

# **DESENVOLVIMENTO DO CIRCUITO DE BENEFICIAMENTO PARA O MINÉRIO FÓSFORO-URANÍFERO DE SANTA-QUITÉRIA (CE)**

## **DEVELOPMENT OF THE FLOWSHEET FOR THE PHOSPHORUS-URANIFEROUS ORE OF SANTA-QUITÉRIA (CE)**

**Amanda Soares de Freitas**  
Bolsista PCI, Eng. Minas.

**Elves Matiolo**  
Supervisor, Eng. Minas, D. Sc.

### **Resumo**

O circuito de processo atualmente considerado para concentração de apatita para o minério de Santa Quitéria é o desenvolvido pelo CDTN na década de 80 consiste nas etapas de britagem, moagem, deslamagem, flotação bulk de calcita e apatita seguido de flotação reversa com o uso de ácidos fortes, em especial  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  como depressores de apatita. Este trabalho tem como objetivo avaliar uma variação na sequência das operações unitárias de moagem e deslamagem. Em relação à etapa de flotação foi avaliado o efeito da concentração de íons  $Ca^{2+}$  na recirculação da água de processo na etapa de flotação de calcita utilizando  $CO_2$ . Os resultados obtidos considerando a deslamagem previamente a etapa de moagem, são melhores em termos de recuperação em massa e metalúrgica de  $P_2O_5$  quando considerada a etapa de deslamagem após a moagem. Entretanto são necessários mais estudos para avaliar o efeito desta alteração da ordem das operações unitárias sobre os resultados de flotação de calcita e apatita nas frações grossa e fina. Os resultados de flotação de calcita indicam que o aumento das concentrações de  $Ca^{2+}$  implica em uma redução na seletividade do processo, visto que é identificado uma tendência no aumento da flotação da apatita, porém para concentrações acima de 285 mg/L de  $Ca^{2+}$ , os valores dos teores de  $P_2O_5$  na fração afundada e a perda de  $P_2O_5$  são praticamente constantes evidenciando que o processo pode ser uma alternativa técnica que cause menor impacto na água residual de processo.

**Palavras chave:** calcita; flotação; gás carbônico; operações unitárias; íons.

### **Abstract**

The flowsheet currently considered for apatite concentration of Santa Quitéria's ore developed by the CDTN in the 80's consists of the stages of crushing, milling, desliming, bulk flotation of calcite and apatite followed by reverse flotation with the use of strong acids, especially  $H_3PO_4$  and  $H_2SO_4$  as apatite depressants. This work aims to evaluate a variation in the sequence of the grinding and desliming unit operations. In relation to the flotation stage was evaluated the effect of the concentration of  $Ca^{2+}$  ions on the recirculation of the process water in the flotation stage of calcite using  $CO_2$ . The results obtained considering the desliming prior to the milling stage, are better in terms of mass recovery and metallurgical  $P_2O_5$  when considering the stage of desliming after grinding. However, further studies are needed to evaluate the effect of this change in the order of unit operations on the results of calcite and apatite flotation in the coarse and fine. The results of calcite flotation indicated that the increasing of  $Ca^{2+}$  concentrations for 8 mg/L to 285 mg/L, implies a reduction in the selectivity of the process, since a tendency in the increase of the apatite flotation is observed, evidenced by the increase of the content of  $P_2O_5$  in the float stage and a decrease in RCP values (relation between CaO and  $P_2O_5$  contents). However, for concentrations above 285 mg/L of  $Ca^{2+}$ , the values of  $P_2O_5$  content in the sink stage and the loss of  $P_2O_5$  are practically constant evidencing that the process can be a technical alternative that causes less impact on process waste water.

**Keywords:** calcite, flotation; carbon dioxide; unit operations; ions.

## 1. Introdução

O processo de flotação para a concentração da apatita do minério de Santa Quitéria foi desenvolvido em meados da década de 80 pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN). O conceito do processo envolve a flotação *bulk* da calcita e da apatita dos demais minerais utilizando-se amido de milho gelatinizado e silicato de sódio como depressores e ácido graxo saponificado como coletor em pH alcalino. Após a flotação *bulk*, é realizada uma nova etapa de flotação utilizando-se ácido fosfórico como depressor da apatita. A calcita é obtida na fase espuma e o concentrado de apatita na fração afundada. Aplicando-se esse processo, a partir de uma amostra contendo 15,8% de  $P_2O_5$  e 24,4% de calcita, foi obtido um concentrado com teor de 32,7% de  $P_2O_5$  e 4% de calcita, com recuperação global de  $P_2O_5$  em torno de 85% (Aquino e Furtado, 1985).

Apesar desse conceito de processo ser eficiente, o uso intensivo destes ácidos contamina a água. Na flotação de apatita, as espécies iônicas dissolvidas na água podem prejudicar a seletividade do processo ao competir com o coletor de apatita, formando sais insolúveis na polpa que podem depositar-se não seletivamente na superfície mineral e, conseqüentemente, alterar o comportamento da flotação (Hanna e Somasundaran, 1976).

Outras rotas de processo foram desenvolvidas para a separação destes minerais como o caso de Takata e Shimabukuro (2006) que desenvolveram um processo de flotação para o beneficiamento do minério carbonático de Araxá baseado na flotação de calcita e dolomita seletiva da apatita utilizando-se um ácido graxo de cadeia curta como coletor e injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas, seguido de flotação de apatitas em meio alcalino. Na mesma linha, o CETEM vem desenvolvendo um processo para separação entre minerais de carbonatos e apatita que envolve o uso de gás carbônico injetado no sistema de geração de bolhas das máquinas de flotação, associado à utilização de ácido graxo de côco saponificado como coletor, seguido da flotação de apatita utilizando coletor do tipo sulfosuccinato e fubá de milho gelatinizado como depressor em uma amostra de minério ROM do depósito de Santa Quitéria (Matiolo *et al*; 2015).

## 2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estabelecer um fluxograma otimizado de beneficiamento incluindo as etapas britagem, deslamagem, moagem e avaliar o efeito da concentração de íons  $Ca^{2+}$  sobre a eficiência de separação entre a calcita e a apatita utilizando-se do processo de flotação via adição de  $CO_2$ .

## 3. Material e Métodos

Foi utilizada uma amostra de minério do depósito de Santa Quitéria. De acordo com Matiolo *et al.* (2015) a análise química da amostra cabeça apresenta teor de  $P_2O_5$  de 16,7%, e o teor de CaO em torno de 47%. Em relação aos principais elementos contaminantes destacam-se os teores de  $SiO_2$ , de 8,7% e o teor de  $Al_2O_3$ , de 3%. Os minerais mais abundantes são a apatita com 50,7%; calcita com 38,2% e quartzo 5,9%, totalizando estes três minerais 95% da composição da amostra.

3.1. Preparação da amostra: Britagem, deslamagem, moagem e classificação em fração “grossa” e “fina”. A preparação prévia da amostra envolveu etapas de secagem em estufa (60 °C por 10 horas), peneiramento na malha de 3,36 mm e britagem. O produto retido na malha de 3,36 mm foi britado em britador de mandíbulas até a obtenção de material 100% passante neste tamanho sendo armazenado em frações de 20 kg. Após a britagem, a preparação da amostra para os ensaios de flotação compreendeu uma etapa de classificação, peneiramento na malha de 106 µm e a fração retida alimentou a etapa de moagem onde o produto moído apresentou  $P_{80}$  de 106 µm. Essa fração foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita e apatita e denominada de fração “grossa”. A fração < 106 µm obtida no peneiramento foi deslamada pela técnica de sedimentação utilizando a lei de Stokes. A deslamagem foi realizada em um hidrociclone da AKW com *vortex finder* de 12 mm e *apex finder* de 7 mm a pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>. A fração com tamanho < 106 µm e > 10 µm foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita e apatita e denominada de fração “fina”. A fração abaixo de 10 µm foi descartada como rejeito do processo na forma de “lamas”.

### 3.2. Estudos de flotação de calcita

Diversos estudos destacam a influência das concentrações dos íons principalmente de Ca<sup>2+</sup> na flotação de carbonatos e apatita (Aquino, 1985; Guimarães e Peres, 1999). Neste trabalho o objetivo foi avaliar o efeito da recirculação da água de processo sobre o desempenho do processo de flotação de calcita com o uso de gás carbônico. Os estudos de flotação de calcita foram realizados em uma máquina de flotação tipo Denver, modelo D12, em escala de bancada. Previamente à etapa de flotação, a polpa foi condicionada com o coletor sabão de ácido graxo de coco com dosagem de 500 g/t por um tempo de 3 minutos (pH natural, 8) a uma rotação de 800 rpm com porcentagem de sólidos de 50%. Após o condicionamento, a polpa foi diluída para porcentagem de sólidos de 35% e o gás CO<sub>2</sub> foi injetado com a vazão entre 2 L/min a 5L/min, variando conforme a escala de cada ensaio, que serviu tanto para geração de bolhas quanto para o ajuste do pH da polpa na flotação, que em equilíbrio estabiliza ao redor de 5,8-6,0. Foi realizada uma etapa *rougher* (até exaustão da espuma) e com a fração flotada foi realizada uma etapa *cleaner* (também até a exaustão da espuma), cuja fração flotada correspondeu ao concentrado final de calcita. Após o primeiro ciclo finalizado, com água da torneira proveniente do abastecimento interno do CETEM, os produtos concentrado e afundado do ensaio de flotação de calcita foram filtrados e a água resultante foi utilizada para a execução do segundo ciclo com uma nova amostra de minério, e o procedimento se repetiu até completar os quatro ciclos. Os concentrados e os rejeitos de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química e mineralógica nos laboratórios do CETEM. A água residual de cada ensaio foi enviada para análise da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> através do espectrômetro de absorção atômica (AA).

#### 4. Resultados e Discussão

Preparação da amostra: Britagem, deslamagem, moagem e separação da fração "grossa" e "fina".

A Tabela 1 apresenta o balanço de massa e metalúrgico da separação do produto da moagem nas frações "lama", "grossos" e "finos". Ao redor de 5,6% da massa e em torno de 3,4 % do  $P_2O_5$  foram perdidos na fração lama. Observa-se um pequeno enriquecimento em termos de teor de  $P_2O_5$  na fração grossa (17,9%) em comparação com a amostra da alimentação do processo e uma pequena perda na fração fina (13,8%). Vale ressaltar que maior parte da massa e o do  $P_2O_5$  estão concentrados na fração grossa, com valores de 74% e 80% respectivamente.

**Tabela 1.** Balanço de massa e metalúrgico da separação do produto da moagem nas frações "lama", "grossos" e "finos".

Fluxo	Recuperação (%)		Teor (%)				
	Massa	$P_2O_5$	$P_2O_5$	CaO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
Lamas	5,6	3,4	9,9	25,6	5,0	23,7	10,2
Finos	20,6	17,2	13,8	39,2	2,9	14,5	6,5
Grossos	73,7	79,5	17,9	52,2	1,9	5,8	1,5

Os resultados obtidos na rota de beneficiamento proposta neste trabalho, que incluiu a deslamagem previamente a etapa de moagem, são melhores em termos de recuperação em massa e metalúrgica de  $P_2O_5$  que os obtidos por Matiolo *et al.* (2015) que considera a deslamagem após a etapa de moagem. Entretanto são necessários mais estudos para avaliar o efeito desta alteração da ordem das operações unitárias sobre os resultados de flotação de calcita e apatita nas frações grossa e fina.

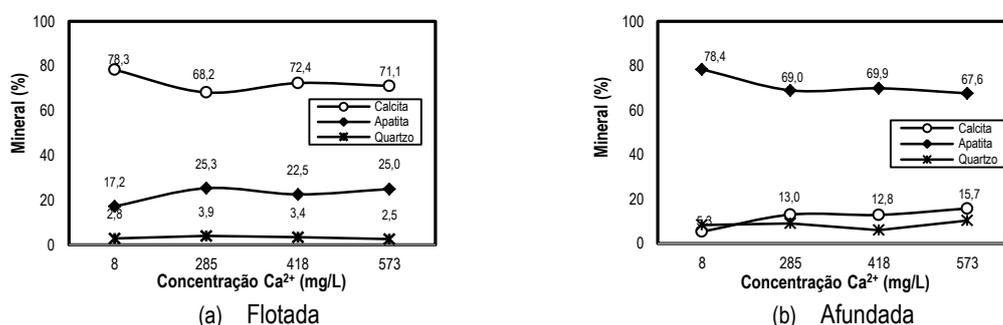
#### Avaliação do efeito da recirculação da água de processo sobre a flotação de calcita

A Tabela 2 apresenta o resumo dos resultados obtidos nos estudos de avaliação da recirculação da água de processo. São apresentados os valores de concentração da espécie iônica  $Ca^{2+}$ , assim como os resultados de teor e recuperação/perda de  $P_2O_5$  na fração afundada e flotada. Após realizados os ensaios, foi observado um aumento da concentração de íons  $Ca^{2+}$  de 8 mg/L para 573 mg/L. As perdas de  $P_2O_5$  para o concentrado de calcita variaram entre 18% para valores de até 24%, além de um aumento do teor de  $P_2O_5$  no segundo ciclo de 11,1% em comparação ao observado no primeiro ciclo que foi de 8,5 %. O RCP diminuiu de 6,1 para valor até 4,7. O teor de  $P_2O_5$  na fração afundada foi de 31% no primeiro ensaio e para os ensaios subsequentes os valores permaneceram constantes na ordem de 29% e, consequentemente não houve alterações nos valores de RCP, com valores em média de 1,50. Os resultados indicam que, ao realizar a recirculação da água do primeiro ciclo a concentração de  $Ca^{2+}$  aumenta de 8 mg/L para 285 mg/L e ocorre uma redução da seletividade do processo devido ao aumento de teor e recuperação de  $P_2O_5$ , evidenciado na fração flotada e diminuição nos valores de RCP. Porém após o segundo ciclo, o aumento da concentração de íons não afeta a seletividade do processo, visto que o teor de  $P_2O_5$  na fração afundada se manteve constante em torno de 29% e a perda de  $P_2O_5$  aproximadamente de 21%.

**Tabela 2.** Efeito das concentrações dos íons sobre o teor e recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos produtos da flotação de calcita.

Concentração (mg/L)	R massa concentrado (%)	Perda (%)	Teor Concentrado (%)		RCP	Teor Afundado (%)		RCP
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	
8	45,5	18,4	8,5	51,8	6,1	31,5	42,6	1,4
285	45,4	24,5	11,1	51,7	4,7	28,5	44,2	1,5
418	42,1	20,1	9,9	52,4	5,3	28,6	43,6	1,5
573	41,9	22,2	10,7	52,6	4,9	26,9	44,5	1,7

A Figura 1 apresenta resultados obtidos através da quantificação pelo refinamento *Rietveld* em função do efeito da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> para os minerais de calcita, apatita e quartzo na fração afundada e flotada. A variação do teor de apatita no concentrado da flotação de calcita foi de 17% para o ensaio com concentração de 8mg/L para 25% no ensaio com 573 mg/L e com relação à calcita houve uma pequena diminuição no teor de 78% para 71%. Já na fração afundada a variação do teor de apatita foi de 78% para 67% para o ensaio com concentração de 8 mg/L de Ca<sup>2+</sup> para valores de até 67% e em contrapartida, é observado aumento na concentração de calcita na fração afundada conforme o aumento da concentração de íons cálcio adicionada a água de processo. Nenhuma variação no teor de quartzo foi observada, evidenciando que este mineral não é afetado pela variação da concentração de íons presentes na água de processo.



**Figura 1.** Efeito da recirculação da água de processo sobre a composição mineralógica nos ensaios de flotação de calcita (a) da fração flotada (b) da fração afundada. Dosagem de coletor = 500 g/t; pH 5,8.

Alguns estudos na literatura apresentam resultados do efeito do acúmulo de íons na flotação de apatita, como por exemplo, Guimarães e Peres (1999) operando em batelada uma coluna de flotação de 2<sup>o</sup> avaliaram a influência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio, e fosfato na recuperação da barita e da apatita. Os resultados apresentaram que a recuperação de apatita diminuiu expressivamente com o aumento da concentração dos íons sendo este efeito mais pronunciado na flotação de apatita. O limite de tolerância estipulado para flotação de apatita para os íons de cálcio e magnésio foi de 20 e 30 mg/L respectivamente. Aquino (1985) também realizou estudos com o minério de Santa Quitéria sobre os efeitos da variação da concentração dos íons cálcio e magnésio na flotação direta de apatita, que compreende a flotação *bulk* de calcita e apatita com ácido graxo como coletor em pH alcalino. Os resultados indicaram que para concentrações na ordem de 49 mg/L de Ca<sup>2+</sup> e 30 mg/L de Mg<sup>2+</sup>, a

recuperação reduziu de 94,2% para 53,3% para  $P_2O_5$  e para  $CaCO_3$  de 89,6% para 37,5%. Os resultados encontrados na literatura mostram que em concentrações muito menores de íons  $Ca^{2+}$  (20 mg/L e 49 mg/L) ocorre uma redução expressiva de até 85% na recuperação de  $P_2O_5$ . Porém de acordo com os dados obtidos neste estudo, não há alteração na recuperação de  $P_2O_5$  para valores de concentração de íons  $Ca^{2+}$  maiores que 285 mg/L utilizando-se do processo de flotação via adição de  $CO_2$ .

## 5. Conclusão

Na rota de processo estudada, incluindo a etapa de deslamagem previamente a etapa de moagem, foi obtido resultados superiores em termos de recuperação em massa e metalúrgica de  $P_2O_5$  do que a rota de beneficiamento previamente estudada para o minério de Santa Quitéria que considera a deslamagem após a etapa de moagem. Entretanto são necessários mais estudos para avaliar o efeito desta alteração da ordem das operações unitárias sobre os resultados de flotação de calcita e apatita nas frações grossa e fina. Os resultados obtidos comprovaram que o acúmulo de íons  $Ca^{2+}$  reduz a seletividade do processo de flotação de calcita utilizando gás carbônico para ajuste de pH e geração de bolhas e ácido graxo como coletor, no intervalo de concentrações de  $Ca^{2+}$  de 8 mg/L para 285 mg/L. Porém para concentrações acima de 285 mg/L de  $Ca^{2+}$ , os valores dos teores de  $P_2O_5$  na fração afundada e a perda de  $P_2O_5$  são praticamente constantes evidenciando que o processo pode ser uma alternativa técnica que cause menor impacto na água residual de processo. Portanto, os resultados obtidos neste estudo indicam que o processo baseado na aplicação de  $CO_2$  para separação entre calcita e apatita pode ser uma alternativa técnica para concentração de minérios com ganga carbonatada que cause menor impacto na água residual de processo, dado que não há adição de íons como  $PO_4^{2-}$  para depressão de apatita.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CETEM/MCTIC pelo suporte financeiro. Agradecimentos às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e à Yara-Galvani pela doação da amostra e pela permissão para publicação deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

- AQUINO, J.A. **Influência de alguns íons sobre a flotação de apatita do minério de Itataia**. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, Natal. Proceedings do XL Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 1985, Natal, Brasil.
- GUIMARÃES, R.C., PERES A.E.C. **Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column**. Minerals Engineering 1999,757-768.
- HANA H.S., SOMASUNDARAN P. **Flotation: Gaudin Memorial Volume**. Ed Fuerstenau MC, New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Flotation of salt-type minerals, p.197-272, 1976.

MATIOLO E, GONZAGA L.M., GUEDES A.L. **Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria.** In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, 2015, Poços de Caldas, Brasil.

SANTOS M.A, SANTANA R.C., CAPPONI F., ATAIDE, C.H., BARROZO M.A.S. **Effect of ionic species on the performance of apatite flotation, Separation and Purification Technology** 2010, v.76,15-20.

TAKATA, L.A., SHIMABUKURO, N.T. 2006. **Processo para obtenção de concentrados de apatita.** Patente Brasileira . PI 0504210-0 A