



BENEFÍCIOS DO USO DE COLETORES ADITIVADOS NA FLOTAÇÃO DA APATITA

BUDEMBERG, G.¹; MASI NETO, D.¹; GONÇALVES, L. L.¹; OLIVEIRA, F. G.¹; DAVO, J. L. B.¹

¹BASF S. A., Mining Solutions. E-mail: gabriela.budemberg@basf.com, dorival.masi@basf.com, lucas.ligabo@basf.com, frederico.g.oliveira@basf.com, jorge.davo@basf.com

RESUMO

O beneficiamento dos minérios fosfáticos brasileiros possui grande importância frente à necessidade do país no setor do agronegócio. A apatita é o mineral fosfático utilizado para a produção de fertilizantes, e é concentrada a partir do processo de flotação. Os reagentes mais utilizados na concentração da apatita são coletores ácidos graxos, que quando formulados com determinados aditivos químicos, podem apresentar performance superior em comparação aos ácidos graxos puros. Neste trabalho foram realizados testes de flotação com duas amostras: coletor ácido graxo de soja (AGP) e o coletor Lupromin® FP A 476 aplicadas em uma amostra de minério friável da região de Minas Gerais, da empresa BASF; como resultado, obteve-se um ganho de 11% de recuperação do Lupromin® FP A 476 em relação ao AGP, e também economia de dosagem de 10%. Este resultado foi obtido por meio do sinergismo existente entre o ácido graxo e os aditivos presentes na formulação. Neste contexto, diversos produtos químicos podem ser aplicados visando a melhoria de seletividade e recuperação de apatita, como fruto da inovação na indústria química de aplicação.

PALAVRAS-CHAVE: apatita, flotação, aditivo, coletor.

ABSTRACT

The beneficiation of Brazilian phosphate ores is of great importance given the country's need in the agribusiness sector. Apatite is the phosphate mineral used for the production of fertilizers, and it is concentrated through the froth flotation process. A range of the most used reagents in the concentration of apatite is the fatty acids based collector, which when formulated with certain chemical additives can present superior performance in comparison to pure fatty acid. In this work, flotation trials were performed with two samples: soy oil fatty acid (AGP) and the collector Lupromin® FP A 476, from BASF, applied in a friable phosphate contained ore from Minas Gerais region; as a result, 11% recovery gain of Lupromin FP A 476 over AGP was obtained, as well as 10% dosage economy. This result was obtained by the existing synergism between the fatty acid and the present additives in the formulation, showed through superficial tension measurements. In this context, several chemicals can be applied in order to improve the selectivity and recovery of phosphate beneficiated as a result of the innovation in the applied chemical industry.

KEYWORDS: apatite, flotation, additive, collector.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento dos minérios fosfáticos brasileiros possui grande importância frente à necessidade do país no setor do agronegócio. Quando comparada às outras matérias-primas para fertilizantes (potássio e enxofre), a rocha fosfática possui menor dependência do mercado externo, sendo que em 2017 teve importações de 1,903 milhões de toneladas com o custo de US\$ 148 milhões. A tendência é que a dependência externa neste setor continue ao menos no médio prazo, ainda com o início das operações da Yara junto às principais mineradoras de fosfato no Brasil, Mosaic e CMOC (BRASIL MINERAL, 2018). Assim sendo, a dependência de fosfato externo pode ser diminuída através do aumento de operações mineradoras no Brasil ou aumento de produtividade das já existentes; e o papel da indústria química desenvolvedora de produtos para a mineração é auxiliar seus clientes por meio de inovações que busquem o máximo aproveitamento; ou seja, extrair maior quantidade de mineral de interesse do minério alimentado no processo de beneficiamento.

A rocha fosfática é a fonte primária de fósforo (P) para fertilizantes inorgânicos, sendo que sua demanda necessita ser suprida através da mineração, beneficiamento e processamento químico da apatita (HOUOT, 1982). O principal método de concentração de fosfato utilizado no mundo é a flotação, tendo diferentes características dependendo da origem do depósito mineral de apatita, que pode ser: ígnea ou sedimentar (SIS e CHANDER, 2003). No Brasil, os depósitos de fosfato mais importantes estão relacionados às rochas carbonatíticas que ocorrem em associação com rochas alcalinas e ultrabásicas formadas no período Mesozóico (GOMES et al., 1990). Esses depósitos são profundamente metamorfizados, como consequência do clima tropical. Desta forma, há dois problemas na flotação dos minerais provenientes destes depósitos: os minerais de ganga, como calcita, dolomita, silicatos, micas, óxidos de ferro, hidróxidos, argilas, etc.; e as apatitas de diferentes gerações, que possuem diferentes composições químicas e graus de pureza, e presumidamente diferentes graus de cristalinidade (RODRIGUES e BRANDÃO, 1993). Esses aspectos influenciam na performance da flotação e são determinantes na escolha dos produtos químicos a serem utilizados no processo, que podem ser de origem natural ou sintética.

O sucesso da flotação depende dos reagentes químicos adicionados ao sistema para controlar as características de superfície dos minerais, determinando o grau de seletividade. Coletores aniônicos de cadeia longa, como ácidos graxos, sarcosinatos, sulfossuccinatos e sulfossuccinamatos, têm sido utilizados para minerais que carregam Ca em sua composição, principalmente na flotação direta de apatita no Brasil (HORTA et al., 2016). Além dos principais coletores, existem moléculas que atuam como co-coletoras na flotação, havendo uma ampla gama destes produtos no mercado em desenvolvimento para aplicação na mineração. Considerando a mesma quantidade de coletor, a recuperação de fosfato pode ser melhorada entre 10-30% com a adição destes aditivos (LU et al., 1999; GUIMARÃES et al., 2005).

Este estudo foi feito para evidenciar a aplicação de coletores base ácido graxo de soja em comparação ao coletor com aditivos desenvolvido na BASF, Lupromin® FP A 476, para melhoria de performance na flotação de minérios fosfáticos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de fosfato da alimentação da flotação eram características de minério friável, com teor de 12,50% P₂O₅, 18,98% CaO, 26,90% SiO₂, 4,04% Al₂O₃, 15,09% Fe₂O₃, 7,60% MgO, 3,41% TiO₂, conforme quantificação realizada por espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando um espectrômetro Panalytical Epsilon 3. As informações mineralógicas do minério recebido foram especificadas pela própria mineradora, a seguir: apatita, calcita, dolomita, dióxido de silício, mica, quartzo, perovskita, magnetita, hematita, goethita, ilmenita e anatásio.

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na etapa de condicionamento do minério da região de Minas Gerais no Brasil, a 60% de sólidos foram: a) amido de milho gelatinizado como depressor; b) o Lupromin® FP A 476 e o ácido graxo de soja (AGP) como coletores. A solução coletora foi obtida pela reação de neutralização do Lupromin® e do AGP, enquanto que o depressor foi preparado pela reação de gelatinização de amido de milho com solução de hidróxido de sódio 50%. As concentrações finais de coletor e depressor foram 5,0% e 2,3% respectivamente. O pH da polpa foi ajustado para 9,5 com solução de hidróxido de sódio 5,0%.

Para complementar o entendimento do processo de flotação, os reagentes coletores empregados foram diluídos em diferentes concentrações para realizar medidas de tensão superficial a 20°C em tensiômetro Krüss modelo 8451. Além disso, a distribuição graxa do ácido graxo de soja utilizado foi realizada por cromatografia gasosa. É importante ressaltar que o ácido graxo de soja AGP foi o mesmo utilizado na formulação do Lupromin® FP A 476.

2.2 Procedimento de Teste

Os testes de flotação foram realizados em uma célula de flotação CDC modelo CFB-1000-EEPN, em cubas de aço inox de 2,0 e 1,5 L para etapa rougher e cleaner, respectivamente. Em todas as etapas, o material flotado foi coletado até completa exaustão. Os produtos de cada teste de flotação foram secos em estufa a 100°C por 24 horas. Para cada reagente coletor, foram avaliadas três dosagens: 180, 220 e 250 g/t de minério alimentado (base seca). Para cada ensaio o desempenho metalúrgico é calculado baseando-se em análises de espectroscopia de FRX e dados de recuperação mássica dos produtos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados de análises dos reagentes empregados

A análise de cromatografia gasosa indicou a distribuição graxa para o ácido graxo de soja, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Distribuição graxa do ácido graxo de soja

Cadeia carbônica	Mirístico (C14:0)	Palmítico (C16:0)	Esteárico (C18:0)	Oléico (C18:1)	Linoléico (C18:2)	Linolênico (C18:3)
Concentração (%)	0,22	11,64	3,43	21,40	57,51	5,80

Conforme indicado na Tabela 1, o ácido graxo de soja possui grandes quantidades de ácido linoléico e oléico. O ácido oleico, ou seu sabão, é o coletor graxo mais conhecido; entretanto, o linoleato indica maior hidrofobicidade do que o oleato, por meio da conformação de sua cadeia carbônica (FILIPPOVA et al., 2018). Assim sendo, o ácido graxo de soja mostra-se um bom reagente coletor de apatita.

A análise de tensão superficial foi realizada a fim de buscar maior compreensão dos reagentes empregados, considerando o aditivo inserido na formulação do Lupromin® FP A 476, conforme Figura 1.

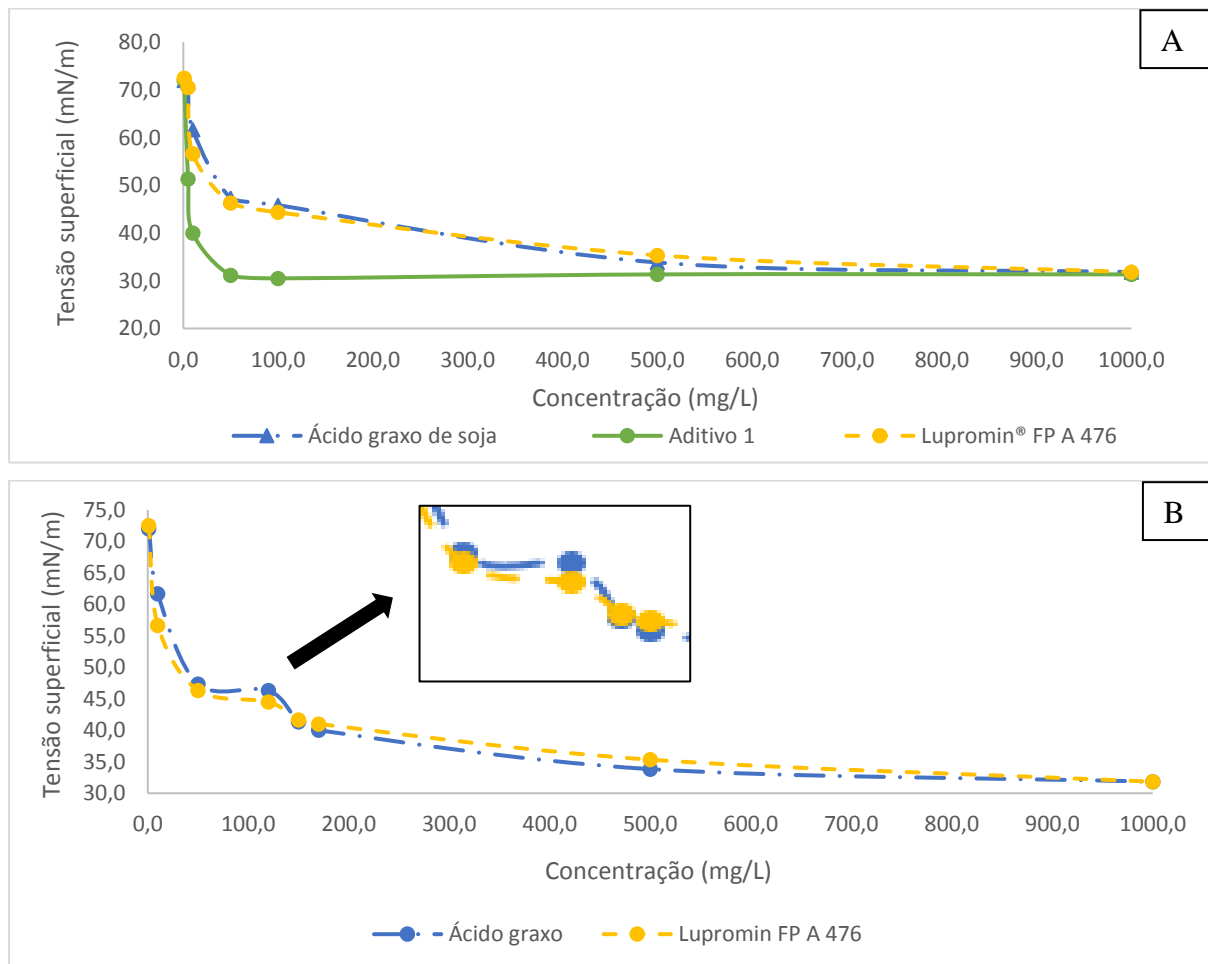


Figura 1 – Curvas de tensão superficial A) coletores e dos aditivos componentes do Lupromin® FP A 476 – B) evidência dos pontos de tensão superficial presentes nos testes de flotação nas dosagens empregadas

Por meio da Figura 1, pode-se perceber que as curvas do Lupromin e do AGP são relativamente próximas, enquanto que a do aditivo empregado mostra tensão superficial muito baixa; entretanto, se percebe maior diminuição entre 100 e 200 mg/L com a formulação Lupromin®, o que justifica a diminuição da dosagem com seu uso. Após estes pontos, pode-se observar um comportamento de leve “aumento” da tensão superficial, que ocorre devido à interação entre os componentes da formulação estudada (Cao et al., 2015). Em sistemas em que surfactantes de diferentes tipos são misturados, como os aniônicos e os não-iônicos, existe a formação de um “escudo” contra a repulsão entre as cabeças dos tensoativos aniônicos na micela, formando uma rede de interação (Holmberg et al., 2003).

3.2. Resultados dos testes de flotação

O objetivo dos testes de flotação foi atingir o teor de 35,5% P_2O_5 no concentrado, analisando-se o ganho de recuperação em decorrência do coletor Lupromin® FP A 476 em contraposição ao desempenho do AGP. A análise de FRX apontou o teor de 12,5% P_2O_5 da amostra da alimentação da flotação.

Os resultados do experimento conduzido encontram-se na Figura 2, na qual se observa que, através de interpolação dos dados experimentais obtidos, o ácido graxo de soja (AGP) utilizado apresentou recuperação aproximada de 66,0%, enquanto que o Lupromin® FP A 476 demonstrou recuperação aproximada de 73%, aproximadamente, no teor necessário de 35,5%. Essa diferença corresponde a um ganho de 11% em recuperação de P_2O_5 , decorrente da adição de reagentes químicos sintéticos. Verificou-se também o ganho de dosagem de coletor estimada em 234 g/ton com AGP para 211 g/ton com o Lupromin®, o que corresponde a uma diminuição equivalente a 10% de consumo de reagente.

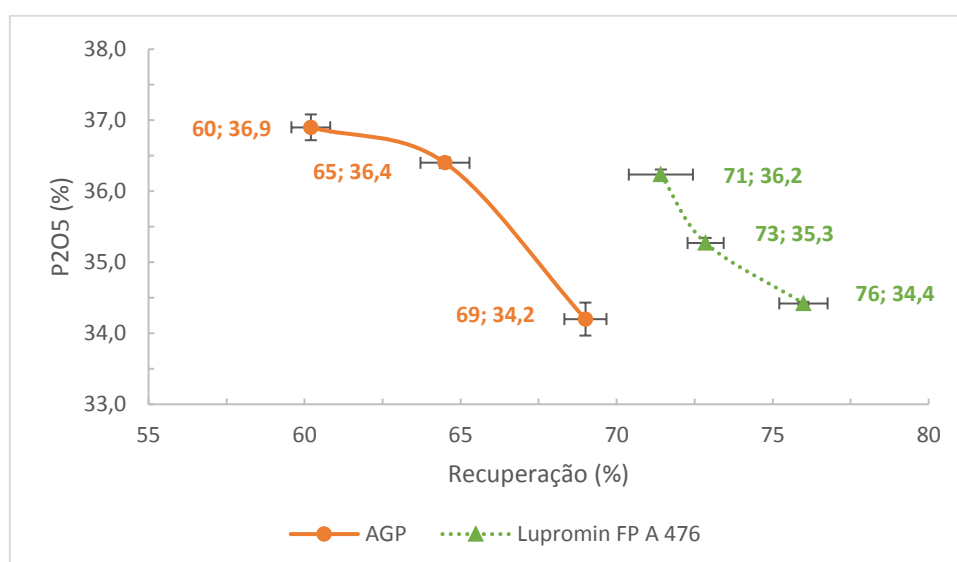


Figura 2 – Testes de flotação comparativos entre AGP e o produto Lupromin® FP A 476

Além disso, é possível analisar na Figura 3 os dados em termos de fator de enriquecimento, este obtido o teor de P_2O_5 no concentrado em relação ao teor de P_2O_5 na alimentação. Apesar

de o fator de enriquecimento ser ligeiramente diferente (0,1 a 0,3 menor), os testes realizados com o Lupromin® FP A 476 refletem maior recuperação de apatita, pois no afundado rougher é possível diminuir a perda de apatita no rejeito em 25%, e no cleaner, 15%, refletindo na maior recuperação de P₂O₅ no concentrado.

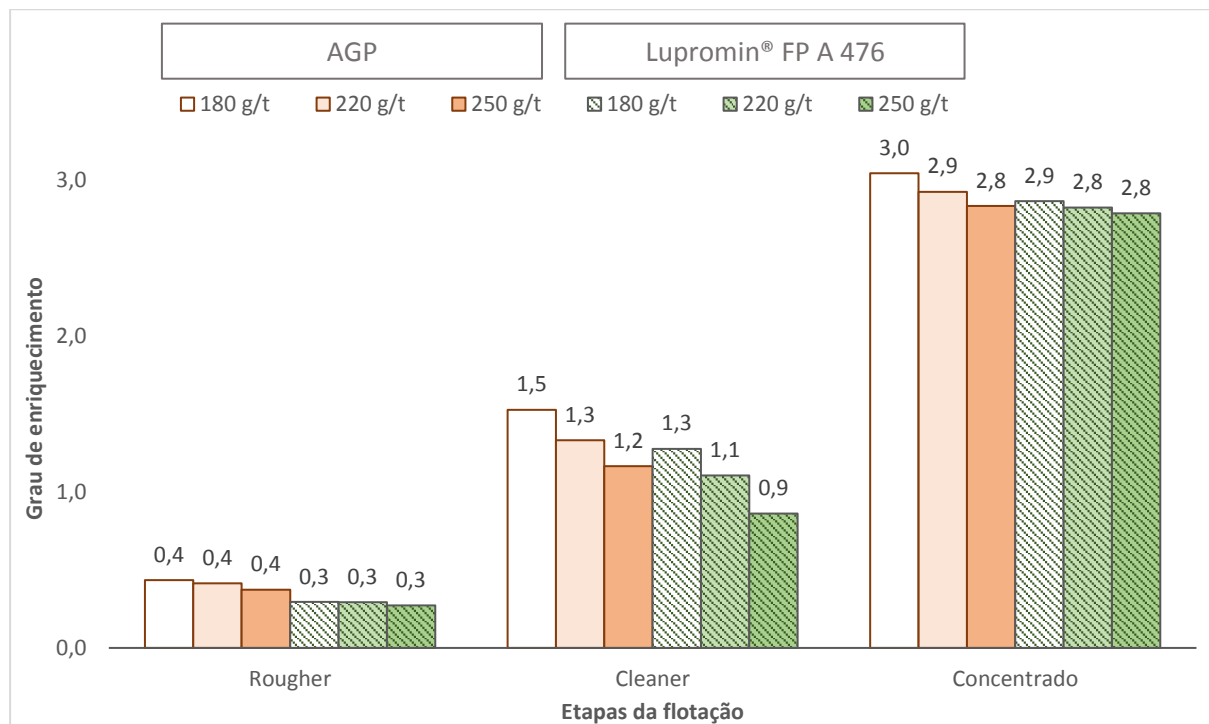


Figura 3 – Análise de enriquecimento das etapas de flotação

Este resultado positivo em relação ao AGP pode ser explicado através do sinergismo que ocorre entre as moléculas do Lupromin® FP A 476, que pode ser em função dos seguintes motivos:

- Melhoria das propriedades da espuma através da estabilização do filme líquido que circunda a bolha, inibindo a coalescência e auxiliando a adesão bolha-partícula na fase líquida. Esta melhoria também pode ser responsável por retardar a drenagem de líquido lamelar na fase da espuma a um valor mais adequado à cinética da flotação de apatita.
- Emulsificação do coletor ou melhor dispersão do material graxo insolúvel, produzindo estabilidade das partículas oleosas. A dispersão eficiente de material insolúvel produz gotículas de menor tamanho, podendo aumentar o número de colisões entre coletor e mineral, aumentando sua recuperação.
- Melhoria da habilidade de coleta e seletividade dos ácidos graxos, através do aumento do aumento do ângulo de contato na presença de aditivos não iônicos.
- Redução de consumo de ácido graxo que pode ocorrer através do aumento da adsorção do coletor aniônico por superfície mineral, devido à proteção contra repulsão eletrostática pela intrusão dos aditivos (Holmberg et al., 2003).
- Redução de sensibilidade dos ácidos graxos à temperatura de flotação, pH, e presença de íons e lama, protegendo o coletor aniônico do efeito danoso das lamas e íons

dissolvidos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), aumentando a tolerância do produto à qualidade da água (SIS e CHANDER, 2003; LU et al., 1999).

Além do sinergismo observado, alguns aditivos podem adsorver em sítios ácidos de Brønsted em superfícies de determinados óxidos, como a apatita. É a acidez superficial que é responsável pela adsorção, e os sítios carregados positivamente não desempenham papel significativo neste processo (MATHUR e MOUDGIL, 1998). Conforme observado através dos resultados e a análise presente em Mathur e Moudgil, é possível inferir que houve sinergismo entre o ácido graxo de soja e o aditivo presente no Lupromin® FP A 476, que promoveu a diminuição de dosagem, aumento da seletividade e de recuperação no processo de flotação da apatita.

4. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho foi possível comparar a ação de um coletor ácido graxo de soja com o produto BASF Lupromin® FP A 476. Comparando-se o desempenho do produto BASF em relação ao ácido graxo padrão, o coletor Lupromin® otimizou consideravelmente a performance da flotação de apatita, promovendo aumento de recuperação de P_2O_5 em 11% com economia de consumo reagente de aprox. 10%. Através dos resultados encontrados é possível entender que certos aditivos, quando adicionados juntamente com coletores aniônicos, podem contribuir com sinergia à funcionalidade de ação coletora, aumentando a seletividade e a recuperação da apatita. Fatores como maior emulsificação do produto, melhoramento da espuma, aumento da hidrofobicidade e redução na sensibilidade do ácido graxo aos íons presentes na água de processo podem ter sido chaves para o desempenho encontrado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, F. Mesmo com novos projetos dependência externa persiste. *Brasil Mineral*, nº 378, p. 6-8; Fevereiro, Ano XXXIV; 2018.

CAO, Q.; CHENG, J.; WEN, S.; LI, C.; BAI, S.; LIU, D. A mixed collector system for phosphate flotation. *Minerals Engineering*, 78, 114-121, 2015.

FILIPPOVA, I. V.; FILIPPOV, L. O.; LAFHAJ, Z.; BARRES, O.; FORNASIERO, D. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation. *Colloids and Surfaces A*, 545, 157-166, 2018.

GOMES, C. B.; RUBERTI, E.; MORBIDELLI, L. Carbonatite complexes from Brazil: A review. *Journal of South American Earth Sciences*, 1990; 3; 1; 51-63.

GUIMARÃES, R.C.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Miner. Eng.*, 2005; 18, 199-204.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. Surfactants and polymers in aqueous solution. Wiley, 2nd edition, 2003.

HORTA, D.; MONTE, M. B. M.; LEAL FILHO, L. S. The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate. *Int. Journal of Min. Process.*, 2016; 146; 97-104.

HOUOT, R. Beneficiation of phosphatic ores through flotation: review of industrial applications and potential developments. *Int. Journal of Min. Process.*, 1982; 9, 353-384.

LU, Y.; LIU, N.; WANG, X.; MILLER, J. D. Improved phosphate flotation with nonionic polymers. – Beneficiation of phosphates: advances in research and practice. *Soc. Mining, Metall Explor.*, 1999.

MATHUR, S.; MOUDGIL, B. M. Mechanisms of nonionic polymer adsorption on oxide surfaces. *Miner. Metal. Process.*, 1998; 15; 2; 24-28.

RODRIGUES, A. J.; BRANDÃO, P. R. G. The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. *Minerals Engineering*, 1993; 6; 6; 643-653.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Miner. Eng.*, 2003; 16; 577-585.