

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas
Mestrado Profissional

Vinícius Elias de Godoy

**AUMENTO DA RECUPERAÇÃO METALÚRGICA DE NIÓBIO NA ETAPA
DE ALUMINOTERMIA**

Belo Horizonte
2023

Vinícius Elias de Godoy

**AUMENTO DA RECUPERAÇÃO METALÚRGICA DE NIÓBIO NA ETAPA
DE ALUMINOTERMIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Monteiro Montenegro

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Belo Horizonte
2023

G589a Godoy, Vinícius Elias de.
Aumento da recuperação metalúrgica de nióbio na etapa de aluminotermia [recurso eletrônico] / Vinícius Elias de Godoy. – 2023.
1 recurso online (f. 67 : il., color.) : pdf.

Orientador: Luiz Cláudio Monteiro Montenegro.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 67.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral. 3. Nióbio - Teses. 4. Nióbio - Metalurgia - Teses. 5. Aluminotermia - Teses 6. Ferro - Teses. 7. Alumínio - Teses. 8. Metais - Teses. 9. Mineração - Teses. I. Montenegro, Luiz Claudio Monteiro. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Ângela Cristina Silva CRB/6 2361

Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

“AUMENTO DA RECUPERAÇÃO METALÚRGICA DE NIÓBIO NA ETAPA DE ALUMINOTERMIA”

VINÍCIUS ELIAS DE GODOY

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em terça-feira, 27 de junho de 2023

Por:

Documento assinado digitalmente
gov.br LUIZ CLAUDIO MONTEIRO MONTENEGRO
Data: 29/06/2023 11:01:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Claudio Monteiro Montenegro (UFMG)

Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br ROBERTO GALERY
Data: 29/06/2023 11:45:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Roberto Galery (UFMG)

Documento assinado digitalmente
gov.br MAURICIO COVCEVICH BAGATINI
Data: 30/06/2023 09:16:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Maurício Covcevich Bagatini (UFMG)

*Ao meu pai e à minha mãe, minha eterna
gratidão...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e todas as condições necessárias para a realização deste curso. Sem Ele, eu não teria tal oportunidade.

A toda a minha família pelas ótimas condições de vida que me proporcionaram e por todo apoio, educação e amor incondicional. Vocês são a minha inspiração que me impulsiona para ir em busca do meu crescimento profissional.

A minha esposa Danielle, por todo incentivo, carinho e amor de sempre.

Aos meus amigos, pelo auxílio e por todos os momentos de descontração e alegria.

Ao Professor Doutor Luiz Cláudio Monteiro Montenegro pela orientação e atenção dispensada para a realização deste trabalho.

Aos meus companheiros de trabalho Daniel Gonçalves Netto e Daniel Evangelista Caixeta por todo incentivo, ensinamentos e confiança depositada em mim, me envolvendo em diversos trabalhos importantes, dando liberdade de me ausentar de algumas atividades da empresa nos dias em que era preciso me dedicar ao mestrado profissional.

Aos meus colegas e ex-colegas de trabalho Lenildo Ferreira Moura Jr., Daniel Pereira da Silva e Marcelo de Paole Miranda por todo apoio, confiança e conhecimentos compartilhados. Vocês foram fundamentais no meu desenvolvimento profissional.

A todos os funcionários do turno e administrativo da CMOC, que me acompanharam e sempre quando precisei se colocaram à disposição para ajudar.

Por fim, à unidade Nióbio da CMOC, por ter me proporcionado diversas oportunidades de emprego, desde o estágio até a função atual de coordenador de produção da metalurgia, contribuindo com meu aprendizado prático e meu aperfeiçoamento profissional.

RESUMO

Um dos principais indicadores de desempenho empregado nas plantas de mineração é o de recuperação metalúrgica, que é calculado em termos percentuais como a quantidade do metal de interesse contido na alimentação que chegou ao produto após determinado processo. Na mineração, quanto maior este indicador, maior é o rendimento de um processo e conseqüentemente de todo um negócio. Este trabalho se baseia em um estudo técnico e estatístico visando a otimização da recuperação de nióbio da etapa de aluminotermia da CMOB Brasil, a segunda maior produtora de liga ferronióbio do mundo. No estudo é apresentado como foi criado o indicador de excesso de alumínio, e sua importância dentro da aluminotermia na busca pela maximização de recuperação e garantia da qualidade do produto com relação a elementos contaminantes. A medida em que é modificado o excesso de alumínio, as recuperações de nióbio, silício e outros elementos contaminantes também sofrem variação. A partir disto, é possível maximizar o excesso de alumínio e a recuperação de nióbio quando os teores dos contaminantes no concentrado de piroloro alimentado estão alinhados com a especificação ou reduzir o excesso de alumínio e a recuperação de nióbio para produzir liga a partir de concentrado fora de especificação. Ao final do trabalho é apresentado um ganho anual de produção superior a 300 toneladas de nióbio e uma redução de consumo de alumínio de mais de 500 toneladas por ano, resultando assim em um lucro financeiro para a companhia de 225 milhões de reais em pouco mais de 3 anos.

Palavras-chave: Recuperação. Nióbio. Aluminotermia. Liga ferronióbio.

ABSTRACT

One of the main key performance indicators used in mining plants is the metallurgical recovery, which is calculated in percentage terms as the amount of the metal of interest contained in the feed that reached the product after a given process. In mining, the higher this indicator, the higher the performance of a process and consequently of an entire business. This work is based on a technical and statistical study aimed at optimization the recovery of niobium from the aluminothermic stage of CMOC Brasil, the second largest ferroniobium producer in the world. The study presents how the aluminum excess indicator was created, and its importance within aluminothermy in the search for recovery maximization and product quality assurance in relation to contaminating elements. As excess aluminum is modified, recoveries of niobium, silicon and other contaminating elements also vary. From this, it is possible to maximize the aluminum excess and niobium recovery when the contaminant contents in the fed pyrochlore concentrate are in accordance with the specification or to reduce the aluminum excess and consequent niobium recovery to produce alloy from out of specification concentrate. At the end of this study, an annual production gain of more than 300 tons of niobium and a reduction in aluminum consumption of more than 500 tons per year are presented, thus resulting in a financial profit for the company of 225 million reais in just over 3 years.

Keywords: *Recovery. Niobium. Aluminothermy. Ferroniobium alloy*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Carta de controle da recuperação mensal da metalurgia dos últimos 3 anos. .	15
Figura 2. Microestruturas de aços recozidos contendo 0,01% (a) e 0,08% Nb (b). Fonte: ITMAN FILHO et al., 2017.....	18
Figura 3. Diagrama de estado de equilíbrio do sistema Nb-Fe. Fonte: GASIK, 2013. .	19
Figura 4. Diagrama de blocos do processo produtivo de liga ferronióbio.....	20
Figura 5. Fluxograma de processo da etapa de metalurgia da produção de liga ferronióbio	21
Figura 6. Botão de liga Fe-Nb sob a escória em um palete metálico.	23
Figura 7. Gráfico de pareto do calor liberado por reações químicas na metalurgia	27
Figura 8. Diagrama de Ellingham. Fonte: CASTRO et al (2004)	28
Figura 9. Mapa de processo da etapa de metalurgia.	32
Figura 10. Carta de controle da variável “Tempo de corrida”.....	33
Figura 11. Sistema para auxílio no gerenciamento da rotina diária.....	34
Figura 12. Balanço estequiométrico das principais reações presentes na aluminotermia do FeNb.....	35
Figura 13. Diagrama de fases binário de escória com CaO e Al ₂ O ₃ . Fonte: FACT SAGE	39
Figura 14. Teores de Nb ₂ O ₅ e TiO ₂ no concentrado alimentado na metalurgia em 2019	40
Figura 15. Histórico de recuperação dos principais metais presentes na aluminotermia.	41
Figura 16. Correlação positiva entre recuperação de nióbio e excesso de alumínio.	43
Figura 17. Análise de regressão entre a recuperação de nióbio e o excesso de alumínio	43
Figura 18. Correlação entre fator alumínio sugerido e teor de TiO ₂ no concentrado, mantendo o excesso de alumínio fixo em 155 kg.....	44
Figura 19. Recuperação de nióbio e temperatura máxima da corrida calculadas pelo FACT SAGE em função da dosagem de alumínio	45

Figura 20. Recuperações calculadas pelo FACT SAGE dos principais metais contidos na liga FeNb em função da dosagem de alumínio.....	46
Figura 21. Parte de simulação e otimização da receita no sistema MES.....	48
Figura 22. Relatório contendo receita da corrida de código REA-43905.....	49
Figura 23. Carta de controle do fator alumínio por corrida.....	50
Figura 24. Carta de controle da recuperação metalúrgica de nióbio por dia.....	50
Figura 25. Carta de controle do consumo específico do pó de alumínio por dia.....	51
Figura 26. Teor de SiO ₂ do concentrado e Si do FeNb por corrida.....	52
Figura 27. Gráfico do teor de SiO ₂ do concentrado e do teor de Si da liga FeNb em linhas e excesso de alumínio em área.....	53
Figura 28. Gráfico do teor de S do concentrado e do teor de S da liga FeNb em linhas e excesso de alumínio em área.....	54
Figura 29. Recuperação de silício e enxofre em função do excesso de alumínio.....	54
Figura 30. Teores de SiO ₂ e S máximos do concentrado para atingir a especificação de Si e S do FeNb.....	55
Figura 31. Histograma da recuperação de nióbio e do teor de nióbio na escória em função do excesso de alumínio.....	56
Figura 32. OCAP para determinação de teores de SiO ₂ e S da alimentação da metalurgia.....	57
Figura 33. Teor de SiO ₂ máximo no concentrado para atingir Si abaixo de 3% no FeNb em função do excesso de alumínio.....	58
Figura 34. Recuperação de nióbio em função do excesso de alumínio.....	59
Figura 35. Gráfico de dispersão do excesso de alumínio em função do teor de SiO ₂	59
Figura 36. Teor de SiO ₂ do concentrado e teor de Si do FeNb após tornar o excesso de alumínio variável.....	60
Figura 37. Percentual de reações realizadas com teor de SiO ₂ acima de 3,5%.....	61
Figura 38. Evolução dos estoques de concentrado fora de especificação em sílica.....	61
Figura 39. Gráfico de dispersão da recuperação em função do excesso de alumínio.....	62
Figura 40. Carta de controle da recuperação de nióbio por mês.....	63
Figura 41. Carta de controle do consumo específico de pó de alumínio por mês.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação padrão Fe-Nb CMOC.	30
Tabela 2. Exemplo de cálculo da dosagem de pó de alumínio para uma corrida.....	35
Tabela 3. Cálculo da dosagem de alumínio aplicando recuperações metalúrgicas	41
Tabela 4. Resultados de média e desvio padrão da recuperação por período.....	51

LISTA DE NOTAÇÕES

BVFR	Boa Vista Fresh Rock
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CMOC	China Molybdenum Corporation
GRD	Gerenciamento da Rotina Diária
HSLA	High Strength Low Alloy
LME	London Exchange Metal
MES	Manufacturing Execution System
OCAP	Out of control action plan
URL	Unidade de Recuperação de Liga

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Objetivos	15
1.1.1. Objetivo geral	15
1.1.2. Objetivos Específicos	16
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Nióbio.....	17
2.2. Processo produtivo de liga Fe-Nb	19
2.3. Termodinâmica metalúrgica	23
2.3.1. Primeira lei da termodinâmica	25
2.3.2. Diagrama de ellingham	27
3 – METODOLOGIA	30
3.1. Especificação liga Fe-Nb	30
3.2. Insumos empregados na etapa de aluminotermia	30
3.3. Mapa de processo e gerenciamento da rotina diária	32
3.4. Cálculo de receita por batelada	34
3.4.1. Dosagem de pó de alumínio	34
3.4.2. Dosagem de hematita	36
3.4.3. Dosagem de nitrato de sódio	37
3.4.4. Dosagem de cal virgem	38
3.5. Criação do indicador excesso de alumínio.....	40
3.6. Simulações termodinâmicas utilizando FACT SAGE	45
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Padronização do excesso de alumínio.....	48
4.2. Testes industriais variando o excesso de alumínio	52
4.3. Otimização da operação com o excesso de alumínio.....	56
4.4. Consumo de estoque fora de especificação.....	60

4.5. Maximização de recuperação de nióbio.....	62
5 – CONCLUSÃO.....	66
6 – REFERÊNCIAS.....	67

1 – INTRODUÇÃO

Um dos principais processos produtivos da unidade nióbio (Nb) da CMOC Brasil é o de pirometalurgia: processo que se utiliza de altas temperaturas para promover transformações físicas e químicas, e conseqüente extração de metais e ligas. Para a produção da liga ferronióbio, é utilizado o processo de aluminotermia, onde o alumínio metálico é utilizado como agente redutor.

Segundo BRACARANSE (2000), de uma forma geral, trata-se de um processo que envolve a reação do alumínio com um óxido metálico gerando um metal envolvido e óxido de alumínio, com liberação de calor. A reação aluminotérmica tem como base o fato do alumínio extrair oxigênio de óxidos de outros metais para formar óxido de alumínio e liberar grande quantidade de calor.

O processo ocorre em bateladas que são formadas a partir da mistura de concentrado de pirocloro (mineral detentor de Nb₂O₅), óxido de ferro, cal virgem, nitrato de sódio, pó de alumínio fino e pó de alumínio grosso. Segundo GASIK (2013), o Nb₂O₅ sofre uma reação de redução em presença de alumínio conforme a equação 1. As principais reações que ocorrem no processo aluminotérmico são descritas a seguir e incluem também as equações 2 e 3:



O principal indicador de eficiência de processo da metalurgia é a recuperação de nióbio. Seu cálculo expressa, em valores percentuais, a quantidade do metal de interesse contido na alimentação que chegou ao produto. Visando entender o comportamento deste indicador ao longo do tempo, com o auxílio do software Minitab®, foi feita uma carta de controle dos dados históricos mensais dos últimos 3 anos (Figura 1).

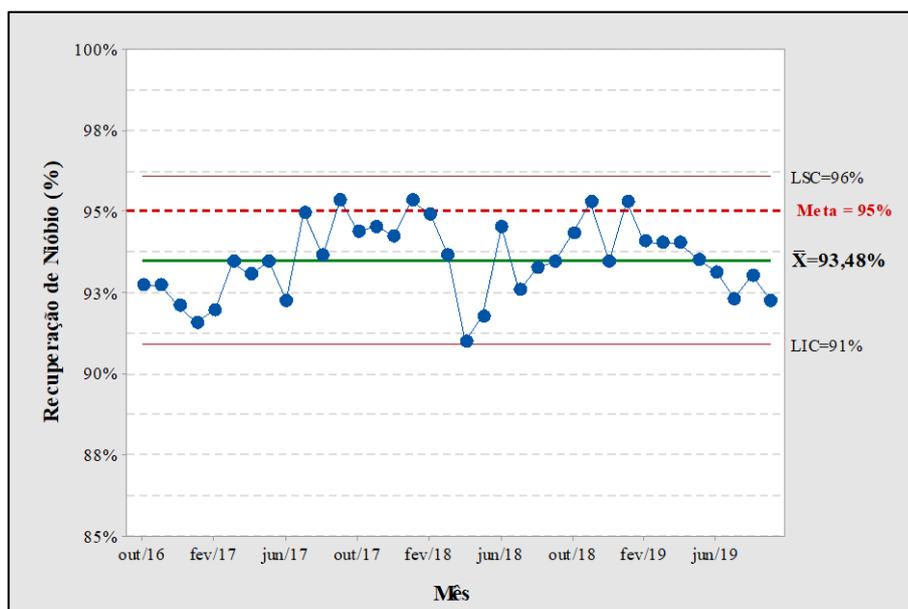


Figura 1. Carta de controle da recuperação mensal da metalurgia dos últimos 3 anos.

Nos últimos resultados, foi observada uma tendência de queda, com 4 meses consecutivos apresentando valores abaixo da média de 93,48%. Para entender as causas, bem como, criar formas de otimizar o rendimento da etapa, foi iniciado um estudo detalhado das principais variáveis envolvidas no processo produtivo de liga ferronióbio, onde se foi estabelecida uma meta de recuperação metalúrgica de 95%.

O último estágio produtivo de produção de liga ferronióbio da CMOC Brasil onde acontecem perdas relevantes, é a etapa de metalurgia. A perda que ocorre nesta etapa, e também nas demais, resultam em prejuízos na casa dos milhões de dólares para o negócio. Da mesma forma, um ganho de recuperação é um dos principais objetivos estratégicos da companhia, que busca cada vez mais se estabelecer como um grande produtor de nióbio no cenário global.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa é otimizar o processo de aluminotermia da CMOC Brasil, com foco em maximização de recuperação metalúrgica de nióbio e garantia da

qualidade do produto final, a liga ferronióbio. Além disso, o estudo visa apresentar formas de se consumir estoques de concentrado fora de especificação sem impactar na qualidade final do produto.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar um indicador para o “excesso de alumínio”;
- Realizar simulações em software termodinâmico visando entender o comportamento da aluminotermia empregada na CMOC;
- Realização de testes industriais modificando parâmetros na aluminotermia;
- Determinação de correlações envolvendo o excesso de alumínio e a recuperação de nióbio;
- Determinação de correlações envolvendo o excesso de alumínio e demais contaminantes presentes no concentrado;
- Apresentação dos resultados obtidos e cálculo dos ganhos de produção e financeiros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento de número atômico 41, pertencente à classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica e foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett. Ele pode ser encontrado no pirocloro $(\text{Na}_3\text{Ca})_2(\text{Nb,Ti})(\text{O,F})_7$, um mineral de origem carbonatítica com teor máximo de 71% de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e suas maiores reservas existentes estão localizadas no Brasil, nos estados de Minas Gerais e Goiás (BRUSIQUESI et al., 2019).

Na cidade de Araxá, no estado de Minas Gerais, encontra-se a maior jazida lavrável de pirocloro do mundo, e a CBMM é a líder mundial em produção de nióbio, sendo responsável pela extração, beneficiamento do minério, bem como a produção/desenvolvimento de produtos com valor agregado. Além de produzir liga ferro-nióbio (Fe-Nb) e nióbio metálico, a empresa detém toda a produção nacional do óxido de nióbio, um insumo químico vastamente utilizado em aplicações tecnológicas (BRUSIQUESI et al., 2019).

Em Goiás as principais jazidas se localizam nos municípios de Catalão e Ovidor, com 82,3 Mt de minérios que são explorados pela CMOC. Segundo o Anuário Mineral Brasileiro de 2017, os estados de MG e GO foram responsáveis por quase 97% da produção beneficiária do nióbio em todo o país. O Brasil também produz nióbio a partir dos minerais columbita e tantalita nos estados do Amazonas e Rondônia, mas a produção nem se compara àquela dos estados supracitados (BRUSIQUESI et al. 2019). Na CMOC, o pirocloro presente na rocha fresca é a matéria prima para produção da liga Fe-Nb. Para o caso das reservas em Goiás, o pirocloro está presente em intrusões carbonáticas situadas na Mina da Boa Vista, denominada como Catalão II. (PALMIERI, 2011).

O Brasil é o detentor das maiores reservas de nióbio do mundo, e também o maior produtor desta substância no mercado mundial. O nióbio, em sua maioria (90%), é comercializado na forma de liga Fe-Nb (DE LIMA, 2010).

A principal aplicação do nióbio dá-se nos chamados aços *High Strength Low Alloy* (HSLA), utilizados em tubulações de grandes diâmetros, usados na construção civil, em obras de grande porte e na indústria automobilística (DA SILVA, 2001). Mais de 80% do nióbio produzido é usado em ligas que vão desde aços estruturais até superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos. Desde a primeira crise do petróleo (1973), a indústria automobilística tem usado aços formados por microligas de Nb, pois além de sua alta resistência mecânica, seu emprego demanda menor quantidade de aço na estrutura do automóvel, o que torna mais leve e por consequência permite uma redução do consumo de combustível (BRUSIQUESI et al., 2019).

A resistência do aço depende do teor de carbono em sua composição. No entanto, um aumento gradativo de carbono afeta negativamente as propriedades elementares do processamento desse material, como a maleabilidade, soldabilidade e tenacidade. Uma estratégia para aumentar a resistência das ligas consiste em adicionar elementos que possuem afinidade com o carbono. Neste contexto, o nióbio possui a capacidade de formação de microligas por apresentar uma boa afinidade com o carbono. A proporção de Nb nas ligas varia com o tipo de aplicação. Aços microligados comumente consumidos na indústria automobilística têm em sua composição cerca de 0,03 a 0,04% de nióbio, enquanto ligas especiais usadas em motores a jato, os teores de nióbio chegam a 5,5% (BRUSIQUESI et al., 2019). A figura 2 mostra a microestrutura de um aço contendo 0,01% Nb e outro contendo 0,08%. É observado que os grãos são mais refinados com o aumento do teor de Nb (ITMAN FILHO et al., 2017).

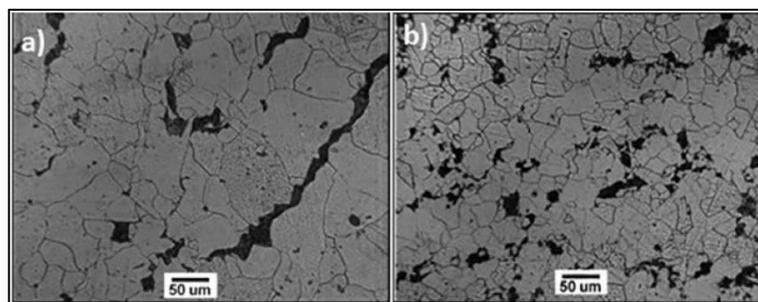


Figura 2. Microestruturas de aços recozidos contendo 0,01% (a) e 0,08% Nb (b). Fonte: ITMAN FILHO et al., 2017.

O nióbio é um elemento muito útil na fabricação de ligas pois pequenas quantidades adicionadas desse elemento, na escala de gramas por tonelada, possibilita controlar a formação de carbonetos, nitretos e a granulometria da liga em temperaturas elevadas, além de melhorar a resistência de ligas leves quando se trata de corrosão e aumentar também as resistências mecânica e térmica do produto (GASIK, 2013).

O nióbio e o ferro têm solubilidade mútua completa no estado líquido (Figura 3). Ligas como ferronióbio padrão (~50% a 70% Nb) têm pontos de *liquidus* na faixa de 1580 a 1620°C (GASIK, 2013).

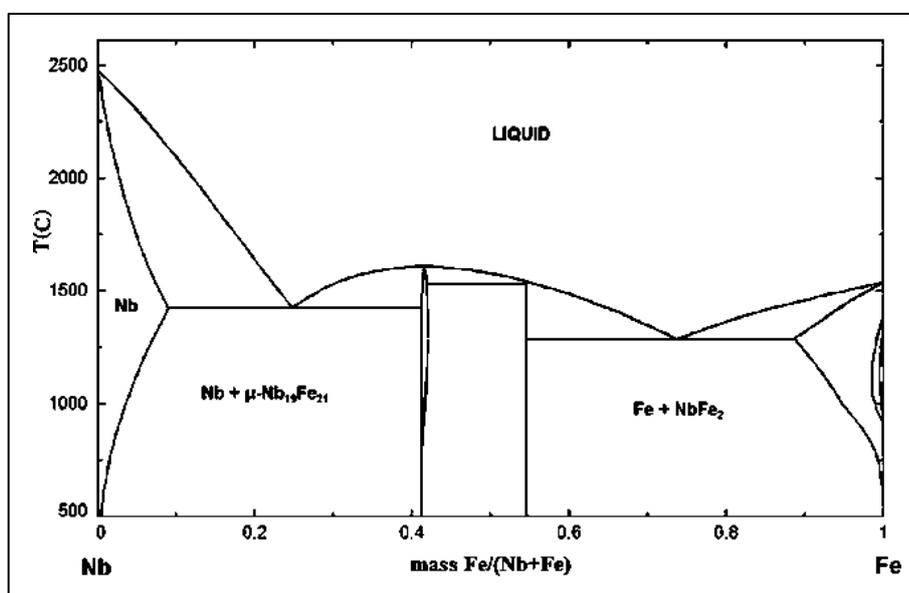


Figura 3. Diagrama de estado de equilíbrio do sistema Nb-Fe. Fonte: GASIK, 2013.

2.2. Processo produtivo de liga Fe-Nb

A seguir, na figura 4 é descrito em formato de um diagrama de blocos, o processo produtivo de liga Fe-Nb a partir do minério de pirocloro.

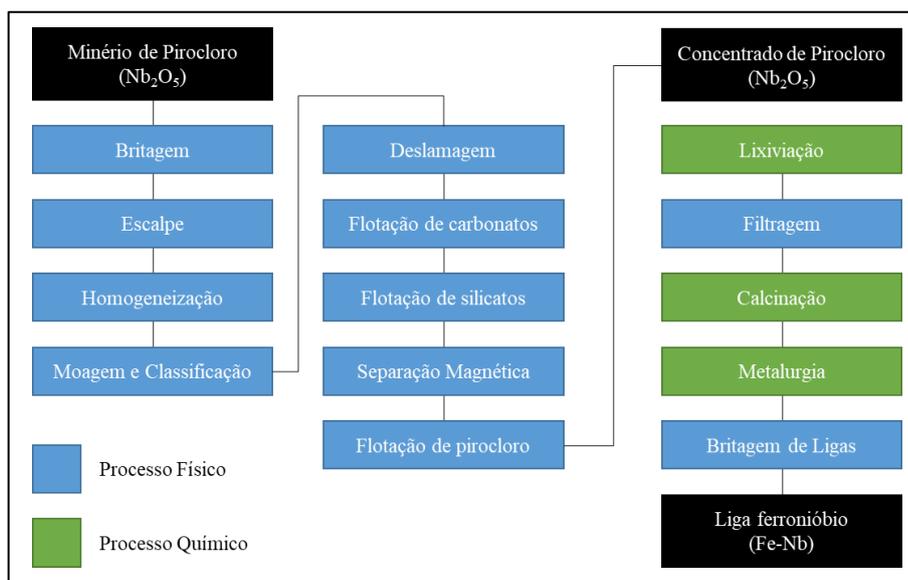


Figura 4. Diagrama de blocos do processo produtivo de liga ferrióniόbio.

As usinas de beneficiamento recebem o minério britado que é submetido a uma etapa de escalpe e posteriormente homogeneizaçāo em pilhas. Na sequēncia, o minério é moído até 80% passante em 106 μm (150#) e classificado. A moagem é executada em duas etapas: primária e secundária, sendo a moagem secundária realizada em circuito fechado com hidrociclones, gerando um produto dentro das granulometrias especificadas e proporcionando a liberaçāo do pirocloro. O produto do circuito de moagem é deslamado e as partículas menores que 10 μm sāo retiradas do processo. O *underflow* segue para etapas de flotaçāo reversa em duas etapas, sendo a primeira uma flotaçāo de carbonatos e posteriormente uma flotaçāo de silicatos. O *afundado* da etapa de flotaçāo segue para a separaçāo magnética para remoçāo de magnetita e por fim para a flotaçāo direta do pirocloro (DA SILVA et al. 2017).

O concentrado final de pirocloro deve apresentar um teor de fósforo igual ou inferior a 0,2%, devido as severas especificaçōes dos clientes para a liga Fe-Nb. Para isso, o concentrado proveniente da flotaçāo é submetido a uma etapa de lixiviaçāo ácida com HCl e se necessário uma lixiviaçāo básica com NaOH. A polpa é filtrada e o licor das etapas de lixiviaçāo contendo o fósforo solubilizado é enviado para o tratamento de efluentes. Após a lixiviaçāo e filtragem, a torta segue para secagem e calcinaçāo para remoçāo da umidade, da água estrutural dos minerais e de carbonatos residuais (DA SILVA et al. 2017).

O concentrado de pirocloro após a calcinação é misturado com pó de alumínio metálico e óxido de ferro (hematita) visando a redução da hematita (Fe_2O_3) e do Nb_2O_5 contido no pirocloro, formando uma liga Fe-Nb que é posteriormente britada, classificada e armazenada em embalagens especiais para comercialização (DA SILVA et al. 2017).

O processo de metalurgia do nióbio ocorre em bateladas e a primeira etapa é a de cálculo da receita, fórmula onde são indicados os insumos e suas respectivas quantidades para produção de liga ferronióbio. Ela é realizada individualmente para cada batelada dentro do sistema de controle operacional empregado na empresa, o MES. Nela, o operador seleciona os melhores blends de concentrado em estoque e a partir de parâmetros de entrada (*inputs*) previamente definidos, obtêm as dosagens de cada um dos insumos. Abaixo, na Figura 5, é apresentado um fluxograma descritivo do processo de metalurgia:

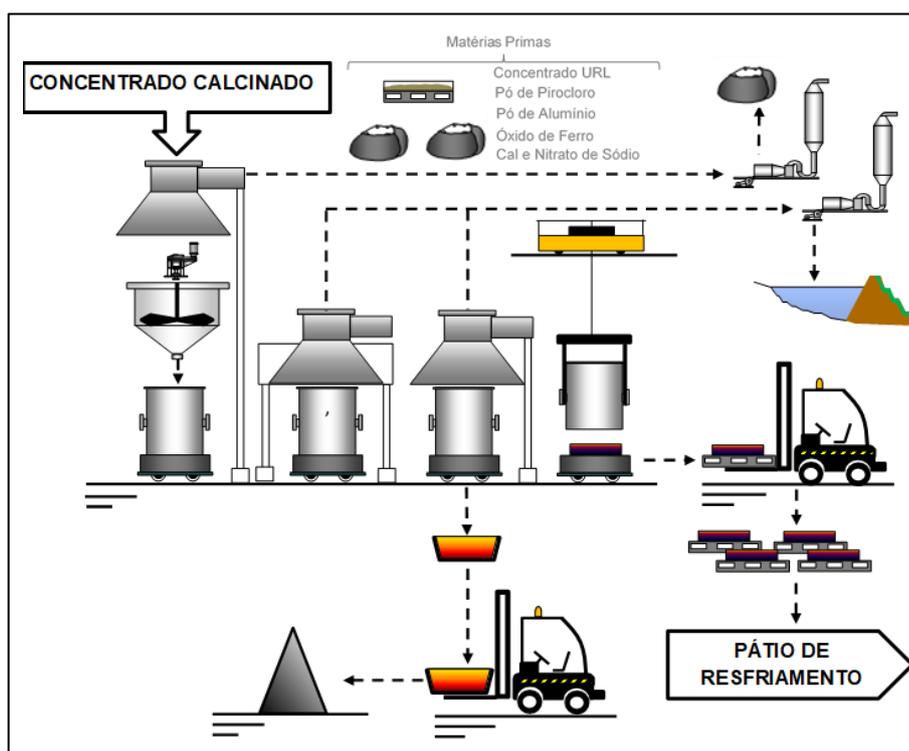


Figura 5. Fluxograma de processo da etapa de metalurgia da produção de liga ferronióbio

De posse da receita para cada batelada, o próximo passo é realizar a preparação com areia do local que receberá a mistura, denominado de ninho, que é formado sob uma panela para posterior assentamento do cadinho. Os insumos são pesados em balança estática e descarregados automaticamente a partir de um silo 6x1 em um misturador

duplo-cone. Após homogeneização, a mistura é descarregada no cadinho.

O cadinho sob a panela é então posicionado sob uma coifa de exaustão associada a um lavador de gases, onde ocorre a corrida: processo onde a mistura é submetida à altas temperaturas (acima de 2.000°C) geradas pela reação do alumínio metálico com os óxidos presentes nos insumos. Para ignição é utilizado fita de magnésio e um maçarico. Segundo BRACARANSE (2000), a reação exotérmica entre o pó de alumínio e um óxido metálico pode ser iniciada por uma fonte externa de calor. Por ser altamente exotérmica, ela pode ser auto sustentada, podendo ser com ou sem pressão.

Ao realizar a mudança de fase do estado sólido para o estado líquido, a gravidade promove a classificação por densidade da mistura, onde os metais de maior densidade são direcionados ao fundo do cadinho e os óxidos e materiais mais leves ao topo. Posterior ao término da batelada, que dura cerca de 10 minutos, é realizado o vazamento de parte da escória (subproduto indesejável rico em alumina). Os gases gerados são enviados para o lavador de gases e o material particulado coletado é enviado para a barragem de rejeitos.

Após o vazamento de escória, o cadinho permanece resfriando por 3 horas até ser removido com auxílio de ponte rolante. O produto final, denominado botão de liga ferrióniόbio (material circular com dimensōes aproximadas de 1,50 m de diâmetro, 0,15 m de altura e massa de 2.000,00 kg) é retirado da panela juntamente com uma escória residual que são direcionados para o pátio de resfriamento.

Depois de aproximadamente 36 horas de resfriamento, o material é enviado para a etapa de jateamento com granalha para remoção de impurezas e limpeza da superfície do botão de liga. A escória é separada do botão de liga com auxílio de uma garra e direcionada à Unidade de Recuperação de Liga (URL). O botão de liga (figura 6) é pesado para quantificação de produção e em seguida é direcionado para fragmentação e amostragem para obter dados de qualidade do produto através de análise por fluorescência de raio-X (teores de niόbio e demais contaminantes).



Figura 6. Botão de liga Fe-Nb sob a escória em um palete metálico.

Segundo GASIK (2013), praticamente, o nióbio pode ser reduzido por silício ou alumínio. Com o silício, a reação $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Si} = \text{Nb} + \text{SiO}_2$ não ocorre em grande medida, e a recuperação metalúrgica em tal processo é geralmente baixa. A liga com 50% a 60% Nb neste caso é obtida com alto teor de silício (5% a 8% Si).

A melhor extração de nióbio é alcançada através da redução pelo alumínio, que possui termodinâmica favorável para a reação entre Nb_2O_5 e alumínio $3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (~1.000 kJ/mol óxido Nb_2O_5) mas menos favorável para a reação $3\text{NbO} + 2\text{Al} = 3\text{Nb} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (~165 kJ/mol óxido NbO). As temperaturas do processo aluminotérmico atingem 1.800 a 2.000°C e a recuperação metalúrgica de nióbio na liga se aproxima de 99,8% (GASIK, 2013).

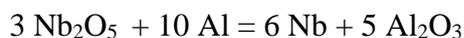
2.3. Termodinâmica metalúrgica

A termodinâmica metalúrgica é uma área de estudo que tem como principais aplicações, o estabelecimento de balanços de massa e energia (térmica) dos processos metalúrgicos e a determinação das condições de equilíbrio e espontaneidade das reações metalúrgicas. Para o desenvolvimento de balanços de massa, é necessário lidar com alguns conceitos fundamentais sobre mol e estequiometria de reações químicas.

Segundo CASTRO et al (2004), a unidade fundamental em cálculos de termodinâmica metalúrgica é o átomo ou a molécula. Desse modo, torna-se de grande importância saber medir e expressar o número de moléculas e átomos presentes em um determinado sistema metalúrgico. Entretanto, mesmo em sistemas muito pequenos, esse número é extremamente elevado o que torna incômoda a sua utilização. Para contornar esse inconveniente foi definida uma nova quantidade: o mol.

Um mol é a quantidade de material que contém o número de avogrado ($N = 6,023 \times 10^{23}$). Assim, os valores de massa atômica e massa molecular que se encontram tabelados na literatura são referentes à massa de um mol de átomos ou moléculas. Esses valores são diferentes para cada átomo de um elemento e cada molécula. Uma relação importante a mencionar é que a massa molecular de um determinado composto pode ser determinada somando-se as massas atômicas dos átomos que o compõem (CASTRO et al, 2004). No caso do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), por exemplo, ele apresenta 265,8 g/mol, que é resultado do somatório de duas moléculas de nióbio com massa atômica de 92,9 gramas, e cinco moléculas de oxigênio com massa atômica de 16 gramas ($2 \times 92,9 + 5 \times 16 = 265,8$ g/mol).

Os processos metalúrgicos, de um modo geral, sempre envolvem reações químicas, e deste modo é importante saber lidar com as quantidades envolvidas nestas reações (estequiometria). Utilizando da definição de mol para abordar alguns problemas relativos a reações químicas, será escolhida a reação química de redução do pentóxido de nióbio com alumínio, formando nióbio metálico e alumina (Equação 1).



Ela pode ser interpretada da seguinte forma: 3 mols de pentóxido de nióbio combinam-se com 10 mols de alumínio metálico para formar 6 mols de nióbio metálico e 5 mols de alumina. É fato que em qualquer reação química, o número de mols dos reagentes devem ser iguais aos produtos (somatório de mols deve ser igual em ambos os lados do sinal de igualdade).

Estes conceitos são essenciais para o entendimento de balanço de massa, que está baseado na seguinte expressão: a matéria não pode ser criada ou destruída em um dado sistema. Em termos matemáticos pode-se afirmar que a entrada de massa em um dado sistema é igual ao somatório das saídas e acumulações de massa. Exemplificando no cenário de aluminotermia da CMOC, as entradas de massa são os insumos, e as saídas, os gases encaminhados ao lavador de gases, a escória e a liga Fe-Nb.

Para se fechar um balanço de massa metalúrgico de um elemento, se faz necessário ter informação confiável de peso e análise química de todos os materiais carregados e produzidos no sistema. No caso da CMOC, devido as condições naturais de operação e processo, não é possível medir com precisão a massa e conteúdo químico da escória e dos gases gerados, sendo possível obter informações precisas somente acerca da alimentação e do produto (liga Fe-Nb). Neste caso, o balanço de massa do que é encaminhado para os gases e para a escória são calculados por diferença, conforme equação 4 abaixo:

$$\text{Insumos} + \text{Concentrado de Pirocloro} - \text{Liga Fe-Nb} = \text{Escória} + \text{Gases Gerados} \quad (\text{Eq. 4})$$

2.3.1. Primeira lei da termodinâmica

Segundo CASTRO et al (2004), em todo processamento metalúrgico, a energia está presente e é necessário que se saiba contabilizar os gastos energéticos desses processos. Para tal é fundamental dominar a utilização da função entalpia, que na termodinâmica tem sido utilizada para designar quatro tipos de calor:

- calor contido: quantidade fornecida a uma substância para aquecê-la até uma certa temperatura;
- calor de transformação (fusão, evaporação): quantidade cedida a uma substância para provocar sua mudança de fase durante o período em que a temperatura permanece constante;
- calor de reação: quantidade envolvida durante uma reação química, onde reagentes desaparecem e produtos são formados;
- calor de dissolução: efeito térmico ao se diluir um metal em outro;

Na CMOC, para calcular a receita da aluminotermia e buscar padronizar o calor gerado em cada batelada, só é levado em consideração o calor de reação. Segundo CASTRO et al (2004), a entalpia de reações químicas é o termo utilizado para designar o calor liberado ou absorvido quando certos reagentes se combinam formando determinados produtos. Para avaliar o calor das reações químicas, é necessário fazer algumas definições e uma delas é a do estado padrão:

- sólidos e líquidos: forma estável e pura a 1 atm de pressão na temperatura T
- gases: o gás a 1 atm pressão na temperatura T.

Uma convenção importante é que foi estipulado que a entalpia padrão de formação de um elemento puro a 25°C na sua forma estável é igual a zero. Outra convenção não menos importante está associada ao sinal da entalpia de reação: quando seu sinal é negativo significa que a reação ocorre com liberação de energia, e a reação é dita exotérmica. Ao contrário, quando a entalpia é positiva, ocorre absorção/consumo de energia, denominando-se a reação de endotérmica.

Grande parte das reações químicas que ocorrem durante a etapa de aluminotermia da CMOC são exotérmicas, ou seja, liberam calor pelo fato do calor dos produtos ser maior que o calor dos reagentes. Esta variação de entalpia, também denominada de calor de reações químicas, é expressa pelo símbolo ΔH_R^0 .

Abaixo, na figura 7, é apresentado um gráfico de pareto do calor liberado total pelas reações químicas que ocorrem na metalurgia (variação de entalpia). Nele é observado que quase 90% deste calor é fornecido pelas reações do Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e $NaNO_3$ com o alumínio.

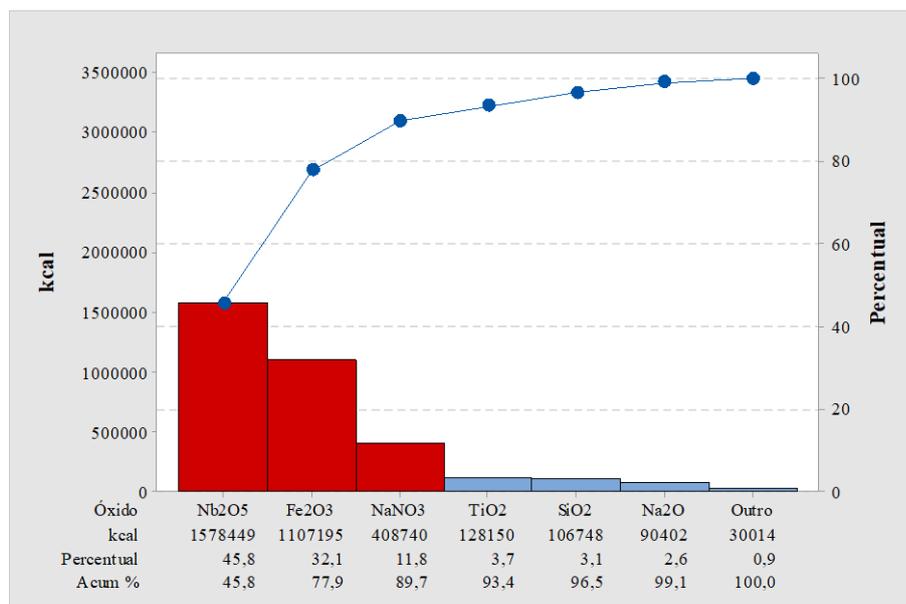


Figura 7. Gráfico de Pareto do calor liberado por reações químicas na metalurgia

2.3.2. Diagrama de Ellingham

Além da entalpia, existem duas funções de estado que são relevantes no entendimento dos processos metalúrgicos: a entropia e a energia livre de Gibbs. A entropia de um dado sistema diz respeito ao seu nível de desorganização e sua variação (ΔS) é utilizada para expressar em que sentido vão ocorrer as transformações. A energia livre de Gibbs é uma medida da força motriz termodinâmica que faz uma reação ocorrer, e é uma função da variação de entalpia, da variação de entropia e da temperatura de um sistema ($\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$).

O ΔG é utilizado como um critério de espontaneidade de reações químicas. Se o seu valor for inferior a zero, isto indica que uma reação nas condições definidas de temperatura e pressão é espontânea no sentido de formação dos produtos. Se o valor for positivo, nesse caso a reação é espontânea no sentido inverso, ou seja, favorece a formação dos reagentes. Quando o valor de ΔG é igual a zero, é indicado que o sistema está em equilíbrio termodinâmico.

O diagrama de Ellingham é um gráfico de ΔG versus temperatura (Figura 8). Como ΔH e ΔS são essencialmente constantes com a temperatura, a menos que ocorra

uma mudança de fase, o gráfico de energia livre versus temperatura pode ser desenhado como uma série de linhas retas, onde ΔS é a inclinação e ΔH é a interceptação y.

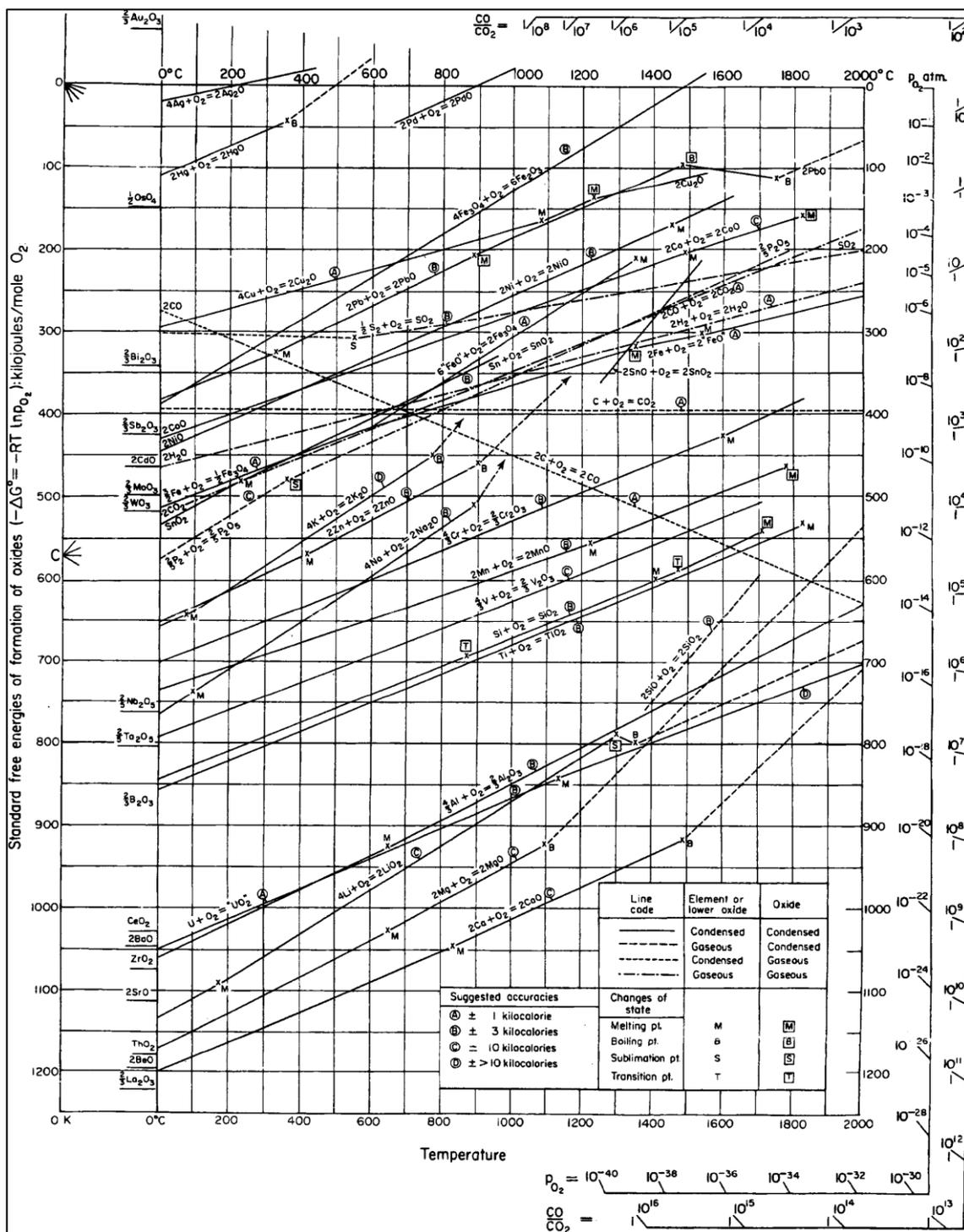


Figura 8. Diagrama de Ellingham. Fonte: CASTRO et al (2004)

A energia livre de formação é negativa para a maioria dos óxidos metálicos e, portanto, o diagrama é desenhado com $\Delta G=0$ no topo do diagrama, e os valores de ΔG mostrados são todos números negativos.

A posição da linha para uma determinada reação no diagrama mostra a estabilidade do óxido em função da temperatura. As reações mais próximas do topo do diagrama são dos metais mais “nobres” (por exemplo, ouro e platina), e seus óxidos são instáveis e facilmente reduzidos. Em direção à parte inferior do diagrama, os metais tornam-se progressivamente mais reativos e seus óxidos tornam-se mais difíceis de reduzir. Um determinado metal pode reduzir os óxidos de todos os outros metais cujas linhas estão acima das deles no diagrama. Isto justifica o fato de o alumínio metálico ter potencial de reduzir grande parte dos óxidos metálicos, inclusive o nióbio. Por exemplo, a linha da reação $\frac{4}{3} \text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3$ fica abaixo da linha da reação $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$, ou seja, o alumínio pode reduzir o óxido de titânio a titânio metálico.

3 – METODOLOGIA

3.1. Especificação liga Fe-Nb

Abaixo é apresentado na tabela 1 a especificação padrão do Fe-Nb comercializado pela CMOC:

Tabela 1. Especificação padrão Fe-Nb CMOC.

Limite	Nb	Si	Al	Ti	P	C	Pb	S	Fe
Mínimo	63,00	-	-	-	-	-	-	-	Balance
Máximo	67,00	3,00	1,00	1,00	0,20	0,20	0,20	0,10	

Existem especificações severas dos contaminantes da liga devido ao impacto que estes podem gerar no aço em que são empregados. Conforme mencionado anteriormente, o nióbio é aplicado em aços especiais visando melhorar a sua qualidade e propriedades, e para isto, o controle de impurezas é fundamental. Para exemplificar melhor, em aços de alta qualidade, o teor de fósforo (P) deve ser menor que 0,025% e o de enxofre, menor que 0,02%.

3.2. Insumos empregados na etapa de aluminotermia

Para que ocorra a redução do pirocloro e da hematita, formando liga Fe-Nb, são necessários alguns insumos, sendo que cada um tem a sua função e importância dentro do processo de aluminotermia:

- Concentrado de pirocloro: fornecer quantidade suficiente de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Além disto, os teores de contaminantes presentes neste material também devem ser controlados dentro das especificações, para que mesmo com a redução destes óxidos, a liga Fe-Nb ainda atinja a especificação almejada pelo cliente (P_2O_5 , SiO_2 , S). Devido as características de processamento das usinas de beneficiamento e necessidade de liberação do pirocloro durante etapas de

moagem, este concentrado se apresenta como um pó extrafino, com cerca de 45% menor que 0,04 mm e ainda 25% menor que 0,02 mm.

- **Pó de alumínio metálico fino (Al)** : O pó de alumínio é utilizado no processo aluminotérmico como redutor dos óxidos contidos no concentrado de pirocloro e nos demais insumos. Ele reage com o oxigênio presente nos óxidos, transformando-os em metais e liberando calor (reação exotérmica). No caso da planta da CMOC, este pó precisa ser extra fino (cerca de 70% menor que 0,04 mm e 30% que 0,02 mm), pois quanto mais fino é o material, maior sua superfície de contato, e conseqüentemente maior é sua reatividade, contribuindo para uma melhor cinética de reação. Além disso, acredita-se que este produto é mais compatível com a granulometria do concentrado, que também é bastante fina. Por fim, para evitar a contaminação da liga, este pó é bastante puro, com teores de alumínio maiores que 99,5%.
- **Óxido de ferro (Fe_2O_3)**: No concentrado de pirocloro, não há fonte suficiente de ferro para obter uma liga ferronióbio com teor de 65% Nb e 30% Fe. Por isto é adicionado óxido de ferro em forma de hematita para completar a quantidade residual. É adicionado óxido de ferro ao invés de ferro metálico para contribuir com ganho de calor para a corrida, visto que a reação do óxido de ferro com o alumínio é extremamente exotérmica (libera muito calor), o que contribui para elevar a temperatura da fundição, facilitando a fusão da carga e separação entre a liga e a escória. Também é utilizado material fino (45% menor que 0,04 mm e 15% que 0,02 mm) para auxiliar na cinética de reação. Também para evitar contaminação do produto, é adquirido material com alto grau de pureza, com teores de Fe_2O_3 maiores que 98,5%.
- **Nitrato de Sódio ($NaNO_3$)**: agente químico que reage com alumínio metálico e libera calor, contribuindo com energia adicional e aumento de temperatura da batelada (sua reação é extremamente exotérmica). Também apresenta grau de pureza bastante elevada.

- Cal Virgem (CaO): fundente utilizado para promover a redução da temperatura de fusão da escória, o que contribui conseqüentemente para redução de sua viscosidade durante etapa de vazamento. Apresenta granulometria mais grosseira (10 a 40 mm), teor de CaO acima de 96,5% e baixos teores de contaminantes que podem impactar na qualidade da liga FeNb.

3.3. Mapa de processo e gerenciamento da rotina diária

A partir de julho de 2019, deu-se início ao trabalho de acompanhamento diário das principais variáveis de controle e monitoramento envolvidas no processo de metalurgia e produção de liga ferronióbio da CMOC. O primeiro passo foi realizar um *brainstorming* (Figura 9) com especialistas da área para mapeamento de todo o processo e priorização de variáveis críticas, onde foram definidas as principais variáveis de saída (Y) e de entrada (X), levando sempre em consideração a relação de causa e efeito ($Y = f(X)$).

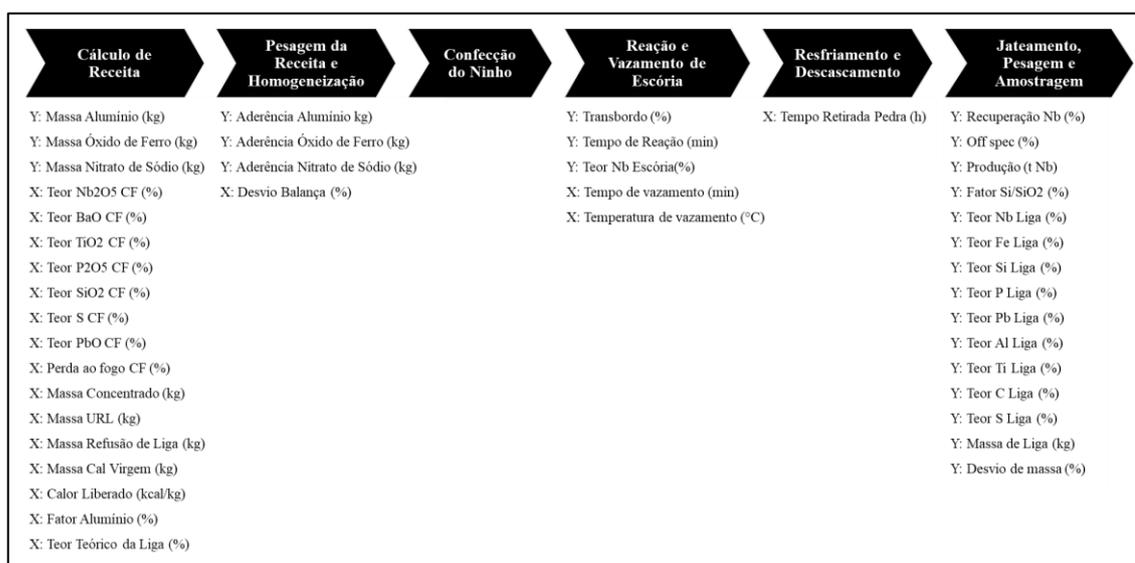


Figura 9. Mapa de processo da etapa de metalurgia.

Posteriormente foram definidos os limites de controle e limites de especificação para cada uma destas variáveis. Para isto foi feito uso de cartas de controle para verificar o comportamento dos dados ao longo do tempo (Figura 10).

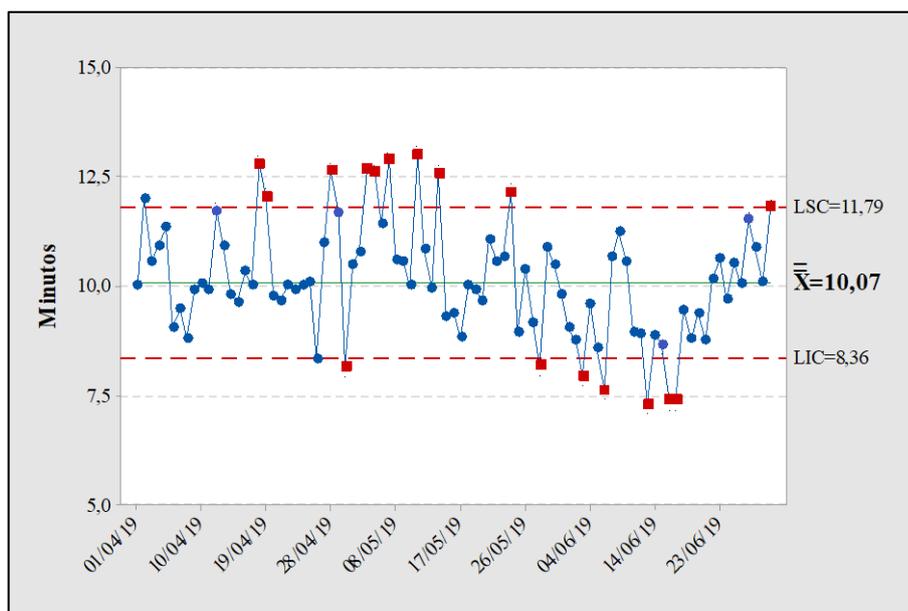


Figura 10. Carta de controle da variável “Tempo de corrida”.

Com base no mapa de processo e limites definidos para cada uma das variáveis, foi desenvolvido por uma empresa terceirizada, contratada pela CMOC, um sistema com gráficos de séries temporais para auxiliar no Gerenciamento da Rotina Diária (GRD).

O Gerenciamento da Rotina Diária é uma metodologia que direciona as pessoas para aquilo que deve ser feito para obter, manter e melhorar cada vez mais os resultados tornando assim as empresas mais competitivas. As atividades de rotina geralmente são simples, mas essenciais para o funcionamento da empresa. Sendo assim, elas devem ser padronizadas para que funcionem corretamente e sua execução não gere grandes problemas (SANTOS, 2014:12).

O sistema pode ser acessado por navegadores de internet de qualquer computador que tenha acesso a rede da CMOC. O mesmo oferece fácil navegação e os gráficos são atualizados em tempo inferior a 2 segundos (figura 11).

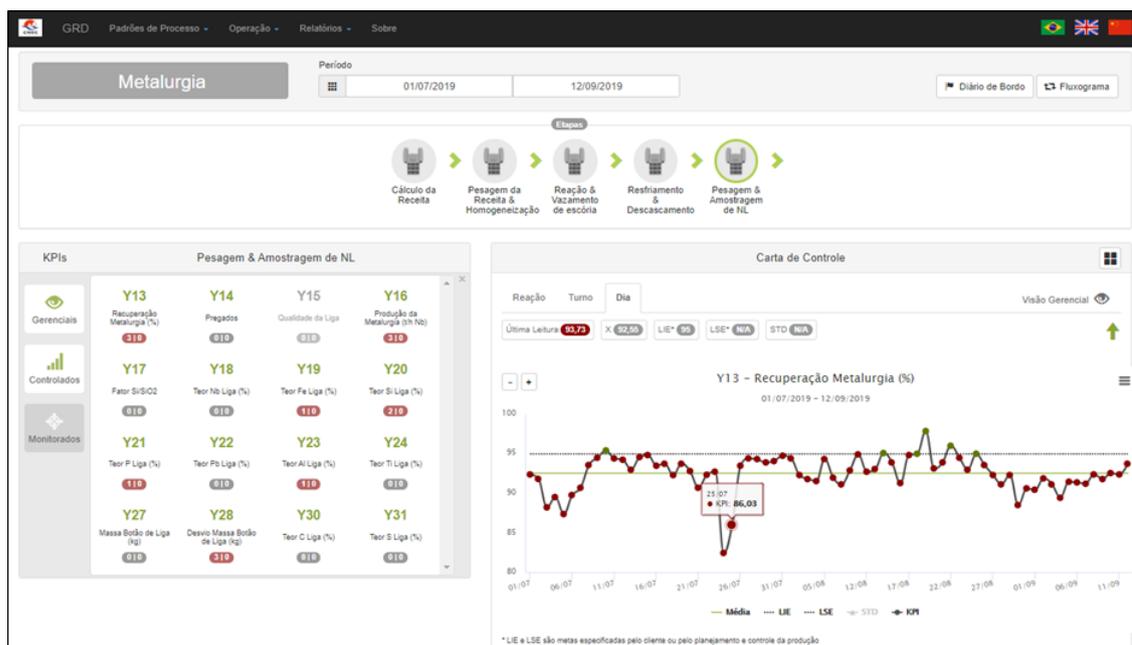


Figura 11. Sistema para auxílio no gerenciamento da rotina diária.

Nele, os gráficos de linha das variáveis de controle e monitoramento podem ser acessados nas visões “Reação”, onde cada ponto do gráfico representa o valor obtido de uma corrida realizada na metalurgia, “Turno”, onde cada ponto representa a média dos valores no turno e “Dia”, onde cada ponto representa a média dos valores no dia. As variáveis gerenciais podem ser visualizadas em gráficos de coluna nas visões diária e mensal.

3.4. Cálculo de receita por batelada

3.4.1. Dosagem de pó de alumínio

Para calcular a quantidade de alumínio a ser adicionada em cada corrida da metalurgia, são consideradas todas as possíveis reações do alumínio com os óxidos presentes no concentrado e demais insumos alimentados (Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , NaNO_3 , SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , Na_2O , etc). Este cálculo é feito com base no balanço estequiométrico de reações de redução com uso de alumínio metálico (aluminotermia). Abaixo é apresentado como é calculada a quantidade de alumínio a ser dosada a partir das principais reações de redução presentes na aluminotermia.

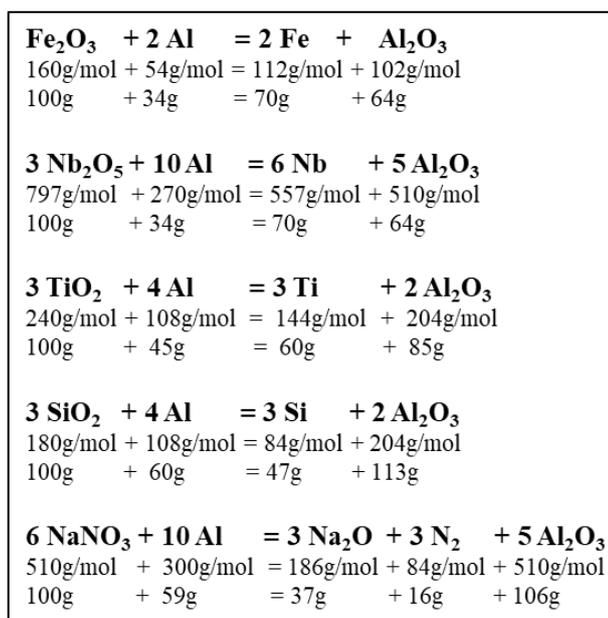


Figura 12. Balanço estequiométrico das principais reações presentes na aluminotermia do FeNb.

Conforme observado na figura 12, a cada 100 g de Nb₂O₅ presente no concentrado, deve ser dosado 34 g de pó de alumínio (270 dividido por 797) para que aconteça totalmente a reação de redução. A dosagem total, seguindo o exemplo do Nb₂O₅, é calculada a partir do somatório de alumínio necessário para que ocorram as reações estequiométricas do mesmo com os óxidos Nb₂O₅, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, PbO, P₂O₅, Na₂O, MnO₂, Ta₂O₅ e NaNO₃. Um exemplo é apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Exemplo de cálculo da dosagem de pó de alumínio para uma corrida

ÓXIDO		DOSAGEM DE ALUMÍNIO	
FÓRMULA	MASSA (KG)	KG AL/KG ÓXIDO	TOTAL (KG)
Nb ₂ O ₅	1.976,00	0,34	668,44
Fe ₂ O ₃	866,23	0,34	291,57
TiO ₂	247,00	0,45	111,26
NaNO ₃	154,33	0,53	81,64
SiO ₂	128,44	0,60	76,90
Na ₂ O	171,00	0,29	29,82
P ₂ O ₅	8,36	0,63	5,30
PbO	5,70	0,08	0,46
MnO ₂	4,94	0,41	2,04
Ta ₂ O ₅	3,80	0,20	0,77
TOTAL	3.565,79	0,36	1.268,25

Algumas das reações do alumínio com estes óxidos são mais difíceis de acontecer do que outras. Este é o caso do óxido de titânio (TiO_2), que é mais difícil de ser reduzido do que grande parte dos demais óxidos por estar posicionado em uma porção inferior do diagrama de Ellingham e próximo a reação de oxidação do alumínio. Sabendo disso, desde quando o cálculo foi implementado na companhia, ao final do mesmo, uma certa quantidade de alumínio é removida da receita. O parâmetro de entrada 'fator alumínio' é a quantidade de alumínio, em valores percentuais, que é removida da receita após finalizados os cálculos. Na rotina ele se mantém fixo, e só era modificado caso fosse observado queda na recuperação de nióbio da aluminotermia. Um valor comumente empregado era o de 5%, e no caso do exemplo anterior, representa uma redução de 63,41 kg. Neste caso, a dosagem total de pó de alumínio deixa de ser de 1.268,25 kg e passa a ser 1.204,84 kg.

3.4.2. Dosagem de hematita

Conforme mencionado anteriormente, no concentrado de pirocloro, não há fonte suficiente de ferro para obter uma liga ferronióbio com teor de 65% Nb e 30% Fe. Para isto se faz necessário dosar uma quantidade adicional de óxido de ferro que é adquirida de fornecedor externo.

O primeiro passo é obter a quantidade de nióbio metálico presente no concentrado, que é calculada como o produto entre a massa de concentrado de pirocloro, o teor de Nb_2O_5 do concentrado e o percentual de nióbio presente na molécula de Nb_2O_5 . Este último valor é calculado por massa molar através da razão entre Nb/ Nb_2O_5 , e também é utilizado para o cálculo de recuperação metalúrgica.

Para auxiliar no cálculo, existe um parâmetro de entrada denominado de 'Teor Teórico da Liga'. Basicamente, é o teor esperado de nióbio no Fe-Nb, e com a massa de nióbio metálica obtida acima, se divide o valor da massa de nióbio pelo teor teórico, para se obter a massa esperada de FeNb. Neste cálculo não é levado em consideração os demais contaminantes, assumindo desta forma que a liga tenha somente ferro e nióbio. A massa

total de ferro metálico é então calculada pela diferença entre a massa de FeNb e a massa de nióbio metálico.

De posse deste valor, é calculado também a quantidade de ferro metálico contida no concentrado de pirocloro. O cálculo é similar ao realizado para o nióbio, porém a única diferença está no percentual de ferro contido em uma molécula de Fe_2O_3 . A massa de ferro residual a ser adicionada é calculada pela diferença entre a massa total de ferro metálico e a massa de ferro contida no concentrado. Por fim, para obter a massa de óxido de ferro residual a ser adicionada na batelada, é feito a divisão do valor de massa de ferro metálico a adicionar pelo percentual de ferro contido em uma molécula de hematita ($\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Mesmo buscando um teor de nióbio na liga de 65%, o valor do teor teórico da liga normalmente varia de 69 a 71%. Isto porque, ocorre o efeito da diluição do FeNb com os contaminantes presentes, principalmente o silício e o alumínio metálico.

3.4.3. Dosagem de nitrato de sódio

Popularmente denominado de salitre do chile, a dosagem de nitrato de sódio envolve o cálculo de variação de entalpia das reações químicas. Como a reação dele com o alumínio (Equação 3) é extremamente exotérmica ($\Delta H_R^0 = -2.648,55 \text{ kcal/kg NaNO}_3$), ele é adicionado para promover uma energia térmica adicional durante a reação, contribuindo para um ganho de temperatura.

Para calcular a quantidade de salitre do chile a ser adicionada em cada corrida da metalurgia, também são consideradas todas as possíveis reações do alumínio com os óxidos presentes no concentrado e demais insumos alimentados. Porém neste caso, busca-se calcular a variação de entalpia de cada reação química, e realizar o somatório das entalpias geradas nelas, que ficam com sinal negativo, devido ao fato de todas as reações serem exotérmicas. Assim é obtido o calor total da batelada.

Para prosseguir com o cálculo, existe outro parâmetro de entrada denominado de ‘calor liberado por kg de mistura’. Visando padronizar a caloria gerada em cada corrida, busca-se trabalhar com um valor estável de calor liberado por kg de mistura. De posse da massa total da mistura (pó de alumínio, óxido de ferro, concentrado de pirocloro e cal virgem), multiplica-se o valor do parâmetro previamente setado pelo valor total da mistura, obtendo um calor total de corrida desejado. Para obter este valor específico, é adicionado salitre do chile. Esta conta é feita por iterações até que seja atingido o valor pretendido.

As reações de redução do pentóxido de nióbio e trióxido de ferro também geram bastante calor, e variações dos teores destes óxidos no concentrado, demandam aumento ou redução na dosagem de salitre para manter uma caloria estável.

3.4.4. Dosagem de cal virgem

A cal virgem empregada na CMOC tem alto teor de CaO (acima de 95%), e tem a função de contribuir com a redução da temperatura de fusão da escória, visto que uma mistura de CaO e Al₂O₃, em determinados intervalos de composição, apresenta temperatura de fusão menor se comparado a uma escória com 100% Al₂O₃. Na figura abaixo, é apresentado um diagrama de fases binário de uma composição de escória com somente óxido de cálcio e alumina, onde no eixo Y é apresentado a temperatura e no eixo X é apresentando a composição de alumina em relação ao total.

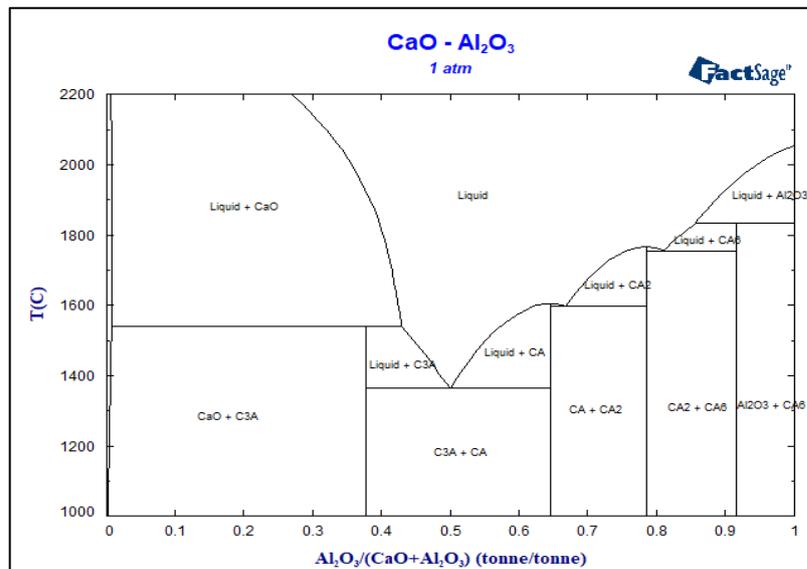


Figura 13. Diagrama de fases binário de escória com CaO e Al₂O₃. Fonte: FACT SAGE

Até o mês de março de 2021, se trabalhava com uma dosagem fixa de 200 kg cal virgem por batelada na metalurgia. A partir daí, foi criado o indicador “Relação CaO/Al₂O₃ da escória”, que é calculado com base na quantidade de CaO e Al₂O₃ presente no concentrado e uma estimativa da quantidade de alumina que será gerada durante a reação aluminotérmica a partir da dosagem de pó de alumínio da receita. Como se tem uma quantidade de CaO presente no concentrado (estrutura do pirocloro), somente é dosado uma quantidade residual de cal para obter ao final de cada batelada uma relação fixa de CaO/Al₂O₃ para a escória.

$$\text{Relação CaO/Al}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Dosagem de Cal (kg)} + \text{CaO CF}}{\frac{\text{Al (kg)}}{0,5292} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ CF (kg)}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo que,

- Al (kg) = dosagem de pó de alumínio fino metálico total da receita
- Al₂O₃ CF (kg) = quantidade de alumina contida no concentrado de pirocloro
- CaO CF (kg) = quantidade de CaO contido no concentrado de pirocloro
- 0,5292 = percentual de Al contido em uma molécula de Al₂O₃

Quando foi realizada esta alteração na metodologia de dosagem de cal, foram realizados diversos testes industriais para encontrar o valor ideal de se trabalhar com este

indicador, de forma que também não houvesse grande modificação em relação a dosagem fixa anteriormente empregada. O valor ideal encontrado foi de 0,23.

3.5. Criação do indicador excesso de alumínio

A metodologia de cálculo de dosagem de alumínio funcionaria muito bem caso a a qualidade do concentrado alimentado na metalurgia se mantivesse constante. Porém não é o que acontece, visto que o concentrado é uma mistura do produto de três usinas que são alimentadas com minérios diferentes e que possuem rotas de processamento e equipamentos específicos com suas singularidades. É possível observar esta diferença na variabilidade dos teores de Nb_2O_5 e TiO_2 na alimentação da metalurgia (figura 14).

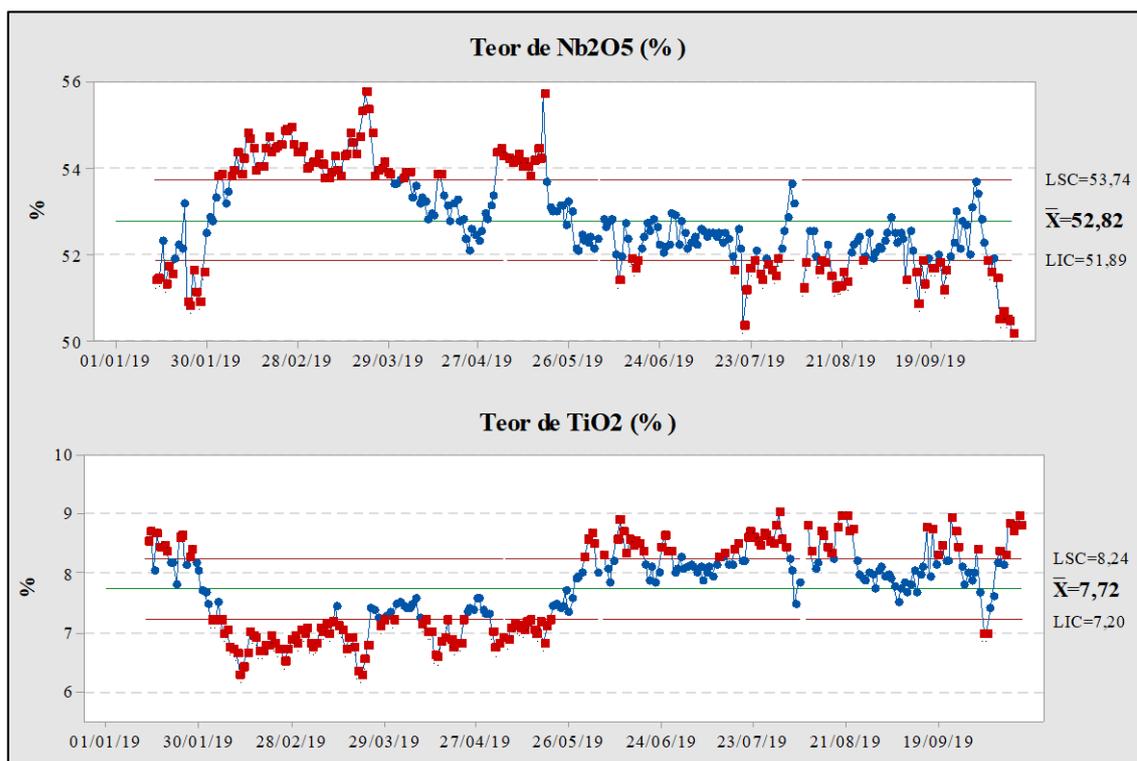


Figura 14. Teores de Nb_2O_5 e TiO_2 no concentrado alimentado na metalurgia em 2019

Conhecidas estas condições, foram calculadas as recuperações dos principais metais presentes na liga ferronióbio (Figura 16). Para isto foi utilizada a equação 6 abaixo:

$$\text{Recuperação Metalúrgica (\%)} = \frac{\text{Massa Liga} \times \text{Teor Metal}}{\text{Massa Concentrado} \times \text{Teor Óxido} \times \frac{\text{Metal}}{\text{Óxido}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Com auxílio de cartas de controle, foi verificado o comportamento das recuperações ao longo do tempo, o qual é apresentado na figura abaixo.

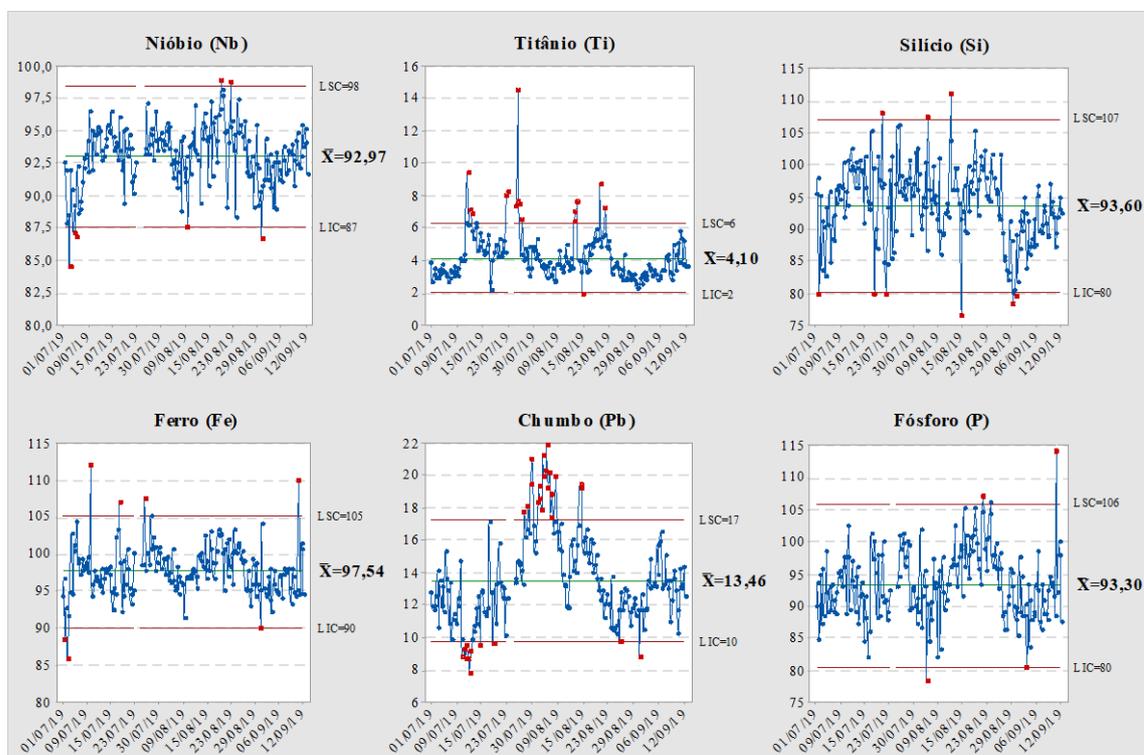


Figura 15. Histórico de recuperação dos principais metais presentes na aluminotermia.

Para o titânio (Ti), em média somente 4,10% do metal é recuperado em sua forma metálica na liga FeNb, sendo o restante direcionado para a escória. Isto significa que grande parte da quantidade de alumínio prevista para reduzir o óxido de titânio, calculadas via estequiometria, não são necessárias. Aplicando os valores médios de recuperação de cada óxido encontrados, obteve-se uma dosagem necessária de alumínio. Na tabela 3, foi apresentado como foi realizado o cálculo.

Tabela 3. Cálculo da dosagem de alumínio aplicando recuperações metalúrgicas

ÓXIDO	DOSAGEM ESTEQUIOMÉTRICA (KG)	RECUPERAÇÃO (%)	DOSAGEM NECESSÁRIA (KG)
Nb ₂ O ₅	668,48	92,97%	621,49
Fe ₂ O ₃	291,57	97,54%	284,40
TiO ₂	111,26	4,10%	4,56

Na ₂ O	29,82	0%	0,00
NaNO ₃	81,64	-	81,64
SiO ₂	76,90	93,60%	71,98
P ₂ O ₅	5,30	93,30%	4,94
PbO	0,46	13,46%	0,06
MnO ₂	2,04	100,00%	2,04
Ta ₂ O ₅	0,77	100,00%	0,77
TOTAL	1.268,25	84,52%	1.071,89

Conforme mencionado anteriormente, para obter a dosagem de pó de alumínio, é subtraído da dosagem calculada via estequiometria uma quantidade fixa percentual, denominada de ‘fator alumínio’. Considerando o valor usual de 5%, é obtido uma dosagem de 1.204,84 kg. Ao comparar este valor com a dosagem necessária calculada na tabela acima, de 1.071,89 kg, é visto que se tem uma dosagem em excesso de alumínio de 132,94 kg.

Analisando o histórico de dados da dosagem empregada nas receitas das corridas versus a dosagem necessária, é observado que sempre se trabalhou com um “excesso de alumínio”. O problema desta prática é que há uma variação constante na qualidade do concentrado, mas o ‘fator alumínio’ se mantém fixo, causando variações significativas neste “excesso”.

Para avaliar a influência desta variação na recuperação de nióbio, foi confeccionado o gráfico de séries temporais abaixo (figura 16). Nele é facilmente observado uma correlação entre o excesso de alumínio calculado em quilogramas e a recuperação metalúrgica de nióbio. Nos períodos onde o excesso de alumínio foi superior a 155 kg, a recuperação da metalurgia foi próxima de 95%. Já nos períodos onde o excesso foi menor que 145 kg, teve-se uma recuperação próxima a 92%.

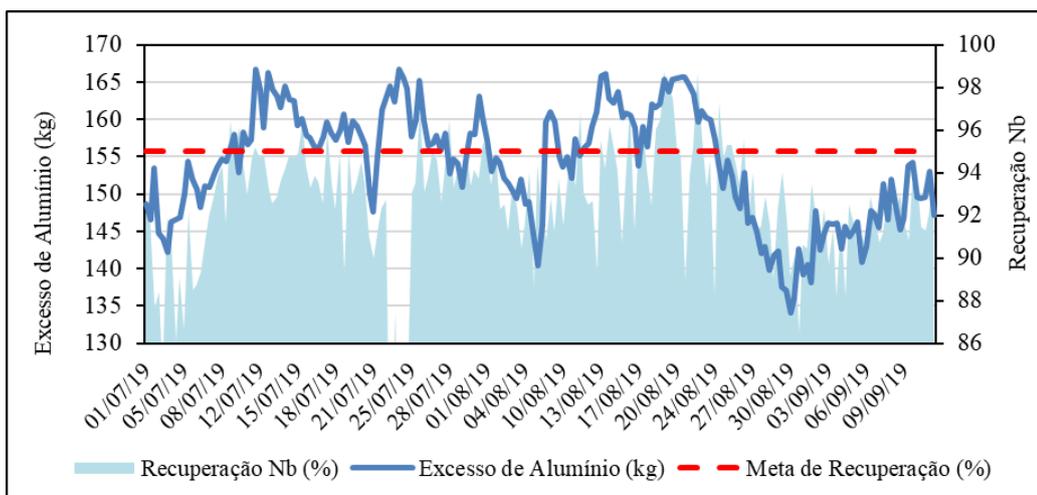


Figura 16. Correlação positiva entre recuperação de nióbio e excesso de alumínio.

A partir de uma análise de regressão destes valores, expurgando *outliers*, foi encontrada uma correlação positiva significativa entre as duas variáveis (coeficiente de pearson = 0,62), que é apresentada na figura 17.

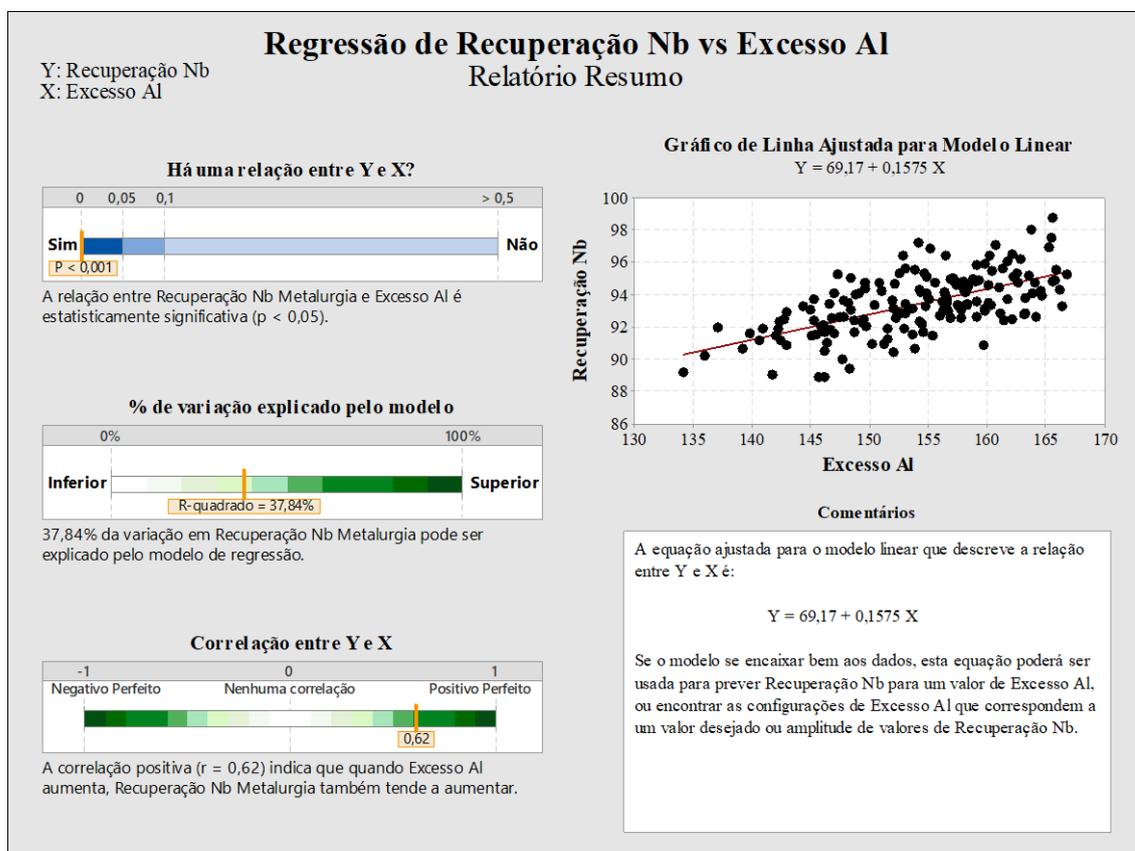


Figura 17. Análise de regressão entre a recuperação de nióbio e o excesso de alumínio

Após detalhamento de análises, foi identificado que o teor de TiO_2 no concentrado é muito importante na definição do excesso de alumínio. Isto porque é um dos óxidos com maior teor no concentrado e que possui baixa conversão em metal (Ti). Ao fixar o excesso de alumínio em um valor onde foram obtidos bons resultados de recuperação de nióbio (próximo a 155 kg), foram calculados os valores de “Fator Alumínio Sugerido”, que na prática são os valores de fator alumínio que devem ser inputados para que seja atingido o valor de excesso de alumínio desejado.

Em análise estatística, foi encontrada uma alta correlação destes valores com os teores de TiO_2 no concentrado. A partir disto, uma faixa empírica para o fator alumínio foi definida conforme listado na figura 18, gerando ganho imediato de recuperação metalúrgica de nióbio.

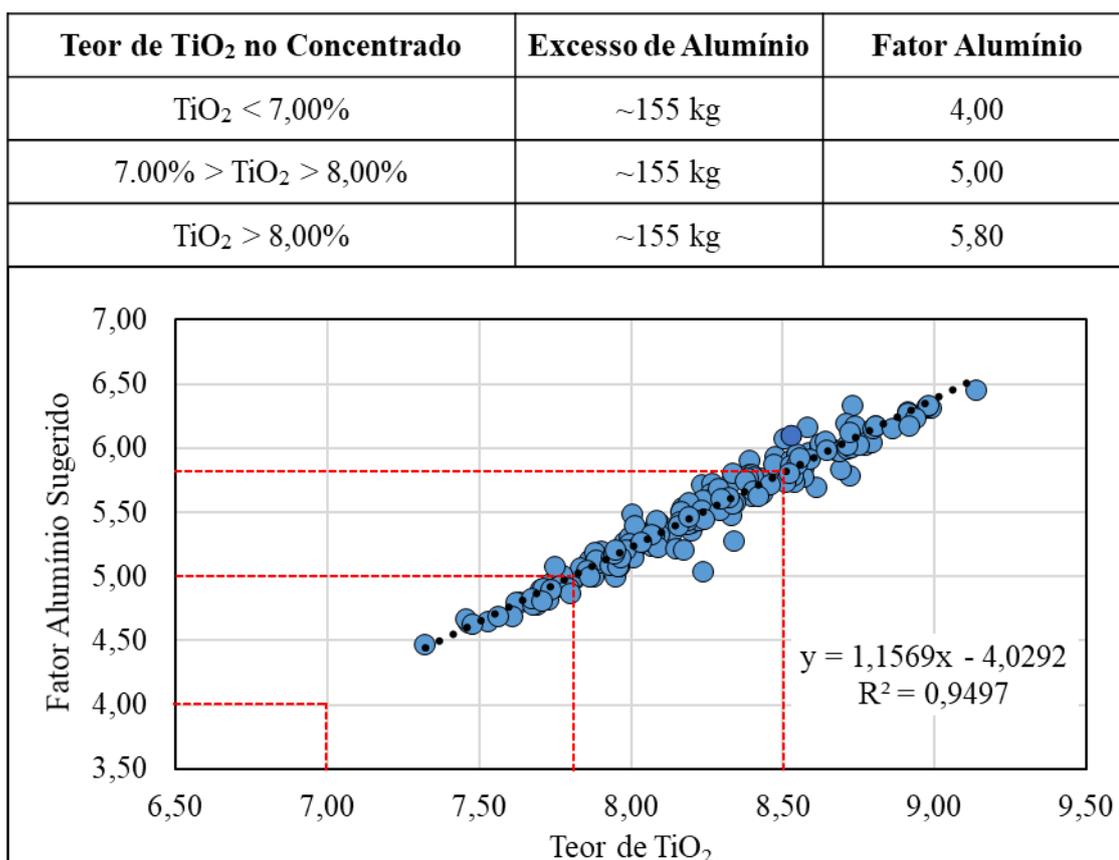


Figura 18. Correlação entre fator alumínio sugerido e teor de TiO_2 no concentrado, mantendo o excesso de alumínio fixo em 155 kg

3.6. Simulações termodinâmicas utilizando FACT SAGE

Visando entender melhor o processo aluminotérmico da metalurgia, a CMOCC contratou uma empresa para realizar um estudo termodinâmico utilizando o software FACT SAGE. Para isto, foram utilizados dados reais de qualidade e quantidade de insumos como parâmetros de entrada, e foi considerado uma condição adiabática, onde a variação de entalpia é igual a zero, visando obter a temperatura máxima da corrida.

A simulação teve como objetivo observar o comportamento das recuperações dos metais na liga FeNb, modificando a dosagem de pó de alumínio de 1.000 a 1.400 kg e mantendo os demais parâmetros de entrada fixos. Ao analisar o nióbio contido na liga, observou-se que havia uma dosagem ótima de alumínio, próxima de 1.200 kg, onde a temperatura máxima da batelada e a recuperação de nióbio se maximizava. Na figura 19, é apresentado um gráfico, mostrando que a partir de 1.200 kg, a recuperação de nióbio se mantém constante próximo a 100%, e a temperatura máxima passa a diminuir, mostrando que a partir de certo ponto a dosagem de pó de alumínio passa a ser maléfica para o processo, pois deixa de gerar calor, passando somente a consumi-lo.

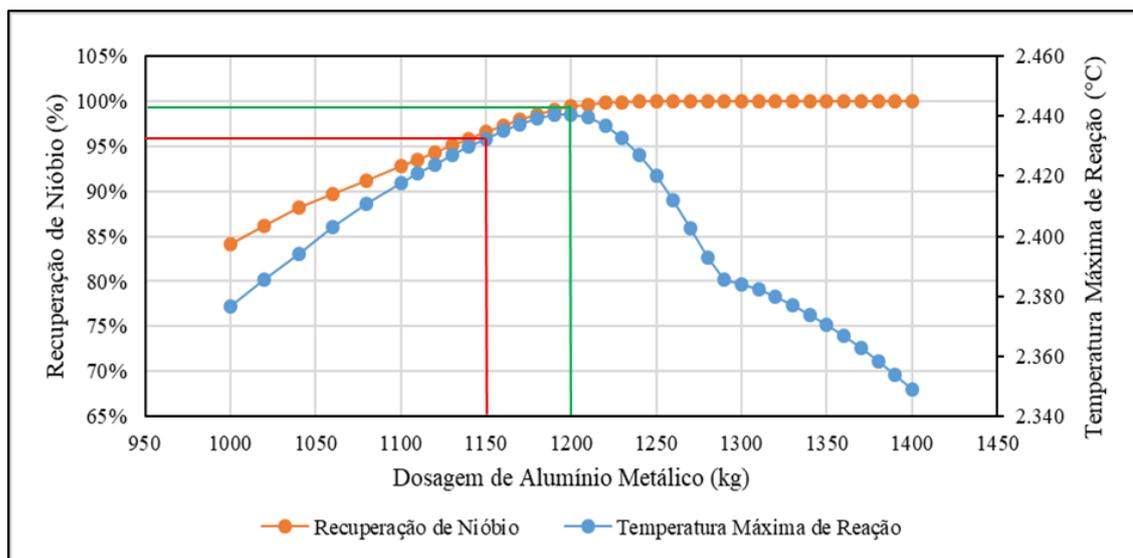


Figura 19. Recuperação de nióbio e temperatura máxima da corrida calculadas pelo FACT SAGE em função da dosagem de alumínio

Para uma dosagem de pó de alumínio de 1150 kg, é calculado um excesso de alumínio de 11% e obtido uma recuperação de nióbio de 96,5%. O ponto de dosagem de 1.200 kg, onde se tem uma recuperação próxima a 100%, indica um valor de excesso de 15,8%. Ou seja, no estudo termodinâmico, uma variação de 50 kg na dosagem de pó de alumínio resultou em um aumento de recuperação de 3,5%, indicando que existem oportunidades de se otimizar a recuperação de nióbio ao elevar o excesso de alumínio.

Na figura 20, é apresentado um gráfico com dados gerados através de simulações termodinâmicas realizadas pelo FACT SAGE da recuperação de enxofre, silício, fósforo, alumínio e titânio para uma variação na dosagem de alumínio.

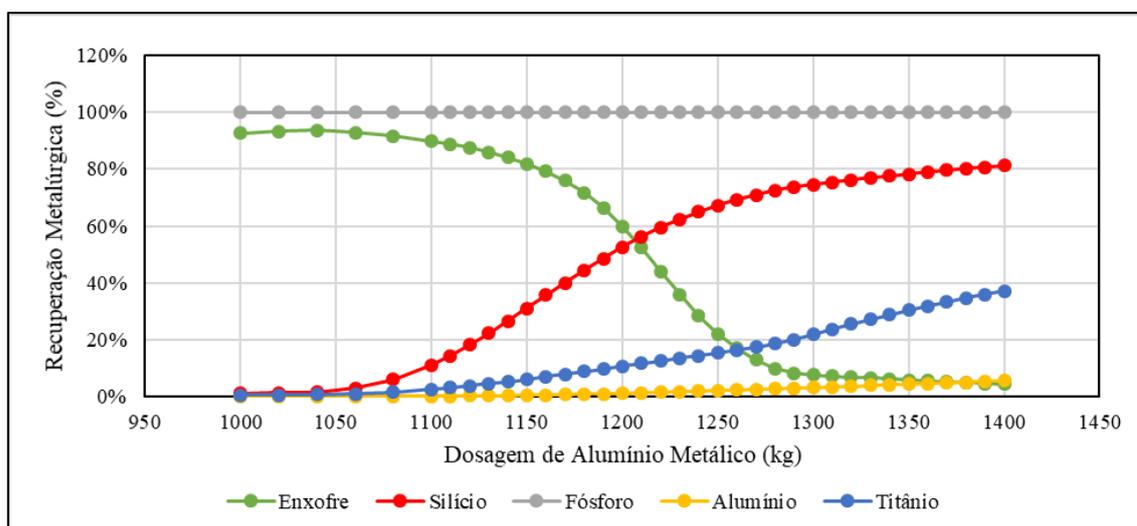


Figura 20. Recuperações calculadas pelo FACT SAGE dos principais metais contidos na liga FeNb em função da dosagem de alumínio

O comportamento da recuperação do enxofre e do silício são opostos. Enquanto que a recuperação de silício é diretamente proporcional a recuperação de nióbio com o aumento da dosagem de alumínio, a recuperação de enxofre é reduzida com esta maior dosagem. No software é indicado que à medida que é aumentada a dosagem de alumínio, inicia-se a formação de um composto de Al_2SO_4 , que é direcionado para a escória. Também é possível observar que o fósforo é facilmente reduzido, e mantém uma recuperação de 100% mesmo com mínima dosagem de alumínio, indicando que ele deve ser um dos primeiros óxidos a serem reduzidos no processo. Já o titânio, apresenta

recuperação baixa, e só começa a ser reduzido em grande proporção a partir de elevadas dosagens de alumínio. Por fim, a recuperação de alumínio na liga é extremamente baixa, e grande parte do metal é direcionado para a escória para formar diversos óxidos de alumínio, principalmente envolvendo CaO.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Padronização do excesso de alumínio

A operação com os novos parâmetros de ‘Fator Alumínio’ se manteve até que o sistema MES, onde são calculadas as receitas da metalurgia, foi modificado para que o cálculo de receita fosse realizado de forma a atingir um valor percentual pré-determinado de ‘Excesso de Alumínio’ ao invés do ‘Fator Alumínio’. Inicialmente este valor se manteve fixo para avaliar as performances de forma conservadora.

Na figura 21 a seguir é apresentado a nova tela do sistema para cálculo de receita da metalurgia. Para prosseguir o operador seleciona os bags de concentrado que serão utilizados, verifica se é necessário realizar algum ajuste nos parâmetros previamente inputados, e então clica em 'Simular', 'Otimizar' e finalmente 'Salvar Simulação': a receita está pronta. Ao clicar em ‘Otimizar’, um algoritmo se inicia, e o fator alumínio é ajustado para obter o valor de excesso de alumínio definido, a dosagem de cal é ajustada para atender a Relação CaO/Al₂O₃, a dosagem de salitre do Chile é adequada para atingir o calor liberado por kg de mistura, a dosagem de óxido de ferro é calculada de acordo com o parâmetro de Teor Teórico da Liga, e por fim a dosagem de pó de alumínio é ajustada para atender a todos os parâmetros pré-definidos e relações estequiométricas existentes.

The screenshot displays the 'Ampla Operations Management 2018 R2' interface. At the top, there is a navigation pane on the left and a main data table. The table lists various components with columns for mass, SiO2, Fe2O3, TiO2, MnO2, SiO2, P2O5, Fe2O5, BaO, P2O, S, %SiO2, MgO, P2O, CaO, CaO/Al2O3, Al2O3, Na2O, NaOH, and Dust. Below the table, there are sections for 'Qualidade Poderada', 'Parâmetros de Entrada', 'Otimização de KCCSt', and 'Resultado Simulação'. The 'Parâmetros de Entrada' section includes fields for 'Excesso de Alumínio (%)', 'Relação CaO/Al2O3', 'Calor Liberado KCal/Kg', 'Refúlio (kg)', 'Teor Teórico da Liga (%)', 'Teor de Ferro no Blue Dust (%)', 'Calor da Reação (KCal)', 'Alumínio Piro (kg)', 'Pó de Ferro (kg)', 'Fator Alumínio (%)', 'Retorno (kg)', 'Cal Virgem (kg)', 'Fluorta (kg)', and 'Alumínio Granulado (kg)'. The 'Otimização de KCCSt' section has 'Fator Alumínio Sugerido (%)' and 'Dosagem de Cal Virgem Sugerido (kg)'. The 'Resultado Simulação' section shows 'Total Alumínio (%)', 'Peso de Liga (kg)', 'Nóbio contido (%)', 'Alumínio Piro (kg)', 'Retorno (kg)', 'Alumínio Granulado (kg)', 'Cal Virgem (kg)', 'Fluorta (kg)', 'Blue Dust (kg)', 'S. do Chile (kg)', 'Alumínio Grosso (kg)', 'Calor Liberado KCal/Kg', and 'Total Alumínio na Escória'. Buttons for 'Simular', 'Limpar Simulação', 'Salvar Simulação', and 'Otimizar' are visible, with 'Simular', 'Otimizar', and 'Salvar Simulação' highlighted with red dashed boxes.

Figura 21. Parte de simulação e otimização da receita no sistema MES

Ao finalizar a simulação, é criada uma receita com um código de identificação e todos os parâmetros são enviados para a base de dados. Neste momento, o operador pode acessar o relatório da corrida, e imprimi-lo para levar ao campo e obter todas as informações necessárias para efetuar as pesagens dos insumos e monitorar a performance da batelada. Na figura 22, é apresentado um exemplo de um relatório de corrida preenchido.

 RELATÓRIO CONTROLE REAÇÕES Data Referência: 30/11/2022 22:55:47											
REAÇÃO											
Data		Identificador Simulação		Reação		CF		ID Cuba			
30/11/2022 19:48:01		SIM_30112022_194723		REA-43905		CF-22_12307;CF-22_12337					
Início Reação		Término Reação		Hora Reti. Cadinho		Hora Reti. Pedra		Transbordo		N. Cadinho	
Botão Preso Cadinho		Tempo Reação		Escoria Presa Cadinho		Vazamento		Tempo Vazamento		Responsável Pesagem	
Comentários											
INSUMOS											
Alumínio Fino		Retorno		Alumínio Granulado		Cal Virgem		Pó de Ferro		Excesso Al	
1150		100		0		108,84		0		9,1	
Blue Dust		Fator Alumínio									
727,14		6,71									
Calor Reação		Calor Liberado		Teor Teórico Liga		Conc. Pirocloro		S. do Chile		Alumínio Grosso	
83500		531,98		70		3809		142,27		50,14	
Refusão											
150											
QUALIDADE REAÇÃO (%)											
Nb2O5		Fe2O3		TiO2		MnO2		SiO2		P2O5	
52,27		3,84		7,58		0,19		3,24		0,24	
Ta2O5		BaO		PbO		S		CaO		PR	
0,11		1,76		0,18		0,05		11,03		0,57	

Figura 22. Relatório contendo receita da corrida de código REA-43905.

As informações de tempo de corrida, data e hora de início e término, tempo de vazamento de escória, etc., são preenchidas em outra tela do MES de forma manual pelos operadores do turno. Elas são importantes para auxiliar no monitoramento e controle estatístico do processo.

Ao fixar o excesso de alumínio em 11%, é observado na figura 23 que o fator alumínio passou a se tornar variável por batelada, onde mesmo com a variação dos teores do concentrado alimentado, a dosagem de pó de alumínio foi ajustada levando em consideração as recuperações metalúrgicas dos óxidos presentes e uma dosagem em excesso fixa.

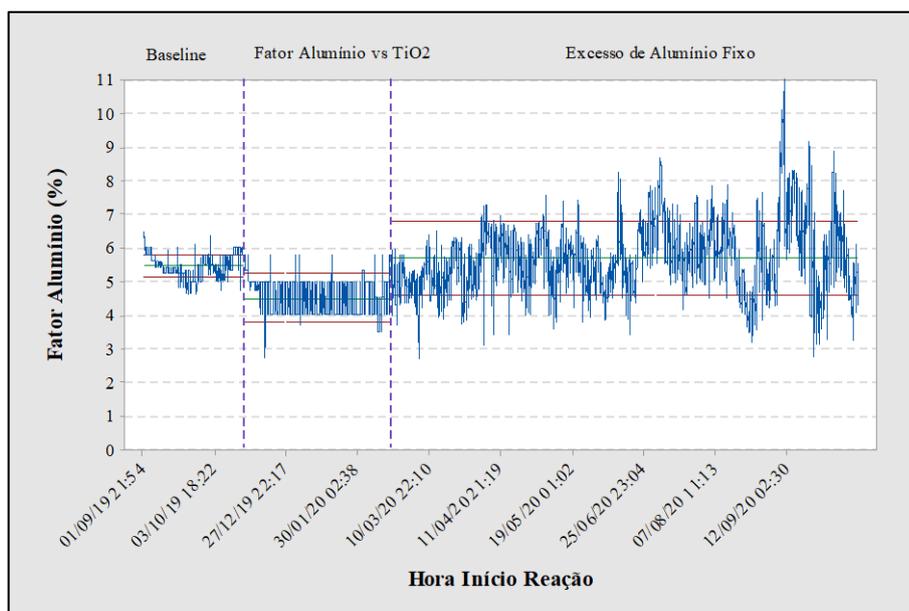


Figura 23. Carta de controle do fator alumínio por corrida

Imediatamente foi observado um ganho consistente na recuperação de nióbio. Na figura 24, é observado o comportamento deste indicador à medida em que foram realizadas as melhorias de processo.

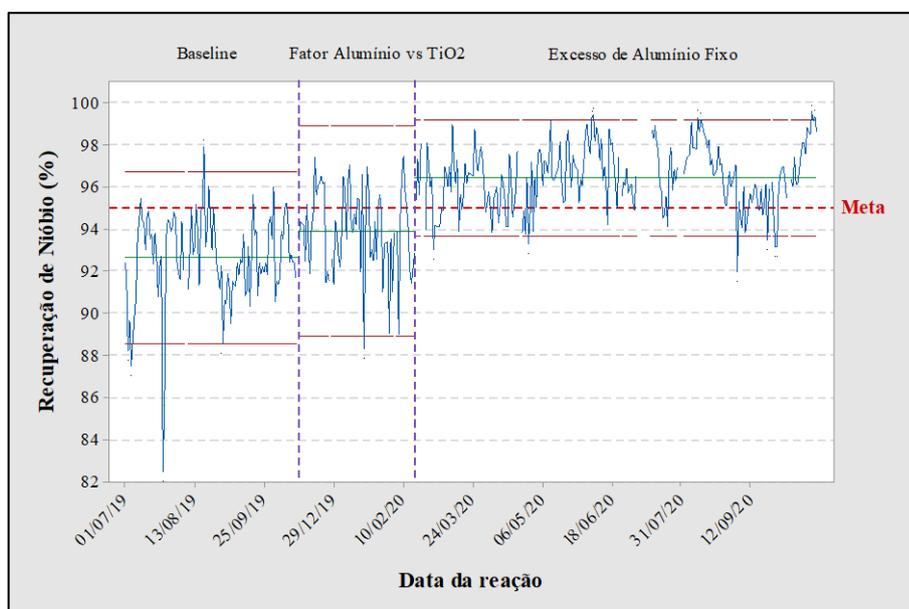


Figura 24. Carta de controle da recuperação metalúrgica de nióbio por dia

Além do ganho de elevação da média da recuperação metalúrgica, houve um ganho de estabilidade significativo. Na tabela 4 é apresentado os resultados de média e

desvio padrão por período. Quanto menor o desvio padrão, menor a variabilidade de uma distribuição de dados. Com isso, se obtém uma maior a previsibilidade e confiança dos resultados para além de melhorar, manter a boa performance, indicando que a melhoria mostrou-se sustentável.

Tabela 4. Resultados de média e desvio padrão da recuperação por período

PERÍODO	RECUPERAÇÃO DE NIÓBIO	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Baseline	92,62	1,36
Fator Alumínio vs TiO ₂	93,91	1,66
Excesso de Alumínio Fixo	96,44	0,91

Por corrida é alimentado em torno de 3800 kg de concentrado de pirocloro com teor próximo a 52% Nb₂O₅. O ganho de 3,82 pontos percentuais apresentado na tabela acima, gera um ganho de produção de 53 kg de nióbio por batelada. Além do ganho de recuperação, obteve-se uma redução do consumo específico de pó de alumínio (figura 25). Isto aconteceu porque alcançou-se um ganho de recuperação sem ter sido necessário aumentar o consumo do insumo, otimizando assim a dosagem e evitando desperdícios.

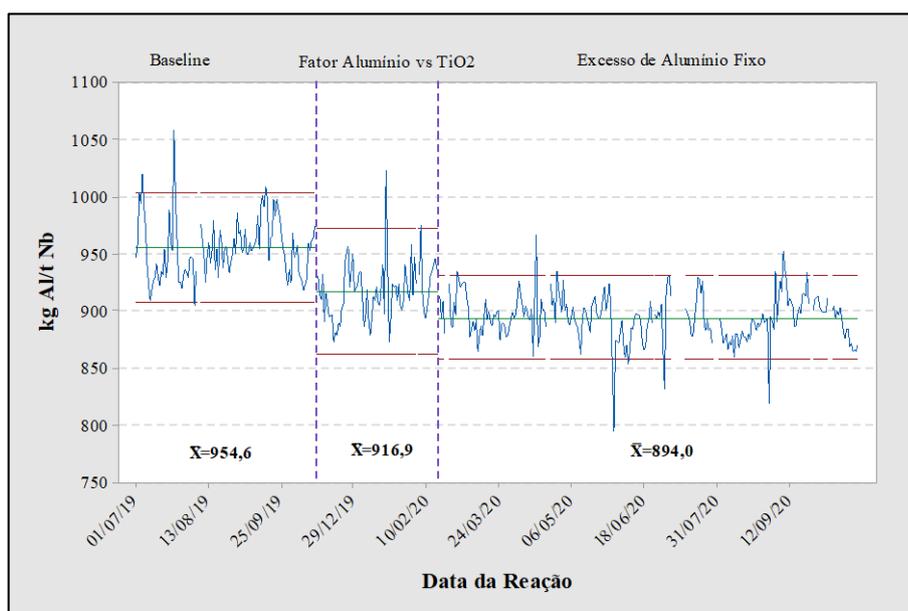


Figura 25. Carta de controle do consumo específico do pó de alumínio por dia

4.2. Testes industriais variando o excesso de alumínio

Inicialmente, para controlar o teor de silício na liga abaixo da especificação de 3%, limitava-se o teor de SiO_2 do concentrado. Na figura 26 a seguir, é observado que o teor de SiO_2 máximo era ajustado rotineiramente para garantir que a liga FeNb se mantivesse dentro da especificação, ou com teor próximo a 3%. O mesmo conceito de trabalho era utilizado para o enxofre e o fósforo.

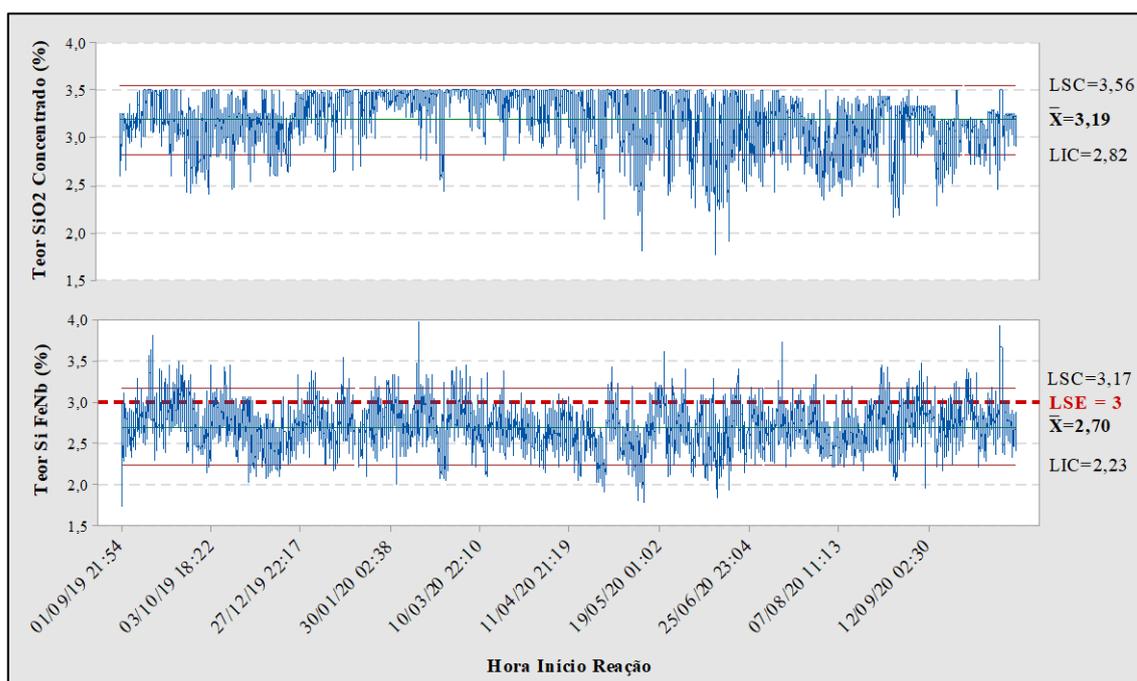


Figura 26. Teor de SiO_2 do concentrado e Si do FeNb por corrida

Esta prática gerava impacto no processo produtivo, pois em casos onde havia grande quantidade de estoque com alto teor de SiO_2 (acima de 3,5%), não era possível consumi-lo na metalurgia, pois caso contrário, seria gerado liga FeNb fora da especificação definida pelos clientes.

Ao analisar as informações geradas pela simulação termodinâmica utilizando o FACT SAGE, surgiu-se a oportunidade de se realizarem testes industriais na planta, modificando o parâmetro de excesso de alumínio, ao invés de mantê-lo fixo. O objetivo inicial era de maximizar a recuperação de nióbio. Porém, é observado também que criase uma oportunidade de produzir liga FeNb dentro dos limites definidos pelos clientes a

partir de estoques de concentrado considerados como fora de especificação, através também da modificação da dosagem de pó de alumínio.

Inicialmente, os testes industriais foram realizados modificando o excesso de alumínio de algumas corridas de 11% para 8,5% e 12,5%. Na ocasião das bateladas em que o excesso foi reduzido para 8,5%, já esperando uma menor recuperação de silício, trabalhou-se com teores de SiO_2 mais altos no concentrado (acima de 3,5%). Já para as reações com excesso de 12,5%, optou-se por trabalhar com teores de SiO_2 mais baixos. Os resultados são apresentados na figura 27.

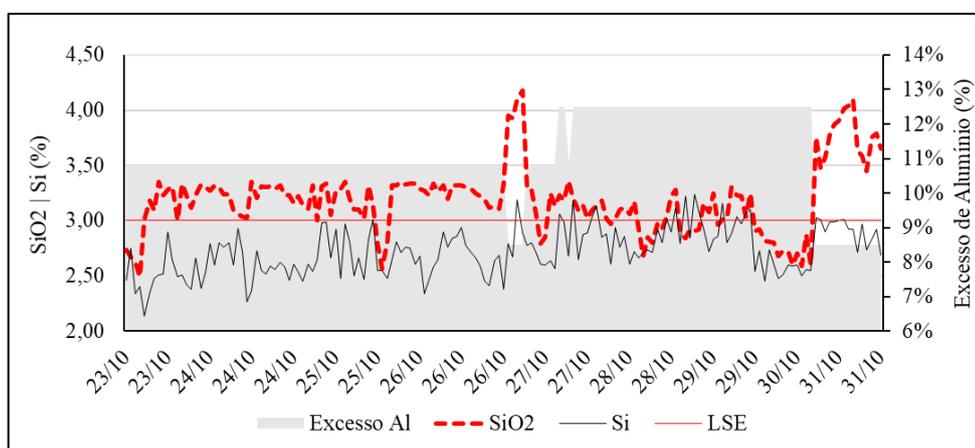


Figura 27. Gráfico do teor de SiO_2 do concentrado e do teor de Si da liga FeNb em linhas e excesso de alumínio em área

Se observa pelo gráfico que em um primeiro período onde trabalhou-se com excesso de alumínio 11%, houve uma diferença considerável entre o teor de SiO_2 do concentrado e o teor de silício no metal. Em seguida são realizadas reações com teor de sílica próximo de 4% e excesso de 8,5%, atingindo ainda assim teores de silício abaixo de 3% e havendo uma diferença ainda maior, indicando uma menor conversão. Em sequência, aumenta-se o excesso de alumínio para 12,5%, e é identificado que a diferença é reduzida, havendo casos onde o teor de silício alcança valores até maiores que o teor de sílica. Por fim, são realizadas novas reações com excesso de 8,5%, confirmando novamente uma menor conversão de sílica em silício metálico.

Para o enxofre, é obtido comportamento inverso, onde nas reações com excesso de alumínio de 11% e 8,5%, o teor de S foi maior na liga que no concentrado, e passa a ser igual ou menor na liga em relação ao concentrado, quando o excesso é aumentado para 12,5% (figura 28).

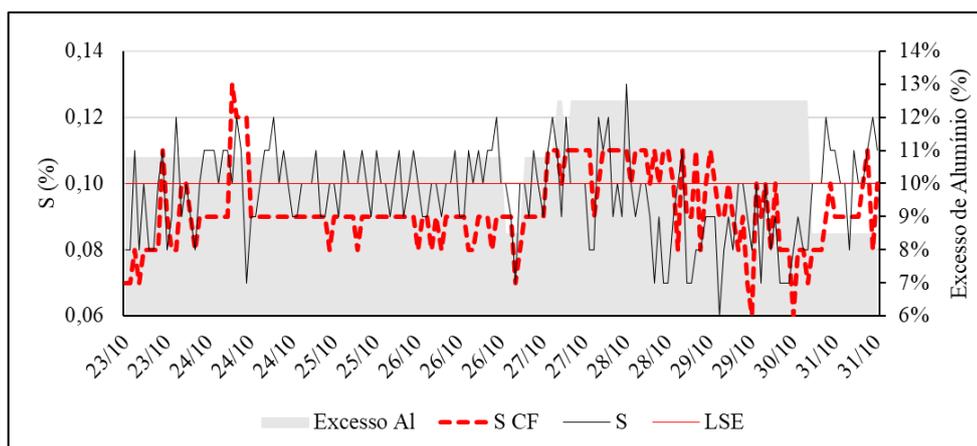


Figura 28. Gráfico do teor de S do concentrado e do teor de S da liga FeNb em linhas e excesso de alumínio em área

Tudo isto é justificado pela recuperação metálica de silício e de enxofre durante o processo de aluminotermia, que apresentam comportamento inverso (figura 29).

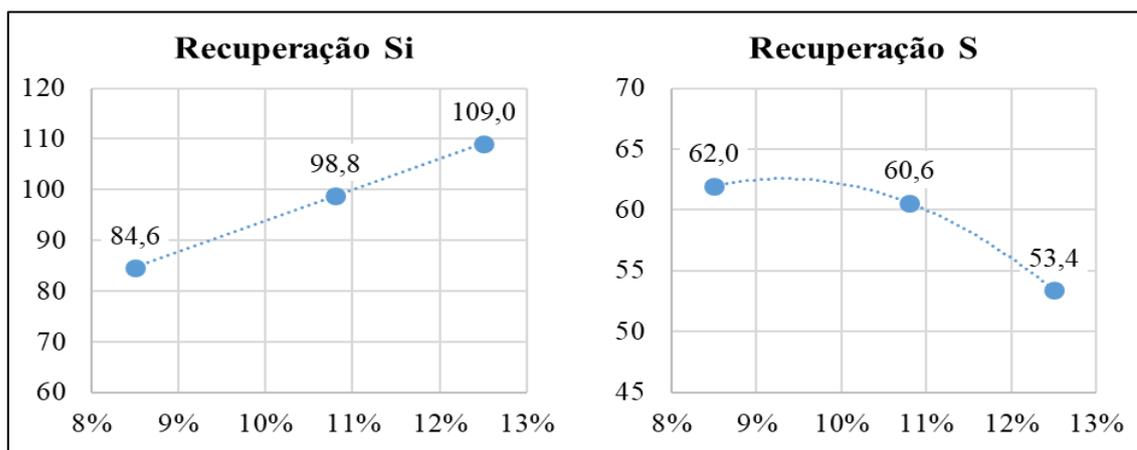


Figura 29. Recuperação de silício e enxofre em função do excesso de alumínio

O valor acima de 100% para a recuperação de silício com excesso médio de 12,5% se justifica pelo fato de haver contaminação do FeNb com sílica residual presente nos

insumos e da areia utilizada como isolante térmico na confecção do ninho e que fica em contato direto com a mistura e o metal.

Com os dados obtidos e o histórico da conversão de enxofre e silício em função do excesso de alumínio é possível calcular qual seria o teor máximo de sílica e enxofre do concentrado para se atingir a especificação de 3% de silício e 0,10% de enxofre. Para se obter uma margem de confiança, calculou-se também quais deveriam ser os teores máximos para se atingir 2,9% Si e 0,08% S.

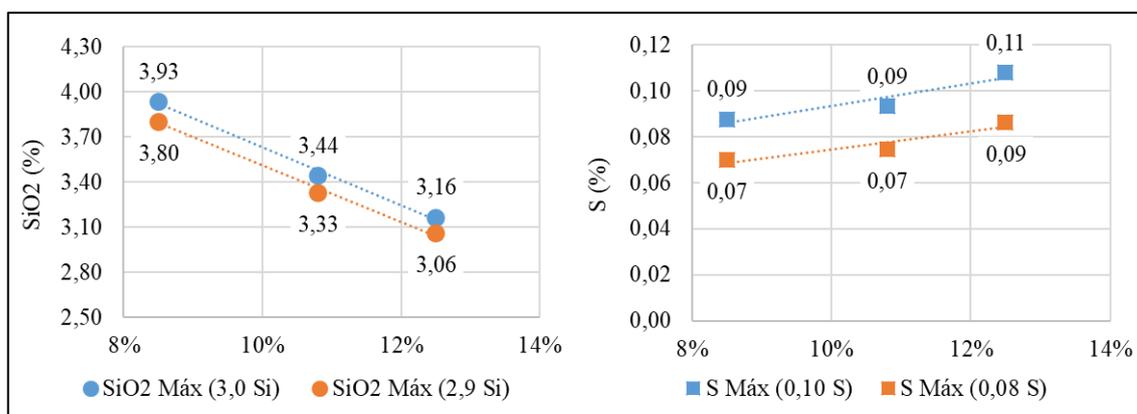


Figura 30. Teores de SiO₂ e S máximos do concentrado para atingir a especificação de Si e S do FeNb

Outro resultado muito importante que se confirmou durante os testes foi em relação a recuperação de nióbio, que também apresentou correlação direta com a dosagem em excesso de pó de alumínio. Na figura 31 é apresentado um histograma da recuperação de nióbio e um histograma do teor de nióbio na escória, com curvas de distribuição normal para os diferentes valores de excesso de alumínio. A curva verde, que representa o maior valor de excesso de alumínio, apresentou maior recuperação de nióbio e menor teor de nióbio na escória (menor perda). Já a curva azul, com o menor excesso de alumínio, apresentou a pior média de recuperação de nióbio, e maior teor de nióbio na escória.

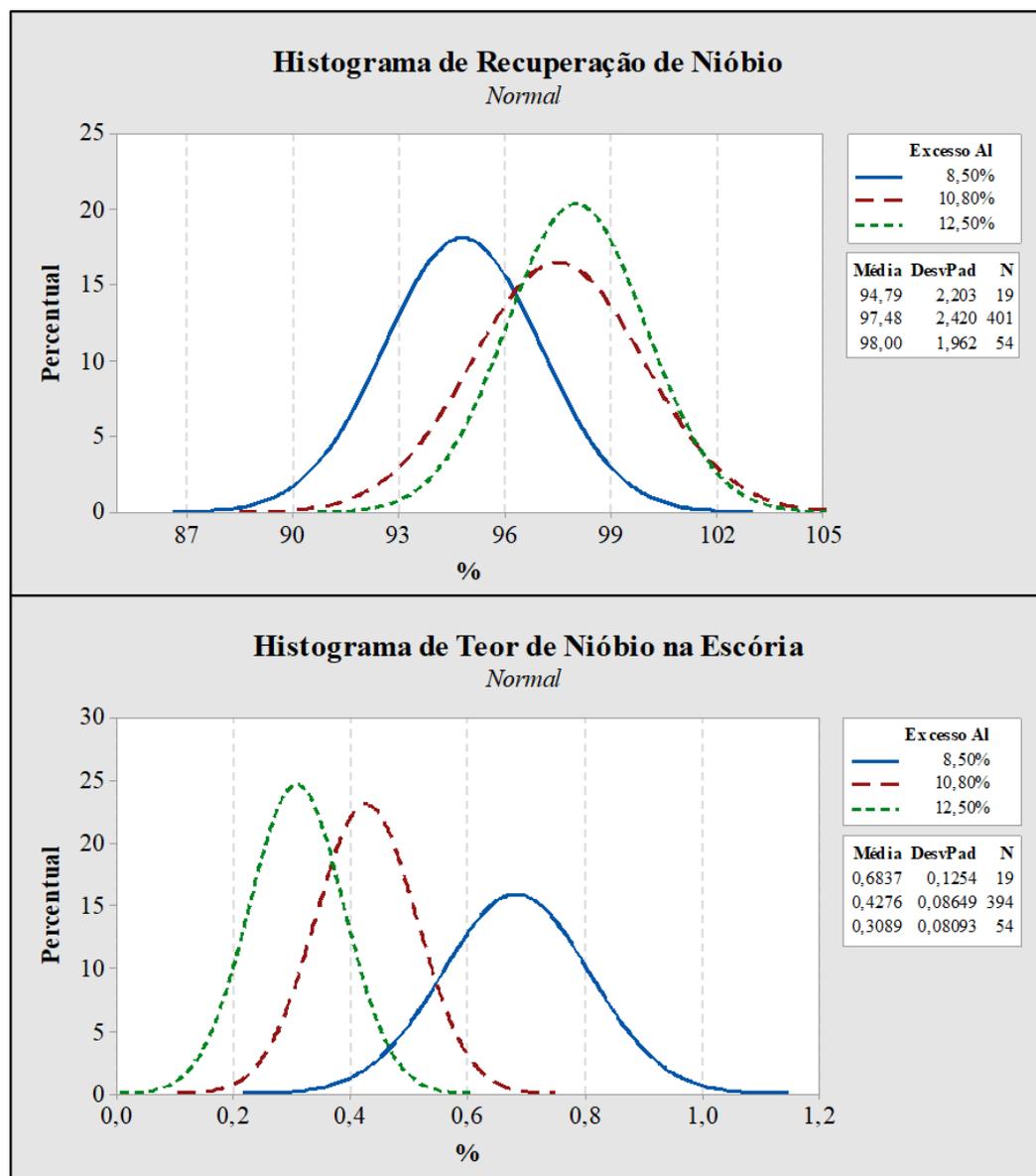


Figura 31. Histograma da recuperação de nióbio e do teor de nióbio na escória em função do excesso de alumínio

Como foi visto que a recuperação de nióbio é diretamente impactada pelo excesso, o ideal é que se trabalhe com o máximo valor possível. Entretanto, como também há uma maior recuperação de silício, o que acaba limitando são os teores de sílica do concentrado. Indiretamente se cria uma relação de que, quanto menor este teor de SiO_2 , maior será a recuperação de nióbio.

4.3. Otimização da operação com o excesso de alumínio

Para encontrar as melhores condições de trabalho, visando ao mesmo tempo que maximizar a recuperação de nióbio, possibilitar também o consumo de estoque fora de especificação, foram realizados novos testes industriais modificando o excesso de alumínio até 14%. A partir dos resultados encontrados foram calculados os novos intervalos de teor de sílica e enxofre que possibilitam a produção de liga dentro da especificação, modificando o excesso de alumínio.

Para direcionar ao time de operação, uma nova forma de trabalho foi criada e ao invés de fixar o excesso de alumínio, este passou a se tornar variável de acordo com os teores do concentrado. Um OCAP (*Out of Control Action Plan*) foi criado para isto (figura 32), e para não impactar severamente a recuperação de nióbio com a redução do excesso de alumínio, foi limitado o valor do excesso em 8,5%.

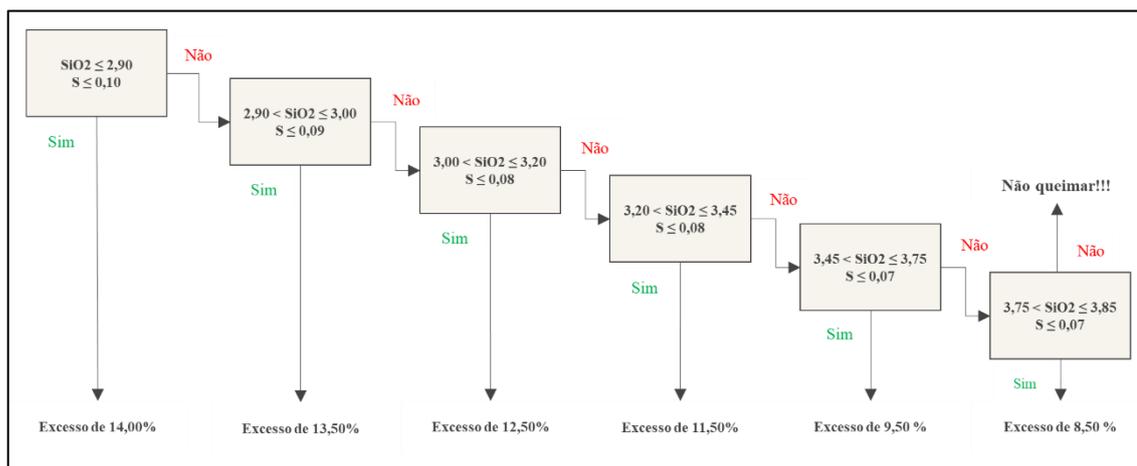


Figura 32. OCAP para determinação de teores de SiO₂ e S da alimentação da metalurgia

Para garantir a qualidade da liga FeNb em termos de silício e enxofre, estes limites eram constantemente revisados e compartilhados com a operação. O processo ocorreu desta forma por um longo período, e de imediato, gerou ganhos de produtividade e redução de estoques intermediários de concentrado, visto que até aquele momento, só eram realizadas reações na metalurgia caso o teor de SiO₂ fosse de no máximo de 3,5%.

À medida em que os estoques foram reduzindo, e a produção da metalurgia foi sendo cada vez mais impactada pela produção nova das usinas, houveram períodos onde o teor de sílica do concentrado produzido pelas usinas de concentração atingiram valores

acima dos limites máximos definidos pelo OCAP. A solução foi realizar novos testes para verificar se seria possível produzir liga FeNb com teor de silício médio de 3% com teores de SiO_2 no concentrado acima de 4%, verificando também os impactos na recuperação de nióbio.

Foi calculado um cenário para estes possíveis teores de SiO_2 através da extrapolação de uma regressão polinomial quadrática com base nos valores obtidos na rotina com excesso de alumínio variando entre 8,5 e 14%. Os resultados dos testes industriais foram próximos dos calculados, indicando boa aderência a curva (figura 33).

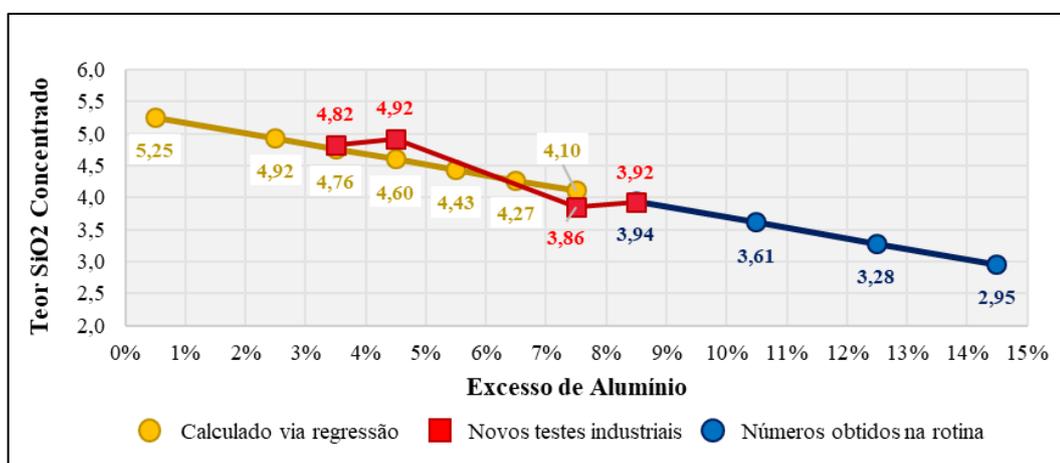


Figura 33. Teor de SiO_2 máximo no concentrado para atingir Si abaixo de 3% no FeNb em função do excesso de alumínio

Entretanto, houve impacto significativo na recuperação de nióbio. Ao reduzir o excesso de 8,5% para 3,5%, foi possível alimentar a metalurgia com até 4,82% SiO_2 . Entretanto, a recuperação de nióbio foi reduzida de 96,1% para 92,5% (figura 34).

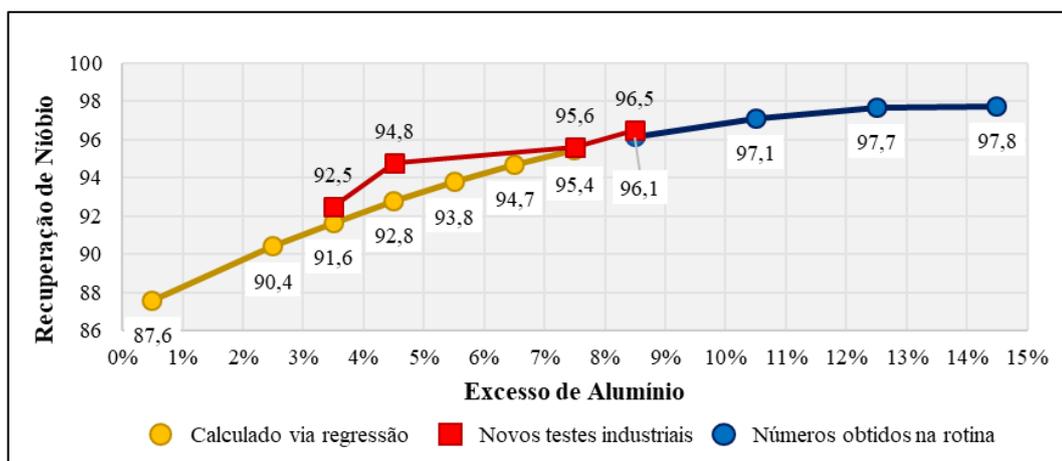


Figura 34. Recuperação de nióbio em função do excesso de alumínio

Novos testes continuaram sendo realizados até obter nova curva polinomial quadrática do excesso de alumínio com resultados reais em função do teor de SiO_2 . De posse da nova curva, foi atualizado OCAP com a diretriz de operação de qual o valor exato de excesso de alumínio a utilizar a partir do teor de SiO_2 e S, ao invés de intervalos. Isso gerou ganho imediato, uma vez que foi possível maximizar o excesso de alumínio e ainda assim atingir a especificação da liga em cada uma das reações realizadas.

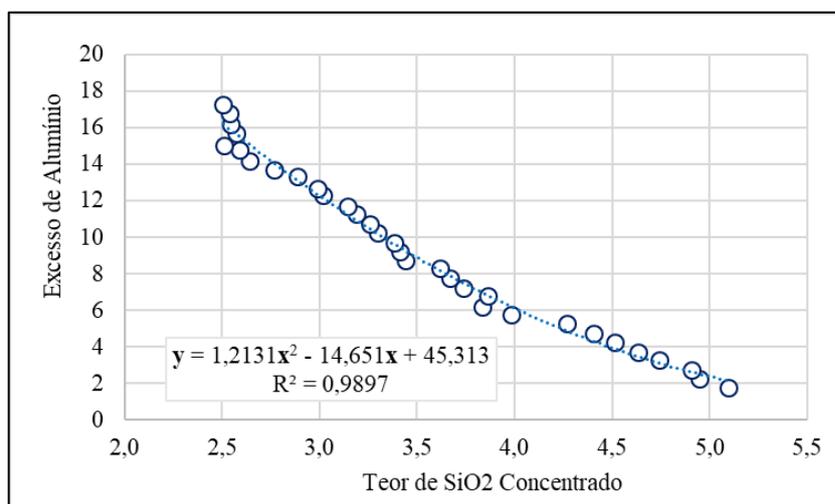


Figura 35. Gráfico de dispersão do excesso de alumínio em função do teor de SiO_2

Este ganho de flexibilidade gera um benefício em vários aspectos, sendo o mais relevante a transformação dos estoques intermediários e produção nova das usinas fora de especificação em produto acabado (FeNb). Senão fosse por esta iniciativa, certamente

a CMOC não teria alcançado os valores de produção de liga FeNb obtidos mensalmente, impactando assim diretamente na expedição de produto acabado aos seus clientes. Na figura 36, é apresentado um gráfico do teor de sílica do concentrado e do teor de silício da liga. A partir dele é possível concluir, que depois que o excesso de alumínio passou a se tornar variável por corrida, houveram períodos onde o teor de sílica foi até maior que 4%, mas a liga FeNb permaneceu com resultados médios dentro da especificação solicitada por seus clientes.

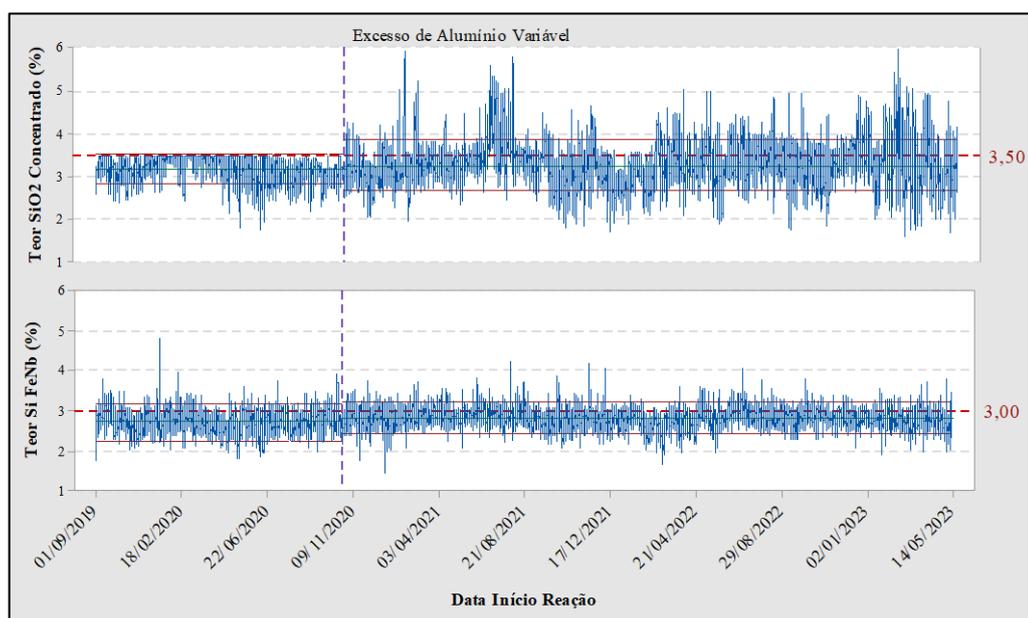


Figura 36. Teor de SiO₂ do concentrado e teor de Si do FeNb após tornar o excesso de alumínio variável

4.4. Consumo de estoque fora de especificação

Uma das 3 usinas de concentração, denominada de *Boa Vista Fresh Rock* (BVFR), sempre teve dificuldades para controle de SiO₂ no concentrado da flotação de pirocloro e houveram diversos momentos ao longo de seu período produtivo da usina em que fora gerado produto fora de especificação, que não possibilitava seu consumo nas etapas subsequentes nem através de blend (mistura) com produção nova dentro da especificação e com o produto das demais usinas. Quando ultrapassava, por exemplo, o teor de 3,5% de SiO₂, normalmente esta produção era mantida em estoque e assim permanecia por longos períodos. Isso foi alterado a partir de outubro de 2020, com as modificações

mencionadas no OCAP, e ao longo dos meses seguintes é possível observar meses em que mais de 70% das reações foram realizadas com teor de SiO_2 acima deste limite (Figura 37).

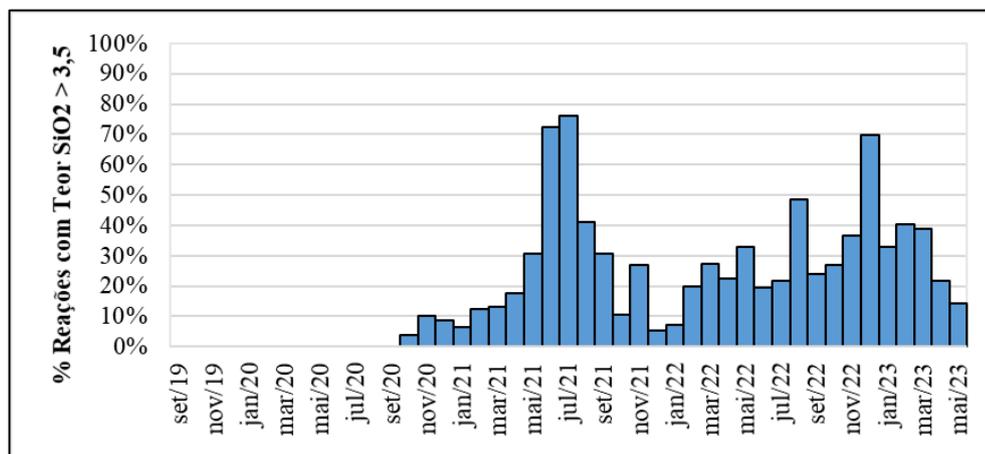


Figura 37. Percentual de reações realizadas com teor de SiO_2 acima de 3,5%

Ao todo foram realizadas 4.700 reações de outubro de 2020 até maio de 2023, totalizando mais de 6.000 toneladas de nióbio produzidas que foram destinadas para os clientes da CMOC, e geraram receita para a companhia. Na figura 38 abaixo, é possível observar o comportamento dos estoques de concentrado lixiviado e calcinado fora de especificação ao longo dos meses, mostrando significativa redução.

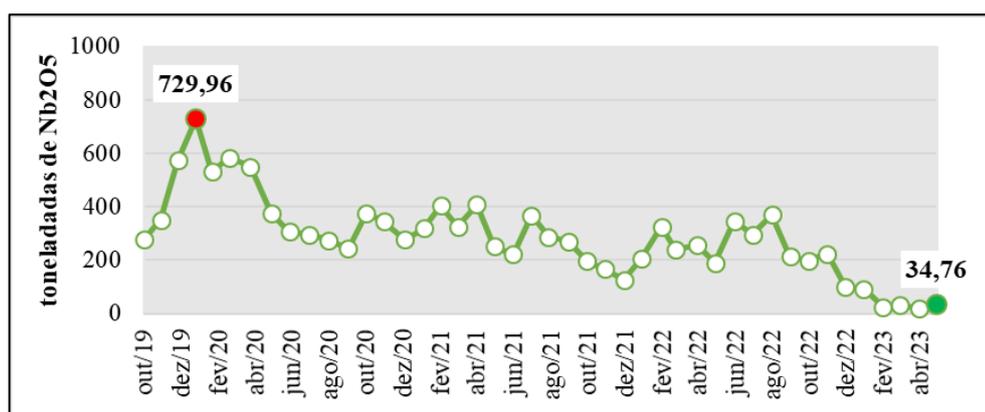


Figura 38. Evolução dos estoques de concentrado fora de especificação em sílica

O gráfico da figura acima não apresenta a produção fora de especificação que foi gerada pelas usinas, mas ainda consumida dentro do próprio mês. Porém é observado que

ao final de dezembro de 2019, havia um estoque de 729,96 toneladas de Nb_2O_5 e que ao final de abril, apenas 34,76, resultando em uma redução total de quase 695 toneladas. Dentro deste cenário ainda há outro ganho, que está relacionado com o fato de sempre transformar produção nova das usinas em liga FeNb, não gerando acúmulo em etapas intermediárias do processo produtivo.

4.5. Maximização de recuperação de nióbio

Depois de todas as informações apresentadas, é fácil concluir que o excesso de alumínio é um indicador fundamental dentro do processo de aluminotermia empregado na companhia. Na figura 39, é apresentado em um gráfico de dispersão a alta correlação envolvida entre o excesso de alumínio e a recuperação de nióbio.

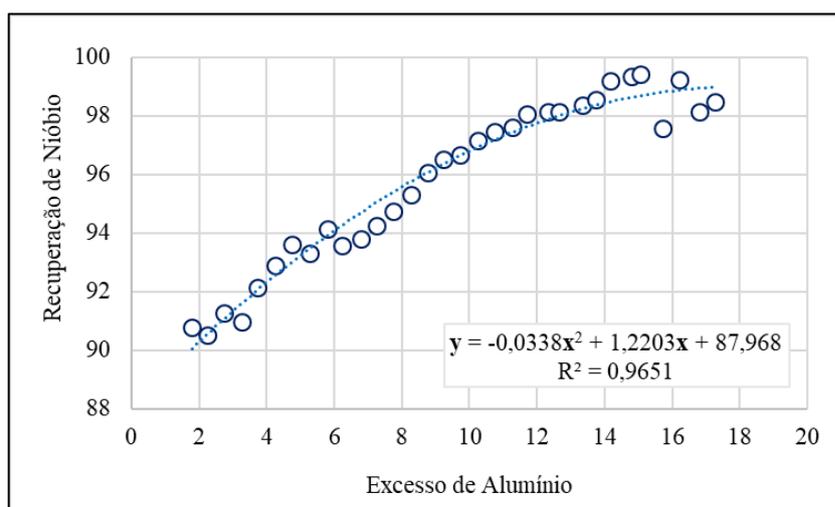


Figura 39. Gráfico de dispersão da recuperação em função do excesso de alumínio

A curva polinomial de ordem 2, apresenta um coeficiente de correlação R^2 próximo de 1, indicando uma boa aderência a curva e uma correlação positiva significativa. Importante mencionar que para construção da curva, não foram excluídos *outliers*, o que traz uma maior confiabilidade para a correlação. Também pelo gráfico da figura 39, é possível observar que a partir de valores de excesso de alumínio acima de 15,5%, a recuperação de nióbio começa a ser impactada negativamente. Provavelmente isto acontece, porque o alumínio começa a consumir calor, o que foi visto na simulação

termodinâmica da figura 26, realizada no software Fact Sage, onde a temperatura máxima da batelada começa a reduzir.

Como o excesso de alumínio passou a ser uma função do teor de SiO_2 do concentrado, a recuperação também foi, e era maximizada ou minimizada quando havia variação neste teor. Na figura 40 é apresentado o comportamento da recuperação de nióbio no período de outubro de 2016 a abril de 2023. Em outubro de 2021, foi alcançado o maior valor já registrado pela companhia de 99,26%. Com relação aos meses após março de 2020, em que foi alcançado valor inferior a meta de 95%, tratam-se de períodos em que as usinas de concentração tiveram dificuldade para controle da especificação, e para não comprometer o plano de produção e de expedição de liga FeNb, a companhia optou por produzir e impactar a recuperação de nióbio da etapa de aluminotermia.

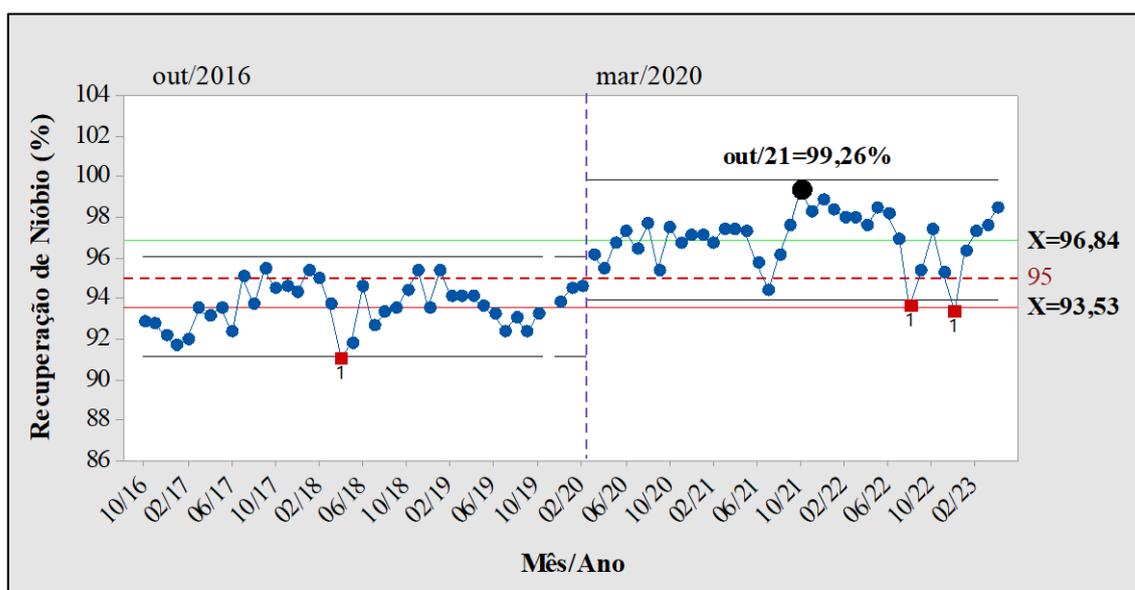


Figura 40. Carta de controle da recuperação de nióbio por mês

O ganho observado de 3,31 pontos percentuais gera um ganho de produção de mais de 300 toneladas de nióbio por ano, e de março de 2020 a abril de 2023 (segundo período do gráfico da figura 40), um ganho superior a 960 toneladas. Aplicando um preço estimado de 40 dólares por kilograma de nióbio e uma taxa cambial de 5 reais por dólar, tem-se um ganho de mais de 192 milhões de reais em receita.

O pó de alumínio é o custo variável mais relevante na produção de liga ferri-nióbio, devido ao seu alto valor agregado. Na figura 41, é possível observar o comportamento do consumo específico do insumo de janeiro de 2018 a abril de 2023, sendo observada uma mudança de patamar a partir de março de 2020, mês em que se iniciou as otimizações e aplicação do indicador “excesso de alumínio”.

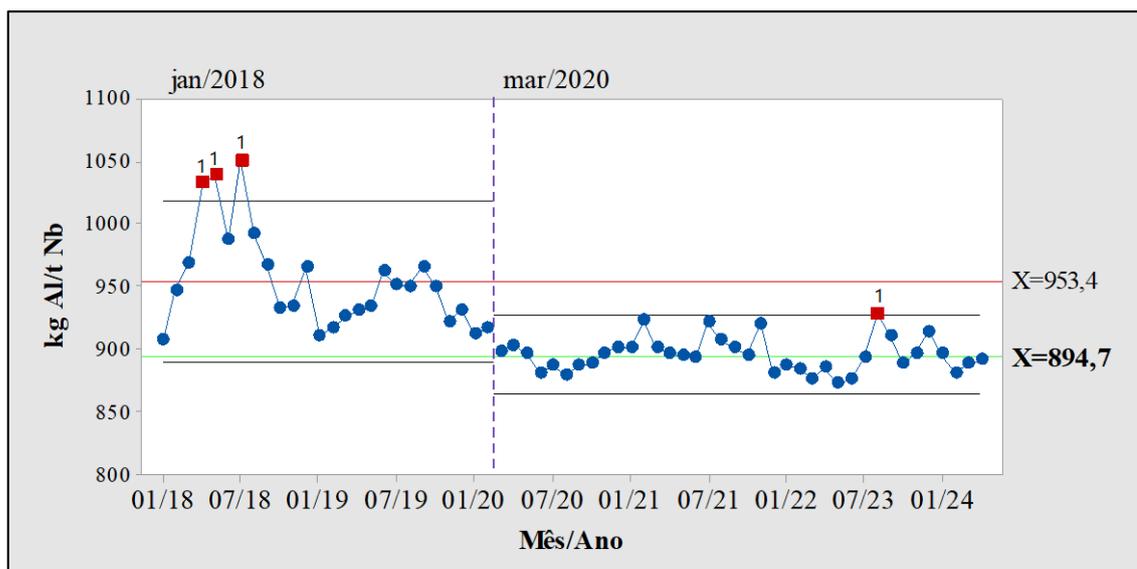


Figura 41. Carta de controle do consumo específico de pó de alumínio por mês

A redução de 59 kg por tonelada de nióbio produzida na metalurgia, gera uma redução de consumo de alumínio de mais de 500 toneladas por ano, e de março de 2020 a abril de 2023 (segundo período do gráfico da figura 42), uma redução de 1.650 toneladas do produto. O preço de compra do pó de alumínio no Brasil é controlado pela London Metal Exchange (LME) e considerando um valor de cerca de R\$20,00 por kilograma, tem-se uma redução de custo de mais de 33 milhões de reais no período.

Por fim, mas não menos importante, tem-se o ganho com a transformação dos estoques intermediários de concentrado de pirocloro fora de especificação em liga FeNb. Senão fosse pelas otimizações realizadas na etapa de aluminotermia, os estoques certamente estariam ainda mais altos, e a redução de 695 toneladas de Nb_2O_5 não teria contribuído para o atingimento das metas de produção estipuladas pela companhia nos últimos anos.

Todos estes cálculos e resultados refletem o quão relevante é a recuperação metalúrgica de um metal de interesse dentro de um negócio de mineração. Com poucos pontos percentuais de ganho, um negócio pode deixar de ser economicamente inviável para se tornar um projeto extremamente lucrativo.

5 – CONCLUSÃO

Resultados expressivos vem sendo conquistados na planta de metalurgia da CMOC, no que tange o aumento de eficiência, a redução de custos e a estabilidade operacional. Ao comparar os resultados de recuperação médios obtidos de março de 2020 à abril de 2023 com o histórico dos anos anteriores, é observado uma mudança de patamar e uma melhoria sustentável.

Neste período foi calculado um ganho de produção de 960 toneladas de nióbio e uma economia de mais de 500 toneladas de pó de alumínio. Juntos, tem-se um ganho financeiro de 225 milhões de reais, que já foram convertidos em receita para a companhia.

O ponto chave deste trabalho foi entender o comportamento da recuperação metalúrgica dos principais óxidos presentes na aluminotermia, e associá-lo a dosagem de pó de alumínio. Neste aspecto é comprovado a importância de se trabalhar com uma quantidade de alumínio em excesso, e que pequenas variações neste excesso geram mudanças relevantes no processo.

Além de criar a possibilidade de maximização da recuperação de nióbio, foi observado que é possível também minimizar as recuperações de outros contaminantes, como é o caso do silício e do enxofre, garantindo assim a manutenção da especificação da liga FeNb. Com estas otimizações no parâmetro de excesso de alumínio, foi possível consumir grande parte do estoque de concentrado intermediário fora de especificação, e transformá-lo em produto acabado para posterior expedição aos seus clientes. São mais de 470 toneladas de produto que vieram do estoque, contribuindo com uma receita bruta adicional de 94 milhões de reais.

Para alcançar a melhoria, foi necessário realizar um estudo detalhado envolvendo a termodinâmica presente na aluminotermia, fazendo sempre uma associação de análises estatísticas com a teoria. Uma vez alcançado os bons resultados, foi necessário criar padrões para mantê-los, aplicando a gestão do conhecimento para garantir o sucesso do gerenciamento da rotina.

6 – REFERÊNCIAS

BRACARANSE, A. Q. **PROCESSOS DE SOLDAGEM – ALUMINOTERMIA**. MINAS GERAIS. 2000. APOSTILA. DISPONÍVEL EM: <https://infosolda.com.br/wp-content/uploads/downloads/artigos/processos_solda/aluminiotermia.pdf>. ACESSO EM 22 NOV. 22.

BRUZIQUESI, C.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A.; OLIVEIRA, L. **NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL**. QUÍMICA NOVA 42.10 (2019): 1184-1188.

CAMPOS, V. F. **GERENCIAMENTO DA ROTINA DO TRABALHO DO DIA-A-DIA**. NOVA LIMA: INDG TECNOLOGIA E SERVIÇOS, 2004.

DA SILVA, C. S. **BALANÇO MINERAL BRASILEIRO**. DNPM. GOIANIA, P. 17. 2001.

DA SILVA, J. D. ET AL. **PRODUÇÃO DE NIÓBIO A PARTIR DO BENEFICIAMENTO DE ROCHA FRESCA DA MINA BOA VISTA**. 18º SIMPOSIO DE MINERAÇÃO, SÃO PAULO. 2017.

CASTRO, L. F. A.; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P.; **TERMODINÂMICA METALÚRGICA**. ESCOLA DE ENGENHARIA DE MINAS DA UFMG. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS. NOVEMBRO, 2004.

DE LIMA, J. M. G. **RELATÓRIO TÉCNICO 20 - PERFIL DA MINERAÇÃO DO NIÓBIO**. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. BRASÍLIA, P. 19. 2010.

GASIK, M. I. **TECHNOLOGY OF NIOBIUM FERROALLOYS**. IN: GASIK, M. I. **HANDBOOK OF FERROALLOYS**. OXFORD. CAP. 14. 2013.

ITMAN FILHO, A.; DA SILVA, R. V.; DE OLIVEIRA, P. G. B.; MARTINS, J. B. R.; BOSE FILHO, W. W.; STRANGWOOK, M. **INFLUENCE OF NIOBIUM AND MOLYBDENUM ON MECHANICAL STRENGTH AND WEAR RESISTANCE OF MICROALLOYED STEELS**. MATERIALS RESEARCH, V. 20, N. 4, P. 1029-1034, 5 JUN. 2017. DISPONÍVEL EM: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1101>>. ACESSO EM: 22 NOV. 2022.

PALMIERI, M. **MODELO GEOLÓGICO E AVALIAÇÃO DE RECURSOS MINERAIS DO DEPÓSITO DE NIÓBIO MORRO DO PADRE, COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO CATALÃO II, GO**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA. BRASÍLIA, P. 126. 2011.