

N-SARCOSINA COMO COLETOR EM MINÉRIOS FOSFÁTICOS COM GANGA DE CARBONATOS

G. M. Lopes ¹, L. M. Antônio ², P.R.G. Brandão ³

¹Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas– CPGEM - Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia –Bloco 2 – sala2230 – Campus da UFMG - Pampulha
CEP.: 31270-901 – Belo Horizonte – MG. e-mail: gil1203@gmail.com

²Departamento de Engenharia Metalúrgica - Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia –Bloco 2 – sala2233 – Campus da UFMG – Pampulha-CEP.: 31270-901 – Belo Horizonte – MG

e-mail: loudianamosqueira@yahoo.com.br

³Departamento de Engenharia de Minas - Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia –Bloco 2 – sala4236 – Campus da UFMG – Pampulha-CEP.: 31270-901 – Belo Horizonte – MG – UFMG

e-mail: pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

Com a crescente demanda por alimentos, a indústria do fósforo encontra-se em pleno crescimento. Os minérios fosfáticos brasileiros são, em sua maioria, de origem ígnea e os minerais associados são apatita (portador de fósforo) e carbonatos e silicatos (minerais de ganga). A principal técnica usada no beneficiamento desses minérios é a flotação usando ácidos carboxílicos como coletores dos minerais fosfatados. Os ácidos carboxílicos usados atualmente não têm seletividade satisfatória, uma vez que a superfície da apatita e da calcita são, quimicamente, muito similares. Reagentes da família da sarcosina são empregados com sucesso em plantas de flotação de minérios fosfáticos com ganga de carbonatos, como na mina Siliinjärvi na Finlândia, desde a década de 80. Neste trabalho, os testes de microflotação usando tubo de Hallimond mostraram a oleilsarcosina como um reagente promissor no processamento dos minérios fosfáticos com ganga carbonática, com boa seletividade. A oleilsarcosina mostrou maior afinidade pela apatita do que pelos minerais de ganga (calcita e dolomita). Mesmo usando uma pequena dosagem de oleilsarcosina, a flotabilidade da apatita estava em torno de 95%, enquanto que calcita e dolomita apresentaram 14% e 5% de flotabilidade, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: apatita, fertilizantes, carbonatos, seletividade, sarcosinato.

INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento não-metálico que não é encontrado na natureza na forma livre. Desempenha importantes funções na vida animal e vegetal. O fósforo, em termos mundiais, está contido em depósitos de origem ígnea, sedimentar e biogênica. Os depósitos sedimentares e ígneos constituem as reservas mais importantes desse elemento. No Brasil, cerca de 80% das jazidas de fosfatos naturais são de origem ígnea com presença acentuada de rocha contendo carbonatos e minerais micáceos, com baixo teor de P_2O_5 . Os principais minerais presentes nos depósitos brasileiros são as apatitas ($Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$), calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e silicatos (Souza, 2001).

As rochas fosfatadas são processadas em usinas de beneficiamento de minérios, usando, sobretudo, a técnica de flotação com o objetivo de elevar o teor de P_2O_5 e reduzir os teores de impurezas como MgO , CaO e SiO_2 , prejudiciais aos processos subsequentes aos quais o concentrado fosfático é submetido. A principal aplicação do fósforo extraído das rochas fosfatadas é a produção de fertilizantes e com a crescente demanda mundial pela produção de alimentos, a indústria do fósforo apresenta grande tendência de expansão.

De acordo com Fuerstenau (1976), os minerais semissolúveis como apatita, calcita e dolomita são recuperados usando a técnica de flotação, onde o estado hidrofóbico é criado pela quimissorção das espécies solúveis de ácidos carboxílicos. Segundo Rao (2004), os ácidos carboxílicos são usados na forma de seus sais solúveis de sódio ou potássio. As espécies químicas presentes dependem, além de outros fatores, do pH e da concentração da solução. O Hidrocol®, usado como coletor aniônico, é um ácido graxo parcialmente hidrogenado, fabricado pela Hidroveg e utilizado industrialmente na flotação de fosfato na empresa Valefert (nas unidades Catalão e Tapira).

Smith (1988) descreve o equilíbrio dos reagentes zwitteriônicos em diferentes regiões de pH. Quando um surfatante anfotérico é dissolvido em água, em meio ácido, o par de elétrons não ligantes do nitrogênio tem a capacidade de aceitar um próton. A aceitação desse próton promove o aparecimento de uma carga positiva na molécula, ou seja, em solução ácida, o surfatante é um sal catiônico de amina. Na região isoelétrica, as cargas positiva e negativa são iguais e diz-se que a molécula está na forma zwitteriônica: cargas positiva e negativa simultaneamente. A figura 1 exemplifica o comportamento zwitteriônico do ácido alquil-2-aminopropiônico.

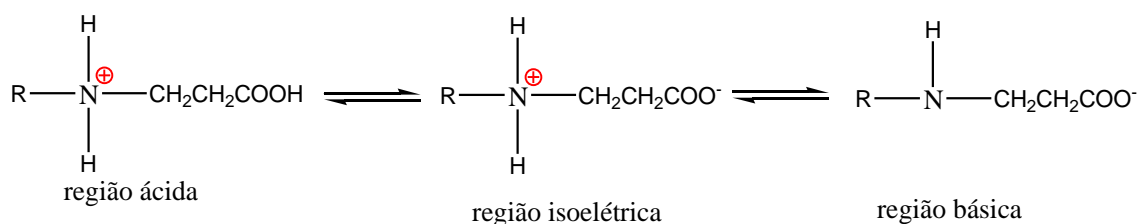


Figura 1: Comportamento de um reagente anfotérico em diferentes regiões de pH (Smith, 1988).

A figura 2 (a) mostra a estrutura química do oleato, que é o principal componente ativo dos ácidos graxos usados na flotação dos minerais semissolúveis. A figura 2 (b) mostra a estrutura química do oleoil sarcosinato, principal componente do Hamposyl O®, usado como coletor de apatita.

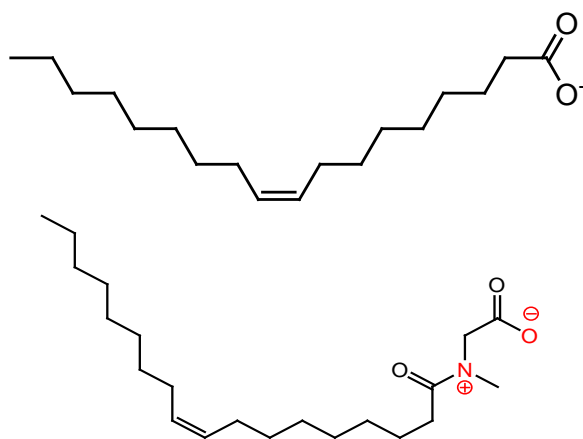


Figura 2: (a) estrutura química do íon oleato O[⊖])

(b) estrutura do oleilsarcosinato (Hamposyl

Kiukkola (1980) testou a concentração do mesmo minério fosfatado da mina de Siilinjärvi, na Finlândia, usando diferentes reagentes, na tentativa de deprimir os carbonatos e silicatos. Os testes em escala de bancada usando sarcosina N-substituída mostraram que o reagente desenvolvido pela Berol Kemi AB era bastante seletivo para a apatita em condições apropriadas. O minério testado continha 10% de apatita, 20% de carbonatos, 60% de flogopita e outros silicatos. A melhor condição forneceu um concentrado com teor de $P_2O_5 > 35\%$ e recuperação maior do que 85%.

Boyko *et al.* (1988) investigaram a flotação de apatitas de origem ígnea usando coletores da família das sarcosinas. Segundo os autores, a seletividade do reagente sarcosinato se deve à adsorção específica desse reagente sobre apatita, de modo que a adsorção específica do grupo nitrogenado ativa a adsorção do grupo carboxila. A principal diferença entre o sarcosinato e os ácidos carboxílicos (no caso, oleato), está na presença da ligação peptídica do acilaminoácido (grupo funcional amida), que o torna mais seletivo para apatita.

Diante do exposto anteriormente, faz-se necessária a busca por rotas alternativas de concentração dos minérios fosfatados de origem ígnea. Tal objetivo é extremamente complexo uma vez que os minerais que compõem esse tipo de minério, basicamente apatitas e carbonatos, têm superfícies quimicamente muito similares. Os reagentes tradicionalmente usados na flotação de minérios fosfáticos são os ácidos graxos, embora não sejam muito seletivos. Reagentes da família da sarcosina foram testados e apresentam-se promissores quanto à seletividade entre apatita e carbonatos.

MATERIAIS E METODOLOGIA

A composição química das amostras minerais foi determinada por fluorescência de raios x e os resultados estão mostrados na tabela 1. Os resultados da difração de raios x também estão mostrados na tabela 1, onde observa-se que as amostras são constituídas, principalmente, de apatita, calcita e dolomita. As amostras mostraram-se bastante puras (teores dos minerais de interesse maiores do que 90%) e adequadas ao escopo do trabalho.

Na tabela 2, estão sumarizados os reagentes utilizados e suas respectivas funções.

Tabela 1: Composição química e mineralógica das amostras minerais

Mineral	% P ₂ O ₅	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% TiO ₂	% apatita	% calcita	% dolomita	minerais identificados na DRX
Apatita	39,08	1,09	0,1	50,67	0,03	2,86	0,04	92,48	*	*	flúor(?)apatita, quartzo
Dolomita	0,22	1,95	18,58	29,19	0,04	0,71	0,08	*	*	96,11	dolomita, barita
Calcita	1,04	0,35	1,41	51,13	0,09	0,69	0,05	*	91,30	*	calcita, dolomita, quartzo

Tabela 2: Reagentes utilizados e suas funções

Reagente	Fabricante/Fornecedor	Função
Ácido oleico, 99%	Sigma Aldrich®	Coletor
Hamposyl O (oleoilsarcosina)	Hampshire®	Coletor
Hidrocol®	Hidroveg/Valefert	Coletor
Ácido clorídrico	Vetec	Modificador de pH
Hidróxido de sódio	Vetec	Modificador de pH

Preparo dos Reagentes

Preparo do Hamposyl O (oleoilsarcosina, Hampshire)

1. Pesar 0,1g do reagente em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 20mL de água deionizada e levar ao agitador magnético em velocidade moderada por 3 minutos.
3. Adicionar 0,5mL de NaOH 1%p/v.
4. Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.
5. Anotar o pH da solução final.

Concentração final obtida: 0,1% p/v ou 1g/L.

Preparo do ácido oleico (Sigma Aldrich, 99%)

1. Pesar 0,25g de ácido oleico em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 5mL de água deionizada lavando bem as paredes do béquer.
3. Agitar em velocidade elevada por 1 minuto e aquecer até 50°C.
4. Adicionar 1,5mL de NaOH 10%p/v e manter agitação.
5. Adicionar mais 5mL de água deionizada e manter agitação.
6. Anotar o pH da solução final.
7. Transferir a solução para balão volumétrico de 50mL e completar o volume.

Concentração final obtida: 0,5% p/v ou 5g/L.

Preparo do Hidrocol * (*metodologia adaptada do procedimento padrão empregado na Valefert)

1. Pesar 1g de Hidrocol em béquer limpo e seco.
2. Aquecer até que o reagente se torne bem líquido.
3. Adicionar 2mL de água deionizada lavando bem as paredes do béquer.
4. Adicionar 0,3mL de NaOH 50%p/v e manter agitação.
5. Adicionar mais 17mL de água deionizada e manter agitação.
6. Anotar o pH da solução final.
7. Transferir a solução para balão volumétrico de 100mL e completar o volume.

Concentração final obtida: 1% p/v ou 10g/L.

Os ensaios de microflotação foram executados em duplicata e os resultados cujo erro foi maior do que 5% foram repetidos. Na figura 3 está mostrada uma representação esquemática do tubo de Hallimond usado nos experimentos. O procedimento adotado na execução dos testes foi descrito por Lopes (2009) e consiste em pesar 1,0g de mineral, adicionar ao tubo de Hallimond e em seguida adicionar a solução do reagente em concentração e pH adequados. A suspensão era condicionada sob agitação violenta por um tempo (tempo de condicionamento) previamente determinado. Depois disso, passou-se nitrogênio pela placa porosa do tubo de Hallimond e recolheram-se as frações “flotado” e “afundado” em recipientes separados. Flotado e afundado foram filtrados e secados em estufa a 50°C por 12h. Posteriormente, as frações foram pesadas e calculou-se a proporção flotado/afundado de acordo com a equação 1.

$$\text{flotabilidade (\%)} = \frac{\text{massa flotada}}{\text{massa flotada} + \text{massa afundada}} \times 100 \quad (1)$$

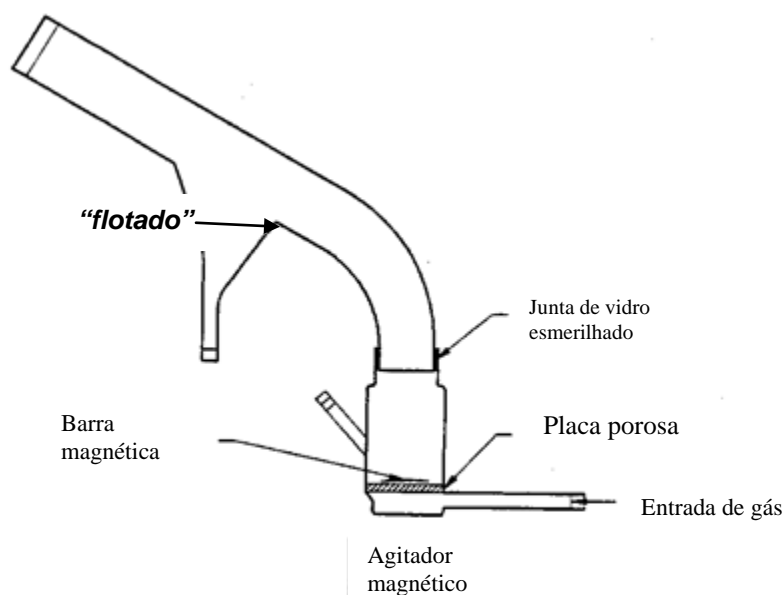


Figura 3: Representação esquemática do tubo de Hallimond usado nos ensaios de microflotação.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na figura 4 estão mostradas as flotabilidades de apatita, dolomita e calcita em função do pH usando 2mg/L de oleilsarcosina como coletor. Observa-se que a oleilsarcosina foi bastante seletiva para apatita, que apresentou flotabilidade em torno de 90% enquanto que os minerais de ganga

apresentaram flotabilidade menor que 10%. A apatita, na faixa de pH que vai de 4 a 7, apresentou flotabilidade elevada. Como pode ser observado na figura 5, nessa faixa de pH, a molécula oleilsarcosina deve estar com os dois sítios reativos disponíveis simultaneamente: o grupo amino (sítio catiônico) e o grupo carboxila (sítio aniônico), o que confere a esse reagente um caráter zwitteriônico, ou seja, uma molécula com cargas positiva e negativa ao mesmo tempo.

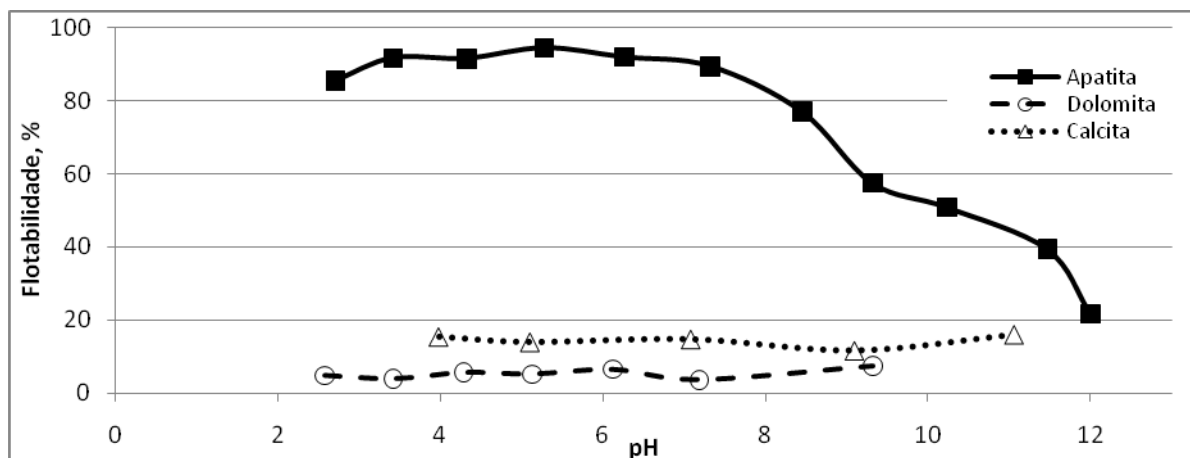


Figura 4: Flotabilidade da apatita, dolomita e calcita em função do pH, usando 2mg/L de oleilsarcosina.

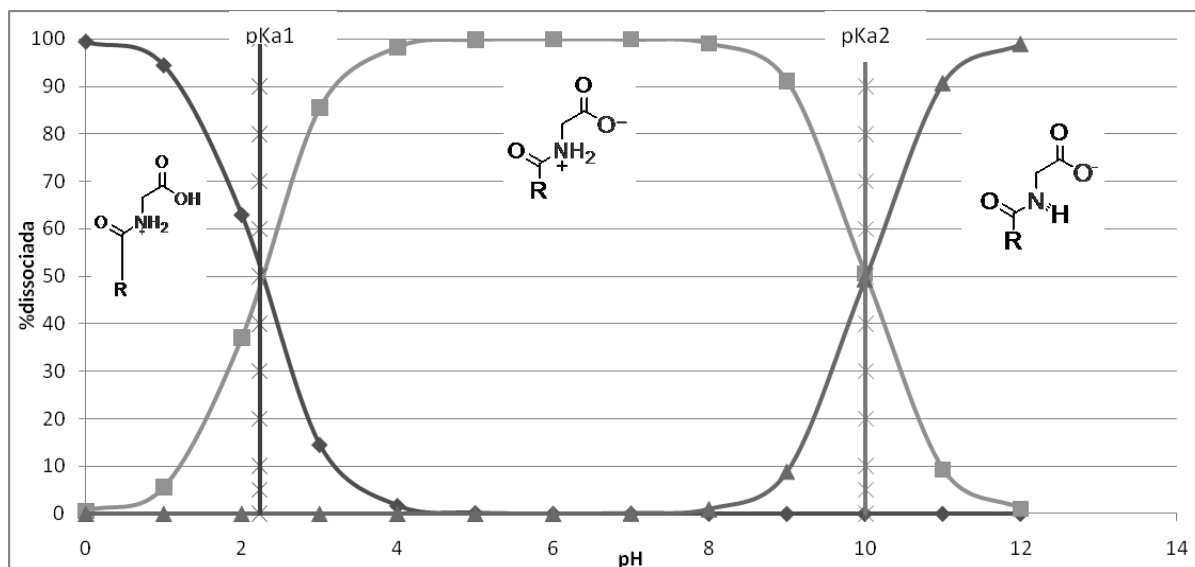


Figura 5: Diagrama de distribuição de espécies (baseado nos pKa's do aminoácido $C_3H_7NO_2$).

Quando foram usados 5mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais), a calcita apresentou flotabilidade um pouco maior do que a apatita e dolomita. Além disso, os três minerais apresentaram comportamento bastante similar, mostrando que o reagente não é seletivo, como pode ser visto na figura 6. O ácido oleico também não foi seletivo, embora a apatita tenha flotado um pouco mais do que calcita e dolomita, como pode ser observado na figura 7. Sabe-se que os ácidos carboxílicos têm pKa em torno de pH7, ou seja, apenas acima desse pH, a espécie carboxílica estaria em concentração bastante alta e poderia reagir largamente com a superfície mineral. A figura 8 mostra a especiação do ácido oleico, indicando a espécie predominante em cada faixa de pH. Nota-se que em $pH > 7$, a espécie predominante é o íon oleato, principal responsável pela hidrofobização não seletiva das superfícies de apatita, dolomita e calcita.

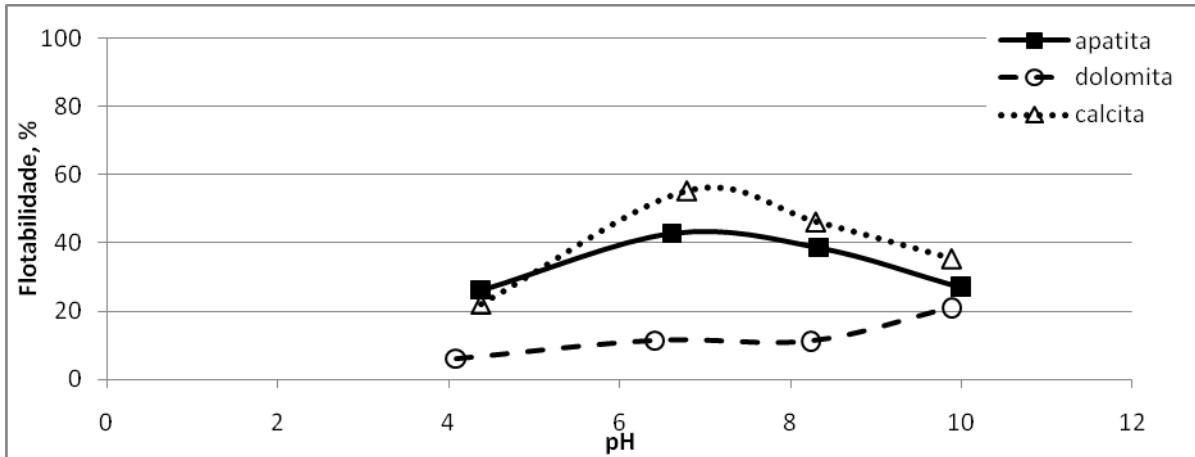


Figura 6: Flotabilidade da apatita, dolomita e calcita em função do pH, usando 5mg/L de Hidrocol.

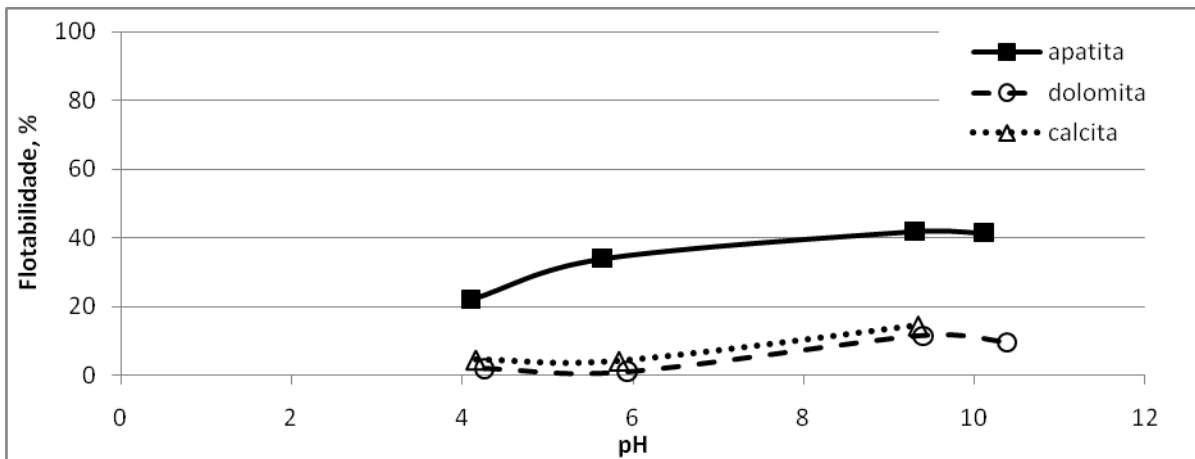


Figura 7: Flotabilidade da apatita, dolomita e calcita em função do pH, usando 5mg/L de Ácido oleico.

CONCLUSÃO

A oleilsarcosina mostrou-se um coletor bastante seletivo para apatita. Os reagentes tradicionais (Hidrocol e ácido oleico) não foram seletivos para apatita.

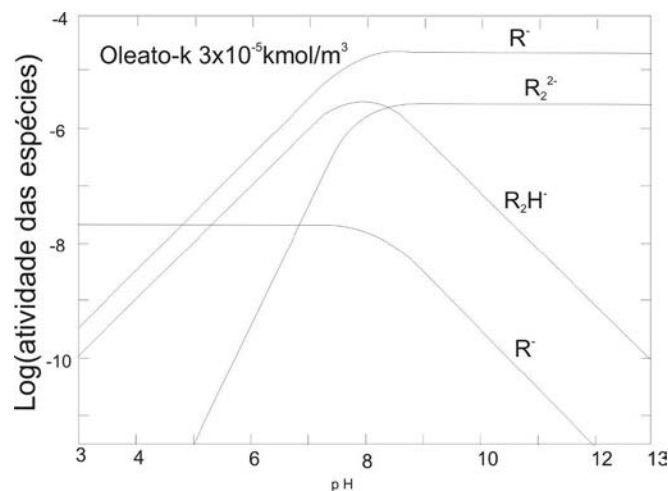


Figura 8: Diagrama de distribuição de espécies para o ácido oleico em função do pH (Rao, 2004).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boyko, N.N., Rjabov, Yu.V., Roslova, Z.P., Vdovichenko, N.N., Boyko, A.Yu., Mikhailin, A.P., Maslov, A.D., Kelnic, N.V. (1988). The investigations of the mechanism of the apatite flotation by N-acyl amino acids from Khibiny's apatite-nepheline ores under water recycling conditions. XVI International Mineral Processing Congress. Edited by Eric Forssberg.
- Fuerstenau, M.C.; Palmer, B.R. (1976) Anionic Flotation of Oxides and Silicates. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, New York, AIME, v.1, Capítulo 7. pp. 148-196.
- Kiukkola, K. (1980). Selective flotation of apatite from low-grade phosphorus ore containing calcite, dolomite and phlogopite. In: Proceedings of 2nd International Congress on Phosphorus Compounds. Boston.
- Rao, S.R. (2004). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. 2^a edição. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 744 p.
- Souza, 2001. Antônio Eleutério de Souza. Balanço Mineral Brasileiro 2001. DNPM.
- Smith, R.W., (1988). **Cationic and amphoteric collectors**. In: P. Somasundaran and B.M. Moudgil, Editors, *Reagents in Mineral Technology, Surfactant Science Series vol. 27*, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 219–256.
- Lopes, G.M. Flotação direta de minério de ferro. Ouro Preto: Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 2009. 175p. (Dissertação de mestrado).