



COMPARATIVO DA FLOTAÇÃO DIRETA DE APATITA EM PH BÁSICO E ÁCIDO NA FLOTAÇÃO *CLEANER* COM OS ÁCIDOS SULFÚRICO, FOSFÓRICO E GÁS CARBÔNICO

Teixeira, H.G.^{1,2}, Simões, F.F.¹, Rodrigues, J.S.M.¹,
SAITO, M.M.¹, Paula, P.T.¹, Lacerda, J.C.M.¹

¹Mosaic Fertilizantes, Gerência de Processo Mineral. e-mail: henrique.teixeira@mosaicco.com

²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM).

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se uma amostra de rocha fosfática de Cajati-SP para estudar a flotação direta de apatita. Foram utilizadas duas rotas: a padrão, cujo coletor foi o Berol 867, e a ácida onde o pH era reduzido para 5,5 na etapa *cleaner* de flotação, sendo utilizado o Lupromin 711 como coletor de apatita. Para regular o pH estudou-se os ácidos fosfórico, sulfúrico e a adição de CO_{2(g)}. Todas as alternativas analisadas atingiram o valor de 35,5% de P₂O₅ no concentrado. A rota padrão obteve a melhor recuperação metalúrgica de 78,7% e o menor consumo de coletor (79 g/t). Já as rotas ácidas reduziram o teor de MgO no concentrado drasticamente para no máximo 0,7% contra 1,4% na alternativa padrão. A opção com ácido fosfórico obteve o mesmo desempenho da rota padrão para teor de concentrado menor ou igual a 34% de P₂O₅. A rota com CO₂, apresentou a pior recuperação, porém o pH ficou estabilizado em 5,5 enquanto nas demais alternativas este valor subia com o passar do tempo.

PALAVRAS-CHAVE: Flotação de apatita, Ácido fosfórico, Ácido sulfúrico, CO₂, Rota ácida.

ABSTRACT

In this paper, a calcareous rock from Cajati-SP was used to study a direct flotation of apatite. Two routes were selected, the standard route, whose collector was Berol 867, and acid route where the pH was decreased to 5,5 in cleaner flotation stage, in this alternative the Lupromin 711 was the apatite collector. Phosphoric and sulfuric acids as well as gas CO₂ were studied to adjust the pH at 5,5. All alternatives reached the grade of 35,5% of P₂O₅. The standard route had the best metallurgical recovery from 78,7% and the lowest consumption of collector from 79 g/t. Acids routes reached the lowest MgO grade, maximum from 0,7% against 1,4% in standard route. The option with phosphoric acid had the same performance as the standard route, for a content of P₂O₅ equal or lower than 34%. The route with CO₂ presented the worst recovery, however it was the best way to get pH stabilized in 5,5.

KEYWORDS: Apatite flotation, Phosphoric acid, Sulfuric acid, CO₂, Acid route.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil a principal fonte de fósforo para fertilizantes é proveniente do beneficiamento da apatita. O método de concentração, de forma simplória, consiste em etapas de fragmentação, separação magnética de baixa intensidade, deslamagem e flotação.

Rochas contendo carbonatos é um problema mundial, uma vez que a remoção de minerais carbonáticos através de técnicas convencionais é complexa (Prasad, et al., 2000). Contudo depósitos de fosfatos ricos em carbonatos podem ser tratados por calcinação e lixiviação ácida (Gharabaghi, et al., 2010).

Uma das gangas de minerais mais complicadas para o tratamento da apatita é a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), pois há propriedades similares aos fosfatos e por isto a concentração deste através dos meios convencionais de flotação se torna difícil (Kawatra & Carlson, 2014).

Paiva, et al. (2011) conseguiram através da flotação direta seguida de uma flotação reversa um teor de 38,11% de P_2O_5 e uma recuperação metalúrgica de 62,84%, em uma amostra proveniente de rochas carbonáticas, utilizando ácido fosfórico para atingir o pH de 5,0 e amido de milho como depressor e Hidrocol como coletor.

Nos estudos de Liu, et al. (2017) em um sistema com dolomita e apatita, observaram que o ácido fosfórico possui um efeito depressor na apatita, isto ocorre em condições ligeiramente ácidas (pH = 5,0 – 6,0). O motivo notado pelos autores é que ocorre a formação de CaHPO_4 aquoso na superfície do mineral minério de fósforo.

No trabalho de Albuquerque, et al. (2011), o ácido cítrico mostrou um desempenho melhor do que o ácido fosfórico para deprimir a apatita, os autores citam ainda a utilização de gás carbônico como boa alternativa para concentração de fosfato silício carbonatado.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a flotação com ácido fosfórico, sulfúrico e de gás carbônico frente a flotação convencional em pH básico na etapa *cleaner* de flotação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho utilizou-se uma amostra da alimentação nova do circuito de flotação da usina de beneficiamento mineral da unidade de Cajati, localizada no estado de São Paulo, cujos teores estão apresentados na Tabela 1. Para a obtenção dos resultados de análises químicas, utilizou-se um espectrômetro WDXRF, modelo Axios Fast, fabricado pela PANalytical. De posse destas informações foram estimadas quantitativamente a porcentagem de cada mineral com base nos dados de estequiometria, sendo estes valores expostos na Tabela 2.

Tabela 1 – Análises químicas das amostras da alimentação da flotação.

Elemento	P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	BaO	SrO
%	6,54	1,28	4,37	46,90	0,39	3,77	0,13	0,18	0,75

Tabela 2 – Mineralogia das amostras da alimentação da flotação, obtidas por estequiometria.

Minerais	Apatita	Olivinas + Piroxênios + Anfibólios	Óxidos de Ferro	Dolomita	Calcita
%	16	7	1	3	72

Para a flotação, o equipamento utilizado foi uma célula mecânica, de bancada, fabricada pela empresa CDC. Os testes foram realizados com 1,0 kg de material em duas etapas: *rougher* e *cleaner*, em cubas de 3 e 2 litros respectivamente. Somente o concentrado *cleaner* foi pesado e analisado quimicamente.

Neste trabalho existem duas rotas definidas denominadas como padrão e ácida. Entretanto há apenas duas diferenças entre elas. A padrão utiliza o Berol 867 como coletor enquanto que na outra utiliza-se o Lupromin 711. A segunda diferença está na etapa *cleaner* de flotação, para rota padrão o pH não era ajustado. Já na rota ácida ajustava-se este parâmetro para 5,5. A Figura 1 descreve os diagramas das rotas utilizadas nos ensaios.

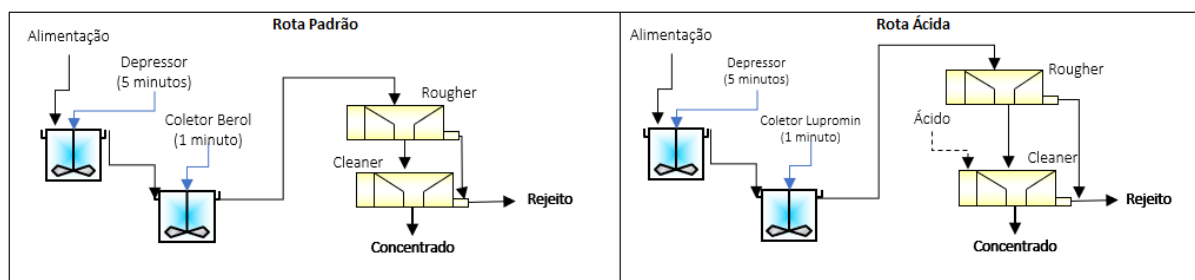


Figura 1. Diagrama das rotas avaliadas.

Para deprimir a ganga escolheu-se o amido de milho (fubá), o qual foi gelatinizado com hidróxido de sódio (NaOH), em uma razão 7:1 de amido/soda, e posteriormente diluído a 1% com água potável (água nova tratada).

A polpa foi condicionada a 60% de sólidos por um período de 5 minutos para o depressor e 1 minuto para o coletor. A rotação neste processo foi fixada 1.000 rpm.

Na etapa *rougher* ajustou-se a porcentagem de sólidos para 33%, com água potável, e o pH é ajustado para 10,6 (com NaOH) com uma rotação de 1.150 rpm.

Já na etapa *cleaner* o pH não foi modificado para a rota padrão, sendo o valor resultante da flotação anterior, a reduziu-se a rotação para 1.000 rpm e o nível da cuba completado com água.

Para a rota ácida o pH foi ajustado em 5,5 com três diferentes agentes modificadores sendo eles: os ácidos fosfórico e sulfúrico e gás carbônico. Este gás foi adicionado na etapa *cleaner* em uma vazão de 3 litros por minuto.

Uma vez que se estava buscando uma comparação com os resultados industriais, em nenhum momento foi utilizado água destilada ou deionizada e sim água nova tratada (água potável). O tempo de flotação era até a exaustão, não havendo mais material na espuma. Este valor era de aproximadamente 2 minutos. Utilizou-se uma vazão de ar de 3,0 l/min.

A dosagem de depressor foi fixada em 100 g/t na rota padrão e 500 g/t na rota ácida. A quantidade de coletor era alterada de forma a buscar o teor de 35,5% de P_2O_5 .

Para isto a primeira dosagem precisava ser adivinhada, desta forma quando se utilizava o coletor berol começava com uma dosagem próxima de 80 g/t e para o lupromin de 200 g/t. Após obter os resultados da análise química, do concentrado, alterava-se a

dosagem de modo a conseguir encontrar valores de concentrado acima e abaixo da especificação de 35,5% de P₂O₅. Escolheu-se esta metodologia para que o valor calculado sempre fosse interpolado e nunca extrapolado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obter a distribuição granulométrica da amostra da alimentação da flotação, realizou-se um peneiramento a úmido. o resultado está exposto na Figura 2.

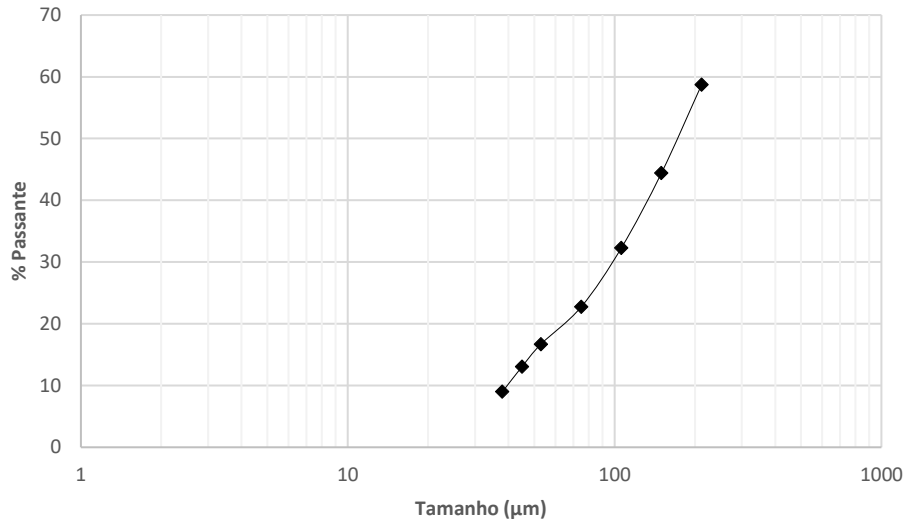


Figura 2. Curva granulométrica da alimentação da flotação.

A rota padrão teve um consumo de 79 g/t de coletor, a menor dosagem das demais alternativas estudadas, como pode ser visto na Figura 3. Para as rotas com adição de CO₂, ácido sulfúrico e fosfórico os consumos de coletor foram de 152, 234 e 273 g/t respectivamente, para um teor de 35,5% de P₂O₅.

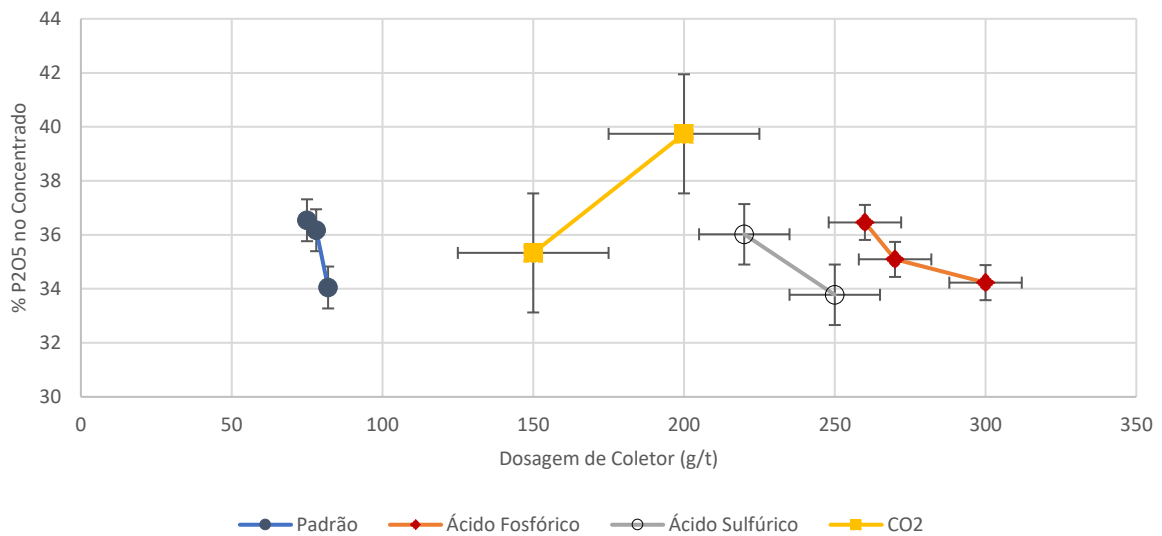


Figura 3. Efeito da dosagem de coletor no teor P₂O₅ do concentrado.

Outro fator importante é a recuperação metalúrgica na flotação, quanto maior o seu valor, para um mesmo teor de concentrado, melhor. A rota padrão neste caso obteve o melhor resultado de 79,6%. A rota com ácido fosfórico chamou a atenção por ficar bem próxima da rota padrão, quando o teor de P_2O_5 no concentrado estava em 34,2%, porém a recuperação caiu drasticamente no momento em que o teor é enriquecido para 36%.

As alternativas utilizando os ácidos sulfúrico e fosfórico tiveram uma queda mais drástica na recuperação quando o teor de concentrado era aumentado. Acredita-se que isso pode ter ocorrido em função do pH, nestas duas opções a rocha reagia com a ácido e o pH subia ficando próximo de 7,0 no fim da flotação. Já a rota com CO_2 mantinha o pH mais estável próximo de 5,5 durante toda a flotação.

A rota com o CO_2 apresentou a pior recuperação como demonstrado na Figura 4.

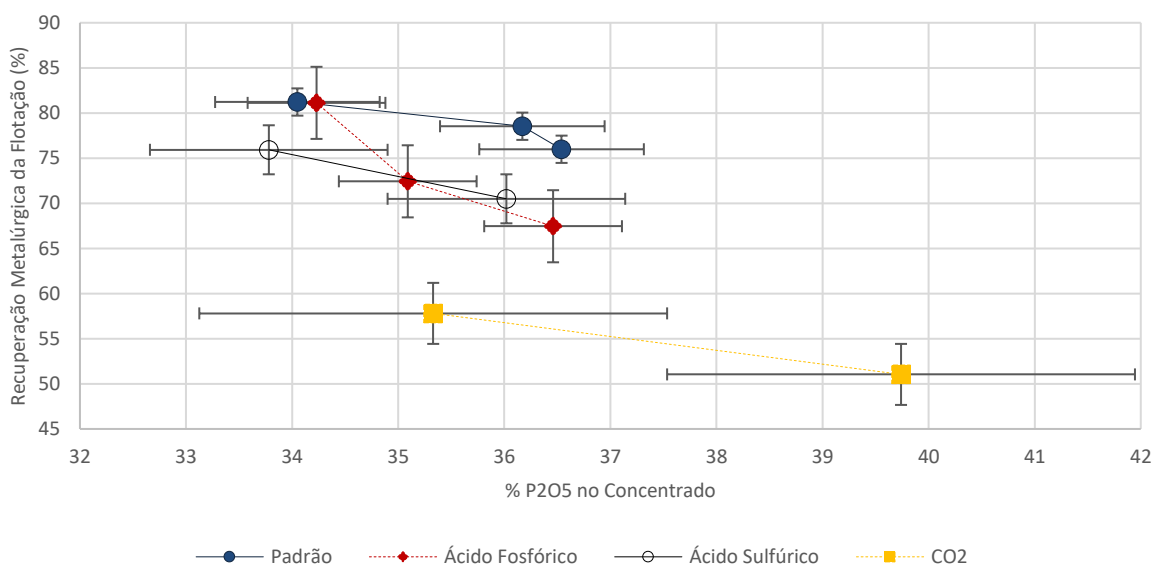


Figura 4. Efeito do teor P_2O_5 do concentrado na recuperação metalúrgica da flotação.

Outro parâmetro importante é o teor de MgO no concentrado, esta variável é importante para a planta química, normalmente limitada em 1,6%. Para um teor de 35,5% de P_2O_5 a rota padrão obteve o maior valor de magnésio com 1,4%. Já as opções com ácido sulfúrico e fosfórico tiveram um comportamento semelhante entre elas, para este elemento, com 0,7%. A alternativa com CO_2 apresentou a menor concentração com 0,4%, conforme ilustrado na Figura 5.

Suspeita-se que as rotas em meio ácido tenham ocorrido uma reação e/ou adsorção na superfície da dolomita, evitando que a mesma fosse flotada. Isto poderia explicar o motivo da alternativa com gás carbônico tenha alcançado o menor valor de magnésio, pois nesta opção o pH ficou estável em 5,5 enquanto nas demais rotas ácidas este valor subia ao longo do tempo.

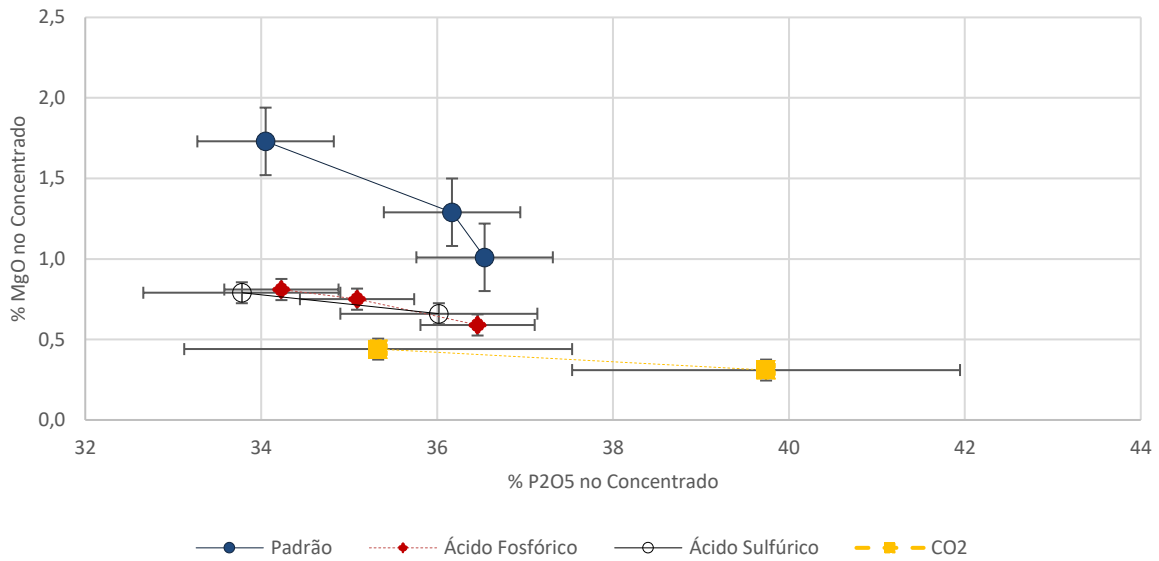


Figura 5. Efeito do teor P₂O₅ no teor de MgO no concentrado.

Não se percebeu nenhuma diferença no teor de cálcio no concentrado, conforme mostrado na Figura 6. Em relação ao Fe₂O₃ a rota padrão teve uma maior concentração deste elemento em relação as demais opções onde utilizou-se ácidos, conforme ilustrado na Figura 7.

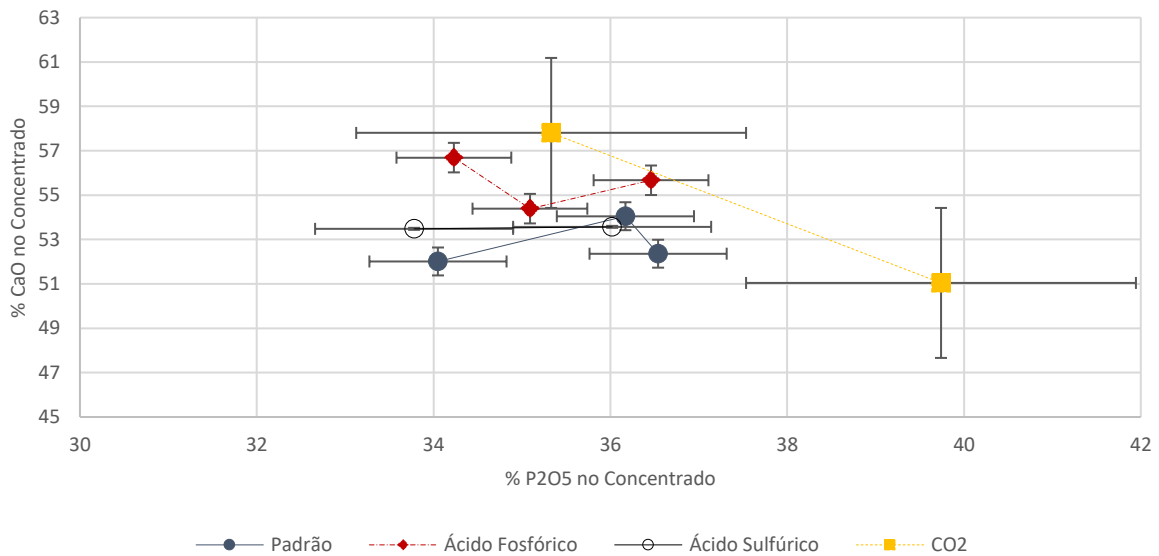


Figura 6. Efeito do teor P₂O₅ no teor de CaO no concentrado

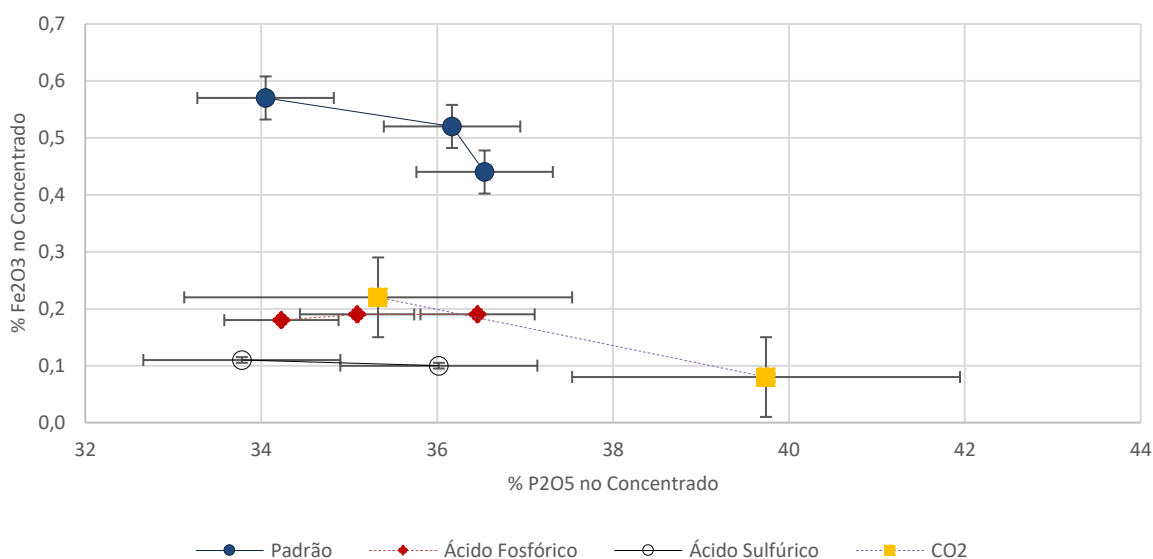


Figura 7. Efeito do teor P_2O_5 no teor de Fe_2O_3 no concentrado

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível concluir que todas as alternativas expostas conseguem, de forma seletiva, flotar a apatita e atingir teores de concentrado acima de 35,5% de P_2O_5 . Porém a alternativa com Berol 867 apresentou a melhor recuperação metalúrgica de 78,7% e o menor consumo de coletor (79 g/t).

Em contrapartida, as rotas ácidas atingiram os menores teores de MgO no concentrado, com 0,7% para os ácidos sulfúrico e fosfórico e de 0,4% com CO_2 , frente a 1,4% de MgO na rota padrão. Portanto as opções com pH de 5,5 na etapa *cleaner* poderão ser uma solução para minérios com alto teor de MgO no concentrado, onde a rota padrão não consiga atingir valores menores do que 1,6% para um teor de 35,5% de P_2O_5 .

A rota com ácido sulfúrico tem potencial por ser um ácido forte e de menor custo em relação ao ácido fosfórico. Porém operacionalmente é um insumo mais difícil de trabalhar, uma vez que exige maiores controles de segurança e materiais específicos que suportem a corrosão do mesmo.

A opção com ácido fosfórico apresentou bom resultado, poderá ser uma alternativa da rota padrão caso venha trabalhar com teores de concentrado menor ou igual a 34% de P_2O_5 . Para esta faixa de teor, a recuperação metalúrgica da flotação, de ambas as rotas ficaram próximas de 81,1%.

O pH das alternativas utilizando ácido sulfúrico, fosfórico começa com 5,5, porém ao longo do tempo este valor subia e no final dos testes o pH final ficava próximo de 7,0. Isto se deve ao fato da rocha calcária reagir com estes ácidos, este fenômeno, industrialmente, poderá ser um problema, uma vez que o pH não fica estabilizado.

A rota ácida em que havia adição CO_2 teve a pior recuperação metalúrgica com 57,5%. Porém é importante ressaltar que esta opção precisa ser detalhada com outros tipos

de coletores. Pois este insumo gera uma enorme estabilidade no pH da flotação. O que não ocorre com os demais ácidos, pois são consumidos nas reações químicas e aumentam o valor do pH com o passar do tempo.

5. AGRADECIMENTOS

A toda equipe da planta piloto da Mosaic Fertilizantes da unidade de Tapira, pelo enorme empenho e dedicação. A qual sem estas pessoas este trabalho não estaria concluído.

6. REFERÊNCIAS

Albuquerque, R. d., Aquino, J. d., Praes, P. & Peres, A., 2011. Estudo de Flotação para Separação Apatita-Calcita. (XXIV ENTMMME) - Salvador/Bahia, pp. 330-339.

Gharabaghi, M., Irannajad, M. & Noaparast, M., 2010. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *Hydrometallurgy*, March, Volume 103, p. 96–107.

Kawatra, S. K. & Carlson, J., 2014. *Beneficiation of Phosphate Ore*. Englewood, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME).

Liu, X., Ruan, Y., Li, C. & Cheng, R., 2017. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system. *International Journal of Mineral Processing*, Volume 167, p. 95–102.

Paiva, P. R. P., Monte, M. B. d. M. & Gaspar, J. C., 2011. Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica. *REM: R. Esc. Minas*, pp. 111-116.

Prasad, M., Maajmudar & A.K., R., 2000. Reverse flotation of sedimentary calcareous/dolomitic rock phosphate ore—an overview. *Minerals and Metallurgical*, 17(1), p. 49–55.