



FLOTABILIDADE DA APATITA EMPREGANDO ÓLEO DE PATAUÁ E OLEATO DE SÓDIO COMO COLETORES

SANTOS, G.O.¹, SANTOS, A.M.A.¹, PAIVA, A.H.L.¹, SOUZA, T.F.², SANTOS, L.H.², OLIVEIRA, M.S.²

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), Graduação em Engenharia de Minas. e-mail: guielh@gmail.com; adrielemerciaa@gmail.com; augustolpaiva@outlook.com

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), Departamento de Minas e Construção Civil. e-mail: tamiris.fonseca@hotmail.com, leandro.ufmg.minas@gmail.com; michelly@cefetmg.br;

RESUMO

Como principal fonte para produção de fertilizantes, o minério fosfático possui grande importância no setor mineral. Diante da busca por seletividade na concentração desse minério, torna-se fundamental o estudo do comportamento de reagentes na interface dos minerais. Assim, o objetivo deste trabalho consiste no estudo e avaliação do desempenho do óleo de patauá e oleato de sódio como coletores na microflotação da apatita. Foi realizado planejamento fatorial, variando a concentração, pH, granulometria, avaliando flotabilidade e variação de pH. A partir da análise estatística, foi observado que a flotabilidade para ambos os coletores foi afetada por todas as variáveis analisadas e suas interações. Para os cenários de otimização, o oleato de sódio apresentou flotabilidade de 43,06%, enquanto o óleo patauá atingiu 55,47%. Dessa forma, entre os dois coletores, o óleo patauá se destaca pela sua maior flotabilidade, sendo um promissor reagente para o setor industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Minério Fosfático, Apatita, Microflotação, Coletores.

ABSTRACT

As main source for fertilizer production, phosphate ore has such an importance in the mineral sector. Due to the searching for selectivity of this mineral, it becomes fundamental to study and acquire knowledge about the reagents behavior on the interface of those minerals. Thus, the goal of this project consists in the development study of patauá oil and sodium oleate as collectors in the apatite microflotation as well as the pH and the grain size influence evaluation on the system. Factorial planning was performed utilizing the concentration variables, pH and grain size for the patauá oil and sodium oleate, estimating floatability and pH variation as well as apatite solubilization in the system. Thus, from the statistics analysis, it was observed that the sodium oleate floatability was affected by the pH and patauá concentration only. For the optimization scenarios, sodium oleate has presented maximum floatability equal 43,06% and patauá oil 55,47%. Therefore, between two scenarios, patauá oil highlights not only for the higher floatability, but also for the reduction of costs due to its fragmentation, being a promising reagent for the industrial sector.

KEYWORDS: Phosphate Ore, Apatite, Microflotation, Collectors.

1. INTRODUÇÃO

Frente à crescente demanda por alimentos, devido ao crescimento exponencial da população mundial, a produção agrícola tem aumentado consideravelmente. As áreas disponíveis para cultivo se encontram cada vez mais escassas, o que torna estratégico o desenvolvimento e aprimoramento na produção de fertilizantes químicos. De acordo com o U.S Geological Survey (2018), a produção de fosfato no ano de 2017 foi de 174 milhões de toneladas, e estima-se que até o ano de 2021 ocorra um aumento na produção anual capaz de atingir 168 milhões de toneladas (COSTA e SILVA, 2012; LOUREIRO, MONTE e NASCIMENTO, 2005).

O minério fosfático representa o principal fornecedor de fósforo em larga escala para o setor agrícola com viabilidade comprovada, não sendo encontrado, até então, nenhum substituto para este recurso (SANTANA *et al.*, 2008). No contexto brasileiro, os minérios portadores de fósforo são insuficientes, apresentando elevada dependência internacional (KULAIIF, 2009). Estes apresentam silicatos e carbonatos, dentre outros, como minerais de ganga, sendo submetidos ao processamento via flotação para obtenção de concentrados dentro da especificação ditada pela indústria de fertilizantes (PENG e GU, 2005, EL-SHALL *et al.*, 2004).

A busca por seletividade no processo de beneficiamento mineral via mecanismo de flotação envolvendo apatita (mineral levemente solúvel portador de fósforo) vem sendo tema de grandes estudos. Trabalhos envolvendo estudos fundamentais empregaram óleos vegetais como coletores para apatitas. De acordo com Oliveira (2017), o coletor derivado de óleo de pataúá, foi aplicado em testes de microflotação de apatita, promovendo a recuperação do mineral utilizadas concentrações até 20 vezes menores, quando comparada quando utilizado oleato de sódio, com elevada pureza. Costa (2012), realizou estudos fundamentais avaliando o desempenho de óleos amazônicos na flotação de minérios fosfáticos, devido a elevada proporção de ácido oleico, que é fundamental para a flotação dessa classe de minérios.

Baseando-se nisso, o presente trabalho tem como objetivo o estudo do desempenho do óleo de pataúá saponificado e oleato de sódio como coletores na microflotação da apatita proveniente da região de Tapira-MG, utilizando tubo de Hallimond modificado. Características do sistema (pH) e da amostra mineral (granulometria) também foram avaliadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram conduzidos no Laboratório de Tratamento de Minérios, Departamento de Minas e Construção Civil e no Laboratório de Química, do Departamento de Formação Geral do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, unidade Araxá, Minas Gerais. Os procedimentos experimentais incluem preparação e caracterização das amostras de apatita proveniente de Tapira-MG, além de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.

2.1. Preparação e Caracterização das amostras

A caracterização da amostra contemplou técnicas de análise mineralógica (DRX) e química (ICP-OES). Também foi realizado o refinamento pelo método Rietveld para análise

semiquantitativa das fases presentes. Previamente aos ensaios de microflotação, a amostra foi preparada de acordo com as faixas granulométricas avaliadas no trabalho. Para tal, foi submetida à fragmentação (martelo, rolo e gral de ágata) e posterior separação nas faixas grossa (-0,212mm +0,075mm) e fina (-0,075mm +0,038mm). Ambas as faixas foram submetidas à deslamagem a úmido e secagem em estufa (80°C por 24 horas).

2.1. Ensaios de microflotação em tudo de Hallimond

Os testes de arraste mecânico foram realizados em triplicata, nas condições operacionais do ensaio. Durante o trabalho foram empregados os coletores óleo de patauá (submetido à saponificação alcóolica) e oleato de sódio. Para cada um destes, foram avaliados concentração, pH e granulometria da amostra (proporção de finos). Assim, a amostra '100%finos' era composta apenas por material da faixa fina (-0,075mm +0,038mm); '0%finos' era composta somente por material da faixa grossa (-0,212mm +0,075mm) e '50%finos' era composta por uma mistura em proporções iguais de ambas as amostras. Com o auxílio do programa estatístico Minitab®, foi empregado o planejamento fatorial completo com ponto central (quadruplicata). A tabela 1 apresenta as variáveis e os níveis investigados.

Tabela 1 – Planejamento fatorial dos ensaios para cada coletor.

Variável	-1	0	1
Concentração (mg/L)	1	5,5	10
pH	6,5	9	11,5
Finos (%)	0	50	100

A unidade experimental foi composta de Tubo de Hallimond modificado com volume útil de 145mL, montado sobre agitador magnético, acoplado a rotâmetro (Figura 1).

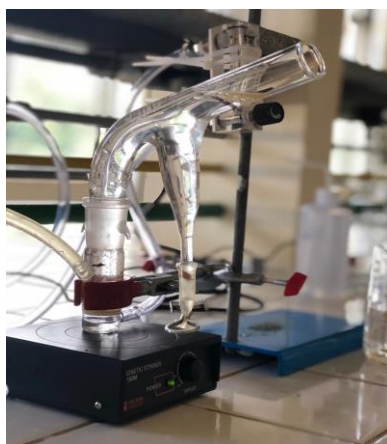


Figura 1. Unidade Experimental

Foi amostrado 0,5g de amostra, condicionado com 25mL de solução de coletor na concentração e pH do ensaio, por 5 minutos, na base do tubo. Após, o volume do tubo foi completado até atingir 145mL com a mesma solução de coletor, a injeção de gás nitrogênio (60mL/min) foi acionada e a coleta de material foi realizada durante 1 minuto. Cessado o ensaio, flotado e afundado foram filtrados, submetidos à secagem em estufa (80°C por 24 horas) e pesados em balança analítica. Foi calculada a fração de material encaminhada para o flotado em cada ensaio (flotabilidade). Durante o ensaio, o pH foi avaliado em três momentos: solução de coletor, imediatamente antes do início do ensaio, durante o

condicionamento e filtrado (flotado e afundado). Buscava-se avaliar a variação do pH (Δ pH), diretamente influenciada pela solubilidade parcial da apatita. Para cada ensaio foi calculada a flotabilidade, Δ pH e a perda de massa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das amostras, bem como os dados obtidos nos testes de microflotação serão abordados neste tópico.

3.1. Caracterização das amostras

Através da análise do DRX de cada amostra e do refinamento pelo método Rietveld, foi constatada a elevada pureza das amostras empregadas no estudo (acima de 90%). Segundo o resultado fornecido pelo ICP-OES, a amostra de apatita apresenta 90,58% de pureza.

3.2. Ensaio de microflotação

Os resultados obtidos nos ensaios de arraste mecânico foram bem mais expressivos para a amostra '100% finos' (11,18%) em relação às amostras '50% finos' (2,31%) e '0% finos' (6,74%). Tal cenário pode ser atribuído à menor massa das partículas finas (-0,075mm +0,038mm), o que as tornam mais vulneráveis à turbulência do sistema, sendo arrastadas mais facilmente para a região do flotado. Assim, pode ser constatada relação direta entre proporção de finos na amostra e o arraste mecânico observado.

Conforme apresentado em Material e Métodos, foi realizado o planejamento fatorial, com variação em dois níveis para a concentração, pH, granulometria, com pontos centrais, utilizando o oleato de sódio e o óleo Patauá. Dessa forma, a Tabela 2 apresenta o planejamento fatorial empregado, juntamente com as variáveis analisadas, seus respectivos níveis e os resultados de flotabilidade (já descontados os valores de arraste mecânico), variação de pH (Δ pH) e perda de massa.

Tabela 2. Resultados obtidos para o planejamento fatorial completo com ponto central (quadruplicata).

Oleato de sódio							Patauá						
Ensaio	Conc. (mg/L)	pH	Finos (%)	Flot. (%)	Δ pH (%)	perda (%)	Ensaio	Conc. (mg/L)	pH	Finos (%)	Flot. (%)	Δ pH (%)	perda (%)
1	1	6,50	0	13,03	13,83	8,47	13	10	11,5	0	14,73	0,79	3,14
2	1	11,50	100	5,20	1,74	7,10	14	5,5	9,0	50	6,62	6,21	4,74
3	10	6,50	100	43,06	10,60	8,47	15	10	11,5	100	12,20	1,41	5,62
4	10	11,50	100	5,25	2,18	5,06	16	1	11,5	0	9,54	0,96	6,86
5	5,5	9,00	50	6,84	1,80	4,82	17	5,5	9,0	50	10,82	6,24	1,76
6	1	6,50	100	3,65	12,29	3,62	18	5,5	9,0	50	8,72	5,02	4,65
7	5,5	9,00	50	6,86	2,05	3,94	19	1	6,5	0	9,88	11,21	0,82
8	10	11,50	0	6,09	8,09	5,06	20	10	6,5	0	55,47	0,15	1,08
9	1	11,50	0	0,00	1,30	2,56	21	1	11,5	100	10,81	3,57	8,60
10	5,5	9,00	50	5,38	2,71	3,12	22	10	6,5	100	16,41	7,95	4,74
11	10	6,50	0	20,67	5,84	8,47	23	1	6,5	100	3,59	12,12	5,92
12	5,5	9,00	50	7,40	1,65	5,11	24	5,5	9,0	50	7,46	3,26	2,92

A partir do tratamento estatístico, realizado no programa estatístico Minitab®, foi possível avaliar as variáveis e interações mais significativas para cada coletor (Figura 2), além dos cenários otimizados considerando a maximização da flotabilidade, minimizando ou não a variação do pH, relacionada à solubilização parcial da apatita (Tabela 3).

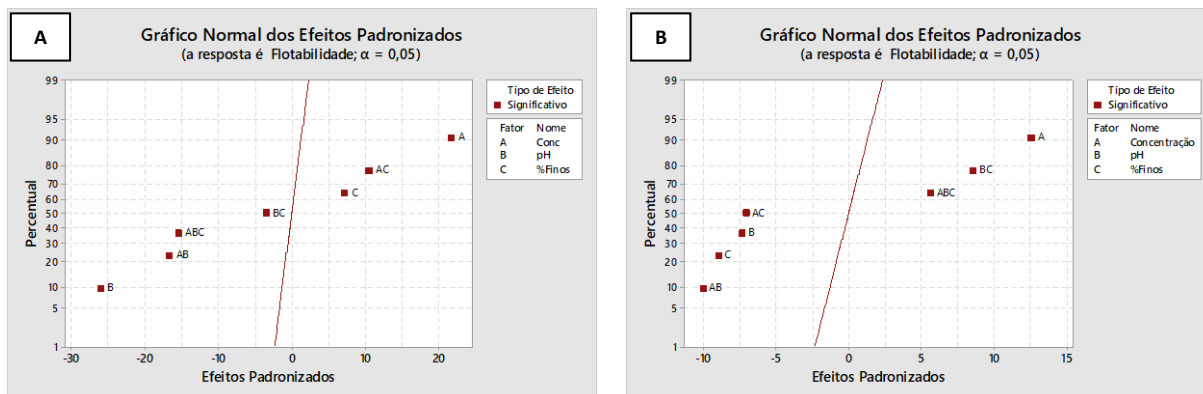


Figura 2. Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados para a flotabilidade. (A) Oleato de sódio. (B) Óleo Patauá.

Analisando a Figura 2, percebe-se que para o oleato, o pH do sistema afetou negativamente a flotabilidade da apatita. Ou seja, o aumento do pH prejudicou a adsorção do coletor às partículas de apatita, afetando sua coleta. Enquanto isso, a concentração mostrou-se significativa (de forma positiva) tanto para o oleato quanto para o Patauá. Ou seja, o aumento da concentração do coletor no sistema deslocou o equilíbrio de adsorção, favorecendo a hidrofobização das partículas e sua coleta. A granulometria e a interação entre esta e a concentração influenciaram positivamente a flotabilidade para o oleato. Em contrapartida, as interações entre concentração/pH/%finos, concentração e pH, além de pH e granulometria afetaram de forma negativa a flotabilidade para este coletor. Em relação ao Patauá, todas as outras variáveis e interações entre elas afetaram significativamente o desempenho do coletor na hidrofobização das partículas de apatita.

Como discutido anteriormente, a solubilização parcial dos minerais e as características químicas do sistema mineral-solução determinam a composição química da fase aquosa e a carga da superfície das partículas minerais presentes na polpa, afetando o desempenho da adsorção dos coletores (CHANDER e FUERSTENAU, 1979; SOMASUNDARAN *et al.*, 1985). Dessa forma, os efeitos observados do sistema sobre a solubilidade parcial da apatita (Δ pH) estão apresentados na Figura 3.

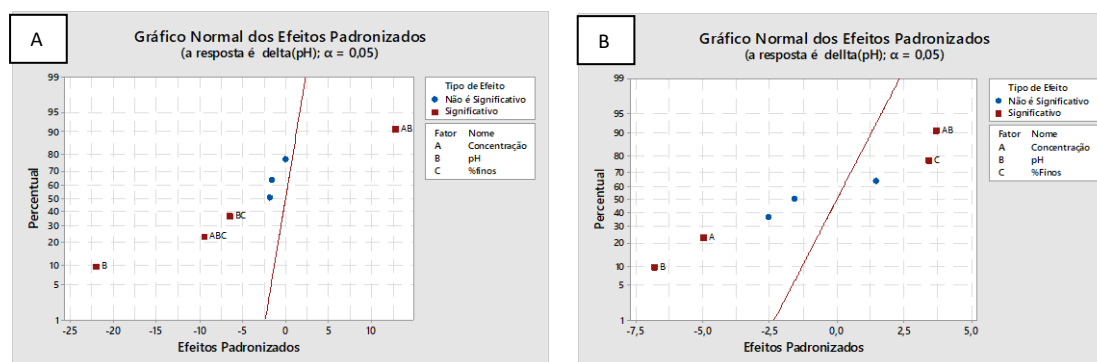


Figura 3. Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados para Δ pH. (A) Oleato de sódio. (B) Óleo Patauá.

Analisando a Figura 3, observa-se que o pH e a interação entre concentração e pH afetaram de forma negativa e positiva a solubilidade da apatita respectivamente, para ambos os coletores. Além destas, apenas as interações entre pH e granulometria, além de concentração/pH/granulometria, para o oleato, e a concentração para o Patauí, afetaram negativamente a solubilidade do mineral. Ainda para o Patauí, a granulometria favoreceu o aumento do Δ pH. Nenhuma outra variável ou interação entre elas afetou significativamente o equilíbrio de solubilidade da apatita. A análise do efeito da percentagem de finos sobre a variação de pH para o Patauí pode ser observada na Figura 4.

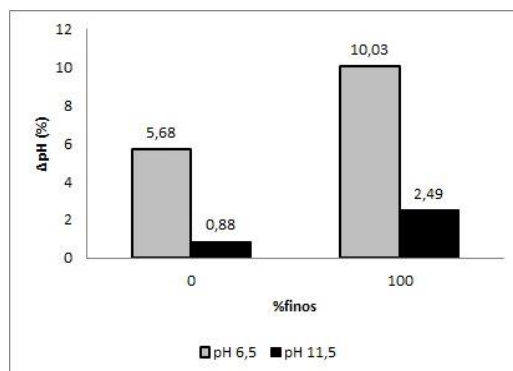


Figura 4. Efeito da %finos para o Patauí.

A partir da análise da Figura 4, pode ser observado que %finos afeta a solubilidade da apatita, em intensidades distintas, para os pHs analisados. O efeito da %finos em pH 11,5 se mostra bem menos significativo, com menor variação em relação a %finos em pH 6,5, em ambos os casos. A maior variação de pH em pH 6,5, mostra uma certa tendência a favorecer a solubilidade do mineral com proporção de 100% finos na amostra, corroborando com os trabalhos de MOUDGIL *et al.* (1988) e SINGH *et al.* (1992). Isso porque, com a redução da granulometria das partículas, a maior superfície de contato observada potencializa a solubilidade destas.

O pH do sistema exerce influência bem característica sobre a solubilidade parcial do mineral. A redução do pH do sistema ocasionou maior solubilidade da apatita, corroborando com Chander e Fuerstenau (1979), além de Hanumantha Rao *et al.* (1990). Isso pode ser observado na variação de pH, em pH 6,5 para oleato de sódio, onde houve, provavelmente maior solubilização da apatita em relação ao óleo de Patauí, nas mesmas condições analisadas.

As condições de otimização estão apresentadas na Tabela 3, para ambos os cenários de minimização, ou não, da solubilização parcial da apatita. A flotabilidade foi maximizada em cada um destes cenários.

Tabela 3. Cenários de otimização.

Condição de otimizado	Oleato de sódio					Patauí				
	Conc. (mg/L)	pH	Finos (%)	Flot. (%)	Δ pH (%)	Conc. (mg/L)	pH	Finos (%)	Flot. (%)	Δ pH (%)
Δ pH Minimizado	10,0	6,50	0	20,67	5,84	10,0	6,50	0	55,47	0,15
Δ pH não otimizado	10,0	6,50	100	43,06	10,60	10,0	6,50	0	55,47	0,15

Para o oleato de sódio, melhores resultados de flotabilidade obtidos foram com a concentração em 10 mg/L, pH 6,50 e granulometria 100% fina, quando não minimizada a solubilidade do mineral, corroborando com a análise estatística realizada previamente (Figura 2A). Tal cenário pode ser atribuído à formação de novos sítios ativos para a adsorção do coletor sobre a superfície da apatita devido à maior solubilidade desta em pH levemente ácido (Figura 3A) e maior superfície de contato devido à granulometria mais fina, demandando maior concentração do coletor. Quando minimizada a solubilidade da apatita, foi observada queda de 52p.p. na flotabilidade e 44p.p. no Δ pH, favorecendo a granulometria grosseira.

Já para Patauá, apesar dos cenários distintos foram observados iguais valores para flotabilidade. Independente da minimização ou não da solubilidade da apatita, as condições de otimização seguiram o mesmo padrão. Foram encontrados para os dois cenários, a condição de concentração 10 mg/L, pH 6,50 e granulometria com 0% de finos. Os resultados corroboram com a análise estatística apresentada na Figura 2B e Figura 4, ou seja, o aumento da percentagem de finos ocasionou a solubilização da apatita, prejudicando a sua flotabilidade. Dessa forma, o cenário de otimização proposto foi com a faixa grosseira, onde a solubilização foi minimizada.

Pelo comparativo entre o ácido graxo puro e o óleo vegetal, fica claro o melhor desempenho do segundo. Além disso, observando pelo cenário industrial, visando minimizar a solubilidade do mineral e reduzir gastos com fragmentação, o óleo de patauá se mostrou promissor para a amostra empregada no estudo. Torna-se necessária a avaliação de concentrações superiores visando favorecer a flotabilidade do mineral.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, pode-se concluir a concentração e o pH exercem influência sobre a flotabilidade da apatita, de modo que o aumento da concentração favorece a flotabilidade. Já com o aumento de pH, tal resposta diminui. Em relação a solubilidade do mineral, pode-se concluir que com a redução da granulometria e do pH, observa-se maior solubilização da apatita.

As melhores condições para os dois coletores utilizados foram obtidas com a concentração 10 mg/L e pH 6,50. Entretanto, para o oleato a melhor performance foi quando empregada granulometria 100% fina, obtendo flotabilidade 43,06%. Para o Patauá, o melhor desempenho foi com granulometria grosseira, atingindo 55,47% de flotabilidade.

Dessa forma, comparando os dois cenários estudado, o óleo de Patauá, com maior flotabilidade mostrou-se um promissor reagente para o setor industrial no que se refere a redução de gastos oriundos com a sua fragmentação, apresentando melhores condições para a flotabilidade.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Vale Fertilizantes pelo fornecimento das amostras de apatita, e ao laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Minas e Construção Civil e ao Laboratório de Química, Departamento de Formação Geral, do CEFET/MG, Unidade Araxá por possibilitar a realização dos testes de microflotação. Bem

como ao laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais (DEMIN-UFMG) pela realização das análises químicas.

6. REFERÊNCIAS

CHANDER, S; FUERSTENAU, D.W. Interfacial properties and equilibrium in the apatite-aqueous solution system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 70, n. 3, p. 506-516, 1979.

COSTA, D.S. *Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos*. [Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas]. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2012, 191p.

COSTA, L. M.; SILVA, M. F. O. *A Indústria Química Do Setor De Fertilizantes*. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2012, p.12-60.

EL-SHAL, H. ZHANG, P.; ABDEL-KHALEK, N. A.; EL-MOFTY, S. Beneficiation technology of phosphate: challenges and solutions. *Minerals and Metallurgical Processing*, v. 21, n. 1, p. 17-26, 2004.

HANUMANTHA RAO, K.; BRITT-MARIE, A.; FORSSBERG, E. Mechanism of interaction on salt-type minerals (part II): Adsorption and eletrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, v. 28, p. 59-79, 1990.

LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. *Agrominerais – Fosfato*. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Cap. 7, p. 141-173.

MOUDGIL, B. M.; ROGERS, J. J.; VASEDUVAN, T. V. *Effect of fines on the flotation recovery of coarse phosphate particles*. In: XVI International Mineral Processing Congress, 1988, Estocolmo. Developments in mineral processing, Amsterdam: Elsevier, 1988a, v.10, p. 1585-1594.

OLIVEIRA, P. S. *Caracterização Do Óleo De Pataú E Utilização Para Obtenção De Um Reagente Coletor Para A Flotação De Minério Fosfático*. [Tese de Doutorado]. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2017.

PENG, F. F.; GU, Z. Processing Florida dolomite phosphate pebble on double reverse fine flotation process. *Minerals and Metallurgical Processing*, Estados Unidos, v. 22, n. 1, p.23-30, 2005.

SANTANA, R. C., FARNESE, A. C. C., FORTES, M. C. B., ATAÍDE, C. H., BARROZO, M. A. S. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. *Separation and purification technology*, v. 64, p. 8-15, 2008.

SINGH, R.; PRADIP, T. A. P. Selective flotation of Maton (India) phosphate ore slimes with particular reference to the effects of particles size. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, n. 36, p. 283-293, 1992.

SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J.; ANANTHAPADMABHAN, K. P. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble minerals systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. 15, p. 309-333, 1985.

U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey, U.S. Department of Interior, Reston, Virginia. 2017.