 10 mm a 1,5 m e capacidades individuais que variam entre 0,1 e 7.200  $\text{m}^3/\text{h}$ . As quedas de pressão através dos dispositivos variam de 0,34 a 6 bar, sendo que as unidades menores geralmente operam a quedas de pressão mais altas. As concentrações de sólidos no *underflow* raramente excedem 45 a 50% em volume, dependendo do tamanho e projeto da unidade, condições de operação e natureza dos sólidos (SVAROVSKY, 1984).

As principais dimensões geométricas de um hidrociclone consistem em um corpo cilíndrico superior associado a um corpo cônico inferior. A suspensão de partículas em um líquido é injetada tangencialmente atrás de uma abertura na parte superior da seção cilíndrica, e como resultado da entrada tangencial, um movimento rotativo intenso é desenvolvido dentro do equipamento. A maior parte do líquido contendo a fração fina é descarregada através de um tubo cilíndrico fixo no centro da parte superior, denominado de *overflow*. O líquido restante e a fração grosseira do material saem por um orifício inferior na parte cônica, denominado *underflow* (SVAROVSKY, 2000).

Embora a construção, operação e manutenção sejam simples, sabe-se que o comportamento hidrodinâmico no interior do hidrociclone é bastante complexo, incluindo características como alta preservação de vorticidade, fenômenos de “quebra



de vórtices” e escoamento inverso, além da possibilidade de formação de um núcleo central de ar, denominado *air core*.

É notório que o hidrociclone é um dos equipamentos mais utilizados e difundidos em qualquer ramo da indústria. Devido a isso, todo e qualquer estudo relacionado a hidrociclonagem contribui para o aprimoramento da tecnologia de separação, podendo de aplicado e assimilado pelo setor industrial (BICALHO, 2011).

### 1.1- Objetivos

Levando em conta os aspectos mencionados anteriormente, o presente trabalho propõe uma investigação da composição dos minerais que contém elementos terras raras associados aos fosfatos e uma avaliação da operação de hidrociclonagem como processo físico de concentração de tais minerais. Visando isso, o trabalho tem como objetivos específicos:

- Realizar uma análise granulométrica do concentrado fosfático;
- Analisar como o ângulo de cone, comprimento da região cilíndrica, diâmetro do *underflow* e pressão de operação afetam no processo de hidrociclonagem e na concentração de minerais ETRs no *overflow*, usando um planejamento composto central;
- Fixando-se um hidrociclone, estudar como o diâmetro de *underflow* e a concentração volumétrica da suspensão influenciam nas respostas eficiência, capacidade e razão de líquido, utilizando um planejamento fatorial 3<sup>2</sup>.
- Propor modelos para a previsão de eficiências, razão de líquido, capacidade do equipamento, além de avaliar as eficiências granulométricas.

## CAPÍTULO 2- Revisão bibliográfica

---

A seção apresentada a seguir contém uma revisão atualizada, ou estado da arte, dos trabalhos publicados nas áreas de interesse deste trabalho.

### 2.1- Elementos terras raras

Os elementos terras raras (ETRs) são um grupo de 17 elementos, compostos pelos lantanídeos (números atômicos 57-71) acrescidos de ítrio (número atômico 39) e escândio (número atômico 21), elementos que apresentam comportamentos químicos similares.

Como base no peso atômico são divididos em elementos terras raras leves, que compreendem os elementos de número atômicos 57 a 64 e elementos terras raras pesados, de Térbio a Lutécio, cujos números atômicos são 65 e 71, respectivamente. O elemento ítrio também é considerado um elemento terra rara pesado pois tem propriedades químicas e físicas similares a esse grupo (LUCAS *et al.*, 2014).

Os elementos terras raras recebem este nome em razão da tecnologia existente, pois raramente estão concentrados em quantidades economicamente viáveis e por apresentarem complexidade em seu processo de separação (VAN GOSEN *et al.*, 2014; LAURENT *et al.*, 2014).

Os principais usos dos elementos terras raras leves são em ímãs permanentes, na fabricação de substâncias que emitem luminescência para produção de tubos catódicos de televisores em cores e telas planas, em baterias, aditivos de vidros, pó de polimento, catalisadores, cerâmicas e na metalurgia. Os elementos terras raras pesados são usados principalmente na produção de ímãs, cerâmicas, fósforos (substâncias que emitem luminescência e são usadas em lâmpadas, painéis e televisores) e aditivos de vidro (LAURENT *et al.*, 2014).

De acordo com a publicação *Mineral Commodity Summaries 2018* da *U.S. Geological Survey*, as reservas de ETRs em todo o mundo são estimadas em 120 milhões de toneladas, sendo a China, Brasil e Vietnã detentores das maiores reservas com 36,6% e 18,3% cada, seguidos de Rússia, Índia, Austrália, Groenlândia e Estados Unidos com 18,3%, 15%, 5,75%, 2,83%, 1,25% e 1,16%, respectivamente.

Os recursos mundiais de elementos terras raras, tipicamente leves, estão contidos principalmente na bastnasita, um mineral proveniente da combinação de carbonatos e

fluoretos de elementos como cério, lantânio e ítrio, encontrada principalmente na China e Estados Unidos. Além da bastnasita, os elementos terras raras são encontradas em monazita, um minério importante para a obtenção de tório, lantânio e cério, e xenótimo, composto basicamente de ortofosfato de ítrio. As reservas de tais minérios estão situadas na Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia e África do Sul (LUCAS *et al.*, 2014).

Em relação aos ambientes geológicos, os elementos terras raras são encontrados em três tipos principais de depósitos minerais:

- Depósitos hidrotermais superficiais e depósitos carbonáticos de origem ígnea contendo bastnasita [(ETR)CO<sub>3</sub>F] e monazita [(ETR)PO<sub>4</sub>] em hidróxido de ferro e rocha carbonato (LUCAS *et al.*, 2014);
- Depósitos do tipo *placer* em oceanos e rios, ricos em monazita;
- Depósitos de argila com íons adsorvidos, em minerações do tipo *ion-adsorption* (FERNANDEZ, 2017) que são encontradas em sua maioria no sul da China, as denominadas “Argilas do sul da China” e constituem maior fonte mundial de elementos terras raras pesados (VAN GOSEN *et al.*, 2014).

Quanto à produção de elementos terras raras, a publicação *Mineral Commodity Summaries 2018* da *U.S. Geological Survey*, mostra que a China produziu em 2017 cerca de 105.000 toneladas métricas e contribuiu para 80,76% da produção mundial, seguida da Austrália com 15,38% e da Rússia com 2,31%.

Além de se destacar no suprimento em 2014, por exemplo, a China foi responsável por 60% do consumo mundial dos elementos terras raras produzidos e as principais aplicações foram em ímãs (35%), abrasivos (18%) e catalisadores (15%). Os 40% restantes são consumidos por EUA, Europa e Ásia, em especial no Japão (LAURENT *et al.*, 2014).

A participação majoritária no mercado permite à China determinar preços e regras de fornecimento mundiais. Em 2010, por exemplo, o país controlou a oferta mundial determinando uma política de cotas para a exportação de óxido concentrado. Desde então a volatilidade dos preços se tornou grande e os ETRs passaram a ser considerados minerais estratégicos.

Atualmente, os elementos terras raras (ETRs) são considerados minerais estratégicos, juntamente com o gálio (metal usado para a produção de semicondutores) e manganês (ISHEE *et al.*, 2013). Tais minerais podem ser definidos como sendo indispensáveis para a economia de um país, principalmente quando relacionado às

questões de defesa. Além disso, não apresentam muitos substitutos em suas aplicações e geralmente vem de países estrangeiros. O termo estratégico reflete a vulnerabilidade de uma nação frente às interrupções de fornecimento e a necessidade de criação de medidas protetivas para as indústrias em casos de falta de suprimentos.

Devido à tecnologia existente, a dificuldade de se encontrar minérios com concentrações economicamente viáveis e por apresentarem complexidade em seu processo de separação, os elementos terras raras metálicos ou na forma de óxidos têm elevados valores de mercado por quilograma, que variam de US\$ 2,00 a US\$ 15.000, relativos à óxido de lantânio e escândio metálico, respectivamente. Lantânio e Cério apresentam baixo valor agregado devido ao elevado suprimento. Disprósio, térbio e escândio apresentam altos valores de mercado devido à elevada demanda para produção de ímãs e às baixas concentrações nos minérios (LUCAS *et al.*, 2014).

### **2.1.1- Elementos terras raras no Brasil**

Tendo em vista a elevada demanda mundial, a necessidade de desenvolvimento de novos processos de concentração, o elevado valor agregado e a possibilidade de interrupção de fornecimento, o que deixa o país sujeito a preços instáveis e à escassez da oferta num ramo fabril de alta relevância tecnológica, o Brasil como detentor de uma das maiores reservas de elementos terras raras do mundo tem buscado novas tecnologias de exploração e produção (TAKEHARA *et al.*, 2016).

Dentre os projetos de exploração em curso, pode-se mencionar o estudo desenvolvido em Araxá (MG) em um depósito de rochas carbonáticas alcalinas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, que em 2013 produziu cerca de 100 toneladas/mês de hidróxidos e sulfatos duplos de ETRs como subprodutos da produção de nióbio. Pode-se citar também o projeto desenvolvido pela empresa Serra Verde Pesquisa e Mineração Ltda. em Minaçu, extremo norte de Goiás, que visa a retirada de terras raras de um depósito de argilas iônicas e o projeto desenvolvido na mina do Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM) pela Mineração Taboca S.A., que busca a recuperação de elementos terras raras pesados, tais como, disprósio, neodímio e térbio.

Os maiores desafios atuais são a consolidação sustentável da cadeia produtiva de ETRs no Brasil, a existência de uma demanda interna constante que garanta ao minerador que a produção seja vendida a preços sustentáveis, as avaliações geológicas,

a caracterização mineralógica e a definição das rotas tecnológicas e de beneficiamento, dificuldades compensadas pelo amplo potencial do país já comprovado em estudos.

#### **2.1.1.1- Fontes de elementos terras raras no Brasil – Fosfatos**

O consumo de fertilizantes fosfatados pela agricultura mundial tem crescido a taxas elevadas. A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil teve seu principal arranque no início dos anos 70, paralelamente com a expansão da agricultura para as áreas de cerrado. Estima-se que o consumo brasileiro de tais fertilizantes tenha sido de aproximadamente 5,4 milhões de toneladas em 2017, segundo o *International Plant Nutrition Institute*.

No Brasil, as rochas fosfatadas utilizadas como matéria-prima para fertilizantes ocorrem em sete ambientes geológicos distintos, sendo eles magmáticos, ortomagmáticos, metassedimentares, sedimentogênicos, leteríticos, nas lentes e veios de apatita em pegmatitos cortando calcários cristalinos e em micaxistos pré-cambrianos e orgânicos (DINALI, 2014). Esses depósitos são constituídos por diferentes minerais, dentre os quais as apatitas são as mais abundantes.

Dutra e Formoso (1995) concluíram que dentre todas as apatitas estudadas, aquelas oriundas de carbonatitos apresentavam teores de ETRs superiores a 1.000 mg kg<sup>-1</sup>. Isso confere às apatitas, não somente a capacidade de fornecimento de fósforo, mas também de elementos terras raras (DINALI, 2014).

Ramos *et al.* (2016) avaliaram a composição e as estruturas cristalinas dos ETRs nas matérias-primas e produtos de uma indústria de fertilizantes da América do Sul. Verificou-se que o concentrado fosfático do complexo mineroquímico de Catalão apresentou o maior teor de OTRs (acima de 16.650 mg kg<sup>-1</sup>) e as maiores concentrações de OTRs leves (~98%), enquanto o proveniente do complexo mineroquímico de Araxá, apresentou o maior teor de OTRs pesados (~1.200 mg kg<sup>-1</sup>).

#### **2.1.2- Processamento mineral fosfato**

Após o mapeamento das minas por meio de sondagem e testemunhos, a primeira etapa de processamento mineral consiste na lavra. A jazida de Catalão (GO) apresenta uma reserva lavrável de 205 milhões de toneladas com um teor médio de 9% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apatítico. Apenas 4% do material lavrado na mina é desmontado por explosivos devido

à característica friável do material da jazida. Após escavação e carregamento, o material segue para as etapas de beneficiamento. Para a extração da apatita contida no minério, o material passa por etapas de britagem e moagem, uma vez que trabalhos experimentais indicam que a liberação da apatita é obtida na malha de 65 *mesh*. Assim, a instalação de britagem primária é composta de silo e grelha fixa, rompedor primário, alimentador de placas, grelha vibratória, britador de mandíbulas e transportadores de correia (SANTOS *et al.*, 2002).

A britagem secundária opera em circuito aberto e é composta por uma peneira vibratória, um britador de impacto e transportadores de correia. O produto da britagem secundária segue para um pátio de homogeneização e estocagem, operações necessárias para garantir a continuidade do processo e minimizar a variabilidade dos minerais úteis, dos minerais de ganga e da granulometria (SANTOS *et al.*, 2002).

O minério homogeneizado é retirado das pilhas de estocagem e transferido por transportadores de correia para um silo, que alimenta o circuito de moagem, composto por um moinho de barras, seguido por um moinho de bolas. Durante as etapas de moagem, tambores com imãs permanentes também realizam a separação magnética (SANTOS *et al.*, 2002).

O produto não magnético segue para um conjunto de hidrociclones que opera em circuito fechado com um moinho de bolas. O *underflow* dos hidrociclones alimenta o moinho de bolas e o *overflow* da classificação alimenta a primeira etapa de deslamagem. Após as operações de moagem e classificação, o minério é submetido a uma etapa de deslamagem efetuada em quatro estágios. A deslamagem classifica a polpa em três frações: grosso, fino e ultrafino. O produto classificado como ultrafino passa por uma etapa subsequente de deslamagem para adequação granulométrica da polpa ao circuito de flotação de ultrafinos (SANTOS *et al.*, 2002).

As polpas deslamadas obtidas no terceiro e quarto estágios da deslamagem são direcionadas para diferentes circuitos de flotação aniônica. Para isso, são utilizados tanques de agitação com depressores e coletores a base de ácidos graxos para induzir a flutuação de minerais úteis, levando à produção de concentrado convencional de apatita. Os concentrados são enviados para tanques de estocagem e bombeados pelo sistema de transferência ao terminal rodo-ferroviário, onde são efetuadas as etapas de filtragem, estocagem e secagem do concentrado convencional e ultrafino (SANTOS *et al.*, 2002).

Todo o processo pode ser visualizado na Figura 2.1.

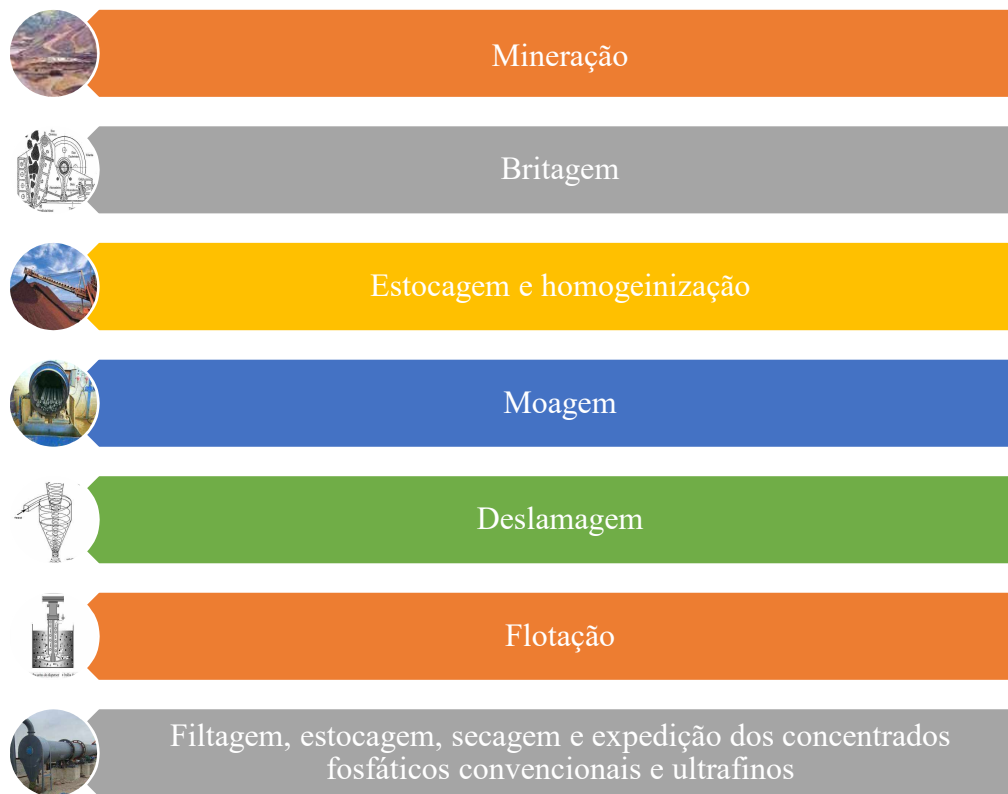


Figura 2.1- Fluxograma do processamento industrial.

### 2.1.3 - Problemas de saúde e ambientais relacionados a extração de elementos terras raras

A lista de preocupações ambientais que pode ser atrelada a extração dos elementos terras raras inicia-se no processo de mineração e estende-se aos processos de concentração, refino e disposição dos rejeitos.

O tipo específico de contaminação está ligado ao material do qual extrai-se os elementos terras raras. Contudo, todos têm em comum o fato de que a mineração é realizada a céu aberto, inclui a abertura de minas, utilização de maquinário pesado, grande quantidade de água, energia e combustíveis, explosivos e descarga de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos que levam a contaminação por radionuclídeos (principalmente urânio e tório), elementos terras raras, poeiras, metais pesados, ácidos e fluoretos, expondo seres humanos, ecossistemas e a biota.

Os problemas ocupacionais de saúde e à segurança foram identificados por Rim *et al.* (2013). A exposição à óxidos e fluoretos de lantânio podem por exemplo, levar a pneumoconiose, uma reação fibrosa crônica dos pulmões à inalação de poeiras marcada por perda da expansibilidade e pigmentação. Além disso, a injeção de soluções de

lantânio em ratos, levaram hiperglicemia, baixa pressão sanguínea, degenerações no baço e alterações hepáticas.

Em relação à exposição ao cério, pode-se atrelar o surgimento de coceiras, sensibilidade ao calor e lesões de pele. Por ser um poderoso agente redutor, entra em ignição espontânea ao ar de 65 a 80 °C e os fumos gerados são altamente tóxicos. A injeção de altas doses de cério em animais, levou à morte por colapso cardiovascular (RIM *et al.*, 2013).

Estudos mostraram que a inalação de poeiras contendo neodímio levou a casos de embolia pulmonar e que os sais de neodímio são muito irritantes para olhos e membranas mucosas e moderadamente irritantes para a pele. Observou-se também lesões causadas pela união de dois magnetos e problemas de coagulação. Além disso, a administração oral e endovenosa de óxidos apresentou caráter mutagênico (RIM *et al.*, 2013).

## **2.2- Hidrociclones**

Hidrociclones ou ciclones hidráulicos, são ciclones desenvolvidos especialmente para líquidos em meados de 1940s que são amplamente utilizados para clarificação, classificação por tamanho de partícula, deslamagem, espessamento, desgaseificação de líquidos, flotação e separação de dois líquidos imiscíveis (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006), com ampla aplicação na engenharia mineral. Trata-se de um equipamento com muitas vantagens tais como versatilidade, simplicidade na estrutura, tamanho, baixo consumo de energia e custo com manutenção se comparado à equipamentos com finalidades similares como centrífugas, filtros e membranas (CHU *et al.*, 2002). Além disso, as forças cisalhantes dentro do equipamento impedem a formação de aglomerados, um aspecto importante na classificação de sólidos. Como aspectos negativos, os hidrociclones não permitem ajustes afim de minimizar oscilações na corrente de alimentação, instalações sofisticadas são necessárias para um controle preciso da operação e em casos de minério abrasivo o custo de manutenção das bombas e do hidrociclone pode ser relativamente elevado. Além disso, existem limitações físicas de capacidade de concentração que podem requerer operações em multi-estágio tornando o processo oneroso e demandando maior espaço físico para instalação. Outro ponto negativo são as elevadas tensões de cisalhamento que podem impedir a floculação



de certos sólidos e levar ao rompimento de células em caso de separação de microrganismos (SVAROVSKY, 2000).

O princípio básico de separação consiste na sedimentação centrífuga, ou seja, as partículas suspensas são sujeitas à uma aceleração centrífuga, que as separa do fluido. Diferentemente das centrífugas, os ciclones não apresentam partes móveis e o *vortex* necessário para separação é formado pelo próprio fluido (SVAROVSKY, 2000).

Um esquema simplificado de um hidrociclone pode ser visto na Figura 2.2. O equipamento consiste basicamente de uma seção cilíndrica acoplada a uma região em formato de tronco de cone que converge para um orifício inferior denominado *underflow* ou *apex*. A suspensão de fluido e partículas é injetada tangencialmente pela alimentação, uma abertura no topo da seção cilíndrica, e como resultado da entrada tangencial, um forte movimento helicoidal é desenvolvido. Uma combinação do perfil de escoamento em forma de redemoinho, combinado com a diferença de densidade entre as fases, causa a separação da fase dispersa da fase contínua. Uma porção de líquido contendo a fração de finos ou a fase menos densa migra para o eixo do hidrociclone, onde o gradiente de pressão reverso a direciona para o exterior através de um duto superior centralizado na parte cilíndrica do hidrociclone, denominado *vortex finder* e então é descarregada através do *overflow*. O restante do líquido e a fração grosseira e densa do material migram em direção à parede e deixam o hidrociclone através do *underflow* (ALDRICH, 2015).

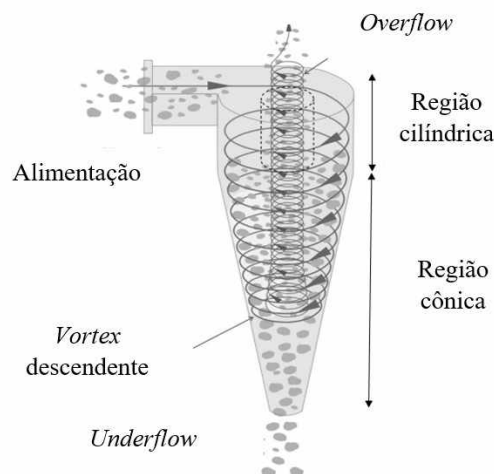


Figura 2.2- Esquema básico de um hidrociclone e seu princípio de funcionamento.

Cada aplicação citada acima tem seus requisitos básicos e objetivos, exigindo alterações na geometria e condições de operação adequadas a cada caso. Genericamente, os hidrociclones podem ser divididos em duas categorias: concentradores e clarificadores que podem ser vistos na Figura 2.3. Tal classificação toma por base o ângulo de inclinação da região cônica e hidrociclones com aproximadamente  $25^\circ$  são utilizados mais amplamente que modelos com inclinação de  $25$  a  $180^\circ$ , uma vez que o ângulo do cone tem efeito fundamental na existência de fluxos de circulação (SVAROVSKY, 2000).

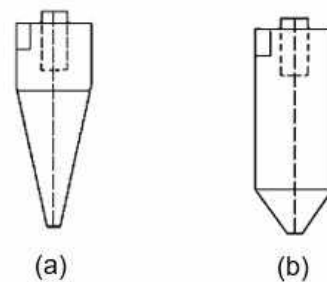


Figura 2.3- Geometrias convencionais de hidrociclones.

(a) Clarificadores (b) Concentradores.

Fonte: SVAROVSKY, 2000.

Em ângulos estreitos de tronco de cone, característicos de hidrociclones clarificadores (Figura 2.3(a)), os fluxos de circulação são suprimidos e isso torna o ciclone eficiente para a separação de partículas finas. Tais hidrociclones são construídos de modo a produzir correntes de *overflow* o mais límpido possível e os maiores diâmetros de partícula presentes nessas correntes estão relacionados às partículas que se deseja coletar. São hidrociclones utilizados sempre que o diâmetro de corte necessário é relativamente baixo, como em processos de clarificação, no espessamento e na classificação de materiais finos. Como parte do fluxo é redirecionada ao *underflow*, o ciclone possui sua capacidade concentradora reduzida (SVAROVSKY, 2000).

Os hidrociclones concentradores (Figura 2.3(b)) têm como vantagem a ação de lavagem, resultado dos fluxos de circulação. São utilizados em processos de classificação nos quais a nitidez do corte é melhorada, podem operar com elevados diâmetros de corte ( $400 \mu\text{m}$  ou mais) se comparados aos ciclones clarificadores e tais fluxos circulantes atuam como leitos fluidizados circulantes (SVAROVSKY, 2000).

Os hidrociclones concentradores são capazes de classificar o material de acordo com a densidade ou a forma das partículas, pois os finos são mais facilmente suspensos pelos fluxos radiais e axiais e assim removidos da corrente do *underflow* (SVAROVSKY, 2000).

### 2.2.1- Características de escoamentos em hidrociclones

O regime de escoamento no hidrociclone apresenta uma simetria circular com exceção das regiões dentro e ao redor do duto de alimentação (SVAROVSKY, 2000), como pode ser visto na Figura 2.4(a).

A velocidade do fluxo de líquido em qualquer ponto dentro do hidrociclone pode ser determinada através de três componentes: a velocidade tangencial  $v_t$ , a velocidade radial  $v_r$  e a velocidade vertical ou axial  $v_a$ , que podem ser estudadas separadamente.

Kelsall (1952) obteve os resultados mostrados nas Figura 2.4(b), 2.4(c) e 2.4(d) através de um dispositivo óptico, que apesar de suas limitações devido às condições especiais de medição e das dimensões do ciclone utilizado, formam a base de algumas correlações que avaliam o desempenho dos hidrociclones, haja vista a semelhança no escoamento nesses dois separadores ciclônicos.

Dentre as três componentes, a velocidade tangencial merece um maior destaque, por ter relação com a pressão dentro do hidrociclone. Segundo Nascimento (2008), devido ao escoamento turbilhonar nos hidrociclones, a pressão estática aumenta radialmente. Este efeito é determinado pela distribuição da velocidade tangencial no escoamento e constitui a maior contribuição à queda total de pressão através de um hidrociclone em operação.

Em regiões abaixo da borda do *vortex finder*, a velocidade tangencial aumenta a partir da parede com o decréscimo do raio, passando então, por um máximo, diminuindo na direção do núcleo central quando se atinge a coluna de ar (*air core*), tipicamente formada quando um hidrociclone tem sua descarga aberta à pressão atmosférica. Em níveis acima da borda do *vortex finder*, a ruptura no aumento da velocidade tangencial ocorre em um raio maior (KELSALL, 1952).

Desconsiderando tais fenômenos e os efeitos de parede,  $v_t$  é independente da posição vertical de modo que os envelopes de velocidade tangencial constante sejam cilindros coaxiais com o ciclone (KELSALL, 1952).

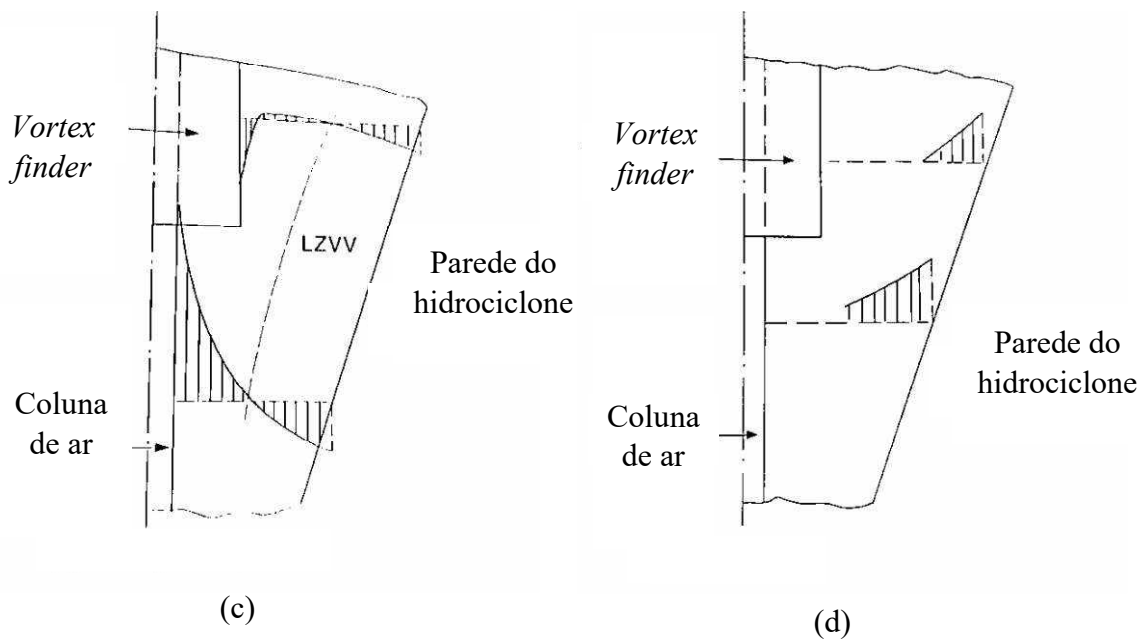
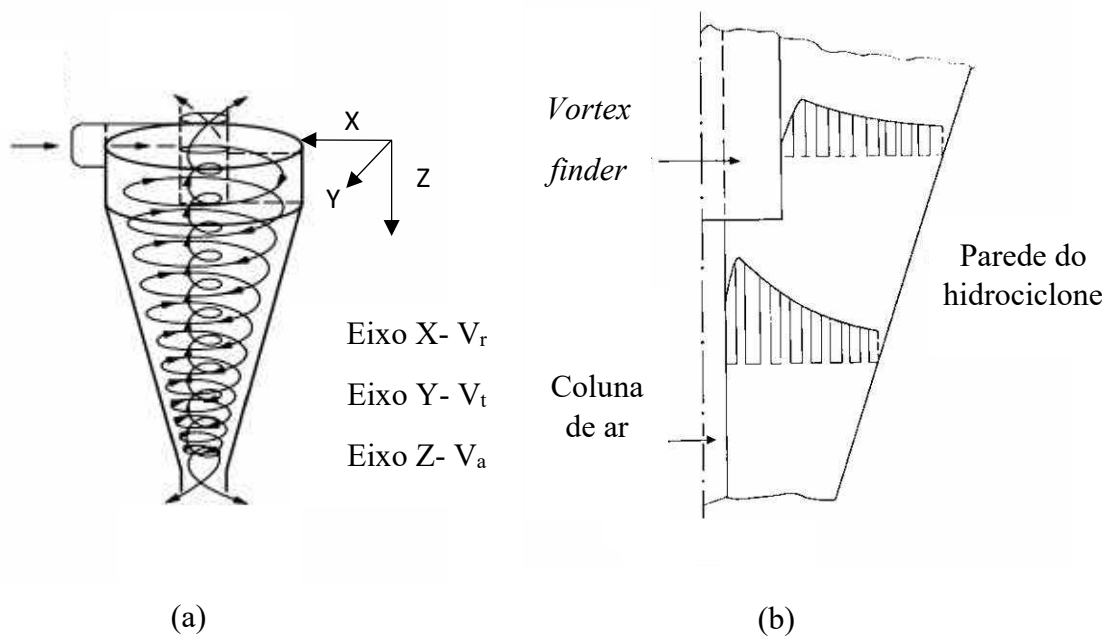


Figura 2.4- Escoamento em hidrociclones. (a) Componentes da velocidade global (b) Distribuição de velocidade tangencial. (c) Distribuição de velocidade axial. (d) Distribuição de velocidade radial no hidrociclone.

Fonte: Modificado de Kelsall (1952).

Assim como pode ser visto na Figura 2.4(c), que descreve a distribuição de velocidade axial no hidrociclone, existe um fluxo descendente nas paredes tanto na região cilíndrica quanto na cônica, que é essencial na separação das partículas que são descarregadas no *underflow*. A corrente descendente é parcialmente contrabalanceada

por um fluxo ascendente na região central, levando à formação de uma interface de velocidade axial igual a zero (LZVV), que segue o perfil do hidrociclone. O diâmetro das partículas, para as quais o raio de equilíbrio é coincidente com o LZVV e que possuem a mesma probabilidade de serem coletadas no *overflow* e no *underflow*, é chamado de diâmetro de corte ou  $d_{50}$  (SVAROVSKY, 1984).

Acima da borda do *vortex finder*, observam-se fluxos descendentes próximos às paredes e fluxos ascendentes em regiões internas. Tal fenômeno ocorre devido aos efeitos de fricção, que são responsáveis também pelo denominado “curto-circuito” do fluido, que é caracterizado pela passagem direta do fluido da corrente da alimentação para a corrente do *overflow* sem a passagem pelo campo centrífugo nas zonas inferiores do equipamento (SVAROVSKY, 2000).

Uma característica interessante do escoamento vertical consiste em uma área de velocidades axiais praticamente nulas denominada “manto”, que se situa no entorno das paredes do *vortex finder*. Sua ocorrência foi relatada por Bradley (1965) que observou o depósito de traçador nessa região e a classificou como indesejada na separação sólido líquido, uma vez que favorece a deposição de particulados e a formação de regiões de recirculação.

As componentes radiais da velocidade, que podem ser vistas na Figura 2.4(d) são internas e sua magnitude decresce com a diminuição do raio. A posição de velocidade radial igual a zero não é conhecida e as medições de tal componente em geral, são difíceis. Contudo, acima da borda do *vortex finder* ocorrem os fluxos recirculatórios e próximo à parede superior do hidrociclone há fortes velocidades radiais internas direcionadas ao centro e à base do *vortex finder* que causam o já mencionado curto-circuito (SVAROVSKY, 2000).

### **2.2.1.1 - Movimento de partículas suspensas**

Ao serem alimentadas próximas à parede cilíndrica, as partículas sólidas em suspensão são inicialmente dispersadas radialmente devido à mistura turbulenta que ocorre nas seções de alimentação. Devido às poucas informações que se tem a respeito do comportamento do líquido nessa região, considera-se que ocorra apenas uma separação preliminar e que a separação sólido-líquido desejada seja desenvolvida na seção cônica (SVAROVSKY, 2000).

Uma partícula em qualquer ponto dentro do fluxo em um hidrociclone é sujeita a duas forças: uma proveniente dos campos interno e externo da aceleração (forças centrífuga e gravitacional) e uma força de arraste exercida pelo fluxo sobre a partícula (ALDRICH, 2015). O efeito gravitacional é normalmente negligenciado e apenas as forças centrífuga e de arraste são levadas em consideração como é mostrado na Figura 2.5.

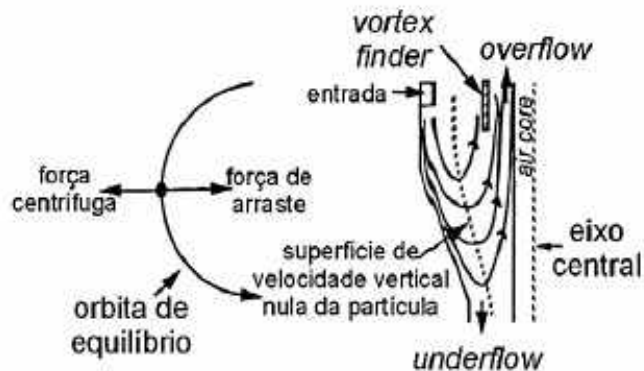


Figura 2.5- Dinâmica das forças atuantes sobre uma partícula.

Fonte: MOGNON, 2015.

O movimento de uma partícula em ambas as direções tangencial e vertical não é oposto à nenhuma das forças (centrífuga e arraste), de modo que as componentes de velocidade da partícula nessas direções podem ser consideradas iguais às componentes de velocidade do fluxo  $v_t$  e  $v_a$  (SVAROVSKY, 2000). Uma vez que a força centrífuga atua na direção do raio, essa força impede que a partícula siga o escoamento radial interno e assim, fique sujeita à “elutriação centrífuga”.

Se a força centrífuga atuante na partícula excede a força de arraste, a mesma move-se radialmente em direção à parede do equipamento. Caso contrário, a partícula é carregada para dentro e move-se em direção ao centro do hidrociclone (SVAROVSKY, 2000).

Uma vez que as forças de arraste e centrífuga são determinadas pelo valor de  $v_r$  e  $v_t$ , respectivamente para uma dada partícula, o conhecimento dos valores relativos à tais componentes em todas as posições dentro da zona de separação são decisivos para a determinação da performance global do hidrociclone (SVAROVSKY, 2000).

Muitos pesquisadores têm como foco o desenvolvimento de modelos que descrevam fielmente o processo de separação em hidrociclones e que permitam a

predição e estudo das componentes de velocidade do fluxo e da partícula. Contudo, considerando a complexidade do padrão de escoamento e a turbulência do fluido, a presença das partículas movimentando-se em turbilhão e existência das forças de interação partícula- partícula tornam tal trabalho muito complexo, de modo que atualmente não exista um modelo completamente adequado. Muitos estudos e simulações são feitos considerando sistemas diluídos, entretanto na indústria os hidrociclones deparam-se com uma vasta gama de suspensões que variam de líquidos límpidos até concentrações de 30 a 60% de sólidos, o que impede a aplicação prática de muitos modelos (SVAROVSKY, 2000).

### **2.2.2- Mini hidrociclones**

A definição de mini hidrociclone é controversa. Segundo Tavares *et al.* (2002), são considerados mini- hidrociclones os hidrociclones de diâmetro inferior a 75 mm. Yu *et al.* (2017) consideram mini hidrociclones equipamentos com diâmetro entre 1 e 10 mm.

Tratam-se de equipamentos capazes de produzir elevadas forças centrífugas devido ao pequeno diâmetro. Cilliers e Harrison (1997) afirmaram que campos de 10.000 a 50.000 g podem ser desenvolvidos em um hidrociclone de 10 mm de diâmetro, com uma capacidade de aproximadamente 150 L/h.

Nesse cenário, os mini- hidrociclones tornaram-se equipamentos populares devido à estrutura simples, conveniente instalação, operação contínua, baixo custo e capacidade de processamento e são atualmente utilizados para a separação e concentração de partículas finas.

### **2.2.3- Variáveis de interesse no projeto de hidrociclones**

No processo de desenvolvimento, otimização e aplicação de novas geometrias de hidrociclone, faz-se necessária a utilização de uma série de variáveis associadas ao equipamento. Dessa forma, são apresentados a seguir alguns dos parâmetros usualmente utilizados na prática industrial e também reportados na literatura.

### 2.2.3.1- Concentrações mássicas

As concentrações mássicas das correntes de *underflow* e alimentação consistem nas variáveis base para a estimativa da eficiência de um hidrociclone. Seus valores podem ser facilmente obtidos por métodos gravimétricos e seu cálculo pode ser realizado pelas expressões mostradas nas Equações 2.1 e 2.2, nas quais os índices ‘a’ e ‘u’ fazem referência às correntes de alimentação e *underflow*, respectivamente. A variável W refere-se à taxa mássica total da suspensão,  $C_w$  à concentração mássica de sólidos e  $W_s$  à taxa mássica de sólidos.

$$C_{w_u} = \frac{W_{s_u}}{W_u} \quad (2.1)$$

$$C_{w_a} = \frac{W_{s_a}}{W_a} \quad (2.2)$$

### 2.2.3.2- Vazão volumétrica

As vazões volumétricas das correntes de *underflow* e alimentação são definidas pelas Equações 2.3 e 2.4, em que  $\rho_u$  e  $\rho_a$  podem ser calculadas pelas Equações 2.5 e 2.6 e indicam densidades do *underflow* e alimentação, respectivamente.

$$Q_u = \frac{W_u}{\rho_u} \quad (2.3)$$

$$Q_a = \frac{W_a}{\rho_a} \quad (2.4)$$

$$\rho_u = \frac{\rho_{líq}}{1 - C_{w_u} \left( 1 - \frac{\rho_{líq}}{\rho_{sólido}} \right)} \quad (2.5)$$

$$\rho_a = \frac{\rho_{líq}}{1 - C_{w_a} \left( 1 - \frac{\rho_{líq}}{\rho_{sólido}} \right)} \quad (2.6)$$



### 2.2.3.3- Eficiência total

A eficiência total ( $\eta$ ) é definida como a razão entre a quantidade mássica de sólidos coletados pelo duto de *underflow* e a quantidade mássica de sólidos alimentados no hidrociclone sem levar em consideração se a separação ocorreu por arraste ou centrifugação (VIEIRA, 2006). É definida pela Equação 2.7 e expressa um parâmetro importante para análise da aplicabilidade do equipamento.

$$\eta = \frac{C_{w_u} W_u}{C_{w_a} W_a} \quad (2.7)$$

Geralmente sua maximização é de grande interesse, no entanto em operações de classificação ou concentração de sólidos, esse parâmetro se torna secundário no processo de otimização, uma vez que respostas como diâmetro de corte e/ou razão de líquido tornam-se mais relevantes.

### 2.2.3.4- Razão de líquido

A razão de líquido ( $R_L$ ) é definida como a razão entre a quantidade líquido direcionada ao *underflow* e a quantidade total de líquido alimentada ao equipamento, expressa pela Equação 2.8.

$$R_L = \frac{W_u(1 - C_{w_u})}{W_a(1 - C_{w_a})} \quad (2.8)$$

### 2.2.3.5- Eficiência total reduzida

A eficiência total reduzida ( $\eta'$ ) considera somente as partículas coletadas no *underflow* devido à ação do campo centrífugo, desconsiderando a influência da divisão de fluxos. Dessa forma, a eficiência total reduzida, representada pela Equação 2.9 proposta por Kelsall (1953), desconta da eficiência total o efeito de arraste que o líquido proporciona (efeito 'T'), representado pela resposta razão de líquido ( $R_L$ ) (VIEIRA, 2006).

$$\eta' = \frac{\eta - R_L}{1 - R_L} \quad (2.9)$$

### 2.2.3.6- Curva de eficiência granulométrica

Para quaisquer separadores com desempenho dependente do tamanho de partícula, como por exemplo, hidrociclones, centrífugas sedimentadoras ou decantadores, a eficiência de classificação é função do tamanho de partícula e uma representação gráfica de tais eficiências individuais  $G(d)$  é denominada curva de eficiência granulométrica (também chamada de curva de partição, curva de desempenho ou curva de *Tromp*), uma função contínua, geralmente apresentada em escala logarítmica (SVAROVSKY, 2000), que é mostrada na Figura 2.6.

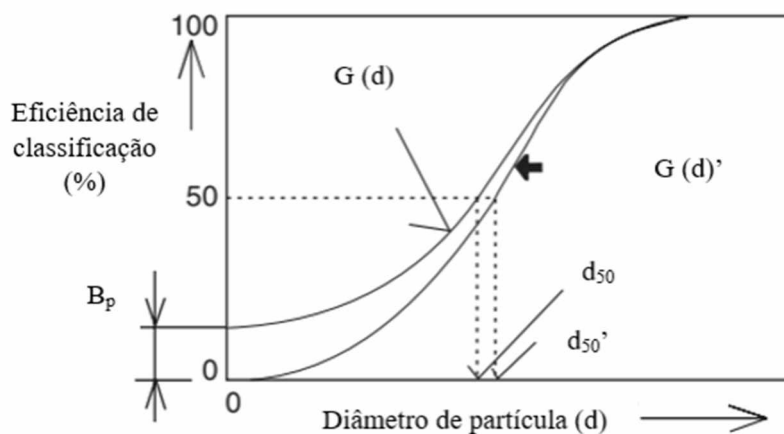


Figura 2.6- Curva de eficiência granulométrica para um hidrociclone.

Fonte: Adaptado de SVAROVSKY, 2000.

Para hidrociclones,  $G(d)$  geralmente relaciona a fração de material alimentado, com determinado diâmetro ( $d$ ), que é direcionada ao *underflow*, como pode ser visto na Equação 2.10.

$$G(d) = \frac{W_{S_u} \cdot \Delta X_u(d)}{W_{S_a} \cdot \Delta X_a(d)} = \eta \frac{\Delta X_u(d)}{\Delta X_a(d)} \quad (2.10)$$

Os termos  $\Delta X_u(d)$  e  $\Delta X_a(d)$  são as frações de sólido com diâmetro característico 'd' nas correntes de *underflow* e alimentação, respectivamente. Tais frações são obtidas através da análise granulométrica dos sólidos de cada corrente e correspondem a distribuição diferencial (ou discreta) dos tamanhos de partícula.

Na Figura 2.6 é possível observar que a curva de partição(d) apresenta uma assíntota na região de menor diâmetro em um valor específico, usualmente referido com *by-pass* ( $B_p$ ) para hidrociclones (PASQUIER; CILLERS, 2000). Isso ocorre pelo fato de que a separação em hidrociclone produz correntes de grossos que contém uma carga de líquido considerável e assim, os valores de eficiência não são nulos para partículas com diâmetros próximos de zero. Dessa forma,  $B_p$  mensura diretamente a fração de partículas que não sofrem o efeito de separação do equipamento.

A quantificação do parâmetro  $B_p$  é importante para a redução da assíntota para zero na região das partículas finas e permite a obtenção da curva de eficiência granulométrica reduzida  $G'(d)$  definida pela Equação 2.11. Segundo Svarovsky (2000) e Braun e Bohnet (1990) seu valor geralmente é igual a razão de líquido ( $R_L$ ), pois partículas muito finas simplesmente seguem o líquido e são separadas em direção ao *underflow* e ao *overflow* na mesma razão que o fluido. Já alguns autores, como Austin e Klimpel (1981) mostraram através de dados experimentais que não há razões fundamentadas para considerar o *by-pass* igual a razão de líquido.

$$G'(d) = \frac{G(d) - B_p}{1 - B_p} \quad (2.11)$$

Apesar da divergência entre autores, considera-se em alguns trabalhos que  $R_L$  é uma aproximação bem próxima para a o *by-pass* em condições de baixa concentração de sólidos na alimentação e torna o parâmetro facilmente mensurável (MOGNON, 2015).

Na presença do efeito *fish-hook*, a curva deixa de apresentar um formato convencional do tipo 'S' e passa-se a observar um aumento de eficiência anormal para as partículas ultrafinas, como pode ser visto na Figura 2.7. Mesmo sendo reportado por diversos autores, tal efeito continua sendo controverso pois ainda se discute sua veracidade como fenômeno físico, sendo visto por muitos como decorrente do erro experimental (SVAROVSKY, 2000).

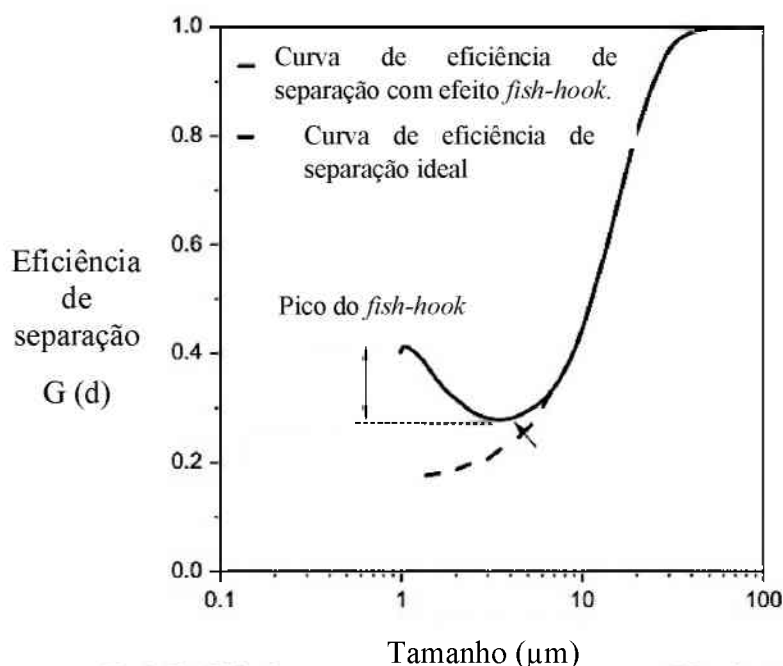


Figura 2.7- Curva de eficiência granulométrica com a presença do efeito *fish-hook* e a curva de separação ideal.

De toda forma, o efeito *fish-hook* deve ser levado em consideração na modelagem das curvas de eficiência granulométrica quando é observado e assim, faz-se necessária a escolha de um modelo e uma correção para o *by-pass* mais adequados (SVAROVSKY, 2000).

#### 2.2.4 - Estudos publicados na literatura acerca de hidrociclones

Bicalho *et al.* (2012) utilizaram um mini hidrociclone modular de 15 mm de diâmetro característico para separar microrganismos (*Saccharomyces cerevisiae*) de água. Para isso, os autores utilizaram um planejamento fatorial a três níveis, a fim de verificar a influência do diâmetro de *overflow*, diâmetro de alimentação, ângulo de cone e pressão de alimentação. Obtiveram então correlações empíricas entre os parâmetros analisados e as variáveis de interesse no projeto de hidrociclone, concluindo que a capacidade do hidrociclone foi aumentada pelo aumento na pressão de alimentação e dos diâmetros de *overflow* e alimentação, assim como pela redução do ângulo de cone. Além disso, a eficiência total de separação foi maximizada através da redução do ângulo de cone e dos diâmetros de *overflow* e alimentação combinada com aumento da pressão

de alimentação. Foi observado também um aumento na razão de líquido com redução de todas as variáveis estudadas.

Neese *et al.* (2014) bombearam com o auxílio de uma bomba de diafragma uma suspensão de barita contendo partículas de no máximo 7  $\mu\text{m}$  para um hidrociclone de 10 mm de diâmetro característico. Em 40 psi e 20 °C, obtiveram diâmetros de corte de até 0,7  $\mu\text{m}$ . Na temperatura de 50 °C obtiveram  $d_{50}$  de até 0,5  $\mu\text{m}$  e uma vazão de 0,6  $\text{m}^3/\text{h}$ . Além disso, conduziram experimentos a 40 psi descartando *underflow* e recirculando o *overflow*. Concluíram que quanto maior a recirculação, maior a separação obtida. Com 120 minutos de recirculação, os autores obtiveram uma média de  $d_{50}$  igual a 0,2  $\mu\text{m}$ . Os autores constataram também a presença do efeito *fish-hook* em suas curvas de eficiência de separação, indicando que os valores de  $d_{50}$  são apenas estimativas do diâmetro de corte do equipamento.

Mognon (2015) estudou a aplicabilidade de hidrociclones de 30 mm de diâmetro como equipamentos para remoção de sólidos de um fluido de perfuração, afim de tratá-lo para posterior reutilização. A partir de um estudo experimental e estatístico, os autores definiram as configurações operacionais e geométricas ótimas, utilizando como variáveis o ângulo de cone, comprimento do *vortex finder*, diâmetro de *underflow*, comprimento da região cilíndrica e pressão. Além disso, utilizando a geometria com melhor desempenho, os autores realizaram experimentos em condições próximas às de campo, por meio do uso de um fluido pseudoplástico. Por fim, os autores obtiveram correlações empíricas correlacionando as variáveis com as respostas estudadas. Observou-se que a eficiência total e a razão de líquido foram afetadas majoritariamente pelo diâmetro de *underflow*. Já para a capacidade, a pressão de alimentação foi a variável de maior efeito.

Os mini- hidrociclones também foram aplicados na separação de partículas finas de terras raras em suspensões. Yu *et al.* (2017) utilizaram um hidrociclone de 10 mm de diâmetro, seção cônica com 94 mm de altura e ângulo de cone igual 4°, com diâmetros de internos de *overflow* e *underflow* iguais a 2,5 mm para separar os óxidos de cério e lantânio de uma lama de polimento, afim de reciclar tais óxidos. O tamanho máximo das partículas em suspensão foi de 34,67  $\mu\text{m}$  e os autores por meio de um planejamento composto central, verificaram a influência da vazão de alimentação, a concentração da alimentação e a divisão de fluxo, na eficiência total de separação. Concluíram que uma capacidade de 223 L/h é obtida em hidrociclones de 10 mm de diâmetro operando a 0,64 MPa e que a razão de líquido diminui com o aumento da pressão. Além disso,

verificaram que a vazão de alimentação teve efeito positivo significativo sobre a eficiência de separação e que um aumento na razão de líquido leva à uma diminuição na mesma. Em relação a concentração de alimentação, os autores observaram um efeito positivo na eficiência de separação, uma vez que a variação de 79,9% a 86,1% foi obtida variando-se a concentração de 0,2 para 0,8 em porcentagem mássica. Por fim, a eficiência total de separação foi modelada usando a técnica da superfície de resposta e os parâmetros ótimos para uma eficiência igual a 92,5% foram: 1.406 L/h de vazão de alimentação, razão de líquido igual a 20% e concentração igual a 1%.

O potencial dos mini- hidrociclones para uso na separação de elementos terras raras foi demonstrado por Takaya *et al.* (2018) em um amplo estudo com sedimentos marítimos coletados na Ilha de *Minamitorishima*, no Japão. Utilizando amostras do fundo do mar, com diferentes concentrações totais de elementos terras raras e ítrio (normalmente rica, altamente rica, extremamente rica), estudou-se a liberação e associação dos minerais de interesse e a composição do material em determinadas faixas granulométricas. Foi possível então, identificar que as partículas <20 µm apresentavam ao mesmo tempo a menor concentração e correspondiam a aproximadamente 80, 65 e 55% da massa total de cada amostra, levando os autores a propor a hidrociclonagem como técnica apropriada para processamento mineral, afim de elevar o valor econômico do material. O hidrociclone utilizado foi o modelo comercial *Super-30-Cyclone*, da *Nihon Bunri Co*, com o objetivo de separar as partículas >15-20 µm. As recuperações dos elementos terras raras e ítrio no *underflow* reportadas foram 70,7; 75 e 93% para as amostras normalmente, altamente e extremamente ricas, respectivamente, indicando o tratamento com hidrociclone como um método efetivo para processamento preliminar, sendo capaz de reduzir significativamente o volume da lama no *underflow* e a massa se comparado a amostra original, além de apresentar baixo custo de instalação, operação e manutenção, podendo ser operado *in-situ*, no fundo do mar.

### 3.1- Unidade experimental

A unidade experimental utilizada neste trabalho está montada no Laboratório da Unidade Avançada de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, cujo esquema encontra-se na Figura 3.1.

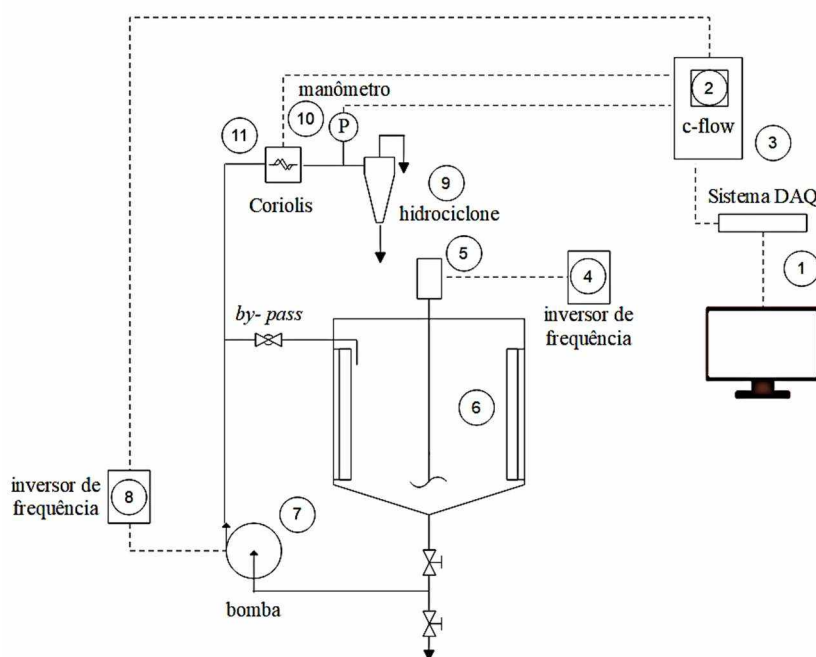


Figura 3.1- Unidade experimental.

Os principais componentes da unidade encontram-se listados a seguir:

1. Sistema de aquisição de dados composto por um computador e uma placa de aquisição de dados *National Instruments M-series USB 6003*;
2. *Display* de vazão mássica e temperatura;
3. *C-flow* acoplado ao Coriolis;
4. Inversor de frequência (Modelo CFWO8, WEG) para o controle da velocidade de rotação do agitador;
5. Agitador mecânico de 0,55 HP com rotação máxima de 1.680 rpm da WEG;
6. Tanque de 160 litros em aço inox destinado a descarga das correntes de *underflow* e *overflow*, bem como alimentação do hidrociclone;

7. Moto-bomba centrífuga, de 7,5 HP, rotação máxima de 3.515 rpm, temperatura de operação máxima de 100 °C, de selagem hidrodinâmica da WEG, especificada especialmente para operação com lammas;
8. Inversor de frequência Modelo CFW 700, da WEG, para controle da velocidade de rotação da bomba;
9. Hidrociclone modular usinado em poliacetal resinado;
10. Manômetro digital indicador de pressão, para faixa de medição de 0 a 100 psi, *Dwyer Instruments*;
11. Sensor para medição de vazão de alimentação do tipo Coriolis, modelo TCM- 28K, para vazões menores que 28.000 kg/h, pressão máxima e temperatura de operação iguais a 100 bar e 100 °C, respectivamente.

Além disso, a unidade conta com válvulas do tipo gaveta e a tubulação que sai do recalque da bomba é dividida em duas correntes: uma linha de *bypass* e uma linha alimentação do hidrociclone. Durante os ensaios, as correntes de *overflow* e *underflow* retornavam ao tanque de armazenamento. Cabe ressaltar que durante todos os experimentos a abertura da válvula de *bypass* foi mantida fixa.

Com o intuito de facilitar e tornar mais preciso o registro dos sinais de pressão e vazões mássica medidos foi instalado, anexo a unidade de hidrociclonagem um sistema de controle proporcional ligado a um controlador programado no software *LabVIEW 10*.

A função de atuação do controlador implementada está mostrada na Equação 3.1, em que R é resposta do controlador sobre o inversor de frequência da bomba,  $K_c$  é a constante de proporcionalidade do controlador especificada pelo usuário.  $\Delta P_{sp}$  e  $\Delta P_m$  referem-se as quedas de pressão do *set point* e a medida pelo sensor acoplado à alimentação do hidrociclone, respectivamente.

$$R = K_c (\Delta P_{sp} - \Delta P_m) \quad (3.1)$$

Uma visualização da interface gráfica e diagrama de blocos do sistema de controle implementados está disponível no APÊNDICE A.



### **3.2- Material Particulado**

A seleção do material particulado utilizado nesse trabalho levou em conta características desejáveis para a realização de ensaios e análises com maior precisão e exatidão, considerando como crucial as seguintes características: facilidade de dispersão a fim de evitar a formação de grumos ou aglomerações e a resistência à quebra por cisalhamento ou impacto.

Além disso, buscou-se uma amostra que apresentasse um teor de elementos terras raras e uma distribuição granulométrica adequada. Para isso, análises de varredura foram realizadas e os resultados da caracterização do material encontram-se na seção de Resultados e discussões.

### **3.3- Hidrociclones e planejamentos experimentais**

Objetivando estudar o processo de classificação do concentrado fosfático contendo minérios de terras raras, efetuou-se um planejamento experimental levando em conta diferentes dimensões geométricas e condições de pressão de alimentação para o hidrociclone.

Os hidrociclones adotados foram os do tipo modular, usinados em poliacetal resinado. O esquema de posicionamento dos módulos do hidrociclone utilizado nos experimentos pode ser visto na Figura 3.2.

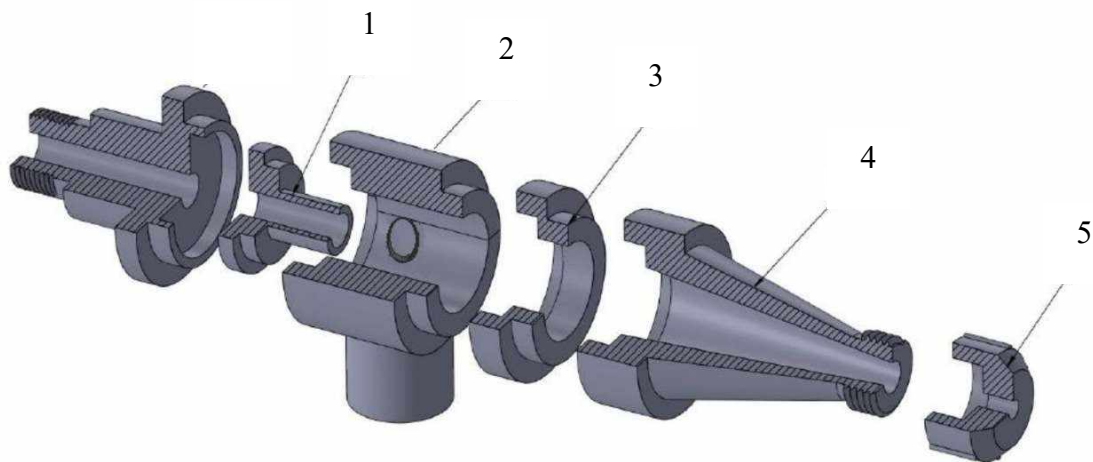


Figura 3.2- Esquema de posicionamento dos módulos intercambiáveis.

Fonte: Adaptado de MOGNON, 2015.

As peças que possibilitam a variação das proporções geométricas de acordo com o planejamento experimental adotado estão descritas a seguir:

1. *Vortex finder*: Permite a alteração do comprimento e diâmetro do orifício de *overflow*;
2. Alimentação: Permite a alteração da forma e tamanho do orifício de alimentação;
3. Região cilíndrica: Permite a alteração do comprimento da região cilíndrica;
4. Região cônica: Permite a alteração do ângulo da região cônica;
5. Orifício do *underflow*: permite a alteração do diâmetro do orifício de *underflow*.

Nos experimentos apresentados neste trabalho, apenas os módulos de comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ), ângulo da região cônica ( $\theta$ ) e diâmetro do orifício de *underflow* ( $D_u$ ) foram escolhidos para estudo em vista das peças disponíveis. Assim, os módulos de alimentação e o *vortex finder* foram mantidos fixos.

O diâmetro característico do hidrociclone utilizado era igual a 30 mm. A alimentação foi feita com orifício tangencial de diâmetro igual a 9,1 mm. Já o *vortex finder* utilizado tem diâmetro interno e comprimento iguais a 10,5 mm e 20 mm, respectivamente.

As condições dos experimentos e o tratamento dos dados foram feitos de acordo com a metodologia do planejamento experimental (BOX *et al.*, 1978) e da técnica de

superfície de resposta (MYERS, 1976). Realizou-se então, um planejamento composto central, com quatro fatores, afim de reduzir o esforço experimental.

O planejamento foi composto por 36 experimentos, sendo 10 réplicas independentes no ponto central. O número de réplicas e o valor de  $\alpha$  foram selecionados a fim de se obter a ortogonalidade do planejamento proposto e atingir os níveis de  $\alpha$  igual a -2 e 2, tendo em vista os módulos disponíveis.

As condições de operação que possibilitavam um funcionamento estável e seguro dos hidrociclones foram determinadas experimentalmente, ao longo de ensaios preliminares, verificando-se os valores mínimo e máximo para a pressão de alimentação.

Para a realização deste planejamento utilizou-se uma suspensão de concentrado de rocha fosfática convencional em água, com concentração igual a 1% em volume.

A Tabela 3.1 apresenta os níveis utilizados para cada uma das variáveis selecionadas.

Tabela 3.1 – Níveis dos fatores que compõem o planejamento composto central para definição da geometria do hidrociclone.

Nível	$\theta$ (°)	$L_c$ (mm)	$D_u$ (mm)	P(psi)
$-\alpha = -2$	6	42	4	10
-1	7	52	5	15
0	8	62	6	20
1	9	72	7	25
$\alpha = 2$	10	82	8	30

Os resultados obtidos foram tratados no software STATISTICA® 10.0, que permitiu a obtenção das correlações para a eficiência total, razão de líquido e vazão mássica.

De acordo com a metodologia apresentada por Myers *et al.* (1995) utilizada para o planejamento apresentado, as variáveis de interesse serão comumente apresentadas em suas formas codificadas, denotadas por  $\bar{\theta}$ ,  $\bar{L}_C$ ,  $\bar{D}_U$  e  $\bar{P}$ . Essas variáveis representam

os valores dos níveis apresentados pela Tabela 3.1, sendo facilmente obtidas por meio das Equações 3.2 a 3.5.

$$\bar{\theta} = \frac{\theta[^\circ] - 8}{1} \quad (3.2)$$

$$\bar{D}_u = \frac{D_u[\text{mm}] - 6}{1} \quad (3.3)$$

$$\bar{L}_c = \frac{L_c[\text{mm}] - 62}{10} \quad (3.4)$$

$$\bar{P} = \frac{P[\text{psi}] - 20}{5} \quad (3.5)$$

Com base nas Equações 3.2 a 3.5 e nos níveis apresentados na Tabela 3.1, o conjunto completo dos 36 experimentos está apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Planejamento composto central para obtenção da geometria do hidrociclone.

<b>Experimento</b>	$\bar{\theta}$	$\bar{L}_c$	$\bar{D}_u$	$\bar{P}$
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	1
3	-1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	1	1	1
9	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0

<b>Experimento</b>	$\bar{\theta}$	$\bar{L}_c$	$\bar{D}_u$	$\bar{P}$
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0
31	0	0	0	0
32	0	0	0	0
33	0	0	0	0
34	0	0	0	0
35	0	0	0	0
36	0	0	0	0

Finalizado o planejamento apresentado na Tabela 3.2, fixou-se o menor ângulo de cone ( $6^\circ$ ), o maior comprimento da região cilíndrica (82 mm) e a maior pressão (30 psi) com o intuito estudar o efeito da variação do diâmetro de *underflow* (que pode ser considerado uma variável operacional) e da concentração nas respostas capacidade, razão de líquido e eficiência, objetivando avaliar a influência de tais variáveis no desempenho do equipamento.

Para isso, um planejamento do tipo fatorial, de 2 fatores e 3 níveis foi adotado. As variáveis utilizadas e os respectivos níveis podem ser vistos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Níveis dos fatores que compõem o planejamento  $3^k$  para avaliação das condições de campo.

Nível	C (% vol.)	D <sub>u</sub> (mm)
-1	1	4
0	5	6
1	9	8

A adimensionalização (codificação) das variáveis independentes estudadas está apresentada nas Equações 3.6 e 3.7.

$$\bar{C} = \frac{C[\%]-5}{4} \quad (3.6)$$

$$\bar{D}_u = \frac{D_u[\text{mm}]-6}{2} \quad (3.7)$$

Com base na Equações 3.6, 3.7 e nos níveis apresentados na Tabela 3.3, o conjunto completo dos 9 experimentos está apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4- Planejamento fatorial completo para avaliação das condições de campo.

<b>Experimento</b>	$\bar{C}$	$\bar{D}_u$
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

Ressalta-se que a maior concentração de material particulado utilizada neste trabalho foi de 9% em volume, em decorrência da massa de sólidos disponível, a grande variação de temperatura do sistema quando operando em concentrações elevadas e a maior dificuldade para identificar efeitos das variáveis sobre as respostas investigadas, na faixa de pressão utilizada.

### **3.4- Procedimentos experimentais**

A seguir serão descritos com detalhes os procedimentos adotados para obtenção dos resultados apresentados ao longo desta dissertação.

#### **3.4.1- Escolha do material**

Amostras de concentrado fosfático provenientes de Catalão, Tapira e Araxá, duas amostras de gesso geradas nas unidades de ácido fosfórico de uma empresa produtora de fertilizantes situada em Uberaba (MG), uma gerada com a alimentação da unidade com concentrado fosfático proveniente de Araxá e Tapira (denominado Gesso 1) e outra gerada com a alimentação da unidade com concentrado fosfático de Catalão e Tapira (Gesso 2), além do resíduo da lagoa de efluentes da unidade de Uberaba (MG) reagido com calcário, foram recebidas e caracterizadas por meio de uma análise de

varredura através de fluorescência de raios X para determinação da concentração aproximada de óxidos de terras raras.

A análise de varredura foi feita utilizando-se um equipamento *S8 Tiger* da *Bruker*, com o estojo de calibração para análises semi- quantitativas *GEOQUANT- M* em pastilhas prensadas.

Após a escolha, o concentrado fosfático proveniente de Catalão (GO) foi seco em estufa por 24 horas a 105 °C, posteriormente homogeneizado em betoneira, quarteado e acondicionado em sacos fechados de aproximadamente 3,5 quilogramas.

### **3.4.2- Caracterização do material**

#### **3.4.2.1- Teores de OTRs no material particulado: Fluorescência de raios X (FRX)**

As porcentagens em massa dos óxidos de elementos terras raras em uma amostra representativa do material proveniente de Catalão (GO), submetida inicialmente a peneiramento utilizando as peneiras de 140, 170, 230, 450 e 500 *mesh* da série *Tyler*, foram mensuradas por Fluorescência de Raios X. Tais análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT- USP).

Os resultados para cada fração granulométrica apresentados neste trabalho foram determinados em amostras fundidas com tetraborato de lítio anidro na diluição 1: 7 gramas, na calibração FTR-1 (Fosfatos de terras raras), relativas à análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca *PANalytical*, modelo *Zetium*.

As análises de perda ao fogo (PF) para cada faixa granulométrica foram efetuadas à 1.020°C por 2 horas.

É interessante ressaltar que a fluorescência de raios-x fornece resultados de porcentagem mássica de cada elemento, na forma do óxido mais estável.

#### **3.4.2.2- Formas mineralógica no concentrado fosfático: Difração de raio X**

A difração de raios X é um fenômeno no qual os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme causam um padrão de interferência nas ondas de



um feixe incidente de raios X. É uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de cristais, no qual os átomos cristalinos fazem com que o feixe incidente difrate em direções específicas. Medindo-se os ângulos e a intensidade dos feixes difratados, por meio de um difratograma pode-se identificar materiais, definir estruturas tridimensionais e a densidade de elétrons dentro dos cristais, determinando por exemplo, suas ligações químicas.

Para as análises de difração de raios-X, as amostras sólidas foram submetidas ao peneiramento utilizando-se as peneiras de 140, 170, 230, 450 e 500 *mesh* da série *Tyler*, com aberturas iguais a 106, 90, 63, 32 e 25  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As amostras *bulk* e menor que 25  $\mu\text{m}$  tiveram suas estruturas cristalinas avaliadas por difração de raios-X utilizando uma fonte de luz síncrotron (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron- LNLS, Campinas, Brasil). Em resumo, as amostras foram secas e acondicionadas em um porta-amostras de 1 grama. Realizou-se a varredura com  $2\theta$  variando de 10 a  $100^\circ$ , em comprimento de onda próximo ao do cobre e igual a  $\text{CuK}\alpha=1,54980536 \text{ \AA}$  (8 keV).

Os difratogramas obtidos foram interpretados com auxílio do *Mineralieatlas* e do banco de dados *WebMinerals*.

### 3.4.2.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – EDS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) acoplado, foi utilizada para caracterização morfológica da superfície e análise química pontual do material particulado. O equipamento encontra-se instalado na Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), no laboratório de microscopia eletrônica de varredura.

Para esta análise, a amostra de concentrado fosfático foi primeiramente fixada em um *stub* com auxílio de fita dupla face de carbono e recoberta com uma fina camada de ouro no metalizador (LEICA- EM SCD050). Posteriormente, as análises foram realizadas em equipamento da *Carl Zeiss*, modelo EVO MA10.

### 3.4.3- Determinação da concentração de sólidos

De modo a mensurar os teores de sólidos das correntes de interesse durante os testes com os hidrociclones propostos, optou-se pelo método gravimétrico. Assim, todas

as amostras coletadas com o intuito de se determinar as concentrações mássicas foram submetidas ao seguinte procedimento experimental:

- Coleta em triplicata das amostras desejadas;
- Pesagem das amostras úmidas;
- Acondicionamento dos béqueres contendo as amostras em bandejas e secagem na estufa por 105°C por um período de 24 horas;
- Retirada das amostras da estufa e repouso para resfriamento até atingir a temperatura ambiente;
- Pesagem das amostras secas.

#### **3.4.4- Análises granulométricas**

As análises granulométricas realizadas neste trabalho, foram obtidas através da metodologia da difração de raio *laser* no Laboratório de Hidrociclonagem da FEQUI-UFU, utilizando-se o equipamento *MasterSizer® 2000* calibrado, conforme apresentado no APÊNDICE H.

Para a realização das análises, optou-se pela utilização do modelo de *Fraunhofer* para determinação da distribuição de tamanhos das partículas, devido à dificuldade na obtenção dos parâmetros ópticos (índice de refração e absorção) do material particulado utilizado. O dispersante escolhido foi a água e seus parâmetro ópticos já se encontravam previamente definidos na biblioteca do *MasterSizer® 2000*.

As amostras coletadas foram tratadas de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- Limpeza do equipamento, trocando-se diversas vezes a água contida em um béquer de plástico de 600 ml colocado na unidade de dispersão;
- Ajuste das configurações do aparelho de acordo com o material particulado e meio dispersante;
- Alinhamento automático ou manual dos lasers na velocidade de bombeamento igual a 1.400 (na escala de 600 a 4.000 do equipamento);
- Adição de 600 ml de água em um béquer de vidro na unidade de dispersão;
- Retirada das bolhas e ajuste da velocidade de bombeamento para 1.400;
- Leitura do *background*;
- Adição da amostra desejada devidamente homogeneizada e *start* no banho ultrassônico em 15 (escala de 2 a 20 do equipamento) por 30 segundos;

- Ajuste da velocidade de bombeamento para 2.000 para amostras de alimentação, 2.500 para amostras de *underflow* e 1.700 para amostras de *overflow*.
- Leituras da distribuição de tamanhos (o equipamento realiza automaticamente 5 leituras e fornece a média dos ensaios);
- Armazenamento dos dados e posterior tratamento.

### **3.4.5- Procedimentos adotados nos ensaios com hidrociclones**

A seguir são descritos os procedimentos adotados durante o uso da unidade experimental, bem como o processo de coleta de amostras e a preparação da polpa utilizada no planejamento experimental.

#### **3.4.5.1- Procedimento para hidrociclonagem**

- Limpeza do tanque e tubulações;
- Preenchimento do tanque da unidade experimental com aproximadamente 160 L de água;
- Start* no sistema de agitação;
- Adição de 160 gramas (1g para cada litro de água) de dispersante hexametáfosfato de sódio na água;
- Adição do sólido (quantidade necessária para se atingir a concentração volumétrica indicada no planejamento);
- A temperatura era anotada a cada 5 minutos para posterior ajuste da densidade da água;
- Montagem da geometria do hidrociclone segundo planejamento;
- Verificação da abertura do *by-pass* (posição fixada);
- Verificação da abertura da válvula de alimentação;
- Abertura da válvula que permite o fluxo entre o tanque e a bomba;
- *Start* na bomba centrífuga e ajuste do sistema de controle para a pressão requerida;
- Após estabilização da pressão, medição das vazões mássicas das correntes de *underflow* e *overflow* com auxílio de um béquer e cronômetro;
- Coleta de alíquotas de aproximadamente 100 ml das correntes de *overflow* e alimentação, ambas em triplicata. Tais amostras eram tratadas como descrito no item 3.4.3;

- Coleta do *overflow* (400 ml) e alimentação (100 ml) para análises granulométricas, conforme descrito no item 3.4.4;
- Em casos de alteração de concentração, somente a porcentagem volumétrica dos sólidos foi modificada.

## CAPÍTULO 4- Resultados e Discussões

---

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos através do planejamento, estudos e procedimentos descritos nos capítulos acima, assim como as discussões pertinentes a cada tópico.

### 4.1- Resultados da caracterização do material

A seguir são apresentados os resultados da caracterização do material quanto a distribuição da massa ao longo das faixas granulométricas, a composição, as fases cristalinas, bem como a escolha da corrente a ser separada para concentração física dos minerais contendo elementos terras raras.

#### 4.1.1. Material particulado

As concentrações de OTRs obtidas por FRX, em uma análise de varredura usando um método semi- quantitativo, para os concentrados fosfáticos de Catalão, Tapira, Araxá, Gesso 1, Gesso 2 e para o resíduo de lagoa de efluentes reagido com calcário foram de aproximadamente 2,12%, 1,23%, 0,73%, 0,79%, 0,77% e 0,68%.

Optou-se pela utilização de um concentrado de rocha fosfática, proveniente do processo de produção de fertilizantes fosfatados oriundo da região de Catalão (GO) tendo em vista a alta concentração de óxidos de terras raras (OTRs). O material apresentou densidade aparente de aproximadamente 2,65 g/cm<sup>3</sup> mensurado por picnometria, densidade real mensurada por picnometria com deslocamento de gás hélio igual a 3,109 g/cm<sup>3</sup> (*AccuPyc 1.330 da Micromeritics*) e uma distribuição granulométrica ampla, situando-se na faixa de 0,02 a 447 µm.

A granulometria do material foi obtida através do método de difração de raio laser (*MasterSizer® 2000*), descrita no item 3.4.4 está mostrada na Figura 4.1. Os dados utilizados estão apresentados no APÊNDICE B.

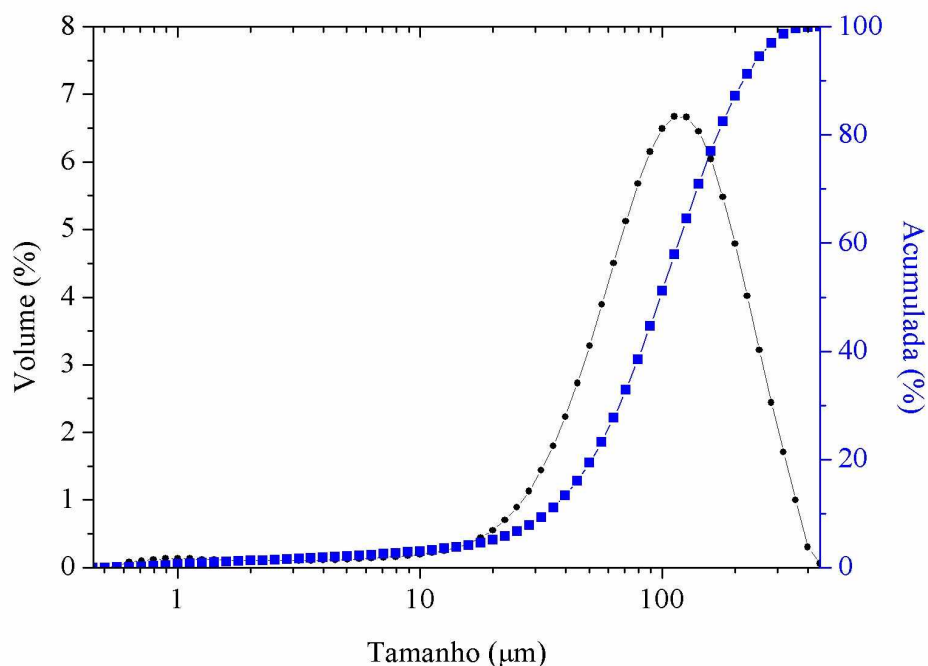


Figura 4.1- Distribuição granulométrica do concentrado fosfático utilizado.

O teor de óxidos de elementos terras raras, obtido por espectrometria de fluorescência de raios X de acordo com o item 3.4.2.1 e foi de aproximadamente 1,56% em massa, contendo óxidos de cério, lantânio, neodímio e praseodímio em diversas formas mineralógicas.

#### 4.1.2- Espectrometria de fluorescência de raios X

A Figura 4.2 apresenta os resultados de distribuição mássica obtidos após peneiramento da amostra de concentrado fosfático proveniente de Catalão (GO). Observa-se uma não homogeneidade da distribuição e que a fração menor que 25  $\mu\text{m}$  representa 5,46% da massa total.

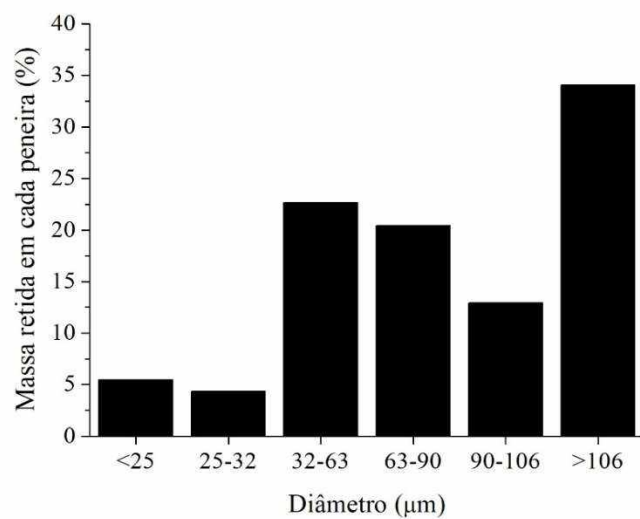


Figura 4.2- Caracterização do sólido: distribuição mássica.

Conhecida a composição mássica por peneira, a composição completa obtida por FRX de cada faixa granulométrica estudada pode ser vista na Tabela 4.1, na qual os óxidos de elementos terras raras estão destacados.

Tabela 4.1- Composição por faixa granulométrica.

Óxido (%)	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )						
	< 25	25- 32	32-63	63-90	90-106	>106	<i>Bulk</i>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,80	32,40	34,40	36,90	37,50	38,10	36,20
CaO	38,10	41,70	45,00	48,50	49,40	50,10	48,10
SiO <sub>2</sub>	4,81	5,39	4,37	3,02	2,72	3,18	3,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	0,74	0,53	0,31	0,22	0,16	0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,71	6,73	4,92	3,40	2,61	1,99	3,59
MgO	0,38	0,39	0,29	0,21	0,16	0,13	0,24
TiO <sub>2</sub>	6,52	4,34	2,94	1,71	1,17	0,70	1,93
SrO	0,90	0,94	0,95	0,98	0,96	0,93	0,96
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,14	0,15	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
MnO	0,45	0,31	0,22	0,15	0,11	0,10	0,16
BaO	1,37	1,10	0,82	0,48	0,36	0,25	0,46
SO <sub>3</sub>	0,17	0,13	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>1,26</b>	<b>1,05</b>	<b>0,87</b>	<b>0,76</b>	<b>0,67</b>	<b>0,63</b>	<b>0,78</b>
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,70</b>	<b>0,56</b>	<b>0,45</b>	<b>0,37</b>	<b>0,31</b>	<b>0,29</b>	<b>0,38</b>
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,48</b>	<b>0,39</b>	<b>0,34</b>	<b>0,31</b>	<b>0,28</b>	<b>0,27</b>	<b>0,31</b>
<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,07</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	<b>0,06</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34	0,21	0,13	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
ZrO <sub>2</sub>	0,97	0,70	0,54	0,32	0,21	0,14	0,35
ThO <sub>2</sub>	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Verifica-se observar que os principais componentes da amostra são fósforo e cálcio (devido a apatita) , ferro, titânio, silício, bário e cério (ETR).

Desta forma, concentração total dos óxidos de terras raras ( $\sum$ OTRs) em ppm para cada faixa granulométrica e do material *bulk* obtida por meio de FRX pode ser vista na Figura 4.3.



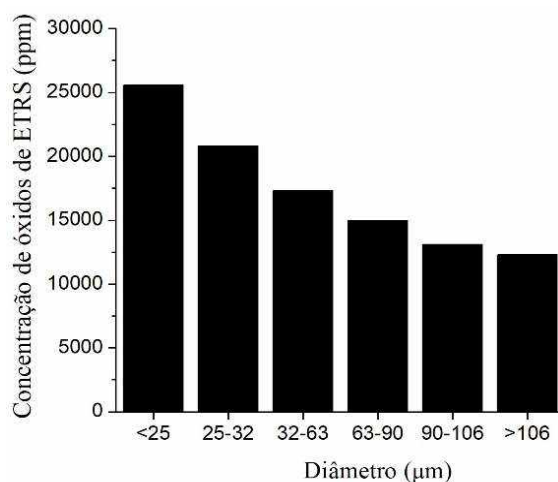


Figura 4.3- Caracterização do sólido: concentração total de óxido por faixa de tamanho de partícula.

Na Figura 4.3 pode-se observar que a fração menor que 25  $\mu\text{m}$  possui o maior teor de óxidos de elementos terras raras, apresentando mais de 25.000 ppm, enquanto a concentração do material *bulk* vista na Tabela 4.1, foi igual a 15.600 ppm.

Com auxílio das Figuras 4.2, 4.3 e da Tabela 4.1, foi possível calcular a porcentagem do total OTRs retida em cada peneira, que pode ser vista na Figura 4.4. Nota-se que a fração fina contém 9,18% do total de óxidos de terras raras, enquanto que a fração de grossos, maior que 106  $\mu\text{m}$ , retém 27,57%.

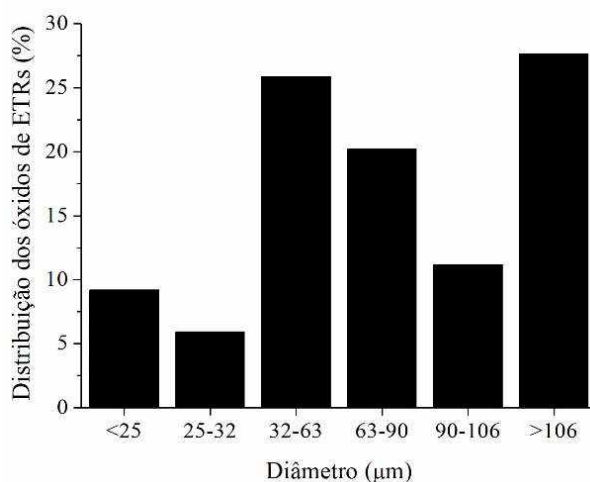


Figura 4.4- Caracterização do sólido: porcentagem mássica do total de óxidos por peneira.

#### 4.1.3. Determinação da fração granulométrica para separação

Tendo em vista os módulos disponíveis para hidrociclonagem e a distribuição granulométrica do material adotado e os estudos realizados por Mognon (2015), esperava-se ser possível separar uma fração menor que 25  $\mu\text{m}$  pelo *overflow* e uma maior que 25  $\mu\text{m}$  através da corrente de *underflow*. Afim de identificar qual fração apresentaria maior teor de óxidos de terras raras (OTRs), foi confeccionada a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Determinação da fração granulométrica para separação.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	<25	25-32	32-63	63-90	90-106	>106	Total
Massa em 100 gramas (g)	5,46	4,32	22,67	20,43	12,94	34,07	100 g
Massa de OTRs (g)	0,144	0,093	0,404	0,314	0,175	0,432	1,56 g
% Mássica em relação ao total de OTRs	9,18	5,92	25,80	20,04	11,17	27,57	100%

Na Tabela 4.2, a primeira linha indica as faixas de tamanho de partículas estudadas. Abaixo, é possível observar os dados de distribuição granulométrica do material, seguido pelos resultados de FRX para cada intervalo de tamanho. Na linha de número quatro é possível observar os resultados numéricos da Figura 4.3, que mostra a porcentagem correspondente de óxidos de terras raras.

Com base nos dados da Tabela 4.2 é possível verificar que há aproximadamente 1,56% em massa de óxidos de terras raras na alimentação, conforme mostrado abaixo.

Fração mássica teórica de OTRs na **alimentação** =  $1,56/100 = 1,56\%$

Levando-se em consideração que as frações separadas no *underflow* seriam as maiores que 25  $\mu\text{m}$  e as respectivas concentrações mássicas de OTRs, construiu-se o numerador da equação abaixo. Já o denominador compreende a massa em 100 gramas

que seria separada. Nota-se que o valor obtido para a fração teórica de OTRs no *underflow* é inferior ao da alimentação.

Fração mássica de OTRs no *underflow*=(0,093+0,404+0,314+0,175+0,432)/(100-5,46)

Fração mássica teórica de OTRs no *underflow*=0,0149= 1,49%

Considerando-se o *overflow* como a corrente de interesse, contendo somente a fração menor que 25  $\mu\text{m}$ , um valor aproximadamente 68% superior ao da alimentação seria obtido para a concentração mássica de óxidos de terras raras, como pode ser visualizado abaixo.

Fração mássica teórica de OTRs no *overflow* =0,144/5,46

→ Fração mássica teórica de OTRs no *overflow* = 0,0263= 2,63%

Assim, considerou-se o *overflow* como a corrente de interesse.

#### 4.1.4- Difração de raios X

Os resultados de difração de raios- X do material *bulk* e da fração granulométrica menor que 25  $\mu\text{m}$  estão mostradas nas Figuras 4.5 e 4.6. Nas figuras, os minerais identificados foram indicados por números acima dos respectivos picos característicos e estão apontados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Formula química das fases cristalinas predominantes no concentrado fosfático.

Número	Mineral	Forma química
1	Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
2	Carbonato hidroxilapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3(\text{OH})$
3	Despujolsita	$\text{Ca}_3\text{Mn}^{4+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$
4	Forsterita	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$
5	Quartzo	$\text{SiO}_2$
6	Tritomita- Ce	$(\text{Ce},\text{La},\text{Ca},\text{Y},\text{Th})_5(\text{Si},\text{B})_3(\text{O},\text{OH},\text{F})_{13}$
7	Belovita- Ce	$(\text{Sr},\text{Ce},\text{Na},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
8	Bassanita	$2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
9	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
10	Helandita	$(\text{Ca},\text{REE})_4\text{Y}_2\text{Al}(\text{Be},\text{Li})_{2-x}\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
11	Nioboesquinita	$(\text{Ce},\text{Ca})(\text{Nb},\text{Ti})_2(\text{O},\text{OH})_6$
12	Xenofilita	$\text{Na}_4\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$
13	Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$
14	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
15	Monazita	$\text{Ce}(\text{Ce}(\text{PO}_4))$

Na Figura 4.5, observa-se que a amostra *bulk* é composta principalmente por apatita (1) e carbonato-hidroxilapatita (2) ou possivelmente por fluorapatita, que devido ao baixo peso molecular do flúor é de difícil detecção por FRX ou DRX. Em relação aos minerais carreadores de terras raras, pode-se afirmar que a monazita (15) é o principal minério carreador. Além disso, notou-se a presença de tritomita- Ce (6) e helandita (10).

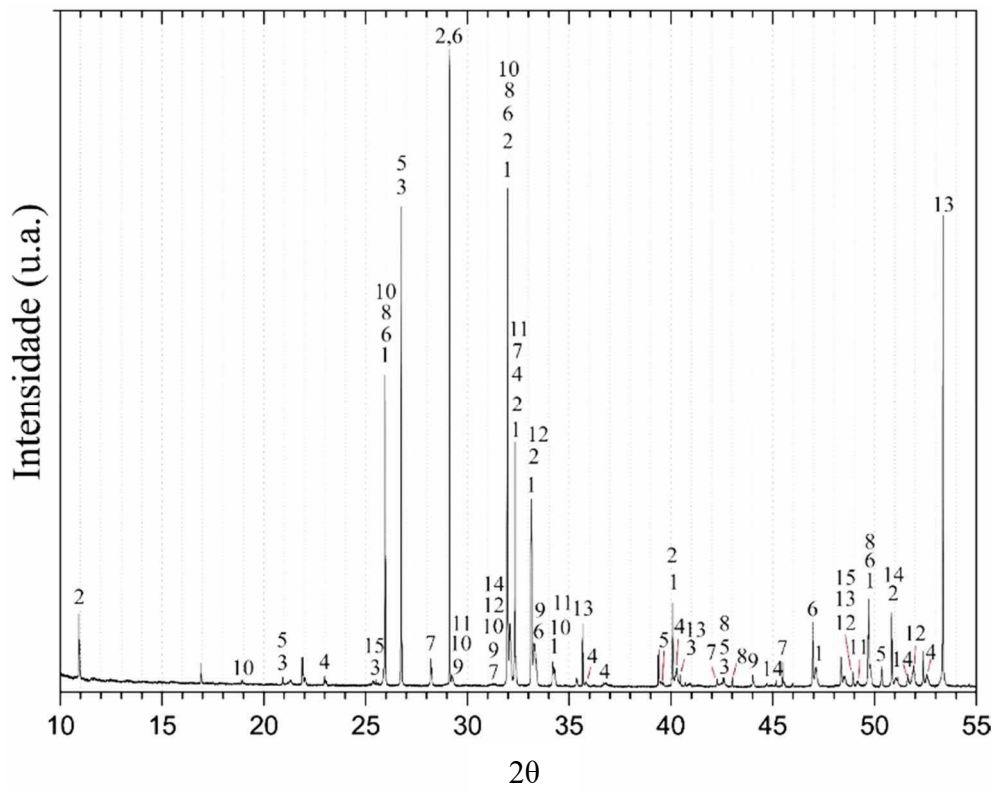


Figura 4.5- Difração de raios- X do material *bulk*.

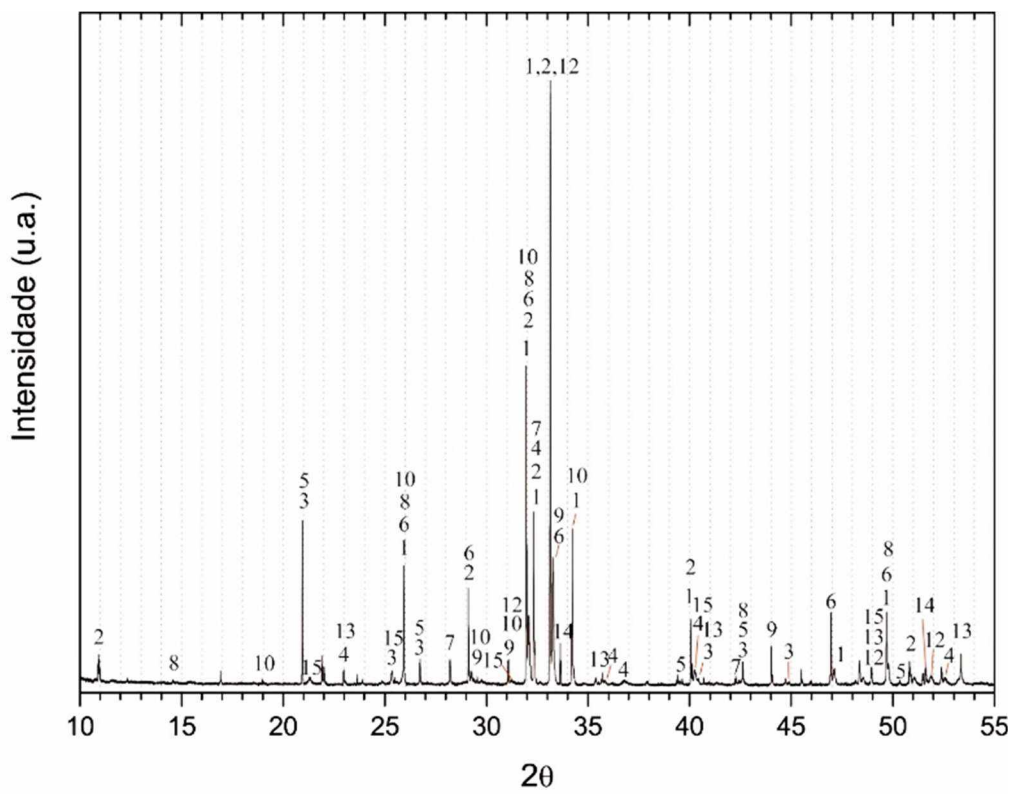


Figura 4.6- Difração de raios- X da fração menor que 25 μm.

#### 4.1.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – EDS

Na Figura 4.7(a) é possível observar em alta resolução a superfície da amostra. Além disso, a técnica permitiu a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilitou a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material.

Na Figura 4.7(b) é possível ver os locais selecionados na superfície para a leitura do espectro.

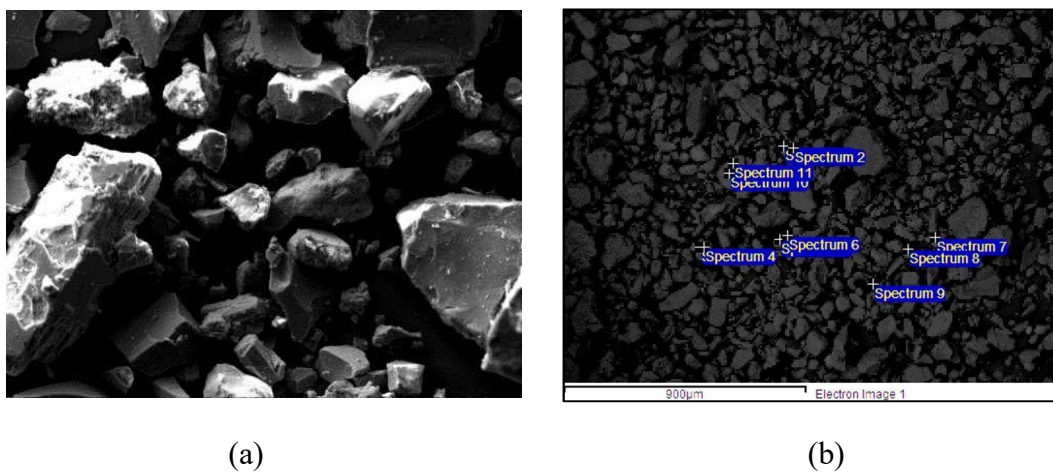


Figura 4.7- Microscopia eletrônica de varredura. (a) Superfície do material. (b) Pontos para análise no modo EDS.

Os resultados de detecção estão mostrados na Tabela 4.4 e indicam a porcentagem mássica pontual de OTRs.

Tabela 4.4- Elementos terras raras detectados por MEV/EDS para cada ponto da amostra.

<b>Ponto</b>	<b>La (%)</b>	<b>Ce (%)</b>	<b>Pr (%)</b>	<b>Nd (%)</b>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	3,6	19,17	0	8,56
4	4,33	17,08	0	7,78
5	12,96	21,49	3,56	3,98
6	14,74	22,24	0	3,51
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	6,44	18,86	2,99	6,31
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

#### **4.2-Resultados do estudo com hidrociclones**

A seguir, serão reportados os resultados obtidos para a geometria mais indicada para a separação proposta e os relacionados às condições de campo: diâmetro de *underflow* e concentração da polpa de alimentação.

#### **4.2.1- Resultados do planejamento composto central utilizando variáveis geométricas**

##### **4.2.1.1. Capacidade**

Os resultados completos obtidos através do planejamento apresentado na Tabela 3.2 podem ser conferidos no APÊNDICE C.

O tratamento estatístico dos resultados de capacidade de processamento permitiu a obtenção de uma correlação empírica das variáveis independentes selecionadas, que estão mostradas na Equação 4.1 em sua forma matricial. A equação apresenta apenas os parâmetros que influenciaram significativamente a resposta com 95% de confiança.

$$W_a \left( \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) = 1180,63 + \begin{bmatrix} -24,04 \\ 13,96 \\ 12,37 \\ 130,25 \end{bmatrix} X^T + X^T \begin{bmatrix} 0 & 0 & 3,03 & -3,28 \\ 0 & -5,72 & 0 & 0 \\ 3,03 & 0 & 5,03 & 0 \\ -3,28 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} X \quad (4.1)$$

O vetor de variáveis X é dado pela Equação 4.2 e as variáveis nele contidas encontram-se codificadas conforme as Equações 3.2 a 3.5 de acordo com o planejamento experimental da Tabela 3.2.

$$X = \begin{bmatrix} \bar{\theta} \\ \bar{L}_c \\ \bar{D}_u \\ \bar{P} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Pode-se observar através da Equação 4.1 que todas as variáveis escolhidas alteram alguma forma a resposta de interesse. O valor de  $R^2$  obtido para a equação apresentada foi de 0,99, indicando que o modelo proposto descreve de modo satisfatório a variabilidade dos dados obtidos. Cabe ressaltar que as variáveis comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ), diâmetro de *underflow* ( $D_u$ ) e pressão (P) de forma isolada contribuíram positivamente para a capacidade, enquanto a variável ângulo de cone ( $\theta$ ) foi a única que contribuiu negativamente para a resposta.

As Figuras 4.8 e 4.9 permitem analisar a distribuição dos resíduos para a Equação 4.1. Observa-se uma distribuição aleatória dos resíduos em torno da média, sem tendência, indicando uma distribuição normal.



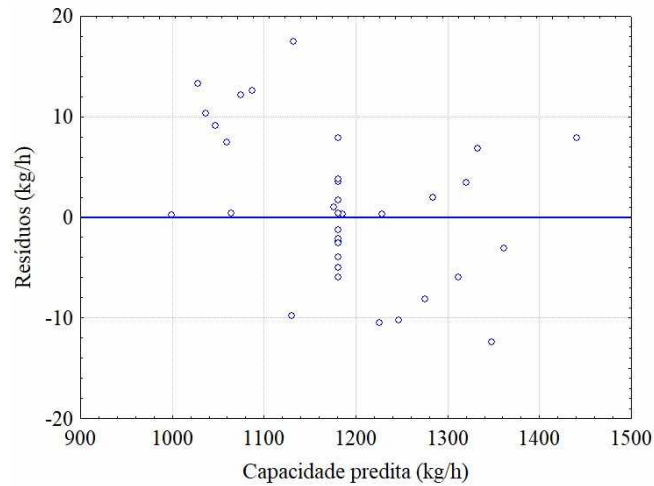


Figura 4.8- Distribuição de resíduos para a capacidade.

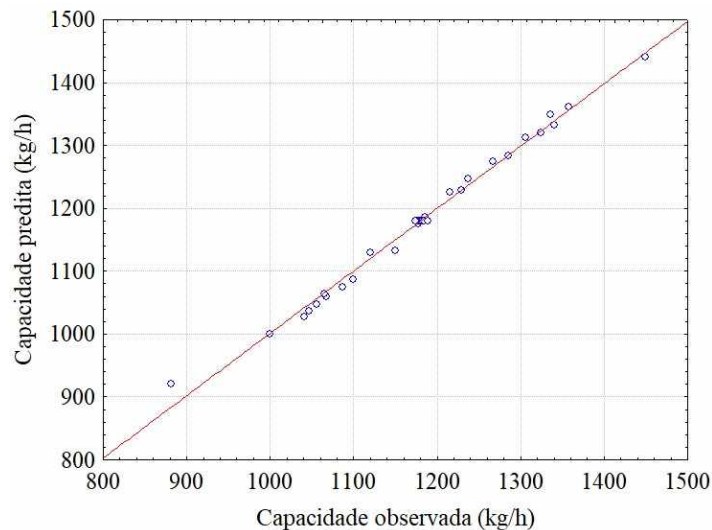


Figura 4.9- Capacidade experimental e predita.

Para melhor ilustrar o efeito das variáveis estudadas, são apresentadas a seguir, as superfícies de resposta.

Na Figura 4.10 é possível observar o efeito das variáveis comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ) e ângulo do cone ( $\theta$ ) sobre a capacidade. Nota-se que a capacidade aumenta com o aumento do  $L_c$ , pois maior é o volume do hidrociclone e menor as restrições físicas impostas ao fluxo no equipamento. Ainda, com o auxílio dos dados mostrados no APÊNDICE C, pode-se dizer que ambas as vazões de *underflow* e *overflow* sofrem o efeito positivo de  $L_c$ .

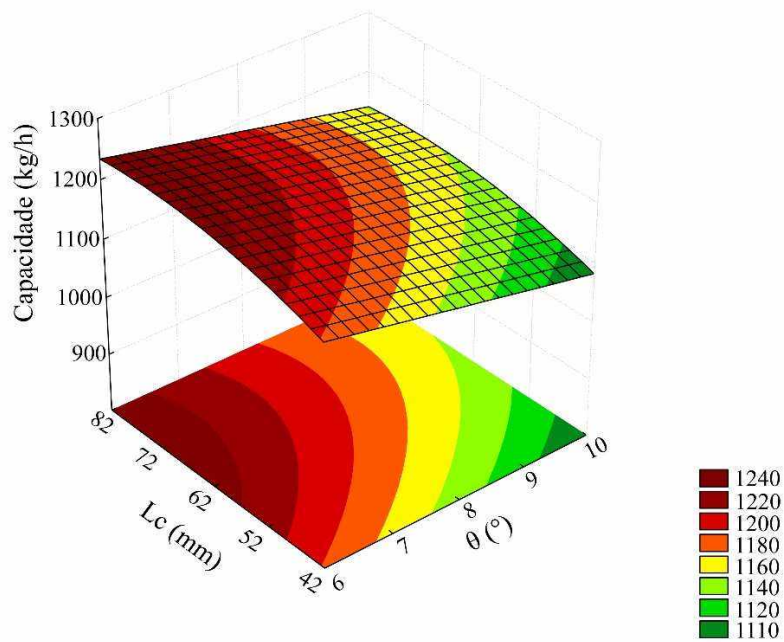


Figura 4.10- Superfície de resposta para capacidade em função de  $L_c$  e  $\theta$  com  $D_u$  e  $P$  no ponto central.

Além disso, na Figura 4.10 observa-se o efeito inversamente proporcional do ângulo de cone sobre a capacidade, ou seja, um aumento no ângulo de cone leva à uma diminuição da capacidade do hidrociclone. Isso ocorre, pois se mantendo todas as outras variáveis geométricas em um valor fixo, um aumento em  $\theta$  implica em uma diminuição do comprimento total e conseqüentemente, do volume do equipamento.

Já na Figura 4.11 é possível observar o efeito das variáveis diâmetro de *underflow* ( $D_u$ ) e pressão ( $P$ ) sobre a capacidade do hidrociclone.

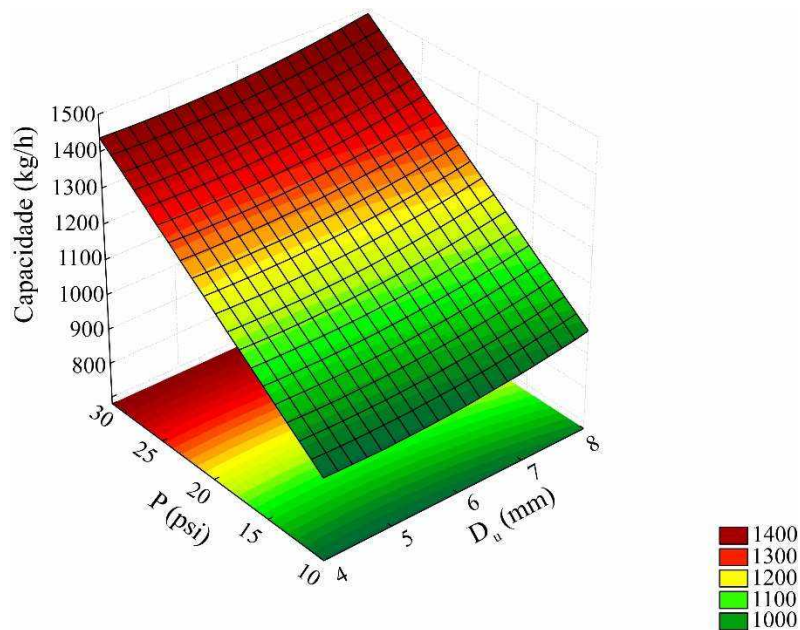


Figura 4.11- Superfície de resposta para capacidade em função de  $D_u$  e  $P$  com  $L_c$  e  $\theta$  no ponto central.

Na Figura 4.11 é possível notar que o diâmetro de *underflow* apresenta um efeito positivo e quadrático sobre a capacidade, pois de forma análoga à  $L_c$ , ocorre uma diminuição das restrições ao fluxo no hidrociclone. Contudo, tal aumento de capacidade, deve-se ao aumento da vazão mássica do *underflow*.

Já a pressão é a variável de maior efeito sobre a capacidade. Um aumento de pressão leva à um aumento na vazão de alimentação, consequência do aumento simultâneo das vazões de *overflow* e *underflow*. Tal comportamento já era esperado, tendo em vista que  $P$  consiste na força motriz responsável pelo escoamento dentro do hidrociclone.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 é possível, observar o efeito negativo de  $\theta$  e os efeitos positivos de  $D_u$  e  $P$ , além dos efeitos de interação que ocorrem entre as variáveis.

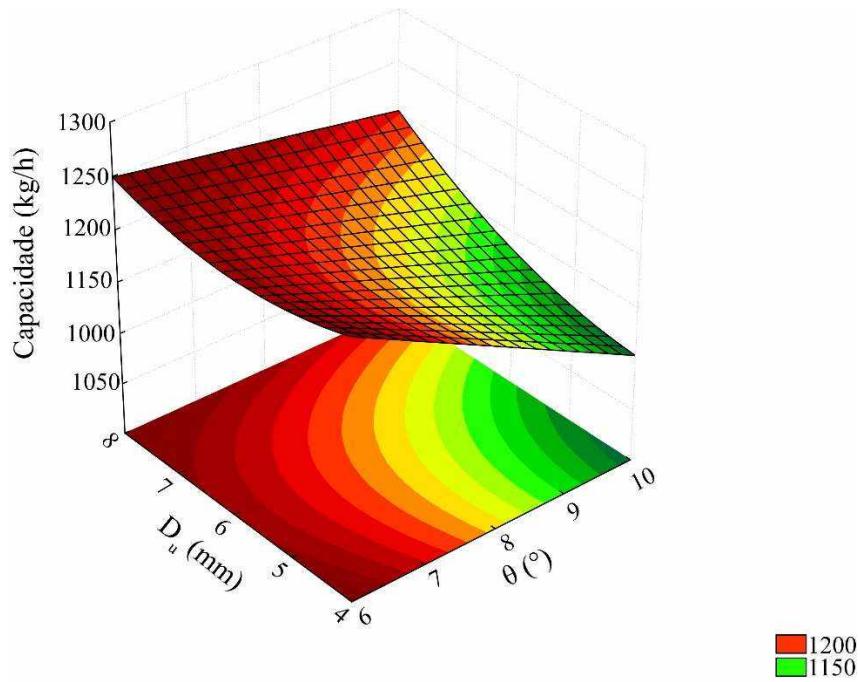


Figura 4.12- Superfície de resposta para capacidade em função de  $D_u$  e  $\theta$  com  $L_c$  e  $P$  no ponto central.

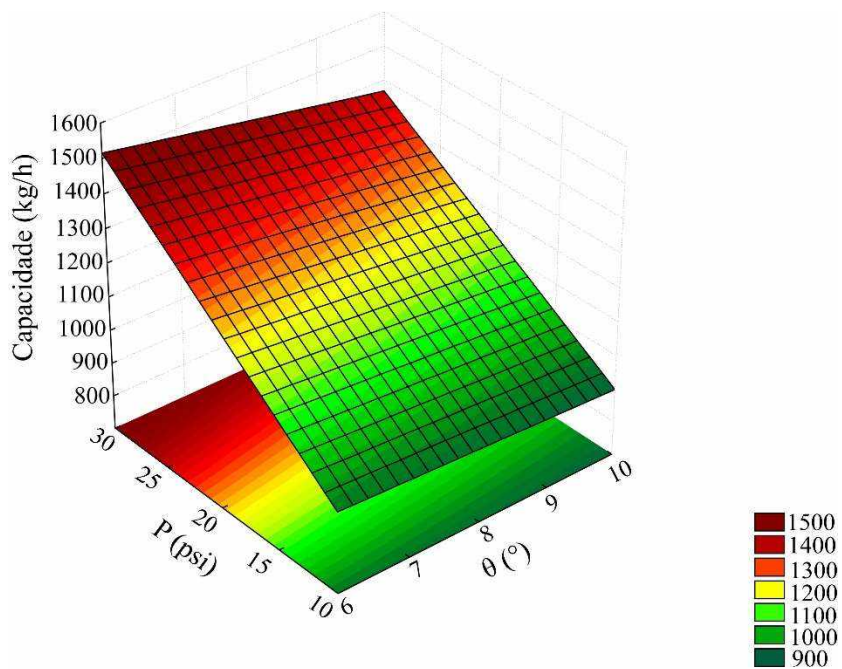


Figura 4.13- Superfície de resposta para capacidade em função de  $P$  e  $\theta$  com  $L_c$  e  $D_u$  no ponto central.

De forma geral, pode-se dizer que a capacidade é maximizada com um aumento da pressão, diâmetro de *underflow* e comprimento da região cilíndrica, em conjunto com uma diminuição do ângulo de cone.

#### 4.2.1.2. Razão de líquido

O tratamento estatístico dos resultados de razão de líquido permitiu a obtenção de uma correlação empírica das variáveis independentes selecionadas, que estão mostradas na Equação 4.3 em sua forma matricial. A equação apresenta apenas os parâmetros que influenciaram significativamente a resposta com 95% de confiança.

$$R_L (\%) = 22,45 + \begin{bmatrix} -1,65 \\ 0,56 \\ 6,93 \\ -1,84 \end{bmatrix} X^T + X^T \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,38 \\ 0 & 0 & -0,38 & 0 \end{bmatrix} X \quad (4.3)$$

O vetor de variáveis X é dado pela Equação 4.2 e as variáveis nele contidas encontram-se codificadas conforme as Equações 3.2 a 3.5 de acordo com o planejamento experimental da Tabela 3.2.

Pode-se observar através da Equação 4.3 que todas as variáveis escolhidas alteram alguma forma a resposta razão de líquido. O valor de  $R^2$  obtido para a equação apresentada foi de 0,97 indicando que o modelo proposto descreve de modo satisfatório a variabilidade dos dados obtidos. Cabe ressaltar que as variáveis comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ) e diâmetro de *underflow* ( $D_u$ ) apresentaram efeitos lineares positivos sobre a razão de líquido, enquanto ângulo de cone ( $\theta$ ) e pressão (P) apresentaram efeitos lineares negativos. Além disso, observa-se que os dados de razão de líquido variam amplamente, de aproximadamente 9 a 40%.

Nota-se também a existência de efeito de interação negativo entre as variáveis  $D_u$  e P.

As Figuras 4.14 e 4.15 permitem analisar a distribuição dos resíduos para a Equação 4.3. Observa-se uma distribuição aleatória em torno da média, sem tendência, indicando uma distribuição normal.

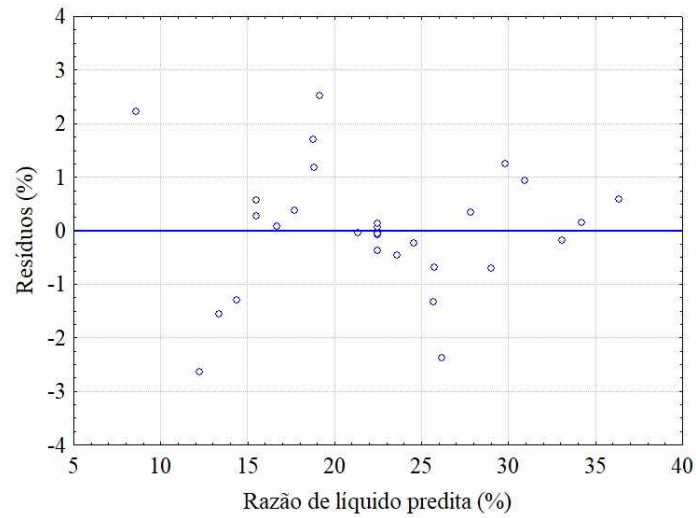


Figura 4.14- Distribuição de resíduos para a razão de líquido.

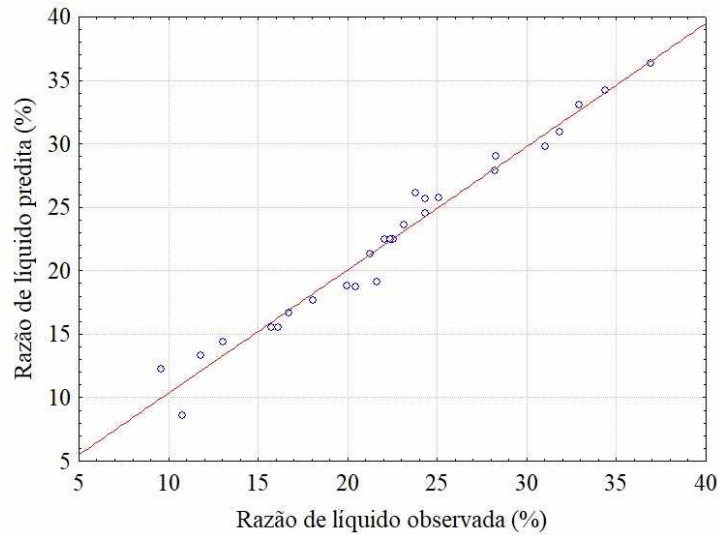


Figura 4.15- Razão de líquido experimental e predita.

Para melhor ilustrar o efeito das variáveis estudadas, são apresentadas a seguir, as superfícies de resposta.

Na Figura 4.16 é possível observar o efeito das variáveis comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ) e ângulo do cone ( $\theta$ ) sobre a razão de líquido.

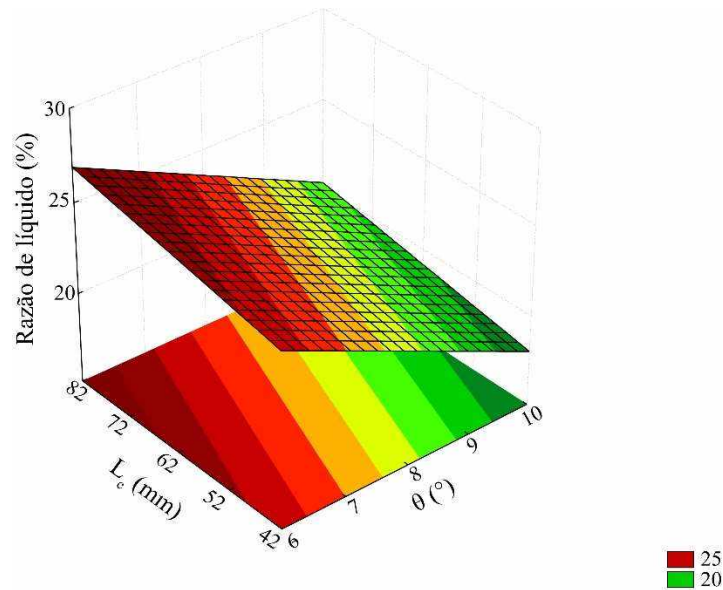


Figura 4.16- Superfície de resposta para razão de líquido em função de  $L_c$  e  $\theta$  com  $D_u$  e  $P$  no ponto central.

Nota-se que um aumento em  $L_c$  e uma diminuição de  $\theta$  levam a um aumento da razão de líquido, muito provavelmente pela redução das restrições ao fluxo descendente do fluido no interior do hidrociclone. Tal proposição é amparada pelo fato de  $L_c$  ter efeito positivo sobre a vazão do *underflow* e  $\theta$  ter efeito negativo sobre a mesma.

Já na Figura 4.17 é possível ver a influência das variáveis  $D_u$  e  $P$  sobre a razão de líquido.

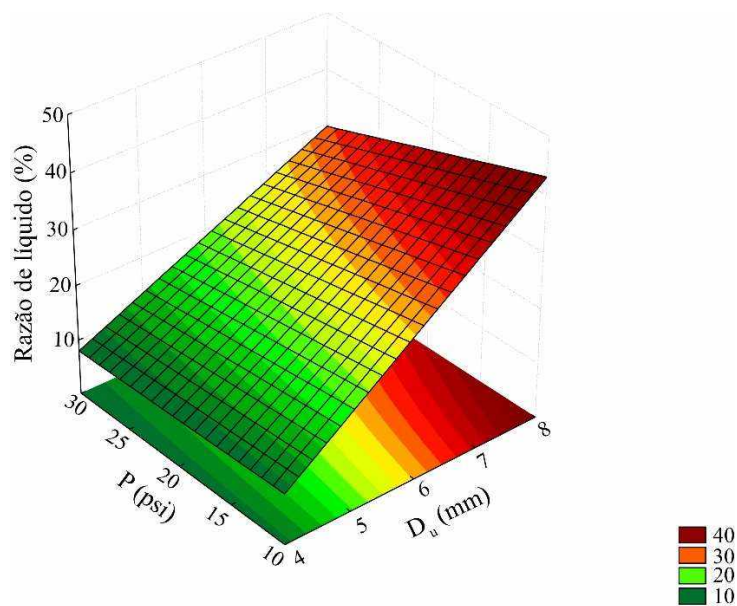


Figura 4.17- Superfície de resposta para razão de líquido em função de  $D_u$  e  $P$  com  $\theta$  e  $L_c$  no ponto central.

Nota-se que o aumento do diâmetro do *underflow* e uma diminuição de P levam a um aumento na razão de líquido, em função da diminuição das restrições aplicadas ao fluxo descendente dentro do hidrociclone. Além disso, nota-se a existência de um efeito de interação negativo entre as variáveis.

Avaliando as Figuras 4.16 e 4.17 também é possível observar que a variável  $D_u$  apresentou o efeito mais expressivo sobre a razão de líquido do equipamento.

#### 4.2.1.3. Eficiência total

O tratamento estatístico dos resultados de eficiência permitiu a obtenção de uma correlação empírica das variáveis independentes selecionadas, que estão mostradas na Equação 4.4 em sua forma matricial. A equação apresenta apenas os parâmetros que influenciaram significativamente a resposta com 95% de confiança.

$$\eta(\%) = 95,82 + \begin{bmatrix} -0,15 \\ 0 \\ 0,48 \\ 0,07 \end{bmatrix} X^T + X^T \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0,14 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,14 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} X \quad (4.4)$$

O vetor de variáveis X é dado pela Equação 4.2 e as variáveis nele contidas encontram-se codificadas conforme as Equações 3.2 a 3.5 de acordo com o planejamento experimental da Tabela 3.2.

Pode-se observar através da Equação 4.4 que todas as variáveis escolhidas alteram alguma forma a resposta eficiência. O valor de  $R^2$  obtido para a equação apresentada foi de 0,94 indicando que o modelo proposto descreve de modo satisfatório a variabilidade dos dados obtidos. Cabe ressaltar que as variáveis diâmetro de *underflow* ( $D_u$ ) e pressão (P) apresentaram efeitos lineares positivos sobre a eficiência, enquanto ângulo de cone ( $\theta$ ) efeito linear negativo.

Nota-se também a existência de efeito quadrático negativo do comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ) sobre a eficiência de separação.

As Figuras 4.18 e 4.19 permitem analisar a distribuição dos resíduos para a Equação 4.4. Observa-se uma distribuição aleatória em torno da média, sem tendência, indicando uma distribuição normal.



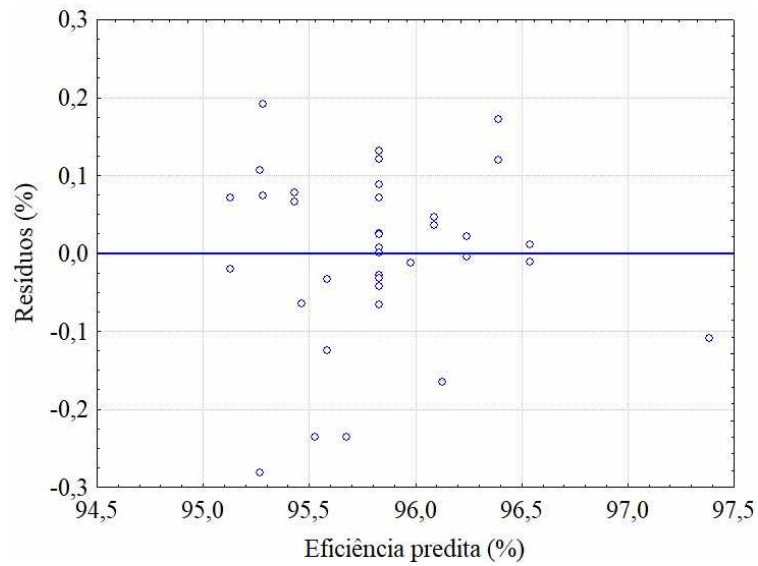


Figura 4.18- Distribuição de resíduos para a eficiência.

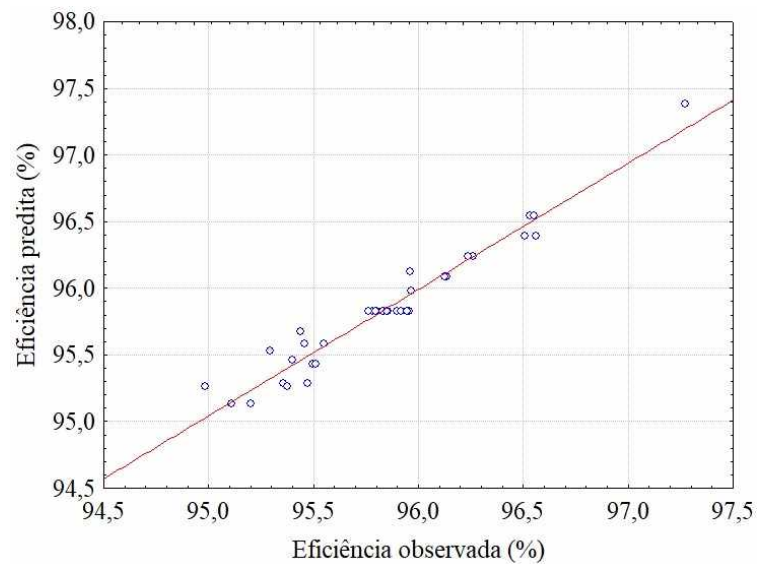


Figura 4.19- Eficiência experimental e predita.

Para melhor ilustrar o efeito das variáveis estudadas, são apresentadas a seguir, as superfícies de resposta.

Na Figura 4.20 é possível observar o efeito das variáveis comprimento da região cilíndrica ( $L_c$ ) e ângulo do cone ( $\theta$ ) sobre a eficiência. Observa-se que a variável ângulo de cone apresentou um efeito inversamente proporcional a eficiência. A explicação para isso, segundo Mognon (2015) reside no fato de que um aumento no ângulo de cone traz consigo um aumento no tempo de residência do fluido no equipamento, além do que, torna mais suave o escoamento descendente do fluido ao

longo do mesmo, permitindo também uma transição controlada entre o vórtice externo descendente e o interno ascendente. Assim, ocorre provavelmente uma menor turbulência, menor quantidade de finos é descarregada no *underflow*, que conseqüentemente leva a uma menor eficiência. Tal fato pode ser explicado também tendo em vista que o maior ângulo leva à um menor comprimento do tronco de cone e conseqüentemente, a uma menor região de separação, levando à diminuição da eficiência.

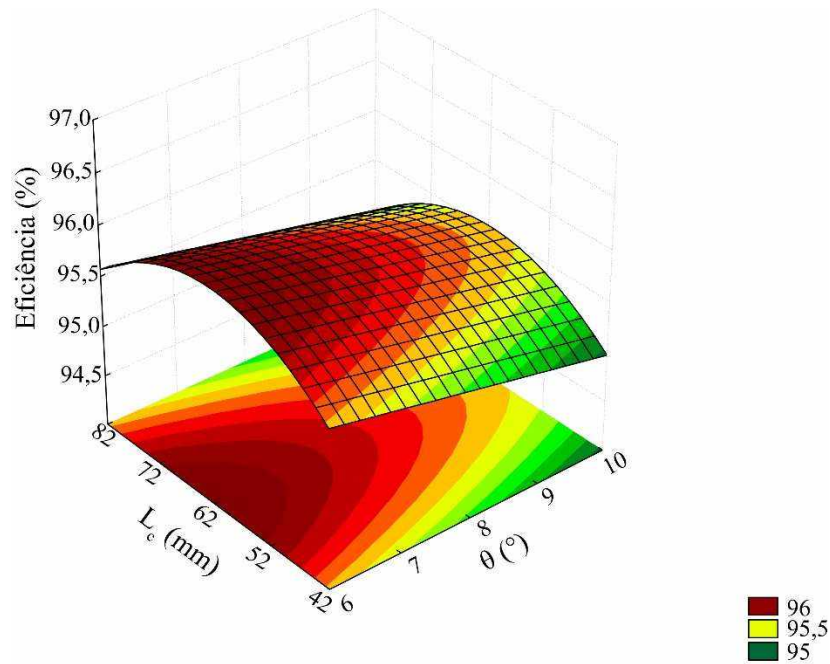


Figura 4.20- Superfície de resposta para eficiência em função de  $L_c$  e  $\theta$  com  $D_u$  e P no ponto central.

Na Figura 4.21 é possível observar o efeito das variáveis diâmetro do *underflow* ( $D_u$ ) e pressão (P) sobre a eficiência. Cabe ressaltar que  $D_u$  foi a variável de maior influência sobre a eficiência.

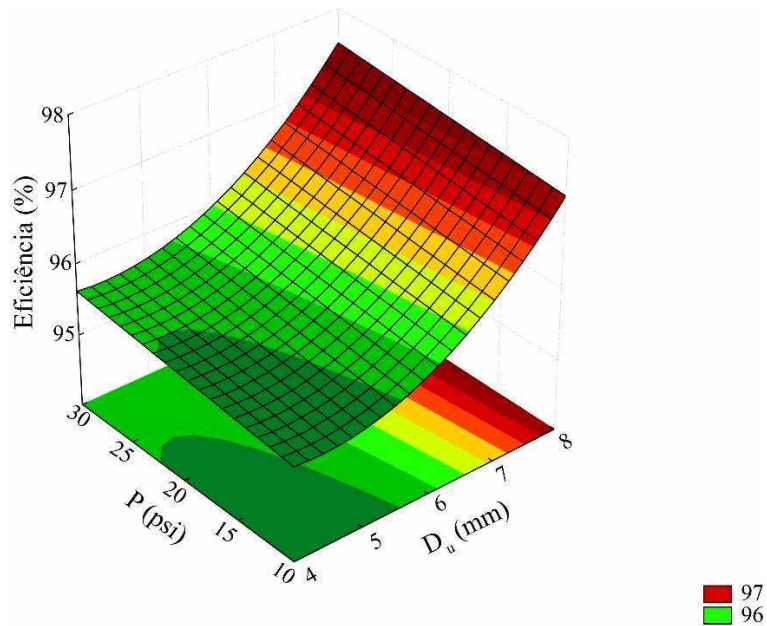


Figura 4.21- Superfície de resposta para eficiência em função de  $D_u$  e  $P$  com  $L_c$  e  $\theta$  no ponto central.

Conforme mostrado na Figura 4.21, quanto maior o diâmetro do *underflow*, maior a eficiência. Isso pode ser explicado pela redução na restrição do escoamento para a corrente concentrada, que leva ao aumento da divisão de fluxo e do volume de sólidos coletados por tal orifício. Já em relação à pressão, pode-se dizer que a mesma tende a aumentar a eficiência, uma vez que está intimamente ligada às velocidades tangenciais e às forças centrífugas no interior do hidrociclone.

Após a análise da Equação 4.4 e das superfícies de resposta das Figuras 4.20 e 4.21, observa-se que estatisticamente foi possível correlacionar as variáveis estudadas com a eficiência. Contudo, pode-se dizer que fisicamente, não há influência de tais variáveis sobre  $\eta$  na faixa estudada, uma vez que para fins industriais a faixa de variação apresentada é irrelevante. Sendo assim, pode-se considerar que mesmo na pior condição o equipamento foi capaz de atingir seu limite operacional de eficiência, que é em torno de 96%. Tal fato é comprovado pela Figura 4.22, na qual é possível observar que considerando uma faixa de eficiência aplicável industrialmente e apresentada nos trabalhos de Gonçalves (2016), Bicalho (2012), de 30 a 100%, a variação apresentada pela eficiência em função de  $D_u$  e  $\theta$  (variáveis de maior influência na Equação 4.4 é ínfima.

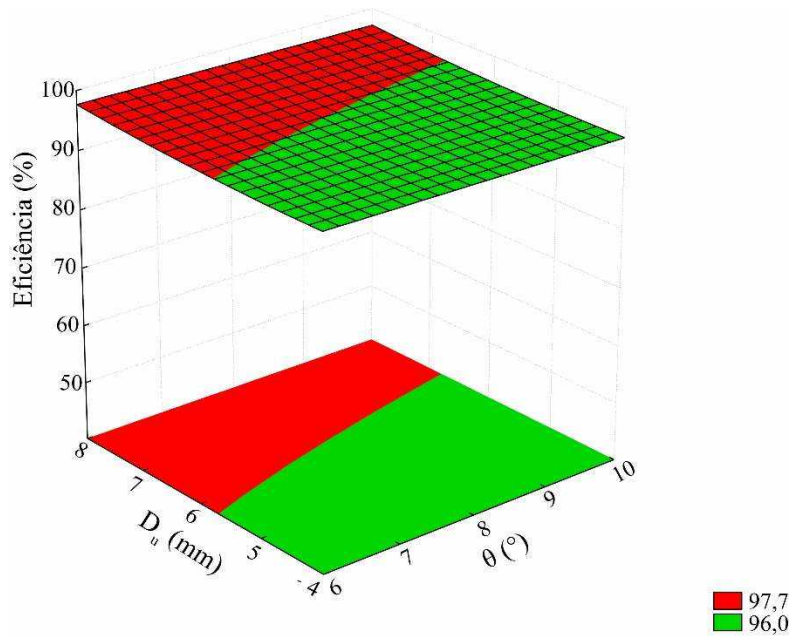


Figura 4.22- Superfície de resposta para eficiência em função de  $D_u$  e  $\theta$  com  $L_c$  e  $P$  no ponto central.

#### 4.2.1.4- Curvas de eficiência granulométrica

As curvas de eficiência granulométrica dos experimentos 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 e 24 do planejamento mostrado na Tabela 3.2 estão apresentadas a seguir e detalhadas no APÊNDICE D. Tais experimentos foram escolhidos, pois se tratam dos níveis  $-\alpha$  e  $\alpha$  das variáveis estudadas. Escolheu-se tais experimentos uma vez que a eficiência total apresentou uma pequena faixa de variação conforme mostrado na seção 4.2.1.3 e assim, buscou-se evidenciar ao máximo os efeitos de  $\theta$ ,  $L_c$ ,  $D_u$  e  $P$  nas curvas de eficiência granulométrica, utilizando para isso os extremos do planejamento.

Através das curvas de eficiência de separação pode-se definir a eficiência total de separação para cada tamanho de partícula estudado.

É possível observar na Figura 4.23 as curvas de eficiência granulométrica para  $D_u$  (experimentos 21 e 22) e  $P$  (experimentos 23 e 24), nos pontos extremos do planejamento. Observa-se que um aumento do diâmetro do *underflow* leva a um aumento nas eficiências individuais e de também na eficiência total. Isso pode ser facilmente explicado pela redução da restrição do escoamento para a corrente concentrada e conseqüentemente o aumento da divisão de fluxo e no volume de sólidos coletados. Assim, a fração menor que 25  $\mu\text{m}$  descarregada no *overflow* é diminuída (parte dos finos é descarregada junto à corrente de grossos).

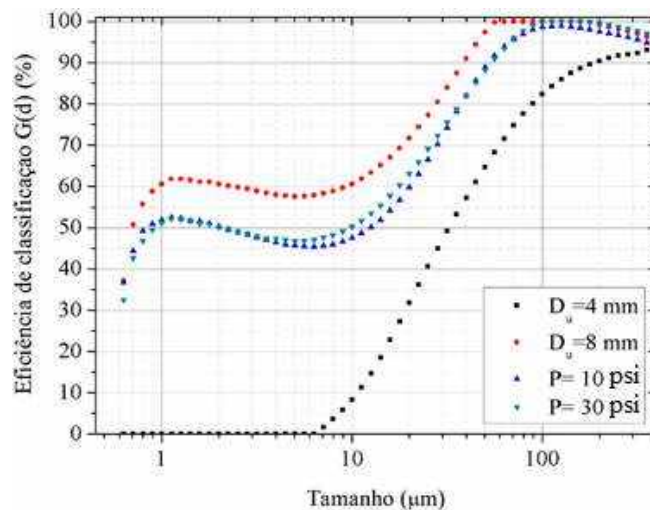


Figura 4.23- Curvas de eficiência granulométrica para as variáveis  $D_v$  e  $P$ .

Observando-se a Figura 4.23, nota-se que quanto maior a pressão, maiores são as eficiências e assim, menor é a porcentagem da fração menor que 25  $\mu\text{m}$  descarregada no *overflow*, pois tal variável está intimamente correlacionada aos níveis de velocidades tangenciais e às forças centrífugas encontradas no interior do equipamento.

Como mostrado por Zhu *et al.* (2012), um aumento da pressão está ligado à expansão do LZVV pelo corpo do hidrociclone e *underflow*, levando à extensão da região de recirculação de fluxo. Assim, espera-se que um aumento da pressão, leve a um aumento de eficiência e conseqüentemente uma diminuição do  $d_{50}$ , ficando mais evidente quando se adota uma faixa de pressão que leve a maiores variações na eficiência total.

Uma vez que foram observadas elevadas eficiências totais para todos os hidrociclones estudados, mesmo operando-se na menor pressão do planejamento, o efeito negativo da pressão obtido sobre o  $d_{50}$ , foi muito discreto.

Além disso, nota-se a presença do efeito *fish-hook*, em que um aumento súbito de eficiência ocorre em uma faixa de tamanho das partículas finas, alterando a forma da curva de partição. Inúmeros estudos foram realizados a fim de explicar tal efeito. Enquanto alguns autores o abordam como um fenômeno físico, assim como Neese *et al.* (2015) que alegam tratar-se do efeito da interação entre as partículas finas e grossas ou Bourgeois e Majunder (2013) que afirmam que a ocorrência de uma queda repentina de velocidade para as partículas mais grossas ocorre em vista de restrições no número de Reynolds, outros opinam que trata-se apenas do resultado de erros de medida relacionados à aglomeração de partículas, pouco cuidado durante os procedimentos

experimentais como Flintoff *et al.* (1987) ou até mesmo erros randômicos e esporádicos em função das imprecisões de medida, como Nageswararao (1979).

Estima-se que o  $d_{50}$  para as curvas de pressão (experimentos 23 e 24) seja próximo a 10  $\mu\text{m}$ , para o experimento com o menor nível do diâmetro de *underflow* (4mm) seja de 32  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 4.24 é possível observar a curva de eficiência granulométrica para os pontos extremos da variável ângulo de cone.

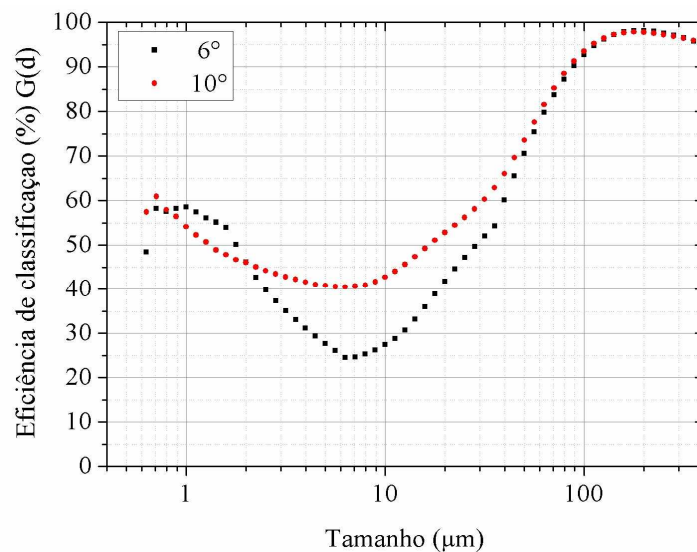


Figura 4.24- Curvas de eficiência granulométrica para a variável  $\theta$ .

Na Figura 4.24, observa-se a semelhança entre as curvas a partir de 50  $\mu\text{m}$ . Na faixa de aproximadamente 2 a 50  $\mu\text{m}$ , que se refere a aproximadamente 35% da massa total, nota-se uma alteração do comportamento usual dos hidrociclones, no qual o maior ângulo apresenta maior eficiência granulométrica. Isso pode ter ocorrido devido aos fluxos circulatorios que ocorrem em hidrociclones de maior ângulo descritos por Svarovsky (2000), que atuam como leitos fluidizados e podem melhorar a coleta de partículas mais densas, porém finas, no *underflow*. Tal resultado pode ser comprovado observando-se os dados de FRX para o *overflow* dos experimentos 17 e 18, mostrados no APÊNDICE G.

Além disso, pode-se dizer que uma  $d_{50}$  de 28  $\mu\text{m}$  foi obtido para o experimento 17 e 16  $\mu\text{m}$  para o experimento 18, referentes aos pontos extremos da variável ângulo de cone.

Na Figura 4.25 podem-se observar as curvas de eficiência granulométrica para os pontos extremos do planejamento, da variável comprimento da região cilíndrica.

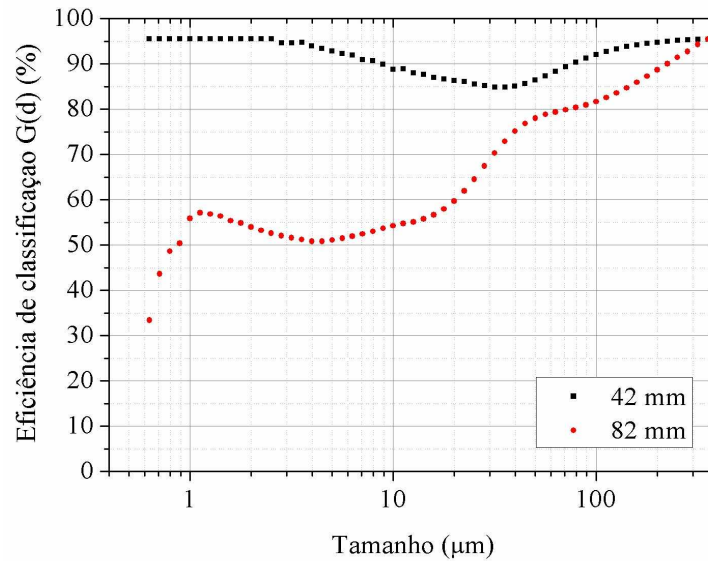


Figura 4.25- Curvas de eficiência granulométrica para a variável  $L_c$ .

Na Figura 4.25, notam-se diferenças no formato das curvas em relação ao ‘S’ convencional. Laplante e Finch (1984) e Kawatra e Eisele (2006) relataram a presença de tais inflexões não usuais quando hidrociclones são alimentados com uma mistura de minerais e a fração mais densa é coletada pelo *overflow*. Nesses tipos de alimentação a classificação de sólidos é influenciada não somente pelo tamanho da partícula, mas também pela densidade e formato, pois os concentrados em sua maioria contêm tanto compostos liberados que apresentam densidades específicas, como também minerais que apresentam faixas intermediárias de densidade.

Ainda na Figura 4.25 observa-se que menores comprimentos da região cilíndrica levam a maiores eficiências totais, diminuindo assim a fração  $<25 \mu\text{m}$  no *overflow*.

Um  $d_{50}$  igual a  $4 \mu\text{m}$  foi obtido para o experimento 20. No experimento 19 todas as partículas foram coletadas com mais de 50% de eficiência.

#### 4.2.2. Caracterização do *overflow* dos experimentos do planejamento composto central

A fim de se avaliar de forma quantitativa se os minerais contendo óxidos de terras raras presentes na fração menor que 25  $\mu\text{m}$  (direcionaram-se de fato para a corrente de finos por se tratarem de minerais mais densos), realizou-se a fluorescência de raios X nas amostras de *overflow*. O resultado completo pode ser visualizado no APÊNDICE G.

Na Figura 4.26 observa-se a influência do ângulo de cone ( $\theta$ ) na concentração de óxidos de terras raras no *overflow*. Nota-se que o aumento do ângulo de cone leva à uma diminuição da concentração de OTRs, confirmando o efeito observado na Figura 4.24 para as partículas de 2 a 50  $\mu\text{m}$ . Devido aos fluxos circulatórios que ocorrem em hidrociclones de maior ângulo como descrito por Svarovsky (2000), pode ocorrer melhora na coleta de partículas mais densas, porém finas, no *underflow*.

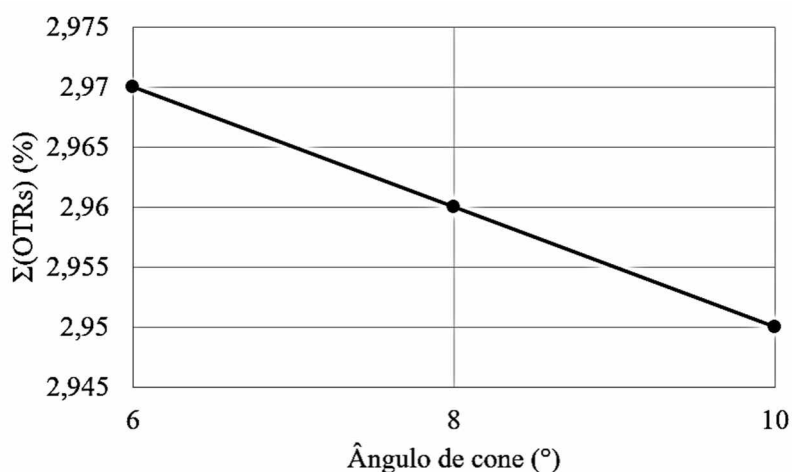


Figura 4.26 – Teor de OTRs em função do ângulo de cone do hidrociclone.

Na Figura 4.27 pode-se observar o teor de OTRs em função da pressão de alimentação do hidrociclone. Nota-se que em maiores pressões, maior é a concentração de OTRs no *overflow*, provavelmente devido à maior eficiência e consequentemente, menor concentração de outras frações, maiores que 25  $\mu\text{m}$ , na corrente de finos.



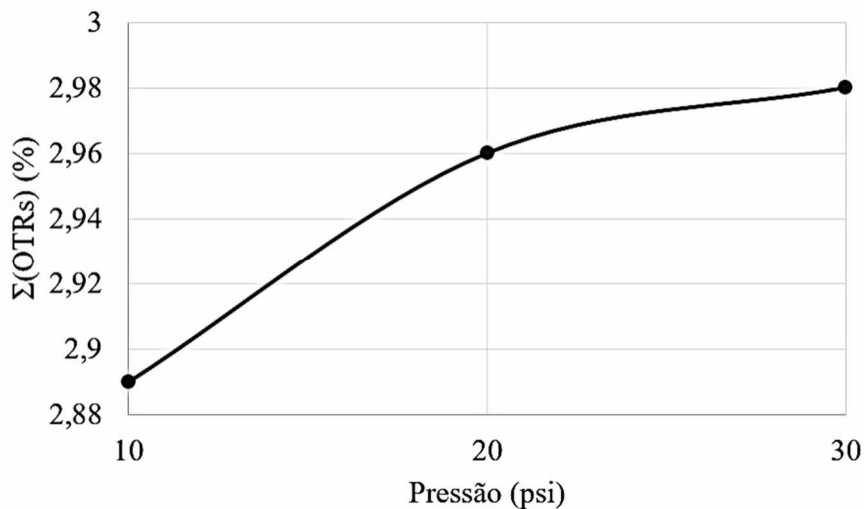


Figura 4.27-Teor de OTRs em função da pressão de alimentação do hidrociclone.

Já na Figura 4.28 pode-se observar a concentração de óxido de terras raras em função da variável comprimento da região cilíndrica. Nota-se que um aumento de tal seção leva à um aumento na concentração de OTRs no *overflow*, muito provavelmente por favorecer a coleta de partículas densas e finas nessa corrente.

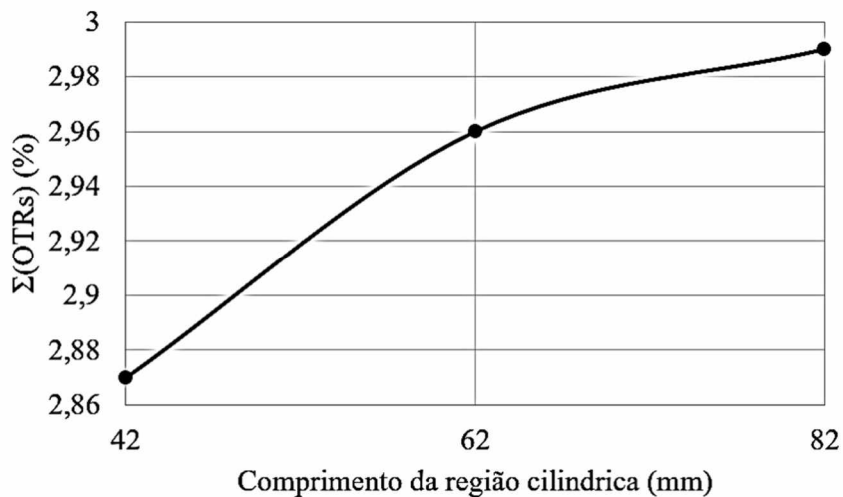


Figura 4.28- Teor de OTRs em função do comprimento da região cilíndrica do hidrociclone.

Já na Figura 4.29 pode-se observar os resultados de concentração de OTRs no *overflow* em função do diâmetro de *underflow*. Nota-se que quanto maior o diâmetro de *underflow*, maior a concentração, muito provavelmente pelo aumento da eficiência total e consequentemente, menor mistura entre as faixas granulométricas. Efeito esse

comprovado pela amplitude da variação da concentração de OTRs, uma vez que  $D_u$  é a variável de maior efeito positivo sobre  $\eta$ .

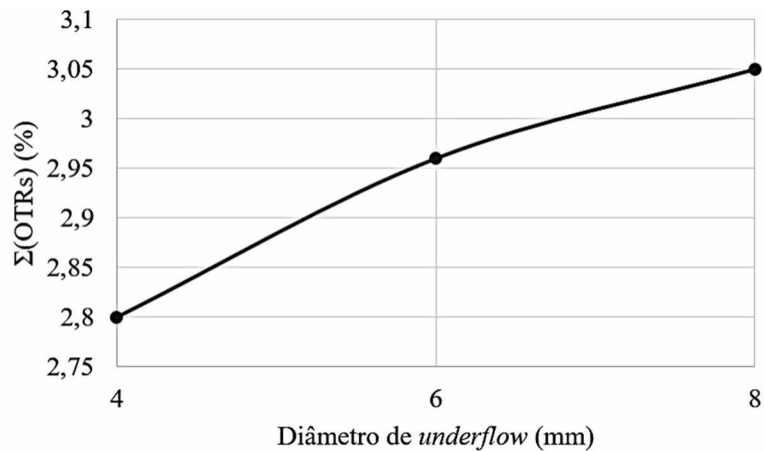


Figura 4.29-Teor de OTRs em função do diâmetro de *underflow* do hidrociclone.

Observando-se as Figuras 4.26 a 4.29, nota-se que todas as correntes de *overflow* apresentaram concentrações de OTRs superiores as da alimentação (1,56%), corroborando com as elevadas eficiências obtidas para todos os hidrociclones, mostradas na Figura 4.21. Além disso, nota-se que as pequenas variações que ocorrem de um experimento para outro sofrem influência das diferentes densidades existentes no material particulado, da coleta de frações superiores a 25  $\mu\text{m}$  no *overflow* (que possuem concentrações inferiores de OTRs), dos fluxos recirculatórios dentro do equipamento que fazem com que a fração fina mais densa seja coletada no *underflow*, etc.

De forma geral, para a menor concentração de OTRs, igual 2,8% obtida no *overflow* (no menor diâmetro de *underflow*), foi possível elevar a concentração de alimentação em aproximadamente 79,48%.

Contudo, o material descarregado no *overflow* encontra-se muito diluído em água, tendo em vista a baixa concentração mássica e elevada vazão. Assim, para aplicação industrial seria necessário projetar etapas subsequentes, como hidrociclonagem em série utilizando equipamentos de menor diâmetro característico.

#### 4.2.3- Resultados do planejamento fatorial utilizando variáveis de campo

Com base na literatura e nos resultados obtidos na Equação 4.4, na qual é possível observar que a eficiência oscilou em torno de 96%, buscou-se avaliar melhor a

influência do  $D_u$  e a possibilidade de se trabalhar com maiores concentrações volumétricas de alimentação, ou seja, em um cenário mais próximo do encontrado industrialmente.

Tendo em vista os resultados de FRX do *overflow* mostrados no apêndice G e discutidos na seção 4.2.2, as eficiências granulométricas e que todos os hidrociclones estudados na seção anterior apresentaram eficiências semelhantes, optou-se por fixar a maior pressão de operação, igual a 30 psi, a fim de se obter uma maior capacidade e maior concentração de OTRs. Optou-se pelo maior  $L_c$ , pois se esperava a formação de *vortex* interno mais estável, maior capacidade e um aumento da razão de líquido. Ainda, escolheu-se o menor ângulo de cone a fim de se obter maior concentração da fração menor que 25  $\mu\text{m}$  no *overflow* e conseqüentemente maior concentração de OTRs, além de uma maior capacidade e maior razão de líquido.

Variou-se o  $D_u$  nos valores de 4, 6 e 8 mm, além da concentração. Optou-se por trabalhar com concentrações de alimentação de 1, 5 e 9% em volume, uma vez que 1% é a condição clássica e todas as outras condições foram fixadas pensando-se na quantidade disponível de sólido, no aquecimento da bomba e nas limitações de agitação.

O conjunto completo dos resultados obtidos através dos ensaios referentes ao planejamento apresentado na Tabela 3.4, pode ser conferido no APÊNDICE E.

O tratamento estatístico dos resultados obtidos para capacidade ( $W_a$ ), razão de líquido ( $R_L$ ) e eficiência ( $\eta$ ) possibilitou a obtenção de expressões empíricas correlacionando as variáveis independentes estudadas. As expressões estão mostradas nas Equações 4.5 a 4.7 e apresentam apenas os parâmetros que influenciaram significativamente as respostas com 90% de confiança. O  $R^2$  para capacidade foi igual a 0,90. Para razão de líquido e eficiência foram obtidos valores de  $R^2$  iguais a 0,94 e 0,84, respectivamente.

$$W_a \left( \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) = 925,041 + \begin{bmatrix} 109,371 \\ -61,496 \end{bmatrix} Y^T + Y^T \begin{bmatrix} 0 & -50,786 \\ -50,786 & 0 \end{bmatrix} Y \quad (4.5)$$

$$R_L (\%) = 21,44 + \begin{bmatrix} -4,33 \\ 10,96 \end{bmatrix} Y^T + Y^T \begin{bmatrix} 0 & -1,88 \\ -1,88 & 0 \end{bmatrix} Y \quad (4.6)$$

$$\eta (\%) = 94,69 + \begin{bmatrix} -2,98 \\ 2,80 \end{bmatrix} Y^T + Y^T \begin{bmatrix} 2,55 & 1,94 \\ 1,94 & 0 \end{bmatrix} Y \quad (4.7)$$

O vetor de variáveis  $Y$  é dado pela Equação 4.8 e as variáveis nele contidas encontram-se codificadas conforme as Equações 3.6 e 3.7, de acordo com o planejamento experimental da Tabela 3.4.

$$Y = \begin{bmatrix} \bar{C} \\ \bar{D}_u \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

De modo a facilitar a visualização dos efeitos e a interação entre as variáveis das Equações 4.5 e 4.7, estão mostradas a seguir, as superfícies de resposta para capacidade ( $W_a$ ), razão de líquido ( $R_L$ ) e eficiência ( $\eta$ ).

Na Figura 4.30 é possível observar o efeito da concentração de alimentação e do diâmetro de *underflow* sobre a capacidade do hidrociclone. Nota-se a existência de interação entre as variáveis e que a capacidade é fortemente influenciada pela concentração volumétrica de sólidos. Isso ocorre porque maiores quantidades de sólido são alimentadas no equipamento por hora.

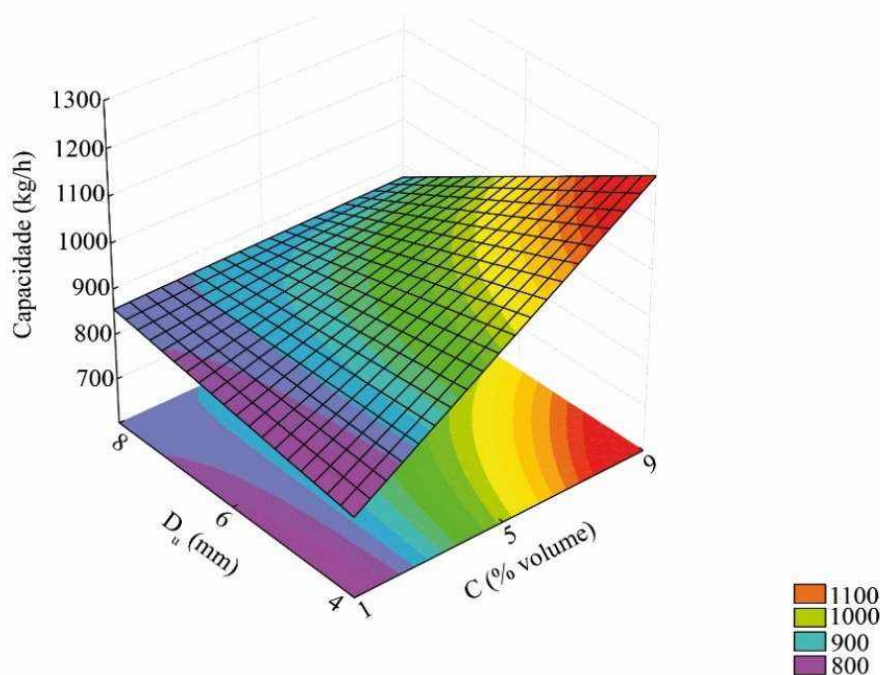


Figura 4.30- Superfície de resposta para capacidade em função de variáveis operacionais.

Já na Figura 4.31 é possível notar o efeito da concentração de alimentação e do diâmetro de *underflow* sobre a razão de líquido do hidrociclone.

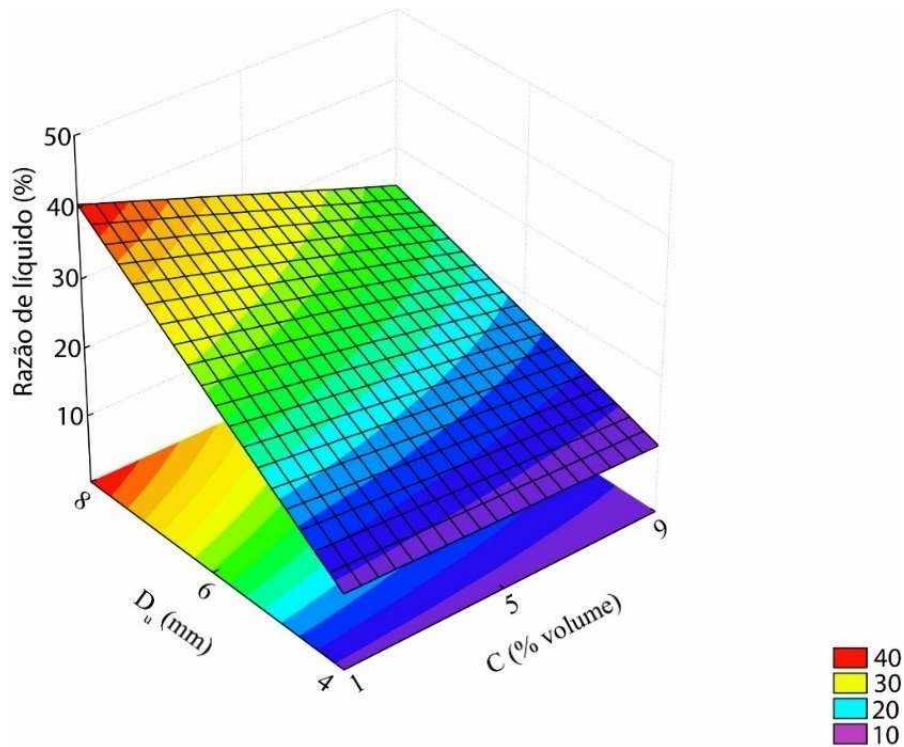


Figura 4.31- Superfície de resposta para razão de líquido em função de variáveis operacionais.

Observa-se que  $D_u$  foi a variável de maior influência e que apresenta efeito positivo sobre a razão de líquido, ou seja, quanto maior o  $D_u$ , menor é a restrição ao fluxo descendente e conseqüentemente maior a  $R_L$ . Além disso, a concentração volumétrica de sólidos de alimentação e a razão de líquido mostraram-se inversamente proporcionais. Quanto maior a concentração, maior é a dificuldade de descarga pelo *underflow* em vista da acumulação de sólidos na parte inferior do equipamento e conseqüentemente, menor é a razão de líquido.

Os regimes de operação observados durante os ensaios de hidrociclonagem podem ser vistos na Figura 4.32.

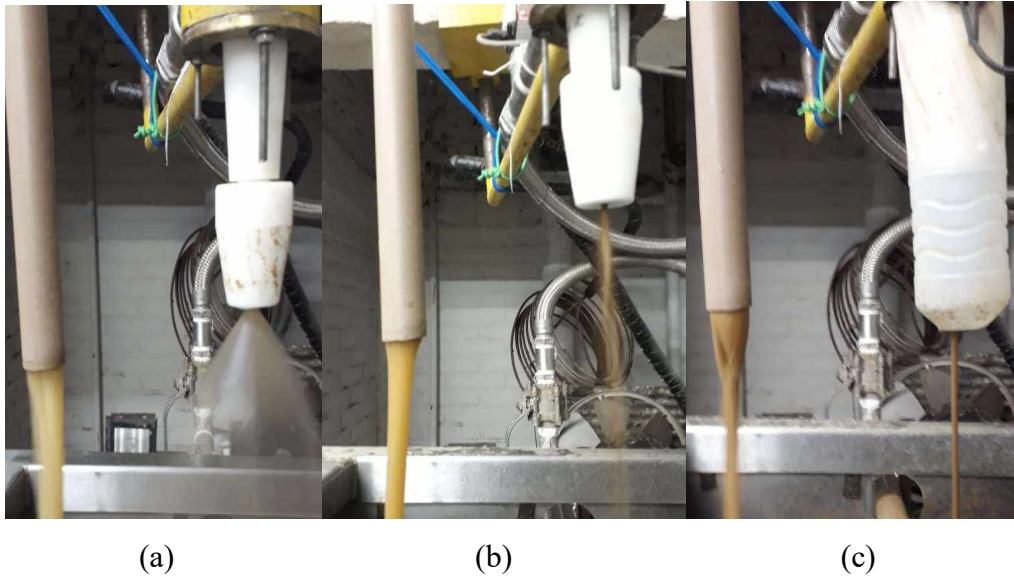


Figura 4.32- Regimes de operação para  $D_u$  igual a 4 mm. (a) Concentração volumétrica de alimentação igual a 1% (b) Concentração volumétrica de alimentação igual a 5%. (c) Concentração volumétrica de alimentação igual a 9%.

Nota-se que para um diâmetro de *underflow* fixo, o aumento da concentração de sólidos altera o regime de operação do equipamento. Na Figura 4.32(a) pode-se observar a operação em meio diluído, na qual ocorre a descarga em spray devido à ausência de sedimentos na parte inferior do hidrociclone. Espera-se também a formação de um *air core* estável. Já na Figura 4.32(c) observa-se a separação em meio denso, na qual existe provavelmente uma deposição de sedimentos, que levam a descarga em corda, e a existência de um *air core* instável. A transição entre os dois regimes pode ser vista na Figura 4.32(b).

Na Figura 4.33 está apresentada a superfície de resposta para a eficiência em função do diâmetro de *underflow* e concentração volumétrica de alimentação.

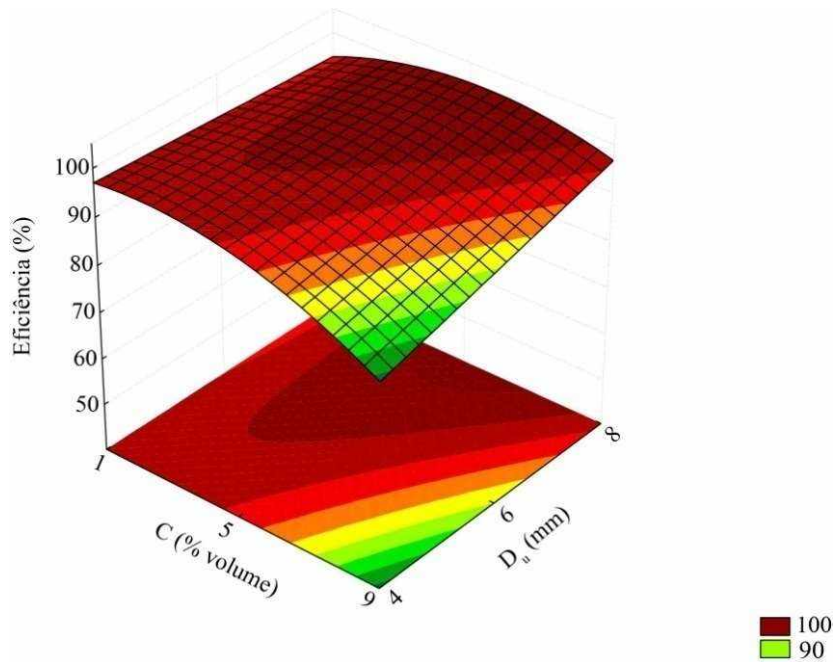
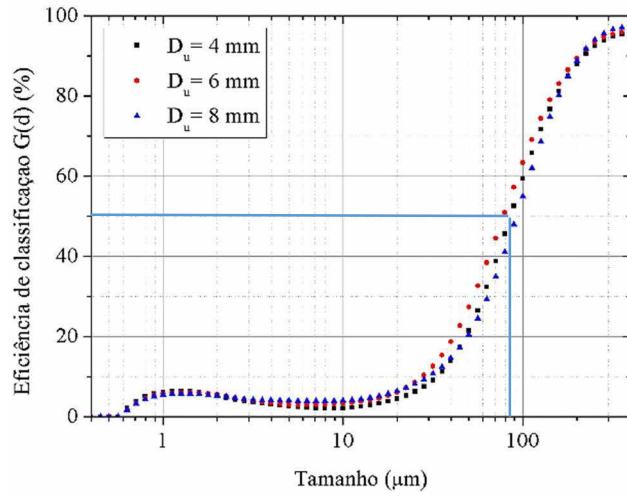


Figura 4.33- Superfície de resposta para eficiência em função de variáveis operacionais.

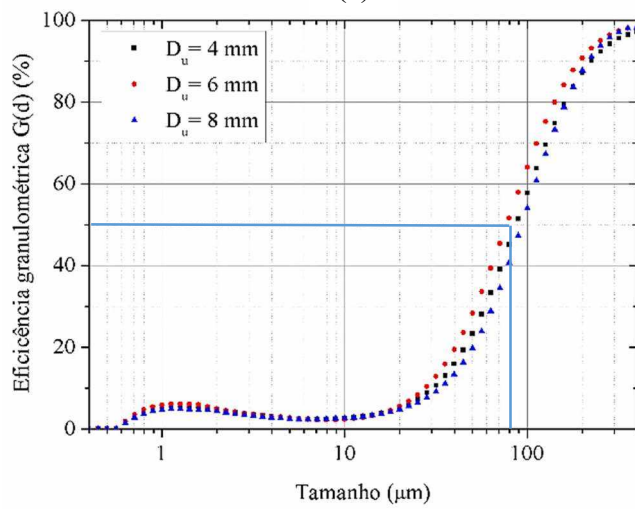
Na Figura 4.33 nota-se que estatisticamente ocorre um aumento discreto da eficiência com o aumento da concentração volumétrica de 1% para 5% e subsequentemente uma diminuição acentuada de 5% para 9%. Fisicamente, o aumento de uma eficiência média de 96% para 98% é irrelevante. Tal fato pode estar associado ao erro experimental, principalmente para a concentração de 5%, uma vez que para maiores concentrações espera-se maiores os erros associados as medidas de vazão, de coleta de amostras para análise de concentração mássica e maiores as limitações do sistema de agitação. Assim, de modo geral observa-se que nas concentrações de 1% e 5% foram obtidas eficiências elevadas e próximas do limite de separação do hidrociclone e que para o menor diâmetro de *underflow* e maior concentração, uma eficiência total de 80,20% foi obtida.

#### 4.2.3.1- Curvas de eficiência granulométrica

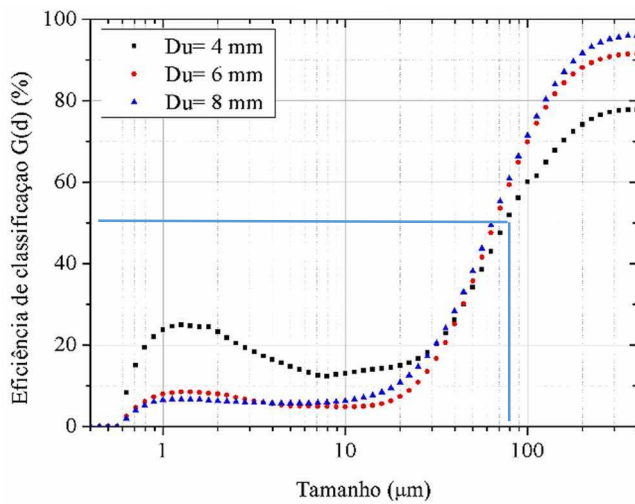
Na Figura 4.34 estão mostradas as curvas de eficiência granulométrica para cada concentração, variando-se o diâmetro de *underflow*.



(a)



(b)



(c)

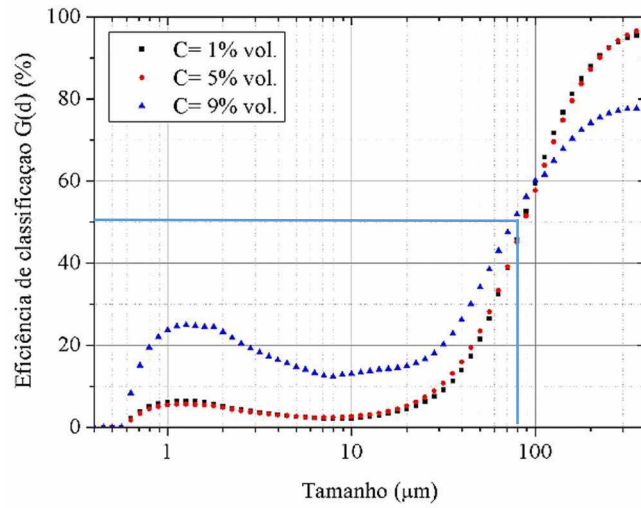
Figura 4.34- Eficiência granulométrica em função do diâmetro. (a) Concentração igual a 1%. (b) Concentração igual a 5%. (c) Concentração igual a 9%.



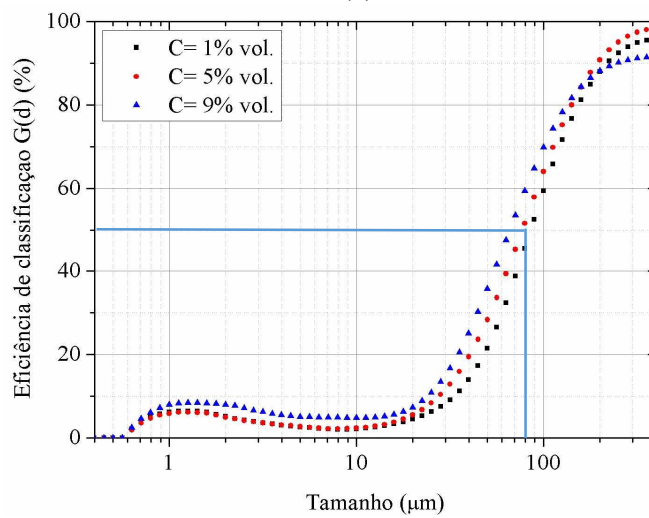
Nota-se na Figura 4.34 a presença do efeito *fish-hook* nas curvas de eficiência granulométrica, principalmente no experimento com  $D_u$  igual a 4 mm e concentração volumétrica de alimentação igual a 9%, provavelmente devido à maior interação entre as partículas dentro do hidrociclone ou maiores erros experimentais. Observa-se também que para uma concentração fixa, o diâmetro de *underflow* não tem efeito sobre o diâmetro de corte do equipamento na faixa das variáveis estudadas.

Além disso, cabe ressaltar que nas concentrações de 1% e 5% a fração menor que 25  $\mu\text{m}$  é coletada pelo *underflow* com menos de 10% de eficiência, sendo quase completamente direcionada ao *overflow*.

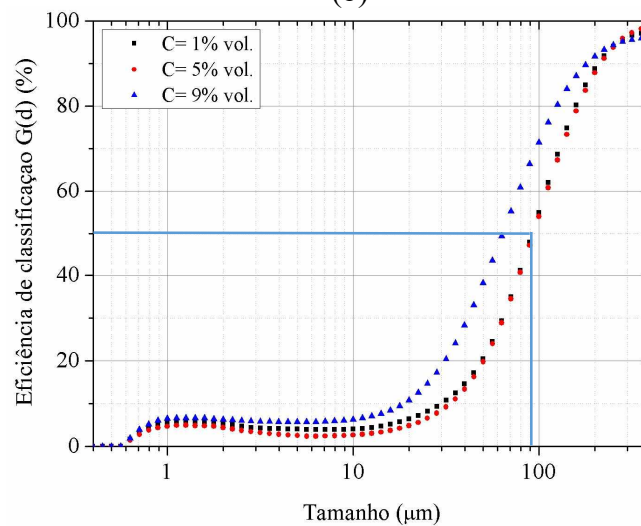
Na Figura 4.35 podem ser observadas as curvas de eficiência para cada concentração de alimentação mantendo-se o diâmetro de *underflow* fixo. Nota-se que a concentração também não apresenta influência sobre o  $d_{50}$  nas concentrações de 1% e 5%. O desvio observado na concentração de 9% pode estar atrelado aos erros experimentais das medidas com cronômetro de grandes vazões aliadas a altas concentrações ou ao efeito de interação existente entre as variáveis que pode ser visto na Figura 4.33.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.35- Eficiência granulométrica em função da concentração. (a)  $D_u$  igual a 4 mm  
(b)  $D_u$  igual a 6 mm (c)  $D_u$  igual a 8 mm.

## CAPÍTULO 5- Conclusões

---

Considerando os ensaios experimentais realizados e os principais resultados obtidos, pode-se destacar as seguintes conclusões:

- Foi possível realizar a caracterização do concentrado fosfático quanto a granulometria, a composição química para cada faixa de tamanho e às fases cristalinas existentes. Observou-se uma concentração de óxidos de terras raras no material *bulk* de 1,56%. Na fração menor que 25  $\mu\text{m}$ , que representa 5,46% da massa total, obteve-se uma concentração de OTRs igual a 25.000 ppm;
- Através dos ensaios de hidrociclonagem foram obtidas expressões empíricas correlacionando as respostas capacidade, razão de líquido e eficiência com as variáveis estudadas  $\theta$ ,  $L_c$ ,  $D_u$  e pressão;
- Observou-se que a pressão foi a variável de maior efeito positivo sobre a capacidade, enquanto o ângulo de cone teve o maior efeito negativo;
- Para a razão de líquido, o diâmetro de *underflow* mostrou-se como a variável de maior influência, em vista da diminuição da restrição ao fluxo descendente. De forma contrária, a pressão mostrou-se a variável de maior efeito negativo;
- Em relação à eficiência, o diâmetro de *underflow* foi a variável positiva mais significativa;
- A eficiência não sofreu fisicamente (para fins de aplicação industrial), o efeito das variáveis estudadas. Mostrou-se que a eficiência oscilou em torno de 95,8%, mesmo sendo possível correlacioná-la estatisticamente com  $\theta$ ,  $L_c$ ,  $D_u$  e  $P$ ;
- Notou-se nas curvas de eficiência granulométrica para ângulo de cone e comprimento da região cilíndrica (variáveis fortemente relacionadas ao processo de classificação), inflexões não usuais. São descritas na literatura como recorrentes quando se alimenta um hidrociclone com uma mistura de minerais de diferentes densidades, tamanhos e formatos e a fração fina coletada pelo *overflow*, é a mais densa;
- Em vista dos elevados resultados de eficiência obtidos para os hidrociclones e os resultados de FRX para o *overflow*, considerou-se que o hidrociclone mais apropriado para a separação da fração menor que 25  $\mu\text{m}$  com elevada concentração de OTRs seria o ângulo de cone igual a 6° (menores fluxos recirculatórios), o de pressão igual a 30 psi (maior capacidade, maior turbulência e arraste de partículas densas para o *overflow*) e o maior  $L_c$ , igual a 82 mm;

- Em relação ao estudo do efeito das variáveis operacionais, concentração volumétrica da alimentação ( $C$ ) e diâmetro de *underflow* ( $D_u$ ), foi possível obter correlações empíricas correlacionando-as com a capacidade, razão de líquido e eficiência do hidrociclone;
- A variável de maior influência sobre a capacidade foi a concentração volumétrica de alimentação, enquanto para a razão de líquido, foi o diâmetro de *underflow*;
- Para a eficiência, notou-se um efeito de interação entre as variáveis concentração volumétrica da alimentação e diâmetro de *underflow*. Chegou-se à conclusão de que para concentrações de 1 e 5% eficiências próximas ao limite de separação do hidrociclone foram alcançadas e que uma queda expressiva (para 80,2%) na mesma só foi obtida em concentrações próximas à 9%;
- Durante os ensaios com concentrações volumétricas de 1%, 5% e 9% notou-se a modificação do regime de operação, que passou de diluído para denso. Juntamente, observou-se a transição do formato de descarga do *underflow*, que passou do tipo *spray* para o tipo corda;
- Com o auxílio das curvas de eficiência granulométrica, notou-se a pouca influência da concentração de alimentação e do diâmetro de *underflow* sobre o  $d_{50}$  e que a fração menor que 25  $\mu\text{m}$  é coletada com mais de 80% de eficiência em todas as condições;
- Observou-se que o aumento do ângulo de cone, diminui a concentração de OTRs no *overflow*, provavelmente devido aos fluxos circulatorios que se desenvolvem em maiores ângulos, que levam a coleta de partículas finas, porém mais densas, no *underflow*;
- Notou-se que elevadas pressões levam a maiores concentrações de OTRs. Acredita-se que isso ocorra devido ao aumento da eficiência total, uma vez que quanto maior a eficiência, menor massa é descarregada pelo *overflow* e mais fino é o sólido que deixa o equipamento (menor é mistura com partículas de outros tamanhos e de menor concentração de OTRs).
- Notou-se que quanto maior o diâmetro de *underflow*, maior a concentração, muito provavelmente pelo aumento da eficiência total e conseqüentemente, menor mistura entre as faixas granulométricas.

- Nota-se que um aumento do comprimento da região cilíndrica levou à um aumento na concentração de OTRs no *overflow*, muito provavelmente por favorecer a coleta de partículas densas e finas nessa corrente.
- Notou-se que todas as correntes de *overflow* apresentaram concentrações de OTRs superiores as da alimentação (1,56%), corroborando com as elevadas eficiências obtidas para todos os hidrociclones.
- Além disso, nota-se que as pequenas variações que ocorrem de um experimento para outro sofrem influência das diferentes densidades existentes no material particulado, da coleta de frações superiores a 25  $\mu\text{m}$  no *overflow* (que possuem concentrações inferiores de OTRs), dos fluxos recirculatórios dentro do equipamento que fazem com que a fração fina mais densa seja coletada no *underflow*, etc.
- De forma geral, para a menor concentração de OTRs, igual 2,8% obtida no *overflow* (no menor diâmetro de *underflow*), é possível elevar a concentração de alimentação em aproximadamente 79%.

### 5.1- Sugestões para trabalhos futuros

A partir da experiência obtida durante a realização dos estudos nesse trabalho, são apresentados a seguir as sugestões para os trabalhos futuros:

- Tendo em vista que diversas variáveis geométricas tiveram efeitos reduzidos sobre o desempenho dos hidrociclones testados, seria interessante a substituição destas por outras que apresentassem, efeitos mais significativos. Pode-se sugerir, por exemplo, o aumento do diâmetro característico do hidrociclone, diminuição do diâmetro de *underflow* ou até uma diminuição da pressão de operação;
- Seria interessante também o estudo da influência do diâmetro e comprimento do *overflow* na separação minerais contendo OTRs;
- Sugere-se também realizar a caracterização completa de outras matérias-primas, produtos e principalmente rejeitos da indústria de fertilizantes afim de identificar materiais mais adequados ao processo de concentração física por hidrociclonagem, ou seja, que levassem à maiores concentrações de ETRs ao final da separação. Gessos e rejeitos gerados no processamento de minérios de fosfato contendo partículas finas, são boas sugestões;

- Recomenda-se também estudar a influência do *air core*;
- Avaliação da aplicabilidade de hidrociclones flotantes;
- Tendo em vista que foi necessário a adição de dispersante no tanque durante os experimentos para facilitar a homogeneização e reduzir a decantação, seria prudente avaliar a viabilidade do uso de Calgon em caso de aplicação industrial;
- Sugere-se efetuar a moagem do concentrado fosfático em diferentes tamanhos máximos, em um moinho de bolas ou pêndulo, seguido de completa caracterização do material afim de verificar a distribuição dos OTRs nas faixas granulométricas e aplicabilidade de hidrociclonagem como processo físico de concentração;
- Seria interessante repetir os experimentos utilizando hidrociclones clássicos e comparar com resultados da literatura.

## CAPÍTULO 6- Referências bibliográficas

---

Aldrich, C. Hydrocyclones. In: TARLETON, S. Progress in filtration and separation. United Kingdom: Academic Press, 2015, p. 1-24.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00001-X>

Austin, L. G.; Klimpel, R. R. An improved method for analyzing classifier data. Powder Technology, v.29, n. 2, p. 277-281, 1981.

[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(81\)87030-1](https://doi.org/10.1016/0032-5910(81)87030-1)

Bicalho, I. C. Concentração de leveduras da fermentação alcoólica em hidrociclones. Dissertação (Mestrado em engenharia química)- Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2011.

Bicalho, I. C.; Mognon, J. L.; Shimoyama, J.; Ataíde, C. H.; Duarte, C. R. Separation of yeast from alcoholic fermentation in small hydrocyclones. Separation and purification technology, v. 87, p. 62-70, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.023>

Bradley, D. The hydrocyclone. New York (USA): Pergamon, 1965.

Braun, T.; Bohnet, M. Influence of feed solids concentration on the performance of hydrocyclones. Chemical engineering & technology, v. 13, n. 1, p. 15-20, 1990.

<https://doi.org/10.1002/ceat.270130104>

Bourgeois, F.; Majumder, A.K. Is the fish-hook effect a real phenomenon? Powder Technology, vol. 237, p. 367-375, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.017>

Box, M. J., Hunter, W. G. e Hunter, J. S. Statistics for experiments. An introduction to design, data analysis, and model building. New York (USA): John Wiley and Sons, 1978.

Cilliers, J. J.; Harrison, S.T.L. The application of mini hydrocyclones in the concentration of yeast suspensions. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, v. 65, p.21-26, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(96\)03100-4](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(96)03100-4)

Chu, L.-Y.; Chen, W.-M.; Lee, X.-Z. Enhancement of hydrocyclone performance by controlling the inside turbulence structure. *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 1, p. 207-212, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00364-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00364-5)

Dinali, G. S. Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil. Dissertação (Mestrado em Ciências do solo)- Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2014.

Dutra, C. V.; Formoso, M. L. L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasilienses*, v. 9, p. 185-199, 1995.

Fernandez, V. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. *Resources Policy*, v. 53, p. 26-45, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>

Flintoff, B. C.; Plitt, L. R.; Turak, A. A. Cyclone modelling: a review of present technology. *CIM Bulletin*, v. 8, n. 905, p. 39-50, 1987.

Gonçalves, S. M. Efeito da concentração de sólidos e de variáveis operacionais no desempenho de um hidrociclone concentrador. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2016.

Ishee, J.; Alpern, E.; Demas, A. Going Critical: Being Strategic with Our Mineral Resources. U. S. Geological Survey, Sci. Feature: Miner, 2013.



Kawatra, S. K.; Eisele, T.C. Causes and significance of inflections in hydrocyclone efficiency curves. In: Capítulo 9: Advances in comminution. Littleton, CO, p. 131-147, 2006.

Kelsall, D. F. A study of the motion of solid particles in a hydraulic cyclone. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks (England), 1952.

Kelsall, D. F. A further study of the hydraulic cyclone. Chemical Engineering Science, v. 2, n. 6, p. 254-272, 1953.

[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80044-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80044-8)

Laplante, A. R., Finch, J. A. The origin of unusual cyclone performance curves. International Journal of Mineral Processing, v. 13, p. 1-11, 1984.  
[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90007-3)

Laurent, A.; Gayl, S.; Nkurunziza, J.; Zhang, Y.; Tsowou, K.; Hadjemian, N.; Lorient, N. Commodities at a Glance: Special Issue on Rare Earth, n. 5, 2014.

Lucas, J.; Lucas, P.; Le Mercier, T.; Rollat, A.; Davenport, W. Rare earths: science, technology, production and use. Elsevier, 2014.

Mognon, J. L. Mini-hidrociclones aplicados ao sistema de controle de sólidos na perfuração de poços de petróleo. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2015.

Myers, R. H. Response surface methodology, Ann Arbor, Michigan.: Edwards Brothers (Distributors), Virginia, 1976.

Myers, R. H.; Montgomery, D. C.; Anderson-Cook, C. M. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments (Wiley Series in Probability and Statistics). Applied Probability and Statistics, 1995.

Nageswararao, K. Further developments in the modelling and scale-up of industrial hydrocyclones. Tese (PhD em engenharia química)- The University of Queensland. Queensland, Australia, 1979.

Nascimento, J. T. Uso de CFD na Otimização de Proporções Geométricas de um Hidrociclone para Separação Óleo/Água. Trabalho de conclusão de curso (Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

Neese, TH.; Dueck, J.; Schwemmer, H.; Farghaly, M. Using a high pressure hydrocyclone for solids classification in the submicron range. *Miner. Eng.*, v. 71, p. 85–88, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.017>

Pasquier, S.; Cilliers, J. J. Sub-micron particle dewatering using hydrocyclones. *Chemical Engineering Journal*, v. 80, p. 283-288, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00103-9)

Ramos, S. J.; Dinali, G. S., Carvalho, T. S.; Chaves, L. C.; Siqueira, J. O.; Guilherme, L. R. G. Rare Earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature and crystalline phases. *Journal of geochemical exploration*, v. 168, p. 177-186, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.06.009>

Rim K. T.; Koo, K. H.; Park, J. S. Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Saf Health Work*4, p. 12-26, 2013.

<https://doi.org/10.5491/SHAW.2013.4.1.12>

Santos, R. L. C.; Sobral, L. G. S.; Araújo, R. V. V. Produção de fosfato no Brasil: complexo mineração de Catalão/ Ultrafertil. In: XIX ENTMME. Recife (PE), 2002.

Svarovsky, L. Hydrocyclones. Holt (USA): Rinehart and Winston East Sussex, 1984.

Svarovsky, L. Solid-liquid separation. Elsevier, 2000.

Takaya, Y.; Yasukawa, K.; Kawasaki, T.; Fujinaga, K.; Ohta, J.; Usui, Y.; Nakamura, K.; Kimura, J.-I.; Chang, Q.; Hamada, M.; Dodbiba, G.; Nozaki, T.; Lijima, K.; Morisawa, T.; Kawahara, T.; Ishida, Y.; Ichimura, T.; Kitazume, M.; Fujita, T.; Kato, Y. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific reports*, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2018.

<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-5>

Takehara, L.; Silveira, F. V.; Santos, R. V. POTENTIALITY OF RARE EARTH ELEMENTS IN BRAZIL. *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*, p. 57, 2016.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00004-8>

Tavares L.M, Souza L. L. G., Lima J. R. B. and Possa M. V. Modeling classification in small-diameter hydrocyclones under variable rheological conditions. *Minerals Engineering*, v.15-8, p.613-622, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00085-7)

Van Gosen, B. S.; Verplanck, P. L.; Long, K. R.; Gambogi, J.; Seal II, R. R. The rare-earth elements: vital to modern technologies and lifestyles. US Geological Survey, 2014.

Vieira, L. G. M. Otimização dos Processos de Separação em Hidrociclones Filtrantes. Tese (Doutorado em engenharia química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2006.

Wills, B. A.; Napier-Munn, T. *Mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

Yu, J.-F.; Fu, J.; Cheng, H.; Cui, Z. Recycling of rare earth particle by mini-hydrocyclones. *Waste Management*, v. 61, p. 362-371, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.014>

Zhu, G.; Liow, J.-L. Experimental study of particle separation and the fishhook effect in a mini-hydrocyclone. *Chemical Engineering Science*, v. 111, p. 94-105, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.017>

## APÊNDICE A – Interface gráfica e diagrama de blocos do sistema de controle utilizado

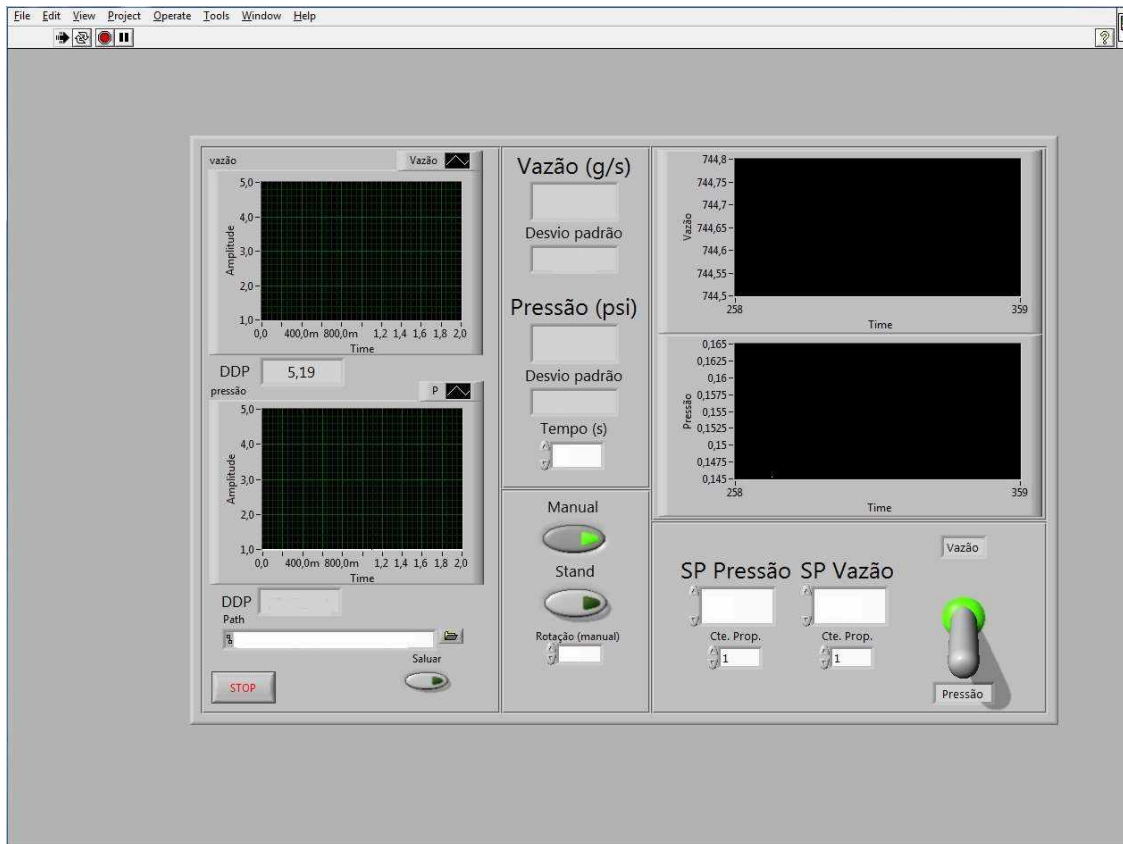


Figura A.1- Interface gráfica LABVIEW.

APÊNDICE A – Interface gráfica e diagrama de blocos do sistema de controle utilizado

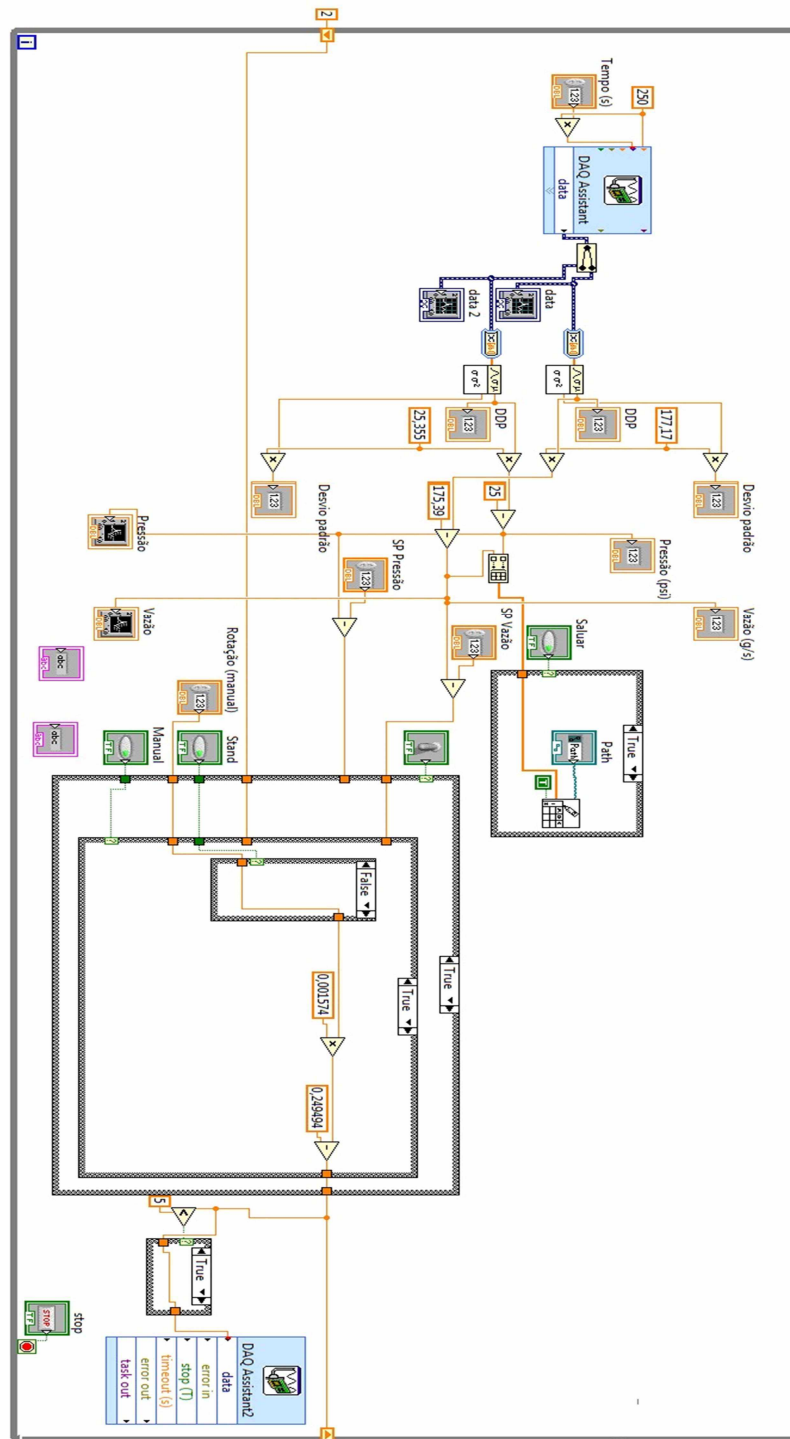


Figura A.2- Diagrama de blocos utilizado no sistema de controle e aquisição de dados.

## APÊNDICE B – Distribuição granulométrica do concentrado fosfático utilizado

Tabela B.1- Distribuição granulométrica completa do concentrado fosfático utilizado.

<b>Tamanho (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Volume (%)</b>	<b>Acumulada (%)</b>			
0,502	0,000	0,000	17,825	0,440	4,590
0,564	0,020	0,020	20,000	0,550	5,140
0,632	0,080	0,100	22,44	0,700	5,840
0,71	0,100	0,200	25,179	0,890	6,730
0,796	0,120	0,320	28,251	1,130	7,860
0,893	0,130	0,450	31,698	1,440	9,300
1,002	0,130	0,580	35,566	1,800	11,100
1,125	0,130	0,710	39,905	2,230	13,330
1,262	0,120	0,830	44,774	2,730	16,060
1,416	0,120	0,950	50,238	3,280	19,340
1,589	0,110	1,060	56,368	3,890	23,230
1,783	0,100	1,160	63,246	4,500	27,730
2,000	0,100	1,260	70,963	5,120	32,850
2,244	0,100	1,360	79,621	5,680	38,530
2,518	0,100	1,460	89,337	6,150	44,680
2,825	0,100	1,560	100,237	6,490	51,170
3,17	0,100	1,660	112,468	6,670	57,840
3,557	0,100	1,760	126,191	6,660	64,500
3,991	0,110	1,870	141,589	6,450	70,950
4,477	0,110	1,980	158,866	6,040	76,990
5,024	0,120	2,100	178,25	5,480	82,470
5,637	0,130	2,230	200,000	4,790	87,260
6,325	0,140	2,370	224,404	4,020	91,280
7,096	0,150	2,520	251,785	3,220	94,500
7,962	0,160	2,680	282,508	2,440	96,940
8,934	0,170	2,850	316,979	1,710	98,650
10,024	0,190	3,040	355,656	1,000	99,650
11,247	0,220	3,260	399,052	0,300	99,950
12,619	0,250	3,510	447,744	0,060	100,000
14,159	0,290	3,800			
15,887	0,350	4,150			

## APÊNDICE C- Resultados do planejamento composto central

Tabela C.1- Resultados dos experimentos para escolha do hidrociclone.

Exp	$\bar{\theta}$	$\bar{L}_c$	$\bar{Du}$	$\bar{P}$	$W_u$ (kg/h)	$W_o$ (kg/h)	$W_a$ (kg/h)	$cw_u$	$cw_o$	$cw_a$	$R_L$ (%)	$\eta$ (%)
1	-1	-1	-1	-1	225,00	831,01	1056,01	0,1880	0,0024	0,0419	18,06	95,50
2	-1	-1	-1	1	257,00	1067,00	1324,00	0,2050	0,0023	0,0416	16,10	95,55
3	-1	-1	1	-1	380,00	687,00	1067,00	0,1150	0,0023	0,0424	32,92	96,51
4	-1	-1	1	1	418,00	922,00	1340,00	0,1350	0,0022	0,0436	28,21	96,53
5	-1	1	-1	-1	251,00	836,00	1087,00	0,1700	0,0024	0,0411	19,99	95,51
6	-1	1	-1	1	268,00	1068,00	1336,00	0,2010	0,0024	0,0422	16,73	95,46
7	-1	1	1	-1	407,00	693,00	1100,00	0,1100	0,0023	0,0421	34,38	96,56
8	-1	1	1	1	423,00	935,00	1358,00	0,1300	0,0021	0,0419	28,29	96,55
9	1	-1	-1	-1	165,00	835,00	1000,00	0,2410	0,0024	0,0418	13,07	95,20
10	1	-1	-1	1	166,00	1071,00	1237,00	0,3180	0,0024	0,0448	9,58	95,36
11	1	-1	1	-1	352,00	695,00	1047,00	0,1130	0,0023	0,0395	31,05	96,14
12	1	-1	1	1	354,00	932,00	1286,00	0,1560	0,0023	0,0446	24,32	96,26
13	1	1	-1	-1	197,00	844,00	1041,00	0,2000	0,0024	0,0398	15,77	95,11
14	1	1	-1	1	197,00	1070,00	1267,00	0,2750	0,0024	0,0448	11,80	95,47
15	1	1	1	-1	366,00	699,00	1065,00	0,1090	0,0023	0,0390	31,86	96,13
16	1	1	1	1	358,00	948,00	1306,00	0,1490	0,0022	0,0424	24,36	96,24
17	-2	0	0	0	341,00	888,00	1229,00	0,1300	0,0021	0,0376	25,08	95,96
18	2	0	0	0	283,00	867,00	1150,00	0,1550	0,0025	0,0400	21,66	95,29
19	0	-2	0	0	271,00	849,00	1120,00	0,1550	0,0024	0,0393	21,28	95,37
20	0	2	0	0	307,00	879,00	1186,00	0,1410	0,0026	0,0384	23,12	94,99
21	0	0	-2	0	168,00	1009,00	1177,00	0,2740	0,0022	0,0410	10,81	95,40
22	0	0	2	0	478,00	737,00	1215,00	0,0990	0,0018	0,0400	36,93	97,27
23	0	0	0	-2	233,00	648,50	881,50	0,1340	0,0023	0,0371	23,77	95,44
24	0	0	0	2	340,00	1109,00	1449,00	0,1630	0,0021	0,0399	20,45	95,97
25	0	0	0	0	300,97	883,50	1184,46	0,1560	0,0023	0,0414	22,37	95,85
26	0	0	0	0	298,69	879,53	1178,22	0,1530	0,0023	0,0405	22,38	95,76
27	0	0	0	0	299,43	879,09	1178,52	0,1540	0,0023	0,0408	22,41	95,80
28	0	0	0	0	300,20	876,46	1176,66	0,1570	0,0023	0,0418	22,44	95,90
29	0	0	0	0	299,82	878,21	1178,03	0,1550	0,0023	0,0412	22,43	95,83
30	0	0	0	0	300,18	880,86	1181,04	0,1560	0,0023	0,0414	22,38	95,85
31	0	0	0	0	299,44	879,98	1179,42	0,1590	0,0023	0,0408	22,39	95,80
32	0	0	0	0	300,57	881,74	1182,31	0,1550	0,0023	0,0411	22,40	95,83
33	0	0	0	0	300,96	874,70	1175,66	0,1570	0,0023	0,0419	22,52	95,92
34	0	0	0	0	297,16	887,01	1184,17	0,156	0,0023	0,0409	22,08	95,78
35	0	0	0	0	301,71	872,95	1174,66	0,1580	0,0023	0,0423	22,58	95,96
36	0	0	0	0	303,24	885,25	1188,49	0,1590	0,0023	0,0423	22,41	95,95



## APÊNDICE D- Eficiências granulométricas do planejamento composto central

Tabela D.1- Resultados de eficiência granulométrica.

Tamanho (µm)	17	18	19	20	21	22	23	24
0,632	48,500	57,420	95,500	33,425	0,000	37,170	36,816	32,543
0,710	58,200	60,900	95,500	43,657	0,000	50,777	44,377	42,713
0,796	57,594	57,924	95,500	48,650	0,000	55,755	49,307	46,781
0,893	58,200	56,395	95,500	50,402	0,000	58,818	50,976	49,566
1,002	58,534	54,146	95,500	51,902	0,000	60,612	51,953	51,196
1,125	57,380	52,290	95,500	57,113	0,000	61,789	52,594	52,267
1,262	56,096	50,713	95,500	56,826	0,000	61,797	52,232	52,182
1,416	55,137	48,898	95,500	56,338	0,000	61,548	51,638	51,773
1,589	53,991	47,850	95,500	55,353	0,000	61,119	51,521	51,140
1,783	50,172	46,750	95,500	54,885	0,000	61,147	51,157	50,937
2,000	46,190	46,096	95,500	54,000	0,000	60,625	50,310	50,210
2,244	42,794	45,089	95,500	53,259	0,000	60,180	49,589	49,590
2,518	39,863	44,235	95,500	52,631	0,000	59,796	48,967	49,055
2,825	37,308	43,500	94,615	52,091	0,000	59,462	48,426	48,590
3,170	35,060	42,862	94,662	51,622	0,000	58,914	47,743	47,973
3,557	33,068	42,302	94,704	51,210	0,000	58,432	47,143	47,432
3,991	31,123	41,665	93,996	50,846	0,000	58,005	46,612	47,324
4,477	29,394	41,102	93,361	50,830	0,000	57,761	45,973	47,059
5,024	27,714	40,890	92,790	51,108	0,000	57,543	45,725	46,823
5,637	26,099	40,583	92,290	51,486	0,000	57,656	45,503	46,925
6,325	24,557	40,568	91,873	51,947	0,000	57,874	45,453	47,173
7,096	24,635	40,697	90,952	52,475	1,634	58,348	45,684	47,680
7,962	25,336	40,947	90,698	53,029	3,727	58,879	46,027	48,276
8,934	26,207	41,744	89,882	53,718	5,880	59,706	46,714	49,199
10,024	27,441	42,791	88,738	54,275	8,349	60,629	47,571	50,272
11,247	28,862	44,062	88,846	54,709	11,265	61,846	48,783	51,686
12,619	30,675	45,688	87,960	55,109	14,731	63,367	50,169	53,469
14,159	33,184	47,409	87,650	55,736	18,529	65,177	51,960	55,412
15,887	35,995	49,245	86,978	56,655	22,814	67,109	54,202	57,785
17,825	38,885	51,111	86,604	57,921	27,267	69,296	56,802	60,321
20,000	41,895	52,843	86,295	59,655	31,847	71,724	59,767	63,069
22,440	44,680	54,506	86,090	61,898	36,265	74,434	62,974	65,951
25,179	47,275	56,182	85,537	64,518	40,688	77,320	66,481	69,074
28,251	49,734	58,079	85,148	67,439	45,034	80,559	70,314	72,285
31,698	52,046	60,272	84,848	70,284	49,167	84,009	74,253	75,581
35,566	54,355	62,889	84,798	72,896	53,218	87,510	78,184	78,825
39,905	60,107	66,023	85,057	75,106	57,176	91,039	82,033	82,095
44,774	65,472	69,610	85,603	76,799	61,022	94,414	85,677	85,285
50,238	70,618	73,546	86,364	77,968	64,741	97,450	88,907	88,291

## APÊNDICE D- Eficiências granulométricas do planejamento composto central

Tabela D.1- Resultados de eficiência granulométrica.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	17	18	19	20	21	22	23	24
56,368	75,370	77,585	87,304	78,816	68,297	99,835	91,672	91,044
63,246	79,790	81,549	88,325	79,367	71,665	100,000	93,936	93,504
70,963	83,742	85,226	89,356	79,847	74,810	100,000	95,759	95,897
79,621	87,232	88,502	90,326	80,339	77,639	100,000	97,083	97,685
89,337	90,226	91,275	91,205	80,922	80,181	100,000	98,020	98,993
100,237	92,716	93,516	92,003	81,633	82,427	100,000	98,607	99,874
112,468	94,686	95,218	92,705	82,515	84,383	100,000	98,893	100,000
126,191	96,173	96,443	93,294	83,529	86,063	100,000	98,937	100,000
141,589	97,205	97,235	93,785	84,675	87,485	100,000	98,795	100,000
158,866	97,857	97,680	94,179	85,928	88,689	100,000	98,504	100,000
178,250	98,153	97,833	94,525	87,261	89,688	99,690	98,115	100,000
200,000	98,156	97,767	94,787	88,640	90,506	99,191	97,660	99,697
224,404	97,946	97,551	95,005	90,037	91,161	98,672	97,175	99,247
251,785	97,575	97,227	95,181	91,396	91,682	98,143	96,672	98,767
282,508	97,110	96,866	95,325	92,711	92,067	97,642	96,192	98,298
316,979	96,528	96,443	95,394	94,301	92,414	97,105	95,670	97,779
355,656	95,793	95,921	95,452	95,480	93,030	96,328	94,907	97,003
399,052	97,049	95,863	95,442	95,835	93,218	96,106	94,689	96,780

## APÊNDICE E- Resultados planejamento fatorial

Tabela E.1- Resultados do planejamento fatorial.

Exp.	$\bar{C}$	$\bar{D}_u$	$W_a$ (kg/h)	$R_L$ (%)	$\eta$ (%)
1	-1	-1	785,91	12,58	95,70
2	-1	0	795,59	24,14	96,10
3	-1	1	812,85	38,36	96,10
4	0	-1	975,55	8,77	97,80
5	0	0	945,92	22,01	98,20
6	0	1	958,97	38,01	98,30
7	1	-1	1196,30	11,29	80,20
8	1	0	1037,31	15,77	93,70
9	1	1	816,96	22,006	96,10

## APÊNDICE F- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial

Tabela F.1- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	G(d) (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,252	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,283	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,317	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,356	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,399	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,448	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,502	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,564	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000
0,632	2,230	1,900	1,770	1,830	1,900	1,500	8,40	2,520	1,950
0,710	3,840	3,540	3,320	3,390	3,560	2,820	15,05	4,630	3,960
0,796	5,050	4,730	4,450	4,480	4,760	3,790	19,50	6,140	5,180
0,893	5,770	5,430	5,130	5,110	5,480	4,370	22,12	7,280	6,080
1,002	6,190	5,830	5,530	5,460	5,910	4,730	23,70	8,000	6,530
1,125	6,490	6,060	5,760	5,660	6,160	4,940	24,65	8,310	6,710
1,416	6,470	6,180	5,780	5,660	6,190	4,970	24,94	8,500	6,730
1,589	6,430	6,130	5,760	5,530	6,080	4,890	24,74	8,510	6,720
1,783	6,260	5,980	5,640	5,420	5,990	4,820	24,57	8,400	6,630
2,000	5,710	5,850	5,450	5,240	5,480	4,750	24,50	8,200	6,500
2,244	5,160	5,580	5,280	4,820	4,990	4,440	23,32	8,040	6,380
2,518	4,700	5,140	5,070	4,410	4,570	4,070	21,82	7,740	6,240
2,825	4,300	4,710	4,720	4,050	4,210	3,760	20,51	7,190	6,110
3,170	3,950	4,340	4,410	3,750	3,900	3,490	19,37	6,710	6,010
3,557	3,640	4,010	4,290	3,480	3,630	3,250	18,33	6,290	5,910
3,991	3,360	3,720	4,230	3,250	3,380	3,050	17,36	5,920	5,830
4,477	3,110	3,460	4,170	3,030	3,160	2,860	16,47	5,580	5,790
5,024	2,890	3,230	4,120	2,840	2,950	2,700	15,62	5,280	5,760
5,637	2,680	3,060	4,070	2,660	2,750	2,550	14,82	5,090	5,760

## APÊNDICE F- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial

Tabela F.1- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	G(d) (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6,325	2,49	2,98	4,03	2,50	2,58	2,42	14,04	5,07	5,76
7,096	2,32	3,02	3,99	2,36	2,41	2,40	13,31	5,02	5,79
7,962	2,16	3,04	3,98	2,38	2,26	2,43	12,62	4,97	5,85
8,934	2,06	3,10	3,98	2,43	2,22	2,50	12,42	4,94	5,96
10,024	2,06	3,21	4,01	2,51	2,30	2,59	12,80	4,88	6,12
11,247	2,19	3,35	4,10	2,64	2,41	2,70	13,08	4,85	6,36
12,619	2,37	3,55	4,24	2,83	2,59	2,86	13,37	4,87	6,69
14,159	2,61	3,83	4,45	3,09	2,85	3,09	13,76	4,97	7,12
15,887	2,95	4,19	4,77	3,44	3,26	3,38	14,05	5,18	7,70
17,825	3,39	4,67	5,20	3,88	3,80	3,75	14,27	5,62	8,48
20,000	3,92	5,29	5,75	4,46	4,54	4,24	14,57	6,32	9,53
22,440	4,56	6,12	6,43	5,21	5,52	4,86	14,99	7,39	10,88
25,179	5,34	7,19	7,25	6,15	6,80	5,62	15,63	8,88	12,59
28,251	6,33	8,58	8,23	7,37	8,42	6,59	16,64	10,90	14,73
31,698	7,58	10,36	9,40	8,88	10,42	7,78	18,16	13,50	17,34
35,566	9,18	12,61	10,81	10,77	12,91	9,27	20,27	16,75	20,48
39,905	11,25	15,38	12,53	13,11	15,92	11,12	22,99	20,63	24,17
44,774	13,93	18,75	14,64	15,96	19,48	13,44	26,25	25,15	28,40
50,238	17,32	22,76	17,27	19,40	23,64	16,30	30,01	30,24	33,13
56,368	21,52	27,43	20,53	23,45	28,37	19,80	34,15	35,77	38,30
63,246	26,56	32,69	24,54	28,13	33,64	24,00	38,55	41,63	43,80
70,963	32,37	38,47	29,35	33,38	39,36	28,93	43,07	47,63	49,51
79,621	38,82	44,61	34,94	39,12	45,42	34,54	47,59	53,62	55,28
89,337	45,66	50,94	41,21	45,21	51,66	40,72	51,99	59,41	60,96
100,237	52,63	57,26	47,98	51,49	57,94	47,31	56,18	64,89	66,42
112,468	59,44	63,38	55,01	57,74	64,07	54,09	60,07	69,92	71,53
126,191	65,84	69,12	61,99	63,82	69,87	60,82	61,54	74,44	76,20

## APÊNDICE F- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial

Tabela F.1- Eficiências granulométricas do planejamento fatorial.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	G(d) (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
141,589	76,80	79,05	74,83	74,84	80,02	73,33	67,88	81,69	84,03
158,866	81,23	83,11	80,28	79,57	84,24	78,82	70,38	84,41	87,12
178,250	84,96	86,56	84,96	83,70	87,83	83,67	72,47	86,54	89,66
200,00	88,03	89,41	88,80	87,20	90,82	87,80	74,16	88,16	91,69
224,404	90,56	91,68	91,83	90,10	93,22	91,19	75,48	89,35	93,24
251,785	92,54	93,40	94,10	92,43	95,09	93,86	76,48	90,19	94,38
282,508	93,99	94,65	95,68	94,23	96,47	95,85	77,19	90,81	95,18
316,979	94,97	95,48	96,67	95,58	97,43	97,24	77,65	91,23	95,68
355,656	95,51	95,93	97,13	96,53	98,03	98,14	77,81	91,46	95,93
399,052	95,66	96,00	97,12	97,18	98,20	98,32	77,81	91,51	95,99

## APÊNDICE G- Resultados de FRX para *overflow*

Tabela G.1- Resultados de FRX em % mássica para as amostras de *overflow*.

Óxido estável	Experimento								
	17	18	19	20	21	22	23	24	25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39,3	39,7	38,6	39,4	39,1	39,0	39,1	39,9	41,1
CaO	27,2	27,3	29,2	28,7	29,2	30,2	28,8	28,8	22,9
SiO <sub>2</sub>	2,36	2,12	1,26	1,39	1,10	1,58	1,98	1,93	2,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	0,82	0,77	0,74	0,69	0,79	0,72	0,77	0,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,11	7,21	6,99	7,02	7,06	7,18	6,85	6,85	6,86
MgO	0,41	0,40	0,33	0,35	0,33	0,32	0,32	0,39	0,42
TiO <sub>2</sub>	1,01	0,91	1,10	1,04	1,02	1,11	1,02	0,95	1,09
SrO	0,71	0,72	0,10	0,85	0,88	0,88	0,72	0,72	0,62
Na <sub>2</sub> O	8,34	8,12	7,39	7,97	7,83	7,25	7,76	7,77	10,5
K <sub>2</sub> O	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
MnO	0,28	0,30	0,30	0,30	0,29	0,28	0,27	0,26	0,30
Bao	0,47	0,40	0,53	0,53	0,48	0,58	0,48	0,49	0,49
SO <sub>3</sub>	0,30	0,19	0,17	0,25	0,26	0,19	0,27	<0,10	<0,10
<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>1,23</b>	<b>1,22</b>	<b>1,12</b>	<b>1,21</b>	<b>1,09</b>	<b>1,25</b>	<b>1,20</b>	<b>1,24</b>	<b>1,21</b>
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>	<b>0,80</b>	<b>0,84</b>	<b>0,82</b>	<b>0,85</b>	<b>0,81</b>	<b>0,83</b>	<b>0,89</b>
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,53</b>	<b>0,52</b>	<b>0,52</b>	<b>0,52</b>	<b>0,53</b>	<b>0,56</b>	<b>0,51</b>	<b>0,53</b>	<b>0,50</b>
<b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,12</b>	<b>0,12</b>	<b>0,13</b>	<b>0,17</b>	<b>0,11</b>	<b>0,16</b>	<b>0,11</b>	<b>0,13</b>	<b>0,10</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
ZrO <sub>2</sub>	0,17	0,15	0,20	0,18	0,18	0,21	0,16	0,16	0,17
ThO <sub>2</sub>	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10

## APÊNDICE H- Calibração *Mastersizer 2000*

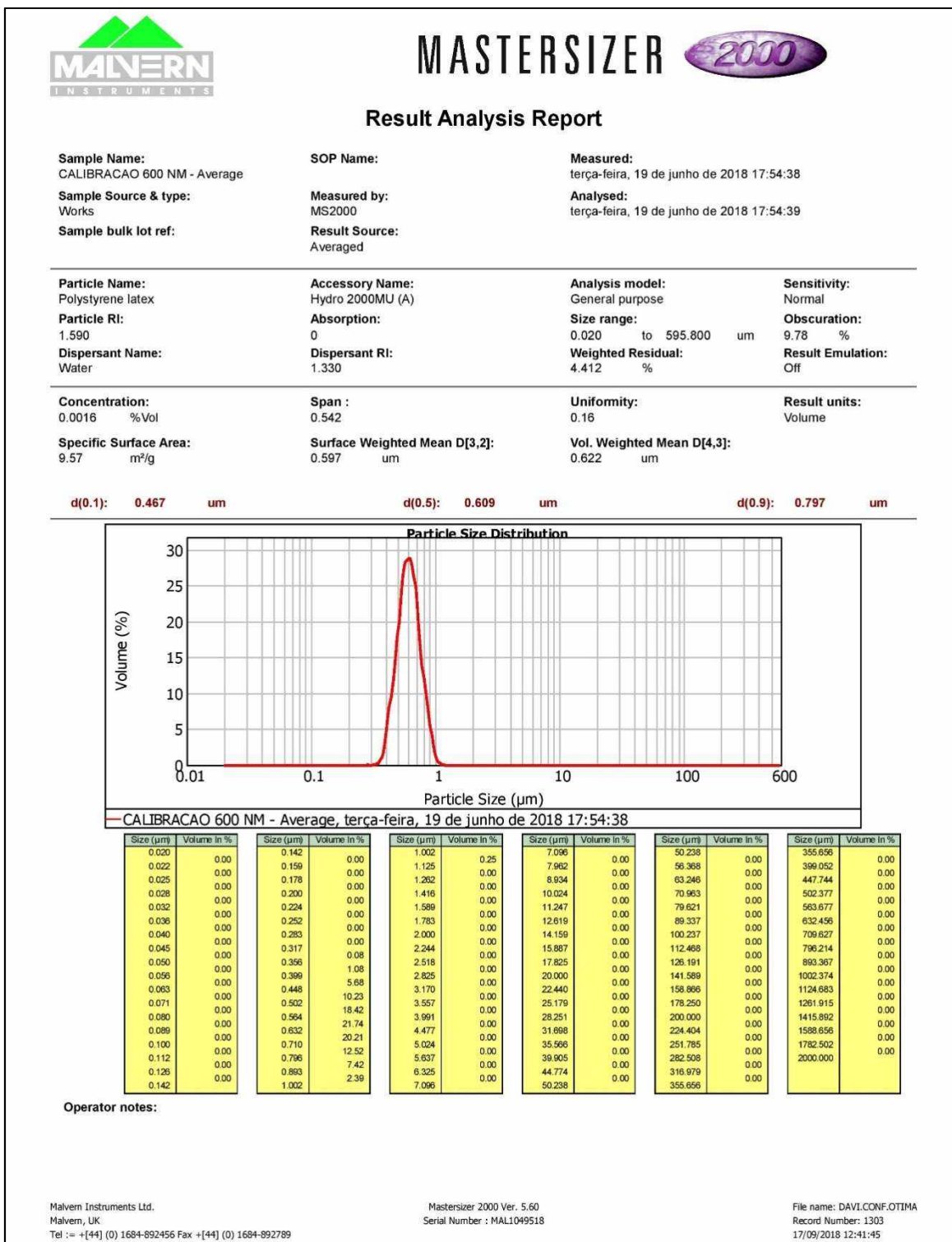


Figura H.1- Certificado de calibração do *Mastersizer 2000*.



## APÊNDICE H- Calibração Mastersizer 2000

**Thermo**  
SCIENTIFIC

### NANOSPHERE™ SIZE STANDARDS NIST Traceable Mean Diameter

**1. DESCRIPTION.** These particle size standards provide accurate and traceable size calibration for particle size analysis. They are part of a series of polymer microspheres with calibrated mean diameters traceable to the Standard Meter through the National Institute of Standards and Technology (NIST). Diameters from 20 nanometers (nm) to 160 micrometers ( $\mu\text{m}$ ) are available as aqueous suspensions in dropper-tipped vials, calibrated by photon correlation spectroscopy (PCS), transmission electron microscopy (TEM) or optical microscopy. The aqueous medium has been prepared to promote dispersion and reduce clumping of the particles. The approximate particle concentration in percent solids is given to facilitate dilution for the calibration and validation of particle analyzers. Diameters from 200  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$  are available as dry spheres, calibrated by optical microscopy. The certified mean diameter is traceable to NIST. Other values are for information only and should not be used as calibration values.

**2. PHYSICAL DATA.**

Certified Mean Diameter:	Catalog Number: 3100 and 3100A, Nominal 100 nm
Standard Deviation:	100 nm $\pm$ 3 nm, k=2
Coefficient of Variation:	7.8 nm
Hydrodynamic Diameter:	7.8%
Microsphere Composition:	98 - 103 nm (PCS)
Microsphere Density:	Polystyrene
Index of Refraction:	1.05 g/cm <sup>3</sup>
Approximate Concentration:	1.59 @ 589 nm
	1% solids

- Continued on page 2

### CERTIFICATE OF CALIBRATION AND TRACEABILITY

This certifies that the calibrated mean diameter was transferred by transmission electron microscopy (TEM) from the National Institute of Standards and Technology (NIST) certified microspheres (Standard Reference Material 1963, 1691 or 1690).

Catalog Number: 3100 and 3100A, Nanosphere™ Size Standards

Certification Date:	March 26, 2013
Certified Batch:	3100-006
Production Batch:	3100-057
Certified Mean Diameter:	100 nm
Expanded Uncertainty:	$\pm$ 3 nm, k=2

  
11-11-15  
Joe Vasiliou, Senior Metrology Engineer  
Thermo Fisher Scientific Particle Technology



Packaging Lot # 170408

Expiration Date: JUN'19

Clinical Diagnostics  
Particle Technology  
Page 1 of 2

46500 Kato Road, Fremont, CA 94538  
(510) 979-5000 (510) 979-5002 fax

www.thermoscientific.com/particletechnology  
Info.microparticles@thermo.com

Cert004.08

Figura H.2- Certificado do padrão utilizado para calibração do Mastersizer 2000.

## APÊNDICE H- Calibração *Mastersizer 2000*

### NANOSPHERE™ SIZE STANDARDS

- continued from page 1

**3. MEASUREMENT METHODOLOGY** The certified mean diameter of this product was obtained using transmission electron microscopy from NIST certified microspheres. The uncertainty is calculated from the calibration transfer uncertainty and the random error of the measurements per NIST Technical Note 1297. The uncertainty listed is the expanded uncertainty with a coverage factor of 2 ( $k=2$ ). The particle size distribution (standard deviation) was obtained by TEM. The Coefficient of Variation is the standard deviation as a percentage of the mean diameter. The hydrodynamic diameter was measured using photon correlation spectroscopy

**4. CERTIFICATE** Except for the purposes of record keeping, this certificate may not be reproduced. Rebottling or relabeling voids the warranty and invalidates the certification and traceability of these products. The Certified Batch is the master batch of material that is measured and certified with a NIST traceable mean diameter. The Production Batch represents the intermediate material from which the final product is made. Several Production Batches can be made from one Certified Batch.

**5. OPERATING INSTRUCTIONS** For ease of use, these standards are packaged in an aqueous suspension. They must be thoroughly dispersed in the bottle to assure statistically consistent samples. To disperse the particles, gently invert the bottle several times, then immerse in a low power ultrasonic bath (10 seconds). Do not shake the bottle, as the small bubbles formed may introduce statistical artifacts. Before using, clear the dropper tip of residue by dispensing 2-3 drops into a waste container. Dispense immediately after dispersion using the dropper tip.

**6. SAFETY AND HANDLING PRECAUTIONS** Avoid aerosol production in the workplace while handling these products or wear a suitable filter respirator when necessary. Avoid inhalation or ingestion of the particles. These products should only be used by trained scientific personnel. A Material Safety Data Sheet is included with each package.

**7. STORAGE AND DISPOSAL** Keep the bottle tightly sealed to avoid contamination. Store the bottle upright to prevent clogging the tip with particles. Refrigeration is not required for storage. Do not freeze the particles. In case of spills, wash or wipe the area thoroughly. Dispose of as normal laboratory waste. There are no special disposal procedures. Each bottle has a limited shelf life and should not be used after its expiration date.

**8. LIMITED WARRANTY** These products are intended for laboratory use by trained scientific personnel. Determination of their suitability for a specific end-use is the responsibility of the user, who assumes all liability for loss or damage arising out of the use of the product. Rebottling or relabeling voids the warranty and certification. Microgenics Corporation's warranty is limited to replacement of defective products if returned with our authorization within 60 days of purchase date.

THE FOREGOING WARRANTY SHALL BE IN LIEU OF ANY OTHER WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY AND FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN NO EVENT SHALL MICROGENICS BE LIABLE FOR INDIRECT, SPECIAL, INCIDENTAL OR CONSEQUENTIAL DAMAGES.

Figura H.2- Certificado do padrão utilizado para calibração do *Mastersizer 2000*.