

FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE CALCITA E APATITA UTILIZANDO-SE ÁCIDO FOSFÓRICO COMO DEPRESSOR

Jean C.G. Louzada¹, José A. Aquino² & José F. Oliveira³

¹ CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

² CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

³ COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
E-mail: oliveira@metalmat.ufrj.br

RESUMO

O minério fosfático de Itaitaia, Estado do Ceará, apresenta uma ganga carbonatada. A separação dos minerais apatita e calcita por flotação apresenta peculiaridades, visto que esses minerais possuem propriedades de superfície muito semelhantes. No presente trabalho, foi feito um estudo da hidrofobicidade da apatita e calcita através de ensaios de ângulo de contato. Os resultados mostraram que a apatita apresenta-se completamente hidrofílica em presença de oleato de sódio quando ácido fosfórico é utilizado em concentrações iguais ou superiores a 10^{-2} mol.L⁻¹ e pH= 5,5. Os estudos realizados permitiram verificar que o ácido fosfórico utilizado apresenta uma dupla função, regulador de pH e depressor da apatita, e que o controle de sua dosagem para que possa preencher esta dupla finalidade é um aspecto importante.

Os resultados dos ensaios de ângulo de contato foram confirmados pelos testes de flotação em bancada. Utilizando-se o ácido fosfórico como depressor do mineral fosfático, foi possível obter um concentrado de apatita com teor e recuperação de P₂O₅ de 33,5 e 85,3 % respectivamente, a partir de uma alimentação com teor de P₂O₅ de 19,36 %.

PALAVRAS-CHAVE: apatita; calcita; flotação; depressor; ácido fosfórico.

ABSTRACT

The phosphatic ore from Itaitaia, State of Ceara, presents a high percentage of calcite. The separation between apatite and calcite minerals by flotation presents peculiarities since these minerals have similar surface properties. In the present work, the hydrophobicity of apatite and calcite has been studied by contact angle measurements. The results showed that the apatite remained hydrophilic in the presence of oleic acid when phosphoric acid was used at concentrations higher than 10^{-2} mol.L⁻¹ and pH=5.5. The studies carried out allowed to conclude that phosphoric acid has a double function, pH regulator and depressant, and the control of its dosage is an important aspect. The results of contact angle experiments were confirmed by the bench scale flotation tests. Using phosphoric acid as a depressant of phosphatic mineral, it was possible to obtain an apatite concentrate with the grade and recovery of P₂O₅ of 33.5 and 85.3 % respectively, for an ore sample containing 19.36 % P₂O₅.

KEY WORDS: apatite; calcite; flotation; depressant; phosphoric acid.

1. INTRODUÇÃO

O minério fosfático da jazida de Itaitaia, Estado do Ceará, caracteriza-se pela presença de urânio associado à apatita e apresenta uma ganga carbonatada. Trata-se de uma reserva expressiva de urânio cujo processamento precisa incluir o beneficiamento do mineral fosfático.

A flotação é largamente empregada na concentração de minérios fosfáticos com ganga carbonatada. Entretanto, tal processo é complexo e a separação dos minerais é um desafio, visto que os mesmos apresentam propriedades químicas similares, fazendo com que esses minerais se comportem de maneira semelhante na presença dos coletores tradicionalmente utilizados. A pesquisa por novos reagentes e processos que permitam alcançar uma boa seletividade na flotação dos minerais apatita e calcita tem sido objeto de estudos realizados por muitos pesquisadores.

No trabalho de Sis e Chander (2003) são relacionados alguns reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos. Em relação aos coletores, os pesquisadores mencionam o ácido oléico, dodecil-sulfato de sódio, sulfosuccinato e sulfosuccinamato. Como depressores da apatita, os autores citados relacionam o ácido fosfórico, o tripoli-fosfato de sódio, o ácido difosfônico, o ácido sulfúrico, o ácido fluossilícico e o amido. Como depressores dos carbonatos os mesmos autores fazem referência ao silicato de sódio, goma arábica e amido.

Guimarães e outros (2005) fizeram uma análise dos reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos. Como coletores são citados o óleo de arroz, o óleo de soja, uma mistura do óleo de arroz com sulfosuccinamato. Empresas de reconhecida importância dentro do ramo de fertilizantes tais como a Fosfértil e Ultrafértil utilizam o óleo de soja hidrogenado como coletor. A Bunge tem utilizado o sarcosinato como coletor no beneficiamento do minério de Cajati.

Zheng e Smith (1997) estudaram alguns depressores para a dolomita no beneficiamento de minérios fosfáticos e verificaram que tanto o ácido cítrico quanto a carboximetil-celulose foram capazes de deprimir a dolomita na faixa de pH alcalino.

Johnston e Leja (1978), em um trabalho importante, estudaram a flotação seletiva da dolomita e a depressão da apatita e compararam o desempenho dos ácidos sulfúrico e fosfórico como depressores da apatita. Os pesquisadores acima citados constataram que em presença de um coletor aniônico e pH= 6,0, o ácido fosfórico foi capaz de deprimir a apatita utilizando-se diferentes concentrações do coletor. A dolomita, entretanto, apresentou boa flotabilidade. Ao contrário do ácido fosfórico, o ácido sulfúrico não apresentou a mesma eficácia como depressor da apatita.

O presente trabalho teve por objetivo estudar com maiores detalhes a depressão da apatita com ácido fosfórico, no que diz respeito à dosagem e pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de apatita e calcita bem como as amostras do minério foram fornecidas pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), todas provenientes da jazida de Itaitaia.

Em relação aos reagentes, foram utilizados nos ensaios de ângulo de contato, o ácido oléico, NaOH e HCl fornecidos pela Isofar. Os ácidos sulfúrico e fosfórico utilizados como depressores foram fornecidos pela Vetec e Regen respectivamente. Nos testes de flotação em bancada foram utilizados ainda o óleo de soja como coletor e o silicato de sódio e o amido de milho como depressores dos minerais silicatados. Na preparação de todas as soluções utilizou-se água deionizada e ultrapurificada Milli-Q.

2.1 Ensaios de Ângulo de Contato

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados em um goniômetro Ramé-Hart com sistema de computação integrado. O equipamento apresenta uma plataforma com ajuste vertical e horizontal. Sobre a plataforma era colocado um pequeno tanque de acrílico contendo a amostra do mineral imersa na solução.

Inicialmente a amostra era condicionada com oleato de sódio em pH=10,0 durante 5,0 minutos. Subsequentemente, a amostra era retirada, seca a temperatura ambiente e recondicionada em outra solução de oleato na qual era adicionado o ácido fosfórico. O tempo de condicionamento também era de 5,0 minutos em pH=5,5. Para a determinação do ângulo de contato, uma bolha de ar era depositada na superfície da amostra e o software permitia o cálculo do ângulo de contato de equilíbrio.

2.2 Ensaios de Flotação em Bancada

Nos ensaios de flotação em bancada foi utilizada uma célula mecânica Denver modelo D-12. Após a moagem e deslamagem, a polpa era preparada em uma cuba com volume de 3,0 litros. Inicialmente eram adicionados à polpa o amido de milho e o silicato de sódio e condicionados durante 5 minutos em pH=10,0. Em seguida, era adicionado o óleo de soja cujo tempo de condicionamento foi de 1,0 minuto. Da flotação direta foi obtido um concentrado de calcita e apatita, que foi submetido a uma etapa de flotação reversa, em pH=5,5, utilizando-se o ácido fosfórico como depressor da apatita.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios de Ângulo de Contato

Os resultados dos ensaios de ângulo de contato da apatita e calcita em função da concentração de oleato de sódio são apresentados na Figura 1.

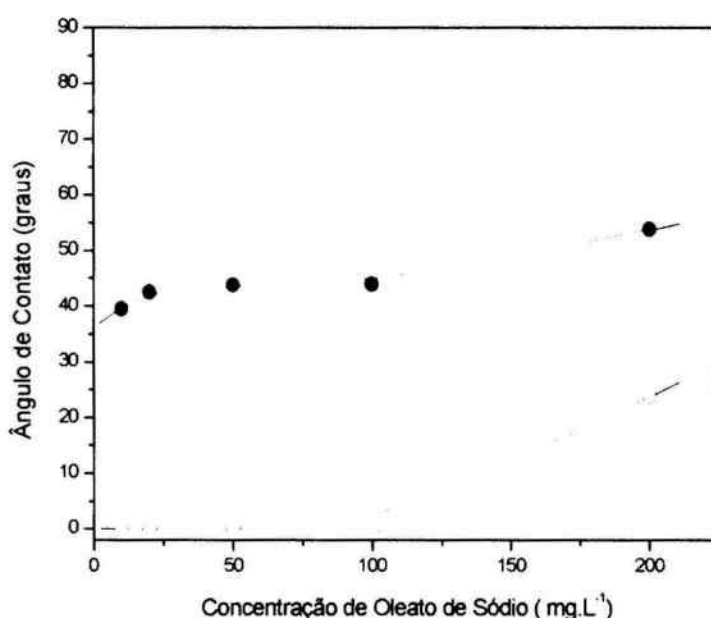


Figura 1 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de oleato de sódio em pH=5,5, após adição de H_3PO_4 ($9,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

A apatita permaneceu hidrofílica até a concentração de 100 mg.L^{-1} do coletor em presença do ácido fosfórico e em pH=5,5. O mesmo comportamento não foi observado para a calcita que permaneceu hidrofóbica na presença do ácido fosfórico.

Ao contrário do ácido fosfórico, o ácido sulfúrico não foi capaz de reduzir a magnitude do ângulo de contato quando utilizado nas mesmas condições de pH e concentração, conforme mostrado na Figura 2.

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que, de fato, o ácido fosfórico é um depressor para a apatita. Os ângulos de contato medidos em função da concentração do ácido fosfórico mostram que a apatita permanece completamente hidrofílica em concentrações iguais ou superiores a $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ do depressor. Em relação à calcita, embora se verifique uma diminuição nos valores dos ângulos de contato com o aumento da concentração de ácido fosfórico, o mineral não apresenta um comportamento completamente hidrofílico. Os resultados mostram ainda que a maior diferença entre os ângulos de contato dos dois minerais ocorre na concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ do ácido fosfórico. Pode-se concluir então que nessa concentração ou em concentrações próximas verifica-se a maior diferença de hidrofobicidade dos minerais apatita e calcita e, conseqüentemente, a melhor seletividade no processo de flotação.

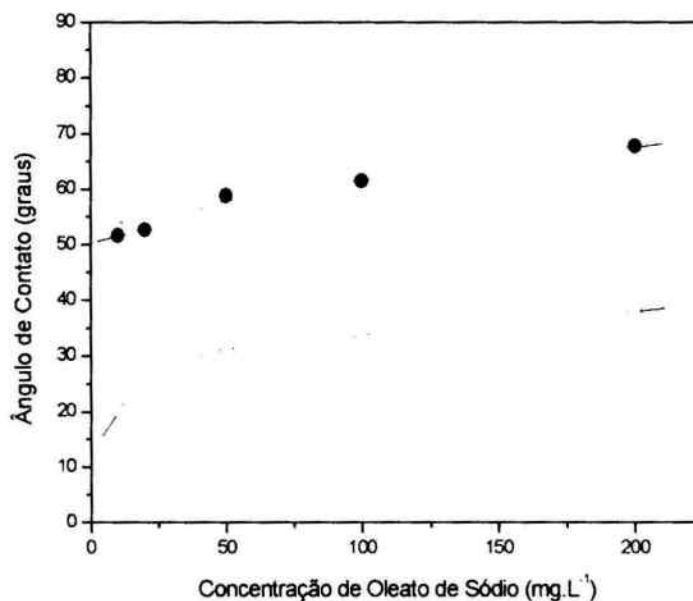


Figura 2 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de oleato de sódio em pH=5,5, após adição de H_2SO_4 ($9,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

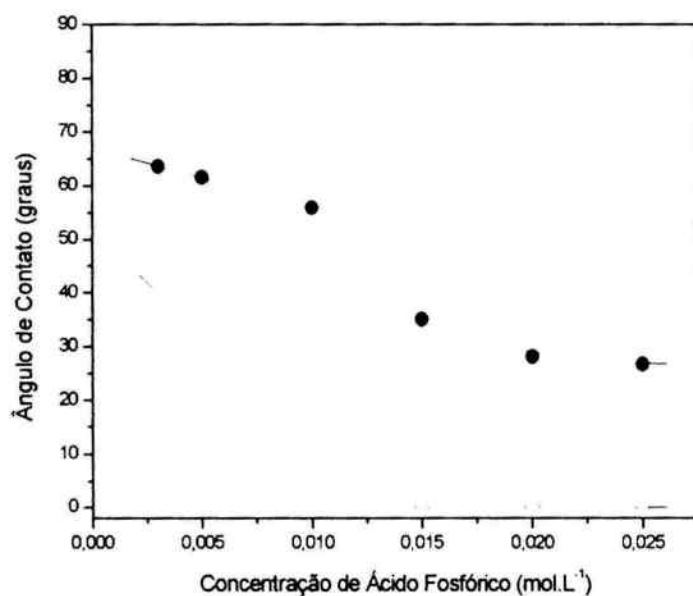


Figura 3 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de ácido fosfórico em pH=5,5 em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

Estudos complementares foram realizados e os ângulos de contato da apatita e calcita foram medidos em função do pH em presença de ácido fosfórico, na concentração onde se verificou a maior diferença entre os ângulos de contato dos dois minerais, ou seja, $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que, em presença de ácido fosfórico na concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a apatita permanece completamente hidrofílica para valores de pH entre 3,0 e 6,0. A calcita, por outro lado, permanece hidrofílica nos valores de pH estudados. A maior diferença entre os valores de ângulo de contato dos dois minerais se verifica na faixa de pH entre 4,0 e 6,0.

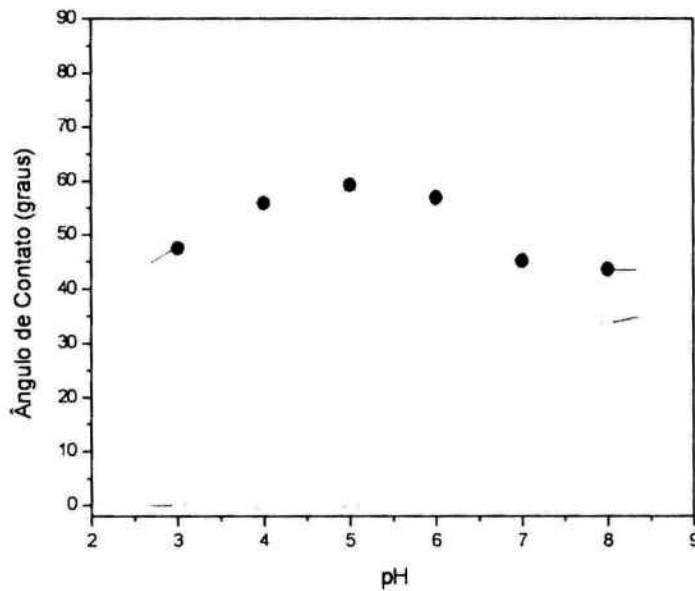


Figura 4 - Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função do pH, em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e ácido fosfórico ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em $\text{pH}=10,0$).

Os estudos de hidrofobicidade mostraram que o ácido fosfórico apresenta a dupla função, regulador de pH e depressor, sendo importante a determinação de sua concentração e pH adequados para que o mesmo possa cumprir esse papel na flotação.

3.2 Ensaios de Flotação em Bancada

Com o objetivo de confirmar os estudos de hidrofobicidade através dos ensaios de ângulo de contato, foram realizados ensaios de flotação em escala de bancada com o minério fosfático de Itaitaia. O minério, com teores de P_2O_5 e CaCO_3 de 19,36 e 22,12 % respectivamente, foi condicionado com silicato de sódio ($0,25 \text{ Kg.t}^{-1}$), amido de milho ($0,25 \text{ Kg.t}^{-1}$) e óleo de soja ($0,90 \text{ Kg.t}^{-1}$) em $\text{pH}=10,0$. A flotação direta gerou um concentrado de apatita e calcita com teores de P_2O_5 e CaCO_3 de 27,52 e 29,79 % respectivamente. A recuperação metalúrgica de P_2O_5 e CaCO_3 na flotação direta foi 96,2 e 91,1 % respectivamente. A seguir, esse concentrado foi submetido à flotação reversa em presença de ácido fosfórico ($3,1 \text{ Kg.t}^{-1}$) e $\text{pH}=5,5$. O concentrado de apatita obtido apresentou teores de P_2O_5 e CaCO_3 de 33,5 e 15 % respectivamente. A recuperação de P_2O_5 foi de 85,3 % e a de CaCO_3 foi de 33,4 %. O rejeito proveniente da flotação reversa apresentou teores de P_2O_5 e CaCO_3 de 11,46 e 69,50 % respectivamente e recuperações de P_2O_5 e CaCO_3 de 10,9 e 57,7 % respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Os estudos realizados permitiram concluir que o ácido fosfórico apresenta a dupla função, regulador de pH e depressor. Os estudos de hidrofobicidade através de ensaios de ângulo de contato mostraram a importância de se otimizar a concentração do depressor e a faixa de pH. A apatita permaneceu completamente hidrofílica em concentrações iguais ou superiores a $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Além disso, a maior diferença entre os ângulos de contato dos dois minerais foi verificada na faixa de pH entre 4 e 6 com o depressor utilizado na concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Os testes de flotação em bancada confirmaram os estudos iniciais de hidrofobicidade e mostraram que o ácido fosfórico é, de fato, um depressor da apatita, conforme se verifica pela obtenção de um concentrado de apatita com teor e recuperação de P_2O_5 de 33,5 e 85,3 % respectivamente.

5. REFERÊNCIAS

- Sis, H. & Chander, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*, v.16, p.577-585, 2003.
- Guimarães, R.C., Araujo, A., Peres, A.E.C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p.199-204, 2005.

- Zheng, X. & Smith, R.W. Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite. *Minerals Engineering*, v.10, p.537-545, 1997.
- Johnston, D.J. & Leja, J. Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution. In: *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, v.87, p.237-242, 1978.
- Louzada, J.C.G. Flotação seletiva entre calcita e apatita utilizando-se ácido fosfórico e ácido cítrico como depressores. Dissertação de Mestrado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 58 p., 2008.