



FLOTAÇÃO DE ROCHA FOSFÁTICA COM DIFERENTES COLETORES E DEPRESSORES¹

Rosa Malena Fernandes Lima²
João Antônio Vasconcelos³

Resumo

Nesse trabalho são apresentados os resultados dos estudos de flotação em bancada conduzidos em pH 10,5 com uma rocha fosfática, proveniente da alimentação do circuito industrial de flotação da Fosfertil/Tapira-MG (teor de P_2O_5 e CaO de 8,4% e 21,75%, respectivamente e relação CaO/ P_2O_5 de 2,6), usando os depressores: Amido de milho e silicato de sódio e os coletores: Óleo de soja, sulfossuccinato e mistura de óleo de soja/sulfossuccinato. Os melhores resultados (maiores recuperações metalúrgicas de P_2O_5 , maiores teores de P_2O_5 com menores relações CaO/ P_2O_5 nos concentrados) produzidos com amido de milho e silicato de sódio foram alcançados com as dosagens de 300 g/t e 1.200 g/t, respectivamente para todos os coletores estudados.

Palavras-chave: Flotação; Rocha fosfática; Reagentes de flotação.

FLOTATION OF PHOSPHATE ROCK WITH DIFFERENT COLLECTORS AND DEPRESSANTS

Abstract

In this work are presented the results of the bench froth flotation conducted in pH 10.5 with a phosphate rock from the industrial circuit feed of Fosfertil/Tapira-MG (P_2O_5 and CaO contents of 8.4 and 21.75%, respectively and a CaO/ P_2O_5 ratio of 2.6), using the depressants: Corn starch, sodium silicate and the collectors: Soybean oil, sulfosuccinate and a mixture of soybean oil/sulfosuccinate. The best results (higher P_2O_5 recoveries, higher P_2O_5 content with smaller CaO/ P_2O_5 ratio in the concentrates) produced with the corn starch and waterglass were obtained with a dosage of 300 and 1200g/ton, respectively, with all studied collectors.

Key words: Flotation; Phosphate rock; Flotation reagents.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Dr.^a, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral/DEMIN/UFOP.

³ Engenheiro de Minas/DEMIN/UFOP.



1 INTRODUÇÃO

A concentração de minérios, que são constituídos por minerais levemente solúveis como apatita, calcita, fluorita e outros, normalmente é efetuada por flotação, usando como coletor o oleato, o sulfonato e o xantato após o condicionamento dos mesmos com os depressores amido de milho, silicato de sódio e quebracho.

Marinakís e Shergolds⁽¹⁾ através de estudos de solubilidade dos minerais, abstração de oleato, medida de mobilidade eletroforética e microflotação em tubo de Hallimond, efetuados com os minerais fluorita, calcita e barita concluíram que a abstração de oleato corresponde à precipitação de multicamadas de oleato metálico sobre a superfície dos minerais, inibindo a dissolução dos mesmos e evitando que o verdadeiro equilíbrio seja alcançado. A flotação desses minerais depende da quantidade de oleato abstraída e da força de adesão do oleato metálico precipitado sobre os mesmos.

Pugh e Stenius⁽²⁾ afirmaram que o comportamento dos minerais apatita, calcita e fluorita na flotação com oleato está relacionado com o diagrama de distribuição de espécies presentes no sistema, sugerindo que o papel do dímero sabão ácido, sabão e ácido molecular e as espécies da rede cristalina dos minerais poderiam ter uma contribuição sobre o caráter e composição do filme interfacial devido à adsorção sinérgica dessas diferentes espécies sobre a interface sólido/líquido, aumentando o caráter hidrofóbico da superfície do mineral. O que poderia aumentar a magnitude do ângulo de contato e conseqüentemente a força de adesão entre a partícula e a bolha.

Rao, Antti e Forssberg,⁽³⁾ investigaram a influência do silicato de sódio sobre a flotação da apatita e calcita com oleato. Foi observado que a recuperação máxima da apatita ocorreu no valor de pH 8 e que a depressão da calcita foi maior em valores de pH mais altos. Coincidentemente, a recuperação da apatita para os valores de pH maiores do que 8 foi menor também. Baseando em isotermas de adsorção de oleato sobre a apatita e medidas eletrocinéticas desse mineral na ausência e na presença de oleato, Rao, Antti e Forssberg,⁽⁴⁾ observaram que a isoterma de adsorção do reagente em pH 8 mostrou a cobertura da superfície do mineral por uma monocamada de oleato, seguida pela etapa de precipitação do oleato de cálcio. Em valores de pH 9, 10 e 11, as isotermas de adsorção mostraram estrutura bilateral do oleato sobre a superfície do mineral antes da etapa de precipitação do oleato de cálcio. A presença do silicato de sódio não teve nenhuma influência sobre a adsorção do oleato.

Castro e Hoce⁽⁵⁾ estudaram a influência do quebracho e silicato de sódio sobre a flotação da calcita pura e oleato. Os testes de flotação em bancada foram efetuados em célula mecânica de sub-aeração equipada com motor de 1/6 CV e rotação de 1.500 rpm para partículas menores que 200# A.S.T.M. Foi observado que a recuperação do mineral em pH entre 7 e 10 foi praticamente zero para concentrações de quebracho acima de 0,12 g/L enquanto que a ação depressora do silicato de sódio foi maior para menores concentrações de oleato.

Os depósitos brasileiros de rochas fosfáticas de chaminés alcalinas possuem ganga carbonatada, constituída principalmente de calcita associada à apatita. Possuem uma grande variedade de tipologias de minérios, que têm diferentes comportamentos na flotação aniônica, usando ácidos carboxílicos como coletores da apatita e amido gelatinizado como depressor dos carbonatos e outros minerais, dificultando a obtenção de concentrados com relações CaO/P₂O₅ dentro das especificações para indústria de fertilizantes (máximo de 1,6).⁽⁶⁾ Logo, Muitas vezes

são utilizados reagentes tais como os sulfossuccinato e sulfossuccinatos para na concentração dos minérios de maiores relações $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Nesse trabalho foi efetuado um estudo comparativo da influência dos depressores amido de milho e silicato de sódio na flotação de rocha fosfática brasileira com os coletores: Óleo de soja, sulfossuccinato e mistura óleo de soja/sulfossuccinato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de rocha fosfática utilizada nos estudos de flotação foi coletada da alimentação do circuito industrial de flotação da Fosfertil- Tapira/MG, cuja distribuição granulométrica está apresentada na Tabela 1. Observa-se que a amostra em questão possui relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 2,6 e que essa relação é maior para as frações granulométricas maiores que 0,296mm. Cerca de 80% de P_2O_5 e 67% de CaO encontram-se na fração granulométrica compreendida entre 0,296 e 0,052mm.

Foram usados como coletores comerciais: Óleo de soja, sulfossuccinato de sódio e potássio e uma mistura de óleo de soja/sulfossuccinato de sódio e potássio na proporção 7:3. Os depressores utilizados foram amido de milho e silicato de sódio com razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,5, fabricado pela VETEC. Como reguladores de pH foram empregados o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, que foi utilizado também para a saponificação do ácido oléico e gelatinização do amido.⁶

Tabela 1 – Análise granulométrica da amostra de rocha fosfática

| Faixa granulométrica (mm) | Peso (%) | Teor (%) | | Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ | Distribuição (%) | |
|---------------------------|----------|------------------------|--------------|---|------------------------|--------------|
| | | P_2O_5 | CaO | | P_2O_5 | CaO |
| +0,592 | 3,33 | 0,64 | 8,01 | 12,5 | 2,4 | 1,2 |
| +0,419 | 5,44 | 2,01 | 11,42 | 5,7 | 1,3 | 2,8 |
| +0,296 | 6,86 | 4,85 | 16,76 | 3,2 | 1,5 | 5,3 |
| +0,209 | 10,33 | 7,44 | 20,82 | 2,8 | 9,1 | 9,9 |
| +0,148 | 19,1 | 8,96 | 22,7 | 2,5 | 20,4 | 20,0 |
| +0,105 | 15,5 | 10,04 | 24,21 | 2,4 | 18,5 | 17,3 |
| +0,074 | 16,25 | 10,31 | 24,42 | 2,4 | 20,3 | 18,3 |
| +0,052 | 9,65 | 10,05 | 24,18 | 2,4 | 11,5 | 10,7 |
| +0,044 | 4,01 | 9,2 | 23,59 | 2,6 | 4,4 | 4,3 |
| +0,037 | 4,55 | 9,95 | 25,2 | 2,5 | 5,4 | 5,3 |
| - 0,037 | 4,96 | 8,81 | 21,68 | 2,5 | 5,2 | 4,9 |
| Alimentação recalculada | 100,00 | 8,4 | 21,75 | 2,6 | 100,0 | 100,0 |

O procedimento adotado para os ensaios de flotação na célula DENVER modelo D12 foi: Transferência de 1.125 g de minério para cuba de 3 L. Em seguida, adicionava-se o volume de água necessário para a obtenção de uma polpa com 60% de sólidos em peso, descontando o volume de reagentes adicionados. Efetuava-se o ajuste da rotação da célula para 800 RPM. Adicionava-se a solução de depressor e deixava-se condicionar por 5 minutos, seguida da adição de solução de coletor e deixava-se condicionar por mais 3 minutos e finalmente adicionava-se mais água para obtenção de polpa com 30% de sólidos em peso, ajustava-se a rotação da célula para 1.000 RPM, abria-se a torneira de ar e efetuava-se a coleta do flotado até a exaustão da espuma.



As variáveis estudadas por planejamento estatístico de experimentos com réplica foram: Tipo e dosagem de coletores e depressores. Foram efetuados três planejamentos 2^2 , para os coletores estudados (óleo de soja, sulfossuccinato e mistura óleo de soja/sulfossuccinato). As variáveis independentes analisadas por algoritmo de Yates foram: Recuperação metalúrgica de P_2O_5 (y_1), teor de P_2O_5 no concentrado (y_2) e relação CaO/P_2O_5 no concentrado (y_3). As condições dos ensaios estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições experimentais dos ensaios de flotação para o planejamento fatorial de experimentos para cada tipo de coletor e de depressor $2^{(2)}$

| Condição experimental | | Matrix | |
|-------------------------------|---------------------------------|--------|-----|
| Dosagem de coletor (g/t) a | Dosagem de depressor (g/t) b | | |
| 300 | 300 | (-) | (-) |
| 1.200 | 300 | (+) | (-) |
| 300 | 1.200 | (-) | (+) |
| 1.200 | 1.200 | (+) | (+) |

Para a análise dos resultados dos ensaios efetuados levou-se em consideração, a qualidade média dos concentrados finais produzidos na planta de beneficiamento do Complexo da Mineração Fosfertil – Tapira/MG: 33,5 (+/-0,5) de P_2O_5 e relação CaO/P_2O_5 de 1,41 a 1,44.⁽⁶⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra os valores médios dos resultados de recuperação metalúrgica de P_2O_5 (y_1), teor de P_2O_5 (y_2) e relação CaO/P_2O_5 (y_3) dos concentrados obtidos dos planejamentos estatísticos de experimentos bem como os erros das médias e dos fatores, que foram utilizados para construção do algoritmo de Yates para todas as variáveis independentes (y_1 , y_2 e y_3) para todos os sistemas de reagentes estudados.

Após a análise de significância de cada fator (dosagens de coletor e de depressor), usando os erros da média e dos efeitos, as equações que descrevem a influência das dosagens de coletores e depressores sobre a recuperação metalúrgica de P_2O_5 (y_1) teor de P_2O_5 no concentrado (y_2) e relação CaO/P_2O_5 no concentrado (y_3) estão apresentadas abaixo:

a – Óleo de soja com amido de milho

$$y_1 = 52,65 - 21,1a - 35,8b - 26,6ab \quad (01)$$

$$y_2 = 22,4 + 6,98a + 14,7b \quad (02)$$

$$y_3 = 1,6 + 0,275b \quad (03)$$

b – Óleo de soja com silicato de sódio

$$y_1 = 53,99 + 60,65b \quad (04)$$

$$y_2 = 16,98 + 5,39a - 3,72b - 5,83ab \quad (05)$$

$$y_3 = 1,98 - 0,65a - 0,65b + 0,75ab \quad (06)$$



Tabela 3 – Resultados dos ensaios de flotação efetuados com os coletores: Óleo de soja, sulfossuccinato e mistura óleo de soja/sulfossuccinato na proporção 7:3 com os depressores: Amido de milho e silicato de sódio

| TESTE | | | Depressor: Amido de milho | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|---|----------------|----------------|
| | | | Óleo de soja | | | Sulfossuccinato | | | Mistura óleo de soja/ sulfossuccinato (proporção 7:3) | | |
| N ^o | a | b | y ₁ | y ₂ | y ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ |
| 1 | 300 | 300 | 67,8 | 26,3 | 1,5 | 68,6 | 26,4 | 1,56 | 41,3 | 32,6 | 1,4 |
| 2 | 1.200 | 300 | 58,8 | 11,5 | 1,85 | 94,1 | 16,2 | 1,91 | 79,2 | 27,3 | 1,4 |
| 3 | 300 | 1.200 | 73,3 | 32,2 | 1,3 | 61,4 | 30,4 | 1,55 | 32,4 | 31,2 | 1,4 |
| 4 | 1.200 | 1.200 | 10,9 | 18,6 | 1,7 | 90,9 | 21,7 | 1,8 | 76,1 | 28,1 | 1,4 |
| Erro da média | | | 1,53 | 1,03 | 0,11 | 13,6 | 8,2 | 0,4 | 16,1 | 5,3 | 0,05 |
| Erro dos efeitos | | | 2,85 | 2,11 | 0,23 | 29,9 | 17,9 | 0,9 | 35,4 | 11,6 | 0,1 |
| TESTE | | | Depressor: Silicato de sódio | | | | | | | | |
| | | | Óleo de soja | | | Sulfossuccinato | | | Mistura óleo de soja/ sulfossuccinato (proporção 7:3) | | |
| N ^o | a | b | y ₁ | y ₂ | y ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ |
| 1 | 300 | 300 | 52,3 | 27,8 | 1,4 | 52,1 | 32,2 | 1,39 | 43,1 | 26,5 | 1,45 |
| 2 | 1.200 | 300 | 87,9 | 13,7 | 1,5 | 88,9 | 18,9 | 2,1 | 80,8 | 18,8 | 1,7 |
| 3 | 300 | 1.200 | 44,8 | 22,2 | 1,4 | 18,2 | 30,9 | 1,45 | 16,9 | 24,5 | 1,46 |
| 4 | 1.200 | 1.200 | 83,7 | 17,0 | 1,4 | 81,3 | 21,4 | 1,45 | 33,5 | 18,0 | 1,73 |
| Erro da média | | | 11,3 | 0,39 | 0,22 | 5,09 | 2,75 | 0,03 | 16,7 | 3,5 | 0,45 |
| Erro dos efeitos | | | 24,8 | 0,85 | 0,49 | 11,1 | 6,04 | 0,06 | 36,5 | 7,6 | 0,99 |

c – Sulfossuccinato com amido de milho

$$y_1 = 81,6 \quad (07)$$

$$y_2 = 23,6 \quad (08)$$

$$y_3 = 1,7 \quad (09)$$

d- Sulfossuccinato com silicato de sódio

$$y_1 = 60,1 - 20,8a + 50b + 13,2ab \quad (10)$$

$$y_2 = 25,9 - 11,3b \quad (11)$$

$$y_3 = 1,6 + 0,3a + 0,4b - 0,4ab \quad (12)$$

e- Mistura de óleo de soja e sulfossuccinato na proporção 7:3 com amido de milho

$$y_1 = 57,7 + 40,2a \quad (13)$$

$$y_2 = 29,9 \quad (14)$$

$$y_3 = 1,4 \quad (15)$$

f- Mistura de óleo de soja e sulfossuccinato na proporção 7:3 com silicato de sódio

$$y_1 = 43,5 - 37,05b \quad (16)$$

$$y_2 = 22 \quad (17)$$

$$y_3 = 1,6 \quad (18)$$

Observa-se que nos níveis das variáveis estudadas, dosagem de amido de milho e de sulfossuccinato (300 g/t e 1.200 g/t) não tiveram nenhuma influência sobre a recuperação metalúrgica de P₂O₅, sobre os teores de P₂O₅ e ralação CaO/P₂O₅ dos concentrados da rocha fosfática estudada. Veja as equações de (07) a (09). No caso da mistura óleo de soja e sulfossuccinato na proporção de 7:3 com o amido de milho observou-se que somente a dosagem de coletor teve influência sobre a recuperação metalúrgica de P₂O₅. Veja equação 13. Enquanto que na mistura óleo de soja e

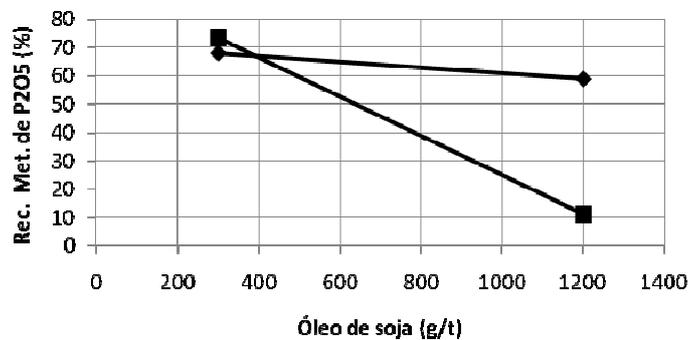


sulfossuccinato com silicato de sódio, somente a dosagem de depressor teve influência sobre a recuperação metalúrgica de P_2O_5 (equação 16).

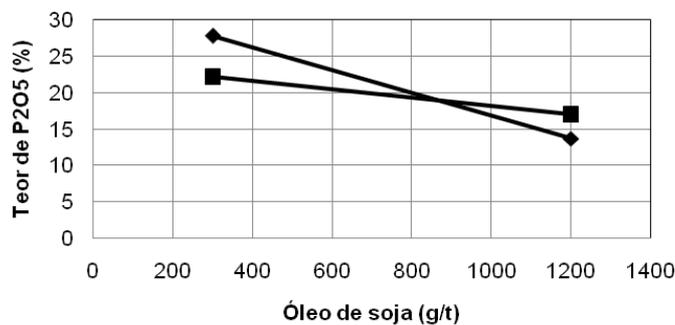
De uma maneira geral, observa-se que os resultados dos ensaios de flotação obtidos com o amido de milho com a mistura de coletores foram melhores que os resultados obtidos com a mesma mistura com o silicato de sódio. Compare as equações 14 e 15 com as equações 17 e 18. As dosagens de óleo de soja com ambos depressores estudados e de sulfossuccinato com silicato de sódio tiveram influência sobre todas as variáveis respostas estudadas. Veja as equações de 01 a 06 e de 10 a 12.

Nas Figuras 1, 2 e 3 estão apresentados os gráficos mostrando as interações entre as variáveis estudadas: Dosagens de amido de milho e de silicato de sódio com as dosagens de óleo de soja e as dosagens de silicato de sódio e com as dosagens de sulfossuccinato sobre as variáveis respostas: Recuperação metalúrgica de P_2O_5 (y_1), teores de P_2O_5 (y_2) e relação CaO/P_2O_5 (y_3).

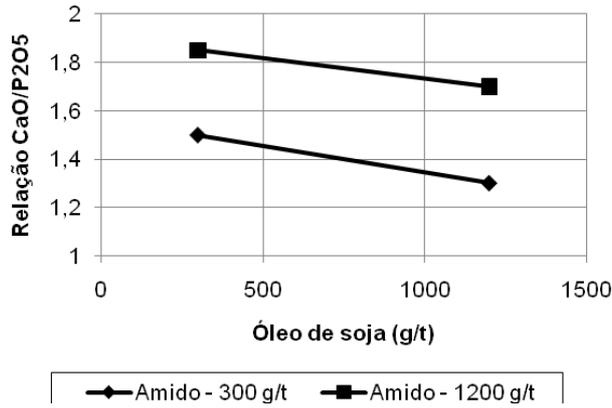
Como pode ser observado pela Figura 1 foram obtidos melhores resultados em termos de recuperação metalúrgica de P_2O_5 , teor de P_2O_5 e relação CaO/P_2O_5 no concentrado para a dosagem de 300 g/t de amido. Esse mesmo comportamento foi observado para o sistema óleo de soja/silicato de sódio (Figura 2). Logo em ambos os casos, os melhores resultados foram obtidos com dosagem de oleato de sódio e de depressor (amido de milho e silicato de sódio) a 300 g/t. No entanto, foram alcançados teores de P_2O_5 maiores com o amido e maiores recuperações metalúrgicas de P_2O_5 com o silicato de sódio. Em ambos os casos foram alcançados valores de relação CaO/P_2O_5 dentro das especificações da indústria de fertilizantes (máximo de 1,6)



(a)

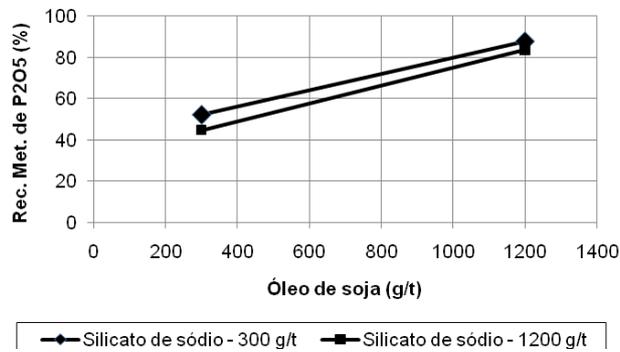


(b)

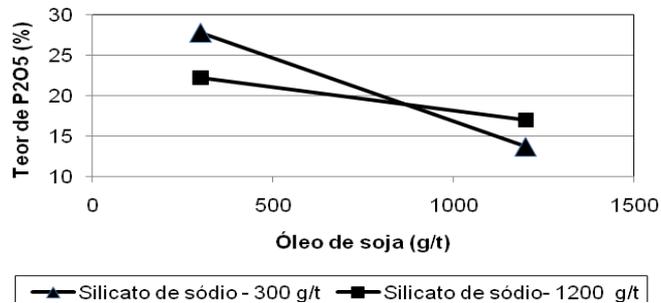


(c)

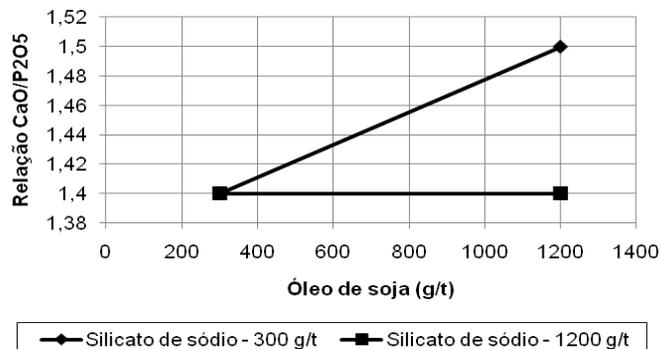
Figura 1 – Análise da influência das dosagens de amido de milho e de óleo de soja sobre as variáveis respostas: a) Recuperação metalúrgica de P₂O₅ (y₁); b) Teor de P₂O₅ no concentrado (y₂); c) Relação CaO/P₂O₅ no concentrado (y₃).



(a)



(b)



(c)

Figura 2 – Análise da influência das dosagens de silicato de sódio e de óleo de soja sobre as variáveis respostas: a) Recuperação metalúrgica de P₂O₅ (y₁); b) Teor de P₂O₅ no concentrado (y₂); c) Relação CaO/P₂O₅ no concentrado (y₃).

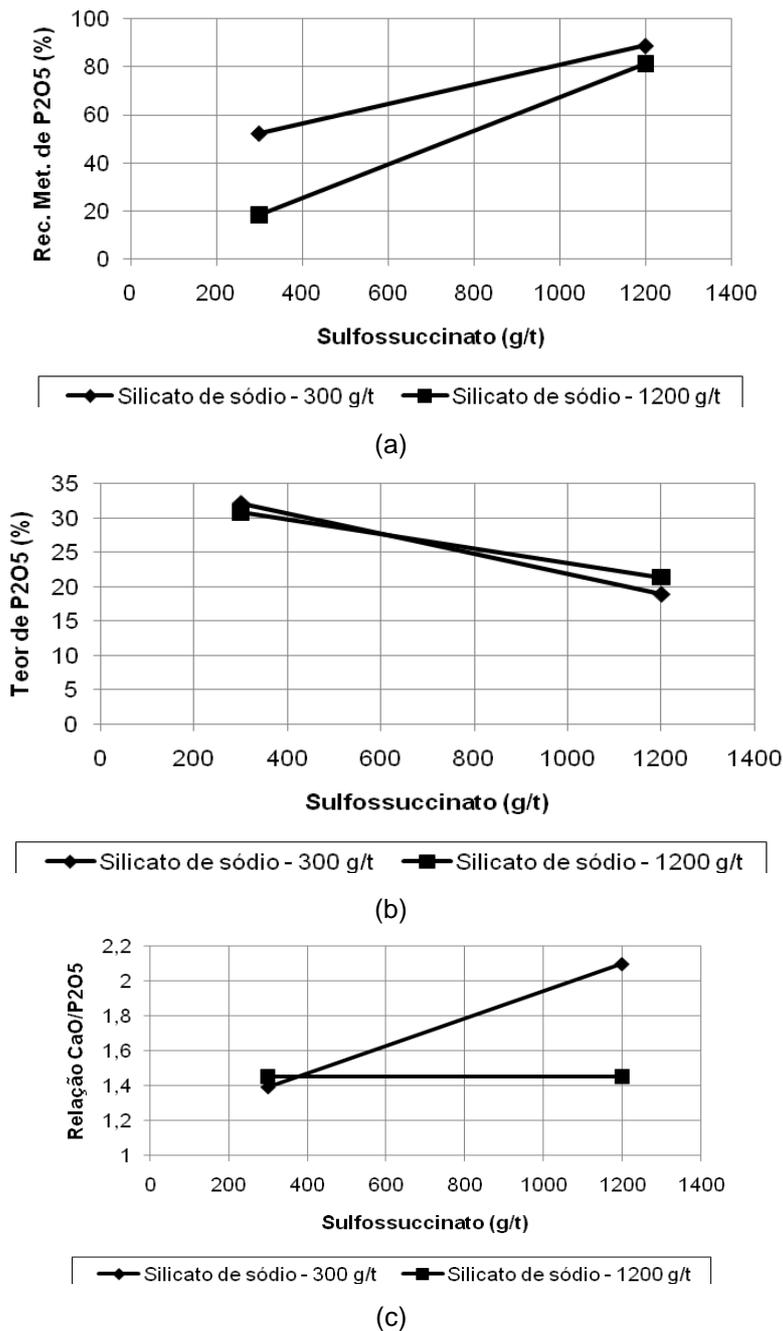


Figura 3 – Análise da influência das dosagens de silicato de sódio e de sulfossuccinato sobre as variáveis respostas: a) Recuperação metalúrgica de P₂O₅ (y₁); b) Teor de P₂O₅ no concentrado (y₂); c) Relação CaO/P₂O₅ no concentrado (y₃).

No caso do coletor sulfossuccinato com o depressor silicato de sódio, observa-se também pela Figura 3, que para dosagem de 300 g/t para ambos os reagentes foi obtida uma recuperação metalúrgica de P₂O₅ de 52%, que é compatível com o valor obtido com o oleato de sódio, usando o mesmo depressor, com teor de P₂O₅ no concentrado igual a 32% e relação CaO/P₂O₅ menor que 1,4.

De uma maneira geral observou-se que foram produzidos concentrados com relações CaO/P₂O₅ próximos ou dentro dos valores da Fosfertil (1,44). No entanto, há a necessidade de etapa de limpeza dos mesmos para alcançar o teor de 33,5% (+/-0,5).

4 CONCLUSÕES

- O sistema de reagente sulfossuccinato/amido de milho nos níveis testados (300 e 1200 g/t) não teve nenhuma influência sobre as variáveis respostas analisadas: Recuperação metalúrgica de P_2O_5 , teor de P_2O_5 e relação CaO/P_2O_5 .
- É possível a obtenção de concentrados com relações CaO/P_2O_5 igual a 1,44, usando 300 g/t de amido de milho com os três coletores testados.
- Há necessidade de etapa de limpeza dos concentrados obtidos para aumentar o teor de P_2O_5 para todos os sistemas de reagentes analisados.
- A mistura de óleo de soja com sulfossuccinato na proporção 7:3 para o minério previamente condicionado com amido de milho produziu concentrados com maiores teores de P_2O_5 que no caso do uso desta mesma mistura com o silicato de sódio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a Fosfertil pela amostra de minério, de reagentes e análises químicas, que foram efetuadas em seus laboratórios.

REFERÊNCIAS

- 1 Marinakis, K. I., Shergold, H. L. The Mechanism of Fatty Acid Adsorption in the Presence of Fluorite, Calcite and Barite. International Journal of Mineral Processing. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Printed in the Netherlands. 14, p.161-176. 1984.
- 2 Pugh, R., Stenius, P. Solution Chemistry Studies and Flotation Behaviour of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector. International Journal of Mineral Processing. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Printed in the Netherlands. 15, p.193-218. 1985.
- 3 Rao, K. H., Antti, B.M., Forssberg, E. Flotation of Phosphatic Materials Containing Carbonatic Gangue Using Sodium Oleate as Collector and Sodium Silicate as Modifier. International Journal of Mineral Processing. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Printed in the Netherlands. 26, p.123-140. 1989.
- 4 Rao, K. H., Antti, B. M., Forssberg, E. Mechanism of Oleate Interaction on Salt Type Minerals, Part II: Eletrokinetic Studies of Apatite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate. International Journal of Mineral Processing. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Printed in the Netherlands. 28, p. 59-79. 1990.
- 5 Castro, F. H. B., Hoces, M. C. Influence of Quebracho and Sodium Silicate on Flotation of Celestite and Calcite with Sodium Oleate. International Journal of Mineral Processing. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. Printed in the Netherlands. 37, p.283-298. 1993.
- 6 Vasconcelos, J. A., Lima, R. M. F. Flotação de Rocha Fosfática com Alto Conteúdo de Carbonatos. 96p. (relatório técnico). 2006.