



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0801002-1 B1



(22) Data do Depósito: 09/04/2008

(45) Data de Concessão: 26/02/2019

(54) Título: PROCESSO DE FLOTAÇÃO SELETIVA DE MINERAIS CARBONATADOS PRESENTES EM MINÉRIOS FOSFÁTICOS

(51) Int.Cl.: B03D 1/008; B03D 101/06; B03D 103/06.

(73) Titular(es): INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA COPPE/UFRJ.

(72) Inventor(es): JOSÉ FARIAS DE OLIVEIRA; JEAN CARLO GRIJÓ LOUZADA; JOSÉ AURY DE AQUINO.

(57) Resumo: PROCESSO PARA UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE DEPRESSOR NA FLOTAÇÃO SELETIVA DE MINERAIS CARBONATADOS. A presente invenção refere-se ao processo de flotação para o beneficiamento de minérios fosfáticos com ganga carbonatada ou sílico-carbonatada. O processo baseia-se na utilização do ácido cítrico como depressor para a apatita e caracteriza-se por apresentar as etapas de flotação direta e reversa, podendo, entretanto, apresentar as etapas de flotação cleaner e scavenger conforme as características do minério. Inicialmente a amostra do minério deve ser condicionada, se necessário, com um dispersante e um depressor para os minerais silicatados conforme as características dos minerais de ganga, por um determinado tempo. Subsequentemente deve ser feito um condicionamento com coletor aniônico adicionado na dosagem dentro da faixa de 0,1 a 1,2 kg.t-1 e mantendo-se o pH entre 8,0 e 12,0. A flotação direta nesse pH gera um concentrado rougher de apatita e calcita que deve ser condicionado por um determinado tempo com ácido cítrico, adicionado na dosagem dentro da faixa de 0,5 a 10,0 kg.t-l. O condicionamento com o ácido cítrico deve ser feito mantendo-se o pH entre 4,0 e 6,8. Pode ser feito, se necessário, outro condicionamento com coletor mantendo-se o pH entre 4,0 e 6,8 conforme (...).

PROCESSO DE FLOTAÇÃO SELETIVA DE MINERAIS CARBONATADOS PRESENTES
EM MINÉRIOS FOSFÁTICOS

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se à utilização do ácido cítrico como agente
5 depressor no processo de flotação, mais particularmente na flotação seletiva de
minerais carbonatados presentes em minérios fosfáticos. O processo baseia-se na
flotação dos minerais de ganga e depressão do mineral fosfático alcançada com o
ácido cítrico. Este pode ser utilizado como uma alternativa aos depressores
normalmente utilizados.

10

TÉCNICAS ANTERIORES

O beneficiamento de minérios fosfáticos com ganga carbonatada pode ser
realizado mediante a flotação direta da apatita com coletores aniônicos e
depressão da ganga carbonatada, na faixa de pH alcalino. Entretanto, a utilização
da flotação reversa no beneficiamento dos minérios mencionados tem encontrado
15 grande aplicabilidade. Diferentes processos aplicados no beneficiamento de
minérios fosfáticos resultam das diferentes características químicas e mineralógicas
de minérios provenientes de jazidas diferentes. No Brasil, merecem destaque os
processos para beneficiamento dos minérios de Cajati-SP e Itataia-CE. No
beneficiamento do minério de Cajati-SP a apatita é flotada com coletor aniônico na
20 faixa de pH alcalino e a calcita é deprimida com amido. Em relação ao minério de
Itataia-CE, o processo baseia-se na flotação direta da calcita e apatita na faixa de
pH alcalino seguida pela flotação reversa da calcita e depressão da apatita em
pH=5,5 ajustado com ácido fosfórico.

Muitos depressores têm sido utilizados para a apatita como o ácido fosfórico, tripolifosfato de sódio, ácido fluossilícico e outros. O ácido fosfórico é utilizado na produção de fertilizantes, sendo obtido a partir da apatita através da reação desse mineral com o ácido sulfúrico.

5 Diferentes processos têm sido desenvolvidos para a flotação de minérios fosfáticos. A patente U.S. 3,430,762 descreve um processo para o beneficiamento de um minério no qual estão presentes fosfatos, carbonatos, sílica e óxidos metálicos como o Nb_2O_5 . O processo consiste na flotação dos fosfatos, carbonatos, sílica e depressão dos óxidos metálicos utilizando-se um coletor derivado de
10 ácidos graxos. O pH adequado para a flotação dos fosfatos e carbonatos situa-se na faixa de 9,5 a 10,5. Por outro lado, a patente PI 0505911-9A refere-se ao processo no qual o fluoreto de sódio é utilizado como ativador da apatita e ao mesmo tempo, como depressor da calcita em presença do coletor oleato de sódio e pH entre 9,0 e 9,5. Em relação à flotação reversa, a patente U.S. 4,425,229
15 descreve um processo para o beneficiamento de minérios fosfáticos com ganga carbonatada ou sílico-carbonatada. O processo consiste em um condicionamento inicial com um depressor para a apatita, como o fluossilicato de sódio, ácido fluossilícico, ácido fosfórico, fosfato monossódio. Na etapa seguinte, é feito um condicionamento com o coletor, sendo este, um éster fosfórico. Dessa forma é
20 realizada a flotação dos carbonatos e o material não flotado, dependendo das características do minério, pode ser submetido a um condicionamento com um coletor catiônico para a flotação dos silicatos.

O ácido cítrico foi utilizado anteriormente na flotação de minérios fosfáticos como depressor dos minerais de ganga tais como calcita e dolomita em uma
25 pequena faixa alcalina de pH, entre 9,0 e 9,8 (ZHENG e SMITH, 1997). Trata-se de

um ácido orgânico com três grupos carboxílicos e uma hidroxila, estando presente em muitas frutas, principalmente na laranja e no limão. É obtido industrialmente pelo processo de fermentação da sacarose pelo microrganismo *Aspergillus niger*, sendo utilizado como conservante e acidulante na indústria alimentícia.

5 A grande preocupação mundial em se utilizar fontes alternativas de energia faz com que os biocombustíveis, obtidos a partir de óleos vegetais, ganhem cada vez mais espaço. Tal fato demandaria mais áreas cultiváveis, o que poderia levar a uma alta no preço de fertilizantes e consequentemente a um aumento nos preços do ácido fosfórico. Diante disso, a utilização do ácido cítrico como um depressor
10 para a apatita representa uma alternativa em substituição ao ácido fosfórico.

Medidas de ângulo de contato mostraram que o ácido cítrico, embora utilizado em concentrações maiores que o ácido fosfórico, foi capaz de deprimir a apatita na faixa de pH e em concentrações do coletor oleato de sódio semelhantes às condições utilizadas em presença do ácido fosfórico. Os minerais apatita e
15 calcita estavam inicialmente hidrofóbicos em função de um condicionamento inicial com coletor aniônico na faixa de pH alcalino. O ácido cítrico adicionado ao sistema torna a apatita hidrofílica na faixa ácida de pH impedindo a adsorção do coletor.

O estudo da hidrofobicidade dos minerais apatita e calcita foi confirmado
20 pelos ensaios de flotação. Foi comprovado que o ácido cítrico é, de fato, um depressor para a apatita, devendo ser adicionado ao sistema em concentrações e em uma faixa de pH adequados. Os resultados da flotação reversa da calcita mostraram que dosagens iguais ou superiores a $2,33 \text{ kg.t}^{-1}$ de ácido cítrico permitiram recuperações de P_2O_5 no material não flotado superiores a 80%.
25 Dosagens de ácido cítrico variando de 0,5 a $10,0 \text{ kg.t}^{-1}$ permitiram alcançar

recuperações de CaCO_3 no material flotado superiores a 85%, em presença de óleo de soja.

Também foram realizados ensaios de flotação incluindo as etapas de flotação direta, reversa e scavenger de um minério fosfático com teores de P_2O_5 e CaCO_3 na alimentação de aproximadamente 18,5 e 24,10% respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que o ácido cítrico, adicionado na etapa de flotação reversa, permitiu que se alcançasse uma recuperação acima de 80% de P_2O_5 no concentrado de apatita com teor de P_2O_5 de 34%. A recuperação de CaCO_3 no concentrado de calcita foi de aproximadamente 68% com teor de CaCO_3 de 70,6%. Esse concentrado de calcita, ao ser submetido a uma etapa scavenger com ácido cítrico, gerou um rejeito com teor de P_2O_5 de 24,5%, ainda assim, maior que o teor de P_2O_5 da alimentação. As dosagens de ácido cítrico adicionado nas etapas de flotação reversa e scavenger situam-se na faixa entre 0,5 e 10,0 kg.t^{-1} .

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A referida patente está relacionada a um processo de flotação utilizado no beneficiamento de minérios, aplicado especificamente no beneficiamento de minérios fosfáticos, com ganga carbonatada ou sílico-carbonatada, mediante a utilização do ácido cítrico como depressor para a apatita.

O processo aqui descrito utiliza o ácido cítrico como depressor da apatita e um coletor aniônico, podendo-se ainda utilizar ou não um depressor para os minerais silicatados e um dispersante conforme as características da ganga. O processo apresenta uma etapa de flotação direta em presença ou não de um dispersante e um depressor para os silicatos com dosagens variando de 0,1 a 0,5 kg.t^{-1} e coletor aniônico adicionado na dosagem dentro da faixa de 0,1 a 1,2 kg.t^{-1}

com o pH entre 8,0 e 12,0. Em seguida, o concentrado rougher é submetido às etapas de flotação reversa e scavenger, adicionando-se o ácido cítrico como depressor com dosagens entre 0,5 e 10,0 kg.t⁻¹ e mantendo-se o pH na faixa de 4,0 a 6,8. As etapas de flotação reversa e scavenger podem ser realizadas, adicionando-se ou não, nova dosagem de coletor dentro da faixa de 0,1 a 1,2 kg.t⁻¹. O tempo de condicionamento com o dispersante e o depressor dos silicatos foi mantido entre 1 e 20 minutos ao passo que o condicionamento com o coletor ficou entre 40 segundos e 10 minutos. Para o condicionamento com o ácido cítrico nas etapas de flotação reversa e scavenger o tempo ficou entre 1 e 10 minutos.

10

EXEMPLO 1

Amostras dos minerais apatita e calcita foram previamente cortadas, lixadas e limpas para as medições de ângulo de contato. Cada amostra era condicionada, separadamente, em uma solução de oleato de sódio (100 mg.L⁻¹) em pH=10,0 durante 5 minutos sob agitação contínua. Ao término desse condicionamento a amostra era seca à temperatura ambiente e recondicionada em solução de ácido cítrico durante 5 minutos em pH=5,5. Os resultados dos ensaios de ângulo de contato mostraram que a apatita permaneceu completamente hidrofílica conforme indicado pelos valores de ângulo de contato nulos, em concentrações de ácido cítrico iguais ou superiores a 0,10 mol.L⁻¹. A calcita, entretanto, permaneceu hidrofóbica conforme indicado pelos valores dos ângulos de contato mais elevados.

15

20

EXEMPLO 2

Amostras do minério da jazida brasileira de Itataia-CE, com teores de P₂O₅ e CaCO₃ na alimentação de 18,5 e 24,1% respectivamente, foram condicionadas com

amido de milho e silicato de sódio ambos na dosagem de $0,25 \text{ kg.t}^{-1}$ durante 5 minutos. Em seguida, foi adicionado $0,9 \text{ kg.t}^{-1}$ de óleo de soja e condicionado por 1 minuto em pH em torno de 10,0. O material flotado apresentou recuperações de P_2O_5 e CaCO_3 de 94,6 e 92,6% respectivamente com teores de P_2O_5 e CaCO_3 de 26,17 e 33,34% respectivamente. A flotação reversa desse material foi realizada em presença de ácido cítrico ($9,7 \text{ kg.t}^{-1}$) e $\text{pH}=5,5$, gerando um concentrado de apatita com recuperação e teor de P_2O_5 de 80,4 e 34,0% respectivamente. O concentrado de calcita, com recuperação e teor de P_2O_5 de 14,3 e 11,39% respectivamente, foi submetido a uma etapa de flotação scavenger também em presença de ácido cítrico ($2,4 \text{ kg.t}^{-1}$) e $\text{pH}=5,5$, na qual o rejeito de calcita apresentou um teor de 24,5% de P_2O_5 .

Ficou claro que o ácido cítrico apresenta grande aplicabilidade como depressor da apatita na flotação reversa. Evidentemente, no processo industrial, o concentrado scavenger, com teores de P_2O_5 maiores que os teores da alimentação, pode ser reciclado para a etapa rougher.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FLOTAÇÃO SELETIVA DE MINERAIS CARBONATADOS PRESENTES EM MINÉRIOS FOSFÁTICOS caracterizado pela utilização de ácido cítrico como depressor de apatita na etapa de flotação reversa e por compreender as
5 seguintes etapas: uma primeira etapa de flotação direta dos minerais silicatados gerando um concentrado de apatita e calcita, seguida de uma segunda etapa na qual o concentrado rougher é submetido à uma flotação reversa na presença de ácido cítrico e, de uma terceira etapa na qual o concentrado de calcita é submetido a uma flotação scavenger, também na presença de ácido cítrico, obtendo-se um
10 concentrado de apatita no material não flotado e de um concentrado de calcita no material flotado.

2. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela adição, se necessária, de um depressor para os minerais silicatados e um dispersante, de acordo com as características da ganga, em dosagens variando na faixa de 0,1 a 0,5 kg.t⁻¹
15 para um tempo de condicionamento variando entre 1 e 20 minutos.

3. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pela adição de coletor aniônico, em uma dosagem na faixa entre 0,1 a 1,2 kg.t⁻¹ com tempo de condicionamento variando entre 40 segundos e 10 minutos.

4. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2, e 3, caracterizado pela
20 flotação da apatita e da calcita ocorrer em meio alcalino na faixa de pH entre 8,0 e 12,0.

5. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4, caracterizado pela utilização de ácido cítrico como depressor de apatita na etapa de flotação reversa

adicionado em dosagem na faixa entre 0,5 a 10,0 kg.t⁻¹ para um tempo de condicionamento entre 1 e 10 minutos.

6. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4, caracterizado pela utilização de ácido cítrico na etapa de flotação scavenger adicionado em dosagem
5 na faixa entre 0,5 a 10,0 kg.t⁻¹ para um tempo de condicionamento entre 1 e 10 minutos.

7. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, caracterizado pelas etapas de flotação reversa e flotação scavenger serem realizadas, se necessário, adicionando-se nova dosagem de coletor em uma dosagem na faixa entre 0,1 a 1,2
10 kg.t⁻¹ com um tempo de condicionamento variando entre 40 segundos e 10 minutos.

8. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, caracterizado por ser a faixa adequada de pH para a depressão da apatita estabelecida entre 4,0 e 6,8.