

FLOTABILIDADE DA CALCITA E MAGNESITA COM OLEATO DE SÓDIO E METASSILICATO DE SÓDIO¹

Jonathan Felipe de Lima Silva²
Rosa Malena Fernandes Lima³

Resumo

Neste trabalho foram efetuados estudos de flotabilidade dos minerais calcita e dolomita, que ocorrem associados às apatitas de rochas fosfáticas brasileiras (carbonatitos de origem ígnea). Em uma primeira fase, usando tubo de Hallimond modificado, efetuou-se o levantamento das curvas de flotabilidade dos dois minerais com o coletor oleato de sódio para diversos valores de pH (4 a 12) e dosagem (2,5 mg/L a 50 mg/L). Posteriormente, foram efetuadas medidas de potencial zeta de ambos minerais em água deionizada. Verificou-se que em pH 10 para a dosagem de 25 mg/L de oleato de sódio a flotabilidade da calcita foi de 93,8%, e da dolomita de 99,4%. Nesse valor de pH as superfícies de ambos minerais são carregadas negativamente, denotando desta forma adsorção específica dos ânions (RCOO^- , RCOO_2^{2-}) sobre a superfície dos mesmos. Após o condicionamento da calcita com metassilicato de sódio no valor de pH 10 mg/L e 25 mg/L de oleato de sódio, a flotabilidade do mineral foi de 35% para a dosagem de 0,1 mg/L e de 12,9% para a dosagem de 100 mg/L, denotando adsorção específica dos ânions [$\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ e $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$] sobre a superfície deste mineral. Com a dolomita, nas mesmas condições, a flotabilidade do mineral foi de 78,9% para a dosagem de 0,1 mg/L e de 66% para a dosagem de 100 mg/L. Dessa forma, conclui-se que o metassilicato de sódio não é efetivo na depressão da dolomita.

Palavras-chave: Calcita; Dolomita; Microflotação; Potencial zeta.

FLOTABILITY OF CALCITE AND DOLOMITE WITH SODIUM OLEATE AND SODIUM METASILICATE

Abstract

In this work were carried out floatability studies of the minerals calcite and dolomite, which occur associated with apatite of the Brazilian phosphates rocks (carbonatites of igneous origin). In a first step, using the modified Hallimond cell, floatability curves of these two minerals were determined using sodium oleate as collector for several pH values (4 to 12) and reagent dosage (2.5 mg/L to 50 mg/L). After, were made measures of zeta potential of both minerals in deionized water. It was verified that at pH 10 for sodium oleate dosage of the 25 mg/L the floatability of calcite was 93.8% and of dolomite was 99.4%. In this pH value the surfaces of both minerals are negatively charged, thus denoting specific adsorption of anions (RCOO^- , RCOO_2^{2-}) on the surfaces of them. After the conditioning of calcite with sodium metasilicate at pH 10 mg/L and 25 mg/L of sodium oleate, the floatability of the mineral was 35% for dosage of 0,1 mg/l and 12,9% of 100 mg/L, denoting a specific adsorption of anions [$\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ e $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$] on the calcite surface. With dolomite, in the same conditions, the floatability of the mineral was 78.9% for dosage of 0.1 mg/L and 66% for 100 mg/L. Thus, is concluded that sodium metasilicate is not effective in the depression of dolomite.

Key words: Calcite; Dolomite; Microflotation; Zeta potential.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando do curso de Engenharia de Minas, EM, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.

³ Prof^a. Dr^a, Depto. Engenharia de Minas, PPGEM, EM, UFOP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional, a procura por novas formas de aumentar a produção de fertilizantes se intensificou. No Brasil, as principais fontes de fósforo se encontram em Tapira/MG e Catalão/GO. As principais reservas brasileiras de fosfato são formadas a partir das chaminés alcalinas de magma carbonatítico e possuem mineralogia complexa, baixo teor de P_2O_5 e relação CaO/P_2O_5 elevada. Esta relação, dessa forma, prejudica as rotas do processo de produção de fertilizantes aumentando a quantidade de ácido sulfúrico utilizado. Atualmente, as empresas utilizam uma relação $CaO/P_2O_5 < 1,4$.⁽¹⁾

O método de concentração de rochas fosfáticas é a flotação, usando ácidos carboxílicos como coletores, que não são seletivos para separar a apatita da ganga carbonatada, especialmente a calcita. Segundo Hanna e Somasundaran⁽²⁾ a baixa seletividade na flotação entre esses minerais se deve às suas características semelhantes, como a solubilidade, a química de superfície e as propriedades eletrocinéticas. Por essa razão, vários pesquisadores, estão conduzindo as suas pesquisas a fim de encontrar sistemas de reagentes capazes de realizar uma melhor separação entre a apatita e a ganga carbonatada (calcita, dolomita) e assim, aperfeiçoar o processo.

Um dos reagentes mais utilizados na flotação de apatita e carbonatos é o oleato de sódio, um sabão de ácido oleico (cis-9 octadecenóico, molécula de 18 átomos de carbono e uma dupla ligação).⁽³⁾ No Brasil a flotação de rocha fosfática é efetuada em valores de pH alcalino (9 a 12). Como coletor, utilizam-se óleos vegetais, contendo o ácido oléico como o principal constituinte.

As espécies predominantes em solução de oleato de sódio para valores de pH alcalinos são os ânions $RCOO^-$, $(RCOO)_2^{2-}$. Entre valores de pH 7 e 9 a concentração do ânion $(RCOO)_2H^-$ é máxima.⁽⁴⁾

Zhong, Vasudevan e Somasundaran⁽⁵⁾ estudaram o efeito da área superficial na flotação da apatita com oleato de sódio, o pesquisador observou que a flotabilidade da apatita em diferentes condições é controlada pelas propriedades de dissolução e adsorção do coletor, as quais dependem da área superficial externa do mineral.

Oliveira e Peres⁽⁶⁾ através de levantamento de potencial zeta estudaram o mecanismo de adsorção do oleato de sódio pelos minerais: apatita, calcita e dolomita, e observaram que nos valores de pH alcalinos as superfícies desses minerais são carregadas negativamente. Como o oleato de sódio tem caráter aniônico, concluiu-se que o mecanismo de adsorção do oleato é químico. Eles observaram também, através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado, que os depressores carboximetilcelulose e amido de milho são eficientes na depressão dos minerais de ganga, mas não são seletivos, pelo fato de também deprimirem a apatita.

Lima e Luvizzotto⁽⁷⁾ efetuaram estudos de microflotação em tubo de Hallimond modificado, utilizando amostras puras (apatita, calcita e dolomita) provenientes da mina de Tapira – MG. Foram utilizados como coletor uma mistura comercial de ácidos graxos (Hidrocol) na presença dos depressores: amido de milho, silicato de sódio, tartarato de sódio e potássio e fosfato de sódio. Foi observado nesse estudo que a máxima flotabilidade da apatita, calcita e dolomita ocorreu no valor de pH 10,5 com as dosagens de 25 mg/L, 50 mg/L e 75 mg/L do coletor e o depressor de maior eficiência gerando uma maior seletividade entre os minerais foi o amido de milho, seguido pelo silicato de sódio, tartarato de sódio e potássio e fosfato de sódio.

Nesse trabalho são apresentados os resultados dos ensaios de microflotação dos minerais calcita e dolomita, efetuados em tubo de Hallimond modificado, usando oleato de sódio como coletor e metassilicato de sódio como depressor. A seguir, através das curvas de potencial zeta dos minerais, foram inferidos os mecanismos de adsorção do oleato de sódio e do metassilicato de sódio sobre as superfícies dos mesmos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras Minerais e Reagentes

Neste trabalho foram utilizadas amostras provenientes da mina de Tapira/MG. Para a realização dos ensaios de microflotação, as amostras de calcita e dolomita foram moídas e peneiradas a úmido. Para os ensaios de microflotação foi utilizada a fração granulométrica compreendida entre -115 +43 μm . Para a realização dos ensaios de potencial zeta as amostras (fração abaixo de 37 μm) foram pulverizadas em gral de ágata até d_{90} igual a 10 μm .

Na Tabela 1 estão apresentados os teores dos compostos químicos, determinados por ICP (Espectômetro de Plasma Indutivamente Acoplado) e perda por calcinação das amostras minerais, utilizadas nos ensaios de microflotação e potencial zeta. De acordo com cálculos estequiométricos, levando em consideração a fórmula química dos minerais e respectivos teores da Tabela 1, determinou-se que a amostra de calcita era constituída por 87,68% do mineral e a amostra de dolomita continha 92,20% do mineral.

Tabela 1. Análise química por ICP e PPC das amostras de calcita e dolomita

Amostra	Teores (%)						
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	PPC
Calcita	0,0376	49,1	0,0368	0,00909	0,948	0,0125	39,84
Dolomita	0,0473	27,7	2,38	0,0135	20,3	0,0133	45,04

Para a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes reagentes:

- ácido oleico, P.A., marca Cromoline – ácido que em reação com hidróxido de sódio forma-se o oleato de sódio utilizado como coletor. Foi aferido 1 g de ácido oleico em um béquer e adicionado 10 mL de água destilada ao reagente sob agitação constante, usando agitador magnético. Posteriormente, foram adicionados 1,7 mL de solução de hidróxido de sódio 10% p/v e em seguida, 10 mL de água destilada. A solução deve ficar no agitador até estar homogênea. Dessa forma, tem-se oleato de sódio a 1% p/v;
- metassilicato de sódio, P.A. marca Vetec – sal utilizado como depressor; e
- ácido clorídrico e hidróxido de sódio, P.A. marcas Vetec e Cinética, respectivamente – moduladores de pH.

2.2 Ensaios de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado, utilizando amostras de 1 g de cada mineral. Na primeira fase, foram realizados ensaios em função do pH e da concentração de oleato de sódio. A partir da determinação das condições de máxima flotabilidade dos minerais, foram realizados

ensaios com prévio condicionamento dos mesmos com a solução do depressor (metassilicato de sódio). Para a calcita o tempo de condicionamento utilizado foi de 6 minutos para o depressor e 3 minutos para o coletor. Para a dolomita, foram 6 minutos de condicionamento tanto para o depressor quanto para o coletor. Após o condicionamento com os reagentes, foi efetuada a flotação por 1 minuto com uma vazão de gás nitrogênio de 60 mL/min. Finalmente, coletam-se os produtos, filtrados e calculadas as respectivas flotabilidades pela Fórmula 1.

$$F = \frac{m_{flotado+filtrado} - m_{filtrado}}{(m_{flotado+filtrado} - m_{filtrado}) + (m_{afundado+filtrado} - m_{filtrado})} \times 100\% \quad (1)$$

2.3 Potencial Zeta

Para a determinação da potência zeta foi utilizado o Zetâmetro Zeta sizer Nano 2600 da Malvern do Laboratório de Propriedades Interfaciais do Demin, que utiliza o cálculo de potencial zeta automaticamente pela fórmula de Smoluchowski. A utilização do aparelho se restringe a uma faixa granulométrica de 5 nm a 10 µm. Para a realização dos ensaios foram utilizadas amostras de calcita sintética ($d_{90} = 4,48 \mu\text{m}$) e dolomita moída em gral de ágata até atingir d_{90} menor que 10 µm. Segundo Lopes⁽⁸⁾ deve-se preparar uma dispersão com 0,1% a 1% de sólidos em água deionizada. Concentrações maiores podem implicar em sedimentação do material e a utilização de água destilada pode influenciar no mecanismo de determinação do potencial zeta. Dessa forma, foi preparada uma dispersão a 0,5% usando água deionizada para a realização dos ensaios. Após a obtenção da dispersão ajustou-se o pH no valor desejado. Em seguida, tomou-se uma fração da dispersão em uma seringa, que foi transferida para a cubeta de testes. Esta cubeta foi colocada no aparelho e assim se iniciou o procedimento automaticamente de coleta dos dados, que foi efetuado em duplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 estão apresentadas as curvas de flotabilidade da calcita e da dolomita em função da dosagem de oleato de sódio e do pH.

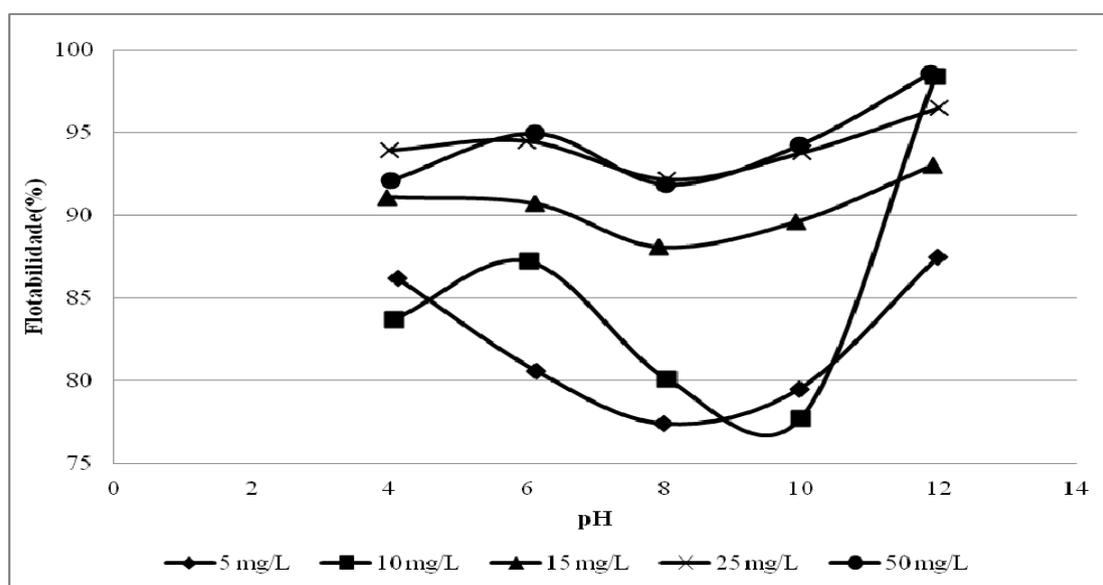


Figura 1. Flotabilidade da calcita em função da concentração de oleato de sódio e do pH.

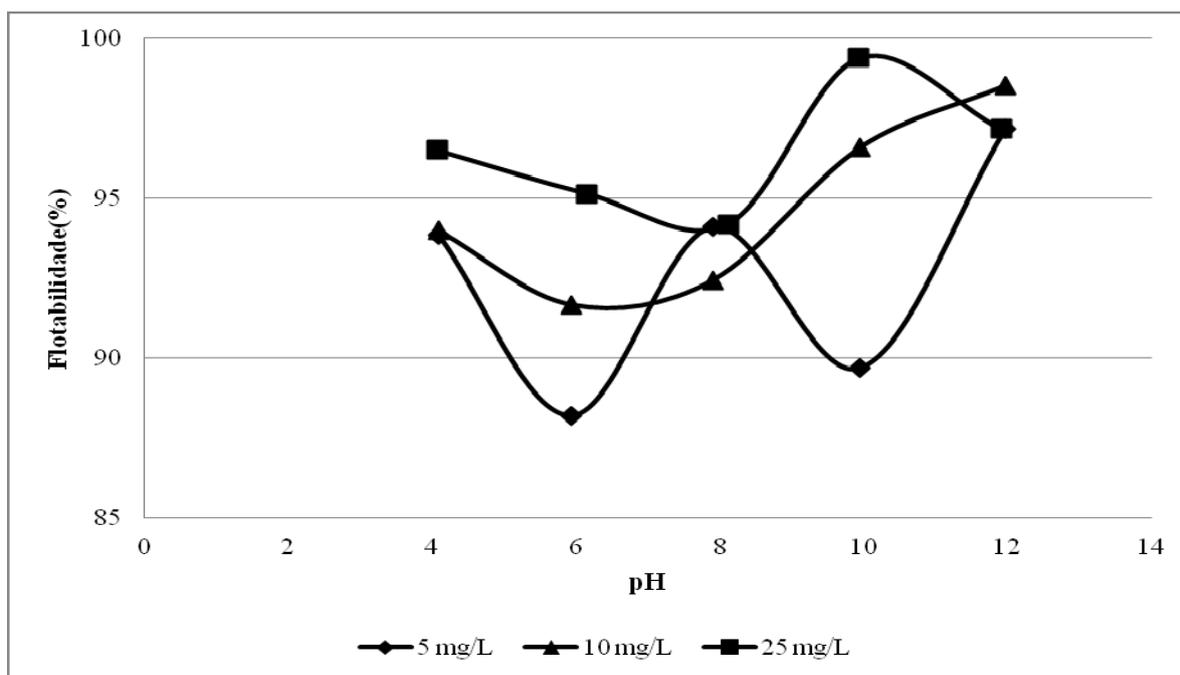


Figura 2. Flotabilidade da dolomita em função da concentração do oleato de sódio e do pH.

Observa-se pela Figura 1, que a flotabilidade da calcita aumentou com o aumento da dosagem de oleato de sódio para todos os valores de pH estudados. Para dosagens de oleato de sódio acima de 10 mg/L a flotabilidade do mineral foi alta (> 85%). A partir da dosagem de 10 mg/L de oleato de sódio observa-se um pico de flotabilidade no valor de pH 6 e que para todas as concentrações de oleato de sódio estudadas, a flotabilidade máxima da calcita foi alcançada para o valor de pH 12. No caso da dolomita (Figura 2) observa-se que para as concentrações a partir de 5 mg/L a flotabilidade da mesma foi superior a 90%. Comparando os resultados com Lima e Luvizotto,⁽⁷⁾ observa-se que o oleato de sódio foi muito mais eficiente na flotação de ambos minerais. Para obter 90% de flotabilidade da calcita foi necessário 50 mg/L de Hidrocol no pH 10 enquanto que 15 mg/L de oleato de sódio obteve o mesmo resultado. Para a dolomita, nas mesmas condições, foram necessários 75 mg/L de Hidrocol e apenas 5 mg/L de oleato de sódio.

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de flotabilidade em pH 10 da calcita e dolomita para concentração de 25 mg/L de oleato de sódio previamente condicionadas com o depressor metasilicato de sódio. Estas condições (pH e concentração de oleato) foram utilizadas por possuir uma maior diferenciação entre a flotabilidade dos dois minerais e pelo fato dos processos industriais em circuitos alcalinos ocorrerem em pH 10.⁽⁹⁾ Observa-se que o metasilicato de sódio foi bem mais eficiente na depressão da calcita. O contrário para dolomita. Ambos os resultados são semelhantes aos obtidos por Lima e Luvizzoto.⁽⁷⁾

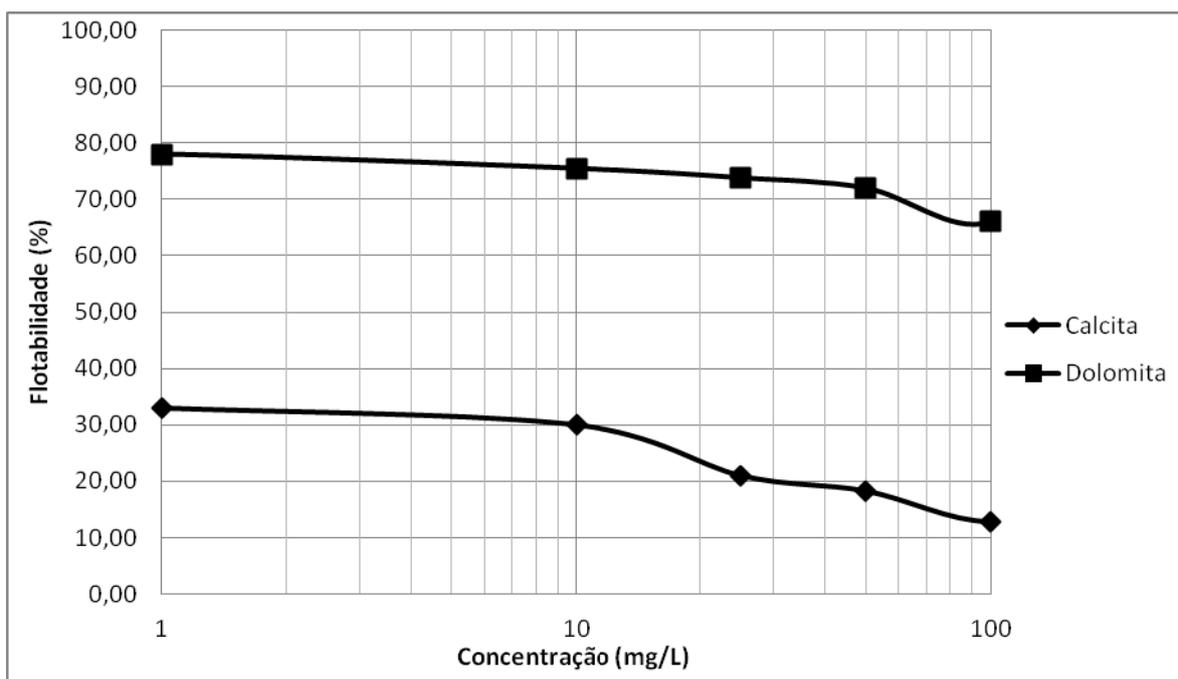


Figura 3. Flotabilidade da calcita e da dolomita em função da concentração de metasilicato de sódio para pH 10 e dosagem de oleato de sódio de 25 mg/L.

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de potencial zeta da calcita e da dolomita. Observa-se (Figura 4) que o ponto isoelétrico do mineral calcita ocorreu no valor de pH 8,3. Esse valor se aproxima do valor obtido por Mishra⁽¹⁰⁾ e confirma a carga negativa na superfície do mineral obtida por Marinakis.⁽⁹⁾ Observa-se também que o ponto isoelétrico do mineral dolomita ocorreu no valor de pH 8,6, valor que confirma Oliveira e Peres⁽⁶⁾ que afirma que o PIE da dolomita deverá ocorrer sempre em pH menor que 9.

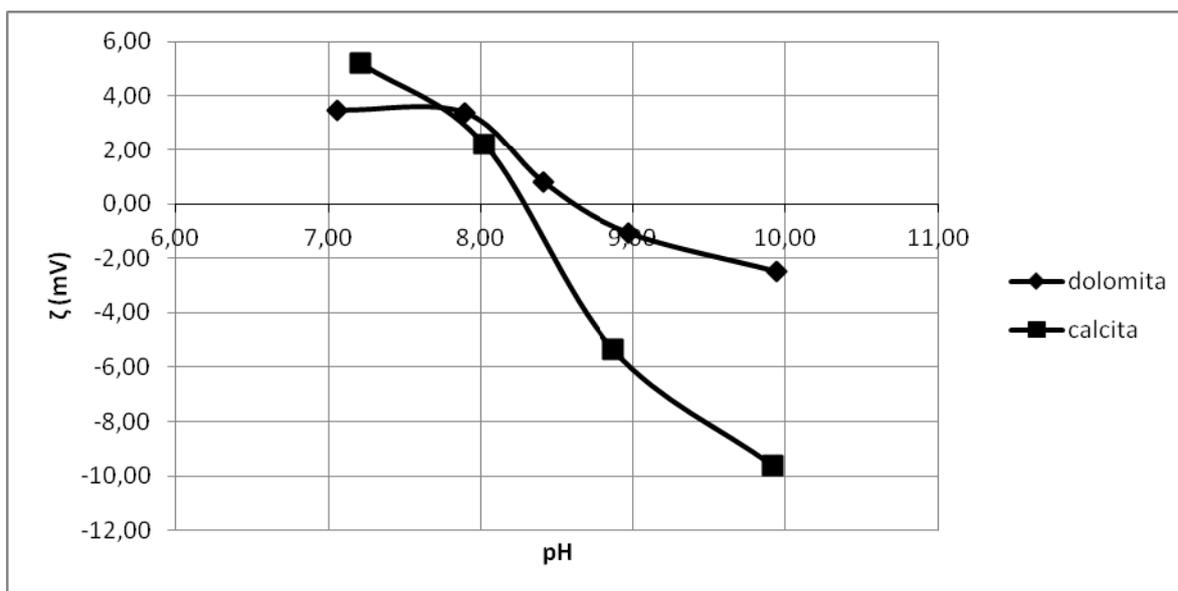


Figura 4. Potencial zeta da calcita e dolomita em água deionizada.

Como as espécies predominantes de oleato de sódio em solução para pH 10 são os ânions RCOO^- e $(\text{RCOO})_2^{2-}$ Fuerstenau,⁽⁴⁾ pode-se afirmar, que os mesmos

adsorveram-se especificamente sobre as superfícies da calcita e dolomita, que são negativas para valores de pH maiores que 8,3 e 8,6, respectivamente.

De acordo com Marinakis e Shergold,⁽¹¹⁾ no pH 10, existe um predomínio dos ânions $[\text{SiO}(\text{OH})_3^-]$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}]$ e $[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}]$ na solução de metasilicato de sódio. Nesse valor de pH as superfícies de ambos minerais são carregadas negativamente (Figura 4), denotando desta forma adsorção específica dos mesmos sobre a superfície dos minerais estudados.

4 CONCLUSÕES

- O ponto isoelétrico da amostra de calcita ocorreu no valor de pH 8,3 e da dolomita ocorreu no pH 8,6;
- a dolomita obteve alta flotabilidade para todos os valores de pH;
- a adsorção dos ânions RCOO^- e $(\text{RCOO})_2^{2-}$ sobre a calcita e dolomita são de caráter específico nos valor de pH 10;
- no pH 10 ocorre adsorção específica dos ânions $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ e $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ sobre a superfície dos minerais; e
- o metasilicato de sódio é um efetivo depressor para calcita, mas para a dolomita ele não se apresentou eficaz.

Agradecimentos

À UFOP, à Fapemig e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 LOUREIRO, F.E.L.; MONTE M.B.M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais – Fosfato. Cap 7. In: Rochas Minerais Industriais. Luz, A.B. e Lins F.A.F. 2^a edição. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008. p. 141-174.
- 2 HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals. Chapter 8. In: Flotation. M.C. Fuerstenau. A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1. AIME, New York, p. 197-272.
- 3 RAO, K.H.; FORSSBERG, K.S.E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type minerals flotation. Minerals Engineering, v. 4, n. 7-11, p. 879-890, 1991.
- 4 FUERSTENAU, M.C. (Ed.). Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. 621p. v.1.
- 5 ZHONG, K.; VASUDEVAN, T.V.; SOMASUNDARAN, P. Beneficiation of a high dolomitic phosphate ore: a bench scale optimization study. Minerals Engineering, v.4, p.563-571, 1991.
- 6 OLIVEIRA, M.S; PERES, A.E.C. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de minério sílico-carbonatado com oleato de sódio. Revista Escola de Minas, vol. 63, nº 3, Ouro Preto, 2010, p. 551-557.
- 7 LIMA, R.M.F.; LUVIZOTTO, G.R. Flotability studies of the minerals apatite, calcite and dolomite, using fatty acid in the presence of different depressants. In: VII Encontro do Hemisfério Sul Sobre Tecnologia Mineral, XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto, 2007, p.331-336.
- 8 LOPES, G. M. Manual de operação do zetâmetro. Ouro Preto, 2008, 7p.
- 9 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, v.14, 161-176 (1985).

- 10 MISHRA, S. K. Electrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, 9, 1982, p. 59-73.
- 11 MARINAKIS, K. I., SHERGOLD, H. L. Influence of Sodium Silicate addition on the Adsorption of Oleic Acid by Fluorite, Calcite and Barite. *International Journal of Mineral Processing*, v.14, 177-193 (1985).