

# **Influência da Carboximetilcelulose na Flotabilidade de Apatita Associada à Depressão de Carbonatos**

**Leonardo Augusto Moreira**

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UERJ

**José Fernandes de Oliveira Ugarte**

Orientador, Eng. Químico, DSc.

## **Resumo**

Minerais semi-solúveis (apatita, calcita e dolomita) com pureza acima de 90%, foram submetidos a ensaios de microflotação em tubo Hallimond, com quatro tipos de CMC (carboximetilcelulose). Os resultados mostraram o efeito depressor da CMC nos três minerais, ficando a flotabilidade em 10% no intervalo de concentração estudado. Por outro lado, foi verificado o aumento na seletividade da flotação na apatita com as CMC1, CMC2 e CMC3, em torno de 80%. O mesmo não observado na flotação dos carbonatos (calcita e dolomita), onde o efeito depressor foi mais evidente. Baseado na seletividade da flotação dos minerais, foram realizados ensaios de adsorção em uma concentração fixa do reagente e espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (IVTF-RD), para identificação dos grupos orgânicos presentes nos reagentes utilizados nos ensaios de adsorção e microflotação.

## **1. Introdução**

O fósforo é um elemento químico essencial para ser aplicado na agricultura, mas é também utilizado para na preparação de ração animal e na indústria alimentícia. A formação da apatita,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2$ , só ocorre em ambientes sedimentares e magmáticos. As principais fontes desse mineral são as rochas denominadas fosforitos ou fosfáticas, que são originadas por processos sedimentares. Em menor escala, ocorre a complexos magmáticos que contêm carbonatitos. É comum que minérios de fósforo, tanto sedimentares quanto magmáticos, tenham associação com a apatita e carbonatos, principalmente calcita e/ou dolomita.

O processo de concentração mais utilizado para a obtenção de apatita é a flotação, que pode ser direta e/ou reversa. Uma das dificuldades encontradas na separação seletiva da apatita dos carbonatos estar nas propriedades de dissolução. Quando minerais semi-solúveis como a apatita e os carbonatos dissolvem-se parcialmente em meio aquoso e interagem entre si, dependendo da força iônica do meio, ocorre a precipitação de espécies em solução bem como na superfície dos minerais (Amankonah e Somasundaran, 1985; Somasundaran *et al.*, 1985). A baixa seletividade no processo de flotação de apatita em relação aos carbonatos, tem sua explicação no fato de que os coletores normalmente utilizados (ácidos graxos saponificados) são adsorvidos à superfície da apatita em função da presença do íon cálcio de sua composição, íon presente também na composição da calcita e dolomita. Por essa razão, os coletores utilizados agem sobre esses carbonatos, induzindo sua flotação, concomitantemente à da apatita (Zheng e Smith, 1997).

## 2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo estudar o desempenho do sistema de reagentes (CMC) na flotabilidade da apatita associada à depressão de carbonatos, pela identificação de grupos orgânicos nos reagentes utilizados na flotação dos minerais, apatita, calcita e dolomita.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Materiais

Foram utilizadas amostras dos minerais,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  com pureza acima de 90% e granulação na faixa de +105-149  $\mu\text{m}$ , oriundos do Minério Sílico-carbonatado, obtidos pelos métodos físicos, separação magnética e separação densitária. Os reagentes da série Carboximetilcelulose (CMC2, CMC3, CMC4) utilizados nos ensaios físico-químicos foram da *Akzo Nobel* e a Carboximetilcelulose (CMC) de grau analítico da *Sigma-Aldrich* foi selecionada para investigar sua interação na superfície dos carbonatos, e conseqüente inibição da adsorção do oleato de potássio.

### 3.2. Metodologia

#### 3.2.1. Ensaio de adsorção

Um grama das amostras de apatita, calcita e dolomita com granulação abaixo de 0,037 $\mu\text{m}$ , foram misturadas separadamente com 50 mL de soluções, com concentrações de 10 mg/L CMC, 12 mg/L CMC2 e 12 mg/L CMC4, cada. O valor do pH nas suspensões (8,0) foi ajustado pela adição de KOH 0,1 M, e após 24 horas, os pós foram separados por filtração e secados a vácuo por 36 horas e analisados por IVTF-RD.

#### 3.2.2. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa

Para identificar as vibrações atômicas e moleculares dos grupos funcionais, as substituições ou alterações nas amostras dos minerais e dos reagentes, foi utilizada a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, com acessório de reflectância difusa (IVTF-RD). O método de reflectância difusa foi utilizado com o objetivo de maximizar a sensibilidade da análise da superfície e permitir a determinação relativa de alguns grupos funcionais como OH, CH, C=O, C=C=O, característicos dos reagentes. O equipamento utilizado nessa análise é um espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo MB102, com detetor DTGS (alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada) e janelas de iodeto de césio (CsI). Para a obtenção dos espectros, 20mg do material foram misturados com 220mg de KBr. Foram realizadas 100 varreduras para cada amostra a uma velocidade de 20 varreduras/min e resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ . O espectro foi analisado na região de 4000 a 350 $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2.3. Ensaio de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em um tubo de Hallimond modificado, com 1g dos minerais isolados, apatita, calcita e dolomita, com tamanho de partícula (-100 + 150  $\mu\text{m}$ ), e 150 mL de água Milli-Q com

uma vazão de ar  $2,5 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ . Foi utilizado oleato de potássio como coletor na concentração fixa de  $13,34 \text{ mg/L}$  e tempo de condicionamento de  $1 \text{ min}$  e quatro tipos diferentes de CMC. Os ensaios de microflotação foram realizados no tempo de um minuto e pH igual a  $8,0$ .

#### 4. Resultados e Discussões

##### 4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Difusa

Os espectros dos reagentes que foram utilizados nos ensaios de microflotação e ensaios físico-químicos com os minerais isolados, apatita, calcita e dolomita, são mostrados na Figura 1. São identificadas nos espectros bandas de transmitância na região de  $3649 - 3468 \text{ cm}^{-1}$  indicativa de deformação axial do grupo OH e região de  $2916 - 2922 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico do grupo CH. Outras bandas são observadas na faixa de  $1612 - 1642 \text{ cm}^{-1}$  característica da ligação C=O do grupo carbonil (NH); região de  $1421 - 1304 \text{ cm}^{-1}$  deformação angular do grupo CH; estiramento do grupo C-O na região de  $1028 - 1152 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se também na faixa de  $923 - 540 \text{ cm}^{-1}$ , bandas, atribuídas à ligação fora do plano do grupo CH; bandas em  $2157 - 2098 \text{ cm}^{-1}$  do grupo C=C=O e picos em  $3256$  e  $3100 \text{ cm}^{-1}$  do estiramento do grupo CH, observados no espectro do regente CMC 2 (Figura 1b).

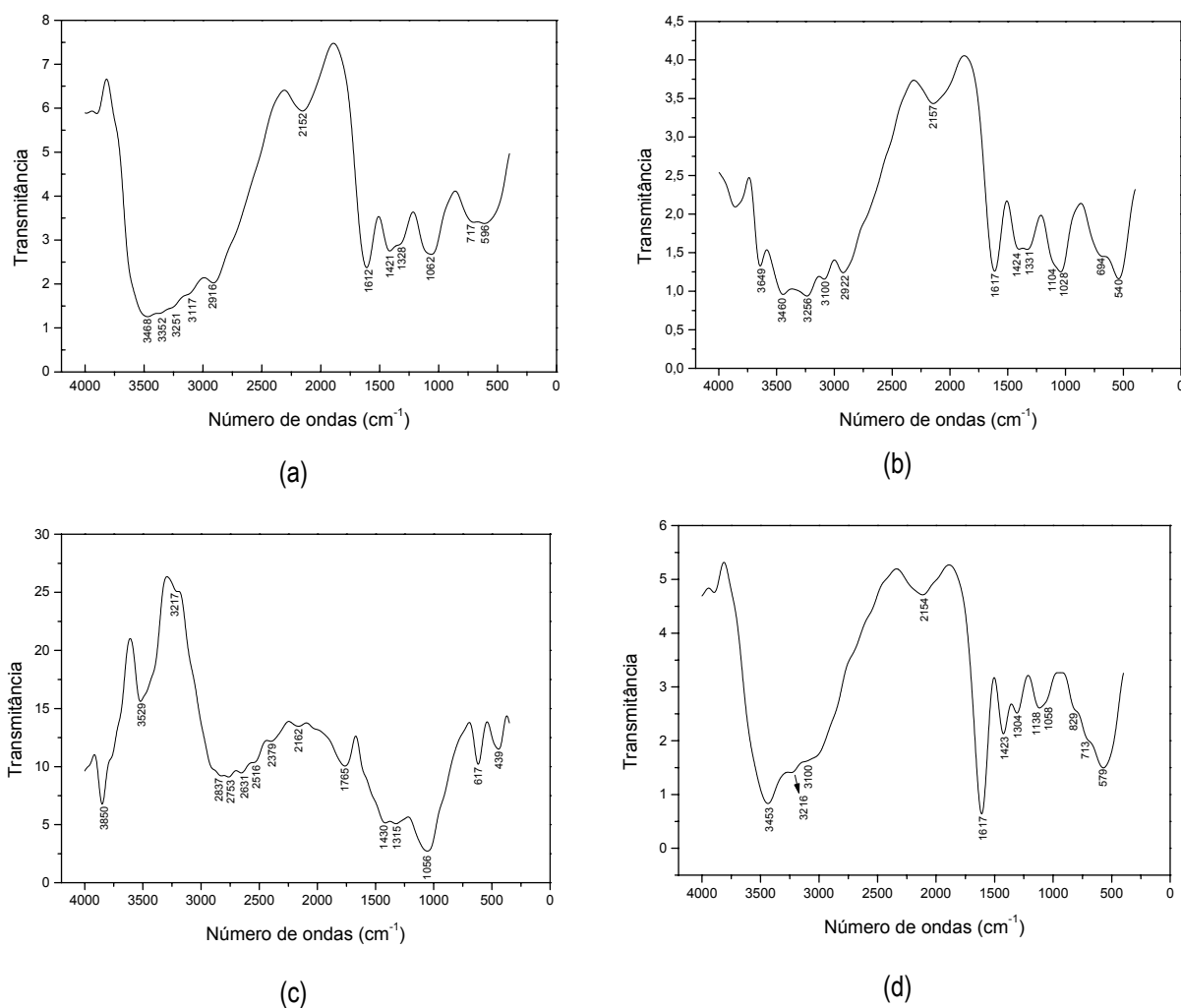


Figura 2. Espectros de infravermelho dos reagentes: (a) CMC, (b) CMC2, (c) CMC3 e (d) CMC4.

### 4.3. Ensaios de adsorção

A partir da análise de infravermelho nas partículas dos minerais após os ensaios de adsorção, foram identificados alguns grupos orgânicos dos reagentes adsorvidos na superfície dessas partículas, como mostram os resultados apresentados na Figura 2 para a CMC2. A partir dessa caracterização físico-química, foram então realizados os ensaios de microflotação.

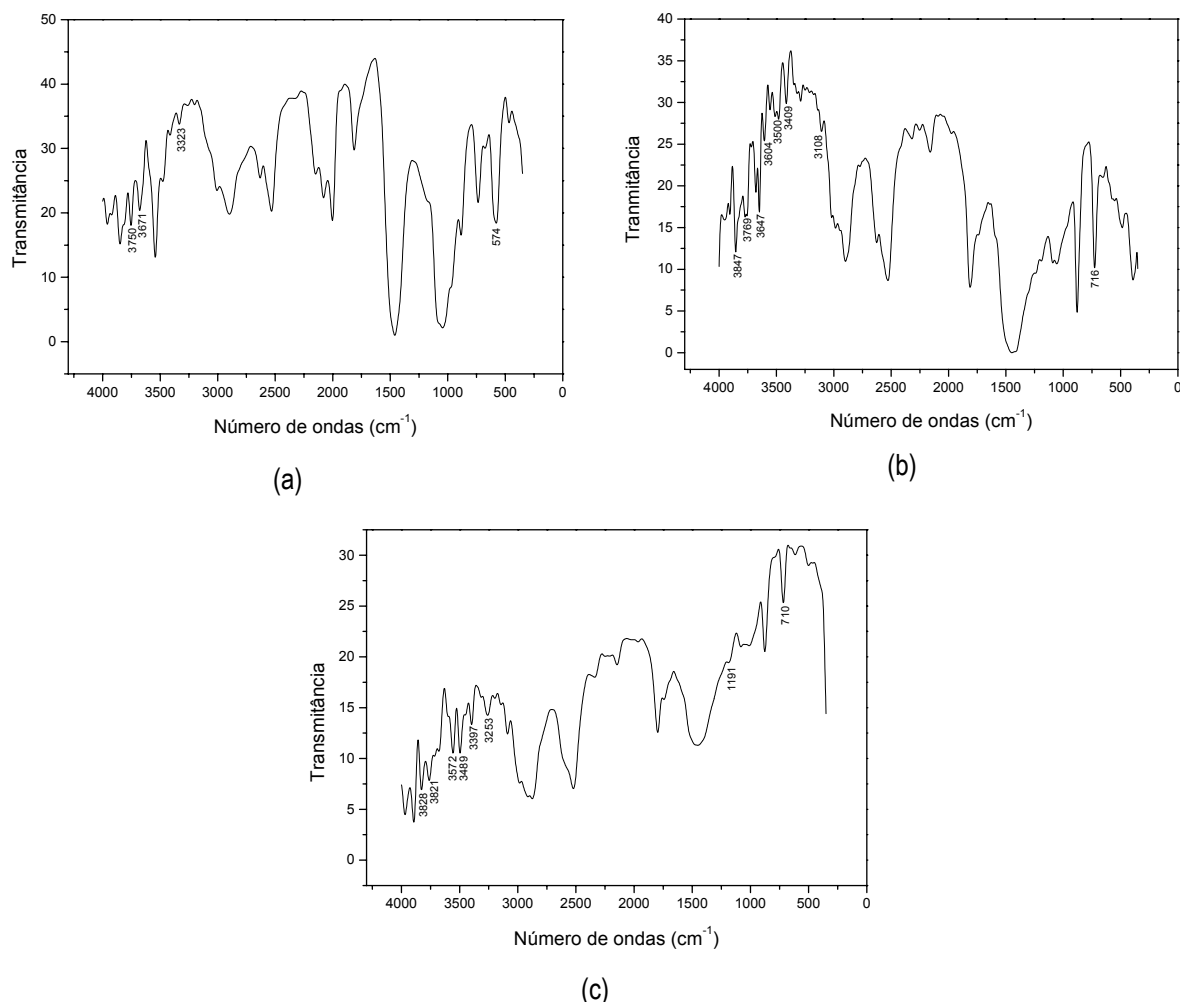


Figura 2. Espectros de infravermelho dos minerais após ensaios de adsorção com a CMC2: (a) apatita, (b) dolomita e (c) calcita.

Pela análise dos espectros da Figura 2, foram identificados os grupos funcionais hidrofílicos de  $\text{OH}^-$  na faixa de  $3828\text{--}3489\text{ cm}^{-1}$  e deformações axiais das ligações O-H/N-H em  $3500, 3409, 3397, 3253$  e  $3108\text{ cm}^{-1}$ , principalmente na superfície das partículas de carbonatos. Outras vibrações foram identificadas em  $574\text{ cm}^{-1}, 710\text{ cm}^{-1}, 716\text{ cm}^{-1}$  e  $1191\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao grupo do hidrocarboneto CH (Wanchoo e Sharma, 2003).

### 4.4. Ensaio de Microflotação

Os resultados dos ensaios de microflotação, com os quatros tipos de CMC são mostrados nas Figuras 3 (a,b,c e d). Observa-se na Figura 3a, o efeito depressor da CMC mais pronunciado para os carbonatos (calcita e

dolomita). Por outro lado, a flotabilidade da apatita também diminuiu consideravelmente, conforme pode ser observado na mesma figura. Uma explicação provável é que os grupos hidrofílicos (hidroxilas) presentes na CMC também interagem com a apatita e inibem a atividade do coletor (oleato de potássio), e conseqüentemente diminui a flotabilidade do mineral. Já os resultados obtidos, com os reagentes CMC2, CMC3 e CMC4, Figuras 3(b,c,d), indicaram uma janela de seletividade na flotação da apatita em torno de 80% na faixa de concentração estudada. Em relação aos carbonatos, esse efeito não foi observado, onde a flotabilidade dos mesmos ficou abaixo de 20% na concentração de 10 mg/L.

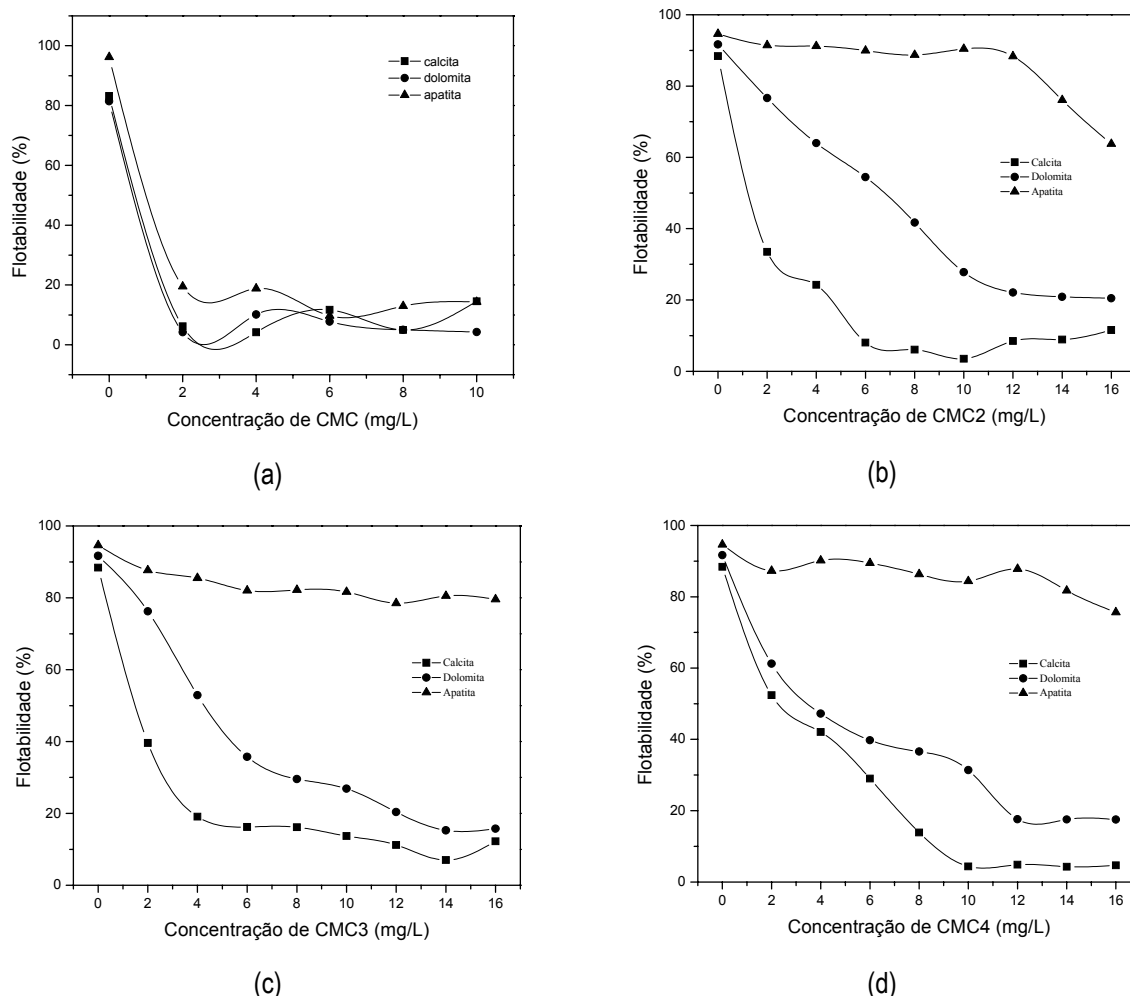


Figura 3. Flotabilidade dos minerais, apatita, calcita e dolomita na presença de: (a) CMC, (b) CMC2, (c) CMC3 e (d) CMC4 na concentração de oleato de potássio de 13,34 mg/L e pH igual a 8,0.

Baseado nos espectros de infravermelho dos reagentes apresentados anteriormente, os quatro tipos de carboximetilcelulose, possuem diferenças nos grupamentos específicos, que podem produzir efeitos diferenciados na flotabilidade dos minerais em estudo. A introdução de grupamentos hidrofóbicos principalmente radicais de hidrocarbonetos ou insaturações de ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), na molécula da CMC, produzirá um aumento percentual na flotabilidade devido a sua baixa molhabilidade, ou seja, sua maior capacidade de formar um filme sobre a superfície do mineral, tornando-o mais hidrofóbico, devido sua pequena interação com a água e substâncias polares. Como por exemplo, nos espectros da CMC2, CMC3 e CMC4 foram identificadas vibrações

do grupo C-O na faixa de 1028 –1138  $\text{cm}^{-1}$  e vibrações do grupo CH na faixa de 2379-2837 na CMC3, diferentes das posições identificadas na CMC analítica. No caso específico da apatita, esses grupos orgânicos, possivelmente diminuem o caráter aniônico da CMC analítica, deixando de impedir a atuação do coletor na flotabilidade do mineral. Da mesma forma, esses grupos aumentam a depressão dos carbonatos, inibindo a interação do coletor na flotabilidade da calcita e dolomita. Por outro lado, a adição de grupamentos hidrofílicos como ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ), produzirá uma redução na flotabilidade, isso ocorre devido a maior molhabilidade dos minerais (apatita, calcita e dolomita), onde esses grupamentos apresentam maior solubilidade em meio aquoso e polares, principalmente pela formação de dipolos permanentes com a água e maior caráter polar de suas estruturas químicas. Como exemplo, nos espectros apresentados na Figura 2 para a CMC2, foram identificadas as vibrações das deformações axiais das ligações O-H/N-H em 3500, 3409, 3397, 3253 e 3108  $\text{cm}^{-1}$  do grupo carbonila.

Segundo (Machado, 2000), a adição de grupos orgânicos na estrutura da CMC pode ser feita na reação de síntese, nos três grupos hidroxilas nas posições dos carbonos 2, 3 e 6 por apresentarem diferenças de reatividades, possibilita a obtenção de diferentes derivados.

Outros fatores como o grau de substituição, grau de polimerização, a uniformidade da substituição e a pureza final do produto também são importantes. O grau de polimerização, irá influenciar diretamente no peso molecular que por sua vez está relacionado com a viscosidade da CMC, quanto maior o grau de polimerização maior a viscosidade da CMC. Em relação ao grau de substituição, quanto maior o grau de substituição maior a solubilidade do polímero em meio aquoso, porém em água dura e água salgada a CMC mais substituída tem maior solubilidade, em água doce a solubilidade se equivale. A CMC substituída de forma elevada também pode ser chamada de PAC (celulose polianiônica) (Wanchoo e Sharma, 2003; Fujimoto, 2002).

A uniformidade na introdução dos grupamentos na molécula de CMC, também influenciará em seu desempenho e aplicações. Quanto mais homogêneas forem essas substituições ao longo da cadeia, melhor será o polímero (PAC), porém se consideramos as pontas ou o meio da cadeia, será obtido um polímero de solubilidade limitada e de baixo desempenho.

## **5. Conclusão**

As diferentes variações observadas nas flotabilidades dos minerais, apatita, calcita e dolomita, quando utilizado o sistema de reagentes da série carboximetilcelulose, pode ser atribuída a sua modificação química, quando grupos orgânicos são adicionados a sua molécula, como no caso específico das CMC2, CMC3 e CMC4 que aumentaram a flotabilidade da apatita e deprimirão os carbonatos.

## **6. Agradecimentos**

Ao orientador Doutor José Fernandes de Oliveira Ugarte pelo apoio científico. Cabe ressaltar que este trabalho faz parte de um projeto maior denominado “Minério Sílico-Carbonatado da Mina de Catalão” da Empresa

Fosfertil, na qual agradecemos ao seu coordenador Prof. José Carlos Gaspar da UNB e a Doutora Marisa Bezerra de Mello Monte pela sua condução no CETEM. A Eng<sup>a</sup>. Química (M.Sc.), Antonieta Middea, pelas discussões técnicas e apoio experimental e ao graduando de Eng<sup>a</sup>. Química Roberto Pinto Cucinelli Neto pelo suporte técnico, ao CETEM pela estrutura laboratorial e ao CNPq.

## 7. Referências Bibliográficas

ANANTHAPADMANABHAN K P, SOMASUNDARAN P; Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation; **Colloids and Surfaces**, v.13, p.151-167, 1985.

FUJIMOTO J; Formação de Multicamadas de Polissacarídeos e Proteína; **Química Nova**, v. 25 (55), p. 757-761, 2002.

GUIMARÃES G C, LIMA R M F, OLIVEIRA M L M; Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado; **Revista Escola de Minas**, v.57(3), p.203-207, 2004.

MACHADO G O; Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada; **Universidade de São Paulo**, Instituto de Química de São Carlos, Ciência e Engenharia de Materiais, p. 11, 69-72, 2000.

WANCHOO R K, SHARMA P K; Viscometric Study on the compatibility of some water-soluble polymer-polymer mixtures; **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1481-1490, 2003.

ZHENG X, SMITH R W; Dolomite depressants in the flotation of apatite and cellophane from dolomite; **Minerals Engineering**, v.10 (5), p.537-545, 1997.