

Entendimento do mecanismo de separação entre calcita e apatita por Flotação com o uso de gás carbônico e ácido graxos de cadeia curta

Aiany Sperandio Silva Bendinelli
Bolsista Capacitação Institucional, Eng. Química, M. Sc.

Elves Matiolo
Orientador, Eng. Minas, D. Sc.

Resumo

A separação por flotação entre apatita e os minerais carbonatados (calcita e dolomita) é complexa devido à similaridade entre as propriedades superficiais destes minerais. O CETEM tem pesquisado um processo de flotação para separação destes minerais baseado na aplicação de gás carbônico injetado no sistema de geração de bolhas das máquinas de flotação e ácidos graxos de cadeia curta como coletor. O plano de trabalho deste projeto PCI compreende estudos fundamentais relacionados aos mecanismos envolvidos na separação entre a calcita e a apatita por flotação, utilizando como modelo o minério fósforo-uranífero da jazida de Santa Quitéria (CE). A metodologia envolve a obtenção de minerais puros de calcita e apatita do minério para medições de potencial zeta e medidas de ângulo de contato e estudos de processo. A apatita purificada apresentou teor de 38 % na fração de 300 μm o que já permite a sua aplicação para as medidas das propriedades superficiais. Foram iniciados os estudos de flotação de calcita em escala de bancada, mas com resultados ainda preliminares.

1. Introdução

Fosfatos, na forma de fertilizantes, são essenciais para o setor agrícola. Cerca de 95 % da produção mundial de fosfato é consumida na indústria de fertilizantes, pois o fósforo é um nutriente indispensável para o desenvolvimento vegetal e animal. (Abouzeid, 2008).

Os depósitos minerais, onde pode ser obtido o concentrado de rocha fosfática, podem ser de origem sedimentar marinha (fosfatos da Florida) e origem ígnea. No Brasil, os principais depósitos são de origem ígnea (cerca de 80% das reservas) associada a complexos carbonatíticos. O principal portador de fósforo dos minérios brasileiros é a apatita (GUIMARAES et al., 2005).

A jazida de Itataia, uma ocorrência metamórfica de fósforo, está localizada no estado do Ceará, cerca de 210 km da capital Fortaleza. Esse depósito contém 80 milhões de toneladas de minério de fosfato com teor médio de 11% de P_2O_5 .

Depósitos de fosfato de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída basicamente de minerais silicatados e óxidos/hidróxidos de ferro. Entretanto a separação entre os sais (apatita da calcita/dolomita, por exemplo) é difícil dada à semelhança entre as propriedades química superficiais desses minerais (Ledo et al., 2004). O beneficiamento de depósitos de rocha fosfática tanto de origem sedimentar quanto ígnea com alto conteúdo de carbonatos como ganga é um grande desafio. Atualmente, não existe um processo eficiente para o tratamento desses minérios em escala industrial, embora

muitos processos, em escala laboratorial e piloto, e técnicas tenham sido desenvolvidos para este fim (Abouzeid, 2008; Zheng e Smith, 1997).

A principal causa da dificuldade na separação da apatita dos carbonatos reside na semelhança de comportamento desses minerais perante a flotação aniônica com ácidos graxos ou com reagentes sintéticos. Dessa forma, a separação desses minerais somente se torna efetiva com uso de grandes quantidades de reagentes contendo fósforo ou flúor solúvel como depressor de apatita na flotação reversa de carbonatos, contaminando a água e impossibilitando a sua reutilização em qualquer circuito de flotação conjunta de apatita e carbonatos.

A reação do ácido sulfúrico ou fosfórico com carbonatos promove a formação de gás carbônico (CO_2) na superfície das partículas dos carbonatos, proporcionando a mudança de comportamento dos carbonatos perante os reagentes, coletores e depressores, permitindo assim a separação seletiva entre apatita e os carbonatos.

2. Objetivos

Avaliar os mecanismos envolvidos no processo de separação por flotação entre calcita e apatita, usando como fonte de geração de bolhas o gás carbônico e com a aplicação de ácidos graxos de cadeia curta como reagente coletor de minerais carbonatados.

Os objetivos específicos são:

1. Obter minerais puros de calcita e apatita da jazida de Santa Quitéria (Itaia);
2. Realizar medidas de potencial zeta dos minerais purificados antes e após a adição de reagentes e gás carbônico;
3. Realizar medidas de ângulo de contato estático também com amostras minerais puras antes e após a adição de reagentes modificadores de superfície;
4. Realizar estudos de desenvolvimento de processo.

3. Material e Métodos

3.1 Purificação

O processo de purificação dos minerais a partir do minério de Santa Quitéria-CE foi realizado utilizando a técnica de separação por meio denso. A separação por meio denso da Apatita (densidade entre $3,16 - 3,22 \text{ g/cm}^3$) e calcita ($2,72 \text{ g/cm}^3$) foi realizada utilizando bromofórmio ($2,81 - 2,84 \text{ g/cm}^3$). A evolução da purificação foi acompanhada por análises químicas de Fluorescência de raios-X (FRX).

3.2 Preparação da amostra para os estudos de flotação

Foi utilizada uma amostra ROM da jazida de Santa Quitéria com massa de aproximadamente 1000 kg. Todo o minério passou por processo de secagem ao ar livre. Em seguida, foi realizada a etapa de britagem até que a amostra fosse 100 % passante em 3,36 mm. O minério britado foi homogeneizado, quarteado, armazenado em

Formatado: Recuo: À esquerda: 0 cm, Primeira linha: 0,63 cm

alíquotas de 20 kg e separado para a etapa subsequente. A moagem da amostra foi em um moinho de barras com dimensões 12 x 15 (polegadas) e carga de barras 62,85 kg. A etapa de moagem foi conduzida até um P_{80} de 106 μm . Em seguida o produto moído foi classificado em 45 μm . A fração com tamanho > 45 μm foi denominada de grossos e seguiu para a etapa de flotação. A fração com tamanho < 45 μm segue para deslamagem em ciclones. A fração com tamanho entre < 45 μm > 10 μm forma o circuito de finos que também alimenta a flotação. A fração com tamanho < 10 μm é descartada na forma de lamas.

3.3 Flotação de calcita

Para a realização dos ensaios de flotação foram utilizadas amostras homogêneas e quarteadas em frações de 500g. Os testes de flotação de calcita foram realizados em uma célula de flotação tipo *Magotteaux flotation Cell* acoplada a um raspador mecânico para a retirada do material flotado e com uma cuba de 1,5 litros. O condicionamento da polpa (50-% -sólido) foi realizado em uma célula Denver, a 450 rpm durante 3 minutos com o coletor, sabão de ácido graxo de côco (Liacid 1218), na dosagem requerida e pH igual a 8. Após o condicionamento, a polpa foi alimentada diretamente a *Magotteaux flotation Cell* e foi dado início a flotação. As condições operacionais utilizadas na etapa *rougher* da flotação foram: 780 rpm; pressão de aproximadamente 23 psi e vazão de 3 L/min de CO_2 . A etapa *rougher* foi realizada até a exaustão da espuma (aproximadamente 5 minutos). A espuma obtida na etapa *rougher* alimentou a etapa *cleaner* que foi iniciada com a injeção de gás carbônico a 2 L/min na célula, pressão de 23 psi e rotação de 450 rpm. A etapa *cleaner* durou até o esgotamento da espuma variando de acordo com a dosagem do coletor. Em ambas as etapas o volume da célula era mantido com água da torneira. A espuma de etapa *cleaner* corresponde ao concentrado de calcita. A água usada em todos os testes foi a água da torneira do Rio de Janeiro. O efeito da dosagem do coletor (200, 300, 400 e 500 g/t) foi avaliado nos testes flotação de calcita.

4. Resultados e Discussão

4.1 Purificação da calcita e da apatita

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas da apatita por FRX. Pode-se observar que o teor de P_2O_5 aumentou em todas as frações granulométricas comparadas com o teor da cabeça (21,3%), isso indica que houve a concentração de apatita, porém em frações menores a purificação não foi tão eficiente. Os teores altos de P_2O_5 encontrados nas frações acima de 106 μm estão próximos aos encontrados por Horta (2013). O teor de Fe_2O_3 também aumentou em relação à amostra da cabeça, sendo assim pode-se supor que a apatita contém ferro em sua estrutura. Os valores de P_2O_5 da ordem de 38% indicam que a apatita purificada pode ser usada para as medidas das propriedades superficiais.

Tabela 1. Análise química e de perda por calcinação (PPC) da amostra purificada de Apatita e de suas frações granulométricas.

Tamanho (μm)	TEORES (%)										
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3	SrO	F	PPC

Formatado: Recuo: Primeira linha: 0,63 cm, Não ajustar espaço entre o texto latino e asiático, Não ajustar espaço entre o texto asiático e

Formatado: Fonte: Não Itálico

Formatado: Português (Brasil)

Formatado: Fonte parágraf. padrão, Português (Brasil)

Formatado: Português (Brasil)

Formatado: Fonte: Não Itálico

Formatado: Fonte: Não Itálico

Formatado: Português (Brasil)

Formatado: Fonte: Não Itálico

Formatado: Português (Brasil)

Formatado: Tabulações: Não em 0,63 cm

425	0,64	0,24	0,98	4,60	37,80	0,27	48,00	2,90	0,25	1,40	2,20
300	0,64	0,23	0,93	4,40	38,00	0,31	47,80	3,00	0,25	1,50	2,40
212	0,66	0,25	0,92	4,30	37,80	0,31	47,80	3,20	0,25	1,40	2,40
150	0,65	0,26	0,88	4,20	37,80	0,28	48,00	3,30	0,25	1,30	2,30
106	0,63	0,33	1,10	4,40	36,70	0,27	48,30	3,30	0,25	1,40	2,50
75	0,58	0,36	1,20	5,30	33,20	0,25	49,80	3,40	0,25	1,20	3,40
53	0,48	0,47	2,10	5,70	25,80	0,18	51,60	4,20	0,30	0,90	6,70
45	0,47	0,43	2,00	5,80	25,50	0,20	48,20	4,60	0,26	0,92	9,30
Cabeça	0,54	0,34	1,20	7,20	21,30	0,16	49,20	1,80	0,20	0,82	16,70

Com base na análise de FRX (Tabela 2), é possível avaliar quais são as principais fases contaminantes da calcita no minério de Santa Quitéria. Neste caso pode-se destacar o SiO₂ por exibir teor maior do que 8-% em todas frações analisadas. Uma vez que a calcita foi concentrada a partir de minério de fosfato, este teor indica a presença de quartzo como contaminante, isto ocorre porque a calcita e quartzo apresentam densidade próxima, o que dificulta a seletividade na separação densitária em bromofórmio. Para a continuidade dos estudos de medidas das propriedades superficiais da calcita serão ainda necessárias outras etapas de purificação para melhor separação do quartzo.

Tabela 2. Análise química e de perda por calcinação (PPC) da amostra purificada de calcita e de suas frações granulométricas.

Tamanho (µm)	TEORES (%)										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	F	PPC
425	0,27	0,45	1,70	8,50	1,70	<0,1	47,60	0,73	0,14	-	38,40
300	0,26	0,47	1,80	8,20	1,40	<0,1	47,70	0,70	0,14	-	38,80
212	0,26	0,47	2,10	8,60	1,30	<0,1	48,20	0,71	0,14	-	37,80
150	0,26	0,52	2,50	9,90	1,30	<0,1	47,10	0,76	0,13	-	36,90
106	0,25	0,50	2,50	8,90	1,10	<0,1	47,70	0,77	0,13	-	37,60
75	0,28	0,61	3,20	10,20	3,90	<0,1	46,30	1,00	0,14	0,16	33,50
53	0,32	0,64	3,60	10,80	5,80	<0,1	45,80	1,20	0,14	0,23	30,80
45	0,38	0,83	4,60	11,90	11,50	0,10	45,90	2,10	0,18	0,39	21,20

4.2 Caracterização da Amostra da alimentação da flotação

A Figura 1 apresenta a distribuição granulométrica do produto de moagem e da fração grossa. O P₈₀ foi em torno de 106 µm. Na caracterização granulométrica da fração grossa observar-se que 19 % do material está retido em 150 µm e 4 % passante em 45 µm.

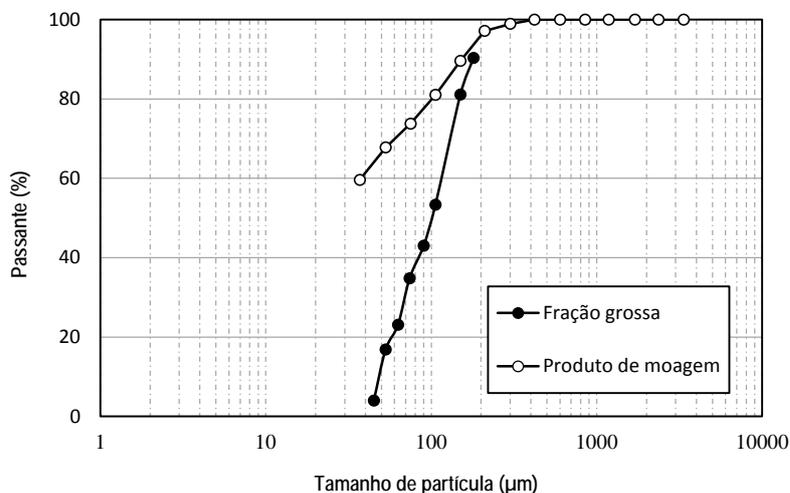


Figura 1. Distribuição granulométrica do produto de moagem e da fração grossa.

A Tabela 3 mostra a análise química e a perda por calcinação (PPC) do produto moído por fração granulométrica. A análise química mostra que o minério possui 21,3 % de P_2O_5 e elevado teor de CaO (em torno de 49,2 %). Em relação aos principais elementos contaminantes destacam-se os teores de 7,2 % de SiO_2 , 1,2 % de Al_2O_3 e 1,8 % de Fe_2O_3 . Os principais minerais contaminantes são os carbonatos (calcita) e os silicatos (quartzo) (Matiolo et al., 2013 e Horta, 2013).

Tabela 3. Análise química e de perda por calcinação (PPC) da amostra cabeça ($P_{80} 106 \mu m$) e de suas frações granulométricas.

Tamanho (µm)	TEORES (%)										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	F	PPC
180	0,60	0,35	1,00	7,90	23,10	0,19	48,60	1,80	0,21	0,85	14,80
150	0,68	0,52	1,50	9,50	23,00	0,19	46,20	1,90	0,20	0,85	14,80
106	0,53	0,32	0,96	6,90	21,60	0,20	49,50	1,90	0,21	0,83	16,50
90	0,51	0,28	0,90	6,30	20,80	0,21	49,60	1,90	0,20	0,74	17,90
74	0,53	0,28	0,95	6,10	20,20	0,17	48,80	1,70	0,19	0,74	19,80
63	0,48	0,31	0,95	5,50	19,00	0,14	53,30	1,80	0,21	0,74	17,00
53	0,48	0,34	1,30	5,70	16,10	0,16	53,80	2,40	0,26	0,52	18,00
45	0,45	0,34	1,30	5,80	15,20	0,15	54,10	2,40	0,30	0,64	18,00
< 45	0,41	0,70	2,80	8,20	14,50	0,12	49,20	2,20	0,22	0,59	20,10
Cabeça	0,54	0,34	1,20	7,20	21,30	0,16	49,20	1,80	0,20	0,82	16,70

4.3 Flotação de calcita

Foram realizados testes variando a dosagem do coletor de 200 a 500 g/t. Os resultados, apresentados na Figura 2, mostram um aumento significativo na recuperação de CaCO_3 com o aumento da dosagem do coletor.

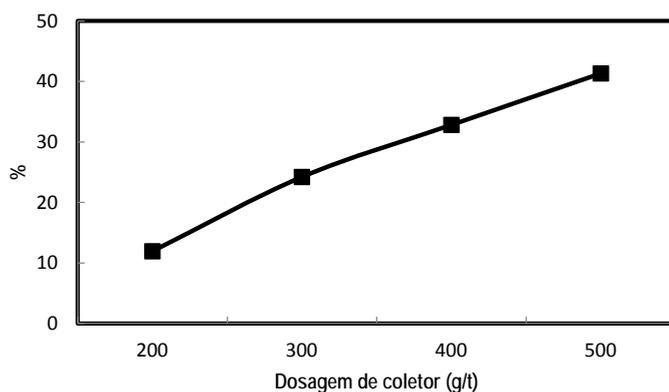


Figura 2. Efeito na dosagem do coletor sobre a recuperação em massa. Ensaios de flotação de calcita. Fração grossa do minério.

5. Conclusões

Com os resultados obtidos até o momento é possível estabelecer as seguintes conclusões:

- A análise química do minério de Santa Quitéria (P_{80} 106 μm) mostrou que o minério possui 21,3 % de P_2O_5 e elevado teor de CaO (em torno de 49,2 %). Em relação aos principais contaminantes destacam-se os teores de 7,2 % de SiO_2 , 1,2 % de Al_2O_3 e 1,8 % de Fe_2O_3 .
- Obteve-se a concentração de apatita por meio densimétrico, o teor inicial de apatita era de 21,3% e depois do procedimento chegou a 38 % na fração de 300 μm . Esses resultados indicam que a apatita pode ser utilizada para os estudos de medidas de propriedades superficiais;
- Pode-se destacar SiO_2 , por exibir teor maior do que 8 % em todas frações analisadas, como a principal fase contaminante da calcita. Este teor indica a presença de quartzo como contaminante, pois calcita e quartzo apresentam densidade próxima, então para tornar a separação mais eficiente é necessário ter uma mistura com densidade intermediária a esses dos compostos. A calcita ainda segue nas operações de purificação para os ensaios de medidas das propriedades superficiais;†
- Os ensaios iniciais de flotação de calcita indicam que a recuperação de CaCO_3 está relacionada com a dosagem do coletor (sabão de ácido graxo de côco), ou seja, quanto maior a dosagem do coletor maior e a recuperação. As próximas etapas envolvem a flotação de apatita da fração grossa e flotação de calcita e apatita na fração fina.

Formatado: Centralizado

Formatado: Não Sobrescrito/
Subscrito

6. Agradecimentos

Ao CETEM/MCTI pelo suporte para execução deste trabalho e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI. A equipe de análise (FRX) do CETEM. A Thais Brasil e Patrick Santos pela elaboração da moagem, Ligia Mara Gonzaga pelo auxílio nos testes de flotação e Gilvan Alves pelo apoio na execução das etapas de preparação das amostras.

Formatado: Recuo: Primeira linha:
1,25 cm

7. Referências Bibliográficas

- 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.
- ABOUZEID, M. A-Z. *Physical and thermal treatment of phosphates ores – An overview*. **International Journal of Mineral Processing**. 85. pp 59-84. 2008.
- GUIMARAES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 199-204, 2005.
- HORTA, D. G. *Efeito da cristalinidade e da cinética de dissolução no desempenho da flotação de apatitas e calcitas*. 20013. 221p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil).
- LEDO, P.G.S., PAULO, J.B.A., LIMA, R.F.S., BRANDÃO, P.R.G., Vieira, M. *Flotação de calcita utilizando óleos vegetais regionais saponificados*. Em: **Anais XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Florianópolis, Brasil, Vol. 2, pp 61-69, 2004.
- Matiolo, E., Gonzaga, L.M., Guedes, A. L. An alternative flotation process for apatite concentration of the Santa Quitéria (Brazil) carbonaceous uranium-phosphate ore. *Beneficiation of Phosphates VII*, Melbourne, Austrália, 2013.
- ZHENG, X., SMITH, R.W. *Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite*. **Minerals Engineering**. Vol 10, N° 5. pp 537-545, 1997.