UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Rotas de concentração por flotação para a wollastonita presente nos depósitos do estado de Goiás

Autora: Sílvia de Castro Martins Orientador: Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana Março / 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Sílvia de Castro Martins

Rotas de concentração por flotação para a wollastonita presente nos depósitos do estado de Goiás

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

> Área de concentração: Tecnologia Mineral Orientador: Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana

> > Belo Horizonte Escola de Engenharia da UFMG 2015

Aos meus pais, pelo carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me ajudaram no trabalho.

Aos meus pais e minha família.

Ao meu companheiro Henrique por me motivar.

A minha irmã Paula pela ajuda no laboratório.

Aos meus amigos Gilberto Rodrigues e Ângelo Quintilhiano pela ajuda durante todo o processo.

Ao meu orientador, Paulo Viana, que sempre esteve disponível para me aconselhar.

Aos professores Luís Cláudio Monteiro e Roberto Galery por me ajudarem no laboratório.

Ao Alberto pela ajuda no laboratório.

A Patrícia Azevedo, a Isabel de Souza pelos ensaios realizados.

A todos os meus amigos e professores que não foram citados aqui.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Ao PROEX CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro ao PPGEM.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS E RELEVÂNCIA	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1 Silicatos	16
	3.1.1 Estrutura cristalina dos silicatos	16
	3.2 Características dos principais minerais envolvidos na amostra	19
	3.2.1 Wollastonita - CaSiO ₃	20
	$3.2.2 \ Diopsídio - CaMgSi_2O_6 \ldots$	21
	3.2.3 Minerais do grupo dos feldspatos	23
	$3.2.3.1 \ Albita - NaAlSi_3O_8 \ / \ Anortita - CaAl_2Si_2O_8$	25
	3.2.3.2 Microclina - KAlSi ₃ O ₈	26
	3.2.4 Quartzo – SiO ₂	26
	3.2.5 Calcita – CaCO ₃	
	3.3 Ensaios envolvendo estudos fundamentais	29
	3.3.1 Potencial zeta	
	3.3.2. Ensaios de solubilidade	34
	3.3.3. Microflotação e ângulo de contato	
	3.3.4. Estudos de refletância difusa e energia livre de superfície	
	3.4 Ensaios de bancada	40
	3.4.1.Concentração por flotação	40
	3.4.2. Ensaios de separação magnética	45
4.	METODOLOGIA	50
4	4.1 Obtenção e procedência das amostras	50
4	4.2 Homogeneização e caracterização da amostra da cabeça	50
4	4.3 Adequação da amostra para a flotação – Moagem e Deslamagem	51
2	1.4 Flotação	53
	4.4.1 Flotação direta catiônica	54
	4.4.2 Flotação reversa aniônica	55
2	4.5 Separação magnética	56
4	4.6 Análise química das massas geradas nos ensaios de concentração	57
5.	RESULTADOS	59

	5.1 Caracterização da amostra cabeça	59
	5.2 Moagem – deslamagem	65
-	5.3 Flotação	69
	5.3.1 Flotação direta catiônica	72
	5.3.2 Flotação reversa aniônica	
	5.4 Separação magnética	
	5.5 Resumo dos resultados	
6.	CONCLUSÃO	
7.	INDICAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE TABELAS

1
3
4
5
5
б
7
9
3
1
2
2
3
4
5
7
7
8
1
3
4
4 0
4 0 8
4 0 8 0
4 0 8 0 3

Tabela 5.6: Análise química e perda ao fogo da flotação direta catiônica com amina e ácido)
oleico	.75
Tabela 5.7: Análise química e perda ao fogo da flotação com K2C e ácido oleico	.78
Tabela 5.8: Massas geradas na flotação	.81
Tabela 5.9: Análise química e perda ao fogo da flotação reversa aniônica	.83
Tabela 5.10: Análise química da fração magnética e não magnética proveniente do	
concentrado da flotação com 700 g/t de ácido oleico	.85
Tabela 5.11: Comparação entre valores obtidos nas três rotas de flotação.	.87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura fundamental dos silicatos. (http://www.seara.ufc.br/, 2014)16
Figura 3.2: Estrutura dos nesossilicatos mostrando os tetraedros isolados de $[SiO_4]^{4-}$.
(http://www.lookfordiagnosis.com/, 2014)17
Figura 3.3: Estrutura dos sorossilicatos mostrando os tetraedros isolados de $[Si_2O_7]^{6-}$.
(http://www.lookfordiagnosis.com/, 2014)17
Figura 3.4: Estrutura de um ciclossilicato [Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻ . (http://www.lookfordiagnosis.com/,
2014)
Figura 3.5: Estrutura dos inossilicatos. (a) Cadeia simples com estrutura $[Si_2O_6]^{4-}$. (b) Cadeia
dupla com estrutura [Si ₄ O ₁₁] ⁶⁻ . (http://www.lookfordiagnosis.com/, 2014)18
Figura 3.6: Estrutura dos filossilicatos [Si ₂ O ₅] ²⁻ . (http://www.lookfordiagnosis.com/, 2014).
Figura 3.7: Estrutura tridimensional dos tectossilicatos com composição unitária [SiO ₂] ⁰ .
(http://www.lookfordiagnosis.com/, 2014)
Figura 3.8: Micrografia por MEV com aumento de 1000 vezes mostrando o hábito acicular
da wollastonita. (http://www.nycominerals.com, 2014)20
Figura 3.9: Estrutura da wollastonita. (CIULLO e ROBINSON, 2002)
Figura 3.10: Estrutura cristalina do diopsídio
Figura 3.11: Estrutura cristalina da sanidina. (http://mineral.gly.bris.ac.uk/Mineralogy, 2014).
Figura 3.12: Estrutura crisalina do quartzo
Figura 3.13: Estrutura cristalina da calcita. (http://mineral.gly.bris.ac.uk/Mineralogy, 2014).
Figura 3.14: Medidas do potencial zeta para wollastonita na presença de eletrólito indiferente
e acetato de dodecilmina 1x10 ⁻⁴ M. Modificado de Schettini e Viana (2014)
Figura 3.15: Potencial zeta para a wollastonita na presença de eletrólito indiferente NaNO ₃ e
na presença de 1x10 ⁻⁴ M de oleato de sódio. (SCHETTINI e VIANA, 2014)
Figura 3.16: Gráfico mostrando o potencial zeta do diopsídio na presença de eletrólito
indiferente NaNO ₃ , amina 1x10 ⁻⁴ M, e de 1x10 ⁻⁴ M de oleato de sódio. Modificado de Soares
(2014)
Figura 3.17: Gráfico mostrando o potencial zeta do quarzo e da microclina. Modificado de
Viana (2006)

Figura 3.18: Ponto isoelétrico da calcita. Modificado de Somasundaran (1976)34
Figura 3.19: Variações no pH da polpa em função do tempo para diferentes faixas
granulométricas de wollastonita condicionadas em água. (PRABHAKAR et al., 2005)35
Figura 3.20: Flotação e ângulo de contato da wollastonita em função da concentração de uma
solução de diamina em pH natural (após a estabilização da suspensão de wollastonita em
solução de diamina). (PRABHAKAR, RAO e FORSLING, 2005)
Figura 3.21: Efeito do pH na flotação de wollastonita e no ângulo de contato para ensaios
utilizando 2x10 ⁻⁶ mol/L de diamina. (PRABHAKAR, RAO e FORSLING, 2005)
Figura 3.22: Relação entre a corrente elétrica (Ampéres) e o campo magnético (Gauss) para o
separador magnético Frantz isodinâmico modelo L-1. (BRUMATTI, 2008)46
Figura 4.1: Fluxograma utilizado na etapa de cominuição e deslamagem
Figura 4.2: Fluxograma utilizado na flotação direta catiônica55
Figura 4.3: Fluxograma da etapa de flotação reversa aniônica56
Figura 5.1: Distribuição granulométrica da amostra cabeça
Figura 5.2: Micrografia em MEV da amostra cabeça. C corresponde a calcita, D, diopsídio e
W, wollastonita60
Figura 5.3: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X da
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D)
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
 amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
 amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio
amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio

Figura 5.11: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do overflow da deslamagem com aumento de 1200 x. (A) Imagem original. (B) Silício. (C) Figura 5.12: Micrografia do MEV da alimentação da flotação com aumento de 100x......70 Figura 5.13: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X da alimentação da flotação com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Figura 5.15: Micrografia em MEV mostrando as massas geradas na flotação direta catiônica com amina e ácido oleico. (A) Rejeito flotação bulk. (B) Concentrado flotação bulk. (C) Rejeito flotação final. (D) Concentrado flotação final, sendo que a numeração indica: 1-Figura 5.16: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado final da flotação direta catiônica com amina e ácido oleico com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Figura 5.17: Micrografia em MEV mostrando as massas geradas na flotação direta catiônica com K2C e ácido oleico. (A) Rejeito flotação bulk. (B) Concentrado flotação bulk. (C) Figura 5.18: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação direta catiônica com K2C e ácido oleico com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Figura 5.20: Micrografia em MEV. (A) Rejeito (flotado). (B) Concentrado (afundado). 82 Figura 5.21: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação reversa aniônica com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio......83 Figura 5.22: Micrografia no MEV com aumento de 100 x mostrando a separação magnética do concentrado da flotação com ácido oleico 700 g/t. (A) Fração magnética. (B) Fração não-

Figura 5.23: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico do elemento magnésio com aumento de 300 x. (A) Imagem original da fração magnética. (B) Mapeamento

do elemento magnésio na fração magnética. (C) Imagem original da fração não-magne	ética.
(D) Mapeamento do elemento magnésio na fração não-magnético	86
Figura 5.24: Gráfico comparativo entre a alimentação da flotação e o concentrado fina	l das
três rotas utilizadas	87

RESUMO

A wollastonita (CaSiO₃) é um inossilicato de cálcio que é utilizado na indústria cerâmica, na agricultura, na fabricação de concretos de alta resistência e como substituto do amianto. A concentração de minérios contendo wollastonita é muito complexa, uma vez que entre os minerais acessórios encontram-se, principalmente, a calcita junto com uma gama de outros silicatos (diopsídio, feldspatos, e quartzo). Esta grande mistura de silicatos torna a separação da wollastonita por flotação complicada e muitas vezes pouco eficiente. A fim de avaliar a concentração da wollastonita, uma revisão bibliográfica sobre o assunto é feita no presente trabalho, além da realização de testes de flotação em escala de bancada. Foram avaliadas duas rotas de concentração, uma por flotação direta catiônica utilizando como coletores na etapa "bulk" uma amina e K2C, sal quaternário de amônio, e na etapa final de concentração o ácido oleico. A outra rota investigada foi a flotação reversa aniônica utilizando ácido oleico como coletor. Nas duas rotas houve variação da dosagem de coletor, para amina e K2C, 70, 100, 130 e 160 g/t e para ácido oleico 400, 700 e 1000 g/t. Em um único ensaio utilizando a amina na dosagem de 70 g/t, houve a adição de 500 g/t de amido com o intuito de deprimir a calcita, no entanto, esse ensaio obteve resultado semelhante aqueles sem adição de depressor. Os produtos gerados na flotação foram analisados em microscópio óptico e, posteriormente, os melhores resultados passaram por análise em MEV e EDS. A rota de concentração que utilizou amina como coletor da etapa "bulk" obteve recuperação em massa de 26,16%, e perda ao fogo de 0,54%. A perda ao fogo foi utilizada como indicador da presença de calcita, principal contaminante do concentrado. Utilizando K2C como coletor na etapa bulk, a recuperação foi de 12,38% e a perda ao fogo de 1,08%. A flotação reversa aniônica mostrouse a melhor rota, atingindo a recuperação de 28,83% e perda ao fogo de 0,18%. Por fim, realizou-se uma separação magnética de caráter qualitativo no separador magnético do tipo Frantz com o concentrado da flotação reversa aniônica. Os resultados comprovaram o paramagnetismo do diopsídio, já que os teores de ferro e magnésio, componentes do diopsídio, passaram de 2,51% e 1,28% para 0,43% e 0,74%, respectivamente. Esses resultados indicam que a separação magnética é um método apropriado para a remoção de diopsídio do concentrado da flotação.

ABSTRACT

The wollastonite (CaSiO₃) is an calcium silicate that is used in the pottery industry, agriculture, in the manufactury of high resistence concrete and also to replace asbestos. The concentration wollastonite ore is complex, because with the wollastonite exist calcite and several other silicates (diopside, feldspars and quartz). This great mix of silicates makes the wollastonite concentration by flotation very difficult and sometimes inefficient. In order to assess the concentration of wollastonite, a literature review on the subject is made in the present work, besides conducting flotation tests in bench scale. Two concentrations routes were made, by cationic direct flotation using collectors as in step "bulk" an amine and K2C, ammonium quaternary salt, and the final concentration step fatty acid. The second route was investigated anionic reverse flotation using fatty acid as collector. The two routes there was a variation of collector dosage for amine and K2C, 70, 100, 130 and 160 g/t and for fatty acid 400, 700 and 1000 g /t. In one test using 70 g/t of amine was added to 500 g /t of starch in order to depress calcite, however, this test showed similar results to those with no added depressant. The flotation products generated were analyzed by optical microscope and, subsequently, the best results have passed through SEM and EDS analysis. The route of concentration that used amine as collector of step "bulk" got mass recovery of 26.16%, and 0.54% loss of ignition. The loss on ignition was used as an indicator of the presence of calcite, the main contaminant concentrate. Using K2C as collector in the bulk phase, the mass recovery was 12.38% and loss of ignition 1.08%. The anionic reverse flotation proved to be the best route, obtaining 28.83% of recovery and 0.18% loss of ignition. Finally, there was a qualitative magnetic separation in magnetic separator Frantz type with the concentrate of the anionic reverse flotation. The results showed paramagnetism of diopside, since the content of iron and magnesium, diopside components, increased from 2.51% and 0.43% to 1.28% and 0.74%, respectively. These results indicate that the magnetic separation is an effective method for removing the diopside of flotation concentrate.

1. INTRODUÇÃO

A wollastonita é um inossilicato de cálcio, CaSiO₃, formada por processos metamórficos e magmáticos que envolvem rochas carbonáticas e magmáticas intrusivas (BERRADA, HAJJAJI e BELKABIR, 2011). A equação 1 descreve a formação da mesma.

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2$$
(1)

A composição teórica da wollastonita descrita na reação acima é de 48,3% de calcita e 51,7% de sílica. Além desses dois constituintes básicos, ela pode apresentar traços de outros minerais como alumínio, ferro, manganês, magnésio e sódio (ANDREWS apud: DIKMEN, 2006). Os minerais acessórios mais comuns de minérios contendo wollastonita são calcita, diopsídio, quartzo, feldspatos e minerais do grupo das granadas.

A wollastonita é usada na produção de materiais cerâmicos, plásticos, tintas, produtos médicos, como corretor das propriedades dos solos na agricultura e para a fabricação de concreto de alta resistência. Além disso, a wollastonita vem substituindo o amianto devido a sua estabilidade química e resistência térmica (PRABHAKAR, RAO e FORSLING, 2005).

A maior produtora mundial de wollastonita é a China, seguida da Índia, EUA, México e Finlândia (FERNANDES, 2006). No Brasil, a produção de wollastonita é inexistente e sua utilização é ainda incipiente frente ao potencial agrícola do país. Nesse contexto, a explotação dos recursos descobertos recentemente em Goianira, no estado de Goiás, (BITTAR e SILVA, 2009) substituiria grande parte da wollastonita importada e possibilitaria um aumento no uso industrial deste mineral que hoje é limitado também pelo alto preço do produto importado.

Contudo, os estudos sobre este tipo de minério são escassos na literatura e pouco se tem feito frente aos recursos existentes em Goiás, uma vez que só recentemente identificou-se de forma apropriada a rocha portadora da wollastonita que foi comercializada como brita para a construção civil durante um longo período.

2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

O presente estudo teve por objetivo contribuir para aumentar o pouco conhecimento existente sobre o processo de beneficiamento da wollastonita, possibilitando o uso das reservas descobertas recentemente em Goianira, no estado de Goiás.

Foram estudadas duas possibilidades de concentração por flotação:

- Flotação direta catiônica dos silicatos numa etapa "bulk", variando a dosagem de dois coletores, amina flotigam EDA e sal quaternário de amônio K2C, seguida da limpeza do concentrado com o uso de ácido oleico como coletor.
- 2) Flotação reversa aniônica dos silicatos, variando a dosagem do coletor ácido oleico.

Além disso, foi estudado em caráter qualitativo, a separação do mineral diopsídio do concentrado da flotação através do uso da separação magnética de alta intensidade no equipamento Frantz.

A pouca informação disponível sobre a concentração do minério de wollastonita e a complexidade que ele apresenta por ser constituído por vários silicatos além da calcita, mostra a importância desse trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Silicatos

Os silicatos constituem a classe mais importante entre as classes existentes dos minerais, uma vez que ela é responsável por aproximadamente 25% dos minerais conhecidos e por 40% dos minerais mais comuns. Além disso, 90% da crosta terrestre é constituída por rochas ígneas, e essas são, em sua grande maioria, formadas por silicatos (DANA, 1960; KLEIN e DUTROW, 2008). Visto que o material em estudo nesta dissertação apresenta em sua constituição vários silicatos, essa classe será revisada com mais detalhes.

3.1.1 Estrutura cristalina dos silicatos

Segundo Dana (1960), os silicatos apresentam uma relação entre os raios dos cátions Si⁴⁺ ($r_c = 0,48$ Å) e O²⁻ ($r_a = 1,32$ Å) de 0,318, que indica que a coordenação 4 será o estado estável entre os elementos silício e oxigênio. Sendo assim, a unidade fundamental de todos os silicatos é um tetraedro regular em que o cátion Si⁴⁺ ocupa o centro e átomos de O²⁻ ocupam os vértices do tetraedro. A figura 3.1 mostra a estrutura cristalina fundamental dos silicatos [SiO₄]⁴⁻, sendo que cada oxigênio apresenta carga -1.



Figura 3.1: Estrutura fundamental dos silicatos. (http://www.seara.ufc.br/, 2014)

Cada O^{-2} presente no vértice do tetraedro tem a capacidade potencial de se ligar com outro íon silício e entrar em outro tetraedro, unindo, assim, os tetraedros através dos oxigênios compartilhados. Esse fato faz com que exista uma diversidade de configurações estruturais na classe dos silicatos.

Os nesossilicatos ou ortossilicatos têm os tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ individuais, ou seja, sem compartilhar oxigênio. A ligação entre os tetraedros é feita através da ligação iônica entre os cátions. A figura 3.2 mostra os tetraedros separados dos nesossilicatos.



Figura 3.2: Estrutura dos nesossilicatos mostrando os tetraedros isolados de $[SiO_4]^{4-}$. (<u>http://www.lookfordiagnosis.com/</u>, 2014)

Os sorossilicatos ou dissilicatos, mostros na figura 3.3, têm os tetraedros ligados através do compartilhamento de um oxigênio do vértice, formando um grupo $[Si_2O_7]^{6-}$.



Figura 3.3: Estrutura dos sorossilicatos mostrando os tetraedros isolados de $[Si_2O_7]^{6-}$. (<u>http://www.lookfordiagnosis.com/</u>, 2014).

Quando mais de dois tetraedros são ligados através do compartilhamento de apenas um oxigênio formam-se estruturas em formas de anéis, com estrutura $[Si_xO_{3x}]^{2x}$. Essas estruturas, representadas na figura 3.4, são conhecidas como ciclossilicatos.



Figura 3.4: Estrutura de um ciclossilicato $[Si_6O_{18}]^{12}$. (<u>http://www.lookfordiagnosis.com/</u>, 2014).

Os tetraedros também podem se ligar através do compartilhamento de dois ou três oxigênios formando cadeias infinitas simples ou duplas, respectivamente. Essas cadeias são conhecidas como inossilicatos. Os inossilicatos de cadeia simples formam estruturas do tipo $[SiO_3]^{2^-}$, já os de cadeia dupla formam estruturas do tipo $[Si_4O_{11}]^{6^-}$. As cadeias infinitas que constituem os inossilicatos fazem com que os minerais pertencentes a essa classe possuam estruturas alongadas, como é o caso da wollastonita acicular e do diopsídio, presentes na amostra objeto de estudo dessa dissertação. A figura 3.5 mostra as cadeias simples e duplas dos inossilicatos.



Figura 3.5: Estrutura dos inossilicatos. (a) Cadeia simples com estrutura $[Si_2O_6]^4$. (b) Cadeia dupla com estrutura $[Si_4O_{11}]^6$. (http://www.lookfordiagnosis.com/, 2014).

Os filossilicatos apresentam o compartilhamento de três oxigênios do tetraedro com tetraedros adjacentes, formando folhas planas que se estendem infinitamente, com estrutura $[Si_2O_5]^{2^-}$. A união das folhas é feita principalmente por cátions. Essa estrutura, representada na figura 3.6, está presente nas micas.



Figura 3.6: Estrutura dos filossilicatos [Si₂O₅]²⁻. (<u>http://www.lookfordiagnosis.com/</u>, 2014).

Por fim, tem-se os tectossilicatos, em que os quatros oxigênios do tetraedro são compartilhados com outro tetraedro adjacente, formando um retículo tridimensional de composição unitária $[SiO_2]^0$. Minerais que apresentam essa estrutura são o quartzo e minerais do grupo dos feldspatos, ambos presentes na amostra estudada. A figura 3.7 apresenta a estrutura presente nessa classe.



Figura 3.7: Estrutura tridimensional dos tectossilicatos com composição unitária $[SiO_2]^0$. (<u>http://www.lookfordiagnosis.com/</u>, 2014).

3.2 Características dos principais minerais envolvidos na amostra

A amostra utilizada nos ensaios realizados nesse projeto contém calcita, wollastonita, diopsídio, quartzo, albita, anortita e microclina, sendo os três últimos pertencentes ao grupo dos feldspatos. Com exceção da calcita que é um carbonato, todos os outros são silicatos.

3.2.1 Wollastonita - CaSiO₃

A wollastonita pertence à classe dos inossilicatos, apresentando a fórmula CaSiO₃. Ela é o terceiro material mais abundante no manto inferior da Terra, sendo a responsável por aproximadamente 7% do seu volume (LIU e RINGWOOD, 1975). É formada através do metamorfismo de contato entre o quartzo e a calcita, sendo composta por 51,7% de SiO₂ e 48,3% de CaO. A equação 2 representa a formação da wollastonita.

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2$$
⁽²⁾

Além desses dois constituintes básicos, ela pode apresentar traços de outros minerais como alumínio, ferro, manganês, magnésio e sódio (ANDREWS apud: DIKMEN, 2006). Os minerais acessórios mais comuns de minérios contendo wollastonita são calcita, diopsídio, quartzo, feldspatos e minerais do grupo das granadas.

A estrutura da wollastonita consiste em cadeias infinitas, paralelas ao eixo c, com uma unidade repetida de três tetraedros torcidos (FERNANDES, 2006; KLEIN e DUTROW, 2008). A figura 3.8 mostra uma micrografia por MEV da wollastonita com ampliação de 1000 vezes, evidenciando o hábito acicular da wollastonita e a figura 3.9, a estrutura cristalina da wollastonita.



Figura 3.8: Micrografia por MEV com aumento de 1000 vezes mostrando o hábito acicular da wollastonita. (http://www.nycominerals.com, 2014)



Figura 3.9: Estrutura da wollastonita. (CIULLO e ROBINSON, 2002).

As principais propriedades da wollastonita encontram-se listadas na tabela 3.1.

Sistema cristalino	Triclínico
Peso específico	2,8 - 2,9
Dureza	5 - 5,5
Clivagem	Perfeita
Hábito	Acicular, tabular
Cor	Branco, incolor ou cinza
Brilho	Vítreo - translúcido

 Tabela 3.1: Propriedades wollastonita.

3.2.2 Diopsídio – CaMgSi₂O₆

O diopsídio, assim como a wollastonita, pertence à classe dos inossilicatos. Eles são comuns em rochas metamórficas e são formados pelo metamorfismo de calcários silicosos ricos em magnésio ou dolomito. Sua composição química é de 25,9% de CaO, 18,5% de MgO e 55,6% de SiO₂. A equação 3 representa a formação do diopsídio.

$$2\operatorname{SiO}_2 + \operatorname{CaMg}(\operatorname{CO}_3)_2 = \operatorname{CaMgSi}_2\operatorname{O}_6 + 2\operatorname{CO}_2$$
(3)

O diopsídio geralmente vem associado a calcita e forsterita. Outras associações incluem tremolita, escapolita, vesuvianita, granada e titanita (KLEIN e DUTROW, 2008).

Quando o magnésio da estrutura molecular do diopsídio é substituído por ferro em qualquer proporção, forma-se a hedembergita (CaFeSi₂O₆), sendo que os dois minerais constituem uma série isomórfica completa. A hedembergita ocorre em rochas metamórficas mais ricas em ferro (DANA, 1960).

Uma das propriedades diferenciadoras usada para a concentração de minérios que contém diopsídio é a susceptibilidade magnética. O diopsídio é um mineral muito fracamente magnético, que pode ser processado através da separação magnética com campos acima de 1,8 Tesla (PEREIRA, LIMA, ÁVILA, 2004). Já os minerais que estão associados a ele na amostra são diamagnéticos, como por exemplo a calcita, wollastonita e minerais do grupo dos feldspatos, que estão presentes no minério estudado nesse trabalho.

O uso do diopsídio envolve a lapidação e fabricação de gemas.

O diopsídio apresenta as cadeias de tetraedros unidas por cátions bivalentes. Há uma alternância dessas cadeias com ápices invertidos, formando sítios cristalográficos de coordenação octaédrica e cúbica. A estrutura cristalográfica é mostrada na figura 3.10.



Figura 3.10: Estrutura cristalina do diopsídio. (<u>http://www.webmineral.com/data/Diopside.shtml</u>, 2014)

As principais propriedades do diopsídio são apresentadas na tabela 3.2.

Sistema cristalino	Monoclínico, prismático
Peso específico $3,2-3,3$	
Dureza	5 - 6
Clivagem	Imperfeita
Hábito	Acicular, granular maciço, lamelar
Cor	Incolor ou mais comumente verde
Brilho Vítreo	
Susceptibilidade magnética	Atraído em campos acima de 1,8 T

Tabela 3.2: Propriedades do diopsídio

3.2.3 Minerais do grupo dos feldspatos

Os minerais pertencentes ao grupo dos feldspatos são considerados os principais tectossilicatos. Estão presentes em quaisquer rochas ígneas ultramáficas, na maioria das rochas metamórficas e são comuns em algumas rochas sedimentares.

Os feldspatos são consequência da substituição do Si⁴⁺ pelo Al³⁺ na estrutura cristalina do mineral. Essa substituição causa um excesso de carga negativa na estrutura do mineral, que é compensada por grandes cátions monovolantes ou bivalentes que ocupam sítios maiores presentes no retículo cristalino (VLACH, 2002; KLEIN e DUTROW, 2008). A figura 3.11 mostra a estrutura do feldspato alcalino sanidina, (K, Na)AlSi₃O₈.



Figura 3.11: Estrutura cristalina da sanidina. (http://mineral.gly.bris.ac.uk/Mineralogy, 2014).

São compostos por silicatos de alumínio com potássio, sódio e cálcio. Sendo que eles são divididos em feldspatos alcalinos e plagioclásios. Os feldspatos alcalinos compreendem os minerais sanidina, ortoclásio, microclínio, anortoclásio e albita (anortita < 5% do peso molecular). Já os plagioclásios abrangem os minerais albita (anortita > 5% do peso molecular), oligoclásio, andesina, labradorita, bytownita e anortita. Dos minerais listados, albita, anortita e microclínio estão presentes no minério estudado nesse trabalho.

As características gerais dos feldspatos são exibidas na tabela 3.3 (XAVIER, 2014).

Retículo cristalino	Monoclínico, triclínico
Clivagem	Perfeita
Dureza	6 - 6,5
Peso específico	2,55 - 2,76

Tabela 3.3: Propriedades gerais dos feldspatos.

3.2.3.1 Albita - NaAlSi₃O₈ / Anortita - CaAl₂Si₂O₈

Albita e anortita são tectossilicatos, que estão presentes no grupo dos feldspatos e integram a série dos plagioclásios. Os plagioclásios, em altas temperaturas, formam uma série isomorfa que começa pela albita pura e termina na anortita pura. A série isomorfa completa é mostrada na tabela 3.4.

Mineral	% de albita	% de anortita
Albita	100 - 90	0 – 10
Oligoclase	90 - 70	10 - 30
Andesina	70 - 50	30 - 50
Labradorita	50 - 30	50 - 70
Bytownita	30 - 10	70 - 90
Anortita	10-0	90 - 100

 Tabela 3.4: Série dos plagioclásios

Os plagioclásios são encontrados em rochas ígneas, metamórficas e mais raramente em rochas sedimentares. A albita é utilizada na fabricação de vidro e porcelanas e a anortita na indústria cerâmica.

As características da albita e da anortita são mostradas na tabela 3.5.

1		
Propriedades	Albita	Anortita
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Peso específico	2,62	2,76
Dureza	6	6
Clivagem	Perfeita	Perfeita
Hábito	Tabular	Tabular, prismático
Cor	Incolor, branco, esvedeado	Incolor, branco, amarelo, vermelho carne

Tabela 3.5: Propriedades da albita e anortita

3.2.3.2 Microclina - KAlSi₃O₈

A microclina é um feldspato alcalino que pode estar presente tanto em rochas ígneas como em sedimentares e metamórficas. Sua composição é de 16,9% de K_2O , 18,4% de Al_2O_3 e 64,7% de SiO_2 . Sua principal utilização está na manufatura da porcela. Já a amazonita, uma variedade da microclina de coloração verde, é comercializada como gema.

A tabela 3.6 mostra as características da microclina.

Sistema cristalino	Triclínico
Peso específico	2,54 - 2,57
Dureza	6
Clivagem	Perfeita
Hábito	Prismático
Cor	Branco a amarelo claro, mais raramente vermelho a verde.
Brilho	Vítreo

Tabela 3.6: Propriedades da microclina

3.2.4 Quartzo – SiO₂

O quartzo é considerado o mineral mais abundante da Terra, constituindo 12% do volume da crosta terrestre. Pertence à classe dos tectossilicatos e, entre todos os minerais, é o que apresenta maior pureza e propriedades físicas mais constantes. É constituído por 46,7% de sílica e 53,3% de oxigênio. A estrutura cristalina do quartzo é mostrada na figura 3.12.



Figura 3.12: Estrutura crisalina do quartzo. (<u>http://pedraspresiosa.blogspot.com.br/p/ametista.html</u>, 2014).

Pode apresentar substâncias cromóforas em sua estrutura, dando origem a diversas variedades. As variedades macrocristalinas mais conhecidas são a ametista (roxo), citrino (amarelo), hialino (incolor), leitoso e róseo. Já as variedades microcristalinas mais conhecidas são a calcedônia, ágata, ônix e jaspe.

Sua principal ocorrência é em pegmatitos e veios hidrotermais, podendo ser encontrados também em rochas metamórficas e sedimentares. É o principal componente de quartzitos, arenitos e granitos (BORGES, 1994).

As principais propriedades do quartzo são apresentadas na tabela 3.7.

Sistema cristalino	Trigonal
Peso específico	2,65
Dureza	7
Clivagem	Sem clivagem com fratura conchoidal
Hábito	Prismático
Cor	Incolor, com variedades
Brilho	Vítreo, opaco

 Tabela 3.7: Propriedades do quartzo

3.2.5 Calcita – CaCO₃

A calcita, um carbonato de cálcio, é considerada um dos minerais mais comuns e conhecidos. É encontrada em extensas massas rochosas sedimentares, na qual a calcita é o principal mineral, como no caso de calcários e mármores. É encontrada nos oceanos na forma de esqueletos e conchas e também em cavernas, através da precipitação das águas ricas em carbonato de cálcio, formando estalactites e estalagmites (BRANCO, 2008).

É composta por 56% de CaO e 44% de CO₂, podendo sofrer substituição do cálcio por ferro e magnésio formando uma série isomorfa completa (DANA, 1960). Devido a essa composição, quando submetida a altas temperaturas, a calcita decompõe-se em CaO e CO₂, sendo que o CO_2 sai da estrutura sob a forma de gás como mostrado na equação 4 (SOARES, 2007):

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \Delta H = +182,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\tag{4}$$

A fim de se obter uma ideia preliminar da pureza em carbonatos, pode-se realizar um ensaio de calcinação ou perda ao fogo. A perda ao fogo é definida como a diminuição de massa, até um valor constante, que indica uma perda de material devido ao aumento de temperatura (PRADO, 2011). A perda ao fogo para a calcita pura é de 44%, teoricamente. Números menores que esses são indicativos de impurezas por minerais não carbonatados (PANDA, 1996; CARVALHO, 2005; LUZ e LINS, 2008).

Dependendo da qualidade do calcário utilizado, a temperatura necessária para a calcinação pode variar de 600 a 900° C. Em geral, um ensaio de perda ao fogo utiliza temperatura de 1000°C.

Na estrutura cristalina da calcita, o cátion de carbono está rodeado por três íons oxigênio, formando um arranjo trigonal plano, que faz ligação iônica com os íons de cálcio. A estrutura cristalina da calcita é mostrada na figura 3.13.



Figura 3.13: Estrutura cristalina da calcita. (http://mineral.gly.bris.ac.uk/Mineralogy, 2014).

O principal uso da calcita é na fabricação de cimentos e cal para argamassa. Além disso, pode ser utilizada para corrigir a acidez de solos.

A tabela 3.8 mostra as principais características da calcita.

Sistema cristalino	Trigonal
Peso específico	2,72
Dureza	3
Clivagem	Perfeita
Hábito	Prismático, romboédrico ou escalenoédrico
Cor	Branco, incolor, podendo ter outras cores: cinza, vermelho, verde, azul, etc
Brilho	Vítreo a terroso

Tabela 3.8: Principais características da calcita

3.3 Ensaios envolvendo estudos fundamentais

A separação da wollastonita do mineral diopsídio e dos feldspatos, que são, ao lado da calcita, os minerais que normalmente compõem os minérios de wollastonita, representa um problema devido às similaridades existentes nas propriedades físicas e químicas e densidades destes silicatos presentes no minério. Este fato acentua a relevância do estudo das propriedades de

superfície que se constituem em parâmetros importantíssimos no estudo da flotação da Wollastonita.

3.3.1 Potencial zeta

Schettini e Viana (2014) realizaram medidas de potencial zeta da wollastonita. Para isso, foram utilizadas amostras de wollastonita provenientes do depósito recém descoberto em Goiás. Os ensaios para a medida do potencial zeta utilizaram zetamêtro modelo ZM3-D-G, Zeta Meter System 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA.

Medidas do potencial zeta da wollastonita na presença de eletrólito indiferente NaNO₃ e acetato de dodecilamina na concentração de 1×10^{-4} M são mostradas na figura 3.14 (SCHETTINI e VIANA, 2014).



Figura 3.14: Medidas do potencial zeta para wollastonita na presença de eletrólito indiferente e acetato de dodecilmina 1×10^{-4} M. Modificado de Schettini e Viana (2014)

As medidas de potencial zeta da wollastonita sob a presença de eletrólito indiferente ressalta a ampla faixa de potencial negativo da wollastonita, sendo que o ponto isoelétrico está em torno de pH 4. Ao adicionar amina, ocorre a inversão de carga de negativa para positiva em torno de pH 10, voltando a ser negativa em torno de pH 12. Isso mostra que há adsorção da amina na wollastonita e, considerando-se que a cabeça polar positiva da dodecilamina adsorve-se na superfície negativa da wollastonita, é possível que a adsorção seja física.

Já a adição de oleato de sódio, coletor aniônico, revela uma possível adsorção de natureza química, uma vez que ele se adsorveu em toda a faixa de pH, independentemente da carga de superfície da wollastonita ser positiva ou negativa, deixando o potencial zeta ainda mais negativo. A figura 3.15 mostra o gráfico de potencial zeta para a wollastonita na presença de oleato de sódio.



Figura 3.15: Potencial zeta para a wollastonita na presença de eletrólito indiferente NaNO₃ e na presença de 1×10^{-4} M de oleato de sódio. (SCHETTINI e VIANA, 2014)

Com equipamento e reagentes similares, Soares (2014) realizou ensaios de potencial zeta para o diopsídio. Nos ensaios utilizando-se o mineral diopsídio em presença do eletrólito indiferente NaNO₃, obteve-se que o ponto isoelétrico do diopsídio ocorre em pH próximo a 3,5 e, assim como ocorreu com a wollastonita, a adição de amina 1×10^{-4} M provocou a inversão de carga negativa da superfície do diopsídio para positivia na faixa de pH de 9 a 11.

A adição do oleato de sódio 1×10^{-4} M acarretou na diminuição do potencial zeta da superfície do diopsídio em toda a faixa de pH, indicando uma adsorção química. Ambos os minerais, wollastonita e diopsídio, apresentaram resultados para os estudos fundamentais bem parecidos.

A figura 3.16 mostra o comportamento do potencial zeta do diopsídio na presença de eletrólito indiferente NaNO₃, amina 1×10^{-4} M, e de 1×10^{-4} M de oleato de sódio.



Figura 3.16: Gráfico mostrando o potencial zeta do diopsídio na presença de eletrólito indiferente NaNO₃, amina 1×10^{-4} M, e de 1×10^{-4} M de oleato de sódio. Modificado de Soares (2014)

Viana (2006), realizou ensaios de potencial zeta com o quartzo e a microclina. Ambos os minerais apresentam carga superficial negativa em praticamente toda a faixa de pH, sendo que o ponto isoelétrico do quartzo é cerca de 2,6 e da microclina é 1,8. Esses resultados podem ser visualizados na figura 3.17.



Figura 3.17: Gráfico mostrando o potencial zeta do quarzo e da microclina. Modificado de Viana (2006).

Além disso, Viana (2006) relacionou através da literatura o ponto isoelétrico de vários silicatos. A tabela 3.9 relaciona o ponto isoelétrico dos silicatos presentes na amostra em estudo neste trabalho, como pode-se observar, o ponto isoelétrico desses silicatos ocorre, em geral, na faixa de 1,4 a 2,5.

Mineral	Ponto isoelétrico	Referência
Albita - Na(AlSi3O8)	1,9; 2,3; 2,0	FUERSTENAU e RAGHAVAN
Anortita - Ca(Al2Si2O8)	2,0; 2,4; 3,6	apud: Viana: 2006; DEJU e
Microclina - K(AlSi3O8)	1,5; 1,8; 1,9; 2,4	BHAPPU apud: Viana: 2006;
Quartzo - SiO2	1,4; 1,8; 2,0; 2,3	VIDYADHAR apud: Viana: 2006

Tabela 3.9: Ponto isoelétrico de silicatos. (VIANA, 2006)

Já o ponto isoelétrico da calcita, mineral também presente na amostra em estudo, ocorre próximo de pH 9,3, como mostrado na figura 3.18, desenvolvida nos estudos de Somasundaran (1976).



Figura 3.18: Ponto isoelétrico da calcita. Modificado de Somasundaran (1976)

Com base nos potenciais dos minerais presentes na amostra, percebe-se que todos os silicatos apresentam pontos isoelétricos em faixa de pH ácida, na faixa de de 1,8 a 4,0 e, acima dessa faixa de pH, os silicatos apresentam carga negativa. Já a calcita, apresenta ponto isoelétrico em pH básico, 9,3, abaixo desse valor a carga superficial da calcita é positiva. Esse fato favorece a separação da calcita dos outros silicatos, no entanto, a concentração unicamente da wollastonita torna-se mais difícil, devido a semelhança presente entre os silicatos.

3.3.2. Ensaios de solubilidade

Ensaios de solubilidade realizados por Prabhakar et al. (2005) consistiram em medidas de pH, ao longo do tempo, de soluções contendo água e mineral puro. Os experimentos foram realizados com três frações granulométricas da wollastonita e, para cada uma delas, o pH da água foi previamente ajustado para os valores de 2, 4, 6, 8 e 10. Após cada ajuste do pH da água para o valor desejado, aproximadamente 0,5 g do mineral puro foi adicionado ao béquer e o sistema foi submetido a agitação por 120 minutos.

Os resultados observados são representados nos gráficos mostrados na figura 3.19.



Figura 3.19: Variações no pH da polpa em função do tempo para diferentes faixas granulométricas de wollastonita condicionadas em água. (PRABHAKAR et al., 2005).

Os testes de dissolução da wollastonita em água mostraram que nas três frações utilizadas, o pH da suspensão aumenta rapidamente nos 10 primeiros minutos de agitação e, em seguida,
estabiliza-se em torno de pH 9,5. Tal fato foi observado para todos os valores de pH inicial da água, com exceção do pH 2, em que nas duas amostras que continham frações (-38) μ m houve a estabilização em pH 7,5. Já na fração (-212 +38) μ m, não houve a estabilização da amostra com pH inicial 2 durante os 120 minutos de experimento e para a amostra com pH inicial 4, a estabilização em pH 9,5 ocorreu após 60 minutos de agitação. A rápida dissolução inicial e a estabilização do pH em torno de 9,5 é justificado pela troca de íons Ca²⁺ da superfície da wollastonita por íons H⁺ da água. Este fenômeno é similar ao observado na dissolução de feldspatos (CASEY et al. apud: PRABAKAR et al.: 2005; BALEY e REESMAN apud: PRABAKAR et al.: 2005).

Medidas de concentração de íons de Ca e Si dissolvidos em água em função do tempo também foram realizadas e os resultados mostraram que a dissolução dos íons de Ca é mais rápida em comparação aos íons de Si, evidenciando a ocorrência da dissolução incongruente da wollastonita. A dissolução incongruente resulta numa rica camada de sílica na superfície do mineral (WEISSBART e RIMSTIDT apud: PRABAKAR et al.: 2005). Casey et al. (1993) propuseram que a diminuição da taxa de dissolução de Si ao longo do tempo é resultado na reconstrução da sílica na camada alterada de forma a obter uma camada menos reativa que cada vez mais se assemelha à sílica vítrea.

3.3.3. Microflotação e ângulo de contato

Ensaios de microflotação foram realizados por Prabhakar et al. (2005) com amostras das faixas granulométricas (-212 +0) μ m e (-212 +38) μ m de wollastonita pura em pH natural (inicialmente, o pH era neutro, após a adição de wollastonita o pH estabiliza-se em 9,5) utilizando tubo de Hallimond de 100 ml com agitação magnética. Para cada teste, um grama do mineral foi condicionado com solução de diamina durante cinco minutos, com concentração e pH pré-determinados, e em seguida a suspensão contendo o mineral foi transferida para o tubo de Hallimond. O tempo de flotação foi de um minuto e a vazão de ar utilizada foi de 8 mL/min.

Para as medidas de ângulos de contato, amostras com partículas medindo aproximadamente $5 \ge 1,5 \ge 1$ cm foram selecionadas e polidas. As amostras polidas foram condicionadas em

solução de diamina em concentração e pH pré-determinados e, em seguida, foram secas à temperatura ambiente. As medidas dos ângulos de contato foram feitas através do método *Sessile Drop* usando o equipamento FIBRO 1100 DAT Dynamic Absorption Tester.

A figura 3.20 mostra os resultados dos testes de microflotação e das medidas de ângulo de contato, além da flotabilidade do quartzo nas mesmas condições para efeito de comparação.



Figura 3.20: Flotação e ângulo de contato da wollastonita em função da concentração de uma solução de diamina em pH natural (após a estabilização da suspensão de wollastonita em solução de diamina). (PRABHAKAR, RAO e FORSLING, 2005).

O efeito da concentração de diamina na flotação da wollastonita é bem semelhante à flotação de quartzo com dodecilamina (SMITH apud: PRABAKAR et al.: 2005). Tal similaridade pode ser explicada pela ocorrência de uma rica camada de sílica na superfície do mineral devido à dissolução incongruente do mesmo.

A flotação máxima da wollastonita sem finos ocorreu com 7,5 x 10^{-6} mol/l de diamina, e com finos ocorreu com 7,5 x 10^{-5} mol/l de diamina. Além disso, o valor máximo de ângulo de contato foi obtido com 7,5 x 10^{-5} mol/l de diamina, coincidindo com a concentração obtida na flotação máxima sem finos.

Os resultados também indicaram que a presença de finos do mineral (fração -212+0 μ m) não altera a flotabilidade da wollastonita. Como esperado, a flotação com finos apenas requer maior concentração de diamina para atingir a mesma flotabilidade alcançada pela fração mais grossa (-212+38 μ m).

Um aspecto interessante na flotação da wollastonita com amina é a forte dependência existente em relação à variação do pH. Ensaios de microflotação utilizando 2,0 x 10^{-6} mol/L de diamina como coletor mostraram que o pH ideal para se obter a recuperação máxima de wollastonita varia entre 7 – 8,5 para as duas faixas granulométricas testadas (-212+0 µm e -212+38 µm). Este fenômeno pode ser explicado pela adsorção de íons individuais de diamina em pH 8 e pela adsorção de agregados ou hemimicelas de íons e moléculas de amina acima de pH 8. A figura 3.21 mostra os resultados obtidos:



Figura 3.21: Efeito do pH na flotação de wollastonita e no ângulo de contato para ensaios utilizando $2x10^{-6}$ mol/L de diamina. (PRABHAKAR, RAO e FORSLING, 2005).

Segundo Fuerstenau e Raghavan (1977) é impossível fraturar minerais silicatados sem romper as ligações Si/O ou M/O. Dessa forma, a superfície compensa com cátions M⁺, como Ca/Na/K, que são solúveis em água e, consequentemente, deixam a superfície do mineral negativa com sítios de SiO⁻. O ponto de carga zero (PZC) desses minerais será baixo, em pH de aproximadamente 2. Como a wollastonita se encaixa nesse grupo, o PZC deve estar em torno de pH 2, similar ao quartzo e a outros silicatos (MI et al. apud: PRABAKAR et al.: 2005).

Segundo Fuerstenau e Raghavan (1977) em baixos valores de pH (2 - 3), a flotação da wollastonita é baixa pelo fato do mineral possuir superfície levemente carregada negativamente, o que diminui a tendência de íons de diamina de se acumular na dupla camada elétrica. Em valores mais elevados de pH, a superfície da wollastonita se torna cada vez mais negativa, facilitando a atração eletrostática entre os íons da diamina e a superfície do mineral.

3.3.4. Estudos de refletância difusa e energia livre de superfície.

Estudos de refletância difusa da amina adsorvida na superfície da wollastonita foram realizados a partir do espectro obtido por um espectroftômetro modelo Perkin-Elmer 2000 (PRABHAKAR, RAO e FORSLING, 2005). Estes estudos revelaram a existência de bandas de cadeias alquil variando a intensidade do espectro na região de 3500-2500 cm⁻¹. A área máxima com cadeias alquil foi calculada e verificou-se que a mesma aumenta com a adsorção de amina na superfície do mineral. A condição ótima obtida para a flotação de wollastonita foi entre os pH de 6 a 8 e com concentração de diamina de 2,5 x 10⁻⁵ mol/l, o que representa uma boa correlação com os resultados obtidos nos testes de microflotação e de ângulos de contato.

A partir das medidas de ângulos de contato, os valores de energia livre de superfície para a wollastonita foram avaliados utilizando várias abordagens e correlacionados com o comportamento da wollastonita na flotação. Os resultados mostraram que a energia livre de superfície da wollastonita diminui com o aumento da concentração de diamina. A diminuição na energia livre indica que a superfície da wollastonita possui uma forte adesão do surfatante e, assim, melhor flotabilidade.

3.4 Ensaios de bancada

Para a concentração dos minérios de wollastonita, que comumente apresentam minerais como quartzo, feldspatos, calcita e diopsídio, além de minerais do grupo das granadas, é comum utilizar-se a flotação da calcita, antes ou depois da remoção dos minerais paramagnéticos (diopsídio e minerais do grupo das granadas) através de separação magnética, e tendo como afundado a wollastonita. Esse tipo de flotação é realizada em pH neutro ou básico, utilizando-se, em geral, ácidos graxos como coletores e como depressor amido ou silicato de sódio.

Outra rota, menos comum, envolve a concentração da wollastonita por flotação direta utilizando-se como coletor eteraminas, antes ou depois da concentração magnética. Em ambas as rotas, após a retirada da calcita, é necessária outra flotação a fim de se separar a wollastonita dos outros silicatos.

Por fim, vale ressaltar que dependendo da destinação do minério de wollastonita não será necessário o processamento da mesma por todas as etapas de concentração citadas. Na indústria de cerâmica, por exemplo, a separação seletiva entre a wollastonita e os feldspatos presentes no minério pode eventualmente ser dispensada. Já o produto final para fabricação de concreto de alta resistência pode apresentar tanto a wollastonita quantos o diopsídio que é o principal mineral paramagnético, sendo assim dispensada a separação magnética.

3.4.1.Concentração por flotação

Nos estudos de rota de flotação para a wollastonita, destacam-se dois trabalhos executados pelo I.M.D. Laboratories Ltd. (1989, 1991), com minérios provenientes do depósito da Ram Petroleums localizado em Olden Township, província de Ontário no Canadá. O minério utilizado nos testes apresentava constituição aproximada de 50% de calcita (CaCO₃), 45% de wollastonita (CaSiO₃) e 5% de quartzo (SiO₂) e diopsídio (CaMg(Si₂O₆)). A composição mineralógica foi verificada através de difração de raios X.

No estudo realizado em 1989, as frações magnéticas foram retiradas por meio do separador magnético de rolo induzido Eriez. Primeiro a amostra passou por um campo de baixa intensidade sem gerar, praticamente, frações magnéticas. Em seguida, a amostra foi passada duas vezes por um campo de alta intensidade, formando na primeira vez um concentrado magnético com 2,77% da amostra e, na segunda vez, 1,55%. A fração não magnética, constituída por 95,62% da amostra inicial, foi então encaminhada para os testes de flotação.

Esses experimentos consistiram em uma etapa *rougher* seguida de três etapas *cleaner*. Para isto, utilizou-se como coletor um reagente similar a um dialquilmetil cloreto de amônio dissolvido em álcool e como depressores foram testados o silicato de sódio e o ácido cítrico separadamente. Nestes ensaios houve também a variação da granulometria e do tipo de moagem realizada.

Como conclusões deste trabalho, tem-se que o melhor resultado foi obtido com o material abaixo de 40 mesh proveniente de moagem a úmido, com 500 g/t de coletor e 1000 g/t de ácido cítrico. Obteve-se uma recuperação de wollastonita de 47,6% e perda ao fogo de 1,85%. As condições utilizadas em cada teste e os resultados completos são apresentados nas tabelas 3. 10, 3.11 e 3.12.

Variáveis operacionais	Teste #1	Teste #2	Teste #3	Teste #4	Teste #5	Teste #6	Teste #7	Teste #8
Granulometria da flotação (mesh)	30	30	40	50	30	-40	-50	-50
Tipo de moagem	seco	seco	seco	seco	seco	úmido	úmido	úmido
Densidade da polpa (%)	25	25	25	25	25	25	25	25
Coletor (g/t)	500	500	500	500	500	500	500	500
Ácido cítrico (g/t)	-	-	500	1000	1000	1000	1000	-
Silicato de sódio (g/t)	-	-	-	-	-	-	-	2000
Tempo de condicionamento (min)	4	4	4	4	4	4	4	4

Tabela 3.10: Condições operacionais utilizadas nos ensaios de flotação

Etapa	Teste #1	Teste #2	Teste #3	Teste #4	Teste #5	Teste #6	Teste #7	Teste #8
Rejeito Rougher (% em massa)	47,0	19,6	30,0	33,4	19,8	38,7	45,4	42,1
1º rejeito Cleaner (% em massa)	11,0	2,3	7,4	6,5	4,8	6,7	7,0	8,0
2º rejetio Cleaner (% em massa)	4,4	4,3	2,5	3,9	4,6	4,1	6,7	2,4
3° rejeito Cleaner (% em massa)	4,0	-	5,6	9,7	2,7	2,8	1,2	3,7
Magnético (% em massa)	-	-	-	-	-	-	-	-
Produto de Wollastonita (% em massa)	35,6	73,8	54,6	46,5	68,0	47,6	39,7	43,7

Tabela 3.11: Recuperação em massa obtida nos ensaios de flotação

Tabela 3.12: Qualidade do produto em função da % de perda ao fogo.

Etapa	Teste #1	Teste #2	Teste #3	Teste #4	Teste #5	Teste #6	Teste #7	Teste #8
Rejeito Rougher (% Calcita)	-	42,08	41,81	43,35	-	42,20	88,90	39,71
1º rejeito Cleaner (%)	-	39,95	36,41	37,72	-	38,40	30,20	29,50
2º rejetio Cleaner (%)	-	34,51	36,10	37,89	-	29,90	15,50	22,30
3º rejeito Cleaner (%)	-	-	15,89	23,87	-	24,10	15,60	19,86
Produto de Wollastonita (%)	4,84	15,70	5,39	2,66	-	1,85	2,56	4,60

Continuando os estudos, em 1991 o I.M.D. Laboratories realizou testes de flotação variandose os reagentes utilizados.

Foram realizados quatros testes com sal de amina quaternária #1 como coletor da wollastonita. Como depressor da calcita testou-se amido, ácido cítrico e ácido acético. Além disso, um dos testes ocorreu sem a adição de depressor. Entre os quatro testes citados, o que utilizou amido obteve a melhor combinação de resultados para perda ao fogo do produto de

wollastonita (1,45%) e recuperação de wollastonita (45,6%). Os resultados encontrados são mostrados na tabela 3.13.

Reagentes	Recuperação em massa de wollastonita no concentrado (%)	Recuperação em massa de calcita no rejeito (%)	Perda ao fogo do concentrado (%)	
Sal quaternário de amina #1	43,8	34,0	1,86	
Sal quaternário de amina #1 + Amido	45,6	33,8	1,45	
Sal quaternário de amina #1 + Ácido cítrico	46,1	31,7	2,18	
Sal quaternário de amina #1 + Ácido acético	44,6	31,7	1,65	

Tabela 3.13: Reagentes utilizados e resultados obtidos nos ensaios de flotação

Para testar a flotação reversa da wollastonita, realizou-se um único teste utilizando-se uma emulsão formada por ácidos graxos e hidróxido de sódio como coletor da calcita. Como conclusão deste teste, tem-se que a emulsão utilizada não foi um coletor seletivo, já que muita wollastonita foi flotada junto da calcita e o produto de wollastonita apresentou alta perda ao fogo (2,67%), indicando a presença de carbonatos.

Por fim, foram testados outros reagentes de maneira exploratória. Para isso, realizou-se uma flotação rougher e três cleaners tendo como reagentes um sal de amina quaternária #2 e uma imadozolina. Os resultados são mostrados na tabela 3.14.

Etapa	Imadozalina	Imadozalina + Silicato de sódio	Sal de amina quaternária #2	Sal de amina quaternária #2 + Amido	
Rejeito Rougher (% em massa)	39,00	47,50	25,70	23,80	
1º rejeito Cleaner (% em massa)	8,40	6,40	15,10	16,50	
2º rejetio Cleaner (% em massa)	3,20	2,50	9,00	7,00	
3º rejeito Cleaner (% em massa)	1,50	1,00	5,60	3,90	
Fração magnética do concentrado (% em massa)	0,30	1,90	0,80	1,10	
Concentrado de Wollastonita (% em massa)	47,60	40,70	43,80	47,70	
Perda ao fogo (%)	0,39	0,83	1,90	2,74	

Tabela 3.14: Recuperação em massa e perda ao fogo dos ensaios realizados com coletores diversos.

Outro reagente utilizado para a concentração da wollastonita foi uma emulsão formada por ácido fosfórico e diéster de éter alquil-poliglicol. Este reagente em condições de pH neutro e básico flota a calcita. Na sequência, em condições ácidas, flota os silicatos presentes na amostra, excetuando-se a wollastonita. Os bons resultados de recuperação da wollastonita, e a baixa perda ao fogo justificam maiores estudos neste segmento.

Este tipo de flotação obteve resultado semelhante à flotação direta da wollastonita com a utilização de sal de amina quaternária #1 como coletor. A comparação dos resultados obtidos para a amina quaternária e a emulsão é mostrada na tabela 3.15.

Tabela 3.15: Recuperação em massa dos produtos das flotações utilizando como coletor a emulsão formada por ácido fosfórico e diéster de éter alquil-poliglicol e o sal quaternário de amina #1.

Etapa	Emulsão	Sal de amina quaternária #1		
Rejeito Rougher (% em massa)	59,60	55,20		
1º rejeito Cleaner (% em massa)	10,00	11,70		
2º rejetio Cleaner (% em massa)	-	3,50		
3º rejeito Cleaner (% em massa)	-	1,30		
Concentrado de Wollastonita (% em massa)	30,30	28,30		
Perda ao fogo (%)	0,59	0,87		

3.4.2. Ensaios de separação magnética

A concentração por separação magnética utiliza como propriedade diferenciadora a susceptibilidade magnética dos minerais, que é definida por Svodoba (1987) como a propriedade de um mineral que determina seu comportamento quando submetido a um campo magnético. Segundo Hayes (1985), essa propriedade depende somente dos elementos presentes e da estrutura cristalina do mineral, não importando a forma e o tamanho das partículas.

Com base na susceptibilidade magnética, os minerais são classificados em ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos. Os minerais ferromagnéticos são aqueles que possuem magnetismo permanente e são fortemente atraídos por um campo magnético. Os minerais paramagnéticos, na presença de um campo magnético, são atraídos fracamente, podendo ser concentrados através da separação magnética com alto campo. Já os minerais diamagnéticos não são atraídos por campo magnético.

O separador magnético Frantz isodinâmico modelo L-1 é um dos equipamentos mais utilizados na caracterização tecnológica para se determinar a susceptibilidade magnética dos

minerais. Nele, as separações são realizadas a seco através da passagem do material por uma calha localizada entre os pólos de um eletroímã. Esse eletroímã gera um campo magnético constante ao longo da calha, podendo-se variar a inclinação lateral e longitudinal (0 a 90°), a vibração da calha, a taxa de alimentação e a corrente elétrica (0 a 1,8 A) (<u>www.sgfrantz.com</u>, 2014). O campo magnético máximo obtido é de 18000 Gauss, e pode ser determinado através do gráfico mostrado na figura 3.22.



Figura 3.22: Relação entre a corrente elétrica (Ampéres) e o campo magnético (Gauss) para o separador magnético Frantz isodinâmico modelo L-1. (BRUMATTI, 2008)

Utilizando o separador magnético Frantz isodinâmico L-1, Parfenoff (1970) e Rosenblum e Brownfield (2000) definiram a susceptibilidade magnética de diversos minerais. As características minerais e variáveis utilizadas em cada ensaio são descritas nas tabelas 3.16 e 3.17. A cor cinza escuro indica intervalos de ocorrência mais frequentes.

Tabela 3.16: Susceptibilidade magnética dos minerais presentes na amostra (adaptado de ROSENBLUM e BROWNFIELD, 2000).

	Intensidade da corrente no Frantzisodinâmico em ampéres																		
Minerais		(Inclinação longitudinal: 25º, Inclinação lateral: 15º, Granulometria: de 0,125 a 0,150 mm)																	
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	> 1,7
Albita																			
Anortita																			
Calcita																			
Diopsídio																			
Microclínio																			
Quartzo																			
Wollastonita																			

Tabela 3.17: Susceptibilidade magnética dos minerais presentes na amostra (adaptado de PARFENOFF, 1970)

	Intensidade da corrente no Frantzisodinâmico em ampéres												
Minerais					ongitudinal	;itudinal e lateral: 15°							
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	Corrente máx.	Não mag.
Albita													
Anortita													
Calcita													
Diopsídio													
Microclínio													
Quartzo													
Wollastonita													

Apesar da diferença encontrada na corrente elétrica necessária para separação do diopsídio, fica claro que o diopsídio é um mineral paramagnético, enquanto que os outros minerais presentes na amostra são diamagnéticos. Dessa forma, é possível separar o diopsídio do restante dos minerais da amostra através de uma separação magnética de alto campo.

A separação magnética do minério de wollastonita pode ser realizada tanto antes quanto depois da flotação dependendo do interesse comercial do produto. Quando tanto a calcita

quanto a wollastonita apresentam interesse comercial, a separação magnética é realizada antes da flotação. Já quando somente a wollastonita é comercializada, a separação magnética acontece depois da flotação.

Em estudos mais detalhados para a retirada de minerais magnéticos da wollastonita, Dikmen (2006) testou o minério de wollastonita proveniente de Kisehir, uma província pertencente ao centro da Turquia.

O minério, que ao ser amostrado possuía granulometria -2,00 mm, passou por moagem a úmido em moinhos de bolas até atingir o tamanho -300 μ m. Em seguida foi deslamado, sendo testada a faixa de -300 +0,025 μ m. As variáveis operacionais utilizadas na concentração em WHIMS foram % de sólidos na polpa (15-30% por peso), taxa de alimentação (40-90 kg/h), água de lavagem (40-120 L/h) e intensidade do campo magnético (1,5-2,1 T). A tabela 3.18 mostra as variáveis utilizadas nos ensaios.

I abcia 5	•10• Linsulos iculizados	•			
Ensaios	Densidade de	Alimentação	Água de lavagem	Campo	
LIISAIUS	polpa (%)	(kg/h)	(L/h)	magnético (T)	
1	15	40	40	1,5	
2	30	40	40	1,5	
3	15	90	40	1,5	
4	30	90	40	1,5	
5	15	40	120	1,5	
6	30	40	120	1,5	
7	15	90	120	1,5	
8	30	90	120	1,5	
9	15	40	40	2,1	
10	30	40	40	2,1	
11	15	90	40	2,1	
12	30	90	40	2,1	
13	15	40	120	2,1	
14	30	40	120	2,1	
15	15	90	120	2,1	
16	30	90	120	2,1	

Tabela 3.18: Ensaios realizados.

Entre os valores testados, obteve-se a maior redução de ferro da alimentação no ensaio 13, com polpa de 15% de sólidos, alimentando a uma taxa de 40 kg/h, com campo magnéticio de 2,1 Tesla e vazão de água de lavagem de 120 L/h.

Com essas variáveis, o teor de Fe_2O_3 que na alimentação era de 0,27%, ficou em 0,08% na fração diamagnética e 1,25% na fração paramagnética. Isto indica uma rejeição de 71,25% de Fe_2O_3 .

4. METODOLOGIA

4.1 Obtenção e procedência das amostras

O material utilizado para a realização da pesquisa é uma amostra de um depósito da WM Mineração, presente em Goianira no estado de Goiás. Este depósito é constituído por mármore impuro e rochas calcissilicáticas com grande variedade de associações metamórficas (MAGMA PROJETO E CONSULTORIA LTDA, 2012). Entre as impurezas deste mármore, encontra-se a wollastonita, mineral que pode ser aproveitado comercialmente com alto valor agregado.

No passado, a lavra era realizada a fim de se obter brita para a construção civil, recentemente passou-se a lavrar a reserva de wollastonita descrita acima, que possui teores que variam de 20 a 30% de wollastonita.

Entre os principais minerais constituintes da amostra, destacam-se a calcita (CaCO₃), diopsídio (CaMg(Si₂O₆)), wollastonita (CaSiO₃), quartzo (SiO₂) e minerais do grupo dos feldspatos como albita, microclina e anortita.

4.2 Homogeneização e caracterização da amostra da cabeça

O material utilizado para este projeto chegou às dependências da UFMG em três sacos contendo 25,0 kg cada um e com granulometria abaixo de 2,0 mm. Estes três sacos foram homogeneizados e, em seguida, passaram por sucessivas amostragens através das técnicas de cone quarteamento, pilha longa e divisor de rifles até se obter as frações desejadas para os ensaios previstos conforme descrito a seguir:

- a) Análise granulométrica combinada em Série Tyler: neste ensaio realizou-se, primeiramente, um corte a úmido em peneira de (38) μm e, posteriormente, com o oversize seco, realizou-se um peneiramento a seco utilizando a Série Tyler.
- b) Determinação da densidade através de picnometria convencial com água.

- c) Determinação da faixa de liberação da amostra cabeça no MEV (microscópio eletrônico de varredura): este ensaio utilizou as faixas de tamanho (-600 +300) μm, (-300 +150) μm e (-150 +106) μm.
- d) Determinação da perda ao fogo de algumas amostras.
- e) Análise química por MEV Inspect S50 FEI e EDS Genesis EDAX.
- f) Mapeamento característico de elemento por Raio X.

A tabela 4.1 apresenta os equipamentos utilizados na etapa de homogeneização e amostragem:

Equipamento	Marca	Características			
	Dialmática	nº 90 / 12 grelias			
Divisor do Diflos	Dialmática	nº 30 / 12 grelias			
Divisor de Rifles	Dialmática	nº 10 / 16 grelias			
	Dialmática	nº 06 / 16 grelias			
Palanca	Welmy W100	Máx.: 100,0 kg / Mín.: 1,0 kg / e= 0,050 kg			
Ddidiiça	Gehaka BG4001	Máx.: 4200 kg / Mín.: 5,0 g / d= 0,1 g / e= 0,1 g			

Tabela 4.1: Equipamentos utilizados na etapa de amostragem.

4.3 Adequação da amostra para a flotação – Moagem e Deslamagem

A moagem teve como objetivo obter o minério com P95 abaixo da faixa de liberação do minério, 150 μ m. Para isso, a amostra cabeça, com granulometria abaixo de 2,0 mm, foi moída em moinho de bolas convencional com diâmetro de 19 cm e carga de bolas distribuídas igualmente em 30 mm, 20 mm e 15 mm. A velocidade de rotação do moinho foi de 78 rpm, e foi determinada em 75% de sua velocidade crítica, conforme descrevem Valadão e Araujo (2007):

$$N_c = 42,3 / (D-d)^{1/2}$$

Em que:

- N_c = velocidade crítica da moagem (rpm)
- D = diâmetro do moinho (m)
- d = diâmetro médio das bolas (m)

Os ensaios de moagem foram realizados em batelada, sem carga circulante, com 45% de sólidos, durante 10 minutos.

O material moído foi então peneirado em 38 µm, e o undersize foi deslamado em balde.

A deslamagem teve por objetivo retirar as frações abaixo de 10 µm do underflow. Para isso foi realizada a deslamagem do material com polpa contendo 5% de sólidos em pH próximo a 10, utilizando-se baldes de 50 litros e tempo de sedimentação de 5 minutos. A etapa de deslamagem foi realizada 4 vezes para o underflow.

A figura 4.1 mostra o fluxograma da etapa de cominuição e deslamagem.



Figura 4.1: Fluxograma utilizado na etapa de cominuição e deslamagem.

4.4 Flotação

Os ensaios de flotação foram realizados em Célula Mecânica Denver tipo D12 existente no Laboratório de Tratamento de Minério do Departamento de Engenharia de Minas. Neles, foram testadas três rotas distintas para a concentração do minério de wollastonita, sendo que em duas delas utilizou-se flotação "bulk" para concentrar os silicatos por flotação direta catiônica e na última rota utilizou-se flotação reversa aniônica. Em todas as rotas foi preparada polpa com 35% de sólidos, vazão de ar de 4,0 NL/min, rotâmetro com 900 rpm.

Os coletores utilizados nas rotas de flotação foram doados pela Clariant e são descritos na tabela 4.2 conforme o Catálogo de Produtos Clariant (1997):

Reagente	Uso - Clariant	Aplicação no trabalho
Ácido graxo: Flotinor FS-2	Coletor para flotação de	Coletor para calcita.
	minerais industriais.	
Amina: Flotigam EDA	Coletor para flotação reversa	Coletor para silicatos.
	de minério de ferro e para	
	flotação de muscovita.	
Sal quaternário de amônio:	Coletor de silicatos para	Coletor para silicatos.
Flotigam K2C	flotação reversa de calcita e	
	para flotação de wollastonita.	

Tabela 4.2: Reagentes utilizados na flotação.

Utilizou-se, ainda, como modulador de pH hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) e amido de milho como depressor da calcita, todos disponíveis no Laboratório de Tratamento de Minérios.

4.4.1 Flotação direta catiônica

A concentração foi realizada em duas etapas. A primeira, flotação "bulk", visou flotar os silicatos com o emprego dos coletores catiônicos amina flotigam EDA e K2C. Em um único ensaio utilizou-se o amido com função de deprimir a calcita.

Todos os ensaios aconteceram em pH 8-9, tempo de condicionamento dos coletores de 1 minuto e do depressor de 5 minutos. O tempo de coleta foi determinado através da análise qualitativa em microscópio óptico das massas coletadas numa cinética de flotação nos tempos de 0,5 minutos, 1 minuto, 2 minutos e 4 minutos.

A tabela 4.3 mostra os ensaios bulk realizados.

	5									
Francian	Dosagen	es (g/t)	Tempo de coleta							
Elisaios	Amina	Amido	K2C	(min)						
Ensaio 1	70	-	-	4						
Ensaio 2	100	-	-	4						
Ensaio 3	130	-	-	4						
Ensaio 4	160	-	-	4						
Ensaio 5	70	500	-	4						
Ensaio 6	-	-	70	2						
Ensaio 7	-	-	100	2						
Ensaio 8	-	-	130	2						
Ensaio 9	-	-	160	2						

Tabela 4.3: Variáveis utilizadas nos ensaios de flotação.

As massas do flotado e afundado obtidas em cada ensaio foram classificadas em peneiras de 106 µm e 75 µm. Cada fração foi analisada separadamente em microscópio óptico a fim de se determinar a melhor dosagem de cada coletor. Feito isso, realizou-se a flotação "bulk" com a melhor dosagem de reagentes seguida da flotação final, usando como coletor 700 g/t de ácido oleico. A última flotação foi realizada em pH 7-8, com coleta até a exaustão. Foi analisado

nesta etapa a influência do tempo de condicionamento do ácido oleico, três ensaios foram realizados com tempo de 5, 15 e 30 minutos. O melhor tempo de condicionamento foi determinado através da análise em microscópio óptico.

A figura 4.2 mostra o fluxograma realizado nos ensaios de flotação direta catiônica.



Figura 4.2: Fluxograma utilizado na flotação direta catiônica.

4.4.2 Flotação reversa aniônica

Esta rota consistiu de uma etapa de flotação utilizando ácido oleico como coletor da calcita em três dosagens, 400, 700 e 1000 g/t. O tempo de condicionamento foi de 15 minutos, o pH 7-8, a coleta foi até a exaustão. As massas do flotado e afundado obtidas em cada ensaio

foram classificadas em peneiras de 106 µm e 75 µm. Cada fração foi analisada separadamente em microscópio óptico a fim de se determinar a melhor dosagem do coletor.

A figura 4.3 apresenta o fluxograma da flotação reversa aniônica.



Figura 4.3: Fluxograma da etapa de flotação reversa aniônica.

4.5 Separação magnética

A separação magnética foi realizada no Separador magnético de intensidade variável Frantz modelo L-1 com caráter qualitativo a fim de se provar que o diopsídio pode ser separado dos outros minerais através da aplicação de um campo magnético. Nesse ensaio utilizou-se o afundado gerado na flotação reversa aniônica com o ácido oleico. O campo utilizado foi de 0,8 A, com inclinação lateral de 5º e inclinação longitudinal de 25º.

4.6 Análise química das massas geradas nos ensaios de concentração

As massas geradas durante o trabalho foram analisadas de forma semi-quantitativa através de imagens de tamanho 100x no MEV da marca Inspect S50 – FEI, e a análise química com o EDS da marca Genesis – EDAX. Além disso, realizou-se o mapeamento característico de Raio X, também utilizando-se o MEV em algumas amostras.

As amostras enviadas para análise no MEV foram aquelas consideradas com os melhores resultados durante a análise no microscópio óptico.

Através da análise semi-quantitativa espera-se obter na alimentação teores maiores de cálcio e menores de silício, devido a presença elevada de calcita. Nos concentrados, espera-se um teor menor de cálcio e maior de silício, devido a concentração dos silicatos pela perda de calcita. Já nas massas magnéticas espera-se encontrar um teor maior de magnésio em comparação com as massas não magnéticas, devido a presença de diopsídio.

A preparação das amostras para análise no MEV consistiu de cola em fita de carbono com recobrimento condutor de carbono.

Abaixo, segue listagem das amostras analisadas no MEV/EDS:

- 1) Amostra cabeça
- 2) Overflow da deslamagem
- 3) Alimentação da flotação
- 4) Afundado ácido oleico 700 g/t
- 5) Flotado ácido oleico 700 g/t
- 6) Afundado ácido oleico 700 g/t: +106 μm
- 7) Afundado ácido oleico 700 g/t: -106 μm +75 μm
- 8) Afundado ácido oleico 700 g/t: -75 μm

- 9) Afundado Amina 70g/t + Ácido oleico 700 g/t
- 10) Flotado Amina 70g/t + Ácido oleico 700 g/t
- 11) Afundado Amina 70g/t
- 12) Flotado Amina 70g/t
- 13) Afundado Amina 70g/t + Ácido oleico 700 g/t: +106 µm
- 14) Afundado Amina 70g/t + Ácido oleico 700 g/t: -106 µm +75 µm
- 15) Afundado Amina 70g/t + Ácido oleico 700 g/t: -75 μm
- 16) Flotado Amina 70g/t: +106 µm
- 17) Flotado Amina 70g/t: -106 μm +75 μm
- 18) Flotado Amina 70g/t: -75 µm
- 19) Afundado K2C 160g/t + Ácido oleico 700 g/t
- 20) Flotado K2C 160g/t + Ácido oleico 700 g/t
- 21) Flotado K2C 160g/t
- 22) Afundado K2C 160g/t
- 23) Afundado magnético
- 24) Flotado magnético

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização da amostra cabeça

A figura 5.1 apresenta a distribuição granulométrica da amostra cabeça feita por peneiramento convencional em peneiras da Série Tyler.



Figura 5.1: Distribuição granulométrica da amostra cabeça

Na figura 5.2, tem-se uma imagem gerada no MEV da amostra cabeça. Nela estão marcadas partículas de diopsídio, calcita e wollastonita. Em um dos lados da partícula de calcita consegue-se visualizar o hábito romboédrico da mesma. Já as partículas de wollastonita marcadas encontram-se na forma acicular.



Figura 5.2: Micrografia em MEV da amostra cabeça. C corresponde a calcita, D, diopsídio e W, wollastonita.

A tabela 5.1 mostra a análise química de elementos gerada no EDS a partir da imagem anterior. Nessa análise percebe-se elementos que constituem os principais minerais da amostra, cálcio (calcita, diopsídio, wollastonita, anortita), silício (feldspatos, quartzo, wollastonita e diopsídio), alumínio (feldspatos), sódio (albita), magnésio e ferro (diopsídio) e potássio (microclina).

Elemento	Peso %
0	43,50
Na	0,60
Mg	1,14
Al	1,86
Si	9,64
К	0,91
Ca	41,04
Fe	1,31
Total	100,00
Perda ao fogo	26,35%

Tabela 5.1: Análise química da amostra cabeça e perda ao fogo.

A amostra cabeça é rica em cálcio, 41,04%, e tem alto valor de perda ao fogo, 26,35%. Juntos, esses dois valores indicam alto teor de calcita na amostra. Além disso, apresenta teores moderados de silício, 9,64%, constituinte essencial dos silicatos. Percebe-se também uma baixa concentração de ferro e magnésio, constituintes do diopsídio / hedembergita. O mapeamento característico de Raio X para amostra cabeça é mostrado na figura 5.3:



Figura 5.3: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X da amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.



Continuação Figura 5.3: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X da amostra cabeça com aumento de 100 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.

O mapeamento característico de Raio X na figura 5.3 evidencia como a amostra cabeça é rica em cálcio proveniente da calcita, já que os pontos brancos apresentam grande densidade no mapeamento do elemento cálcio (C) e quase não aparecem no mapeamento do silício (D). Os pontos que aparecem tanto no silício (D) como no magnésio (E), são partículas de diopsídio, pontos que aparecem tanto em (D) quanto no potássio (F), são provenientes da microclina e pontos que aparecem tanto em (D) quanto no mapeamento de sódio (G), são pertencentes ao mineral albita. Portanto, o mapeamento de Raio X da amostra cabeça evidenciou grande quantidade de calcita e poucos silicatos, sendo possível identificar partículas de feldspatos em B, F e em G, além de partículas de diopsídio em E e agulhas de wollastonita em D.

A liberação da amostra cabeça foi também definida no MEV. A figura 5.4 mostra as imagem das faixas granulométricas $-150 + 106 \mu m$, $-300 + 150 \mu m$ e $-600 + 300 \mu m$ colhidas no MEV para a determinação da faixa de liberação do minério.



Figura 5.4: Micrografia em MEV mostrando as faixas granulométricas da amostra cabeça com aumento de 50 x. (A) Faixa de $-600 + 300 \mu m$ (B) Faixa de $-300 + 150 \mu m$. (C) Faixa de $-150 + 106 \mu m$.

Nestas imagens percebe-se que nas duas faixas mais grosseiras prevalecem partículas mistas e não há praticamente nenhuma partícula livre de hábito acicular. Isto indica que nestas faixas, a wollastonita e o diopsídio, que apresentam este hábito por serem inossilicatos, ainda não estão liberados.

Ao analisar apenas uma partícula mista da faixa -600 +300 μ m, nota-se a complexidade da mesma, uma vez que uma única partícula apresenta quartzo, wollastonita, calcita, diopsídio, anortita, além de outros feldspatos como albita e microclína. A figura 5.5 exemplifica esta situação.



Figura 5.5: Micrografia em MEV mostrando a partícula com aumento de 500 x da faixa de - $600 + 300 \mu$ m. Na composição 1, quartzo; em 2, wollastonita; em 3, anortita; em 4, mistura de feldspatos (anortita, albita e microclína); em 5, diopsídio; e em 6, calcita.

Já a faixa -150 +106 μ m apresenta um número bem maior de cristais de wollastonita livres que as outras duas faixas. Além disso, de acordo com a análise química das partículas de hábito acicular, vê-se que a maioria delas é wollastonita. A figura 5.6 apresenta um zoom da faixa -150 + 106 μ m.



Figura 5.6: Micrografia em MEV mostrando partícula com aumento de 100x da faixa -150 \pm 106 μ m mostrando o hábito acicular da wollastonita. W corresponde a wollastonita, C, calcita, D, diopsídio e Q, quartzo.

Dessa forma, escolheu-se a faixa -150 +106 μ m como a faixa em que a maioria das partículas de wollastonita e também de calcita estão liberadas.

5.2 Moagem – deslamagem

Com base no estudo de liberação da wollastonita moeu-se a amostra a fim de atingir, no mínimo, P95 em 150 μ m. A análise granulométrica do produto moído mostrou que 95,31% do material está abaixo de 150 μ m, sendo este um resultado adequado. A figura 5.7 mostra a comparação entre a granulometria do produto da moagem e da amostra cabeça.



Figura 5.7: Distribuição granulométrica do material antes e depois da moagem.

O material moído foi peneirado em 38 μ m e o undersize foi deslamado em balde. Ao final da deslamagem o underflow da deslamagem foi blendado com o oversize da peneira e alimentou a flotação. Para verificar a eficiência da deslamagem, foi feita a classificação do underflow em cyclosizer. A distribuição global mostra que aproximadamente 12% da alimentação da flotação é menor que 10 μ m, sendo esse um valor considerado satisfatório. A distribuição da massa em cada etapa é mostrado na figura 5.8 e a granulometria da alimentação da flotação, obtida na etapa de cominuição – deslamagem, é mostrada na figura 5.9.



Figura 5.8: Fluxograma mostrando a distribuição das massas nas etapas de peneiramento e deslamagem.



Figura 5.9: Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.

O overflow obtido na etapa de deslamagem foi descartado, integrando o rejeito final. Nele esperava-se uma maior quantidade de calcita, já que imaginava-se que esta sofreria uma moagem preferencial em relação aos silicatos, ficando com menor granulometria e, portanto, seguindo o fluxo do overflow. No entanto, não houve diferença significativa entre os teores de cálcio da alimentação e do overflow e, a perda ao fogo, apesar de ser um pouco maior no overflow, não é indício de que ocorreu uma moagem preferencial da calcita como se esperava. A figura 5.10 mostra uma micrografia do MEV do overflow da deslamagem e a tabela 5.2 mostra os teores e a perda ao fogo do overflow.



Figura 5.10: Micrografias do MEV mostrando o overflow da deslamagem. A primeira foto com aumento de 100 x e a segunda, 400 x.

Elemento	Peso %
0	43,69
Na	0,64
Mg	1,10
Al	1,68
Si	8,66
К	0,74
Ca	41,57
Fe	1,93
Total	100,00
Perda ao fogo	31,79%

 Tabela 5.2: Análise química e perda ao fogo do overflow da deslamagem.

No entanto, ao analisar o mapeamento característico de Raio X na figura 5.11, percebe-se que a lama da flotação apresenta pouquíssimo silicato em relação a cálcio, e os silicatos estão com granulometria grosseira se comparado a granulometria das partículas de calcita, podendo indicar uma moagem preferencial.



Figura 5.11: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do overflow da deslamagem com aumento de 1200 x. (A) Imagem original. (B) Silício. (C) Cálcio. (D) Oxigênio.

5.3 Flotação

Como dito anteriormente, a flotação foi alimentada pelo oversize da peneira de 38 μ m acrescido do underflow da deslamagem. Essa massa corresponde a 91,29% da massa total que entrou na moagem. A figura 5.12 mostra uma micrografia da alimentação da flotação e a tabela 5.3 a análise química e a perda ao fogo, sem grandes diferentes da análise química da amostra cabeça.



Figura 5.12: Micrografia do MEV da alimentação da flotação com aumento de 100x.

Elemento	Peso %
0	40,11
Na	0,80
Mg	1,28
Al	1,86
Si	11,47
К	0,81
Ca	41,15
Fe	2,51
Total	100,00
Perda ao fogo	25,80%

Tabela 5.3: Análise química e perda ao fogo da alimentação da flotação.

O mapeamento característico de Raio X, mostrado na figura 5.13 indica que a alimentação da flotação é rica em elemento cálcio proveniente da calcita. Além disso, apresenta pouca albita (Na), microclina (K) e diopsídio (Mg) e mais partículas de wollastonita e anortita (Al, Ca).



Figura 5.13: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X da alimentação da flotação com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.


Continuação Figura 5.13: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X da alimentação da flotação com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.

5.3.1 Flotação direta catiônica

A flotação direta catiônica ocorreu com dois coletores diferentes, o sal quaternário de amônio K2C e a amina flotigam EDA em pH 8-9. Primeiro realizou-se uma flotação "bulk" dos silicatos a fim de separar a calcita dos silicatos. Depois com o flotado, realizou-se uma flotação com ácido oleico em pH 7-8, na tentativa de obter um concentrado mais limpo em relação a calcita e aos feldspatos. As porcentagens em massa obtidas nos ensaios são mostradas na tabela 5.4 e a figura 5.14 mostra a recuperação da flotação bulk.

Dosagem de coletor	Dosagem de depressor	Alimentação (%)	Flotado (%)	Afundado (%)
Amina -70 g/t	-	100	56,83	43,17
Amina - 100 g/t	-	100	64,37	35,63
Amina - 130 g/t	-	100	68,88	31,12
Amina - 160 g/t	-	100	75,83	24,17
Amina - 70 g/t	Amido - 500 g/t	100	53,84	46,16
K2C -70 g/t	-	100	5,07	94,93
K2C - 100 g/t	-	100	12,02	87,98
K2C - 130 g/t	-	100	17,67	82,33
K2C - 160 g/t	-	100	20,75	79,25

Tabela 5.4: Porcentagem em massa obtida nos ensaios de flotação bulk.



Figura 5.14: Recuperação da flotação nas etapas bulk.

A análise em microscópio óptico dos concentrados e rejeitos obtidos em cada ensaio indicou como melhores resultados a flotação bulk utilizando amina, 70 g/t, e utilizando K2C, 160 g/t O ensaio utilizando amido como depressor não representou grandes alterações na massa e nem na qualidade do concentrado, por isso, descartou-se a hipótese de utilizar esse reagente como depressor nos outros experimentos. Os resultados são mostrados na tabela 5.5.

	Flotação bulk				Flotação final				
Coletor	Alimentação	Flotado	Afundado	Coletor	Alimentação	Flotado	Afundado		
dosagem	(%)	(%)	(%)	dosagem	(%)	(%)	(%)		
Amina 70 g/t	100	56,83	43,17	Ácido oleico 700 g/t	56,83	30,67	26,16		
K2C 160 g/t	100	20,75	79,25	Ácido oleico 700 g/t	20,75	8,37	12,38		

Tabela 5.5: Porcentagem em massa obtida nos ensaios de flotação bulk e flotação final.

As figuras 5.15 e 5.17 mostram as micrografias do MEV das massas obtidas utilizando-se amina - ácido oleico e K2C – ácido oleico, respectivamente. As tabelas 5.6 e 5.7 mostram, respectivamente, os teores e a perda ao fogo das massas geradas na flotação com amina – ácido oleico e K2C – ácido oleico. E as figuras 5.16 e 5.18 mostram o mapeamento característico de Raio X dos concentrados finais obtidos utilizando-se amina - ácido oleico e K2C – ácido oleico.



Figura 5.15: Micrografia em MEV mostrando as massas geradas na flotação direta catiônica com amina e ácido oleico. (A) Rejeito flotação bulk. (B) Concentrado flotação bulk. (C) Rejeito flotação final. (D) Concentrado flotação final, sendo que a numeração indica: 1-diopsídio, 2- Microclina, 3- Quartzo, 4- wollastonita, 5- wollastonita.



Continuação Figura 5.15: Micrografia em MEV mostrando as massas geradas na flotação direta catiônica com amina e ácido oleico. (A) Rejeito flotação bulk. (B) Concentrado flotação bulk. (C) Rejeito flotação final. (D) Concentrado flotação final, sendo que a numeração indica: 1- diopsídio, 2- Microclina, 3- Quartzo, 4- wollastonita, 5- wollastonita.

Elemento	AlimentaçãoRejeitobulk (%)bulk (%)		Concentrado bulk (%)	Rejeito final (%)	Concentrado final (%)
0	40,11	42,53	40,01	41,72	34,74
Na	0,80	0,48	0,99	0,64	1,48
Mg	1,28	0,66	1,62	0,94	2,58
Al	1,86	0,98	2,23	1,88	4,83
Si	11,47	3,54	15,14	7,75	29,85
K	0,81	0,37	1,84	0,63	2,05
Ca	41,15	49,77	34,65	44,74	20,09
Fe	2,51	1,67	3,35	1,70	4,39
Total	100,00	100,00	100	100,00	100,00
Perda ao fogo	25,80%	-	-	-	0,54%

Tabela 5.6: Análise química e perda ao fogo da flotação direta catiônica com amina e ácido oleico.



Figura 5.16: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado final da flotação direta catiônica com amina e ácido oleico com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.



Continuação Figura5.16: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado final da flotação direta catiônica com amina e ácido oleico com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.



Figura 5.17: Micrografia em MEV mostrando as massas geradas na flotação direta catiônica com K2C e ácido oleico. (A) Rejeito flotação bulk. (B) Concentrado flotação bulk. (C) Rejeito flotação final. (D) Concentrado flotação final.



Continuação Figura 5.17: Micrografia em MEV mostrando as massas geradas na flotação direta catiônica com K2C e ácido oleico. (A) Rejeito flotação bulk. (B) Concentrado flotação bulk. (C) Rejeito flotação final. (D) Concentrado flotação final.

Elemento	Alimentação bulk (%)	Rejeito bulk (%)	Concentrado bulk (%)	Rejeito final (%)	Concentrado final (%)
0	40,11	42,05	37,73	40,70	35,19
Na	0,80	0,53	1,07	0,74	1,41
Mg	1,28	1,61	1,27	0,83	1,41
Al	1,86	1,39	3,77	2,82	5,33
Si	11,47	6,90	23,03	12,15	30,63
K	0,81	0,71	1,75	0,88	2,29
Ca	41,15	44,39	28,33	39,14	20,66
Fe	2,51	2,41	3,04	2,75	3,08
Total	100,00	100	100	100	100
Perda ao fogo	25,80%	-	-	-	1,08%

 Tabela 5.7: Análise química e perda ao fogo da flotação com K2C e ácido oleico.



Figura 5.18: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação direta catiônica com K2C e ácido oleico com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.



Continuação Figura 5.18: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação direta catiônica com K2C e ácido oleico com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.

Os resultados mostram que a flotação bulk utilizando amina como coletor recuperou para o concentrado final uma massa de 26,16% enquanto que a flotação utilizando-se K2C recuperou somente 12,38%.

Já a análise química do concentrado final das duas amostras não mostrou diferença significativa entre os teores de cálcio e silício, no entanto, a perda ao fogo para a amostra que utilizou K2C foi o dobro da amostra que utilizou amina como coletor, indicando uma maior quantidade de calcita no concentrado que utilizou K2C.

Outro fato a se avaliar é a análise química dos rejeitos. Tanto o rejeito bulk quanto o rejeito final da flotação com amina obteve menores teores de silício e maiores teores de cálcio do que a flotação com K2C. O maior teor de cálcio no rejeito indica uma maior rejeição de calcita, fato comprovado pela menor perda ao fogo do concentrado final para a flotação com amina. No entanto, o teor de silício não diz muito sobre a flotação, uma vez que pode-se ter rejeitado tanto a wollastonita, assim como qualquer outro silicato.

Portanto, considerando-se a maior massa recuperada e a menor perda ao fogo, pode-se inferir que a flotação bulk utilizando-se amina como coletor é mais vantajosa. Além disso, o alto preço do coletor K2C se comparado a amina, justifica essa escolha.

Vale ressaltar que ao olhar com mais cuidado as micrografias do MEV, observa-se como as duas etapas de flotação foram seletivas para os dois coletores. Os rejeitos bulk e final praticamente não apresentam partículas com hábito acicular, enquanto o concentrado bulk (alimentação da flotação final) e o concentrado final são constituídos em grande parte por essas partículas. Além disso, a perda ao fogo que na alimentação bulk era de 25,80% passou para 0,54% e 1,08% nos concentrados finais de amina e K2C, indicando uma diminuição considerável de calcita. E a sílica, que antes era de 11,47% passou para cerca de 30% no concentrado final em ambas as flotações.

Por fim, os mapeamentos característicos de Raio X revelam que ambos os concentrados finais apresentam poucas partículas de albita (Na), microclina (K) e diopsídio (Mg), e muitas agulhas de wollastonita (Ca, Si), sendo elas mais evidentes no concentrado de K2C – ácido oleico.

5.3.2 Flotação reversa aniônica

A flotação reversa aniônica consistiu em uma única etapa de flotação utilizando o ácido oleico como coletor em pH 7-8. As massas do flotado e afundado são mostradas na tabela 5.8 e a figura 5.17 mostra o gráfico de recuperação.

Dosagem	Alimentação (%)	Flotado (%)	Afundado (%)		
400 g/t	100,00	68,13	31,87		
700 g/t	100,00	71,17	28,83		
1000 g/t	100,00	75,09	24,91		

Tabela 5.8: Massas geradas na flotação



Figura 5.19: Recuperação em massa da flotação com ácido oleico.

A análise dos flotados e afundados no microscópio óptico não mostrou grande diferença entre as dosagens utilizadas na flotação, sendo assim, optou-se pela dosagem intermediária de 700 g/t para posterior avaliação no MEV. A figura 5.20 mostra as micrografias obtidas no MEV e a tabela 5.9 mostra a análise química e perda ao fogo para as massas geradas.



Figura 5.20: Micrografia em MEV. (A) Rejeito (flotado). (B) Concentrado (afundado).

Elemento	Alimentação (%)	Rejeito (%)	Concentrado (%)
0	40,11	41,20	34,95
Na	0,80	0,35	1,14
Mg	1,28	0,39	3,14
Al	1,86	1,15	4,45
Si	11,47	5,75	29,25
K	0,81	0,55	1,35
Ca	41,15	49,29	20,94
Fe	2,51	1,32	4,79
Total	100,00	100,00	100,00
Perda ao fogo	25,80%	-	0,18%

Tabela 5.9: Análise química e perda ao fogo da flotação reversa aniônica

A seletividade da flotação pode ser observada na micrografia gerada no MEV, em que praticamente não há partículas de hábito acicular no rejeito. A baixa perda ao fogo do concentrado indica baixo teor de calcita, além disso, é visível a concentração dos silicatos, assim como ocorreu nas outras flotações. O mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação é apresentado na figura 5.21.



Figura 5.21: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação reversa aniônica com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.



Continuação Figura 5.21: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico de Raio X do concentrado da flotação reversa aniônica com aumento de 300 x. (A) Imagem original. (B) Alumínio. (C) Cálcio. (D) Silício. (E) Magnésio. (F) Potássio. (G) Sódio. (H) Oxigênio.

Ao analisar partículas que aparecem somente na imagem D da figura 5.16, fica evidente a concentração de silicatos que não possuem cálcio em sua estrutura. Partículas que aparecem nas imagens C e D com maior contraste, indicam os silicatos que possuem cálcio, como, por

exemplo, a wollastonita. Assim como para os outros concentrados, há poucas partículas de albita (Na), microclina (K) e diopsídio (Mg.)

5.4 Separação magnética

A separação magnética teve caráter qualitativo, sem evidenciar massas ou alterar variáveis operacionais. Foi realizada somente com o concentrado da flotação (afundado) com ácido oleico 700 g/t.

As micrografias do MEV para o material magnético e não magnético são mostrados na figura 5.20 e a análise química na tabela 5.10.



Figura 5.22: Micrografia no MEV com aumento de 100 x mostrando a separação magnética do concentrado da flotação com ácido oleico 700 g/t. (A) Fração magnética. (B) Fração nãomagnética.

I	Elemento Alimentação (%)				Magné	étic	0 (%)	Não	-magnético (%))	
	concentrado da	flotação	com 700 g	g/t d	e ácido	oleico.					
	Tabela 5.10:	Análise	química	da	fração	magnética	e	não	magnética	proveniente	do

Elemento	Alimentação (%)	Magnético (%)	Nao-magnetico (%)
0	40,11	33,98	38,59
Na	0,80	1,08	2,10
Mg	1,28	6,63	0,74
Al	1,86	1,75	5,51
Si	11,47	28,12	30,45
K	0,81	0,63	1,61
Ca	41,15	20,23	20,56
Fe	2,51	7,58	0,43
Total	100,00	100,00	100,00

Ao analisar o teor de ferro e magnésio, fica claro que o diopsídio/ hedembergita foram atraídos pelo campo magnético, constituindo agora o rejeito magnético e concentrando ainda mais a wollastonita no concentrado final. O mapeamento característico de Raio X mostrado na figura 5.21, evidência a diferença entre o concentrado magnético e não magnético através da coloração mais forte.



Figura 5.23: Micrografia em MEV mostrando o mapeamento característico do elemento magnésio com aumento de 300 x. (A) Imagem original da fração magnética. (B) Mapeamento do elemento magnésio na fração magnética. (C) Imagem original da fração não-magnética. (D) Mapeamento do elemento magnésio na fração não-magnético.

5.5 Resumo dos resultados

A figura 5.24 apresenta um gráfico comparativo entre os principais resultados obtidos para os concentrados finais com as três rotas utilizadas e a tabela 5.11, a comparação entre massas,

teores e perda ao fogo do concentrado final e do rejeito total da flotação (flotação bulk mais flotação final).



Figura 5.24: Gráfico comparativo entre a alimentação da flotação e o concentrado final das três rotas utilizadas.

	Alimentação	Amina +	- Ácido oleico	K2C +	Ácido oleico	Ácido oleico		
Medida	(%)	Rejeito (%)Concentrado (%)		Rejeito (%)	Concentrado (%)	Rejeito (%)	Concentrado (%)	
Massa	100	73,84	26,16	87,62	12,38	71,17	28,83	
0	40,11	42,19	34,74	41,92	35,19	41,20	34,95	
Na	0,80	0,55	1,48 0	0,55	1,41	0,35	1,14	
Mg	1,28	0,78	2,58	1,14	1,41	0,39	3,14	
Al	1,86	1,35	4,83	1,53	5,33	1,15	4,45	
Si	11,47	5,29	29,85	7,40	30,63	5,75	29,25	
K	0,81	0,48	2,05	0,73	2,29	0,55	1,35	
Ca	41,15	47,68	20,09	43,71	20,66	49,29	20,94	
Fe	2,51	1,68	4,39	4,39	2,42	3,08	1,32	4,79
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
Perda ao fogo	25,80	-	0,54	-	1,08	-	0,18	

Tabela 5.11: Comparação entre valores obtidos nas três rotas de flotação.

6. CONCLUSÃO

A concentração da wollastonita se mostrou viável através das três rotas utilizadas. Partindo de uma alimentação com teor de cálcio de 41,15%, teor de silício de 11,47% e perda ao fogo de 25,80%, conseguiu-se reduzir a perda ao fogo a valores próximos ou menores que 1,00%, os teores de cálcio a cerca de 20,00%, além de elevar o teor de silício para aproximadamente 30,00%. Esse é um indício de como as rotas de flotação foram seletivas em relação a calcita.

Entretanto, não somente o teor de calcita diminui, mas os teores de elementos como sódio, alumínio, magnésio, potássio e ferro aumentaram no concentrado, sugerindo que a concentração ocorreu com todos os silicatos e não somente com a wollastonita. Ainda assim, ao avaliar as imagens geradas no MEV, é notável a grande quantidade de partículas aciculares, ou seja, wollastonita.

Entre as três rotas utilizadas, a flotação reversa aniônica utilizando ácido oleico como coletor se mostrou a mais adequada, uma vez que teve maior recuperação em massa, 28,83% e menor perda ao fogo, 0,18%, indicando menos calcita no concentrado final.

Já a rota por flotação direta catiônica utilizando amina como coletor da flotação bulk, obteve um comportamento semelhante a rota anterior, recuperando 26,16% de massa e tendo, no entanto, perda ao fogo um pouco mais elevada de 0,54%.

A rota de flotação direta catiônica utilizando K2C como coletor da flotação bulk, obteve o pior desempenho. Com a recuperação mais baixa, 12,38%, teve o maior índice de perda ao fogo entre as três rotas, 1,08%. Além disso, o reagente K2C, um sal quaternário de amônio, é bem mais caro e menos comum que os outros reagentes.

Vale ressaltar ainda, que a flotação reversa aniônica contou com somente uma etapa de flotação para chegar aos resultados mostrados, o que traz uma economia em reagentes, tempo e água de processo.

A separação magnética atingiu o objetivo esperado, que era o de comprovar a separação do diopsídio / hedembergita do restante do concentrado. Por ter sido um ensaio de caráter qualitativo, não se quantizou a massa de material magnético e não magnético, mas através da análise química via EDS, constatou-se que os teores de ferro e magnésio, constituintes exclusivos das partículas de diopsídio / hedembergita, que no concentrado eram de 1,28% e 2,51%, caíram para 0,74% e 0,43%, respectivamente.

7. INDICAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de uma metodologia para se quantificar os teores de wollastonita: Ao contrário do que acontece com minérios mais comuns, como o minério de ferro, não existe para a wollastonita uma análise química que forneça o teor dela, sendo essa a grande dificuldade do trabalho. Dessa forma, através de imagens geradas no MEV, estimou-se se houve ou não concentração de wollastonita, calcita e dos outros silicatos, sem, no entanto, quantificar o teor de wollastonita.
- 2) Estudo mais detalhado de reagentes e rotas de concentração:

Ficou provado no trabalho que com os reagentes utilizados, tanto a wollastonita quanto os outros silicatos foram concentrados. A fim de tornar o minério de wollastonita proveniente de Goianira um produto ainda mais adequado a comercialização, faz-se necessário o estudo de novos reagentes e rotas de concentração com, pelo menos, etapas cleaner para a retirada dos feldspatos do concentrado final.

3) Estudo quantitativo da separação magnética:

O trabalho realizado envolveu somente um ensaio de separação magnética no Frantz com caráter qualitativo. Um estudo mais detalhado da separação magnética em WHIMS torna-se necessário para desenvolver uma rota de retirado do diopsídio do concentrado final.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERRADA, S. H; HAJJAJI, M; BELKABIR, A. Mineralogical and geochemical features of the wollastonite deposit of Azegour, haut-atlas (Morocco). *Journal of African Earth Sciences,* África, v. 60, p. 247 -252, 2011.

BORGES, F. S., 1994, Catálogo descritivo do Museu de Mineralogia Prof. Montenegro de Andrade, FCUP.

BRANCO, P. M. 2008, *Dicionário de Mineralogia e Gemologia*, São Paulo: Oficina de Textos, 608 p.

BITTAR, N.; SILVA, H.H. Wollastonita de Goianira-Goiás. In: Congresso Brasileiro de Rochagem, 1., 2009. Brasília. *Anais...* livro de resumos.

BRUMATTI, M. Mineralogia aplicada ao beneficiamento das zonas de Xenólitos, Mina de Cajati, SP. 2008. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

CARVALHO, M. D. Correlação das microestruturas de amostras de dolomitas do Quadrilátero Ferrífero, MG, com as temperaturas iniciais de hidratação das dolomas. 2005.
222 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2005.

CASEY, W.H., WESTRICH, H.R., BANFIELD, J.F., FERRUZZI, G., ARNOLD, W. *Leaching and reconstruction at surfaces of dissolving chainsilicate minerals*. Nature 366, p253s–256s, nov 1993.

CATÁLOGO DE PRODUTOS CLARIANT (1997). p. 32 – 35.

CIULLO, P. ROBINSON, S. "Wollastonite a versatile functional filler, Paint & Coating Industry – Maio (2002).

DANA, J. D. Manual de Mineralogia. 2 ed. Buenos Aires: Editorial Reverté, 1960. 600 p.

DIKMEN, S. *Removal of magnetic fractions from wollastonite ore using magnetic separation*. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 23, 2006, Istambul. *Anais*... New York: PROMEDADVERTISINGAGENCY, 2006.

Estruturas cristalinas da sanidina e calcita. Disponível em: <<u>http://mineral.gly.bris.ac.uk/Mineralogy</u>>. Acesso em: 25 de outubro de 2014.

Estrutura cristalina do quartzo. Disponível em: <<u>http://pedraspresiosa.blogspot.com.br/p/ametista.html</u>>, Acesso em: 25 de outubro de 2014.

Estrutura dos silicatos: Disponível em: <<u>www.lookfordiagnosis.com</u>>. Acesso em 09 nov. 2014.

Estrutura fundamental dos silicatos: Disponível em: <<u>www.seara.ufc.br</u>>. Acesso em 09 nov. 2014.

FERNANDES, A. A. *Síntese de zeolitas e wollastonita à partir da cinza da casca do arroz.* 2006. 98 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN, S. *The crystal chemistry, surface properties and flotation behavior of silicate minerals*. In: PROCEEDINGS OF THE XII INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 1977, São Paulo, vol. II, pp. 368–415.

HAYES, P.C. *Process selection in extractive metallurgy*. Brisbane: Hayes Publishing Co., 1985. 406p.

I.M.D. Laboratories Ltd. *PROCESSING STUDY ON A WOLLASTONITE CONTAINING ORE SAMPLE*: Separation of wollastonite from carbonaceous minerals ft other constituents. 1989, Ontario, 16 p.

I.M.D. Laboratories Ltd. *DEVELOPMENT OF A BENEFICIATION PROCESS FOR SEPARATING WOLLASTONITE FROM CALCITE, DIOPSIDE & OTHER TRACE MINERALS.* 1991, Ontario, 16 p.

KLEIN, C; DUTROW, B. *Mineral Science*. 23 ed. Estados Unidos da América: Jonh Wiley & Sons, INC, 2008. 676 p.

LIMA, R. M. F; LUZ, J. A. M. *Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional:* Lei de Stokes. *Rem: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 54, n. 2, abril/junho 2001. Disponível em: <u>http://www.leffa.pro.br/textos/abnt.htm#5.16.2</u>. Acesso em: 12 de março de 2014.

LIU, L. G; RINGWOOD, A. E. Earth Planet Sci. v. 28, 209 p. 1975.

MAGMA PROJETO E CONSULTORIA LTDA. Minério de wollastonita da WM Mineração: Relatório dos testes de concentração na PCM. 34 p. 2012

MARTINS, E. S.; RESENDE, A. V.; OLIVEIRA, C. G.; NETO, A. E. F. *Materiais silicátios como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos*. In: FERNANDES, F. R. C; FERNANDES, F. R. C; LUZ, A. B; CASTILHOS, Z. C. (Eds.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p 89 – 104.

Micrografia por MEV da Wollastonita. Disponível em: < <u>http://www.nycominerals.com</u> > Acesso em: 20 de agosto de 2014.

NETO, J. M. H. *Cálculos AB initio de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de compostos CaXO*₃ (X = Si, *Ge*, *Sn*). 2006. 167 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de física teórica e experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

PANDA, J.; GOSWAMI, G. A Study of the Ocurrence of Magnesium Oxide in Different Phases of Limestone. Cement and Concrete Research, v. .26, n. 7, p. 1057-1064, 1996.

PARFENOFF, A.; POMEROL, C, TOURENQ, J. *Les minéraux em grains:* méthodes d'étude et détermination. Paris: Masson, 1970. 578 p.

PEREIRA, R. M; ÁVILA, C. A; LIMA, P. R. A. S. *Minerais em grãos:* técnicas de coleta, preparação e identificação. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 128 p.

PRADO, C. M. O. Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha do estado do Sergipe. 2011. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2011.

PRABHAKAR, S.; RAO, K. H.; FORSLING, W. Dissolution of wollastonite and its flotation and surface interactions with tallow-1,3-diaminopropane (duomeen T). Minerals Engineering v.18, n7, p691s–700s, jun 2005.

ROSENBLUM, S. Magnetic susceptibilities of minerals in the Frantz Isodynamic magnetic separator. American Mineralogist, Lancaster, v. 43, n. 1-2, p. 170-173, 1958.

ROSENBLUM, S; BROWNFIELD, I.K. *Magnetic susceptibilities of minerals*. Open- File report. Reston: U. S. Geological Survey. 2000. 37 p. (Publications of U.S. Geological Survey, n. 99-529).

SAMPAIO, J. A; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e Dolomito. In: LUZ, A. B; LINS, F. A. F. (Eds.). *Rochas e minerais industriais: Usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p 364 – 391.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B. Separação magnética e eletrostática. In: LUZ, A. B; SAMPAIO, J. A; ALMEIDA, S. L. M. (Eds.). *Tratamento de minérios*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p 304 – 334.

SCHETTINI, I. R; VIANA, P. R. M. *Flotabilidade da wollastonita na presença de aminas e ácido oleico*. In: Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, 12, 2014. San Luis, Argentina.

S.G. FRANTZ COMPANY INC. **Laboratory separators**. Disponível em: http://www.sgfrantz.com>. Acesso em 18 de outubro de 2014.

SOARES; A. P. M. *Estudo da flotabilidade e carga superficial da wollastonita na presença de amina e ácido oleico*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de pósgraduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. 2007. 379 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais. 2007.

SOMASUNDARAN, P. *Flotation of Salt-Type Minerals. Flotation*, A. M. Gaudin Memorial volume, AIME, New York, p.197-272, 1976.

SVODOBA, J. *Magnetic methods for the treatment of minerals*. New York: Elsevier, 1987. 692 p.

VALADÃO, George Eduardo Sales; ARAUJO, Armando Corrêa. *Introdução ao tratamento de minérios* / George Eduardo Sales Valadão, Armando Corrêa de Araujo, organizadores. – Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

VIANA, P. R. M. *Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovite e Quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores*. 2006. 224 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VLACH, S. R. F. A classe dos tectossilicatos: Guia geral da teoria e exercícios. GeologiaUSP.SérieDidática.SãoPaulo.v.1.2002.<<u>http://www.revistas.usp.br/guspsd/article/view/45426/49038</u>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

XAVIER,R.P.EstruturascristalinasV.Disponívelem:<http://www.ige.unicamp.br/site/aulas/30/Tectoapostila.pdf>. Acesso em 11 nov. 2014.

