



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



**ESTUDO SOBRE A FLOTAÇÃO DE SILICATOS EM COLUNA PARA
O PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DA APATITA**

Alessandra Achcar Monteiro Silva

**Uberlândia
2005**



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

**ESTUDO SOBRE A FLOTAÇÃO DE SILICATOS EM COLUNA PARA O
PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DA APATITA**

Alessandra Achcar Monteiro Silva

**Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química,
da Faculdade de Engenharia Química, área
de Concentração e Desenvolvimento de
Processos Químicos.**

Uberlândia - MG

2005

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALESSANDRA ACHCAR MONTEIRO SILVA SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 24/06/2005.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
(Orientador – PPG – FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Co-orientador – PPG – FEQUI/UFU)

Dr. Rogério Contato Guimarães
(Co-orientador – Bunge Fertilizantes)

Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira
(USP – Ribeirão Preto)

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iii
<i>Abstract</i>	iv
 CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	 01
 CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 05
 2.1– Desenvolvimento Histórico da Flotação.....	 05
2.1.1 – Flotação em óleo.....	05
2.1.2 – Flotação pelicular.....	06
2.1.3 – Flotação por espuma.....	06
2.1.4 – Flotação de fosfatos.....	08
2.1.5 – Flotação de silicatos.....	09
2.2 – Elementos da flotação.....	12
2.3 – Fases e interfaces do processo de flotação.....	13
2.3.1 – Fase líquida.....	13
2.3.2 – Fase gasosa.....	14
2.3.3 – Fase sólida.....	14
2.3.4 – Interfaces.....	15
2.4 – Reagentes.....	16
2.4.1 – Coletores.....	17
2.4.1.1 – Coletores catiônicos.....	18
2.4.2 – Espumantes.....	18
2.4.3 – Reguladores.....	19
2.5 – Mecanismo de flotação.....	20
2.6 – Equipamento de flotação.....	22
2.6.1 – Máquinas mecânicas.....	22
2.6.2 – Máquinas pneumáticas	25
2.7 – Colunas de Flotação.....	29
2.7.1 – Principais variáveis da coluna de flotação.....	31

2.7.1.1 – Vazão de ar.....	32
2.7.1.2 – <i>Hold up</i> do gás	33
2.7.1.3 – Água de lavagem.....	35
2.7.1.4 – Altura da camada de espuma.....	36
2.7.1.5 – <i>Bias</i>	36
2.7.1.6 – Tempo médio de residência.....	36
2.7.1.7 – Tamanho das bolha de ar.....	37
2.7.1.8 – Tamanho das partículas dos minerais.....	38
2.7.2 – Vantagens e desvantagens da coluna de flotação.....	38
2.8 – Planejamento experimental e tratamento estatístico dos dados.....	39
2.8.1 – Análise canônica.....	43
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 – Coleta da amostra.....	48
3.2 – Descrição da unidade experimental	48
3.2.1 – Procedimentos preliminares de operação da unidade de flotação.....	52
3.3 – Condicionamento da polpa.....	52
3.3.1 – Reagentes.....	52
3.3.1.1 – Procedimento de diluição do coletor flotigam EDA.....	53
3.3.1.2 – Procedimento de gelatinização do depressor fubá de milho.....	53
3.3.2 – Preparação da polpa.....	54
3.3.2.1 – Procedimento de condicionamento do minério.....	54
3.4 – Operação da coluna de flotação.....	55
3.5 – Caracterização das amostras.....	55
3.6.1 – Testes preliminares.....	56
3.6.1 – Influência das variáveis operacionais.....	56
3.7 – Planejamento composto central.....	57
3.8 – Testes exploratórios.....	58
3.9 – Análise global.....	60
3.10 – Testes finais.....	60
3.11 – Avaliação dos resultados.....	61

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 – Caracterização da amostra.....	63
4.2 – Resultado dos testes preliminares.....	63
4.3 – Resultado do planejamento composto central.....	65
4.4 – Resultados e análise dos testes exploratórios.....	69
4.5 – Análise estatística global.....	71
4.6 – Análise canônica dos resultados globais.....	79
4.6.1 – Resultado da otimização e testes finais.....	83
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	85
5.1 – Conclusões.....	85
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
ANEXOS.....	89
Anexo I – Processo de beneficiamento do minério fosfático da Bunge Fertilizantes.....	89
Anexo II – Resultados da caracterização química das amostras do concentrado e do produto de fundo.....	98
Anexo III – Superfícies de resposta para o teor de SiO₂ no produto de fundo e recuperação de P₂O₅ no concentrado em função das variáveis independentes.....	104
Anexo IV – Etapas da realização da análise canônica para as superfícies de resposta.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução do consumo aparente do fósforo no Brasil entre 1950 e 2003.....	02
Figura 2.1 – Mineralização das bolhas de ar.....	21
Figura 2.2 – Arranjo de células de flotação.....	23
Figura 2.3 – Célula mecânica modelo Denver sub-A.....	24
Figura 2.4 – Máquina de Flotação Wemco.....	24
Figura 2.5 – Células pneumáticas com tela	25
Figura 2.6 – Células pneumáticas sem tela.....	26
Figura 2.7 – Separador de espuma.....	26
Figura 2.8 – Esquema de uma célula Jamenson.....	27
Figura 2.9 – Esquema de uma célula Contact.....	28
Figura 2.10 – Esquema de uma célula Centrifloat.....	28
Figura 2.11 – Esquema do Air-Sparged-Hydrocyclone.....	29
Figura 2.12 – Representação esquemática da coluna de flotação.....	31
Figura 2.13 – Medida do <i>holp up</i> do ar.....	34
Figura 3.1 – Fluxograma de blocos do circuito industrial da Bunge Fertilizantes e posição da coleta da amostra.....	49
Figura 3.2 – Unidade experimental.....	50
Figura 3.3 – Esquema detalhado da unidade experimental.....	51
Figura 4.1 – Superfície de resposta para a recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de depressor (X_5) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6).....	67
Figura 4.2 – Superfície de resposta para o teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de coletor (X_4) e da dosagem de depressor (X_5).....	68
Figura 4.3 – Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de coletor (X_4) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6).....	74
Figura 4.4 – Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de chuveiro (X_2).....	75
Figura 4.5 – Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de depressor (X_5) e da vazão de reciclo (X_3).....	76
Figura 4.6 – Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_4) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6).....	77
Figura 4.7 – Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de chuveiro (X_2).....	78
Figura 4.8 – Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de depressor (X_5) e da vazão de reciclo (X_3).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Variáveis do planejamento: Influência das variáveis operacionais.....	57
Tabela 3.2 – Dosagem de reagentes e condições operacionais.....	57
Tabela 3.3 – Planejamento composto central: Influência das variáveis de condicionamento.....	58
Tabela 3.4 – Condições operacionais.....	58
Tabela 3.5 – Valores das variáveis analisadas nos testes exploratórios.....	59
Tabela 3.6 – Adimensionalização das variáveis.....	60
Tabela 3.7 – Níveis das variáveis utilizadas nos testes finais.....	61
Tabela 4.1 – Composição química da amostra de alimentação.....	63
Tabela 4.2 – Resultados dos testes preliminares.....	64
Tabela 4.3 – Resultado do planejamento composto central.....	65
Tabela 4.4 – Quantificação dos efeitos das variáveis: dosagem de coletor, dosagem de depressor e tempo de condicionamento do coletor.....	66
Tabela 4.5 – Resultado dos testes exploratórios.....	70
Tabela 4.6 – Resultado global.....	71
Tabela 4.7 – Faixa experimental das variáveis estudadas.....	72
Tabela 4.8 – Equações estimadas para o teor de SiO_2 no produto de fundo e recuperação de P_2O_5 no concentrado.....	73
Tabela 4.9 – Equações estimadas para o teor de SiO_2 no produto de fundo e recuperação de P_2O_5 no concentrado na forma canônica.....	80
Tabela 4.10 – Relação entre as variáveis X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 e X_6 e w_1 para a recuperação de P_2O_5 no concentrado.....	81
Tabela 4.11 – Relação entre as variáveis X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 e X_6 e w_1 para o teor de SiO_2 no produto de fundo.....	82
Tabela 4.12 – Resultado dos testes finais.....	84

RESUMO

O fósforo é um nutriente indispensável ao desenvolvimento vegetal e consequentemente animal, sendo que no Brasil, o principal portador de fósforo é a apatita. Levando em consideração o elevado consumo e a progressiva redução de teores dos depósitos descobertos e já em lavra, aliada à demanda crescente dos alimentos, torna-se imperativo o processamento de minérios de fosfato de modo diverso dos atualmente processados, principalmente no que diz respeito a diminuição dos minerais contaminantes. Uma das principais tecnologias aplicada à concentração do mineral apatita é o processo de flotação, o qual passou por constantes desenvolvimentos nas últimas décadas destacando-se as colunas de flotação pelas melhorias dos concentrados obtidos e economia nos investimentos de projeto. Devido a um aumento da concentração de sílica na rocha fosfática das jazidas do Barreiro (Araxá-MG), o objetivo deste trabalho foi desenvolver um estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita. Neste contexto, quantificar os efeitos das variáveis operacionais bem como da dosagem de reagentes no teor de SiO_2 no produto de fundo e na recuperação (perda) de P_2O_5 no concentrado, uma vez que a flotação de silicatos constitui em uma etapa de purificação do minério. Diante dos resultados obtidos, foi feita uma análise estatística global e uma análise canônica a fim de otimizar as condições operacionais. Observou-se que a utilização do coletor Flotigam EDA, se mostrou adequado para a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita. O concentrado da flotação com recuperação de 6% de P_2O_5 e produto de fundo com teor de 8,12% de SiO_2 foi o melhor resultado obtido entre os testes realizados neste trabalho. As condições operacionais ótimas dentro da faixa explorada foram: vazão de ar entre 40 e 60 L/h, vazão de água de chuveiro de 0,40 L/min, vazão de reciclo de 0,39 L/min, dosagem de coletor de 450 g/t, dosagem de depressor de 550 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min para uma massa de 340g de minério. Os resultados obtidos a partir da coluna de bancada mostraram a possibilidade da flotação de silicatos em uma etapa anterior a flotação da apatita.

Palavras-chave: Coluna de Flotação, Apatita, Flotação de Silicatos.

ABSTRACT

The phosphate is an indispensable nutrient to the vegetable and therefore animal development, in Brazil, the mineral which contains phosphate is the apatite. The progressive content reduction of the ore deposits already discovered and being explored, allied to the growing demand for food, turns imperative the phosphate ore processing in many ways of the processings, mainly in that it says respect to the decrease of contaminants minerals. The flotation process is the main technology applied for the concentrate the apatite mineral, which passed for constants developments in the last decades being distinguished the flotation columns to the improvements of the concentrates gotten and economy in the project investments. Because an increase of the siliceous concentration in the phosphate rock of the Barreiro deposits (Araxá-MG), the objective of this work is developing the flotation of siliceous in column for the process of concentration the apatite. In this context, to quantify the effect of the operational variables as well as of the dosage of reagents in the grade of SiO_2 in the product of deep and the recovery of P_2O_5 in the concentrate, a time that the flotation of siliceous represents in a stage of purification of the ore. In view of the gotten results, a global statistics analysis and a canonic analysis were made in order to optimize the operational conditions. The use of the collector Flotigam EDA showed itself suitable for siliceous flotation in column for the apatite concentration process. The best result carried through the tests realized in this work was a concentrate of flotation with recuperation of 6 wt. % P_2O_5 , and product with grade of 8.12 wt % SiO_2 . The excellent operational conditions in the explored band was: air flow between 40 e 60 L/h, washed water flow of 0,40 L/min, 0,39 L/min of recycle flow, collector dosage of 450 g/t, depressor dosage of 550 g/t and collector conditioning time of 10 min for 340 g of ore. The results obtained from the benches column had shown the possibility of siliceous flotation in a previous stage of the apatite flotation.

Keywords: Flotation Column, Apatite, Flotation of Siliceous.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento mineral que não está livre na natureza, sendo somente encontrado nos fosfatos de rocha, cujas jazidas ocorrem no mundo todo. As jazidas de rocha fosfática foram formadas há cerca de 70 milhões de anos, possuindo duas origens geológicas. Uma é sedimentar, geralmente associada com materiais derivados da vida animal, a outra é ígnea, ou metamórfica, decorrente da atividade eruptiva dos vulcões.

A produção mundial de fosfato é de aproximadamente 140 milhões de toneladas métricas por ano. Os três países maiores produtores são os Estados Unidos (44 milhões de toneladas), a Rússia (10 milhões de toneladas) e o Marrocos (23,6 milhões de toneladas).

As reservas mundiais de rochas fosfáticas são estimadas em 105 bilhões de toneladas, aproximadamente 50% dessas reservas estão na África. A indústria do fosfato movimenta cerca de 20 bilhões de dólares por ano no mundo, sendo que o campo de aplicação mais importante é a agricultura (fertilizantes), respondendo por 90% do consumo mundial (ANDIF, 2005).

Visando à auto-suficiência da produção de fertilizantes fosfatados, a partir da primeira crise de petróleo, foi iniciada no Brasil a implantação de instalações minero metalúrgicas de fosfato, com base em tecnologia desenvolvida no país, para o aproveitamento das jazidas de apatita, mineral que se apresenta associado às rochas de carbonato. Essa expansão da indústria de fosfato foi encorajada pelos aumentos dos custos de transporte e reduziu a dependência externa nestes recursos de 80% no ano de 1977 a 0% em 1983 (ARAÚJO et al., 1995). Atualmente o país, principalmente as regiões nordeste e sul, necessita importar cerca de 45% do total de fósforo consumido. A Figura 1.1 apresenta a evolução anual do consumo aparente de fósforo no Brasil.

O Brasil ocupa hoje o sétimo lugar na produção de fosfato. Suas maiores jazidas são basicamente de origem ígnea, relacionadas aos ambientes geológicos onde ocorreram intensa atividade vulcânica. Esse patrimônio fosfático está distribuído nos Estados de Minas Gerais com 73,8%, Goiás com 8,3% e São Paulo com 7,3%, representando um total de 89,4% do total das reservas do país.

O principal portador de fósforo dos minérios brasileiros é a apatita, cujos processos de concentração continuam a ser de importância essencial no beneficiamento mineral, os quais influenciam, de forma decisiva, a rentabilidade e viabilidade econômica do empreendimento

mineral. Considerando-se a competição cada vez mais acirrada nos mercados, o produtor de fosfato necessita buscar conhecimentos científicos e tecnológicos de ponta para enfrentar os desafios impostos pelas mudanças nos paradigmas da economia.

Desta forma, constata-se a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novas condições operacionais de beneficiamento para o minério fosfatado brasileiro, para obter-se a redução dos custos operacionais que resultam nas desejadas vantagens competitivas.

Além da busca da redução dos custos operacionais, o produtor de fosfato vem deparando-se com um grande problema, o esgotamento do minério atualmente lavrado e que ocorrerá de médio a longo prazo. Diante disto, vem tornando-se necessário o processamento de minérios de fosfato de modo diverso dos atualmente processados, principalmente no que diz respeito ao aumento dos minerais contaminantes e diluentes presentes na rocha fosfática.

A tecnologia principal aplicada para a concentração do mineral apatita é o processo de flotação, o qual passou por constantes desenvolvimentos em termos de variedade e sofisticação nas últimas décadas. A importância do processo de flotação se deve ao fato de que a superfície das espécies minerais pode tornar-se seletivamente hidrofóbica, se adequadamente condicionada, empregando reagentes com funções de coletor, depressor e modulador. Neste caso, os contatos entre as três fases envolvidas no processo: sólido, líquido e gás, resultam na formação de agregados constituídos por bolhas e partículas. Estes, quando suficientemente estáveis e com densidade aparente inferior à polpa, ascendem à superfície, onde formam uma espuma retirada como concentrado, enquanto as espécies hidrofílicas mantêm inalteradas a sua rota, sendo retiradas como rejeito.

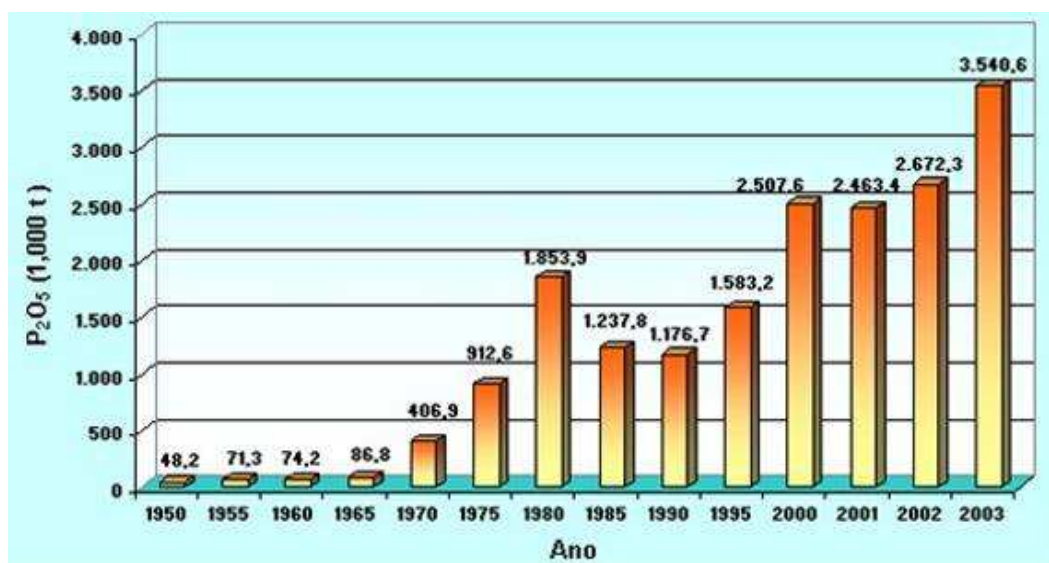


Figura 1.1 – Evolução do consumo aparente do fósforo no Brasil entre 1950 e 2003 (QUEIROZ, 2003).

Atualmente, a aplicação da flotação é praticamente extensiva a todos os minerais, dependendo apenas do desenvolvimento de reagentes e condições operacionais adequadas para cada tipo de minério (GUIMARÃES, 1995).

A importância da flotação como processo de concentração de minério tem motivado o desenvolvimento de vários equipamentos de flotação, que podem ser classificados em três tipos: células mecânicas, células pneumáticas e colunas de flotação (LUZ et al., 1998).

Até a década de 1980, o processo de flotação era realizado, quase que exclusivamente em células mecânicas, que são tanques equipados com impelidores que efetuam, concomitantemente, a suspensão da polpa e a geração das bolhas de ar, necessárias na separação das espécies minerais. Em função do seu princípio de funcionamento, são inerentes a esses equipamentos certas desvantagens, já que não podem ser variadas, de forma independente entre si, a turbulência e a vazão de ar, limitando a seletividade do equipamento, particularmente na faixa de granulometria fina e grossa. Uma outra desvantagem dos tanques de flotação tem a ver com a mistura, que ocorre dentro dos mesmos e retorna a concentração uma vez obtida, razão pela qual inúmeros tanques são arranjados em série nas instalações industriais. Com o objetivo de resolver algumas dessas desvantagens, grupos de pesquisadores de vários países partiram ao desenvolvimento de equipamentos alternativos de flotação (BAHR, 1987; WHEELER, 1988).

Entre os vários conceitos propostos, certamente, foi a coluna "canadense", inventada e patenteada por Boutin e Tremblay no ano 1961, que se destacou nos últimos anos por sua aceitação rápida nas instalações de beneficiamento mineral do Canadá, Austrália, África do Sul e Brasil. A característica mais importante desse equipamento é o fluxo contracorrente entre a polpa e as bolhas de ar, bem como a adição de água de lavagem à camada de espuma, proporcionando separações bastante seletivas. Além disso, conta com ausência de sistema de agitação e razões das medidas entre altura e diâmetro acima de sete.

O desenvolvimento desse equipamento foi lento e acompanhado de várias dificuldades, que contribuíram para uma demora de vinte anos entre a concessão da patente e a inauguração da primeira instalação industrial. Todavia, na retrospectiva de vinte anos da sua operação e da aplicação a diferentes tipos de minérios, é possível averiguar que as melhorias substanciais dos concentrados obtidos nas colunas de flotação contam como a principal vantagem desse equipamento do ponto de vista metalúrgico. Frequentemente, somou-se às melhorias no desempenho metalúrgico uma economia nos custos de capital e de operação, fator correlato que impulsionou as aplicações em processos existentes, novos projetos e expansões industriais (AQUINO et al., 1998).

No Brasil, o beneficiamento de minério fosfatado empregou o primeiro circuito industrial utilizando colunas de flotação na unidade da Fosfértil em Patos de Minas-MG, que iniciou sua operação em 1989, mas as primeiras unidades de grande porte foram as colunas de flotação de finos da antiga Arafértil (atual Bunge Fertilizantes S.A.) em Araxá-MG em 1992 (GUIMARÃES, 1995).

Como a flotação constitui uma das mais importantes e efetivas operações unitárias de concentração, sendo responsável pelo processamento de mais de 20% da produção mundial de rocha fosfática (SOMASUNDARAN et al., 2002), tem-se claramente a necessidade de estudos e desenvolvimento de novas rotas de flotação principalmente no que diz respeito a separação dos minerais de ganga (contaminantes). Pois, é necessário reduzir o teor desses minerais tais como, silicatos, carbonatos, e argilas para atender as exigências da indústria do fosfato (SIS e CHANDER, 2003).

Atualmente, a Bunge Fertilizantes S.A. é uma das maiores produtoras de fertilizantes do País produzindo anualmente cerca de 7,5 milhões de toneladas de fertilizantes e 600 mil toneladas de fosfato bicálcico, contando ainda, com um aumento crescente de aproximadamente 4 % ao ano na produção de fertilizantes. Mas a empresa vem enfrentando problemas quanto ao aumento considerável de silicatos na rocha fosfática por ela beneficiada, mostrando necessidade de estudos relacionados a este problema.

Tendo em vista a necessidade de um aproveitamento racional das jazidas de fosfato do Barreiro (Araxá-MG) e devido ao aumento da concentração dos minerais de ganga presentes na rocha fosfática, este trabalho tem como objetivos:

- a) desenvolver um estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita;
- b) obter a separação desses minerais presentes na rocha fosfática a partir de uma coluna de bancada, tendo em vista a otimização do processo de flotação da apatita;
- c) quantificar os efeitos das variáveis operacionais bem como das dosagens de reagentes.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Desenvolvimento Histórico da Flotação

2.1.1 – Flotação em Óleo

O processo de flotação em óleo, *bulk oil flotation*, baseia-se no fato de alguns minerais apresentarem afinidade natural por óleo em presença de água, os quais são separados passando da interface óleo-água para a fase oleosa, enquanto os minerais de ganga permanecem na fase aquosa.

A primeira aplicação do processo de flotação em óleo, foi patenteada em 1860 na Inglaterra por William Hayness (FUERSTENAU, 1962). Aplicava-se a minerais sulfetados com 10 a 20% de óleo. Este processo não teve aplicações industriais, tendo sido novamente patenteado por Elmore em 1901 nos EUA.

O processo de Elmore consistia na mistura de uma polpa em óleo com uma concentração de 10 a 15% de sólidos em um misturador horizontal. A polpa era descarregada em um tanque onde se separava o óleo do meio aquoso, permanecendo os minerais sulfetados juntos com o óleo. O óleo era recuperado por filtração, perdendo-se de 4 a 10 kg por tonelada de minério tratado (SUTULOV, 1963).

Um grande destaque na história da flotação são os irmãos Bessel. Em 1877, eles patentearam um processo de concentração de grafite que consistia em ferver uma suspensão de grafite em fase aquosa contendo óleo. Durante a fervura se depreendiam bolhas gasosas que coletavam o grafite na forma de espuma. Essa foi a primeira vez em que se descobriu a importância da fase gasosa na flotação. Em 1886, os Bessel reconhecendo essa importância, patentearam um processo que utilizava gás carbônico produzido por reações de ácidos com carbonatos. Entretanto, estas descobertas dos irmãos Bessel não tiveram difusão (SUTULOV, 1963).

A primeira patente norte americana que se refere a um processo de flotação foi em 1885 em nome de Carrie J. Everson. A patente de Everson estava relacionada com o processo *bulk-oil* e, como modificação, usava ácido sulfúrico e certos sais para melhorar a seletividade nas separações (FUERSTENAU, 1962).

O método de flotação em óleo, requer uma grande quantidade de óleo, podendo chegar a uma parte de óleo para cada parte de minério, em massa. Desse modo, este processo foi utilizado apenas em algumas localidades da Inglaterra e Austrália, sendo rapidamente deixado de lado e substituído.

2.1.2 – Flotação Pelicular

Em paralelo com o processo *bulk-oil* foi desenvolvido também outro processo de flotação que se baseava no mesmo princípio da molhabilidade, chamado processo de flotação por película ou *Skin-Flotation Process*. O processo por película consistia basicamente na separação de minerais por meio da água pura, aproveitando-se as propriedades notoriamente hidrofóbicas dos sulfetos.

Em 1885, H. Bradford e A. W. Nibelius patentearam nos Estados Unidos um processo em que os minerais secos e moídos eram introduzidos cuidadosamente em um receptor contendo a fase líquida, se separavam devido às propriedades hidrofóbicas dos sulfetos, formando uma película fina que flotava, e os minerais da ganga iam para o fundo (PAREKH e MILLER, 1999). Obtinha-se a recuperação do mineral de interesse mediante a separação cuidadosa da película formada. O processo foi posteriormente industrializado e patenteado por Wood em 1914 e logo foi empregado utilizando-se pequenas quantidades de óleo para melhorar a seletividade e eficiência da separação (PAREKH e MILLER, 1999).

Os dois métodos citados anteriormente, flotação em óleo e flotação pelicular, não são seletivos quanto a espécies de minerais, pois a separação ocorre devido à propriedade de hidrofobicidade natural ou forçada, sem poder ser controlada especificamente para uma espécie mineral. Este fato tornou estas técnicas aplicáveis geralmente quando o minério continha somente uma espécie com a característica desejada. Com o desenvolvimento da flotação em espuma, estes dois processos tornaram-se obsoletos.

2.1.3 – Flotação por Espuma

A flotação por espuma, *froth flotation*, consiste na adesão do mineral a uma bolha de gás, para isso, as partículas minerais devem ser tornadas seletivamente hidrofóbicas. Charles Potter em 1901 na Austrália e Alcides Fromet em 1902 na Itália verificaram

independentemente que a presença de bolhas de gás poderia ser um agente ideal para flotar as partículas hidrofóbicas, o que originou a flotação por espuma (GUIMARÃES, 1995).

Em 1904, Elmore patenteou um processo em que a fase gasosa era promovida por meio de vácuo (FUERSTENAU, 1962). Este processo teve grande utilização e foi o início do desenvolvimento da flotação com aplicação industrial a minérios de sulfeto. Simultaneamente ao processo a vácuo, apareceram outros processos que também estavam baseados na flotação por meio de bolhas de ar. Entre eles os mais importantes foram os processos de Elmore baseado na possibilidade de geração de gás por meio de eletrólise e os processos patenteados por Delprat e Potter, que geravam o gás fazendo a reação na polpa entre ácidos e carbonatos (SUTULOV, 1963).

O processo de Potter-Delprat consistia basicamente no seguinte: o mineral cru moído era introduzido em um misturador no qual se condicionava com uma quantidade necessária de cal ou dolomita. Durante esta operação também se agregava uma pequena quantidade de óleo proveniente das operações minerais. Em seguida, a polpa era introduzida em um separador onde as areias homogeneizadas eram separadas e decantava-se a água e as lamas finas. Por meio de tubos se introduzia o ácido sulfúrico de concentração desde 1% a 10%. A reação entre o ácido e os carbonatos produzia a gaseificação e agitação da polpa densa, separando-se as partículas de sulfetos por meio de bolhas em forma de um concentrado de espuma e os rejeitos descarregados no fundo do tanque. Também gerava calor e aparentemente a elevação da temperatura favorecia o processo e, portanto, usava-se às vezes ácido pré-aquecido.

Uma considerável mudança na flotação em espuma ocorreu em 1905 com a patente em nome de Sulman, Picard e Ballot, engenheiros da companhia britânica Minerals Separation (PAREKH e MILLER, 1999). O processo se tratava de um novo método de produzir espuma, aplicando-se a agitação para succionar e dispersar o ar, empregando-se uma pequena quantidade de óleo (inferior a 1%) para formação da espuma e coleta.

Segundo FUERSTENAU (1962), em 1903, Sulman, Picard e Howard Higgins criaram a máquina de flotação com agitação mecânica. A diminuição drástica de óleo e a introdução da agitação mecânica foram a base da flotação moderna em espuma. Este processo foi aperfeiçoado e melhorado por Theodore J. Hoover. Segundo SUTULOV (1963), o princípio de funcionamento deste aparato era muito simples: no compartimento de agitação se produzia a sucção do ar através do movimento rápido de um agitador. A depressão causada por este movimento produzia a formação de um vórtice que alcançava as palhetas. Ao alcançar as palhetas, o ar se dispersava e impregnava na polpa pelo movimento turbulento das mesmas. Agregando-se previamente a polpa aos reagentes que facilitam a formação da

espuma e coleta das partículas, após a agitação, as bolhas de ar eram carregadas com as partículas hidrofóbicas. O concentrado se recuperava pela parte superior e os rejeitos eram descarregados na parte inferior.

2.1.4 – Flotação de Fosfatos

A substância ativa dos fosfatos é a apatita, $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$, que pode ser encontrada também na forma de fluorapatita $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$, clorapatita $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$ e hidroxiapatita $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$.

A apatita é a principal fonte natural do elemento fósforo, sendo este um nutriente indispensável ao desenvolvimento da vida vegetal e, portanto, animal. Sua mineralogia é bastante complexa, podendo ocorrer em praticamente todos os ambientes geológicos. No entanto, os seus minérios mais importantes sob o ponto de vista econômico, são os relacionados a ambientes sedimentares.

No Brasil, a maior parte da apatita de minérios sedimentares está associada com ganga de sílica e aquelas de origem ígnea presente em carbonatos (QUEIROZ, 2003).

A apatita pertence ao sistema hexagonal e pode ser representado por $\text{M}_5(\text{XO}_4)_3\text{Z}$, onde:

- a) M^{2+} : cátion alcalino;
- b) XO_4^{3-} : ânion trivalente;
- c) Z^{1-} : ânion monovalente.

A fluorapatita, clorapatita e hidroxiapatita são as apatitas naturais mais comuns e são classificadas de acordo com o ânion Z. O cátion alcalino é normalmente cálcio, mas pode ser substituído por potássio, cobre, etc. O ânion trivalente, geralmente PO_4^{3-} , pode ser substituído por SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} e CrO_4^{2-} . Devido a grande quantidade de substituições, a composição química das apatitas e, portanto, suas propriedades de superfície variam muito de um minério para outro, de acordo com FUERSTENAU (1976).

No Brasil, a flotação da rocha fosfática ocorre geralmente em pH acima de 10, usando ácido adiposo como coletor e amido de milho gelatinizado como depressor da ganga. As fábricas recentes contemplam o uso de *tall-oil* como coletor para apatita. De acordo com PADLEY et al. (1986), este reagente contém 46% ácido oléico, 41% de ácido linolênico e somente 5% de ácido palmítico. Atualmente, a maior parte das plantas substitui o *tall oil* pelo óleo de arroz, que tem menor custo e é mais seletivo em relação à ganga de carbonatos, uma vez que apresenta menos ácido oléico (42,3%) e ácido linolênico (37,1%) e uma quantidade extra de ácido palmítico (16,4%).

Os ácidos linolênico e oléico são coletores mais eficazes para minerais de cálcio que o ácido palmítico. O *tall oil*, rico em ácidos oléico e linoléico, fornece maiores recuperações de apatita, mas menores teores no concentrado. Já o óleo de arroz, com uma quantidade menor de ácido oléico e linoléico, contém mais ácido palmítico e, portanto, produz concentrados com maiores teores e níveis de recuperação.

Alguns tipos de minérios processados na Bunge Fertilizantes não respondem bem aos reagentes tradicionais. Estes minérios contêm uma grande quantidade de carbonatos e fornece concentrados com uma taxa $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ acima de 1,65, que é inaceitável para produção de fertilizantes devido ao grande consumo de ácido sulfúrico necessário para o estágio de digestão (LIMA e PERES, 1994).

A Bunge Fertilizantes já substituiu a utilização de *tall oil* por óleo de mamona em uma época em que não havia *tall oil* para importação no mercado mundial. Entretanto, além do óleo de mamona, ainda são usados os óleos de milho, soja, arroz, entre outros. A utilização desses produtos como coletor dependem de três fatores:

- a) adequabilidade de sua coleta ao minério a ser concentrado;
- b) preço e consumo unitário do reagente;
- c) abundância no mercado.

A descrição detalhada do processo de beneficiamento do minério fosfático da Bunge Fertilizantes é apresentada no ANEXO I.

2.1.5 – Flotação de Silicatos

Os silicatos representam a maior parte da crosta terrestre e sua importância na flotação provém não só do seu uso tecnológico, mas também do fato de que são normalmente os principais minerais de ganga (SUTULOV, 1963). Assim a diluição dos concentrados, está diretamente relacionada com a flotabilidade dos silicatos.

O quartzo, óxido de silício, devido a sua limitada flotabilidade e suas propriedades características é o mineral mais estudado na forma teórica. O quartzo puro não é flotável, mas pode ser ativado com íons metálicos tais como: cálcio, bário, cobre, ferro, chumbo, etc. Assim, ativado, o quartzo pode ser flotado facilmente com ácidos graxos e seus sabões ou por coletores catiônicos, ambos em pH adequado.

WANG QUN et al., (1990) estudaram a flotação um minério fosfático contendo óxidos de ferro e silicatos. De acordo com WANG QUN et al., (1990) o beneficiamento de

minério fosfático é um dos assuntos mais importantes da pesquisa mineral no mundo, principalmente pela ocorrência de problemas na separação da apatita. Neste trabalho foi utilizando ácido graxo como coletor e testado o silicato de sódio e outros reagentes como depressores.

Segundo WANG QUN et al., (1990) os resultados mostraram que o silicato de sódio é um depressor seletivo para a flotação da apatita de minério contendo óxidos de ferro e silicatos, porém há dificuldades de obter concentrados com baixo teor de ferro. Utilizando o hexametáfosfato de sódio como depressor observou-se que o mesmo não é seletivo entre a apatita e o óxido de ferro. Utilizando o EDTA como depressor nenhum efeito significativo foi observado na flotação. Outros depressores testados, se mostraram promissores quanto a seletividade, entre eles o K_2CrO_4 .

KLIMPEL (1992) junto a *Dow Chemical Company* apresentou uma patente relacionada a flotação de sílica. O processo desenvolvido envolve a separação da sílica, particularmente de minerais de ferro e fosfato. O processo constitui uma flotação reversa, utilizando amina como coletor. Ainda com relação ao processo, é adicionado ao coletor pelo menos um alanol amina. Este altera a performance do coletor, aumentando o índice de separação.

ZHONG et al. (1993) apresentaram estudos da flotabilidade de apatita de diferentes tipos de origem. HOUOT, 1982 *apud* ZHONG et al., (1993) diz que no caso do minério fosfático ígneo, a remoção de ganga silicatada, geralmente, é feita em uma única etapa de flotação em pH alcalino, utilizando-se ácidos graxos (surfactantes aniônicos) como coletor. Por outro lado, o minério sedimentar, requer uma etapa adicional, que envolve o uso de aminas (surfactantes catiônicos) para a remoção do quartzo contido na polpa.

ABDEL-KHALEK (2000) estudou diferentes estratégias de flotação para separar a calcita e a sílica de um minério fosfático sedimentar, pois a separação dos carbonatos dos fosfatos é extremamente complexa devido a suas propriedades físico-químicas semelhantes. Os resultados mostraram que um único estágio de flotação não era suficiente para obter concentrados com elevados teores. Entre três processos diferentes para a flotação do carbonato, os resultados revelam a melhor seletividade quando o ácido fosfórico era usado como depressor para o fósforo. Um circuito com um estágio de flotação para o carbonato e outro para o fósforo ou o silicato apresentou a melhor estratégia para tal processo. A separação da calcita no primeiro estágio mostrou-se favorável ao processo de flotação.

Segundo PAPINI et al., (2001), três tipos de minerais estão presentes no minério fosfático processado pela Serrana em Araxá, Brasil: óxidos, micáceos e silicatados-

carbonatados. O tipo oxidado foi único a ser processado durante os 22 anos de atividade. Os micáceos e os silicatados-carbonatados são considerados minérios problemáticos e entender as razões de uma pobre flotação deste minério e encontrar novas rotas para o processamento do minério oxidado têm sido um desafio para a engenharia de processo há anos. Sendo que, o processamento do minério silicatado-carbonatado pode estender a vida da mina por mais 20 anos. A fim de se estudar esse minério, PAPINI et al., (2001), fracionaram-no em cinco tipos, de acordo com os estudos de caracterização, considerando os aspectos semelhantes de cada amostra. O estudo de caracterização demonstrou a complexidade deste minério tipo silicatado-carbonatado. Cada tipo de amostra foi purificada em laboratório e submetida a caracterização mineralógica. O potencial zeta foi determinado e por último, foram realizados experimentos de flotação com coletores aniônicos e catiônicos. A partir dos cinco tipos de amostras selecionadas, observaram que apenas uma era livre de contaminantes. Concluíram que, apesar da baixa seletividade vista nos estudos fundamentais, os testes na plantas piloto sugeriram que há a possibilidade de se misturar o minério silicatado-carbonatado com o minério oxidado padrão atingindo bons níveis de recuperação.

SNOW e ZHANG (2002) compararam diferentes depressores para a flotação de minérios fosfáticos silicatados e carbonatados. Encontrou-se que o amido é o depressor ideal para a flotação da fração (-35 mesh) do minério silicatado, enquanto que para a fração grossa (+35 mesh) o tripolifosfato de sódio é o melhor.

Baseado nos resultados obtidos, SNOW e ZHANG (2002) desenvolveram um processo de flotação catiônica atingindo bons produtos com um custo razoável de reagentes. Dez depressores com potencial para a flotação aniônica de dolomita foram testados em laboratórios. Quatro destes depressores permitiram a obtenção de um produto com melhora de 20-30% na recuperação do fosfato quando se compara com minérios de grau similar em fosfato.

SIS e CHANDER (2003) apresentaram uma análise crítica dos reagentes usados na flotação de minérios fosfatados. O estudo focalizou a separação de silicatos, carbonatos e argilas presentes na rocha fosfática, pois estes contaminantes devem ser reduzidos para atender a indústria de fertilizantes. Mostraram que coletores catiônicos, principalmente as aminas, são empregados na flotação reversa de silicatos (HOUOT et al., 1981 *apud* SIS e CHANDER, 2003). Ainda para silicatos, foram sugeridos coletores não-iônicos, como etoxilato de octilfenol (DOREN et al., 1975 *apud*, SIS e CHANDER 2003) ou anfotéricos, como ácido aminopropiônico (CLERICI et al., 1984 *apud* SIS e CHANDER, 2003). Apresentaram também diversos depressores, para o caso da flotação de apatita, carbonatos e

sílicas. Por fim, mostraram estudos que usam misturas de surfactantes na busca de melhores resultados.

2.2 – Elementos da Flotação

A reatividade de superfície tem se tornado a principal propriedade diferenciadora aplicada na concentração de minerais, sendo que a flotação é cada vez mais utilizada no beneficiamento de minérios.

O sistema de flotação contempla a presença de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelo material a separar. A fase líquida é sempre a água, e a fase gasosa é quase sempre o ar. Os sólidos e o meio aquoso, antes da aplicação do processo, são preparados em forma de polpas que podem conter até 40% de sólidos (MATIS, 1994).

A flotação em espumas é um processo de separação de partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies minerais presentes. O método trata misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa em contato com bolhas de ar, visando à concentração de determinados tipos de minérios, separando-os dos demais.

A propriedade de determinadas espécies minerais capturarem bolhas de ar no seio da polpa é designada por hidrofobicidade, e exprime a tendência dessa espécie mineral ter maior afinidade pela fase gasosa que pela fase líquida. Entretanto, todas as espécies minerais tendem a ter maior afinidade pela fase líquida, comportamento este designado por hidrofilicidade (CHAVES et. al., 1998).

As espécies minerais hidrofóbicas ligam-se às bolhas de ar e são arrastadas para a superfície, sendo concentradas na espuma de onde são recolhidas. Os constituintes indesejáveis são deslocados para o fundo ou simplesmente são impedidos de flutuar, seja deixando suas superfícies inalteradas pela adsorção de coletor ou pela modificação da característica química dessas superfícies pela ação dos agentes modificadores. O produto de valor econômico na flotação pode ser o concentrado que é coletado no topo ou pode ser o produto de fundo, dependendo do tipo de minério a ser tratado.

Os principais mecanismos envolvidos na flotação podem ser considerados como sendo o condicionamento dos minerais com coletores e moduladores de coleta (depressores), a aeração da polpa, a captura das partículas a serem flotadas pelas bolhas de ar e a separação da espuma.

2.3 – Fases e Interfaces do Processo de Flotação

Segundo MATIS (1994), o processo de flotação contempla um contato íntimo entre três fases, onde as fases líquida e gasosa são sempre invariáveis e a sólida varia de um caso para outro.

Para que este contato seja bem sucedido, outros componentes fundamentais são os reagentes. Estes podem ser orgânicos e inorgânicos e são empregados com o objetivo de controlar as características das interfaces envolvidas no processo.

2.3.1 – Fase Líquida

A água é o elemento no qual se realiza a flotação devido a sua abundância e ao baixo custo. Ela também possui certas propriedades específicas que a torna de considerável interesse teórico no processo de flotação. As moléculas de água são solvente forte além de apresentarem grande polaridade.

A grande polaridade da água é a razão pela qual não existem moléculas monomoleculares do tipo H_2O e porque normalmente as moléculas se associam entre si formando complexos entre dois, três ou mais moléculas ou complexos com o íon hidrogênio. A mesma polaridade é a causa da hidratação dos íons em soluções aquosas. Os íons metálicos e ânions se associam ativamente com as moléculas de água, sendo o número de moléculas diretamente proporcional à carga elétrica dos íons e inversamente proporcional ao seu tamanho (diâmetro). De acordo com MATIS (1994), estas propriedades são de particular importância para o processo de flotação, pois explicam o comportamento distinto dos sólidos frente ao fenômeno da molhabilidade pela água. Se a matéria é eletricamente inativa, ou seja, se não possui polaridade ou ligações livres, é evidente que não tem condições de atrair as moléculas de água e molhar-se, pois a associação entre moléculas de água é mais forte que a interação entre as moléculas de sólido e água. Ao contrário, as matérias de caráter polar ou iônico se hidratam rapidamente e se dissolvem se a energia de hidratação é maior que a força da ligação cristalina.

MATIS (1994) destaca ainda a importância das impurezas e contaminantes de toda água natural ou industrial. Em primeiro lugar, a dureza da água, ou seja, a contaminação natural causada por sais de cálcio, magnésio e sódio. Estes sais e outros tipos de contaminações não somente podem mudar a natureza da flotabilidade de certos minerais, mas

são também quase sempre a causa de um maior consumo de reagentes de flotação com os quais formam sais insolúveis.

Além da contaminação inorgânica existe também a contaminação orgânica que pode ser muito mais importante e perigosa. Estas podem levar à formação de colóides que se aderem aos sólidos e mudam suas superfícies. Além disto, mudam as características dos reagentes de flotação.

2.3.2 – Fase Gasosa

Com exceção de certos casos de caráter experimental, a flotação industrial se realiza exclusivamente com ar, sendo que suas principais funções são: influenciar quimicamente no processo de flotação e ser o meio de transporte das partículas do mineral para a superfície da polpa.

Apesar do ar ser composto por uma mistura de nitrogênio (78,10%), oxigênio (20,96%), pequenas quantidades de dióxido de carbono (0,04%) e gases inertes tais como argônio e outros, investigações nesta área indicam que, somente, o oxigênio e o dióxido de carbono têm participação ativa e influenciam no processo de flotação. As bolhas de ar não podem fixar-se diretamente sobre as superfícies das partículas de minerais se anteriormente as últimas não absorveram uma certa quantidade de gás, principalmente oxigênio. Este gás absorvido muda o potencial da superfície e contribui para sua hidrofobização. Deste modo, resulta que as partículas hidrofóbicas são aerofílicas, ou seja, mais ativas na adsorção do oxigênio que as partículas hidrofílicas. Neste sentido a hidratação e a adsorção do oxigênio se excluem mutuamente na mesma espécie (QUEIROZ, 2003).

2.3.3 – Fase Sólida

Os corpos sólidos têm geralmente uma estrutura cristalina que é uma consequência da composição química das moléculas, íons e átomos (SUTULOV, 1963).

De acordo com MATIS (1994), a partir do caráter das ligações químicas, a estrutura de um sólido é de considerável importância para seu sistema cristalino. Este sistema influi decisivamente no tipo de superfície de ruptura que será formada na etapa de redução de tamanho do mineral. Esta superfície e não a estrutura interior do mineral é que determina o comportamento da espécie no processo de flotação.

As propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas que determinam a flotabilidade natural dos minerais estão diretamente relacionadas com sua polaridade. Pode-se estabelecer que os minerais apolares, igualmente aos compostos químicos apolares, geralmente são simétricos em sua estrutura, não trocam elétrons dentro de suas moléculas, não se dissociam em íons e são quimicamente inativos. Estes compostos apolares são também hidrofóbicos, pois não reagem com os dipolos da água.

Os minerais polares e hidrofílicos se caracterizam por sua estrutura assimétrica, troca de elétrons, formação de ligações (ligação iônica) e extraordinária atividade química em geral. É importante também salientar que os cristais de substâncias inorgânicas são em geral de caráter iônico ou atômico e somente em poucas oportunidades de caráter molecular, o que os distingue das substâncias orgânicas que formam cristais moleculares.

Segundo SUTULOV (1963), os fatores de importância no processo de flotação, no que se refere aos sólidos são:

- a) caráter da superfície criada na ruptura do sólido (tipo de superfície, forças residuais de ligações);
- b) imperfeições na rede cristalina natural;
- c) contaminações provenientes dos sólidos.

2.3.4 – Interfaces

Na flotação é possível a identificação dos cinco tipos de interfaces: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás (OLIVEIRA, 2004).

Uma interface sólido/sólido é exemplificada por uma partícula mineral recoberta por lamelas de outra espécie. A interface sólido/líquido é caracterizada por uma partícula mineral imersa em meio aquoso. Uma bolha de gás aderida a uma partícula mineral exemplifica uma interface sólido/gás, supondo-se que no momento do contato partícula-bolha a película líquida que circunda a bolha sofre um processo de afinamento até a ruptura. A interface líquido/líquido pode ser visualizada quando são utilizados alguns reagentes de flotação imiscíveis em água. Para facilitar o acesso dos reagentes às interfaces faz-se necessário sua emulsificação. Por fim a interface líquido/gás pode ser exemplificada pela película que envolve uma bolha, apesar de geralmente a literatura citar como exemplo desse tipo de interface uma bolha imersa em meio aquoso.

Todo líquido ou sólido em equilíbrio com seu vapor se caracteriza pela existência em sua superfície de uma certa quantidade de energia livre cuja magnitude é definida pela tensão superficial. A interpretação da origem desta energia é a seguinte: em um líquido todas as moléculas exercem entre si uma série de influências e se atraem ou repelem mutuamente. Estas forças se compensam entre si dentro do líquido e a resultante delas é, em consequência, igual a zero. Como as moléculas que se encontram na superfície não são compensadas completamente, pois a metade de seu volume está orientada para a fase gasosa. Deste modo se cria uma certa quantidade de energia livre cuja magnitude se mede pela tensão superficial (QUEIROZ, 2003).

As interfaces gás-líquido desempenham um importante papel nos fenômenos de adsorção quando o líquido contém substâncias dissolvidas, ou seja, quando são soluções. Observa-se que nestes casos, as substâncias dissolvidas estão em concentração diferente no líquido e em sua interface com o gás.

No estado de equilíbrio, a água tem uma certa quantidade de energia livre que se expressa por sua tensão superficial. Ao introduzir neste sistema um líquido orgânico heteropolar o sistema vai para um outro estado de equilíbrio que, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, tem que ter o mínimo de energia livre. Para se chegar a este estado, as matérias heteropolares devem adsorver seletivamente na interface gás-líquido, pois desta forma ocorre a neutralização da energia livre da superfície e a tensão superficial do sistema se reduz de forma notória. A parte polar das moléculas ligadas a fase líquida e a parte apolar forma uma película monomolecular inativa sobre a superfície. Os compostos que se adsorvem seletivamente nas interfaces gás-líquido diminuindo a tensão superficial se chamam tensoativos.

Este fenômeno da adsorção também se produz entre as fases gasosa e sólida e entre as fases líquida e sólida. As adsorções do primeiro tipo incluem a oxidação das superfícies dos minerais e as do segundo tipo explicam o fenômeno da hidrofobização artificial dos minerais e, em geral, a mudança de suas propriedades de molhabilidade.

2.4 – Reagentes

Entre os minerais encontrados na natureza poucos são naturalmente hidrofóbicos, e o número de materiais naturalmente flotáveis é muito restrito. A grande aplicação industrial da técnica de flotação, se deve ao fato de que, certos reagentes aplicados ao processo de flotação modificam seletivamente as características de superfície dos minerais segundo os interesses de

recuperação. É importante destacar que, os reagentes, são variáveis importantes do processo de flotação, uma vez que a flotação não poderia ocorrer sem eles (MATIS, 1994).

Os três principais grupos de reagentes de flotação, classificados segundo suas funções no processo são:

- a) coletores, cuja função principal é proporcionar propriedades hidrofóbicas às superfícies dos minerais;
- b) espumantes, que permitem a formação de uma espuma estável e o tamanho das bolhas apropriado para levar os minerais ao concentrado;
- c) modificadores ou reguladores, que servem para adequar a ação efetiva do coletor e aumentar sua seletividade.

2.4.1 – Coletores

Os coletores são reagentes que atuam na interface sólido/líquido para tornar hidrofóbica a superfície do mineral. Este processo ocorre pela adsorção de seus íons na superfície do mineral reduzindo a estabilidade da camada hidratada e tornando possível a formação do contato das três fases.

Os coletores tem uma estrutura molecular característica, composta de uma porção de natureza molecular (covalente) e de outra porção de natureza polar (iônica). A porção polar pode apresentar diversas funções e a porção covalente é sempre uma cadeia orgânica, de comprimento variável, podendo ser ramificada e até mesmo cíclica (LUZ et al., 1998).

Em solução, os coletores têm a sua porção polar ionizada. A porção molecular (não-polar) não é ionizável e, devido às características elétricas das ligações covalentes, tem maior afinidade pela fase gasosa que pela líquida, ou seja, é hidrofóbica. Havendo no sistema uma interface sólido-gás, a molécula do coletor tenderá a se posicionar nessa interface, orientada do modo que a sua porção não-polar esteja em contato com o gás.

Os coletores são distinguidos, em função da sua carga iônica, em aniônicos e catiônicos. Este último grupo se restringe às aminas. Os coletores aniônicos se subdividem, de acordo com a função química correspondente, em: ácidos graxos e seus sabões; tiocarbonatos ou xantatos; sulfatos de alcoila ou arila; tióis (álcoois de enxofre) ou mercaptanas; tiouréias; ditiofosfatos ou aerofloats; tiocarbamatos.

2.4.1.1 – Coletores Catiônicos

Os coletores catiônicos são as aminas e seus acetatos. São coletados eletricamente, por um mecanismo de primeira ordem e, em consequência, são adsorvidos e desorvidos fácil e rapidamente. Em decorrência ainda, são menos seletivos que os coletores aniônicos e mais afetados por modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não-metálicos, tais como o quartzo (no beneficiamento do itabirito), silicatos, aluminosilicatos e vários óxidos, talcos, micas, etc.

A variável operacional mais importante é o pH, seguindo-se-lhe o efeito nocivo das lamas. Aumentando o comprimento da cadeia carbônica, aumentam as propriedades coletoras e diminui a solubilidade. Minerais facilmente flotáveis usam aminas de 8 a 15 carbonos e minerais difíceis precisam de aminas de até 22 carbonos.

Os produtos são sempre adquiridos através de marcas comerciais. Os produtores mais importantes são a Sherex e a Clariant. A Hércules fornece dois produtos, cujo componente ativo é a dehidroabietilamina (“rosin amine”), Aminas D e 750, que diferem principalmente no conteúdo de amina.

A Cyanamid oferece os reagentes Aeromine® 3035 e 3037 Promoters e Aero® 870 Promoter.

A Clariant oferece as marcas Phosokresol® e Hostaflot®, além da série Flotigam® (aminas de coco, sebo, estearilamina e oleilamina). Oferece ainda aminas graxas etoxiladas que servem como emulsificantes de aminas livres.

A Sherex, sucessora da Ashland, oferece duas linhas tradicionais: Arosurf® e Adogen®.

A CECA oferece monoaminas (marca Noram®), diaminas (Dinoram®), poliaminas (Tinoram® e Polyram®), acetatos e aminas etoniladas.

No presente trabalho foi utilizado como coletor a alquilamina Flotigam EDA fornecida pela empresa Clariant.

2.4.2 – Espumantes

Os espumantes utilizados na flotação são compostos orgânicos heteropolares, cuja estrutura é portanto parecida com a dos coletores. A diferença reside no caráter funcional do grupo polar: o radical dos coletores é quimicamente ativo e capaz, em princípios, de interagir

elétrica ou quimicamente com a superfície do mineral a ser coletado. Já os espumantes têm um radical liofílico de grande afinidade pela água. Esta diferença funcional determina o comportamento dos dois grupos de reagentes: enquanto que os coletores tendem a migrar para a interface sólido-gás, os espumantes se dirigem para a interface líquido-gás (LUZ et al., 1998).

Os espumantes utilizados são álcoois alquílicos ou arílicos (radical hidroxila), certos aldeídos orgânicos (radical carboxila), certos aldeídos e acetonas (radical carbonila), aminas (radical NH_2) e nitrilos (radical CN).

As propriedades espumantes aumentam com o comprimento da cadeia não-polar até 7-8 carbonos e depois decaem, aparentemente devido à queda da solubilidade do reagente. A solubilidade é determinada pela porção polar da molécula – em geral procura-se escolher radicais que não tenham afinidade pela superfície do mineral a flotar, para evitar interferências com a coleta. Espumantes carboxílicos e amínicos são evitados por esta razão.

Os espumantes devem apresentar as seguintes características especiais:

- a) baixa concentração deve produzir espuma com espessura e consistência apropriadas;
- b) a espuma deve quebrar ao ser retirada da célula ou coluna;
- c) a espuma deve apresentar estrutura aberta, permitindo boa drenagem da ganga;
- d) baixo preço e abundante disponibilidade;
- e) pequena ou inexistente ação química ou coletora;
- f) baixa sensibilidade à mudança de pH e conteúdo iônico da polpa;
- g) facilidade de estocagem, preparação e dosagem e baixa toxicidade

Neste trabalho foi utilizado em alguns testes o espumante Flotanol 123/93, comercializado Clariant e fornecido pela Bunge Fertilizantes S.A..

2.4.3 – Reguladores

São reagentes usados para fornecer maior efetividade à ação do coletor. Para isso uma grande variedade de produtos químicos podem ser utilizados, tais como: ácidos, bases, sais e compostos orgânicos.

De acordo com SUTULOV (1963), os reguladores recebem diversas denominações, tais como:

- a) reguladores de pH: o pH tem grande efeito em flotação devido a sua influência na dissociação dos demais reagentes e nas condições de adsorção ou hidratação na

superfície das partículas. São usados para controlar o pH ajustando-o às condições ótimas de efeito do coletor: cal, soda, barrilha e amônia para pH alcalino; e ácido sulfúrico e clorídrico para pH ácido;

- b) ativadores: são íons que modificam a superfície do mineral que se deseja flotar, ativando a adsorção do coletor;
- c) depressores: modificam, seletivamente, a superfície de determinados minerais impedindo sua coleta. São usados íons ou substâncias orgânicas. Um exemplo de depressor é o amido de milho gelatinizado em solução aquosa, usado na flotação da apatita. Outros tipos de reagentes depressores são substâncias que reagem com a superfície do mineral impedindo sua coleta. Como exemplo pode-se citar a depressão da galena com Na_2S , depressão de pirita com KCN, e a depressão de silicatos com silicato de sódio.

Foi utilizado para a realização dos experimentos deste trabalho, o hidróxido de sódio (NaOH), como regulador de pH e como depressor, o amido de milho fornecido pela Bunge Fertilizantes S.A..

2.5 – Mecanismo de Flotação

Para estudar o mecanismo da flotação deve-se compreender o que ocorre entre uma partícula de mineral e uma bolha de ar para que este conjunto forme uma união estável (QUEIROZ, 2003), conforme mostrado na Figura 2.1.

A flotação envolve uma série de mecanismos de transporte de massa os quais afetam tanto o teor quanto a recuperação do concentrado. Os principais mecanismos de transporte de massa são adesão da partícula na superfície da bolha e o arraste mecânico. O transporte de massa por adesão e o arraste mecânico pode ser dividido nas seguintes etapas (MONTENEGRO, 2001):

- a) adesão entre bolhas e partículas na região de polpa;
- b) arraste mecânico de partículas suspensas na região de polpa independente da hidrofobicidade;
- c) desprendimento de parte das partículas na região da espuma devido à coalescência e/ou colapso das bolhas;
- d) drenagem de água e de parte das partículas suspensas entre as bolhas na região de espuma;
- e) transporte de partículas aderidas às bolhas para o concentrado;

f) transporte de água e partículas suspensas entre as bolhas para o concentrado (inclui partículas desprendidas).

É necessário hidrofobizar as partículas minerais na polpa para torná-las flotáveis. Isto se realiza com os coletores. Para facilitar a adsorção destes reagentes sobre a superfície das partículas minerais deve-se criar condições favoráveis através dos chamados modificadores. Estes diminuem o potencial da camada dupla de cargas elétricas, e às vezes mudam seu sentido. Deste modo se cria condição favorável para a adsorção dos coletores. A partícula mineral coberta pelo coletor que se fixa em sua rede cristalina através de sua parte polar, proporciona-lhe com a parte apolar propriedades hidrofóbicas. Este mecanismo pode ser uma adsorção química ou física.

Um outro componente importante quando se forma o agregado partícula-bolha é o ar, que tem a função de recolher as partículas na polpa e transportá-las até a superfície. Este transporte ocorre mediante a força de empuxo do Princípio de Arquimedes. A injeção direta de ar na polpa geralmente fornece resultados negativos se não é empregado um espumante, já que o ar se distribui de forma desigual, e as bolhas de ar são instáveis e se associam umas às outras. Ao adicionar um espumante, se obtém um tamanho desejado das bolhas e a dispersão de ar é uniforme.

Cada bolha de ar pode ser considerada como um contato de duas fases, líquido e gás, igualmente ao caso de um líquido com a atmosfera. Deste modo, em cumprimento a Segunda Lei da Termodinâmica, os espumantes, que são reagentes tensoativos, se adsorvem seletivamente na interface gás-líquido. A parte polar destes compostos tensoativos se orienta em contato com a fase líquida e a parte apolar em contato com as bolhas de ar.

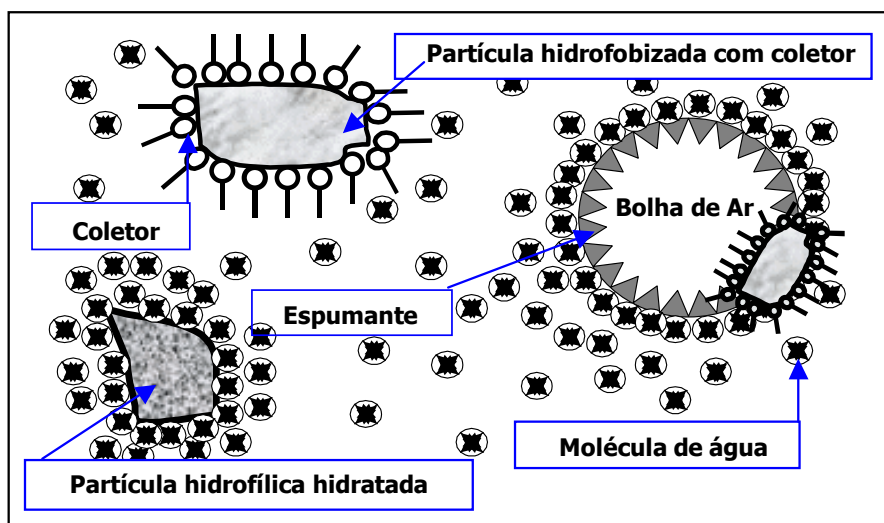


Figura 2.1 - Mineralização das bolhas de ar (SUTULOV, 1963)

De acordo com SUTULOV (1963), os eventos que determinam a união estável entre a partícula e a bolha são os seguintes:

- aproximação da bolha e partícula até o ponto em que a película da fase líquida que as separa torna-se muito fina;
- superação de uma barreira energética por parte da partícula;
- no caso das partículas hidrofílicas, em que a associação da partícula com as moléculas de água é muito forte, a barreira energética é mais difícil de ser superada e, portanto, as partículas tem uma maior dificuldade de flotar;
- nas partículas hidrofóbicas, a barreira se rompe repentinamente, permitindo um contato trifásico.

2.6 – Equipamentos de Flotação

A importância da flotação como processo de concentração de minerais tem provocado o desenvolvimento e aprimoramento dos equipamentos de flotação.

O objetivo fundamental de uma máquina de flotação é separar em forma satisfatória de um minério, um concentrado e um produto de fundo. Como para promover este processo deve-se fazer um contato íntimo dos minerais, a fase líquida, os reagentes e o ar, a máquina de flotação tem a função principal de introduzir ar na polpa. Segundo o método de introdução de ar podemos classificar as máquinas de flotação nas seguintes classes (LUZ et al., 1998):

- a) máquinas mecânicas: o ar é introduzido por agitação mecânica;
- b) máquinas pneumáticas: o ar é introduzido na parte inferior e não existe partes de agitação mecânica.

A eficiência de uma máquina de flotação, é determinada pela qualidade dos produtos obtidos e recuperações; consumo de energia elétrica, reagentes e outros materiais, tendo em vista a otimização dos gastos de operação e manutenção necessários por tonelada do mineral.

2.6.1 – Máquinas Mecânicas

As máquinas mecânicas são tanques projetados para receber a polpa alimentada, continuamente, por uma das suas faces laterais e descarrega-la pelo lado oposto (LUZ et al.,

1998). Cada unidade destes tanques é chamada célula. Podem ser usadas células individualizadas, mas a regra é agrupar conjuntos de duas ou mais. Numa extremidade do conjunto é instalado um compartimento de alimentação e na extremidade oposta, um compartimento de descarga. Este inclui algum dispositivo para a regulação do nível de polpa dentro das células. Embora existam modelos de células fechadas, a tendência moderna é não usar divisões entre uma célula e outra.

Neste equipamento a espuma sobe e é descarregada pela frente, transbordando sobre calhas dispostas ao longo da extensão do conjunto de células, conforme mostrado na Figura 2.2 (LUZ et al., 1998). O material deprimido é arrastado pela corrente de água e sai por baixo, passando para a célula seguinte e finalmente, sendo descarregado pela caixa de descarga. Desta forma, há dois fluxos: um de deprimido, no sentido da caixa de alimentação para caixa de descarga e outro de espuma, de baixo para cima no sentido oposto ao do deprimido.

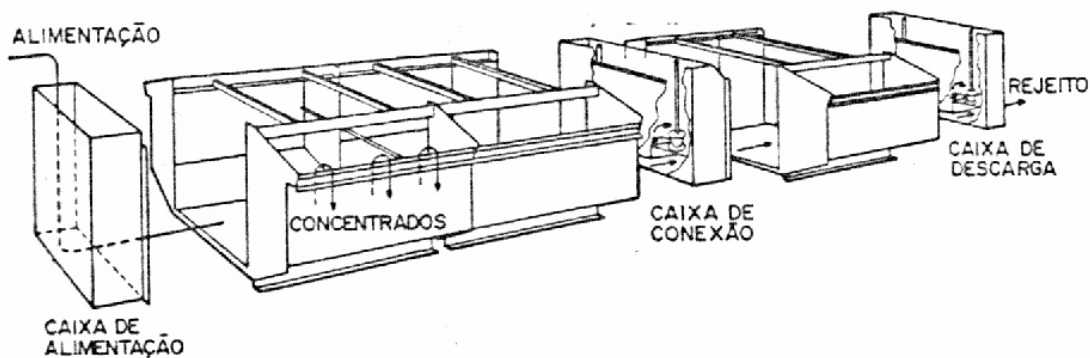


Figura 2.2 - Arranjo de células de flotação (LUZ et al., 1998)

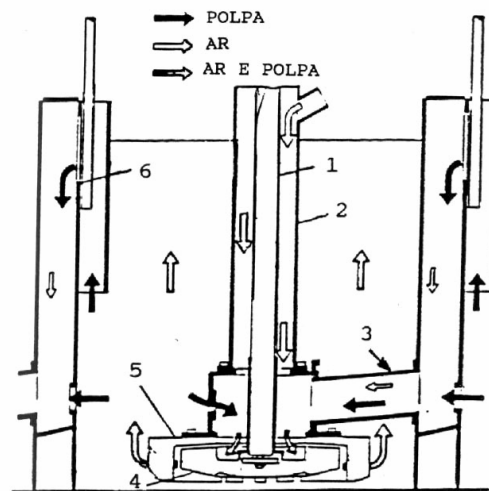
A máquina de flotação é instalada dentro da célula e consiste em um rotor, no fundo da célula, suspenso por um eixo conectado a um acionamento (fora da célula e acima), girando dentro de um tubo. O rotor tem uma função inicial de manter a polpa agitada e portanto em suspensão. O movimento rotacional do rotor gera uma região de pressão negativa dentro da célula. Em muitos modelos, essa depressão é suficiente para aspirar o ar necessário para a flotação. Em outros casos, o ar é comprimido para dentro da máquina visando carrear para cima o maior número de bolhas de pequeno diâmetro. Isto é conseguido colocando em torno do rotor uma peça chamada estator, que fragmenta as bolhas de ar.

Desta forma, o rotor agita a polpa e a mantém em suspensão. Como o seu movimento rotativo no meio da polpa cria uma pressão negativa, ele pode aspirar o ar

necessário para a flotação. O estator quebra as bolhas de ar em um grande número de pequenas bolhas.

As máquinas mecânicas são classificadas quanto ao fluxo da polpa em “cell-to-cell” e “open-flow”. As máquinas “cell-to-cell” possuem vertedouro entre cada compartimento e as “open-flow” tem passagem livre do fluxo de polpa.

A Figura 2.3 mostra uma célula mecânica do tipo “cell-to-cell” modelo denver Sub – A e na Figura 2.4 pode ser observada uma máquina do tipo “open-flow” modelo Wemco.



- 1 . EIXO
- 2 . TUBO
- 3 . TUBO DE ALIMENTAÇÃO
- 4 . IMPELIDOR
- 5 . DIFUSOR
- 6 . VERTEDOURO AJUSTÁVEL

Figura 2.3 - Célula mecânica modelo Denver sub-A (GUIMARÃES, 1995).

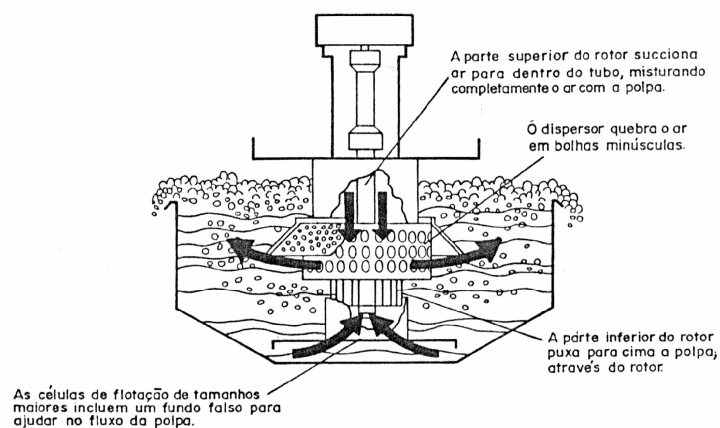


Figura 2.4 - Máquina de Flotação Wemco (LUZ et al., 1998).

2.6.2 - Máquinas pneumáticas

As células pneumáticas se caracterizam por não possuírem impelidores para agitação e aeração da polpa que é feita por ar comprimido, dentro deste contexto temos as máquinas de flotação com tela, sem tela, os separadores de espuma, dentre outros.

Nas células pneumáticas com telas o ar é injetado na parte inferior do equipamento através de um fundo poroso ou rotor oco revestido por uma camisa perforada. E nas células sem tela o ar é injetado na parte superior do equipamento de modo a promover intensa circulação da polpa (GUIMARÃES, 1995). As Figuras 2.5 e 2.6 mostram exemplo das células com tela e sem tela respectivamente.

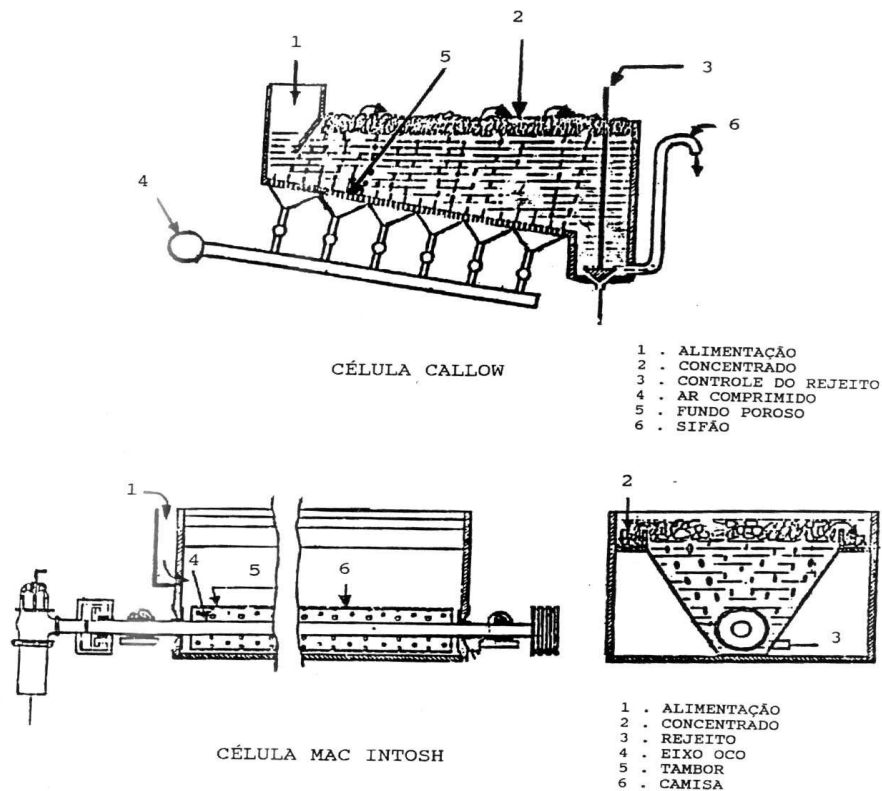


Figura 2.5 - Células pneumáticas com tela (GUIMARÃES, 1995).

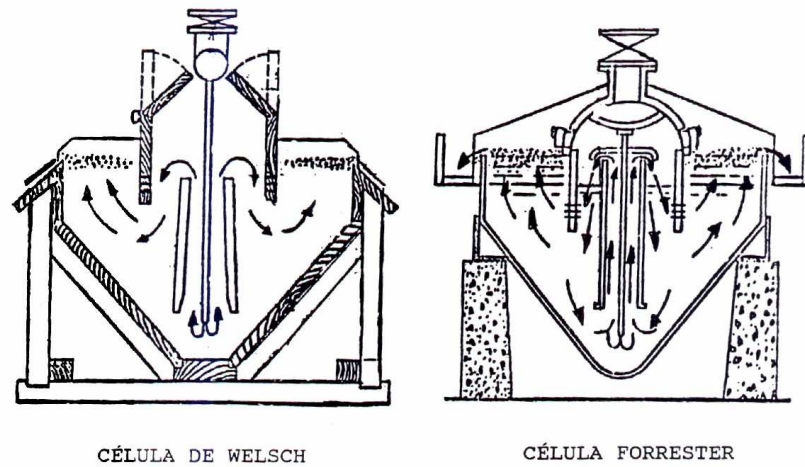
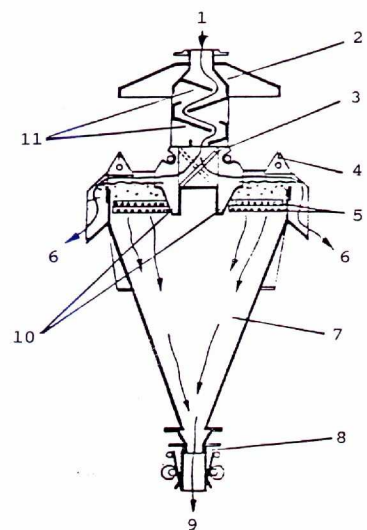


Figura 2.6 - Células pneumáticas sem tela (GUIMARÃES, 1995).

Os separadores de espuma são caracterizados pela alimentação da polpa condicionada na parte superior do equipamento, na camada de espuma. As partículas hidrofóbicas são retiradas na espuma, enquanto as hidrofílicas passam pela espuma sendo descartadas no rejeito, conforme mostra a Figura 2.7.



- 1 . ALIMENTAÇÃO
- 2 . TANQUE DE ALIMENTAÇÃO
- 3 . DIVISOR DE FLUXO
- 4 . ESCUMADEIRA
- 5 . AERADOR
- 6 . CONCENTRADO
- 7 . TANQUE CÔNICO
- 8 . VÁLVULA
- 9 . REJEITO
- 10 . CANAL DE AERAÇÃO
- 11 . "BAFFLES"

Figura 2.7 - Separador de espuma (GUIMARÃES, 1995).

O crescente desenvolvimento das colunas de flotação tem proporcionado melhoramentos nas células mecânicas, surgimentos de novos equipamentos como por exemplo a célula Jameson, além de criar alguns derivados como a coluna de recheio, “Packed column” (FINCH, 1995).

As células Jameson, Contact, e Centrifloat estão inseridas em uma nova categoria conhecida como concepção reator/separador. A base deste conceito é separar as duas funções básicas da flotação, que são adsorção das partículas nas bolhas e a separação deste agregado partícula-bolha da polpa. Com isso torna-se possível promover uma otimização de cada etapa individualmente para que seja percebida uma melhoria global do desempenho do equipamento.

A Figura 2.8 apresenta um esquema de uma célula Jamenson, que consiste de duas partes o “downcomer” e a célula. A polpa entra em contato com o ar dentro do “downcomer”, onde acontece a coleta das partículas pelas bolhas, ou seja, o reator. A polpa é descarregada dentro da célula que é o separador e nesta o agregado partícula-bolha é separado da polpa e acontece a lavagem da espuma (FINCH,1995).

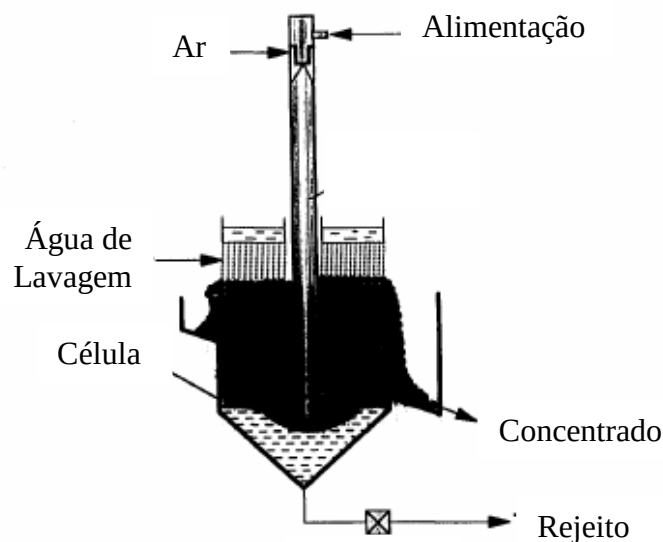


Figura 2.8 - Esquema de uma célula Jamenson (FINCH, 1995).

A Figure 2.9 mostra um esquema de uma célula “Contact”. A água e o ar são injetados em um aerador tipo USBM/Cominco, as bolhas entram em contato imediatamente

com a polpa e escoam pelo "contactor". A combinação do aerador e contactor é o reator; o recipiente de separação é uma coluna convencional modificada (FINCH,1995).

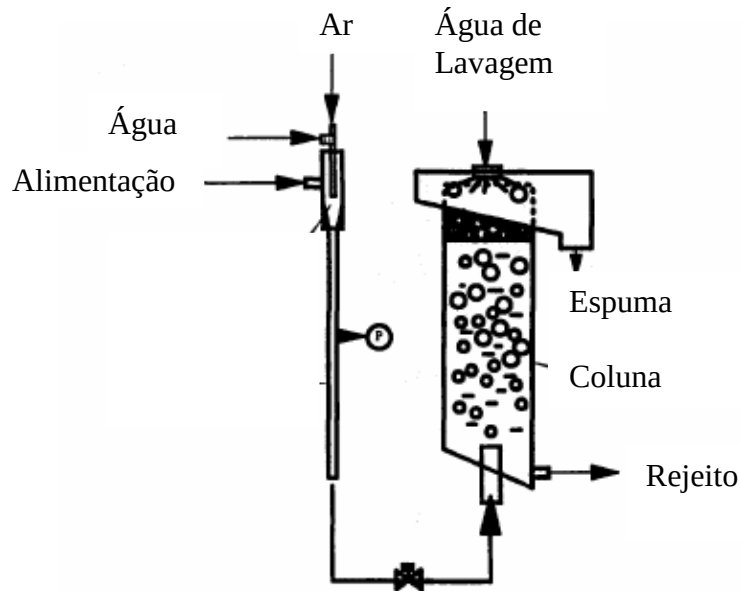


Figura 2.9 - Esquema de uma célula Contact (FINCH, 1995).

As células Centrifloat são caracterizadas por apresentar a flotação ocorrendo num sistema similar a um hidrociclone, conforme apresentado na Figura 2.10.

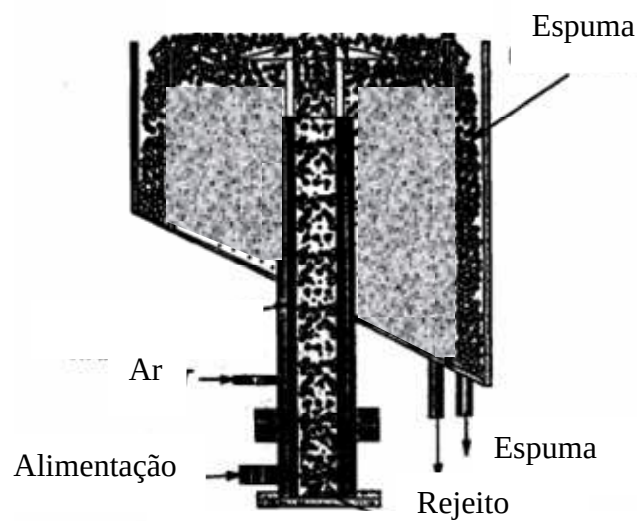


Figura 2.10 - Esquema de uma célula Centrifloat (FINCH, 1995).

aplicação a diferentes tipos de minérios. Frequentemente, soma-se às melhorias no desempenho metalúrgico, uma economia nos custos de capital e de operação. Tais fatores têm sido decisivos para a aplicação das colunas em processos de flotação, tanto para novos projetos como para expansões industriais (QUEIROZ, 2003).

Segundo PAREKH e MILLER (1999), a concepção básica do processo de flotação em coluna foi desenvolvida no início da década de 60 no Canadá. Os cientistas canadenses Remi Tremblay e Pierre Boutin foram os responsáveis pelas primeiras patentes em 1961. A partir de então, foram realizados os primeiros programas experimentais em escala de laboratório e desenvolvidas concepções alternativas por outros pesquisadores.

Com base nos trabalhos de Boutin e Tremblay, a primeira implantação industrial usando esta nova tecnologia ocorreu em 1981 em Les Mines Gaspé, Canadá, onde uma coluna, operando no estágio de flotação *cleaner* de concentração de molibdenita, substituiu com sucesso um banco de células mecânicas convencionais. Posteriormente, uma segunda coluna foi instalada nesta usina substituindo todo o circuito de células mecânicas. As colunas de Les Mines Gaspé foram também utilizadas para vários estudos que contribuíram notavelmente para o desenvolvimento desta tecnologia (FINCH e DOBBY, 1990).

De acordo com LUZ et al. (1998), a coluna de flotação difere da célula mecânica convencional principalmente em quatro aspectos básicos:

- a) geometria (maior relação altura/diâmetro);
- b) existência da água de lavagem;
- c) ausência de agitação mecânica;
- d) sistema de geração de bolhas.

O modelo de dimensionamento de uma coluna de flotação baseia-se na divisão do equipamento em duas zonas bastante distintas: a zona de recuperação (também chamada de zona de coleta ou zona de concentração), está localizada entre a interface polpa-espuma e o sistema de aeração e a zona de limpeza (também chamada de zona de espuma), localizada entre a interface polpa-espuma e o transbordo. A Figura 2.12 apresenta um desenho esquemático da coluna de flotação, destacando as duas regiões distintas que se formam dentro da coluna.

Na zona de recuperação, as partículas alimentadas entram em contato, em fluxo contra-corrente, com as bolhas de ar geradas e distribuídas pelo aerador instalado na parte inferior do equipamento. As partículas hidrofóbicas aderidas às bolhas de ar são transportadas até a zona de limpeza ou espuma, enquanto as partículas hidrofílicas são retidas pela base da coluna.

Água de lavagem é adicionada na zona de espuma por um chuveiro que pode ser interno ou externo com finalidade de diminuir o arraste de partículas de ganga e estabilizar a espuma. O fluxo líquido de água entre a água de lavagem da camada de espuma e a água do concentrado, expresso em termos de velocidade superficial, recebe o nome de “bias”. Quando o fluxo é descendente tem-se “bias” positivo, garantindo uma melhor eficiência na lavagem do flotado (GUIMARÃES, 1995).

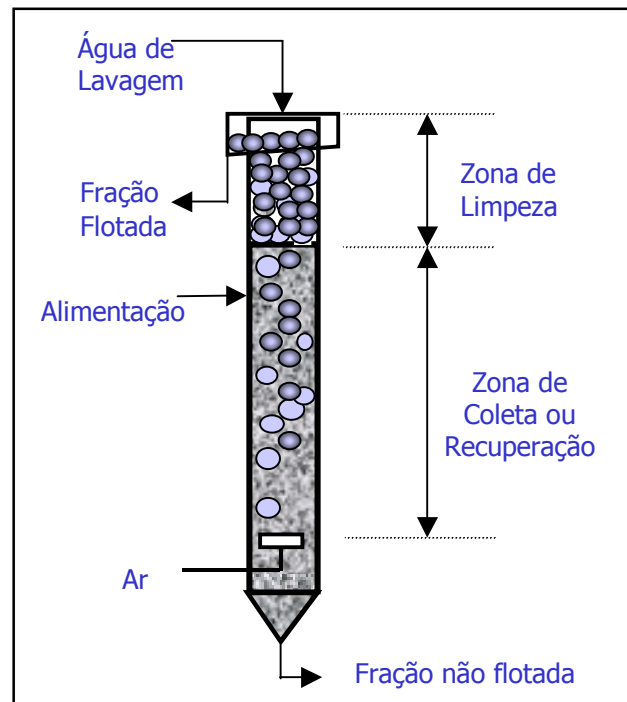


Figura 2.12 - Representação esquemática da coluna de flotação (LUZ et al, 1998).

2.7.1 - Principais variáveis da coluna de flotação

O processo de flotação é um processo de múltiplas variáveis, cuja definição e descrição quantitativa requer muitos estudos. Atualmente já temos um considerável domínio prático deste campo, entretanto não há um conhecimento completo tanto teórico como prático que contemple, por exemplo, a capacidade de prever uma fórmula apropriada de flotação e os resultados práticos obtidos com base em um estudo teórico prévio. Isto se deve principalmente ao fato que não se conhece todas as variáveis do processo de flotação e aquelas conhecidas não têm sido completamente estudadas.

As principais variáveis da coluna que influenciam no processo de concentração por flotação são:

- a) vazão de ar;

- b) vazão de água de lavagem;
- c) altura da camada de espuma;
- d) tempo de residência;
- e) *bias*;
- f) *hold up* do ar;
- g) tamanho das bolhas;
- h) tamanho das partículas minerais, etc.

Estas variáveis podem ter efeito significativo sobre o teor e a recuperação do mineral de interesse. Os efeitos destas variáveis podem estar inter-relacionados e, portanto, dificilmente serão avaliados isoladamente.

2.7.1.1 – Vazão de ar

A vazão de ar é uma das variáveis mais importantes no controle do processo de flotação em coluna e tem um efeito significativo sobre a recuperação do mineral flotado. Dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo. Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna.

A velocidade superficial do ar (J_g) é definida pela relação entre a vazão de ar (Q_g) e a área da seção transversal da coluna (A_c):

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \quad (2.1)$$

Segundo LUZ et al. (1998), a velocidade superficial máxima de ar utilizada em uma coluna está limitada por:

- **Perda do *bias* positivo** – um acréscimo em J_g acarreta um aumento do arraste de líquido da seção de concentração para a seção de limpeza elevando o valor do *hold up* do líquido na espuma e reduzindo a concentração de sólidos do material flotado. Como consequência há uma redução na vazão volumétrica da polpa da fração não flotada podendo torná-la menor que a da alimentação e acarretando a perda do *bias* positivo;

- **Perda do regime de fluxo** – o aumento de J_g pode acarretar a mudança do regime de fluxo da coluna de pistão (plug flow) para mistura perfeita. Esta alteração do regime de fluxo é ocasionada pelo aumento do tamanho das bolhas em função do aumento da vazão de ar;
- **Perda da interface** – ao aumentar J_g , o *hold up* do ar aumenta na polpa e diminui na camada de espuma até atingir valores iguais de *hold up* nas duas seções. Quando isto ocorre verifica-se a presença de espuma em toda a coluna e consequentemente a perda da interface;
- **Insuficiência do aerador** – o projeto do sistema de aeração prevê a operação em uma determinada faixa de vazão de ar. Em função disto, não é possível trabalhar com valores de velocidades superficiais de ar (J_g) superiores aos especificados no projeto;
- **Aumento do tamanho das bolhas** – o aumento de J_g acarreta um acréscimo no diâmetro das bolhas geradas, reduzindo a eficiência de coleta das partículas, principalmente, de granulometria mais fina.

Por analogia para outros fluidos, a velocidade superficial pode ser apresentada pela Equação (2.2), onde i pode ser a água do *bias* (b), a água de lavagem (w) ou o rejeito (t).

$$J_i = \frac{Q_i}{A_i} \quad (2.2)$$

2.7.1.2 - Hold up do gás

O *hold up* do ar é definido como uma fração volumétrica de ar contida em uma determinada zona da coluna. Normalmente o *hold up* é determinado na seção de recuperação e constitui um parâmetro que depende da vazão de ar, do tamanho das bolhas, da densidade da polpa, do carregamento dos sólidos nas bolhas e da velocidade descendente da polpa. Através de sua medida é possível estimar o diâmetro médio das bolhas utilizando modelos matemáticos (LUZ et al., 1998).

O *hold up* do ar pode ser medido utilizando manômetros de coluna de água, transdutores ou transmissores de pressão. Para possibilitar a medida do *hold up*, é assumido que as bolhas são carregadas levemente, e consequentemente, a densidade do agregado partícula-bolha é desprezível. A pressão nos pontos A e B da Figura 2.13 é dada pelas Equações (2.3) e (2.4), respectivamente.

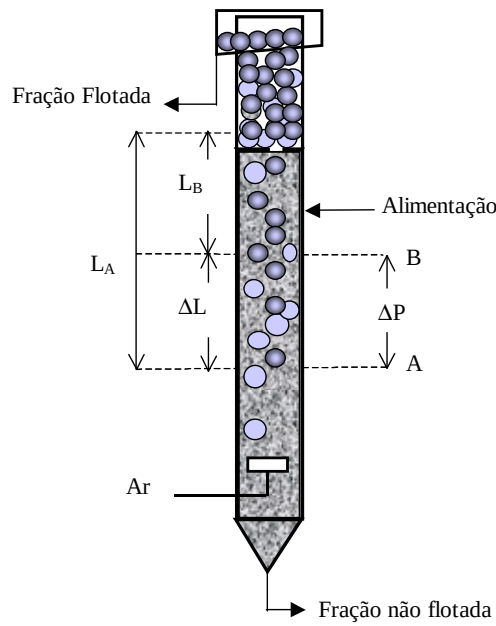


Figura 2.13 – Medida do *hold up* do ar (LUZ et al., 1998).

$$P_A = \rho_{sl} g L_A (1 - \varepsilon_{gA}) \quad (2.3)$$

$$P_B = \rho_{sl} g L_B (1 - \varepsilon_{gB}) \quad (2.4)$$

onde:

ρ_{sl} é a densidade da mistura partícula-líquido;

ε_{gA} , ε_{gB} são os *hold up* do ar acima de A e B, respectivamente;

$L(1-\varepsilon_g)$ é a altura equivalente a mistura partícula-líquido sem gás;

Portanto, a diferença de pressão (ΔP) entre A e B é dada pela Equação (2.5) e rearranjando-a, obtém-se a Equação (2.6), que fornece o valor do *hold up* do ar a partir da medida de queda de pressão na coluna.

$$\Delta P = \rho_{sl} g \Delta L (1 - \varepsilon_g) \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_{sl} g \Delta L} \quad (2.6)$$

Portanto, de acordo com LUZ et al. (1998), o *hold up* do gás (ε_g) é medido localmente acima da distância ΔL e o seu valor em outras partes da coluna não é um fator

constante. Repetindo-se a medida em intervalos ao longo da coluna, o perfil de ε_g em função da altura pode ser estabelecido.

A partir destas considerações para a medida do *hold up* através de manômetros, encontra-se algumas dificuldades que podem comprometer a confiabilidade da medida. Primeiramente, devido a porção de sólidos entre o líquido e as bolhas, o que pode provocar a variação axial da densidade da mistura ρ_{sl} e, portanto, a consideração que a densidade do agregado bolha-partícula seja nula pode ser inválida para alguns casos. Uma solução viável para esse problema é medir ΔP acima da seção próxima do fundo da coluna, onde as bolhas são carregadas levemente, e usar a densidade da porção não flotada para estimar a densidade nesta seção.

2.7.1.3 - Água de lavagem

Uma das grandes alterações da coluna de flotação em relação às células mecânicas é a introdução da água de lavagem na camada de espuma e esta tem três funções básicas:

- substituir a água de alimentação na fração flotada minimizando o arraste hidráulico de partículas hidrofílicas;
- aumentar a altura e a estabilidade da camada de espuma;
- reduzir a coalescência das bolhas através da formação de um “packed bubble bed”.

Com a adição de água de lavagem a coluna de flotação tem possibilidade de aumentar a seletividade do processo sem perda de recuperação.

A eficiência da água de lavagem está diretamente relacionada com a sua distribuição que deve abranger toda a área da seção da camada de espuma sem prejudicar o transbordo do material flotado.

Os distribuidores de água de lavagem podem ser classificados em externos e internos. O distribuidor externo é instalado acima da camada de espuma e apresenta as vantagens de estar protegido de entupimento por partículas sólidas e de permitir a sua inspeção visual durante a operação. Entretanto, apresenta as desvantagens de requerer uma vazão maior de água para manter a relação entre a velocidade superficial do *bias* e da água de lavagem (J_B/J_W) constante e de reduzir a concentração de sólidos no material flotado. O distribuidor interno por sua vez é instalado abaixo do transbordo da espuma e apresenta a vantagem de ser mais eficiente e produzir um material flotado com maior concentração de

sólidos. Como desvantagens a inspeção é mais difícil, o entupimento dos orifícios é favorecido e parte da área transversal da coluna é obstruída.

2.7.1.4 - Altura da camada de espuma

A altura da camada de espuma é uma variável importante na seletividade do processo de flotação. Se o arraste hidráulico constitui o problema básico do processo, uma camada relativamente baixa pode ser suficiente, uma vez que o arraste das partículas é eliminado próximo à interface, quando operando com velocidade superficial de ar moderada ($J_g < 1,5 \text{ cm/s}$). Por outro lado, se o objetivo é obter seletividade entre as espécies hidrofóbicas ou se a taxa de ar é elevada, recomenda-se trabalhar com camadas de espuma maiores.

2.7.1.5 – Bias

O *bias* representa a fração residual da água de lavagem que flui através da coluna e é o principal responsável pela ação de limpeza (rejeição de partículas hidraulicamente arrastadas). Convencionou-se que o *bias* será positivo, quando este fluxo residual se deslocar para baixo, ou seja, a vazão de água de lavagem será suficiente para substituir a água de alimentação na fração flotada e promover o deslocamento de uma fração de água nova para a base da coluna.

O *bias* (Q_b) pode ser estimado através da diferença entre a vazão de água de lavagem (Q_w) e a vazão de água no flotado (Q_{wf}).

$$Q_b = Q_w - Q_{wf} \quad (2.7)$$

2.7.1.6 - Tempo médio de residência

O tempo médio de residência da polpa é um parâmetro de informação limitada numa coluna de flotação. Isto é devido primeiramente ao fato da necessidade de se definir qual fluxo está sendo analisado: rejeito, concentrado ou interface polpa-espuma. Cada um destes fluxos apresenta uma curva peculiar de distribuição do tempo de residência (WHEELER, 1988).

A distribuição do tempo de residência para a zona de recuperação se enquadra perfeitamente no modelo de dispersão de reatores tubulares conforme verificado por DOBBY e FINCH (1985). Esta curva é resultado dos aspectos hidrodinâmicos de transferência de fluxo bem como do diâmetro das partículas. As partículas mais finas apresentam distribuição do tempo de residência bastante similar ao da água. As partículas mais grosseiras apresentam tempo médio de residência bastante inferior devido à sua maior velocidade de sedimentação.

A dispersão axial da polpa faz com que a coluna de flotação não apresente comportamento ideal de reator em regime tubular. A fuga desta idealidade influencia na distribuição do tempo de residência das partículas, consequentemente na cinética do processo. O número de dispersão (N_d) tem um papel de considerável importância para verificarmos o comportamento da polpa dentro do equipamento. Este número é o parâmetro como qual é possível verificar a influência de variáveis no comportamento hidrodinâmico da coluna de flotação: relação diâmetro equivalente/altura, velocidade do ar, “hold up”, velocidade da polpa, número de Reynolds, viscosidade da polpa e densidade das partículas (GUIMARÃES, 1997).

2.7.1.7 - Tamanho das bolhas de ar

Um dos avanços significativos na utilização das colunas de flotação é a possibilidade de controlar o tamanho das bolhas através de ajuste das condições operacionais do sistema de aeração e da adição de agentes tensoativos (LUZ et al., 1998).

O tamanho médio das bolhas e sua distribuição são importantes na flotação, devido ao seu efeito na eficiência de coleta e de transporte das partículas. A utilização de bolhas pequenas, com elevada área superficial, permite a obtenção de níveis mais elevados da cinética de coleta e transporte dos sólidos por volume de ar. Entretanto, as bolhas de tamanho muito reduzido apresentam uma velocidade de ascensão baixa podendo ser inferior à velocidade descendente da polpa acarretando por consequência, perdas de partículas hidrofóbicas coletadas no fluxo de material não flotado.

Portanto, existe um tamanho médio ideal de bolhas em função tamanho médio das partículas, que poderá ser ajustado através das variáveis operacionais do sistema de aeração e da adição de agentes tensoativos.

2.7.1.8 - Tamanho das partículas dos minerais

O diâmetro das partículas, apesar de não ser variável operacional da coluna, tem um efeito significativo no processo de flotação. Esta variável afeta diretamente a liberação e também o comportamento cinético e hidrodinâmico das partículas.

A flotação de partículas mais grossas diminui a recuperação pela ineficiência da liberação e pelo menor tempo de residência das partículas devido à ação gravitacional no transporte de sólidos na coluna de flotação. O tempo médio de residência de partículas grosseiras, acima de 100 μm (0,1 mm), pode atingir 50 % em relação ao da fase líquida. Para partículas mais finas observa-se, além de um maior grau de liberação, uma tendência do tempo médio de residência estar bem próximo ao da fase líquida. Contudo, a flotação de partículas mais finas apresenta desvantagens como a necessidade de maior custo de moagem, arraste de partículas de ganga com conseqüente perda da seletividade, e menor eficiência de coleta, podendo influenciar na recuperação do mineral (AQUINO et. al., 1998).

Estas desvantagens são minimizadas na coluna de flotação pela diminuição do arraste de ganga, pela presença de água de lavagem da espuma e aumento da recuperação de partículas finas, pela maior eficiência do sistema de aeração.

Apesar da coluna de flotação apresentar vantagens bastante significativas para as partículas finas, não significa que esse processo não possa ser aplicado satisfatoriamente para partículas grosseiras. Pelo contrário, a coluna de flotação apresenta cada vez mais aplicações para partículas mais grosseiras devido às suas vantagens de seletividade, recuperação e custo (GUIMARÃES, 1995).

2.7.2 – Vantagens e Desvantagens da Coluna de Flotação

Quando comparada a células convencionais a coluna de flotação possui inúmeras vantagens, dentre as quais pode-se citar:

- Aumento da recuperação das partículas finas e grosseiras através da presença de pequenas bolhas de ar com dimensões controladas;
- Fluxo contracorrente que garante uma maior probabilidade de adesão partícula-bolha e condições hidrodinâmicas adequadas ao processo de flotação na zona de recuperação;

- Aumento da seletividade através da diminuição do arraste de materiais de ganga garantida pelo controle da altura da camada de espuma e da presença da água de lavagem;
- Possibilidade de projeto, fabricação e operação de unidades de grande porte;
- Confiabilidade nas equações de dimensionamento;
- Diminuição do custo de fabricação devido a sua simplicidade construtiva;
- Necessidade de espaço reduzido por ser uma unidade predominantemente vertical;
- Diminuição dos custos de manutenção devido principalmente à ausência de partes móveis;
- Simplicidade e baixo custo de instrumentação e controle;
- Minimização de custos com operadores pela possibilidade de controle centralizado;
- Redução do consumo de energia;
- Diminuição de peças de reposição;

Algumas desvantagens podem ser citadas, tais como:

- Baixa área específica de superfície livre para transbordo do concentrado, comparativamente às células mecânicas de mesmo volume;
- Menor valor de borda para transbordo do concentrado principalmente quando comparamos um circuito de células mecânicas com uma só coluna. Este efeito pode ser minimizado pela possibilidade de instalação de calhas internas.

As desvantagens apresentadas não comprometem a utilização da coluna de flotação, sendo necessário seu conhecimento para que sejam tomadas providências tais como a utilização de subdivisões e calhas internas.

2.8 – Planejamento Experimental e Tratamento Estatístico dos Dados

Como o processo de flotação apresenta diversas variáveis que podem interferir nos resultados, um método científico compreendendo duas etapas, a do planejamento dos experimentos e análise estatística dos dados, deve ser utilizado. Estas etapas estão intimamente ligadas, uma vez que o método a ser utilizado para análise depende diretamente do planejamento realizado.

O planejamento fatorial dos experimentos permite verificar a influência dos efeitos individuais e das interações entre as variáveis (BOX et al., 1978). A técnica de superfície de resposta proporciona o ajuste empírico de equações que relacionam as respostas obtidas em função de variáveis estudadas (MYERS, 1976).

Um planejamento fatorial consiste em selecionar os fatores (variáveis independentes do processo) e escolher os níveis (valores assumidos por essas variáveis) que serão estudados. A determinação da quantidade de experimentos é feita de acordo com a quantidade de variáveis estudadas e com os níveis estipulados para essas variáveis. Por exemplo, um planejamento do tipo 2^k determina a quantidade de experimentos de um estudo em dois níveis com 'k' variáveis. Os planejamentos fatoriais a dois níveis são recomendados para sistemas cujas equações experimentais são de primeira ordem. Quando um sistema for representado por equações de segunda ordem, ou seja, mais complexos, um planejamento fatorial com mais níveis, avaliados em cada fator, se faz necessário (BOX et al., 1978).

Uma desvantagem em utilizar o planejamento fatorial convencional para obter equações preditivas de segunda ordem é a quantidade excessiva de experimentos que devem ser realizados. Em planejamentos do tipo 3^k (3 níveis), para um estudo com 5 variáveis independentes seriam necessários 243 experimentos. Dependendo do tipo de estudo, a realização deste número de ensaios seria inviável. Com a necessidade de contornar esse problema, foi desenvolvido um método alternativo que fornece uma resposta equivalente a estes experimentos, porém com uma quantidade de experimentos menor (BOX e WILSON, 1951). Esse método é denominado de Planejamento Composto Central (PCC). O Planejamento Composto Central nada mais é do que um planejamento fatorial de primeira ordem aumentado de pontos adicionais que permitem a estimação de parâmetros de segunda ordem. A quantidade de experimentos a serem realizados num Planejamento Composto Central com 'k' variáveis é calculada a partir do planejamento fatorial a dois níveis (2^k), acrescido dos ensaios ou réplicas nos níveis centrais (n_2) e dos ensaios nos níveis extremos ($2k$). Os níveis das variáveis são determinados pela Equação (2.8) que mostra a codificação dos fatores que serão organizados em uma matriz de planejamento (BOX e WILSON, 1951):

$$x = \frac{\xi_i - \xi_0}{\frac{(\xi_1 - \xi_{-1})}{2}} \quad (2.8)$$

onde:

x é o valor da variável codificada;

ξ_i o valor original ou não codificado;

ξ_0 representa o valor original no nível central;

ξ_1 é o valor original referente ao nível 1;

ξ_{-1} o valor original referente ao nível -1.

Os pontos adicionais do planejamento composto central são escolhidos pelo pesquisador. Esses pontos são os valores extremos de cada variável. Essa escolha deve ser feita de forma a deixar a matriz de variância e covariância diagonal (PCC ortogonal), o que elimina todas as correlações entre os parâmetros (MYERS, 1976).

A Equação 2.9 pode ser usada para representar a resposta em função das variáveis independentes estudadas. Os coeficientes da Equação 2.9 são obtidos pelo método dos mínimos quadrados e a avaliação da correlação é feita estatisticamente através do coeficiente de correlação, com testes de hipótese usando as distribuições F de Fisher e t de Student e pela análise de resíduos. Através desta equação é possível obter valores das variáveis exploradas que otimizem a resposta.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{i,j} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>1}^k \beta_{i,j} x_i x_j \quad (2.9)$$

O quadrado do coeficiente de correlação múltipla (r^2) compara a variância dos pontos experimentais em relação ao ajuste proposto, com a variância da própria população de pontos experimentais (BOX et al., 1978). Um valor do quadrado do coeficiente de correlação igual a 0,9, indica que 90% de variabilidade dos dados é explicada pela equação. Quanto mais próximo da unidade estiver o valor do coeficiente de correlação, melhor será o ajuste proposto.

O resíduo da estimação é definido como a diferença entre os resultados experimentais e os previstos pela Equação 2.10. Na análise dos resíduos os gráficos devem ser aleatórios e independentemente distribuídos para comprovar a validade das equações.

$$\epsilon = Y_{\text{exp}} - Y_t \quad (2.10)$$

O valor da distribuição t de Student é importante para o cálculo da significância dos parâmetros e é definido como a relação entre o valor do parâmetro estimado e o seu desvio padrão. O valor de F (Fisher) é determinado pela razão entre o quadrado médio da equação ajustada (QME) e o quadrado médio do resíduo (QMR), como mostra a Equação 2.11. O valor obtido para F pode ser usado para a realização de um teste de hipótese para verificação da

adequação da equação aos dados experimentais. Quanto maior o valor de F, melhor será o ajuste do modelo em questão.

$$F = \frac{QME}{QMR} \quad (2.11)$$

O quadrado médio da equação (QME) e o quadrado médio do resíduo (QMR), são dados pelas Equações 2.12 e 2.13, respectivamente.

$$QME = \frac{\text{Soma dos quadrados dos valores preditos}}{\text{Número de graus de liberdade da equação}} \quad (2.12)$$

$$QMR = \frac{\text{Soma do quadrados do resíduo}}{\text{Número de graus de liberdade do resíduo}} \quad (2.13)$$

A soma dos quadrados dos resultados previstos pela equação teórica é dada pela Equação 2.14, onde n é o número de pontos experimentais.

$$SQE = (Y_{t1})^2 + (Y_{t2})^2 + \dots + (Y_{tn})^2 \quad (2.14)$$

O número de graus de liberdade da equação é igual ao número de parâmetros da equação reduzido de um, como está mostrado na Equação 2.15.

$$DEF = (n^\circ \text{ de parâmetros} - 1) \quad (2.15)$$

A soma dos quadrados dos resíduos (SQR), é obtida pela Equação 2.16.

$$SQR = (Y_{\text{exp}1} - Y_{t1})^2 + (Y_{\text{exp}2} - Y_{t2})^2 + \dots + (Y_{\text{exp}n} - Y_{tn})^2 \quad (2.16)$$

O número de graus de liberdade do resíduo é obtido pela diferença entre o número total de experimentos e o número de parâmetros existentes na equação ajustada, como indicado na Equação 2.17.

$$DFR = (n^{\circ} \text{ de pontos exp.} - n^{\circ} \text{ de parâmetros}) \quad (2.17)$$

Com os graus de liberdade do resíduo e da equação, pode ser determinado o valor da estatística F de Fisher, para diversos níveis de significância da equação. Estes valores são tabelados em BOX et al. (1978).

2.8.1 – Análise Canônica

No estudo da forma de uma superfície de resposta e localização das regiões de condições ótimas, é útil reduzir uma forma quadrática para a forma canônica.

Uma forma quadrática em k variáveis $x_1, x_2, \dots, x_k$ é uma expressão escalar do tipo:

$$Q = \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + 2 \sum_{i < j} a_{ij} x_i x_j \quad (2.18)$$

Onde todos elementos a_{ij} são reais ($i, j = 1, 2, \dots, k$). Ou, $\tilde{x}' A \tilde{x}$, onde:

$$\tilde{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{pmatrix} ; \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1k} \\ & a_{22} & \dots & a_{2k} \\ & & \ddots & \vdots \\ \text{sim.} & & & a_{kk} \end{pmatrix}$$

A é uma matriz simétrica, na qual os elementos que constituem sua diagonal são os coeficientes associados aos termos quadráticos e os demais elementos estão associados aos termos de interação divididos por dois.

Se $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ são as raízes características (todas reais) dessa matriz simétrica real A, então existe uma transformação ortogonal $\tilde{x} = P \tilde{W}$ tal que a forma quadrática real $Q = \tilde{x}' A \tilde{x}$ é transformada para a forma canônica :

$$\lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (2.19)$$

Isto é, a forma quadrática Q é transformada para uma forma com uma matriz diagonal, onde seus elementos diagonais são as raízes características da matriz A.

Para maior compreensão da análise canônica, uma análise de uma superfície de resposta se faz necessário.

Dado o modelo: Superfície de resposta de 2ª ordem

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{m=1}^k b_{jm} x_j x_m$$

Representando a superfície na forma matricial, temos:

$$\hat{y} = b_0 + \tilde{x}' \tilde{b} + \tilde{x}' \tilde{B} \tilde{x}$$

onde:

$$\tilde{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{pmatrix} ; \quad \tilde{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \end{pmatrix}$$

$$\tilde{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12}/2 & \dots & b_{1k}/2 \\ & b_{22} & \dots & b_{2k}/2 \\ & & \ddots & \\ \text{sim.} & & & b_{kk} \end{pmatrix}$$

b_0 : contribuição da média

$\tilde{x}' \tilde{b}$: termos de 1ª ordem na função de respostas : $\sum_{j=1}^k b_j x_j$

$\tilde{x}' \tilde{B} \tilde{x}$: contribuição quadrática : $\sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{m=1}^k b_{jm} x_j x_m$

Se o máximo existir, será um conjunto de condições em $(x_1, x_2, \dots, x_k)$, tal que:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_k} = 0$$

Sendo que:

$\tilde{x}_0' = (x_{10}, x_{20}, \dots, x_{k0})$: é o ponto estacionário, ou seja, o ponto onde as derivadas se anulam.

Então:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial \tilde{x}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[b_0 + \tilde{x}' \tilde{b} + \tilde{x}' \tilde{B} \tilde{x} \right] = \tilde{b} + 2 \tilde{B} \tilde{x} = 0$$

$$\text{Isto é : } \tilde{x}_0 = -\frac{1}{2} \tilde{B}^{-1} \tilde{b}$$

É importante observar que o ponto estacionário $\tilde{x}_0$ pode ser:

- i) um ponto onde a superfície atinge um máximo;
- ii) um ponto onde a superfície atinge um mínimo;
- iii) um ponto nem de máximo, nem de mínimo (ponto de sela) – “saddle point”.

Diante destas possibilidades, dois problemas podem surgir:

- a) existir um região de máximo e não um ponto de máximo;
- b) o ponto estacionário estar fora da região experimental.

Sendo assim, é necessário a determinação da natureza do ponto estacionário. Para isso é preciso considerar uma translação da superfície de resposta da origem $(x_1, x_2, \dots, x_k) = (0, 0, \dots, 0)$ para o ponto estacionário $\tilde{x}_0$, (nova origem).

Daí a função da superfície de resposta é formulada em termos de novas variáveis, $w_1, w_2, \dots, w_k$ (forma canônica) ou seja:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2$$

$$\hat{y}_0 : \text{resposta estimada na nova origem (no ponto estacionário } \tilde{x}_0 = -\frac{1}{2} B^{-1} b \text{)}$$

$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ são constantes (raízes características da matriz B)

Para a análise do ponto estacionário é importante observar os sinais dos λ 's (raízes características) e a grandeza desses λ 's, pois essas raízes características ajudam a determinar a natureza do ponto estacionário, ou seja:

- i) se $\lambda_i < 0$, $i=1, 2, \dots, k$, quando movimentamos em qualquer direção a partir do ponto estacionário, teremos um decréscimo de $\hat{y}$, i.e., o ponto estacionário $\tilde{x}_0$ é um ponto de resposta máxima da superfície ajustada.
- ii) se $\lambda_i > 0$, $i=1, 2, \dots, k$, o ponto estacionário $\tilde{x}_0$ é um ponto de mínimo para a superfície ajustada.
- iii) Se os λ 's tem sinais diferentes, o ponto estacionário $\tilde{x}_0$ não é nem ponto de máximo nem de mínimo.

Para a interpretação dos resultados da análise canônica, é preciso relacionar as variáveis na forma canônica com as variáveis na forma quadrática, ou seja, é preciso encontrar uma relação entre os w 's (forma canônica) e os x 's (forma quadrática) que

indique ao pesquisador regiões úteis para exploração da superfície. Esta relação entre os w 's e os x 's pode ser obtida através da seguinte transformação ortogonal:

$$\underset{\sim}{w} = M'(\underset{\sim}{x} - \underset{\sim}{x}_0)$$

M é uma matriz ($k \times k$) ortogonal, isto é, $M'M = I_k$ ($M' = M^{-1}$)

M' : matriz transposta;

M^{-1} matriz inversa;

I_k : matriz identidade

$$M = [\underset{\sim}{m}_1, \underset{\sim}{m}_2, \dots, \underset{\sim}{m}_k]$$

$\underset{\sim}{m}_i$: i -ésima coluna de M (autovetores normalizados associados às raízes características λ_i).

$$\underset{\sim}{m}_i = \begin{pmatrix} m_{1i} \\ m_{2i} \\ \cdot \\ \cdot \\ m_{ki} \end{pmatrix}$$

onde: $(B - \lambda_i I_k) \underset{\sim}{m}_i = 0$ no qual $m_{1i}^2 + m_{2i}^2 + \dots + m_{ki}^2 = \underset{\sim}{m}_i' \underset{\sim}{m}_i = 1$.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Coleta da Amostra

A jazida de fosfato da Bunge Fertilizantes faz parte da chaminé alcalina do Barreiro em Araxá (MG) e está localizada a 340 km de Belo Horizonte (MG). O complexo industrial instalado junto à jazida tem como objetivo a lavra, beneficiamento da rocha fosfática e fabricação de alguns tipos de fertilizantes. O beneficiamento da rocha fosfática é realizado através dos processos de cominuição, separação magnética e flotação.

Para a realização deste estudo foi coletada uma amostra da fração não flotada da coluna de barita do circuito de grossos. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simplificado da usina de concentração da Bunge Fertilizantes e a posição da coleta do minério, após a flotação da barita e antes da flotação da apatita.

A amostra coletada foi condicionada e transportada para a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, onde foi desenvolvido o trabalho.

3.2 - Descrição da Unidade Experimental

O equipamento de bancada utilizado na realização deste trabalho consiste de uma coluna cilíndrica de 1,48 m de altura e diâmetro interno de 40 mm. A coluna foi construída em acrílico, o que facilita a observação visual da flotação. As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam uma foto e um esquema detalhado da unidade experimental, respectivamente.

A vazão de ar foi suprida por uma linha de ar comprimido e controlada por uma válvula tipo esfera. Na parte inferior da coluna foi acoplado um meio poroso cônico, constituído de partículas finas de bronze sinterizadas, que promove a distribuição do ar. O reciclo foi realizado a 350 mm do topo da coluna, através de uma mangueira ligada a uma bomba peristáltica que faz a captação do rejeito na base inferior da coluna, recirculando-o para a posição superior. Um chuveiro, ou seja, um lavador de espuma foi instalado no topo da coluna, a água de lavagem era alimentada neste lavador por meio de bomba peristáltica.

As medidas da vazão do ar e da água de lavagem foram feitas, de forma contínua, com rotâmetros previamente calibrados, enquanto a vazão da carga circulante era ajustada em teste específico.



Figura 3.2 – Unidade experimental.

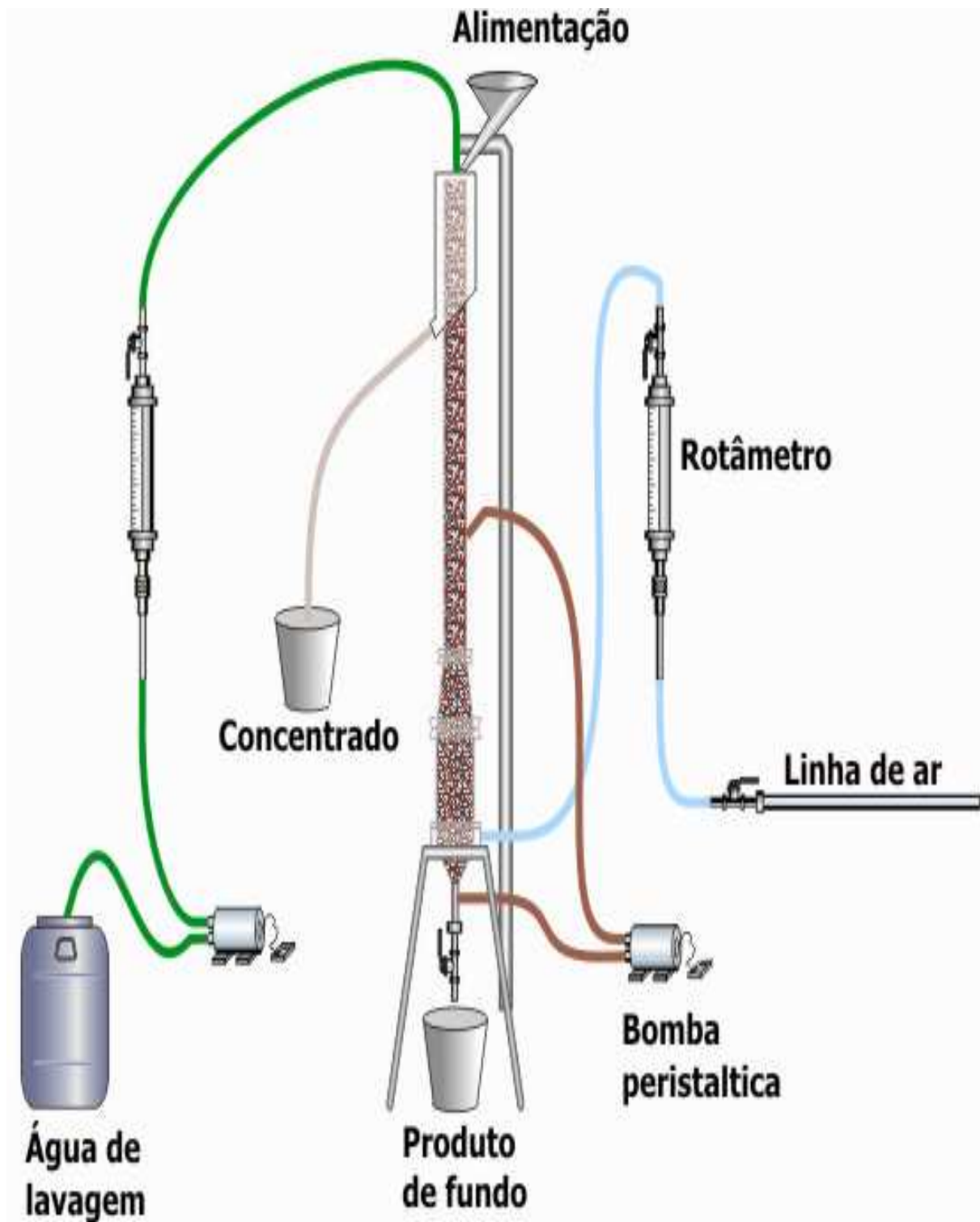


Figura 3.3 – Esquema detalhado da unidade experimental.

3.2.1 – Procedimentos preliminares de operação da unidade de flotação

Antes da utilização da coluna, era observado alguns requisitos de instalação para sua operação. Primeiramente o compressor era ligado e colocava-se água de processo no reservatório para verificar o funcionamento do chuveiro. Posteriormente, a bomba peristáltica do chuveiro era ligada para eliminar o ar da tubulação. Variava-se a velocidade da bomba para verificar o funcionamento do rotâmetro. Então a vazão de água de lavagem era ajustada ao valor requerido.

Em seguida, a bomba peristáltica do reciclo era ligada para ajustar a vazão ao nível requerido. A calibração do rotâmetro foi feita coletando a água do reciclo durante 1 minuto numa proveta de 1 L. Se houvesse algum desvio, era necessário a regulagem da vazão.

Enfim, a água da coluna era descarregada e a válvula de descarga era fechada. Os recipientes para a coleta das amostras do produto de fundo e concentrado eram separados.

3.3 – Condicionamento da polpa

Antes dos testes de flotação é necessário que a polpa passe por uma etapa de condicionamento onde as partículas minerais entram em contato com os reagentes. O procedimento de condicionamento do minério e os tipos de reagentes utilizados neste estudo foram definidos de acordo com a prática da Bunge Fertilizantes.

3.3.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram, fubá de milho gelatinizado como depressor, flotigam EDA como coletor e solução de NaOH a 10% como regulador de pH. Para os testes finais também foi utilizado o espumante Flotanol 123/93. Os reagentes utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Bunge Fertilizantes e pela Clariant.

O reagente flotigam EDA usado para realização dos testes, é uma alquilamina neutralizada parcialmente com ácido acético, comercializada pela Clariant.

Conforme mencionado anteriormente, o coletor tem a finalidade de tornar hidrofóbica a superfície das espécies minerais, promovendo a agregação destas com superfície

das bolhas de ar e este conjunto é arrastado para o topo da coluna. O coletor sintético, disponível comercialmente (Flotigam EDA), passa apenas por um processo de diluição em água até uma concentração de 2%.

O depressor tem a finalidade de impedir a coleta dos óxidos presentes na amostra do minério, ou seja, funciona como um modulador da coleta, tornando uma das espécies minerais presente repelente ao coletor. O depressor foi preparado utilizando fubá de milho misturado com soda (NaOH a 10% e água destilada) numa reação de gelatinização. A seguir, serão descritos os procedimentos de preparação do coletor e do depressor.

3.3.1.1 – Procedimento de diluição do coletor flotigam EDA

Primeiramente pesou-se 2 g de flotigam EDA em um béquer de vidro (250 mL). Em seguida pesou-se 98 g de água de processo em outro béquer de plástico (150 ml). Transferiu-se a quantidade de 98 g de água de processo ao béquer de vidro contendo o flotigam EDA. Dissolveu-se a alquilamina na água com uma espátula durante 3 minutos. A concentração da suspensão do coletor era de 2 %.

3.3.1.2 – Procedimento de gelatinização do depressor fubá de milho

O fubá de milho foi gelatinizado através da adição de soda caustica sob agitação, o procedimento utilizado nesta reação de gelatinização é mostrado a seguir. Primeiramente pesou-se 5 g de fubá de milho em um béquer de plástico (250 mL), e 45,0 g de água de processo em outro béquer (50 mL). Em seguida, utilizando uma bureta, pesou-se 6,25 g de solução NaOH a 10% em um béquer de vidro (50 mL). Uma quantidade de 193,75 g de água de processo foi pesada em outro béquer de plástico (150 mL).

Posteriormente misturou-se ao fubá de milho a quantidade de 45 g de água de processo (50 mL), o milho foi dissolvido na água com a espátula durante 3 minutos. O béquer de plástico (250 mL) contendo o fubá suspenso foi colocado na bancada e após adicionar a quantidade de 6,25 g da solução de NaOH a 10% agitou-se a suspensão durante um tempo de 10 minutos, com agitador mecânico. Por fim a quantidade de 193,75 g de água contida no

béquer de plástico (150 mL) foi adicionada à solução e a agitação foi mantida durante mais 10 minutos. A concentração da suspensão do depressor era de 2 %.

3.3.2 – Preparação da polpa

A polpa foi preparada numa bancada sob sistema de agitação com as devidas substâncias adicionadas a um béquer apropriado. Durante o preparo da polpa foi adicionado primeiramente o depressor e depois o coletor, ambos sob agitação. O controle do pH foi feito de modo cauteloso mantendo-o em torno de 9,5 durante toda etapa de condicionamento. Ao final de seu condicionamento, a polpa foi levada à alimentação no topo da coluna.

3.3.2.1 – Procedimento de condicionamento do minério

O minério foi condicionado com os reagentes de acordo com o procedimento citado à seguir. Primeiro foram colocados 225 mL de água de processo em um béquer de plástico (250 mL) e 1701 mL de água de processo em outro béquer de plástico (2L). Desta quantidade foram transferidos 200 mL para a pisseta. As massas requerida do depressor e coletores foram pesadas nos respectivos béqueres de vidro (50 mL), bem como 340 g do minério.

Em seguida, o agitador foi colocado no béquer de plástico (2L) juntamente com a referida massa do minério e 225 mL de água de processo. Montou-se então o suporte universal com a bureta contendo a solução de NaOH. Após o início da mistura da suspensão com agitador, fez-se o ajuste do pH em 9,5 por meio da adição da solução de NaOH contida na bureta.

O depressor foi adicionado à suspensão, de forma completa, enxaguando o béquer com água contida na pisseta. A agitação da suspensão foi mantida durante um tempo de condicionamento pré-estabelecido, com pH ajustado em 9,5. Decorrido este tempo foi feita a adição do coletor, enxaguando o béquer com água contida na pisseta. Continuou-se agitando a suspensão durante um tempo de condicionamento pré-estabelecido, mantendo-se o pH em 9,5.

Por fim, a água de diluição contida no béquer de plástico (2L) foi introduzida à polpa e aumentou-se a velocidade do agitador. O pH da polpa diluída foi ajustado em 9,5, após este procedimento a polpa estava pronta para ser alimentada à coluna de flotação.

3.4 – Operação da coluna de flotação

Alguns procedimentos preliminares foram feitos antes do início do teste, tais como: o ajuste da vazão de ar a 40 L/h e da vazão de reciclo a 1,3 L/min, para evitar entupimentos. A polpa previamente condicionada foi alimentada no topo da coluna utilizando um funil. Após a alimentação de todo minério, a velocidade da bomba peristáltica do reciclo e a vazão de ar foram levadas aos valores pré-estabelecidos. Quando a superfície da espuma atingia a posição de 25 cm do nível de transbordo o chuveiro era ligado, promovendo a lavagem da espuma.

O material flotado foi coletado em um recipiente para o concentrado. Quando a interface polpa-espuma atingiu o topo da coluna a válvula de descarga era aberta encerrando-se o teste, a polpa restante na coluna era coletada em um outro recipiente para o rejeito.

Em todos os testes de flotação, bem como na preparação dos reagentes foi utilizada água de processo oriunda da usina de concentração da Bunge Fertilizantes (Araxá-MG).

3.5 - Caracterização das Amostras

Após sedimentação por algumas horas dos produtos da flotação, a água dos baldes foi retirada cautelosamente e o sólido transferido aos cadinhos de porcelana. Os cadinhos com as amostras foram levados para estufa e deixou-se secar durante 12 horas. Após a secagem dos cadinhos e resfriamento até temperatura ambiente, durante aproximadamente 30 minutos, o material foi transferido aos sacos de plástico, identificado e pesado.

A determinação do teor das espécies químicas presentes nas amostras foi realizada utilizando-se o Espectrômetro de fluorescência de raios X do Laboratório de Análises da Bunge Fertilizantes.

3.6. – Testes Preliminares

Como o teor de silicatos, tem aumentado na rocha fosfática beneficiada pela Bunge Fertilizantes (Araxá-MG), um estudo da flotação destes contaminantes vem tornando-se necessário.

Para a introdução do processo de flotação de silicatos, em uma etapa anterior a flotação da apatita, é necessário obter uma recuperação (perda) de P_2O_5 no concentrado até 10% e teor de SiO_2 no produto de fundo abaixo de 8%. Como esta etapa, corresponde a um processo de purificação do minério, o produto de fundo é o material de interesse, seguindo para a etapa de flotação da apatita, sendo o flotado descartado.

Em alguns testes realizados pela Bunge Fertilizantes (Araxá-MG) foram abordadas as influências de algumas variáveis sobre a recuperação de P_2O_5 no concentrado e teor de SiO_2 no produto de fundo. A partir dos resultados obtidos nestes testes, foram definidas algumas condições de dosagem de reagentes e tempo de condicionamento.

O minério utilizado no presente trabalho, tinha um teor de SiO_2 de 13,53%. Para obter-se os níveis de teor e recuperação desejáveis, utilizou-se as condições de dosagem de reagentes e de tempo de condicionamento anteriormente determinadas para realização dos testes preliminares, manipulando primeiramente as condições operacionais da coluna de bancada construída no laboratório da FEQUI/UFU. O coletor utilizado foi a alquilamina Flotigam EDA e o depressor o fubá de milho gelatinizado.

Com os resultados dos testes preliminares, partimos para elaboração do planejamento composto central, visando compreender um pouco melhor o efeito de algumas variáveis do processo.

3.6.1 – Influência das variáveis operacionais

Para a análise da influência de algumas variáveis operacionais nos testes preliminares foi utilizado um planejamento fatorial a dois níveis onde as variáveis e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 3.1.

As dosagens dos reagentes e demais condições operacionais utilizados na realização destes testes podem ser observadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Variáveis do planejamento: Influência das variáveis operacionais.

Teste	Vazão de ar (L/h) X_1	Vazão de Chuveiro (L/min) X_2	Vazão de Reciclo (L/min) X_3	X_1	X_2	X_3
01	120	0,40	0,63	1	1	1
02	120	0,40	0,51	1	1	-1
03	120	0,20	0,63	1	-1	1
04	120	0,20	0,51	1	-1	-1
05	80	0,40	0,63	-1	1	1
06	80	0,40	0,51	-1	1	-1
07	80	0,20	0,63	-1	-1	1
08	80	0,20	0,51	-1	-1	-1

Tabela 3.2 – Dosagem de reagentes e condições operacionais.

CONDIÇÃO	VALOR
% sólido na flotação	15 %
% sólido no condicionamento	60 %
Dosagem de coletor	400 g/t
Dosagem de depressor	400 g/t
Tempo de condicionamento do depressor	5 min
Tempo de condicionamento do coletor	2 min

3.7 – Planejamento Composto Central

Para um estudo mais detalhado da dosagem de reagentes e do tempo de condicionamento do coletor, foi utilizado o Planejamento Composto Central, com duas réplicas no centro e com um valor de α , ou seja, o nível extremo, igual a 1,287. Este valor para α foi escolhido para se obter uma matriz de variância e covariância ortogonal, ou seja, uma condição onde os parâmetros estimados por mínimos quadrados não são correlacionados entre si. A Tabela 3.3 apresenta a distribuição dos 16 experimentos, com as variáveis independentes, os níveis estudados incluindo as duas réplicas no centro.

A análise estatística dos resultados foi realizada através de uma regressão múltipla, onde os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos foram estimados por mínimos quadrados.

Tabela 3.3 - Planejamento composto central: Influência das variáveis de condicionamento.

Teste	Dosagem de Coletor (g/t) X_4	Dosagem de Depressor (g/t) X_5	Tempo de Cond. do coletor (min) X_6	X_4	X_5	X_6
9	450	450	5	1	1	1
10	450	450	2	1	1	-1
11	450	350	5	1	-1	1
12	450	350	2	1	-1	-1
13	350	450	5	-1	1	1
14	350	450	2	-1	1	-1
15	350	350	5	-1	-1	1
16	350	350	2	-1	-1	-1
17	400	400	3,5	0	0	0
18	400	400	3,5	0	0	0
19	335,7	400	3,5	-1,287	0	0
20	464,4	400	3,5	1,287	0	0
21	400	335,7	3,5	0	-1,287	0
22	400	464,4	3,5	0	1,287	0
23	400	400	1,57	0	0	-1,287
24	400	400	5,43	0	0	1,287

As condições operacionais utilizados na realização dos testes do planejamento composto central podem ser observadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições operacionais.

CONDIÇÃO	VALOR
% sólido na flotação	15 %
% sólido no condicionamento	60 %
Vazão de ar	80 L/h
Vazão de chuveiro	0,40 L/min
Vazão de reciclo	0,51 L/min
Tempo de condicionamento do depressor	5 min

3.8 – Testes Exploratórios

A partir dos resultados do Planejamento Composto Central, optou-se por realizar testes exploratórios na região de melhores resultados do referido planejamento e dos testes preliminares conforme mostra a Tabela 3.5. Para todos esses ensaios o tempo de condicionamento do depressor foi mantido em 5 minutos.

Como os resultados dos testes preliminares, mostraram que as melhores condições de operação da coluna foram a menor vazão de ar, a maior vazão de chuva e a menor vazão de reciclo, procurou-se explorar outros níveis dessas variáveis da coluna, tendo em vista esta tendência observada.

Foram realizados ainda outros experimentos visando as condições adequadas obtidas no planejamento composto central, ou seja, dosagens de depressor e coletor em níveis extremos. Outros níveis dessas variáveis também foram explorados, considerando a tendência observada no planejamento composto central.

Tabela 3.5 - Valores das variáveis analisadas nos testes exploratórios.

Teste	Vazão de ar (L/h)	Vazão de chuva (L/min)	Vazão de Reciclo (L/min)	Dosagem de Coletor (g/t)	Dosagem de Depressor (g/t)	Tempo de Cond. do coletor (min)
25	60	0,40	0,39	400	400	2
26	60	0,40	0,39	450	550	10
27	60	0,40	0,39	450	550	5
28	60	0,40	0,39	450	450	10
29	60	0,40	0,39	450	450	5
30	60	0,40	0,39	350	550	10
31	60	0,40	0,39	350	550	5
32	60	0,40	0,39	350	450	10
33	60	0,40	0,39	350	450	5
34	40	0,40	0,27	450	450	5
35	60	0,40	0,39	400	400	10
36	60	0,40	0,51	400	400	2
37	60	0,50	0,39	400	400	2
38	60	0,40	0,39	400	450	2
39	60	0,40	0,39	400	500	2
40	80	0,40	0,51	450	450	10
41	60	0,40	0,39	450	500	10
42	60	0,40	0,39	450	600	10
43	80	0,40	0,39	450	550	10
44	60	0,50	0,39	450	550	10
45	80	0,40	0,51	400	400	5
46	80	0,40	0,51	350	400	5
47	80	0,40	0,51	400	350	5
48	80	0,40	0,51	450	400	5
49	80	0,40	0,51	400	450	5
50	60	0,40	0,39	450	530	10
51	80	0,40	0,51	450	550	10

3.9 – Análise Global

Os testes mencionados nas etapas anteriores foram agrupados e a análise estatística destes resultados foi realizada através de uma regressão múltipla, onde os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos foram estimados por mínimos quadrados como mostrado anteriormente pela Equação 3.2. As variáveis estudadas: vazão de ar, vazão de chuveiro, vazão de reciclo, dosagem do coletor, dosagem do depressor e tempo de condicionamento do coletor foram adimensionalizadas conforme apresentado na Tabela 3.6. As análises dos resultados obtidos foram feitas através do software STATISTICA®.

Para a análise canônica das superfícies de resposta do teor de SiO₂ no produto de fundo e da recuperação de P₂O₅ no concentrado foi utilizado o software MAPLE®.

Tabela 3.6 – Adimensionalização das variáveis.

Variável	Adimensionalização
Vazão de ar (ξ_1)	$X_1 = \frac{(\xi_1 - 90 \text{ L/h})}{30 \text{ L/h}}$
Vazão de chuveiro (ξ_2)	$X_2 = \frac{(\xi_2 - 0,40 \text{ L/min})}{0,20 \text{ L/min}}$
Vazão de reciclo (ξ_3)	$X_3 = \frac{(\xi_3 - 0,45 \text{ L/min})}{0,18 \text{ L/min}}$
Dosagem do coletor (ξ_4)	$X_4 = \frac{(\xi_4 - 400 \text{ g/t})}{50 \text{ g/t}}$
Dosagem do depressor (ξ_5)	$X_5 = \frac{(\xi_5 - 400 \text{ g/t})}{50 \text{ g/t}}$
Tempo de condicionamento do coletor (ξ_6)	$X_6 = \frac{(\xi_6 - 3,5 \text{ min})}{1,5 \text{ min}}$

3.10 - Testes Finais

A fim de determinar as condições ótimas para o processo de flotação de silicatos, foram realizados alguns testes finais, após a análise estatística global dos dados. A Tabela 3.7 apresenta os níveis das variáveis utilizadas nestes testes. Com o objetivo de melhorar o desempenho da coluna de flotação, foi utilizado nestes experimentos o espumante Flotanol

123/93, comercializado pela Clariant, numa dosagem de 30 g/t. O tempo de condicionamento do depressor foi mantido em 5 minutos.

Tabela 3.7 – Níveis das variáveis utilizadas nos testes finais.

Teste	Vazão de ar (L/h)	Vazão de chuveiro (L/min)	Vazão de Reciclo (L/min)	Dosagem de Coletor (g/t)	Dosagem de Depressor (g/t)	Tempo de Cond. do coletor (min)
52	60	0,40	0,39	500	550	10
53	60	0,40	0,39	550	550	10
54	40	0,40	0,39	450	550	10
55	60	0,40	0,51	450	550	10

3.11 – Avaliação dos Resultados

A avaliação da qualidade do flotado e do produto de fundo de todos os experimentos foi realizada com base no teor de SiO_2 no produto de fundo e na recuperação (perdas) de P_2O_5 no concentrado. Como mencionado anteriormente, são considerados satisfatórios teores de SiO_2 no produto abaixo de 8% e recuperações de P_2O_5 no concentrado até 10%. A importância destas respostas para este trabalho é devido ao fato que, o produto de fundo dos testes de flotação constitui o material que continuará no processo de concentração da apatita, enquanto o concentrado representa o material de descarte do processo. Desta forma, precisamos de um baixo teor de SiO_2 no produto de fundo pois estamos purificando o material e ao mesmo tempo temos que diminuir ao máximo a perda de P_2O_5 que é representada pela recuperação do mesmo no concentrado.

As recuperações de P_2O_5 (R) nas amostras flotadas foram calculadas de acordo com a Equação 3.11.

$$R = \frac{M_F x_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_A x_A} \times 100 \quad (3.11)$$

onde:

M_F é a massa flotada (g)

M_A é a massa do minério na alimentação (g)

$x_{P_2O_5}$ é o teor de P_2O_5 na massa flotada (%)

x_A é o teor de P_2O_5 na alimentação (%)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização da Amostra

A composição química da amostra de alimentação utilizada nos experimentos de flotação foi determinada por espectrometria de Raios X no laboratório da empresa Bunge Fertilizantes e é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química da amostra de alimentação

Espécie Química	Composição (%)
P ₂ O ₅	22,47
CaO	27,91
Fe ₂ O ₃	17,76
SiO ₂	13,53
Al ₂ O ₃	2,31
MgO	1,50
BaSO ₄	0,71

4.2 – Resultados dos Testes Preliminares

Nos experimentos preliminares para a flotação de silicatos foram utilizadas as condições de dosagem de reagentes e tempo de condicionamento obtidos em alguns testes realizados pela Bunge Fertilizantes (Araxá-MG). Os testes preliminares foram feitos a fim de se investigar as condições operacionais da coluna.

As condições operacionais utilizadas para realização dos testes preliminares e os resultados obtidos para os produtos da flotação estão mostrados na Tabela 4.2. Os resultados para o teor do concentrado e do produto de fundo de todas as espécies químicas presentes no minério estão apresentadas no ANEXO II.

As respostas analisadas neste trabalho foram **o teor de SiO₂ no produto de fundo e a recuperação de P₂O₅ no concentrado**. A importância destas respostas para este trabalho, como mencionado no CAPÍTULO III, é devido ao fato que, o produto de fundo dos testes de flotação constitui no material que continuará no processo de concentração da apatita, enquanto

que o concentrado representa o material de descarte do processo. Sendo assim seria de interesse que os níveis das duas respostas fossem os menores possíveis. Um teor de SiO_2 baixo é um dos objetivos do processo de concentração da apatita (destino da corrente do produto de fundo) e uma baixa recuperação de P_2O_5 no concentrado significa menores perdas de P_2O_5 na flotação dos silicatos, já que neste caso o concentrado é o rejeito.

As condições utilizadas para as demais variáveis estão descritas na Tabela 3.2 do capítulo de Materiais e Métodos.

Tabela 4.2 - Resultados dos testes preliminares.

Teste	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	Respostas	
	Vazão de ar (L/h)	Vazão de chuveiro (L/min)	Vazão de Reciclo (L/min)	Teor de SiO_2 (%)	Recuperação de P_2O_5 (%)
01	120	0,40	0,63	8,51	24,32
02	120	0,40	0,51	7,50	21,75
03	120	0,20	0,63	6,78	18,91
04	120	0,20	0,51	6,22	23,02
05	80	0,40	0,63	6,99	23,13
06	80	0,40	0,51	6,80	14,62
07	80	0,20	0,63	8,19	14,90
08	80	0,20	0,51	6,68	15,51

Observando a Tabela 4.2 nota-se que todos os testes, exceto o teste 01 e o teste 07, apresentaram um teor de SiO_2 no produto de fundo dentro da faixa desejável (menor que 8%), porém, a recuperação de P_2O_5 no concentrado ficou muito acima do valor requerido (menor que 10%).

O teste 06 como mostra a Tabela 4.2, foi o melhor resultado obtido nestes testes preliminares, apresentando um teor de SiO_2 no produto de fundo de 6,80% dentro da faixa desejada e a menor recuperação de P_2O_5 no concentrado, 14,62%, porém acima da faixa aceitável. Portanto, na realização dos testes preliminares as melhores condições de operação da coluna foram: a menor vazão de ar (80 L/h), a maior vazão de chuveiro (0,4 L/min) e a menor vazão de reciclo (0,51 L/min).

4.3 – Resultado do Planejamento Composto Central

Conforme descrito do CAPÍTULO III, foi feito um planejamento composto central, para avaliar **a influência da dosagem dos reagentes e do tempo de condicionamento do coletor** no teor de SiO_2 no produto de fundo e na recuperação de P_2O_5 no concentrado. A Tabela 4.3 apresenta as condições utilizadas para as variáveis em análise (dosagem de coletor, dosagem de depressor e tempo de condicionamento do coletor) na realização do planejamento composto central, bem como os resultados obtidos para os produtos da flotação. As condições para as demais variáveis estão descritas na Tabela 3.4 do capítulo de Materiais e Métodos.

Tabela 4.3 – Resultado do planejamento composto central.

Teste	(X ₄)	(X ₅)	(X ₆)	Respostas	
	Dosagem de Coletor (g/t)	Dosagem de Depressor (g/t)	Tempo de Cond. do coletor (min)	Teor de SiO_2 (%)	Recuperação de P_2O_5 (%)
09	450	450	5	7,59	10,75
10	450	450	2	8,32	13,39
11	450	350	5	8,81	17,25
12	450	350	2	8,09	16,24
13	350	450	5	10,07	11,58
14	350	450	2	7,36	16,59
15	350	350	5	8,87	10,82
16	350	350	2	6,88	17,52
17	400	400	3,5	18,63	8,37
18	400	400	3,5	14,30	11,23
19	335,7	400	3,5	15,15	8,64
20	464,4	400	3,5	11,59	9,61
21	400	335,7	3,5	12,15	12,97
22	400	464,4	3,5	15,82	9,77
23	400	400	1,57	13,82	11,50
24	400	400	5,43	22,01	8,41

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.3, verifica-se que foram alcançados os níveis desejáveis de teor de SiO_2 no produto de fundo e recuperação de P_2O_5 no concentrado em alguns testes, porém de maneira não simultânea. Analisando os resultados,

observa-se que o teste 16 foi o que apresentou o menor teor de SiO_2 no produto de fundo 6,88%, porém com elevada recuperação de P_2O_5 no concentrado 17,52%. Com relação à recuperação de P_2O_5 no concentrado, o teste que apresentou o menor nível foi o teste 17, 8,37%, entretanto neste ensaio foi obtido um teor de SiO_2 no produto de fundo muito elevado, 18,63%. Diante destas observações o teste 09 foi o melhor resultado do planejamento, obtendo um teor de SiO_2 dentro da faixa desejada apesar da recuperação de P_2O_5 estar ligeiramente acima do aceitável. A condição deste teste (09) refere-se ao uso simultâneo das mais elevadas dosagens de depressor e coletor (450 g/t), bem como de um elevado tempo de condicionamento do coletor (5 min), comparado com os níveis utilizados.

A influência das variáveis estudadas no planejamento composto central pode ser facilmente visualizada através da estimação dos efeitos das variáveis isoladas e suas interações. A Tabela 4.4 mostra os valores dos efeitos das variáveis no teor de SiO_2 no produto de fundo e na recuperação de P_2O_5 no concentrado. Foram desconsiderados os parâmetros que apresentaram nível de significância maior que 10%, ou seja, no teste de hipótese com a tabela t de Student foi considerada uma probabilidade máxima de erro de 10%.

Tabela 4.4 – Quantificação dos efeitos das variáveis: dosagem de coletor, dosagem de depressor e tempo de condicionamento do coletor.

	Teor de SiO_2 no produto de fundo	Recuperação de P_2O_5 no flotado
<i>Variáveis</i>	<i>Efeitos</i>	<i>Efeitos</i>
Média	17,68	9,11
X_4	-	-
X_5	-	-2,41
X_6	-	-3,06
$X_4 X_5$	-	-
$X_4 X_6$	-	-
$X_5 X_6$	-	-
X_4^2	-8,62	-
X_5^2	-7,88	5,17
X_6^2	-	3,46

Observando a Tabela 4.4 nota-se, que para as condições utilizadas, a variável X_4 (dosagem de coletor) influencia mais significativamente a resposta teor de SiO_2 no produto de fundo e a variável X_6 (tempo de condicionamento do coletor) influencia mais significativamente a resposta recuperação de P_2O_5 no concentrado, enquanto a variável X_5 (dosagem de depressor) tem uma influência significativa em ambas as respostas.

Para visualizar com maior facilidade o efeito das variáveis sobre a recuperação de P_2O_5 no concentrado e o teor de SiO_2 no produto de fundo, superfícies de respostas foram construídas e são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

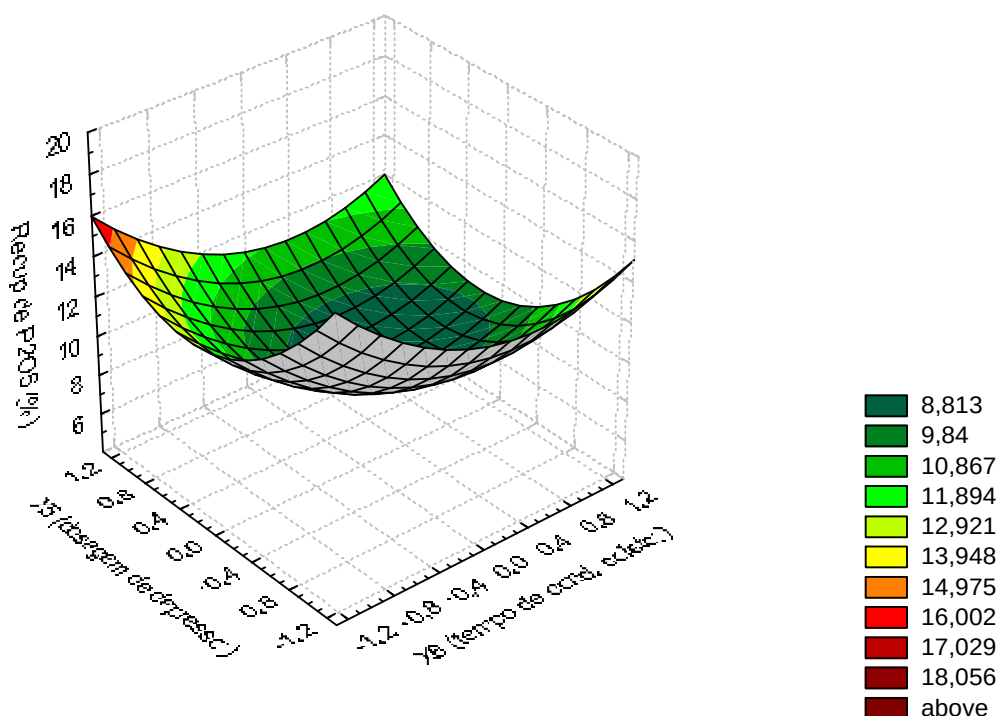


Figura 4.1 – Superfície de resposta para a recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de depressor (X_5) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6).

Na Figura 4.1 pode-se observar que a recuperação de P_2O_5 no concentrado assume um valor mínimo quando se utilizou uma dosagem de depressor no nível central (400 g/t) e um tempo de condicionamento do coletor também no nível central (3,5 min). Entretanto, estas condições não são indicadas para a outra resposta (teor de SiO_2 no produto de fundo), conforme pode ser observado nos resultados da Tabela 4.3. Isto posto, os resultados indicam que as condições que beneficiam uma resposta podem ser prejudiciais para a outra. O desafio seria de encontrar condições em que as duas respostas estivessem simultaneamente nos níveis desejados.

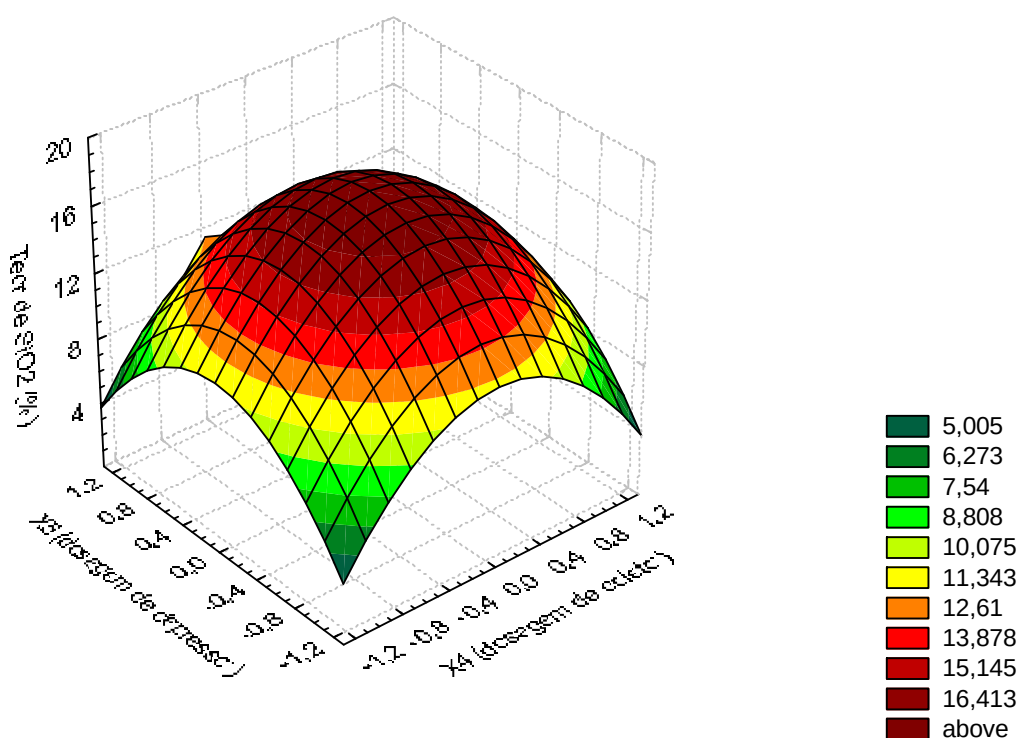


Figura 4.2 – Superfície de resposta para o teor de SiO₂ no produto de fundo em função da dosagem de coletor (X₄) e da dosagem de depressor (X₅).

A Figura 4.2 mostra que o teor de SiO₂ no produto de fundo assume um valor mínimo quando se combinou dosagens de depressor nos valores extremos (335,7 g/t e 464,4 g/t) com dosagens de coletor também nos extremos. Este resultado confirma a análise feita quando se escolheu o teste 09 como a melhor condição, dentre os experimentos deste planejamento. Na condição deste teste foram combinadas dosagens elevadas de coletor e depressor com um elevado tempo de condicionamento.

Cabe ainda ressaltar que conforme mencionado anteriormente, os resultados obtidos pelo planejamento composto central permitem inferir que, as condições que minimizam a recuperação de P₂O₅ no concentrado são as mesmas que maximizam o teor de SiO₂ no produto de fundo.

Estes resultados mostram que o ponto ótimo, ou seja, o ponto onde os valores das variáveis estudadas no planejamento composto central permitam a obtenção simultânea dos níveis desejados para o teor de SiO₂ no produto de fundo (menor que 8%) e recuperação de P₂O₅ no concentrado (menor que 10%), não foi alcançado e que outras regiões dessas variáveis, bem como das demais não exploradas neste planejamento precisam ser estudadas.

Em função desta necessidade evidente que foram realizados novos ensaios, doravante denominados de testes exploratórios.

4. 4 – Resultados e Análise dos Testes Exploratórios

Com a finalidade de explorar melhor todas as variáveis estudadas neste trabalho, localizando o ponto ou região ótima que permita a obtenção simultânea dos níveis desejados para o teor de SiO_2 no produto de fundo e recuperação de P_2O_5 no concentrado, foram feitos novos experimentos e os resultados destes testes estão apresentados na Tabela 4.5. As condições exploradas serão descritas a seguir.

Baseado nos resultados dos testes preliminares, onde as melhores condições de operação da coluna foram a menor vazão de ar, a maior vazão de chuveiro e a menor vazão de reciclo, procurou-se explorar outros níveis dessas variáveis da coluna, tendo em vista esta tendência observada nos ensaios preliminares.

Outros ensaios foram realizados tendo em vista as condições adequadas obtidas no planejamento composto central, ou seja, dosagens de depressor e coletor em níveis extremos. Foram então explorados outros níveis dessas variáveis, considerando a tendência observada no planejamento composto central.

No teste 25 pode ser observado como a diminuição da vazão de ar para 60 L/h e da vazão de reciclo para 0,39 L/min influenciaram significativamente na recuperação de P_2O_5 no concentrado, passando esta de 14,62% (melhor resultado obtido nos testes preliminares) para 10,45%, sendo o valor aceitável de 10% quase atingido. Neste teste, o teor de SiO_2 no produto de fundo, não sofreu alteração, mantendo-se dentro do nível desejado. Este comportamento pode ser entendido se considerarmos que para uma baixa vazão de ar, as bolhas que se formam são pequenas tornando mais eficiente a flotação de interesse (sílica) e conseqüentemente diminuindo o seu teor no produto de fundo.

Mas, para estes valores de vazão de ar de 60 L/h e de reciclo de 0,39 L/min, a coluna de flotação apresentou problemas operacionais, sendo necessário a abertura do chuveiro antes do ponto preestabelecido e citado no CAPÍTULO III. Este problema pode ser amenizado com a adição de espumante.

Outros resultados interessantes destes ensaios exploratórios foram os testes 26 e 41, embora nestes experimentos as duas respostas não ficaram simultaneamente nos níveis desejados, estiveram muito próximas disso. As condições desses ensaios confirmam a análise

feita no planejamento composto central, ou seja, quando se utilizada, ao mesmo tempo, níveis elevados de dosagens de depressor e coletor, associado a um alto tempo de condicionamento do coletor as respostas tendem a caminhar para os níveis de interesse.

Tabela 4.5 - Resultado dos testes exploratórios

Teste	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Respostas	
	Vazão de ar (L/h)	Vazão de chuva (L/min)	Vazão de Reciclo (L/min)	Dosagem de Coletor (g/t)	Dosagem de Depressor (g/t)	Tempo de Cond. do coletor (min)	Teor de SiO ₂ (%)	Recup. de P ₂ O ₅ (%)
25	60	0,40	0,39	400	400	2	6,87	10,45
26	60	0,40	0,39	450	550	10	9,40	6,09
27	60	0,40	0,39	450	550	5	9,15	12,37
28	60	0,40	0,39	450	450	10	12,59	8,09
29	60	0,40	0,39	450	450	5	14,91	11,42
30	60	0,40	0,39	350	550	10	10,23	9,00
31	60	0,40	0,39	350	550	5	10,04	10,12
32	60	0,40	0,39	350	450	10	9,82	9,83
33	60	0,40	0,39	350	450	5	8,99	11,72
34	40	0,40	0,27	450	450	5	12,41	11,00
35	60	0,40	0,39	400	400	10	15,09	10,24
36	60	0,40	0,51	400	400	2	9,33	16,06
37	60	0,50	0,39	400	400	2	10,82	19,79
38	60	0,40	0,39	400	450	2	13,12	15,04
39	60	0,40	0,39	400	500	2	15,18	18,01
40	80	0,40	0,51	450	450	10	10,90	12,32
41	60	0,40	0,39	450	500	10	7,36	11,44
42	60	0,40	0,39	450	600	10	11,05	10,17
43	80	0,40	0,39	450	550	10	9,91	15,23
44	60	0,50	0,39	450	550	10	10,84	9,86
45	80	0,40	0,51	400	400	5	8,12	16,15
46	80	0,40	0,51	350	400	5	8,24	14,21
47	80	0,40	0,51	400	350	5	14,25	16,54
48	80	0,40	0,51	450	400	5	17,84	19,46
49	80	0,40	0,51	400	450	5	11,38	18,41
50	60	0,40	0,39	450	530	10	8,28	16,17
51	80	0,40	0,51	450	550	10	12,02	7,65

Os resultados dos testes exploratórios confirmaram ainda a análise feita anteriormente, que as condições que minimizam uma resposta muitas vezes maximizam a outra. Sendo assim, uma análise estatística global de todos os ensaios realizados nesta dissertação fez-se necessária, objetivando encontrar condições ótimas para as duas respostas (teor de SiO₂ no produto de fundo abaixo de 8% e recuperação de P₂O₅ no concentrado abaixo de 10%).

4.5 – Análise Estatística Global

Com objetivo de realizar uma análise global foram agrupados todos os experimentos realizados neste trabalho, conforme descrito no CAPÍTULO III e apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultado global

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Respostas	
Vazão De Ar (L/h)	Vazão de chuvaireiro (L/min)	Vazão de Reciclo (L/min)	Dosagem de Coletor (g/t)	Dosagem de Depressor (g/t)	Tempo de Cond. do coletor (min)	Teor de SiO ₂ (%)	Recup. de P ₂ O ₅ (%)
120	0,40	0,63	400	400	2	8,51	24,32
120	0,40	0,51	400	400	2	7,50	21,75
120	0,20	0,63	400	400	2	6,78	18,91
120	0,20	0,51	400	400	2	6,22	23,02
80	0,40	0,63	400	400	2	6,99	23,13
80	0,20	0,63	400	400	2	8,19	14,90
80	0,20	0,51	400	400	2	6,68	15,51
80	0,40	0,51	450	450	5	7,59	10,75
80	0,40	0,51	450	450	2	8,32	13,39
80	0,40	0,51	450	350	5	8,81	17,25
80	0,40	0,51	450	350	2	8,09	16,24
80	0,40	0,51	350	450	5	10,07	11,58
80	0,40	0,51	350	450	2	7,36	16,59
80	0,40	0,51	350	350	5	8,87	10,82
80	0,40	0,51	350	350	2	6,88	17,52
60	0,40	0,39	450	550	10	9,40	6,09
60	0,40	0,39	450	450	10	12,59	8,09
60	0,40	0,39	350	550	10	10,23	9,00
60	0,40	0,39	350	550	5	10,04	10,12
60	0,40	0,39	350	450	10	9,82	9,83
60	0,40	0,39	350	450	5	8,99	11,72
40	0,40	0,27	450	450	5	12,41	11,00
60	0,40	0,39	400	400	10	15,09	10,24
60	0,40	0,51	400	400	2	9,33	16,06
60	0,50	0,39	400	400	2	10,82	19,79
60	0,40	0,39	400	450	2	13,12	15,04
60	0,40	0,39	400	500	2	15,18	18,01
80	0,40	0,51	450	450	10	10,90	12,32
60	0,40	0,39	450	500	10	7,36	11,44
60	0,40	0,39	450	600	10	11,05	10,17
80	0,40	0,39	450	550	10	9,91	15,23
60	0,50	0,39	450	550	10	10,84	9,86
80	0,40	0,51	350	400	5	8,24	14,21
80	0,40	0,51	400	350	5	14,25	16,54
80	0,40	0,51	400	400	3,5	14,30	11,23
80	0,40	0,51	400	335,7	3,5	12,15	12,97
80	0,40	0,51	400	464,4	3,5	15,82	9,77
80	0,40	0,51	450	550	10	12,02	7,65

A análise estatística dos resultados foi realizada com o objetivo de quantificar os efeitos de cada variável independente nas respostas estudadas, teor de SiO_2 no produto de fundo e recuperação de P_2O_5 no concentrado.

Para a análise global, foi efetuada uma regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, as interações e aos termos quadráticos. As variáveis independentes avaliadas foram adimensionalizadas conforme mostram as equações presentes da Tabela 4.7. Estas variáveis são: vazão de ar (X_1), vazão de chuveiro (X_2), vazão de reciclo (X_3), dosagem de coletor (X_4), dosagem de depressor (X_5) e tempo de condicionamento do coletor (X_6).

Tabela 4.7 – Faixa Experimental das Variáveis Estudadas

Variável	Faixa Experimental (ξ)	Adimensionalização
Vazão de ar (ξ_1)	120 L/h a 40 L/h	$X_1 = \frac{(\xi_1 - 90 \text{ L/h})}{30 \text{ L/h}}$
Vazão de chuveiro (ξ_2)	0,50 L/min a 0,20 L/min	$X_2 = \frac{(\xi_2 - 0,40 \text{ L/min})}{0,20 \text{ L/min}}$
Vazão de reciclo (ξ_3)	0,63 L/min a 0,27 L/min	$X_3 = \frac{(\xi_3 - 0,45 \text{ L/min})}{0,18 \text{ L/min}}$
Dosagem de coletor (ξ_4)	335,7 g/t a 464,4 g/t	$X_4 = \frac{(\xi_4 - 400 \text{ g/t})}{50 \text{ g/t}}$
Dosagem de depressor (ξ_5)	335,7 g/t a 600 g/t	$X_5 = \frac{(\xi_5 - 400 \text{ g/t})}{50 \text{ g/t}}$
Tempo de condicionamento do coletor (ξ_6)	2 min a 10 min	$X_6 = \frac{(\xi_6 - 3,5 \text{ min})}{1,5 \text{ min}}$

A determinação dos parâmetros significativos da regressão foi realizada através de um teste de hipótese utilizando uma t de *Student* com nível de significância de 10%, sendo desconsiderados os parâmetros que apresentaram nível de significância maior que este valor, ou seja, no teste de hipótese foi considerada uma probabilidade máxima de erro de 10%.

As equações empíricas ajustadas para representar a variação do teor de SiO_2 no produto de fundo e a recuperação de P_2O_5 no concentrado, juntamente com o coeficiente de correlação (r^2) e o valor de F da distribuição de Fisher são apresentadas na Tabela 4.8.

O resultado de F calculado (F_c) foi superior ao tabelado (F_T), considerando um nível de significância de 1%, para todas as respostas avaliadas. Esta comparação pode ser

interpretada através de um teste de hipótese. A hipótese de nulidade (H_0) diz que o modelo não é significativo, enquanto que a hipótese alternativa (H_1) afirma que o modelo é significativo. Os resultados do teste F mostraram que pode-se rejeitar H_0 no nível de significância de 1%, ou seja, tem-se uma confiança de 99% que o modelo é significativo.

Para a equação do teor de SiO_2 no produto de fundo foi encontrado um valor de 0,86 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Este valor indica que, 86% da variabilidade dos dados de teor de SiO_2 no produto de fundo foram explicados pela Equação 4.1. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

Para a regressão relativa à recuperação de P_2O_5 no concentrado, os resíduos também foram aleatórios e normalmente distribuídos. O r^2 encontrado foi de 0,84, indicando que 84% da variabilidade dos dados de recuperação de P_2O_5 no concentrado foram explicados pela Equação 4.2.

Como analisado anteriormente, os parâmetros dessas equações mostram também que, as condições que promovem baixas recuperações de P_2O_5 no concentrado são as mesmas que conduzem a altos teores de SiO_2 no produto de fundo.

Tabela 4.8 - Equações estimadas para o teor de SiO_2 no produto de fundo e recuperação de P_2O_5 no concentrado.

Equação Estimada	r^2	Fc e Ft
$\begin{aligned} \text{TEOR } \text{SiO}_2 \text{ prod fundo} &= 15,80 - 5,18 X_2 - 5,84 X_3 \\ &- 8,32 X_4 + 0,93 X_5 + X_6 + 3,30 X_1 X_3 - 13,36 X_1 X_4 \\ &+ 1,93 X_1 X_5 + 0,95 X_1 X_6 - 6,32 X_2 X_3 + 11,09 X_2 X_4 + \\ &10,87 X_3 X_4 - 0,55 X_4 X_5 - 3,57 X_1^2 - 11,75 X_2^2 \\ &- 5,06 X_4^2 + 0,28 X_5^2 \end{aligned} \quad (4.1)$	0,86	Fc= 7,38 Ft= 4,43
$\begin{aligned} \text{RECUP } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ concentrado} &= 14,65 + 2,95 X_1 + 5,12 X_2 + 8,06 X_4 \\ &- 1,94 X_5 - 2,34 X_6 + 12,54 X_1 X_4 - 1,76 X_1 X_5 + 10,28 X_2 X_3 \\ &- 10,74 X_3 X_4 + 8,93 X_2^2 + 5,01 X_3^2 + 0,41 X_6^2 \end{aligned} \quad (4.2)$	0,84	Fc=11,05 Ft= 4,31

Ainda com relação à análise dos parâmetros das equações de regressão, observa-se que a vazão de chuva (X_2), exerceu uma forte influência tanto no teor de SiO_2 no produto de fundo, quanto na recuperação de P_2O_5 no concentrado, embora esta influência seja em sentidos opostos. Observa-se ainda uma forte não linearidade desta variável, revelada pelos valores dos parâmetros dos termos quadráticos. Isto significa que o comportamento das respostas em níveis baixos desta variável é bem distinto daqueles observados nos níveis mais elevados.

Observa-se ainda que todas as variáveis influenciaram nas duas respostas, sejam através dos parâmetros relacionados as variáveis isoladas, ou às suas interações, ou ainda aos termos quadráticos. Conforme afirmado anteriormente, esta influência na maioria das vezes atua em sentidos opostos nas duas respostas. Esta influência oposta pode ser verificada nos sinais dos parâmetros para cada resposta.

Para uma melhor visualização do efeito das variáveis sobre o teor de SiO_2 no produto de fundo e a recuperação de P_2O_5 no concentrado, foram feitas algumas superfícies de resposta. Em cada uma dessas superfícies foram representadas a influência de duas variáveis em uma determinada resposta, fixando os níveis das demais variáveis em uma das condições mais adequadas, tendo em vista as análises feitas anteriormente. Estas superfícies são apresentadas nas Figuras 4.3 a 4.8 e foram obtidas através das equações de regressão apresentadas na Tabela 4.8.

A Figura 4.3 apresenta a superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de coletor (X_4) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6) para uma dosagem de depressor de 550 g/t, vazão de ar de 60 L/h, vazão de chuveiro de 0,4 L/min e vazão de reciclo de 0,39 L/min.

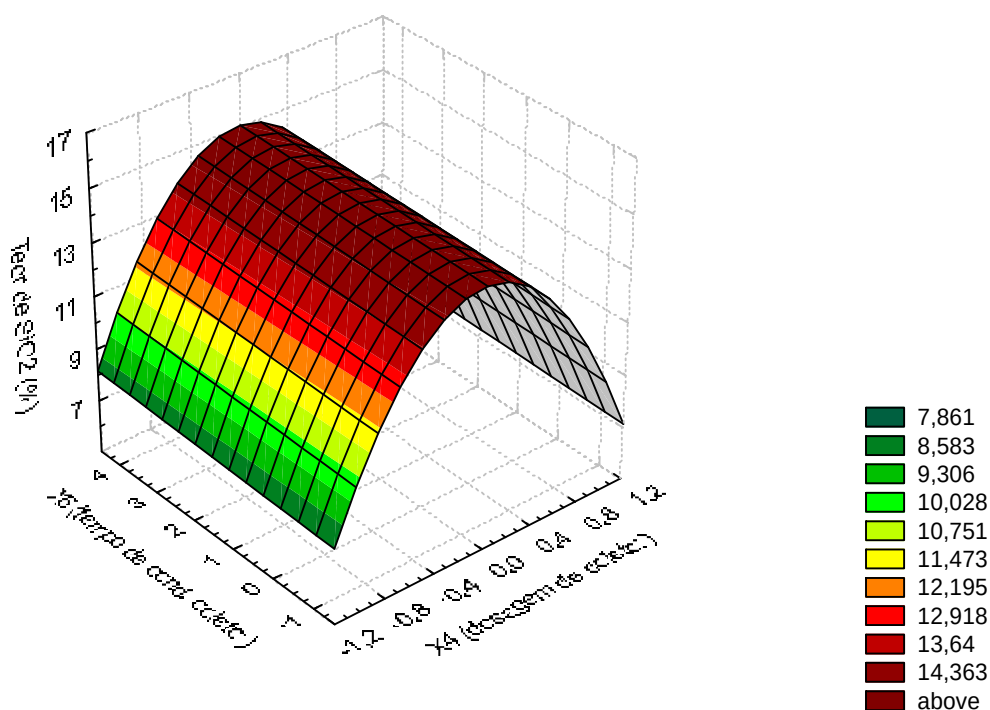


Figura 4.3 - Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de coletor (X_4) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6).

Observa-se na Figura 4.3 que os menores valores do teor de SiO_2 no produto de fundo foram encontrados para os níveis extremos da dosagem de coletor. Este resultado confirma a tendência observada nos resultados do planejamento composto central, apresentados anteriormente.

A Figura 4.4 mostra a superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de chuva (X_2) para uma vazão de reciclo de 0,39 L/min, dosagem de coletor de 450g/t, dosagem de depressor de 550 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

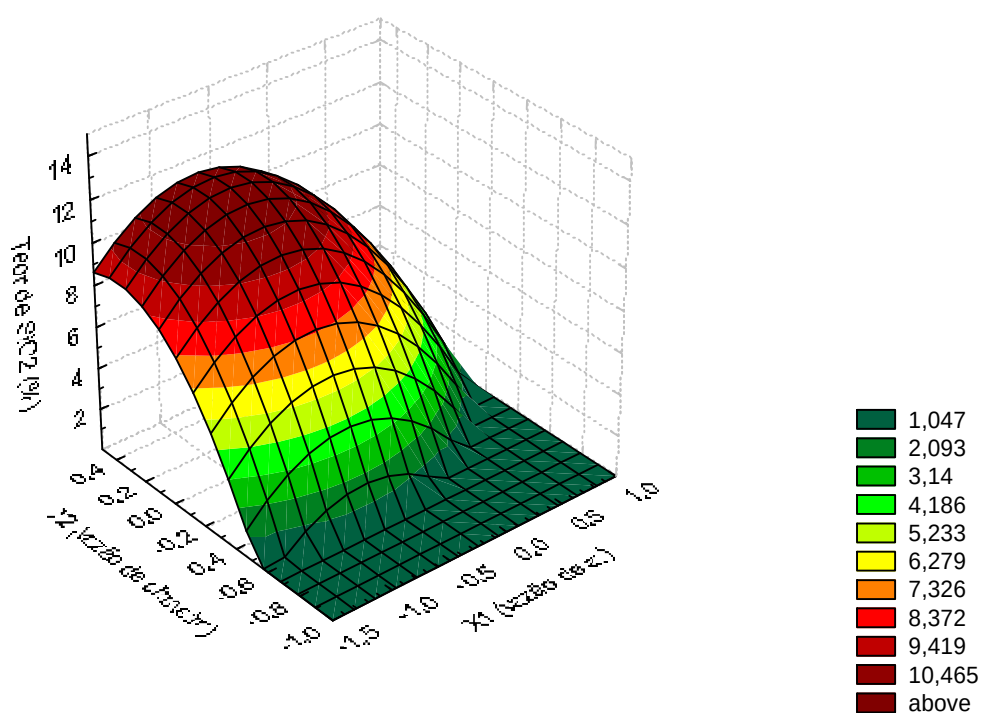


Figura 4.4 - Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de chuva (X_2).

A superfície de resposta da Figura 4.4 mostra que as condições escolhidas anteriormente, como aquelas que possibilitariam obter as respostas nos níveis desejáveis, conduziram a valores de teor de SiO_2 no produto de fundo na faixa requerida pela indústria (menor que 8%) para diversos níveis de vazão de ar e de vazão chuva. Lembrando que estas condições foram: vazão de reciclo de 0,39 L/min, dosagem de coletor de 450g/t, dosagem de depressor de 550 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

Na Figura 4.5 é apresentada uma superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de depressor (X_5) e da vazão de reciclo (X_3) para uma vazão de ar de 60 L/h, vazão de chuveiro de 0,4 L/min, dosagem de coletor de 450 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

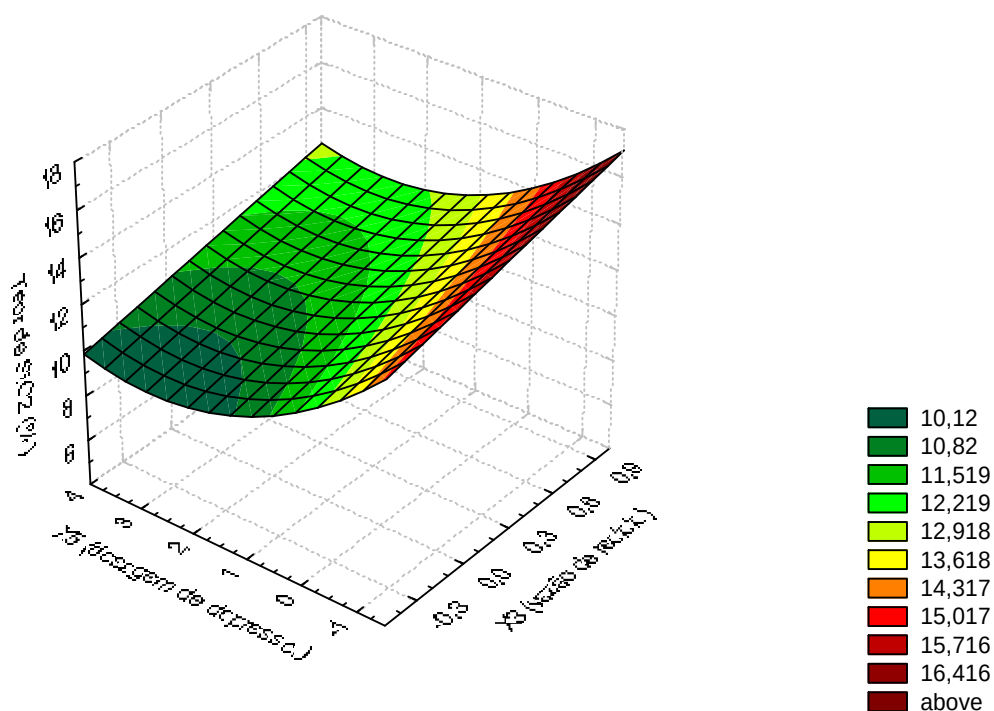


Figura 4.5 - Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de depressor (X_5) e da vazão de reciclo (X_3).

A superfície da Figura 4.5 mostra que, para as condições escolhidas para X_1 , X_2 , X_4 e X_6 , os menores valores do teor de SiO_2 no produto de fundo foram obtidos para as condições em que são associados elevados valores de dosagem de depressor (550 g/t) com menores vazões de reciclo (0,39 L/min).

Em relação à resposta recuperação de P_2O_5 no concentrado, foram também elaboradas superfícies para os mesmos pares de variáveis escolhidos para análise da resposta teor de SiO_2 no produto de fundo. As condições escolhidas para as demais variáveis foram aquelas consideradas mais adequadas, tendo em vista as análises feitas anteriormente (ensaios preliminares, planejamento composto central e testes exploratórios). Essas superfícies estão apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.8.

A Figura 4.6 apresenta a recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_4) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6) para uma dosagem de depressor de 550 g/t, vazão de ar de 60 L/h, vazão de chuveiro de 0,4 L/min e vazão de reciclo de 0,39 L/min.

Na Figura 4.6 nota-se que para as condições selecionadas para as demais variáveis, a recuperação de P_2O_5 no concentrado diminui quando são utilizados simultaneamente altos tempos de condicionamento do coletor (10 min) e uma elevada dosagem de coletor (450 g/t).

Comparando este resultado com aquele apresentado na Figura 4.3, pode-se inferir que as condições de tempo de condicionamento do coletor igual a 10 min e dosagem de coletor de 450 g/t seriam indicadas para a minimização das duas respostas.

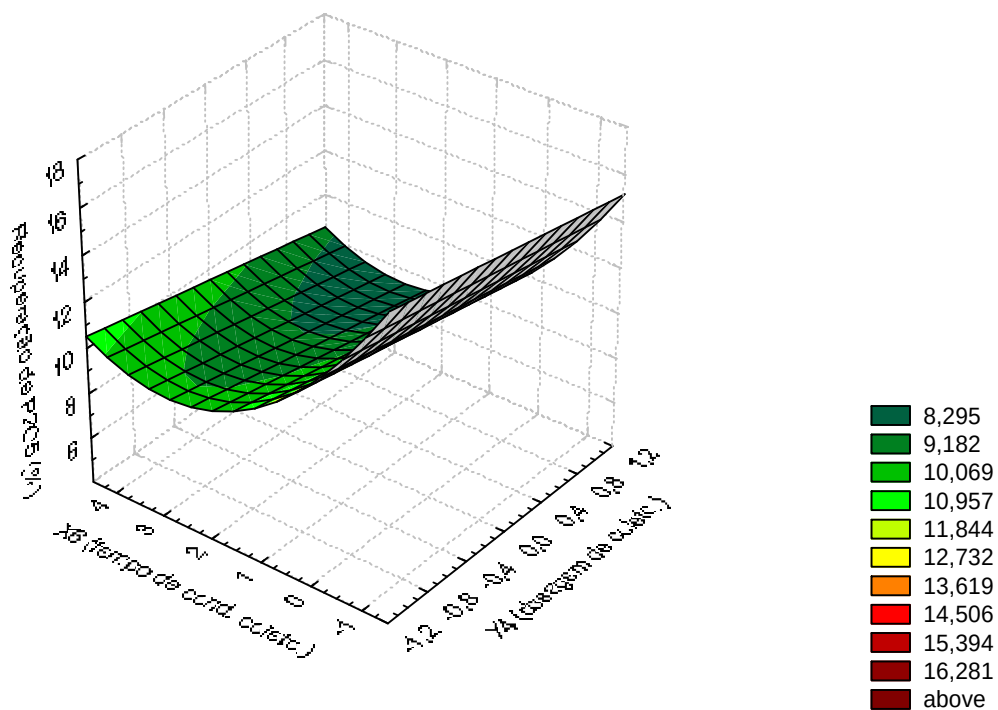


Figura 4.6 - Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_4) e do tempo de condicionamento do coletor (X_6).

A Figura 4.7 apresenta a recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de chuveiro (X_2) para uma vazão de reciclo de 0,39 L/min, dosagem de coletor de 450g/t, dosagem de depressor de 550 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

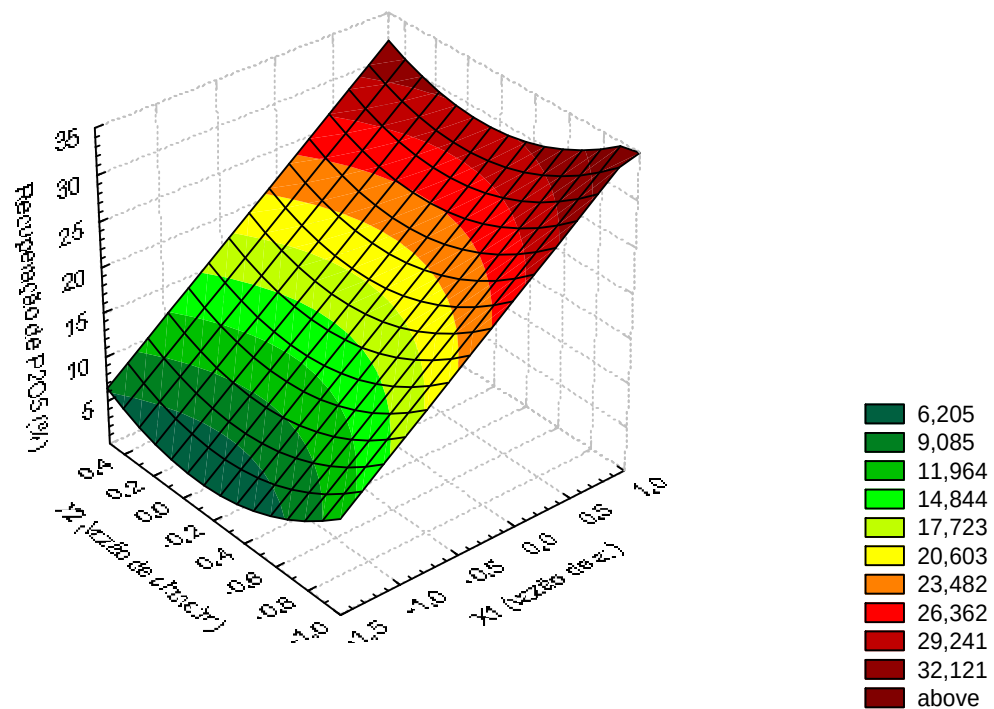


Figura 4.7 - Superfície de resposta da recuperação de P₂O₅ no concentrado em função da vazão de ar (X₁) e da vazão de chuva (X₂).

Observa-se na Figura 4.7 que, para qualquer valor de vazão de chuva, as condições de mais baixos valores de vazão de ar (60 L/h ou 40 L/h) foram aqueles que proporcionaram a obtenção da resposta, recuperação de P₂O₅ no concentrado, dentro dos níveis desejados, para os diversos valores de vazão de chuva utilizados. Comparando estes resultados com aqueles apresentados na Figura 4.4 para a outra resposta (teor de SiO₂ no produto de fundo), conclui-se que a vazão de ar de 60 L/h ou 40 L/h, são as mais adequadas para a obtenção das duas respostas nos níveis desejados. Cabe entretanto ressaltar que, houve dificuldades operacionais nos testes com essas vazões de ar, sendo indicado nesse caso o uso de espumante.

A Figura 4.8 apresenta a recuperação de P₂O₅ no concentrado em função da dosagem de depressor (X₅) e da vazão de reciclo (X₃) para uma vazão de ar de 60 L/h, vazão de chuva de 0,4 L/min, dosagem de coletor de 450 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

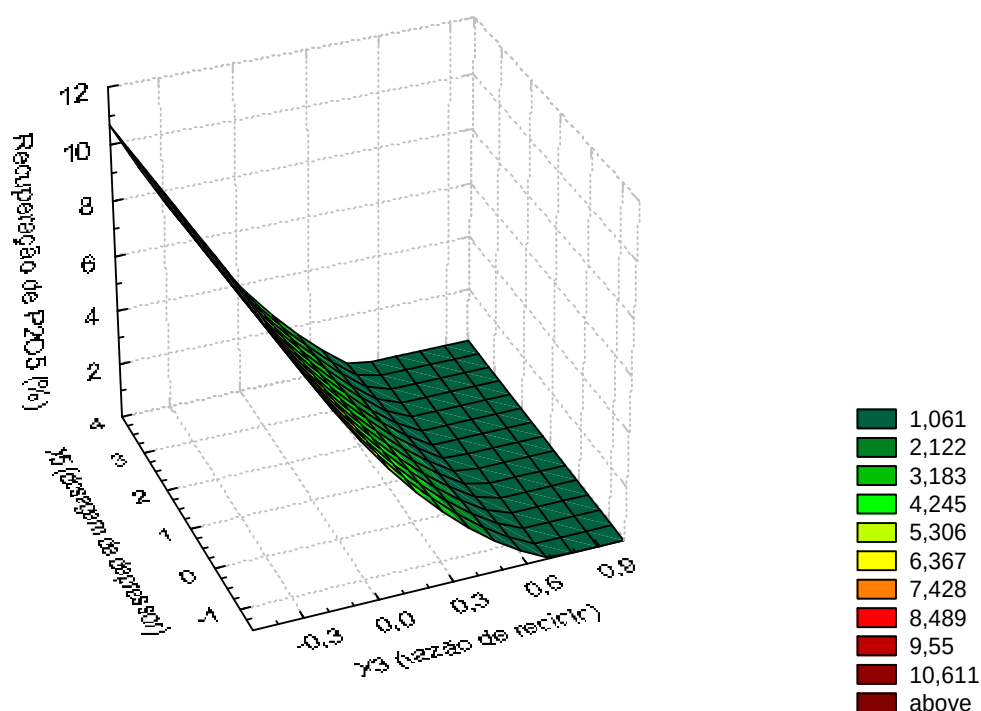


Figura 4.8 - Superfície de resposta da recuperação de P₂O₅ no concentrado em função da dosagem de depressor (X₅) e da vazão de reciclo (X₃).

Observa-se nos resultados da Figura 4.8, que para as condições escolhidas para X₁, X₂, X₄ e X₆, os valores da recuperação de P₂O₅ no concentrado ficaram dentro dos níveis desejados para diversos níveis de dosagem de depressor e da vazão de reciclo.

Outras superfícies de resposta para teores de SiO₂ no produto de fundo e para recuperações de P₂O₅ no concentrado podem ser observadas no ANEXO III.

4.6 – Análise Canônica dos Resultados Globais

Com o objetivo de analisar as superfícies de resposta e determinar quantitativamente as melhores condições das variáveis independentes, foi feita uma análise canônica como mencionado no CAPÍTULO III. As etapas da análise canônica realizada utilizando o software MAPLE[®] estão descritas no ANEXO IV.

Na Tabela 4.8 foram apresentadas as equações estimadas na forma quadrática, na Tabela 4.9 estas equações estão representadas na forma canônica.

Tabela 4.9 - Equações estimadas para o teor de SiO₂ no produto de fundo e recuperação de P₂O₅ no concentrado na forma canônica.

Equação Estimada na Forma Canônica

$$\begin{aligned} \text{TEOR SiO}_2 \text{ prod. fundo} = & 10,94 - 18,02w_1^2 - 8,04w_2^2 - 0,21w_3^2 \\ & + 0,07w_4^2 + 1,33w_5^2 + 4,77w_6^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{RECUP P}_2\text{O}_5 \text{ concentrado} = & 9,50 - 7,73w_1^2 - 0,22w_2^2 + 0,41w_3^2 \\ & + 1,19w_4^2 + 7,20w_5^2 + 13,50w_6^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Na Tabela 4.9 observa-se que o teor de SiO₂ no produto de fundo decresce ao movimento na direção de w_1 , w_2 e w_3 , mas cresce na direção de w_4 , w_5 e w_6 , sendo este movimento positivo ou negativo. Na equação para a recuperação de P₂O₅ no concentrado a resposta cresce ao movimento na direção de w_3 , w_4 , w_5 e w_6 e decresce na direção do eixo w_1 e w_2 também a um movimento positivo ou negativo.

Como o objetivo do trabalho é minimizar tanto o teor de SiO₂ no produto de fundo quanto a recuperação de P₂O₅ no concentrado na região dos experimentos realizados, é necessário encontrar valores para w_1 , w_2 , w_3 , w_4 , w_5 e w_6 que nas variáveis X_1 (vazão de ar), X_2 (vazão de Chuveiro), X_3 (vazão de reciclo), X_4 (dosagem de coletor), X_5 (dosagem de depressor) e X_6 (tempo de condicionamento do coletor), satisfaçam ao mesmo tempo um teor de SiO₂ no produto de fundo abaixo de 8% e uma recuperação de P₂O₅ no concentrado de no máximo 10%.

Analisando a Equação 4.4, pode-se observar que qualquer movimento em w_3 , w_4 , w_5 e w_6 , seja ele positivo ou negativo, promove um aumento na recuperação de P₂O₅ no concentrado. Sendo assim o valor ótimo para estas variáveis na forma canônica seria o valor zero. Ainda com relação a esta equação, observar-se que quando se compara à sensibilidade de w_1 e w_2 na resposta, conclui-se que, w_1 exerce uma influência muito maior que w_2 na recuperação de P₂O₅ no concentrado. Sendo assim, neste trabalho será verificado o efeito da variável canônica de maior sensibilidade, ou seja, w_1 .

Com relação a Equação 4.3 observa-se também que o único valor para w_4 , w_5 ou w_6 que minimiza o teor de SiO₂ no produto de fundo é o valor zero pois qualquer outro valor seja ele positivo ou negativo promove um aumento no teor de SiO₂ no produto de fundo. Fazendo a análise de sensibilidade para os demais termos (w_1 , w_2 e w_3), percebe-se ainda que w_1 exerce

uma influência muito maior que w_2 e w_3 no teor de SiO_2 no produto de fundo. Portanto nesta resposta será também estudada a influência de w_1 visando encontrar as melhores condições.

Para a interpretação da otimização utilizando a análise canônica é preciso relacionar as variáveis na forma canônica w_1, w_2, w_3, w_4, w_5 e w_6 com as variáveis na forma quadrática, ou seja, X_1 (vazão de ar), X_2 (vazão de chuva), X_3 (vazão de reciclo), X_4 (dosagem de coletor), X_5 (dosagem de depressor) e X_6 (tempo de condicionamento do coletor). Esta relação entre os w 's e os X 's foi obtida através de uma transformação ortogonal, como descrito no CAPÍTULO II.

A Tabela 4.10 mostra esta relação entre as variáveis na forma quadrática (X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 e X_6) e a variável w_1 na forma canônica, para a recuperação de P_2O_5 no concentrado. Lembrando que a que variável canônica w_1 foi escolhida tendo em vista o sinal da raiz característica (minimiza a resposta) e a sua sensibilidade.

A Tabela 4.11 mostra esta relação entre as variáveis na forma quadrática (X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 e X_6) e a variável w_1 na forma canônica para o teor de SiO_2 no produto de fundo.

Tabela 4.10 - Relação entre as variáveis X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 e X_6 e w_1 para a recuperação de P_2O_5 no concentrado.

w_1	-1,10	-0,70	-0,60	-0,50	-0,30	0,30	0,50	0,60	0,70	1,10
X_1	-0,45	-0,69	-0,75	-0,81	-0,92	-1,28	-1,40	-1,45	-1,51	-1,75
X_2	0,14	0,097	0,086	0,075	0,054	-0,01	-0,031	-0,042	-0,052	-0,095
X_3	-0,92	-0,78	-0,74	-0,71	-0,64	-0,43	-0,36	-0,33	-0,29	-0,15
X_4	-1,27	-0,98	-0,91	-0,84	-0,69	-0,26	-0,12	-0,05	0,02	0,31
X_5	-1,66	-1,69	-1,70	-1,70	-1,72	-1,76	-1,77	-1,78	-1,78	-1,81
X_6	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85

Na Tabela 4.10 pode ser observado a faixa que w_1 pode variar, pois qualquer valor menor que -1,10 ou maior que 1,10 representa na Equação 4.4 um valor negativo para a recuperação de P_2O_5 no concentrado, o que não tem sentido físico. Estes valores de X_1 (vazão de ar), X_2 (vazão de chuva), X_3 (vazão de reciclo), X_4 (dosagem de coletor), X_5 (dosagem de depressor) e X_6 (tempo de condicionamento do coletor), representam os valores que estas variáveis podem ser utilizadas para que a recuperação de P_2O_5 no concentrado atinja valores no máximo de 10%, ou seja, dentro da faixa aceitável. Na Tabela 4.10, o maior valor que w_1

pode assumir em módulo é 1,10 e este valor na Equação 4.4, representa a menor recuperação de P_2O_5 no concentrado, que o processo de flotação de silicatos pode assumir para a faixa experimental utilizada neste trabalho. Para w_1 igual a -1,10 as variáveis X_1 (vazão de ar), X_2 (vazão de chuvaire), X_3 (vazão de reciclo), X_4 (dosagem de coletor), X_5 (dosagem de depressor) e X_6 (tempo de condicionamento do coletor) devem ser combinadas nos seguintes níveis respectivamente, 80 L/h, 0,40 L/min, 0,30 L/min, 340 g/t, 320 g/t e 8 min. Quando w_1 é igual a 1,10 X_1 (vazão de ar) deve ser igual a 40 L/h, X_2 (vazão de chuvaire) igual a 0,40 L/min, X_3 (vazão de reciclo) igual a 0,39 L/min, X_4 (dosagem de coletor) igual a 420 g/t, X_5 (dosagem de depressor) igual a 310 g/t e X_6 (tempo de condicionamento do coletor) igual a 8 min. Estas combinações representam as condições recomendadas para a minimização da recuperação de P_2O_5 no concentrado, tendo em vista o estudo de sensibilidade da variável w_1 .

Tabela 4.11 - Relação entre as variáveis X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 e X_6 e w_1 para o teor de SiO_2 no produto de fundo.

w_1	0,25	0,50	0,60	0,70	0,75	-0,25	-0,50	-0,60	-0,70	-0,75
X_1	-1,13	-1,20	-1,24	-1,27	-1,28	-0,97	-0,90	-0,87	-0,84	-0,82
X_2	0,29	0,46	0,53	0,59	0,63	-0,05	-0,22	-0,28	-0,35	-0,39
X_3	0,44	0,52	0,55	0,58	0,60	0,27	0,19	0,16	0,13	0,11
X_4	0,78	0,63	0,58	0,52	0,49	1,07	1,22	1,28	1,33	1,36
X_5	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87
X_6	-1,95	-1,95	-1,95	-1,95	-1,95	-1,96	-1,96	-1,96	-1,96	-1,96

Analisando a Tabela 4.11 verifica-se que a faixa que w_1 pode variar em relação ao teor de SiO_2 no produto de fundo é menor que em relação a recuperação de P_2O_5 no concentrado e ainda que os valores que X_1 (vazão de ar), X_2 (vazão de chuvaire), X_3 (vazão de reciclo), X_4 (dosagem de coletor), X_5 (dosagem de depressor) e X_6 (tempo de condicionamento do coletor) devem assumir para que o teor de SiO_2 no produto de fundo seja menor que 8% são diferentes dos valores que minimizam a recuperação de P_2O_5 no concentrado.

Estes resultados comprovam mais uma vez que, as condições que promovem baixas recuperações de P_2O_5 no concentrado são as mesmas que conduzem a altos teores de SiO_2 no produto de fundo e vice-versa.

Observando a Tabela 4.11, o maior valor em módulo que w_1 pode assumir é 0,75 e este valor representa na Equação 4.3, o menor teor de SiO_2 no produto de fundo, ou seja, a condição onde a maior quantidade de silicatos é coletada. Assim para w_1 igual a -0,75, X_1 (vazão de ar) deve ser igual a 65 L/h, X_2 (vazão de chuveiro) 0,30 L/min, X_3 (vazão de reciclo) 0,45 L/min, X_4 (dosagem de coletor) 470 g/t, X_5 (dosagem de depressor) 550 g/t e X_6 (tempo de condicionamento do coletor) 1 min. Sendo w_1 igual a 0,75, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 e X_6 devem ser combinadas, nos seguintes níveis respectivamente, 50 L/h, 0,50 L/min, 0,50 L/min, 430 g/t, 550 g/t e 8 min. Estas combinações representam as condições recomendadas para a minimização do teor de SiO_2 no produto de fundo, tendo em vista o estudo de sensibilidade da variável w_1 .

4.6.1 – Resultados da Otimização e Testes Finais

Os resultados da análise canônica (estudo de sensibilidade da variável w_1), combinados com a análise feita nas superfícies de resposta no item 4.5 (análise estatística Global) permitem a inferência sobre as condições que conduzem a otimização das duas respostas (recuperação de P_2O_5 no concentrado e teor de SiO_2 no produto de fundo) simultaneamente. Essas condições serão descritas a seguir.

Em relação a variável **vazão de ar**, as melhores condições para as duas respostas foram os menores níveis (**60 L/h ou 40 L/h**). A condição escolhida para a **vazão de chuveiro** nas superfícies de resposta foi a mesma encontrada como ótima na análise canônica, ou seja **0,4 L/min**. Esta mesma conclusão pode ser feita para a variável **vazão de reciclo**, onde os melhores resultados para as duas respostas na maioria das análises realizadas nesta dissertação foram os menores valores (**0,39 L/min**). Para as três últimas variáveis os maiores níveis, foram aqueles que possibilitaram a obtenção das condições desejadas para as duas respostas simultaneamente, foram eles: **dosagem de coletor de 450g/t, dosagem de depressor de 550 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min**.

Diante das condições escolhidas nesta otimização foram realizados alguns testes finais como o objetivo de confirmar experimentalmente as condições ótimas obtidas através das análises estatísticas realizadas neste trabalho. A Tabela 4.12 apresenta os resultados alcançados.

Tabela 4.12 – Resultado dos testes finais.

Teste	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Respostas	
	Vazão de ar (L/h)	Vazão de chuva (L/min)	Vazão de Reciclo (L/min)	Dosagem de Coletor (g/t)	Dosagem de Depressor (g/t)	Tempo de Cond. do coletor (min)	Teor de SiO ₂ (%)	Recup. de P ₂ O ₅ (%)
52	60	0,40	0,39	500	550	10	9,23	7,20
53	60	0,40	0,39	550	550	10	8,62	5,52
54	40	0,40	0,39	450	550	10	8,12	6,00
55	60	0,40	0,51	450	550	10	10,65	5,88

Como pode ser visto na Tabela 4.12, foram combinadas altas dosagens de coletor e depressor com elevado tempo de condicionamento do coletor aliada as condições de baixa vazão de ar e de reciclo. Foi utilizado ainda o espumante Flotanol 123/93, objetivando atenuar os problemas com a operação da coluna de flotação para estes baixos níveis de vazão de ar. Como afirmado anteriormente, estas condições se mostraram mais adequadas para a obtenção de ambas as respostas nos níveis desejados e os resultados obtidos nestes últimos testes comprovam esta afirmação.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1 – Conclusões

De acordo com os resultados obtidos no estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita, pode-se concluir que:

- ✓ A utilização do coletor Flotigam EDA, se mostrou adequado para a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita;
- ✓ O condicionamento do minério com altas dosagens de coletor e depressor, durante um tempo de condicionamento do coletor de 10 min, favoreceu a obtenção de um produto de fundo com uma boa purificação, no qual foi obtido uma recuperação de P_2O_5 no concentrado em nível aceitável.
- ✓ As condições operacionais da coluna de flotação que proporcionam a diminuição do teor de SiO_2 no produto de fundo são as mesmas que aumentam o valor da recuperação de P_2O_5 no concentrado, ou seja, com aumento da vazão de ar e diminuição da vazão de reciclo, o teor de SiO_2 no produto de fundo diminui, porém nestas condições a recuperação de P_2O_5 no concentrado aumenta.
- ✓ O concentrado da flotação com recuperação de 6% de P_2O_5 , e produto de fundo com teor de 8,12% de SiO_2 foi o melhor resultado obtido entre os testes realizados neste trabalho. As condições operacionais ótimas dentro da faixa explorada foram: vazão de ar entre 40 e 60 L/h, vazão de água de chuveiro de 0,40 L/min, vazão de reciclo de 0,39 L/min, dosagem de coletor de 450 g/t, dosagem de depressor de 550 g/t e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.
- ✓ Os resultados obtidos a partir da coluna de bancada mostram a possibilidade da flotação de silicatos em uma etapa anterior a flotação da apatita.

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros

Como trabalho futuro, sugere-se:

- 1) Realizar um estudo sobre o comportamento das partículas (faixa granulométrica) no processo de flotação dos silicatos;
- 2) Testar a utilização de novos reagentes;
- 3) Verificar a influência dos reagentes utilizados na flotação dos silicatos nas etapas posteriores do processo de concentração da Apatita;
- 4) Fazer testes em escala industrial para comparar resultados dos processos contínuo e batelada;
- 5) Fazer testes de simulação da coluna de flotação utilizando a técnica de fluidodinâmica computacional (CFD).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-KHALEK, N. A. Evaluation of Flotation Strategies for Sedimentary Phosphates with Siliceous and Carbonates, *Minerals Engineering*, vol. 13, n.7, p. 789-793, 2000.
- ANDIF, página eletrônica, 2005.
- AQUINO, J.A.; OLIVEIRA, M.L.; FERNANDES, M.D. Flotação em Coluna, em Tratamento de Minérios. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ/ MCT, 1998.
- ARAÚJO, A. C. de; PERES, A. E. C. Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case, *Série Tecnologia Mineral*, MCT/CNPq/CETEM, Rio de Janeiro, 1995.
- BAHR, A.; et. al. 5 Jahre Betriebserfahrung mit einer pneumatischen Flotation in der Steinkohlenaufbereitung, *J. Aufbereitungs-Technik* 28, no., p. 1-9, 1987.
- BOX, M.J.; HUNTEL, W.G; HUNTEL, J.S. Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building, John Wiley and Sons, New York 1978.
- BOX, G. E.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. J Roy. Statist. Soc. B 13, 1. 1951. Citado em MYERS, R.H.
- CHAVES, A. P.; SALLES, L. S. L. Flotação, em *Tratamento de Minérios*, Cap. IX, Ed. Luz, A. B. de et al., Rio de Janeiro, CETEM/CNPq., 1998.
- DOBBY, G. S.; FINCH, J.A. Mixing Characteristics of Industrial Flotation Column, *Chemical Engineering Science*, vol. 40, p. 1061-1067, 1985
- FINCH, J.A. Column Flotation: a Selected Review – Part IV: Novel Flotation Devices, *Minerals Engineering*, vol. 8, n.6, p. 587-602, 1995.
- FINCH, J.A.; DOBBY, G. S. Column flotation. Canada, Pergamon Press, 1990, p. 1-38.
- FUESTENAU, D. W. Froth flotation 50th anniversary volume. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962.
- GUIMARÃES, R. C. Separação de Barita em Minério Fosfático Através de Flotação em Coluna, dissertação de mestrado, São Paulo, USP, 1995.
- GUIMARÃES, R. C. Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação, dissertação de doutorado, Belo Horizonte, UFMG, 1997.
- HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt type minerals. In: Fuerstenau, M. C. ed. Flotation AM Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, vol.1:197, 1976.
- KLIMPEL, R. R. Froth flotation of silica or siliceous gangue (1992): US PATENT 5,124,028.
- LIMA, R. M. F.; PERES, A. E. C. Flotation of refractory phosphate ores. In: Flotation, Proceedings of the Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology; and Latin-American Congress on Froth Flotation, v. 2, Concepción, Chile, Nov., 1994, p. 207-208.

- LUZ, A. B.; COSTA, L.; POSSA, M.; ALMEIDA, S. Tratamento de minérios, Maio Gráfica Editora e Com.Ltda. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1998.
- MATIS, K.A. Flotation science and engineering, Marcel Dekker, Sep, 1994.
- MONTENEGRO, L. C. M. Efeito das Condições Operacionais sobre a Relação Teor-Recuperação na Flotação de Minérios de Ferro, tese de doutorado, Belo Horizonte, UFMG, 2001.
- MYERS, R.H. Response surface methodology. Virginia, Ann Arbor, 1976.
- OLIVEIRA, M. S. Flotação em Coluna do Rejeito Remoído do Processo de Concentração da Apatita, dissertação de mestrado, Uberlândia MG., UFU, 2004.
- PADLEY, F. B.; GUSNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. Occurance and characteristics of oils and fats. The Lipid Handbook, London ,Champman and Hall, 1986, p. 49.
- PAPINI, R. M.; GUIMARÃES, R.C.; PERES, A. E. C. Study on the Flotation Selectivity of a Problem Phosphate Ore, Minerals Engineering, v.14, n.6, p.681-684, 2001.
- PAREKH, B.K.; MILLER, J. D. Advances in Flotation Technology, Feb, 1999.
- QUN, W.; HEISKANEN, K. Batch Flotation Tests by Fatty Acid on a Phosphate-Iron Oxide-Silicate Regolith Ore Sample from Sokli, Finland, Minerals Engineering, v.13, n.5, p. 473-481, 1990.
- QUEIROZ, G. M. Estudo da Cinética de Flotação da Apatita em Coluna, dissertação de mestrado, Uberlândia MG., UFU, 2003.
- SIS, H.; CHANDER, S. Reagents Used in the Flotation of Phosphate Ores: A Critical Review, Minerals Engineering, v.16, p. 577-585, 2003.
- SOMASUNDARAN, P.; CHANG, P.; SHALL, H.; STANA, R.; DAHL, B. Beneficiation of Phosphates: Fundamentals and Tecnology, 2002.
- SNOW, R.; ZHANG, P. Journal. of Colloid and Interface Science, v.256, p.132-136. ,2002.
- SUTULOV, A. Flotacion de minerales. Concepción, Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Universidad de Concepción, 1963, p. 62-66.
- TREMBLAY, R.; BOUTIN, P. (1961): Canadian Patent no. 680576 e 694547.
- WHEELER, D. A. Historical View of Column Flotation Development. In: COLUMN FLOTATION 88 - INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COLUMN FLOTATION, 1988, Phoenix, EUA. Proceedings... Phoenix, EUA: K.V.S. Sastry, 1988, p.3-4.
- ZHONG, K.; VASUDEVAN, T. V.; SOMASUNDARAN, P. Flotability of Apatites of Different Types and Origen: Role of Surface Area and Porosity, International Journal. of Mineral Processing, v.38, p.177-188, 1993.

ANEXO I
PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO FOSFÁTICO DA BUNGE
FERTILIZANTES.

A1.1 - Introdução

O Complexo Carbonatítico do Barreiro situa-se no Estado de Minas Gerais, na zona Alto Paranaíba, no município de Araxá, 6 km a sul do centro urbano. Possui forma aproximadamente circular com 4,5 km de diâmetro, ocupando uma área em torno de 16 km². O maciço é constituído principalmente por rochas carbonatíticas e glimeríticas resultantes do arqueamento dômico das rochas encaixantes, com formação fraturas radiais e concêntricas (GUIMARÃES, 1997).

Sob efeito do intemperismo no glimerito, de composição essencialmente micácea, houve alteração parcial em vermiculita, transformação de outros silicatos em minerais do grupo da clorita, alteração dos minerais de ferro e transformação de parte da apatita em fosfatos hidratados amorfos. No carbonatito, houve, além dos fenômenos anteriores, lixiviação do carbonato e reprecipitação dos íons de ferro, bário, fosfato e silício.

A jazida de fosfato mostra um perfil geológico que pode ser assim dividido:

- ◆ capeamento estéril: formado pela cobertura superficial e (estéril) propriamente dito;
- ◆ minério: formado pelo minério oxidado, minério micáceo e minério sílico-carbonatado;
- ◆ rocha matriz: formada pelo glimerito e carbonatito

A1.1.1 – Capeamento estéril

No capeamento estéril encontram-se materiais que praticamente não apresentam apatita, apesar de conterem fósforo. Este fato é facilmente identificado em análises químicas, onde ocorre virtual ausência de CaO e presença de P₂O₅. Os minerais encontrados mais freqüentemente são óxidos hidratados de ferro, quartzo, argilo-minerais, magnetita, hematita, brookita e anatásio, barita, pandaíta, além de fosfatos representados principalmente por gorceixita, rabdofanita e alguma goiazita.

A1.1.2 – Minério

Imediatamente abaixo do capeamento estéril encontra-se a zona portadora de apatita, na qual podem ser identificados diversos tipos de minérios, em função de características mineralógicas relevantes no processo de beneficiamento.

De acordo com GUIMARÃES (1997) é possível identificar diferentes grupos de minérios, tais como:

- ◆ minério oxidado;

- ♦ minério micáceo;
- ♦ minério sílico-carbonatado.

A composição mineralógica aproximada dos diferentes tipos de minérios é mostrada na Tabela A1.1.

O minérios oxidado pode ser dividido em dois grupos: minério argiloso com material cimentado subordinado e minério cimentado com material argiloso subordinado. O minério mais argiloso é caracterizado pela inconsistência e baixa coesão, apresentando teores de P_2O_5 apatítico em torno de 10%, podendo este valor ser mais elevado quando ocorre a presença de material cimentado. O minério cimentado é caracterizado por se apresentar mais duro e coeso, com teores de P_2O_5 apatítico acima de 15%, podendo este valor ser menor quando ocorre a presença de material argiloso rico em fosfatos não apatíticos, característicos do capeamento estéril. O material cimentado apresenta-se recortado por veios de barita.

Tabela A1.1. Composição mineralógica aproximada dos diferentes tipos de minérios (GUIMARÃES, 1997).

Minerais	Tipos de Minérios		
	Oxidado	Micáceo	Sílico-carbonatado
Apatita	32,5	24,3	26,6
Barita	7,1	0,2	2,3
Carbonatos	2,9	3,0	18,7
Óxidos de ferro	27,4	21,5	15,6
Minerais Síl.-Mag.	10,0	37,3	26,2
Outros Minerais	20,1	13,3	10,6
Total	100,0	100,0	100,0

No minério micáceo é observada a presença de vermiculita associada à hidrobiotita e clorita. Os teores de MgO no minério variam desde a faixa de 2,5% até valores de 5%, podendo chegar na faixa de 10-15%, ocorrendo conseqüentemente uma diluição dos teores de P_2O_5 apatítico. Este minério apresenta menor quantidade de barita, variando de traços a 3-4%. O minério sílico-carbonatado apresenta composição mineralógica semelhante ao minério micáceo no que diz respeito ao conteúdo de apatita, ressaltando a diferença básica devido à presença de carbonatos calcínicos e dolomíticos com diversos graus de intemperismo. Este minério, tal como o minério micáceo, apresenta baixos teores de barita, variando de traços a 2-3%.

A1.1.3 – Rocha matriz

A rocha matriz é constituída de material de composição litológica bastante irregular, com teores de P_2O_5 apatítico situando-se entre 4 e 6%. A rocha matriz poder ser dividida em dois tipos principais (GUIMARÃES, 1997):

- a) glimerito;
- b) carbonatito.

O glimerito é uma denominação genérica dada à rocha que apresenta essencialmente minerais micáceos. Encontram-se porcentagens variáveis de carbonatos calcíticos e dolomíticos, podendo ocorrer filossicatos como acessórios.

O carbonatito corresponde a uma rocha com carbonatos calcítico e dolomítico. Apresenta como acessórios: apatita, magnetita, pirocloro, micas, olivinas e outros silicatos magnesianos.

A1.1.4 – Descrição do processo de beneficiamento da Bunge Fertilizantes

A produção anual da mina corresponde 3,5 milhões de toneladas de minério e 2,5 a 3,0 milhões de toneladas de estéril, sendo lavrado preferencialmente o minério oxidado (GUIMARÃES, 1997).

Segundo GUIMARÃES (1997), o beneficiamento do minério em quatro unidades fisicamente distintas:

- ◆ unidade de britagem;
- ◆ usina de concentração;
- ◆ unidade de desmagnetização de alto campo e filtragem;
- ◆ unidade de secagem.

Na unidade de britagem o minério é classificado, britado e homogeneizado, sendo em seguida retomado para a usina de concentração. Na usina de concentração o minério é submetido a operações de: moagem, classificação, separação magnética de baixo campo, deslamagem e flotações de barita e apatita. O concentrado da flotação de apatita na fração mais grossa do minério é encaminhado para separação magnética de alta intensidade, filtragem e secagem.

A1.1.4.1 – Britagem Primária

O minério proveniente da mina é alimentado à instalação de britagem primária, através de uma moega com alimentador de placas, sendo conduzido a uma grelha vibratória, com abertura de 4” (10,16 cm). A fração compacta do minério retida nessa grelha alimenta um britador de mandíbulas (Faço 150120) que reduz os blocos a partículas com diâmetro máximo de 10” (25,4 cm). O passante na grelha juntamente com o produto do britador de mandíbulas é transportado por correias transportadoras às instalações da britagem secundária.

A1.1.4.2 – Britagem Secundária

Na britagem secundária, o minério é peneirado na malha 2” (5,08 cm) por 2 peneiras vibratórias paralelas. O passante nesta malha é empilhado. A fração retida em 2” (5,08 cm) é encaminhada a uma pilha intermediária, de onde é retornada, britada num britador de impactos (Hazemag D44) e separada numa peneira com telas de 2” (5,08 cm) e ½” (1,27 cm). O produto maior que 2” (5,08 cm) é denominado bitolado 28, devido ao fato de possuir 28% de P_2O_5 , sendo enviado para Mitsui, via COMIG (Companhia Mineradora de Minas Gerais), para a produção de termofosfato. O produto intermediário é denominado bitolado 24, devido ao fato de possuir 24% de P_2O_5 , sendo enviado para a COMIG para a produção de fosfato natural.

A1.1.4.3 – Pilha de homogeneização

As pilhas de homogeneização, confeccionadas por empilhadeira automática, estão localizadas numa área com capacidade para estocagem de 84.000 t de minério, com unidade média de 18%.

A1.1.4.4 – Moagem Primária

O minério homogeneizado, através do retomador (Villares) com capacidade de 540 t/h, é enviado por uma correia transportadora para a usina de concentração. A capacidade de processamento da usina é de 480 t/h. A moagem primária do minério é realizada num circuito constituído de um moinho de barras de 11’x16’ (3353 mm x 4877 mm), fabricado pela Allis Chalmers, operando em circuito aberto e a úmido.

A1.1.4.5 – Separação Magnética de Baixo Campo

O produto de moagem de barras segue para a separação magnética de baixo campo a úmido (Sala International – 916 mm x 1800 mm). A intensidade do campo é de 800-900 Gauss. O produto magnético, constituído principalmente de magnetita, é descartado e o não-magnético segue no circuito para a pré-classificação.

A1.1.4.6 – Classificação e Moagem Secundária

O produto não-magnético, antes de ser cominuído em moinhos de bolas, é pré-classificado em duas baterias de hidrociclones de 26” (66 cm) em circuito contracorrente. O *underflow* desse circuito é destinado à moagem secundária em um moinho de bolas de 12,5’ x 17 (3810 mm x 5182 mm), fabricado pela Allis Chalmers, operando em circuito fechado com quatro hidrociclones classificadores de diâmetro de 24” (61 cm). O *underflow* da classificação retorna ao moinho, enquanto o *overflow* vai para a deslamagem.

A1.1.4.7 - Deslamagem

A primeira deslamagem consta de 5 hidrociclones de 20” (50,8 cm), tendo como alimentação o overflow da classificação do moinho de bolas. O *underflow* segue para a flotação de barita grossa e o overflow, juntamente com a lama de uma antiga barragem de deposição de finos, é deslamado em 2 estágios (circuito fechado em série e contracorrente) utilizando hidrociclones Mozley de 2” (5,08 cm). O overflow do circuito segue para recuperação de água em espessador e o *underflow* vai para o circuito de flotação de apatita de finos, chamado de flotação de finos gerados. O overflow da pré-classificação é deslamado em 2 estágios (circuito fechado em série e contracorrente) utilizando hidrociclones Mozley de 2” (5,08 cm). O overflow do circuito é descartado para a barragem e o *underflow* vai para o circuito de flotação de apatita fina, chamado de flotação de finos naturais.

A1.1.4.8 – Flotação da Apatita Fina

A flotação de apatita fina consta de dois circuitos: flotação de finos naturais e flotação de finos gerados. Os dois circuitos são semelhantes, constituindo-se de condicionamento de depressor (fubá gelatinizado de milho), condicionamento de coletor (sabão de óleo de arroz) e flotação em coluna (3,0 m x 4,5 m x 14,5 m) em um único estágio, obtendo-se concentrado final, chamado FCA e rejeito final. A flotação é realizada na faixa de pH entre 11,8 e 12,2.

A1.1.4.9 – Flotação de Barita

O underflow da primeira deslamagem é condicionado com os reagentes: espumante e coletor em pH em torno de 9,5. A flotação de barita é realizada em um único estágio em coluna de flotação (3,0 m x 4,5 m x 14,5 m). os reagentes utilizados na flotação de barita são:

- ◆ coletor: alquil (mistura de cetil e estearil) sulfato de sódio com os seguintes nomes comerciais: Flotisor S72 (Clariant – antiga Hoechst), Sulfofon F55 B (Henkel) e Lioflot 30 (Miracema);
- ◆ espumante: produtos formulados à base de agentes tensoativos não-iônicos geralmente etoxilados, com os seguintes nomes comerciais: Flotanol D14 (Clariant – antiga Hoechst) e Adesol M537 (Adesol Produtos Químicos Ltda).

A1.1.4.10 – Flotação de Apatita Grossa

O produto não flotado da flotação de barita vai para uma deslamagem em hidrociclones de 20” (50,8 cm). O underflow desta deslamagem segue para um condicionador de 10’ x 10’ (3048 mm x 3048 mm), onde são adicionados o depressor (fubá gelatinizado de milho) e NaOH como modulador de pH. O pH de operação situa-se em 11,5. Em seguida a polpa segue para um condicionamento retangular (3,5 m x 3,5 m x 2,5 m) com quatro compartimentos, onde é adicionado o coletor: sabão de óleo de arroz. Após ajuste de porcentagem de sólidos, tem-se a etapa de flotação (dois estágios paralelos em colunas de flotação de 3,0 m x 4,5 m x 14,5 m). o concentrado das duas colunas de flotação vai para a separação magnética de alto campo e o rejeito para o circuito de remoagem.

A1.1.4.11 - Remoagem

O rejeito da flotação de apatita segue para um circuito de remoagem e classificação. É utilizado um moinho de 13’ x 26’ (3962 mm x 7925 mm), tendo bolas de 1’ (2,54 cm) como corpo moedor de reposição, em circuito fechado com uma bateria de quatro ciclones de 20” (50,8 cm). O overflow da classificação vai para uma etapa de deslamagem em hidrociclones de 2” (5,08 cm).

A1.1.4.12 – Flotação de Apatita Remoída

O underflow da deslamagem segue para um condicionador de 10' x 10' (3048 mm x 3048 mm), onde são adicionados o depressor (fubá gelatinizado de milho) e NaOH como modulador de pH. O pH de operação situa-se em 11,6. Em seguida a polpa segue para um condicionador retangular (3,5 m x 3,5 m 2,5 m) com quatro compartimentos, onde é adicionado o coletor: sabão de óleo de arroz. Após ajuste de porcentagem de sólidos, tem-se a etapa de flotação em um único estágio numa coluna de 3,0 m x 4,5 m x 14,5 m. O concentrado vai para a separação magnética de alto campo, juntamente com o concentrado da flotação de apatita grossa, enquanto o rejeito vai para a barragem de deposição de rejeitos.

A1.1.4.13 – Separação Magnética de Alto Campo

Os concentrados de flotação de apatita grossa e de apatita remoída passam por uma separação magnética de alta intensidade, 16.000 Gauss (TBM – Boxmag HIW4), visando a remoção seletiva dos principais minerais contaminantes, que são os óxidos hidratados de ferro (limonita e goethita), não seletivos na flotação.

A1.1.4.14 - Filtragem

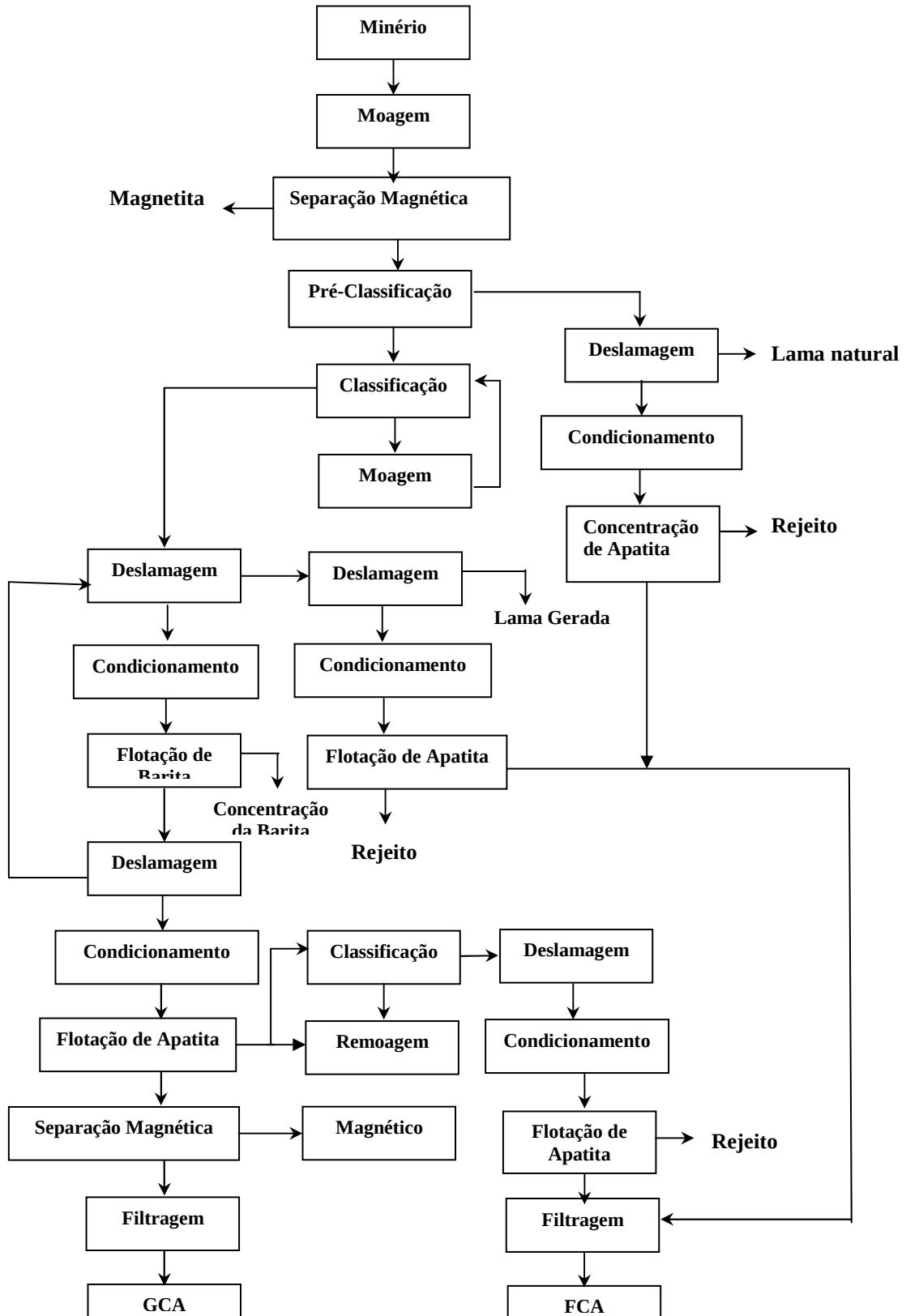
O produto não magnético da separação em alto campo, após desaguamento em hidrociclones, é filtrado em um filtro plano Dorr-Oliver. O concentrado das flotações de finos alimenta um, eventualmente dois, filtro de tambor com descarga *belt*, após espessamento e recuperação de água.

A1.1.4.15 - Secagem

O concentrado de apatita desmagnetizado, chamado de GCA, com 3,6% de P_2O_5 e 3,0% de Fe_2O_3 , vai para um galpão de homogeneização, podendo a seguir alimentar um secador *flash-dryer*.

O concentrado de apatita fina, chamado de FCA, com 35% de P_2O_5 e 5,5% de Fe_2O_3 , não passa por processo de secagem, sendo principalmente utilizado na fabricação de fertilizantes na própria Arafertil, ou em parte vendido, com 18% de umidade.

A.1.4.16 - O fluxograma simplificado da usina de concentração da Bunge Fertilizantes (GUIMARÃES, 1997).



ANEXO II

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DO CONCENTRADO E DO PRODUTO DE FUNDO

A2.1 – Resultados da caracterização química das amostras do concentrado e do produto de fundo para os testes preliminares.

Tabela A2.1 - Teores das espécies químicas dos testes preliminares.

Teste Nº	Amostra	DETERMINAÇÕES (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
1	Flotado	20,58	26,40	11,28	18,12	2,55	2,94	0,63
	Prod. Fundo	23,04	28,50	17,61	8,51	1,95	0,57	0,91
2	Flotado	18,89	25,05	10,28	19,70	2,77	3,16	0,67
	Prod. Fundo	23,96	29,29	17,47	7,50	1,93	0,57	1,35
3	Flotado	18,46	23,72	9,78	18,47	2,44	3,29	1,02
	Prod. Fundo	24,40	29,61	18,70	6,78	3,03	0,84	1,64
4	Flotado	22,07	29,53	9,22	19,10	2,37	2,80	0,44
	Prod. Fundo	22,43	27,17	19,08	6,22	2,18	0,49	1,10
5	Flotado	19,03	25,32	11,79	17,94	2,74	2,80	0,66
	Prod. Fundo	23,71	29,10	19,07	6,99	2,32	0,61	1,08
6	Flotado	16,65	22,03	10,19	22,43	2,94	3,75	0,46
	Prod. Fundo	24,26	29,48	18,06	6,80	2,66	0,69	1,67
7	Flotado	19,62	25,58	8,98	20,06	2,95	3,69	0,56
	Prod. Fundo	23,84	28,92	17,65	8,19	1,94	0,45	0,81
8	Flotado	17,37	23,17	8,37	23,10	3,58	4,71	0,60
	Prod. Fundo	24,31	30,01	18,89	6,68	2,13	0,49	1,08

A2.2 – Resultados da caracterização química das amostras do concentrado e do produto de fundo para o planejamento composto central.

Tabela A2.2 - Teores das espécies químicas do planejamento composto central.

Teste Nº	Amostra	DETERMINAÇÕES (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
9	Flotado	15,17	20,13	9,75	30,38	2,41	4,31	1,32
	Prod. Fundo	24,28	29,60	19,80	7,59	1,76	0,88	2,21
10	Flotado	15,56	20,59	9,35	30,73	2,94	4,96	1,83
	Prod. Fundo	22,57	28,74	19,12	8,32	1,47	0,70	1,23
11	Flotado	19,75	26,06	8,71	25,27	1,94	3,76	0,88
	Prod. Fundo	22,66	28,62	18,65	8,81	1,70	0,65	1,38
12	Flotado	19,99	25,97	8,15	25,71	2,17	4,02	1,01
	Prod. Fundo	23,42	29,41	19,83	8,09	1,95	0,69	2,03
13	Flotado	15,54	20,10	9,24	32,00	3,08	4,62	2,02
	Prod. Fundo	24,08	29,20	17,51	10,07	1,61	0,77	1,41
14	Flotado	18,82	24,06	10,02	24,63	2,39	3,53	1,10
	Prod. Fundo	23,04	28,03	19,29	7,36	2,12	0,63	1,58
15	Flotado	16,24	21,36	7,49	30,46	2,75	5,63	0,87
	Prod. Fundo	23,40	28,84	18,71	8,87	2,05	0,73	1,86
16	Flotado	19,39	25,20	11,11	24,89	2,83	3,93	2,05
	Prod. Fundo	23,87	28,48	20,35	6,88	1,75	0,65	2,60
17	Flotado	12,52	16,60	6,95	54,38	4,03	5,12	0,28
	Prod. Fundo	22,57	30,02	16,09	18,63	1,42	0,82	0,79
18	Flotado	15,60	22,04	6,78	44,38	2,55	4,64	0,28
	Prod. Fundo	24,70	28,63	18,34	14,30	1,48	0,64	0,99
19	Flotado	13,51	19,07	6,51	50,31	2,64	5,15	0,24
	Prod. Fundo	22,97	30,31	17,87	15,15	1,36	0,72	0,86
20	Flotado	13,17	17,99	6,68	49,73	3,83	4,82	0,29
	Prod. Fundo	22,33	29,85	21,08	11,59	1,39	0,58	0,96
21	Flotado	15,99	21,47	7,14	44,32	2,76	4,38	0,30
	Prod. Fundo	23,66	28,84	19,26	12,15	1,39	0,63	1,39
22	Flotado	13,81	19,93	6,44	47,90	2,74	4,93	0,28
	Prod. Fundo	22,64	29,33	17,55	15,82	1,56	0,71	1,21
23	Flotado	15,83	21,26	6,83	44,88	2,78	4,74	0,32
	Prod. Fundo	23,02	29,80	18,26	13,82	1,38	0,59	1,27
24	Flotado	12,84	17,73	6,46	50,73	2,87	5,28	0,19
	Prod. Fundo	21,78	29,04	15,17	22,01	1,79	0,66	0,84

A2.3 – Resultados da caracterização química das amostras do concentrado e do produto de fundo para os testes exploratórios.

Tabela A2.3 - Teores das espécies químicas dos testes exploratórios.

Teste Nº	Amostra	DETERMINAÇÕES (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
25	Flotado	16,30	21,30	9,53	27,68	2,56	4,34	1,32
	Prod. Fundo	23,84	29,54	19,93	6,87	1,81	0,68	1,81
26	Flotado	10,13	14,81	7,47	50,21	2,89	2,39	0,72
	Prod. Fundo	23,26	29,01	18,02	9,40	1,41	1,60	0,99
27	Flotado	15,50	22,12	8,30	39,44	2,58	2,13	0,62
	Prod. Fundo	22,30	28,29	18,01	9,15	1,45	1,60	1,03
28	Flotado	12,37	18,01	8,80	40,55	2,75	2,38	0,37
	Prod. Fundo	22,16	28,93	17,12	12,59	1,65	1,61	1,45
29	Flotado	15,72	22,56	7,97	39,19	2,74	2,24	1,09
	Prod. Fundo	21,86	28,84	17,25	14,91	1,58	1,61	1,15
30	Flotado	13,03	18,41	9,31	40,95	2,48	2,27	0,38
	Prod. Fundo	22,30	29,50	17,58	10,23	1,41	1,61	1,06
31	Flotado	14,85	20,85	9,20	37,09	3,19	2,29	1,36
	Prod. Fundo	24,01	26,62	18,12	10,04	2,06	1,61	2,01
32	Flotado	14,66	21,04	8,29	38,35	2,48	2,31	0,34
	Prod. Fundo	22,70	29,84	18,72	9,82	1,55	1,60	1,38
33	Flotado	16,11	22,88	9,16	34,07	2,55	2,20	0,84
	Prod. Fundo	22,15	28,76	19,06	8,99	1,46	1,58	1,09
34	Flotado	15,39	21,28	9,99	34,95	2,77	2,20	0,68
	Prod. Fundo	22,01	29,73	16,43	12,41	1,48	1,60	0,96
35	Flotado	15,43	20,67	8,89	38,66	2,55	2,15	0,46
	Prod. Fundo	23,15	27,78	17,58	15,09	1,60	1,57	1,03
36	Flotado	17,37	23,29	10,19	32,13	2,13	2,01	0,39
	Prod. Fundo	22,45	28,41	20,96	9,33	1,38	1,62	1,01
37	Flotado	21,26	28,35	8,13	29,27	1,89	1,97	0,80
	Prod. Fundo	21,80	27,62	21,25	10,82	1,80	1,72	1,21
38	Flotado	17,70	25,00	10,72	29,87	2,16	1,96	0,92
	Prod. Fundo	22,16	28,54	18,44	13,12	1,63	1,64	1,57
39	Flotado	19,06	24,58	9,44	32,72	2,15	1,98	0,50
	Prod. Fundo	22,02	27,00	18,58	15,18	1,72	1,77	1,15
40	Flotado	15,42	21,89	10,00	39,60	2,63	2,05	1,31
	Prod. Fundo	24,06	28,73	19,94	10,90	2,46	1,47	2,22
41	Flotado	13,63	18,14	9,82	34,69	3,72	4,74	0,39
	Prod. Fundo	22,32	27,50	18,24	7,36	1,91	0,63	1,08

Continua

Continuação

Teste Nº	Amostra	DETERMINAÇÕES (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
42	Flotado	12,84	17,26	9,83	35,73	3,60	4,57	0,89
	Prod. Fundo	23,42	28,92	16,67	11,05	2,23	0,87	1,20
43	Flotado	16,16	21,31	10,92	28,52	3,46	4,30	0,37
	Prod. Fundo	23,40	28,41	17,64	9,91	2,80	0,85	1,75
44	Flotado	14,15	18,89	9,68	33,11	3,55	4,77	0,36
	Prod. Fundo	22,50	28,68	17,53	10,84	2,04	0,81	1,00
45	Flotado	20,18	21,31	10,47	27,15	2,48	3,62	0,27
	Prod. Fundo	21,26	26,13	20,71	8,12	2,27	0,66	1,02
46	Flotado	17,89	19,14	10,41	30,31	2,93	4,43	0,25
	Prod. Fundo	21,30	26,76	20,80	8,24	2,39	0,71	0,96
47	Flotado	19,44	21,01	10,10	27,31	2,42	4,81	0,28
	Prod. Fundo	23,53	24,00	17,54	14,25	2,16	0,61	0,86
48	Flotado	19,97	22,41	9,91	26,54	2,38	3,56	0,30
	Prod. Fundo	24,63	24,93	18,03	17,84	2,51	0,76	0,87
49	Flotado	21,71	22,40	10,08	29,04	2,46	3,65	0,33
	Prod. Fundo	22,54	26,58	19,47	11,38	2,46	0,83	1,11
50	Flotado	18,54	19,62	10,88	30,63	2,62	3,79	0,24
	Prod. Fundo	22,64	27,70	20,01	8,28	2,37	0,67	0,87
51	Flotado	12,03	16,67	6,14	53,09	2,83	5,21	0,27
	Prod. Fundo	22,91	30,18	20,03	12,02	1,33	0,56	1,11

A2.4 – Resultados da caracterização química das amostras do concentrado e do produto de fundo para os testes finais.

Tabela A2.4 - Teores das espécies químicas dos testes finais.

Teste Nº	Amostra	DETERMINAÇÕES (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
52	Flotado	10,99	14,75	9,44	41,08	2,66	4,50	0,14
	Prod. Fundo	22,61	28,72	19,40	9,23	1,28	0,53	0,76
53	Flotado	8,19	11,66	9,67	43,97	2,91	5,05	0,31
	Prod. Fundo	22,79	28,69	19,56	8,62	1,28	0,49	0,92
54	Flotado	9,93	13,53	10,40	42,98	2,77	4,46	0,17
	Prod. Fundo	22,59	28,55	19,77	8,12	1,19	0,57	0,90
55	Flotado	9,74	13,06	9,12	45,28	2,57	4,67	0,21
	Prod. Fundo	22,9	28,30	19,30	10,65	1,22	0,54	0,86

ANEXO III

SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA O TEOR DE SiO_2 NO PRODUTO DE FUNDO E RECUPERAÇÃO DE P_2O_5 NO CONCENTRADO EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES.

A3.1 – Superfícies para o teor de SiO_2 no produto de fundo

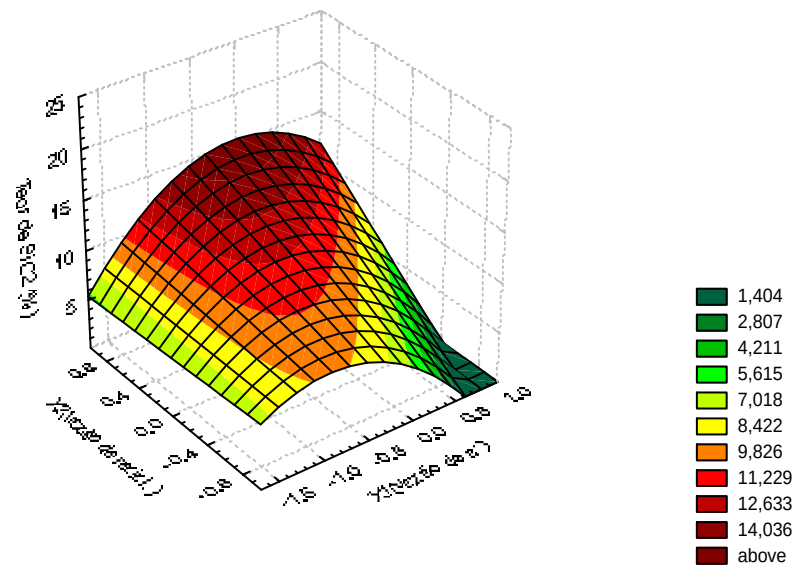


Figura A3.1: Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de reciclo (X_3) para uma vazão de chuva de 0,4 L/min, uma dosagem de coletor de 450 g/t, dosagem de depressor de 550 g/t tempo de condicionamento do coletor de 10 min .

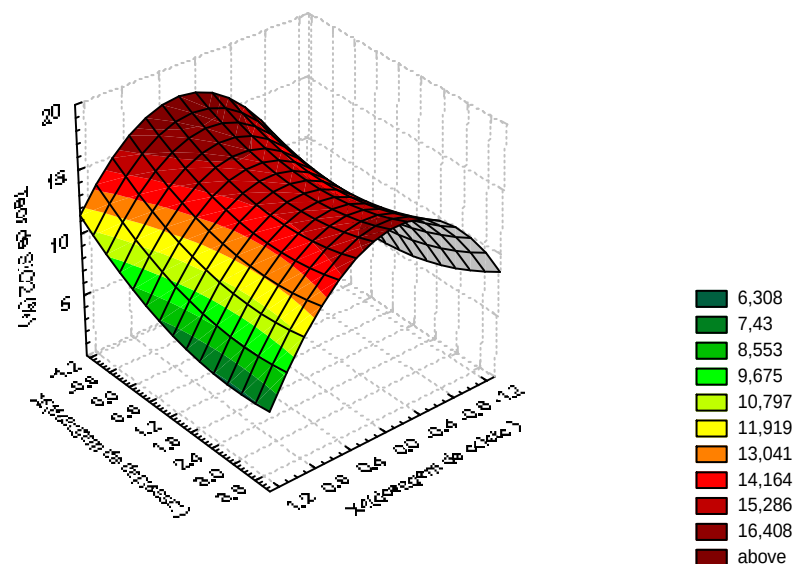


Figura A3.2: Superfície de resposta do teor de SiO_2 no produto de fundo em função da dosagem de coletor (X_4) e da dosagem de depressor (X_5) para da vazão de ar de 60 L/h, uma vazão de chuva de 0,4 L/min, uma vazão de reciclo de 0,39 L/min e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

A3.2 – Superfícies para a recuperação de P_2O_5 no concentrado

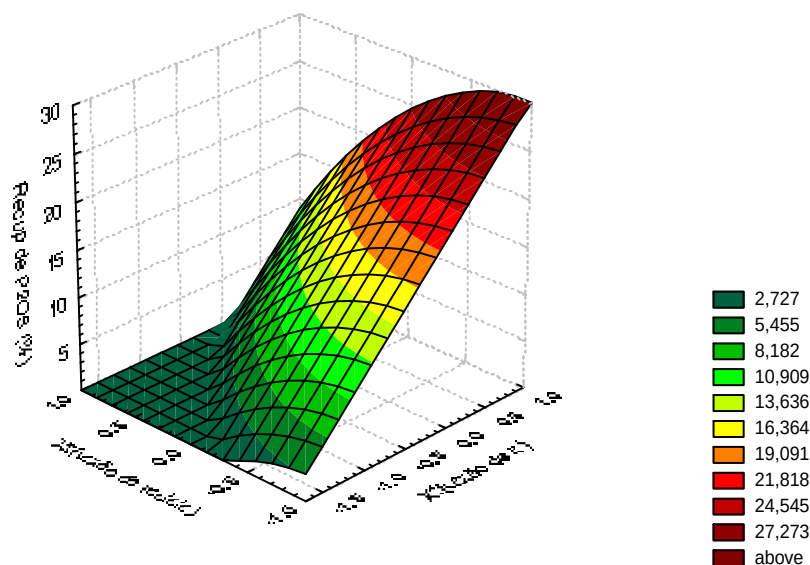


Figura A3.3: Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da vazão de ar (X_1) e da vazão de reciclo (X_3) para uma vazão de chuva de 0,4 L/min, uma dosagem de coletor de 450 g/t, dosagem de depressor de 550 g/t tempo de condicionamento do coletor de 10 min .

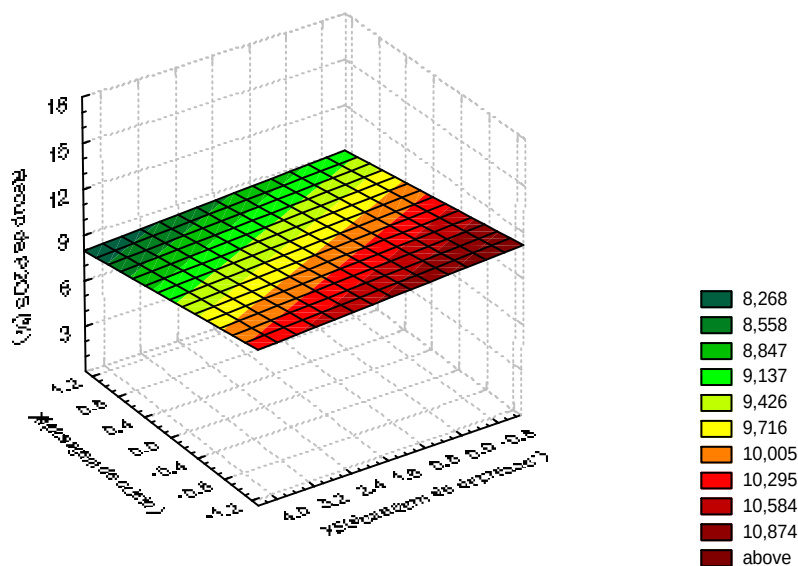


Figura A3.4: Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função dosagem de coletor (X_4) e da dosagem de depressor (X_5) para da vazão de ar de 60 L/h, uma vazão de chuva de 0,4 L/min, uma vazão de reciclo de 0,39 L/min e tempo de condicionamento do coletor de 10 min.

ANEXO IV

ETAPAS DA REALIZAÇÃO DA ANÁLISE CANÔNICA PARA AS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

A4.1 - Análise Canônica para a recuperação de P_2O_5 no concentrado:

```
> restart;
> with(linalg):

Warning, new definition for norm
Warning, new definition for trace
> BR:=matrix([[0,0,0,6.27,-0.88,0],[0,8.93,5.14,0,0,0],[0,5.14,5.01,-5.37,0,0],[6.27,0,-5.37,0,0,0],[-0.88,0,0,0,0,0],[0,0,0,0,0,0.41]]);
```

Cálculo das Raízes Características:

```
> BR1:=MATRIX([[0-LAMBDA,0,0,6.27,-0.88,0],[0,8.93-LAMBDA,5.14,0,0,0],[0,5.14,5.01-LAMBDA,-5.37,0,0],[6.27,0,-5.37,0-LAMBDA,0,0],[-0.88,0,0,0,0-LAMBDA,0],[0,0,0,0,0,0.41-LAMBDA]]);

> EqR:= det(BR1);

> sol:= EqR=0;

> Raizes:=fsolve(sol);
```

Raizes := -7.734041699, -0.2225460537, 0.4099999987, 1.191719793, 0.197939032, 13.50692899

Matriz Inversa de BR:

```
> BR2:=inverse(BR);
```

Vetor dos parâmetros associados as variáveis isoladas:

```
> bR:=matrix(6,1,[2.95,5.12,0,8.06,-1.94,-2.34]);

> b1:= multiply(BR2,bR);
```

Ponto Estacionário:

```
> xo:= evalm((-1/2)*b1);
```

```

          [-1.102272727]
          [.02215503950]
          [-.5365456230]
xo := [-.4793699573]
          [-1.739374582]
          [2.853658537 ]
```

Modelo ajustado :

```
>yo:=14.65+2.95*x10+5.12*x20+8.06*x40-1.94*x50-2.34*x60+12.54*x10*x40-
1.76*x10*x50+10.28*x20*x30-10.74*x30*x40+8.93*x20^2+5.01*x30^2+0.41*x60^2;
```

```
>p:={x10=-1.102272727, x20=0.2215503950e-1, x30=-0.5365456230, x40=-0.4793699573
,x50=-1.739374582, x60=2.853658537};
```

```
> yzero:=subs(p,yo);
```

```
yzero := 9.497416560
```

Forma Canônica:

```
>y:= yzero -7.734041699*w1^2 -0.2225460537*w2^2 +0.4099999987*w3^2
+1.191719793*w4^2 +7.197939032 *w5^2 +13.50692899*w6^2;
```

Como os lambdas têm sinais diferentes, o ponto estacionário x não é nem ponto de máximo nem de mínimo:

Achando as equações de recorrência que relacionam as variáveis canônicas com as 6 variáveis independentes x1, x2, x3, x4, x5 e x6:

w= M' * (x-xo), onde M' é a matriz transposta de M. Para isso basta achar o autovetores associados a matriz B:

```
> autovetor:=eigenvects(BR);
```

Dessa forma a matriz M:

```
>MMR:= array([[-.5901477661, -.1066564566, .3457835980, .7185226397, -.6714859202e-
1, 0], [.2308425719, -.1541576892, .2745010408, .1199197054, .9128064186, 0], [0, 0, 0, 0,
0, 1],[.5381094686, -.4104772770, .6179743553, .4650764356e-1, -.3973554327, 0], [-
.5358611132, -.5536688485, .1865735813, -.6059719735, .6551288899e-1, 0], [-
.1474055223, .6998707153, .6232021152, -.3161953284, .9603726769e-2, 0]]);
```

```
> M:=transpose(MMR);
```

```
M := [-.5901477661 , .2308425719 , 0 , .5381094686 , -.5358611132 ,-.1474055223]
      [-.1066564566 , -.1541576892 , 0 , -.4104772770 , -.5536688485 ,.6998707153]
      [.3457835980 , .2745010408 , 0 , .6179743553 , .1865735813 , .6232021152]
      [.7185226397 , .1199197054 , 0 , .04650764356 , -.6059719735 ,-.3161953284]
      [-.06714859202 , .9128064186 , 0 , -.3973554327 , .06551288899 ,.009603726769]
      [0 , 0 , 1 , 0 , 0 , 0]
```

Encontrando a relação entre x1, x2, x3, x4, x5, x6 e w1, w2, w3,w4, w5, w6 sendo, w= M' * (x-xo):

```
> ww:=matrix(6,1,[w1,w2,w3,w4,w5,w6]);
```

Analizando a sensibilidade apenas de w1:

```
> w:=matrix(6,1,[w1,0,0,0,0,0]);
```

Calculando (x-xo):

```
> x:=matrix(6,1,[x1+1.102272727,x2-0.2215503950e-1,x3+0.5365456230,
x4+0.4793699573, x5+1.739374582, x6-2.853658537]);
```

```

      [x1 + 1.102272727 ]
      [x2 - .02215503950]
      [x3 + .5365456230 ]
x :=  [x4 + .4793699573 ]
      [x5 + 1.739374582 ]
      [x6 - 2.853658537 ]

```

Calculando M'*(x-xo):

```
> analise:=multiply(MMR,x);
```

```
analise :=[-.5901477661 x1 - .2349705206 - .1066564566 x2 + .3457835980 x3+
.7185226397 x4 - .06714859202 x5]
```

```
[.2308425719 x1 + 2.050347360 - .1541576892 x2 + .2745010408 x3+ .1199197054
x4 + .9128064186 x5]
```

```
[x6 - 2.853658537]
[.5381094686 x1 + .2649533946 - .4104772770 x2 + .6179743553 x3+ .04650764356 x4 -
.3973554327 x5]
[-.5358611132 x1 - .6548266021 - .5536688485 x2 + .1865735813 x3- .6059719735 x4 +
.06551288899 x5]
[-.1474055223 x1 + .02151955403 + .6998707153 x2 + .6232021152 x3- .3161953284 x4 +
.009603726769 x5]
```

Fazendo w=M'*(x-xo):

```
> analise2:= evalm(analise=w);
```

Relacionando x1, x2, x3,x4, x5 e x6 com w1 para w2, w3,w4, w5, w6 iguais a zero:**Valores de x1, x2, x3, x4, x5, x6 , para w1=0.30:**

```
>coluna1:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-
1*x5=0.3,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0,x6-
2.853658537=0,.5381094686*x1+.2649533946-
```

.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
 .5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
 .6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
 1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0));

coluna1 := {x6 = 2.853658537, x2 = -.009841897520, x3 = -.4328105436, x1 = -1.279317057, x5 = -1.759519160, x4 = -.2638131651}

Valores de x1, x2, x3, x4, x5, x6 , para w1=0.50:

> columna2:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
 .1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-
 1*x5=0.5,.2308425719*x1+2.050347360-
 .1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
 2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
 .4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
 .5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
 .6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
 1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});

coluna2 := {x6 = 2.853658537, x5 = -1.772948878, x2 = -.03117318884, x3 = -.3636538240, x4 = -.1201086370, x1 = -1.397346610}

Valores de x1, x2, x3, x4, x5, x6 , para w1=0.60:

> columna3:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
 .1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-
 1*x5=0.6,.2308425719*x1+2.050347360-
 .1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
 2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
 .4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
 .5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
 .6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
 1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});

coluna3 := {x6 = 2.853658537, x5 = -1.779663737, x1 = -1.456361387, x3 = -.3290754641, x2 = -.04183883450, x4 = -.04825637299}

Valores de x1, x2, x3, x4, x5, x6 , para w1=0.70:

> columna4:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
 .1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-
 1*x5=0.7,.2308425719*x1+2.050347360-
 .1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
 2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
 .4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
 .5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
 .6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
 1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});

coluna4 := {x6 = 2.853658537, x3 = -.2944971043, x5 = -1.786378597, x1 = -1.515376163, x2 = -.05250448016, x4 = .02359589105}

Valores de x1, x2, x3, x4, x5, x6 , para w1=0.8:

```
> columna5:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-
1*x5=0.8,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

coluna5 := {x6 = 2.853658537, x4 = .09544815509, x5 = -1.793093456, x1 = -1.574390940, x3 = -.2599187445, x2 = -.06317012582}

Valores de x1, x2, x3, x4, x5, x6 , para w1=1.10:

```
> columna6:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-
1*x5=1.1,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

coluna6 := {x6 = 2.853658537, x3 = -.1561836650, x2 = -.09516706280, x1 = -1.751435270, x5 = -1.813238033, x4 = .3110049472}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.30:

```
> columna7:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-1*x5=-
0.3,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

coluna7 := {x6 = 2.853658537, x5 = -1.719230005, x1 = -.9252283973, x3 = -.6402807026, x2 = .05415197644, x4 = -.6949267494}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.50:

```
> columna8:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-1*x5=-
0.5,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

columna8 := {x6 = 2.853658537, x2 = .07548326776, x4 = -.8386312775, x1 = -.8071988441, x3 = -.7094374223, x5 = -1.705800286}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.60:

```
> columna9:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-1*x5=-
0.6,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

columna9 := {x6 = 2.853658537, x5 = -1.699085427, x1 = -.7481840675, x3 = -.7440157821, x2 = .08614891342, x4 = -.9104835415}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.70:

```
> columna10:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-1*x5=-
0.7,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

columna10 := {x6 = 2.853658537, x4 = -.9823358056, x2 = .09681455908, x5 = -1.692370568, x1 = -.6891692909, x3 = -.7785941419}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.8:

```
> columna11:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-1*x5=-
0.8,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
```

```
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0));
```

coluna11 := {x6 = 2.853658537, x2 = .1074802047, x5 = -1.685655709, x1 = -.6301545143, x3 = -.8131725018, x4 = -1.054188070}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-1.10:

```
> columna12:=solve({-.5901477661*x1-.2349705206-
.1066564566*x2+.3457835980*x3+.7185226397*x4-.6714859202e-1*x5=-
1.1,.2308425719*x1+2.050347360-
.1541576892*x2+.2745010408*x3+.1199197054*x4+.9128064186*x5=0, x6-
2.853658537=0, .5381094686*x1+.2649533946-
.4104772770*x2+.6179743553*x3+.4650764356e-1*x4-.3973554327*x5=0,-
.5358611132*x1-.6548266021-.5536688485*x2+.1865735813*x3-
.6059719735*x4+.6551288899e-1*x5=0,-.1474055223*x1+.2151955403e-
1+.6998707153*x2+.6232021152*x3-.3161953284*x4+.9603726769e-2*x5=0});
```

coluna12 := {x6 = 2.853658537, x1 = -.4531101844, x4 = -1.269744862, x2 = .1394771417, x3 = -.9169075813, x5 = -1.665511131}

A4.2 - Análise Canônica para o teor de SiO₂ no produto de fundo:

```

> restart;
> with(linalg):
Warning, new definition for norm
Warning, new definition for trace
> B:=matrix([[ -3.57,0,1.65,-6.68,0.965,0.475],[0,-11.75,-3.16,5.545,0,0],[1.65,-
3.16,0,5.435,0,0],[-6.68,5.545,5.435,-5.06,-0.275,0],[0.965,0,0,-
0.275,0.28,0],[0.475,0,0,0,0,0]]);

```

Cálculo das Raízes Características:

```

> B1:=matrix([[ -3.57-lambda,0,1.65,-6.68,0.965,0.475],[0,-11.75-lambda,-
3.16,5.545,0,0],[1.65,-3.16,0-lambda,5.435,0,0],[-6.68,5.545,5.435,-5.06-lambda,-
0.275,0],[0.965,0,0,-0.275,0.28-lambda,0],[0.475,0,0,0,0,0-lambda]]);

> Eq:= det(B1);

> sol:= Eq=0;

> raizes:=[fsolve(sol)];

raizes := [-18.02608406, -8.038746254, -.2085295897, .06918463293,1.327559363,
4.776615082]

```

Matriz Inversa de B:

```
> B2:=inverse(B);
```

Vetor dos parâmetros associados as variáveis isoladas:

```

> b:=matrix(6,1,[0,-5.18,-5.84,-8.32,0.93,1]);

> b1:= multiply(B2,b);

```

Ponto Estacionário:

```

> xo:= evalm((-1/2)*b1);

          [-1.052631579]
          [.1211805869 ]
          [.3569309445 ]
xo :=    [.9272810965 ]
          [2.877827769 ]
          [-1.957256561]

```

Modelo ajustado :

```
> yo:=15.80-5.18*x20-5.84*x30-8.32*x40+0.93*x50+1.00*x60+3.30*x10*x30-
13.36*x10*x40+1.93*x10*x50+0.95*x10*x60-
6.32*x20*x30+11.09*x20*x40+10.87*x30*x40-0.55*x40*x50-3.57*x10^2-11.75*x20^2-
5.06*x40^2+0.28*x50^2;
```

```
> p:={x10=-1.052631579, x20=.1211805869, x30=.3569309445,
x40=.9272810965,x50=2.877827769,x60=-1.957256561};
```

```
> yzero:=subs(p,yo);
```

yzero := 10.94597619

Forma Canônica:

```
> y:=yzero -18.02608406*w1^2 -8.038746254*w2^2 -.2085295897*w3^2 +.6918463293e-
1*w4^2 +1.327559363*w5^2 +4.776615082*w6^2;
```

Como os lambdas têm sinais diferentes, o ponto estacionário x não é nem ponto de máximo nem de mínimo:

Achando as equações de recorrência que relacionam as variáveis canônicas com as 6 variáveis independentes x1, x2, x3, x4, x5, x6:

$W = M' * (x - x_0)$, onde M' é a matriz transposta de M . Para isso basta achar o autovetores associados a matriz B :

```
> autovetor:=eigenvects(B);
```

Dessa forma a matriz M:

```
> MM:= array([[-.3073833873, .6784189818, .3230699851, -.5837534137, .7434292642e-2,
.8099769001e-2],[.6261796071, .6675316293, -.1214100957, .3775875943, -.6015650728e-1,
-.3700021081e-1],[.2660100701, -.1756938370, .3005073294, -.1944386034, -.6349059267, -
.6059321399],[.1129456879, -.5999751568e-1, .1053792359, -.6783107844e-1, -
.6054878127, .7754497021],[-.4676791906, .2087420394, -.7031415544, .9159767311e-1, -
.4548666137, -.1673353542],[.4595352453, -.1269170774, -.5339174941, -.6825408421,
.1403611899, .4569747385e-1]]);
```

```
MM :=[-.3073833873 , .6784189818 , .3230699851 , -.5837534137 ,.007434292642 ,
.008099769001]
[.6261796071 , .6675316293 , -.1214100957 , .3775875943 ,-.06015650728 , -
.03700021081]
[.2660100701 , -.1756938370 , .3005073294 , -.1944386034 ,-.6349059267 , -.6059321399]
[.1129456879 , -.05999751568 , .1053792359 , -.06783107844 ,-.6054878127 ,
.7754497021]
[-.4676791906 , .2087420394 , -.7031415544 , .09159767311 ,-.4548666137 , -.1673353542]
```

```
[.4595352453 , -.1269170774 , -.5339174941 , -.6825408421 ,.1403611899 , .04569747385]
```

```
> M:=transpose(MM);
```

```
M :=[-.3073833873 , .6261796071 , .2660100701 , .1129456879 ,-.4676791906 .4595352453]
[.6784189818 , .6675316293 , -.1756938370 , -.05999751568 ,.2087420394 , -.1269170774]
[.3230699851 , -.1214100957 , .3005073294 , .1053792359 ,-.7031415544 , -.5339174941]
[-.5837534137 , .3775875943 , -.1944386034 , -.06783107844 ,.09159767311 , -
.6825408421]
[.007434292642 , -.06015650728 , -.6349059267 , -.6054878127 , -.4548666137 ,
.1403611899]
[.008099769001 , -.03700021081 , -.6059321399 , .7754497021 , -.1673353542 ,
.04569747385]
```

**Encontrando a relação entre $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ e w_1, w_2, w_3, w_4, w_5 sendo,
 $w = M' * (x - x_0)$:**

```
> ww:=matrix(6,1,[w1,w2,w3,w4,w5,w6]);
```

Analisando a sensibilidade apenas de w_1 :

```
> w:=matrix(6,1,[w1,0,0,0,0,0]);
```

Calculando $(x - x_0)$:

```
> x:=matrix(6,1,[x1+1.052631579,x2-.1211805869,x3-.3569309445, x4-.9272810965,x5-
2.877827769 ,x6+1.957256561]);
```

Calculando $M'*(x - x_0)$:

```
> analise:=multiply(MM,x);
```

```
analise :=[-.3073833873 x1 + .01467587211 + .6784189818 x2 + .3230699851 x3 -
.5837534137 x4 + .007434292642 x5 + .008099769001 x6]
[.6261796071 x1 + .3721508973 + .6675316293 x2 - .1214100957 x3+ .3775875943 x4 -
.06015650728 x5 - .03700021081 x6]
[.2660100701 x1 + 1.015525410 - .1756938370 x2 + .3005073294 x3- .1944386034 x4 -
.6349059267 x5 - .6059321399 x6]
[.1129456879 x1 + 3.411689757 - .05999751568 x2 + .1053792359 x3- .06783107844 x4 -
.6054878127 x5 + .7754497021 x6]
[-.4676791906 x1 + .6299563726 + .2087420394 x2 - .7031415544 x3+ .09159767311 x4 -
.4548666137 x5 - .1673353542 x6]
[.4595352453 x1 + 1.008086444 - .1269170774 x2 - .5339174941 x3 - .6825408421 x4 +
.1403611899 x5 + .04569747385 x6]
```

Fazendo $w = M'*(x - x_0)$:

```
> analise2:= evalm(analise=w);
```

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=0.25:

```
> columna1:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1
+.6784189818*x2+.3230699851*x3-.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-
2*x6=0.25,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-
.1214100957*x3+.3775875943*x4-.6015650728e-1*x5-.3700021081e-
1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-
.6349059267*x5-.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-
1*x2+.1053792359*x3-.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna1 := {x5 = 2.879686343, x6 = -1.955231618, x1 = -1.129477427, x3 = .4376984408, x4 = .7813427438, x2 = .2907853326}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=0.5:

```
> columna2:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-
2*x6=0.5,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-
.1214100957*x3+.3775875943*x4-.6015650728e-1*x5-.3700021081e-
1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-
.6349059267*x5-.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-
1*x2+.1053792359*x3-.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna2 := {x3 = .5184659373, x4 = .6354043903, x2 = .4603900780, x5 = 2.881544916, x6 = -1.953206676, x1 = -1.206323273}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=0.6:

```
> columna3:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-
2*x6=0.6,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-
.1214100957*x3+.3775875943*x4-.6015650728e-1*x5-.3700021081e-
1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-
.6349059267*x5-.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-
1*x2+.1053792359*x3-.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna3 := {x2 = .5282319762, x4 = .5770290489, x3 = .5507729358, x5 = 2.882288345, x6 = -1.952396699, x1 = -1.237061612}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=0.7:

```
> columna4:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-
2*x6=0.7,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-
.1214100957*x3+.3775875943*x4-.6015650728e-1*x5-.3700021081e-
1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-
.6349059267*x5-.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-
1*x2+.1053792359*x3-.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna4 := {x2 = .5960738743, x4 = .5186537075, x3 = .5830799344, x1 = -1.267799951, x6 = -1.951586722, x5 = 2.883031774}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=0.75:

```
> columna5:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-
2*x6=0.75,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-
.1214100957*x3+.3775875943*x4-.6015650728e-1*x5-.3700021081e-
1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-
.6349059267*x5-.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-
1*x2+.1053792359*x3-.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna5 := {x6 = -1.951181734, x5 = 2.883403489, x1 = -1.283169120, x3 = .5992334337, x4 = .4894660368, x2 = .6299948234}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.25:

```
> columna6:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-2*x6=-
0.25,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-.1214100957*x3+.3775875943*x4-
.6015650728e-1*x5-.3700021081e-1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-
.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-.6349059267*x5-
.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-1*x2+.1053792359*x3-
.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna6 := {x4 = 1.073219451, x5 = 2.875969196, x1 = -.9757857329, x6 = -1.959281503, x3 = .2761634480, x2 = -.04842415809}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.5:

```
> columna7:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-2*x6=-
0.5,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-.1214100957*x3+.3775875943*x4-
.6015650728e-1*x5-.3700021081e-1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-
.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-.6349059267*x5-
.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-1*x2+.1053792359*x3-
.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna7 := {x2 = -.2180289035, x3 = .1953959516, x4 = 1.219157804, x6 = -1.961306445, x1 = -.8989398860, x5 = 2.874110623}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.6:

```
> columna8:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-2*x6=-
0.6,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-.1214100957*x3+.3775875943*x4-
.6015650728e-1*x5-.3700021081e-1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-
.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-.6349059267*x5-
.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-1*x2+.1053792359*x3-
.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna8 := {x4 = 1.277533146, x2 = -.2858708016, x1 = -.8682015473, x5 = 2.873367194, x6 = -1.962116422, x3 = .1630889530}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.7:

```
> columna9:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-2*x6=-
0.7,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-.1214100957*x3+.3775875943*x4-
.6015650728e-1*x5-.3700021081e-1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-
.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-.6349059267*x5-
.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-1*x2+.1053792359*x3-
.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

columna9 := {x6 = -1.962926399, x1 = -.8374632086, x3 = .1307819544, x4 = 1.335908487, x2 = -.3537126997, x5 = 2.872623765}

Valores de x1, x2, x3, x5, x6 , para w1=-0.75:

```
> columna10:=solve({-.3073833873*x1+.1467587211e-1+.6784189818*x2+.3230699851*x3-
.5837534137*x4+.7434292642e-2*x5+.8099769001e-2*x6=-
0.75,.6261796071*x1+.3721508973+.6675316293*x2-.1214100957*x3+.3775875943*x4-
.6015650728e-1*x5-.3700021081e-1*x6=0,.2660100701*x1+1.015525410-
.1756938370*x2+.3005073294*x3-.1944386034*x4-.6349059267*x5-
.6059321399*x6=0,.1129456879*x1+3.411689757-.5999751568e-1*x2+.1053792359*x3-
.6783107844e-1*x4-.6054878127*x5+.7754497021*x6=0,-
.4676791906*x1+.6299563726+.2087420394*x2-.7031415544*x3+.9159767311e-1*x4-
.4548666137*x5-.1673353542*x6=0,.4595352453*x1+1.008086444-.1269170774*x2-
.5339174941*x3-.6825408421*x4+.1403611899*x5+.4569747385e-1*x6=0});
```

**columna10 := {x5 = 2.872252050, x6 = -1.963331387, x2 = -.3876336488, x4 = 1.365096158,
x3 = .1146284551, x1 = -.8220940392}**