

ESTUDO DE FLOTAÇÃO PARA SEPARAÇÃO DE APATITA-CALCITA

R.O. de Albuquerque¹; J.A. de Aquino¹; P.E. Praes¹; A.E.C. Peres²

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN); Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Av. Antônio Carlos, 6.627. Campus UFMG - Belo Horizonte (MG). CEP: 31270-901.

Fone: (31) 3069-3278; 3069-3270; 3069-3269. E-mail: roda@cdtn.br; jaa@cdtn.br; plinio@cdtn.br

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / Universidade Federal de Minas Gerais.

Av. Antônio Carlos, 6627. Campus UFMG - Belo Horizonte (MG). Escola de Engenharia. Bloco 2. Sala 2638 CEP: 31270-901. Fone: (31) 3409-1717. E-mail: aecperes@demet.ufmg.br

RESUMO

O beneficiamento de minérios que apresentam mineralogia complexa, tais como os fosfatos brasileiros com ganga sílico-carbonatada têm-se constituído num problema de difícil solução, devido às características de superfície extremamente semelhantes dos fosfatos e carbonatos, dificultando o processo de separação. Buscando resolver este problema, estudos fundamentais envolvendo medidas de ângulo de contato, potencial zeta, flotabilidade em tubo de Hallimond, assim como ensaios de flotação em escala de laboratório e piloto têm sido desenvolvidos com diferentes tipos de minérios e sistemas de reagentes. Neste estudo, realizado em laboratório, duas rotas de processo foram utilizadas para concentração de um fosfato sílico-carbonatado: i) flotação *bulk* (apatita e calcita) seguida da flotação de calcita, na presença dos ácidos fosfórico e cítrico; ii) flotação de calcita, na presença de dióxido de carbono, seguida da flotação de apatita. O objetivo de separar seletivamente a apatita dos contaminantes calcita e silicatos presentes no minério foi alcançado, sendo obtidos concentrados finais com teor de P_2O_5 superior a 32% e recuperação metalúrgica maior que 85%. Medidas de potencial zeta da calcita foram também realizadas buscando subsídios para compreensão dos mecanismos que governam a adsorção do coletor óleo de soja sobre a superfície deste mineral na presença dos modificadores ácido fosfórico, ácido cítrico e dióxido de carbono.

PALAVRAS-CHAVE: flotação; potencial zeta; separação seletiva apatita/calcita; fosfato sílico-carbonatado.

1 - INTRODUÇÃO

Minérios que apresentam mineralogia complexa, tais como os fosfatos brasileiros com ganga sílico-carbonatada, correspondem a um percentual significativo das reservas nacionais e normalmente apresentam baixo desempenho frente à etapa de concentração por flotação ou sequer têm uma rota de processo desenvolvida para seu aproveitamento econômico. As principais reservas brasileiras de fosfato apresentam esta tipologia, como as localizadas em Minas Gerais (Araxá e Tapira) e Goiás (Catalão), bem como o fósforo-uranífero da jazida de Itataia (CE).

Um grande desafio da indústria de fosfato é desenvolver uma rota de processo para concentração de minérios sílico-carbonatados. Isto acarretaria um melhor aproveitamento econômico e conseqüente aumento da vida útil das minas ou até mesmo viabilizaria novos empreendimentos. Particularmente para o caso brasileiro, ocorreria um aumento significativo das reservas lavráveis e, conseqüentemente, uma redução da importação de fertilizantes fosfatados.

A literatura técnica enumera diferentes alternativas de processo para concentração de fosfatos sílico-carbonatados:

- (i) flotação *bulk* (apatita/carbonato) realizada com ácido graxo em pH alcalino, seguida da flotação do carbonato em meio ácido (pH = 5,5) utilizando ácido fosfórico (Zhang et al, 2007; Zheng et al, 2006; Abramov et al, 1993; Aquino, 1987 e 1991) ou ácido cítrico (Louzada, 2008; Sis e Chander, 2003);
- (ii) flotação direta da apatita utilizando sarcosinato, tal como ocorre na planta da Vale, em Cajati-SP (Guimarães et al, 2005; Sampaio et al, 2001) e Siilinjärvi - Finlândia (El Shall et al, 2004); e
- (iii) flotação de carbonatos com ácido oléico em condições levemente ácidas (pH = 5,5, ajustado com ácido fosfórico) seguida da flotação de silicatos com amina em pH neutro (Abdel-Khalek, 2000).

A adsorção química de carboxilatos nas superfícies de alguns minerais portadores de cálcio, resultando na formação de sabões alcalinos terrosos, tem sido o mecanismo amplamente proposto por vários pesquisadores. French (1954) propôs a quimissorção de oleato sobre a fluorita, mesmo mecanismo sugerido por Peck e Wadsworth (1965) para o sistema oleato/calcita e fluorita.

É interessante notar a relação existente entre os mecanismos de adsorção com a variação de pH. Hanna e Somasundaran (1976) mostraram que a adsorção física do ácido oleico na fluorita é o mecanismo predominante para baixos valores de pH. Por outro lado, em condições alcalinas, os autores mostraram que o mecanismo é puramente químico. Mishra (1982), realizando um estudo de microflotação de apatita e calcita com oleato de sódio, concluiu que o mesmo mecanismo governa ambas as adsorções. Mostrou que para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a adsorção é física, e que para valores de pH onde o potencial zeta é negativo o mecanismo é químico. Outros mecanismos têm sido propostos para esclarecer a adsorção de ácidos graxos em diferentes minerais levemente solúveis. Por exemplo, Maltesh et al (1996) propuseram a formação de pontes de hidrogênio entre os átomos de flúor, presentes na rede cristalina do mineral fluorapatita, e o oleato como principal mecanismo que governa esta adsorção.

Este trabalho, realizado com uma amostra de fosfato sílico-carbonatado, teve como objetivo separar seletivamente a apatita dos contaminantes calcita e silicatos. Para isto foram utilizadas duas rotas de flotação, buscando obter concentrados com especificação adequada à fabricação de fertilizantes.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O minério utilizado foi obtido no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) em Belo Horizonte (MG). Este foi caracterizado granulométrica, química e mineralogicamente.

A caracterização granulométrica foi realizada utilizando peneiramento combinado (série Tyler) e o analisador de partículas Sympatec Helos. As determinações químicas de P_2O_5 e SiO_2 foram realizadas utilizando um espectrofotômetro por fluorescência de raios-X (EDX-720, Shimadzu), enquanto a de $CaCO_3$ foi efetuada via calcinação. A caracterização mineralógica semi-quantitativa foi realizada pelo método do pó, utilizando um difratômetro de raios-X, modelo Geigerflex, semi-automático, com monocromador de cristal curvo de grafita e tubo de cobre, fabricado pela Rigaku.

Os testes de flotação foram realizados em laboratório utilizando uma célula mecânica fabricada pela DARMA, Modelo D-1, Sub-A, acoplada com um raspador mecânico para a retirada do material flotado e cuba com volume útil de 3,0 (três) litros. Os reagentes utilizados na flotação foram óleo de soja (ácido graxo, Óleos Vegetais Pirapora), Flotanol D25 (eterpolialquilenoglicol, Clariant S/A), hidróxido de sódio, ácido fosfórico, ácido cítrico e dióxido de carbono.

Medidas de potencial zeta de uma amostra pura de calcita, proveniente da mesma jazida do minério utilizado nos testes de flotação, foram determinadas tomando-se a média de 10 leituras realizadas no medidor ZM3-D-G, Zeta Meter System 3.0+, pertencente ao DEMIN/UFMG.

3 - RESULTADOS

3.1 - Caracterização da Amostra

A distribuição granulométrica da alimentação da flotação está apresentada na Figura 1 e mostra que 2,9% do material encontram-se retidos em 210 μm e que 32,7% são passantes em 37 μm .

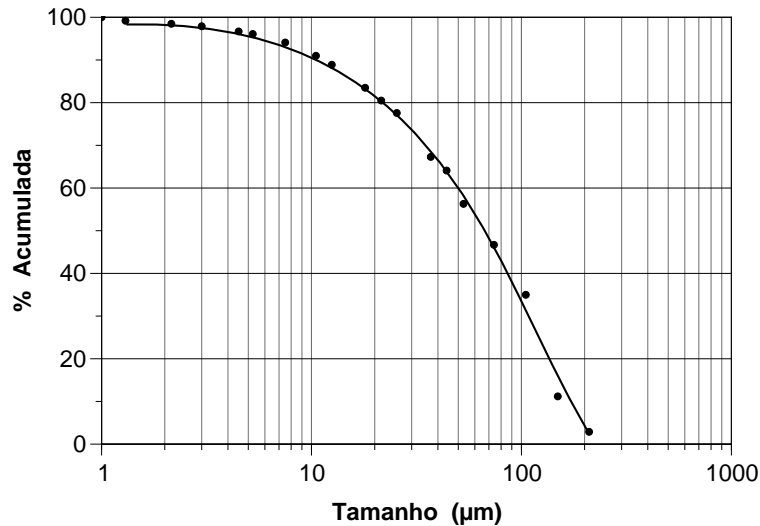


Figura 1 - Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.

Os resultados da análise química, apresentados na Tabela I, mostram que o teor de P_2O_5 foi de 17,73% e que os teores dos contaminantes $CaCO_3$ e SiO_2 foram de 20,78 e 24,14%, respectivamente. Os resultados da caracterização mineralógica mostraram que o principal mineral-minério é a apatita e que os principais contaminantes são a calcita e os silicatos (albita, quartzo, biotita, flogopita, montimorillonita, vermiculita e anfibólio). Também foi caracterizada quimicamente a amostra de calcita, utilizada nas medidas de potencial zeta, a qual apresentou 99% de $CaCO_3$.

Tabela I - Composição química da alimentação da flotação.

Composto	Teor (%)
P_2O_5	17,73
CaO total	34,00
$CaCO_3$	20,78
SiO_2	24,14
Fe_2O_3	3,39
Al_2O_3	9,32
MgO	1,40

3.2 - Testes de Flotação

Nestes testes, realizados em laboratório, foram investigados duas diferentes rotas de processo para concentração de um fosfato sílico-carbonatado, isto é, flotação *bulk* (apatita e calcita) seguida da flotação de calcita; e flotação de calcita seguida da flotação de apatita. O objetivo foi separar seletivamente a apatita dos contaminantes calcita e silicatos presentes no minério.

O sistema de reagentes utilizado na rota flotação *bulk* (apatita e calcita) seguida da flotação da calcita foi baseado nos trabalhos realizados por Aquino (1987 e 1991). O emprego do depressor de apatita ácido cítrico em substituição ao ácido fosfórico foi baseado no estudo apresentado por Louzada (2008). Por outro lado, a investigação do

uso do dióxido de carbono na rota flotação de calcita seguida da flotação de apatita foi baseada nas indicações apresentadas nos trabalhos publicados por Biswas (1967) e Sampat Kumar (1971).

3.2.1 - Flotação bulk seguida da flotação de calcita

A realização da flotação *bulk*, isto é, flotação conjunta dos minerais apatita e calcita, teve como objetivo a obtenção de um concentrado com a maior recuperação possível de P_2O_5 , além de descartar seletivamente os silicatos. Após a realização de testes preliminares (Albuquerque, 2010) visando a otimização das variáveis de processo, a saber, adição de depressor para os minerais silicatados, valor de pH e as dosagens de óleo de soja e Flotanol D25, foram consideradas as seguintes condições como as mais adequadas para realização da flotação *bulk*: óleo de soja (1200 g/t); Flotanol D25 (25 g/t) e pH = 9,5.

Foram realizados os testes T1 e T2 utilizando flotação *bulk*, nas condições acima descritas, seguida da flotação de calcita respectivamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) e cítrico ($H_8C_6O_7$), em pH = 5,5. O resultado do Teste T1, apresentado na Figura 2, mostra que foi obtido um concentrado de apatita com teor de P_2O_5 de apenas 27,86% e recuperação de 87,6%. Por outro lado, o resultado do Teste T2 (ácido cítrico) apresentado na Figura 3 mostra que foi obtido um concentrado de apatita com teor e recuperação de P_2O_5 de 32,46 e 87,3%, respectivamente.

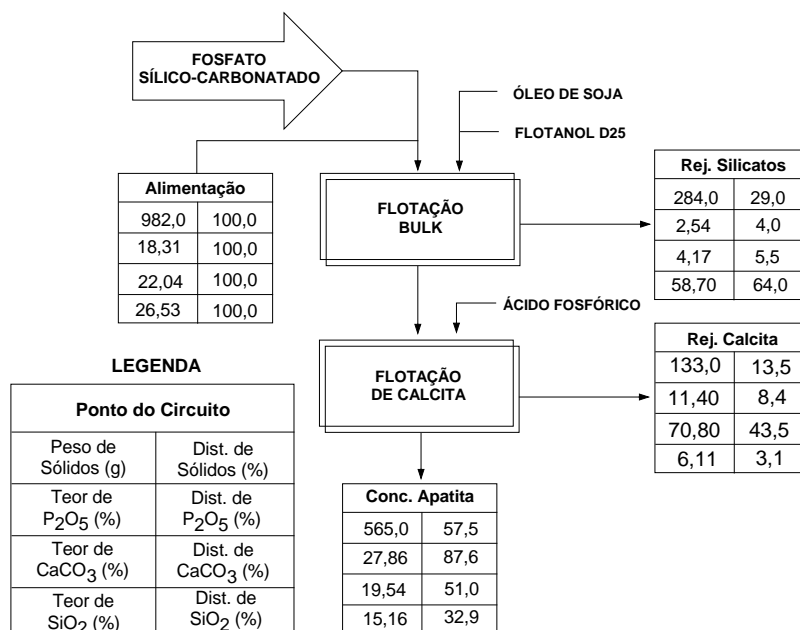


Figura 2 - Balanço de massa e metalúrgico do Teste T1.

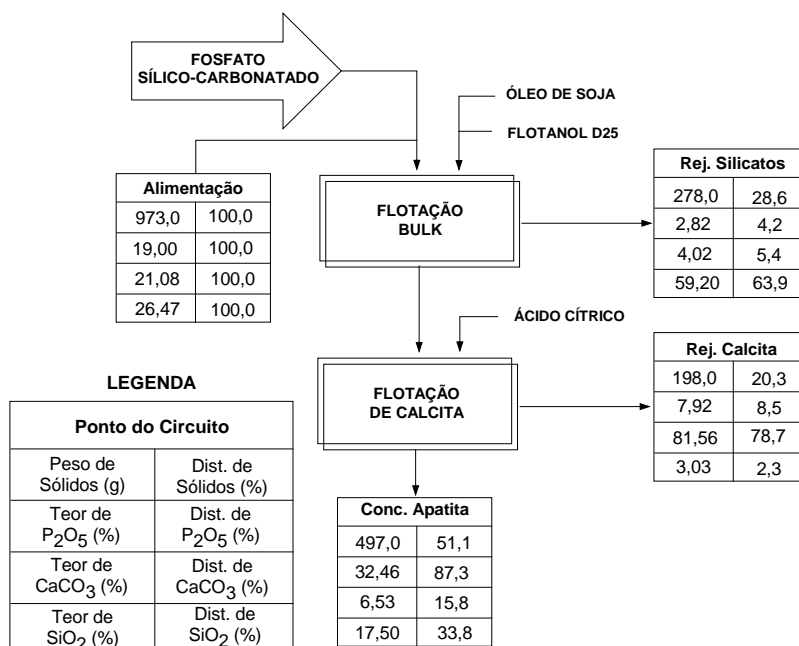


Figura 3 - Balanço de massa e metalúrgico do Teste T2.

Com relação ao sistema de reagentes utilizado na flotação *bulk*, deve-se salientar a ausência de modificadores para depressão dos silicatos presentes no minério. Por outro lado, com relação à flotação reversa de calcita, os resultados deste estudo confirmam os obtidos por Louzada (2008) que mostrou ser o ácido cítrico mais seletivo que o fosfórico. Porém, para obtenção de um pH = 5,5 foi necessário uma dosagem bem maior de ácido cítrico em relação ao fosfórico.

3.2.2 - Flotação de calcita seguida da flotação de apatita

Inicialmente, foram realizados testes de flotação da calcita presente no minério em estudo variando a vazão de dióxido de carbono (NL/min) e as dosagens do óleo de soja e Flotanol D25. Nesta etapa foi observada uma redução no pH da polpa de 8,3 (natural) para 6,0, decorrente somente da interação do gás utilizado com a polpa. Utilizando as variáveis de processo acima citadas nas condições otimizadas foi obtido um concentrado de calcita com recuperação de CaCO₃ de 67%, perdendo-se cerca de 9% de P₂O₅. Deve-se ressaltar que foi utilizado apenas 120 g/t de óleo de soja para obtenção deste resultado.

A partir das condições consideradas adequadas para a separação prévia da calcita na presença de CO₂, passou-se para a otimização da separação da apatita dos silicatos. Para isto foi variado o valor de pH e a dosagem do coletor óleo de soja. O pH teve uma resposta significativa sobre a recuperação de P₂O₅, observando ganhos expressivos para uma variação de pH de 9,0 a 10,0.

Na Figura 4 tem-se o balanço de massa e metalúrgico obtido nas melhores condições utilizando a rota de processo flotação de calcita seguida da flotação de apatita (Teste T3). Foi obtido um concentrado final de apatita com teor e recuperação de P₂O₅ de 32,48 e 85,5%, respectivamente. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a rota

flotação de calcita, realizada na presença de dióxido de carbono, seguida da flotação de apatita é uma boa alternativa para concentração desta amostra de fosfato sílico-carbonatado.

3.3 - Potencial Zeta

Diferentes versões são encontradas na literatura técnica explicando o mecanismo de depressão da apatita e flotação de minerais carbonatados em meio levemente ácido, na presença de ácidos graxos. Provavelmente, a melhor explicação foi dada por Tanaka et al (1988) ao esclarecer o mecanismo que gera a seletividade obtida na separação apatita/dolomita, em pH ajustado com ácido fosfórico. Segundo os autores, os íons ortofosfatos adsorvem nas superfícies de ambos minerais, formando pontes de hidrogênio, hidrofílicando-as. Uma vez que esta reação ocorre em meio levemente ácido, na superfície da dolomita ocorre a formação de dióxido de carbono (CO_2) que, por sua vez, interfere nas pontes de hidrogênio formadas, tornando-as fracas. Na presença de um ácido graxo ocorre a adsorção deste sobre a dolomita, gerando superfícies hidrofóbicas e conseqüentemente sua flotação. Assim sendo, tem-se a separação seletiva, sendo as partículas da apatita hidrofílicas deprimidas e as partículas da dolomita hidrofóbicas flotadas.

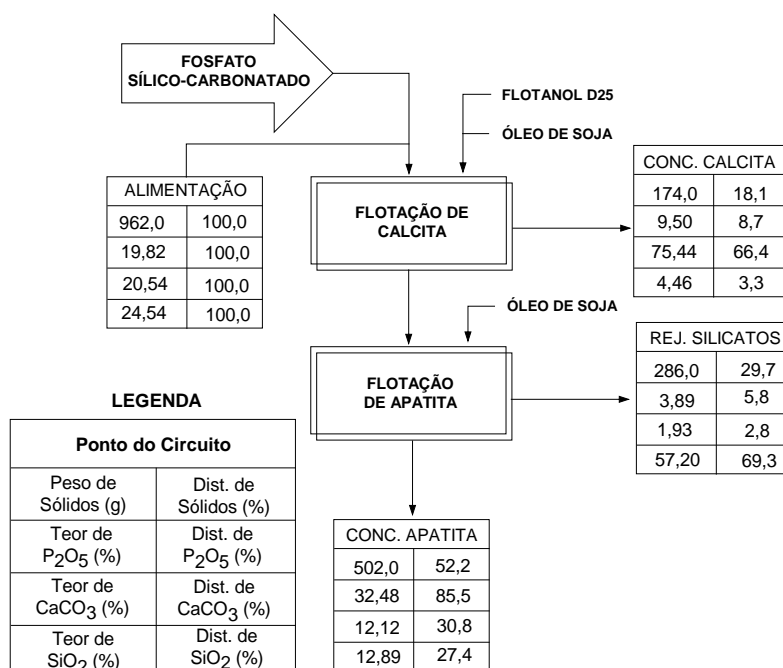


Figura 4 - Balanço de massa e metalúrgico do Teste T3.

Os resultados de medidas de potencial zeta para a calcita pura na presença de diferentes modificadores estão apresentados na Tabela II. Estes mostraram que, independentemente do pH ser ajustado com ácido fosfórico ou cítrico, os valores de potencial zeta obtidos foram da mesma ordem de grandeza (cerca de -15 mV). Estes valores são similares aos obtidos por Louzada (2008), que mostrou que para o intervalo de pH entre 5 a 6 o potencial zeta da calcita, proveniente da mesma jazida, variou entre -15 a -20 mV.

Provavelmente, o mecanismo que governa a separação calcita/apatita para o minério em estudo, para o caso em que o pH foi ajustado com ácido cítrico, seja similar ao proposto por Tanaka et al (1988), uma vez que ambos os ácidos utilizados, fosfórico e cítrico, são ácidos fracos. Para pH ajustado com estes ácidos, o mecanismo de adsorção é químico.

Tabela II - Potencial zeta da calcita em função do pH, ajustado com diferentes modificadores.

pH	Potencial Zeta (mV)
5,5 (Ácido Fosfórico)	-14,0
5,5 (Ácido Cítrico)	-15,7
5,7 (Dióxido de Carbono)	+4,5

Por outro lado, foram realizadas medidas de potencial zeta da calcita após prévio condicionamento com dióxido de carbono (CO₂). Para isto foram utilizados 3,0 NL/min deste gás injetados em diferentes tempos: 5; 10; 30 e 60 segundos. Para todos os tempos verificou-se uma redução do pH de 9,6 (natural) para cerca de 5,7, decorrente da geração de ácido carbônico, resultante da reação do CO₂ com o meio aquoso. Foi observado, de maneira diferente quando o pH foi ajustado com os ácidos fosfórico e cítrico, que os valores de potencial zeta foram ligeiramente positivos (+4,5 mV), para todos os tempos de injeção de CO₂.

Como foi realçado anteriormente, na flotação prévia da calcita na presença de CO₂ (Teste T3) foram utilizadas apenas 120 g/t de óleo de soja. Sendo este coletor aniônico, possivelmente sua adsorção sobre a calcita tenha sido favorecida pela minimização da barreira eletrostática decorrente das partículas agora positivamente carregadas. Provavelmente, isto foi o fator responsável pela baixa dosagem do coletor. Este fato está de acordo com Biswas (1967) e Sampat Kumar (1971), que mostraram que boa recuperação de calcita foi obtida utilizando baixas dosagens de ácido graxo na presença de CO₂. A melhora na resposta da flotação deve-se, segundo os autores, à mudança do potencial zeta da calcita na presença de dióxido de carbono, o que acarreta num aumento da adsorção do oleato de cálcio.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitiram as seguintes conclusões:

- ambas as rotas de processo estudadas proporcionaram a separação seletiva entre a apatita e os contaminantes calcita e silicatos;
- nas duas rotas estudadas (Testes T2 e T3) foram obtidos concentrados finais com teor e recuperação de P₂O₅ maior que 32 e 85%, respectivamente;

- o depressor de apatita ácido cítrico apresentou melhor desempenho que o ácido fosfórico para flotação de calcita após flotação *bulk*;
- os resultados obtidos na flotação prévia da calcita na presença de dióxido de carbono estão de acordo com os trabalhos publicados por Biswas (1967) e Sampat Kumar (1971), mostrando que é obtida uma elevada recuperação de calcita utilizando baixa dosagem de ácido graxo;
- a minimização da barreira eletrostática, comprovada pela medida de potencial zeta da calcita na presença de dióxido de carbono, provavelmente foi o fator responsável pela utilização da baixa dosagem de óleo de soja na flotação deste mineral; e
- o uso de dióxido de carbono na flotação prévia de calcita seguida da separação apatita dos minerais silicatados mostrou ser uma boa alternativa para concentração deste fosfato sílico-carbonatado.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CDTN/CNEN e ao CPGEM-UFMG.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Khalek, N.A. (2000) Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *Minerals Engineering*, v. 13, No. 7, p. 789-793.

Abramov, A. A., Abramov, AL. AL., Onal, G., Atak, S., Celik, M. S. (1993) Mechanism of reverse flotation of calcareous phosphate ores. In: El-Shall, H., Moudgil, B. M., Wiegel, R., *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, Cap. 29, AIME.

Aquino, J. A. (1987) Estudo de beneficiamento físico do minério fósforo-uranífero de Itataia. CDTN/CNEN, Relatório DETM CN-012/87, 228 Páginas.

Aquino, J. A. (1991) Estudo de flotação em coluna com o minério fósforo-uranífero de Itataia. CDTN/CNEN, Relatório CT3-RT-041/91, 185 Páginas.

Albuquerque, R. O. (2010) Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia. Tese de Doutorado. CPGEM. EEUFMG. Setembro. 201 Páginas.

Biswas, A. K. (1967) Role of carbon dioxide in flotation of carbonate minerals. *Indian Journal Technology*, Vol. 5, June, p. 187-189.

El-Shall, H., Zhang, P., Abdel-Khalek, N. A., El-Mofty, S. (2004) Beneficiation technology of phosphate: challenges and solutions. *Minerals & Metallurgical Processing*, v. 21, No. 1, p. 17-26.

French, R. O. (1954) The quantitative application of infrared spectroscopy to studies in surface chemistry. *Journal Phys Chemistry*, New York, v. 58, n. 10, p. 805-810.

Guimarães, R. C., Araujo, A. C., Peres, A. E. C. (2005) Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p. 199-204.

Hanna, H. S., Somasundaran, P. (1976) Flotation of salt-type minerals. IN: Fuerstenau M. C. (ed.). *Flotation A. M. Gaudin Memorial Volume*. Baltimore: AIME, vol. 1, p. 197-272.

Louzada, J. C. G. (2008) Flotação seletiva entre calcita e apatita utilizando-se ácido fosfórico e ácido cítrico como depressores. *Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro (RJ)*, 58 Páginas.

Maltesh, C., Somasundaran, P., Gruber, G. A. (1996) Fundamentals of oleic acid adsorption on phosphate flotation feed during anionic conditioning. *Mineral and Metallurgical Processing*, Nov, p.156-160.

Mishra, S. K. (1982) Electrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *Internacional Journal of Mineral Processing*, v. 9, p. 59-73.

Peck, A. S.; Wadsworth, M. E. (1965) Infrared studies of the effect of F⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ ions on chemisorption of oleate on fluorite and barite. IN: *International Mineral Processing Congress, 7, 1964, New York. Preprints...* New York: N. Arbiter ed., Gordon and Beach, p. 259-267.

Sampaio, J. A., Luz, A. B., Lins, F. F. (2001) *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil, Rio de Janeiro (RJ), CETEM/MCT*, 398 Páginas.

Sampat Kumar, V. Y., et al (1971) Fundamental studies on the role of carbon dioxide in calcite flotation system. *Trans. AIME-SME*, Vol. 250, September, p. 182-186.

Sis, H., Chander, S. (2003) Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, *Minerals Engineering*, Vol. 16, p. 577-585.

Tanaka, Y., Katayama, N., Arai, S. (1988) Reagents in phosphate flotation. In: Somasundaran, P., Moudgil, B. M. *Reagents in Mineral Technology*, Chap. 20, p. 645-662.

Zhang, P., Snow, R., El-Shall, H., El-Midany, A. (2007) Depressants for beneficiation of phosphate/silica/carbonate ores. In: Fuerstenau, M. C., Jameson, G., Yoon, R. H. *Froth Flotation: A Century of Innovation. Part 3 - Flotation Chemistry*, p. 555-574.

Zheng, S., Cao, X., Ge, Z., Song, W. (2006) Beneficiation studies on sedimentary siliceous and calcareous phosphate ores in China. In: Zhang, P.; Miller, J.; El-Shall, H.; Stana, R. *Beneficiation of Phosphates – Technology and Sustainability*, SME, Chapter 21, p. 217-222.