

EFEITO DA CRISTALINIDADE NA FLOTAÇÃO DE CARBONATOS

HORTA, D.G.¹, ANTONIO, S.G.², LEAL FILHO, L.S.³,

¹Universidade de São Paulo. hortadg@usp.br

²Universidade Estadual Paulista. selma_ga@yahoo.com.br

³Universidade de São Paulo. lauleal@usp.br

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência da cristalinidade, determinada por meio do método de Rietveld, na resposta à flotação de carbonatos (calcitas e aragonita) de diferentes gêneses e origens. O refinamento do método de Rietveld forneceu os valores de tamanho de cristalito, microdeformação e grau de cristalinidade. A resposta à flotação foi determinada por ensaios de microflotação utilizando-se oleato de sódio como agente coletor e amido de milho como agente depressor. Observou-se que o tamanho de cristalito é o parâmetro que influencia mais significativamente a flotabilidade dos carbonatos. A flotabilidade diminui com o aumento do tamanho de cristalito, o que é um indicativo de que a interação entre as moléculas de amido e a superfície das calcitas e aragonita é mais efetiva quanto maior é o tamanho de cristalito.

PALAVRAS-CHAVE: flotação; cristalinidade; método de Rietveld; calcita; aragonita.

ABSTRACT

It was investigated the influence of crystallinity, determined by means of the Rietveld method, on the flotation of carbonates (calcites and aragonite) from different genesis and origins. The Rietveld refinement provided values of crystallite size, microstrain and degree of crystallinity. Flotation response was determined by microflotation experiments with sodium oleate as collector and corn starch as depressant. It was observed that the crystallite size significantly influences flotation response of the studied carbonates. The floatability decreases as the crystallite size rises, which indicates that the interaction between starch molecules and calcium carbonate surfaces is more effective for greater crystallites.

KEYWORDS: flotation; crystallinity; Rietveld method; calcite; aragonite.

1. INTRODUÇÃO

Aproximadamente 95% da produção de fosfato mundial é destinada à indústria de fertilizantes. O aumento populacional aliado à crescente necessidade de alimento contribui para a constante demanda de produção de concentrado de fosfato (SIS; CHANDER, 2003; ABOUZEID, 2008). De 75 a 80% das reservas de fosfato mundiais contêm ganga carbonatada (ABOUZEID *et al.*, 2009). A flotação é o processo de concentração mais utilizado para a separação entre apatita e carbonatos (SIS; CHANDER, 2003; ABOUZEID, 2008).

No entanto, distintas estratégias de flotação são empregadas na concentração de apatita a partir de minério fosfático com ganga carbonatada em diferentes regiões. Além disso, estudos experimentais em escala laboratorial têm revelado que a estratégia desenvolvida para a concentração de fosfato de um determinado minério pode falhar completamente quando aplicada na flotação de minério de origem distinta (ASSIS *et al.*, 1985; PUGH; STENIUS, 1985).

A cristalinidade dos minerais tem sido apontada como fator determinante da interação entre estes e os reagentes de flotação, dado a influência que exerce nas propriedades superficiais. O que se observa geralmente é que quanto maior é a cristalinidade, melhor é o desempenho do processo de flotação (ASSIS *et al.*, 1985; SILVA *et al.*, 1985; RODRIGUES; BRANDÃO, 1993).

Silva *et al.* (1985), por exemplo, relacionaram a recuperação de ensaios de microflotação de apatitas brasileiras de diversas proveniências com o grau de cristalinidade, determinado pela análise de espectros de infravermelho. As apatitas com elevado grau de cristalinidade apresentaram melhor desempenho na flotação. Além disso, observou-se que as apatitas menos cristalinas exibiram maior teor de ferro e maior rugosidade superficial (SILVA *et al.*, 1985).

Um estudo semelhante foi realizado com as calcitas brasileiras de Jacupiranga e Itataia por Assis e colaboradores (1985). Neste trabalho a cristalinidade foi abordada de maneira indireta pela observação da rugosidade superficial e da regularidade das linhas de contorno dos planos de clivagem em imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Observou-se que quanto mais bem formado é o cristal, e menor sua rugosidade superficial, melhor é o desempenho na flotação com oleato de sódio. (ASSIS *et al.*, 1985).

Rodrigues e Brandão (1993) também trabalharam no sentido de estabelecer uma correlação entre a cristalinidade de uma série de apatitas de vários depósitos brasileiros com sua resposta à microflotação com oleato de sódio. Para tanto, os autores utilizaram o índice de cristalinidade, que consiste no cálculo da razão entre diferentes distâncias entre picos dos difratogramas de raios-X. Observou-se que a resposta das apatitas à flotação com $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-1}$ de oleato de sódio em pH 10,0 aumenta com o aumento do índice de cristalinidade, especialmente para valores deste índice superiores a oito (RODRIGUES; BRANDÃO, 1993).

Recentemente, vários trabalhos nas áreas de metalurgia, saúde e cerâmica têm utilizado o método de Rietveld, aplicado a análises de difração de raios-X, na determinação da cristalinidade de materiais (YOUNG; MILLER, 1993; PAIVA-SANTOS, 2009). Uma vantagem do método de Rietveld é a utilização de todo o perfil de difração durante a análise ou refinamento.

O método do Rietveld foi desenvolvido inicialmente para a análise estrutural e, em seguida, aplicado para a análise semi-quantitativa de fases (YOUNG; MILLER, 1993; PAIVA-SANTOS, 2009). Esta última aplicação é encontrada em vários estudos no escopo da engenharia mineral. Kirwan *et al.* (2009) utilizaram o método de Rietveld na determinação quantitativa das fases minerais de diferentes minérios de bauxita Jamaicana. Oerter *et al.* (2007) determinaram a quantidade de sulfetos em rejeitos de beneficiamento de minério por meio do método de Rietveld.

Exemplos interessantes sobre a aplicação do método de Rietveld em análise estrutural são encontrados em trabalhos com apatitas utilizadas como modelo para o estudo das propriedades físico-químicas de ossos e dentes animais. Papangkor *et al.* (2008) investigaram a influência da cristalinidade, determinada pelo método de Rietveld, na solubilidade de carbonato-apatitas. Os autores observaram que a solubilidade aumenta com o aumento da microdeformação (PATANGKORN *et al.*, 2008). Meneghini *et al.* (2003) determinaram o tamanho de cristalito e a microdeformação de bioapatitas provenientes de ossos de mamíferos. Os autores analisaram as modificações microestruturais em função da idade e do processo de mineralização (MENEGHINI *et al.*, 2003).

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é investigar a influência da cristalinidade na resposta à flotação de carbonatos (calcitas e aragonita) de diferentes gêneses e origens.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Minerais utilizados

O trabalho foi conduzido com amostras naturais de carbonatos (calcitas e aragonita) de diferentes gêneses e origens (Tabela I). A análise química das amostras foi conduzida por Fluorescência de raios-X (FRX).

Tabela I. Descrição das amostras minerais.

Mineral	Origem	Gênese	Tipo	Identificação
Aragonita	-	-	Cristal perfeito	ARA
Calcita	Amorinópolis	Sedimentar	Pura catada na mina	CAM
	Cajati	Ígneo	Purificada a partir de minério	CCJ
	Cachoeiro do Itapemirim	Sedimentar	Pura catada na mina	CCI
	Romboedro transparente	-	Cristal perfeito	CRO
	Santa Quitéria	Metamórfico	Purificada a partir de minério	CSQ

3.2. Determinação da cristalinidade

O método Rietveld, aplicado a análises de difração de raios-X, foi utilizado para o estudo da cristalinidade dos carbonatos de cálcio por meio da determinação dos parâmetros: Tamanho médio de cristalito (TC); Microdeformação (MD) ou deformação de rede e Grau de cristalinidade (GD). O grau de cristalinidade é a razão entre massa de material cristalino e massa do material total (cristalino mais amorfo). A determinação dos parâmetros microestruturais (TC e MD) é possível devido a sua influência no alargamento dos picos de difração de raios-X. Entretanto, características instrumentais também contribuem para o alargamento dos picos. Dessa forma, é necessário separar o alargamento físico, causado pelas dimensões do cristalito e pela microdeformação, do alargamento instrumental causado pelo equipamento (PAIVA-SANTOS, 2009). Neste trabalho, a remoção do alargamento instrumental foi realizada com o uso do padrão do Instituto internacional de padrões e tecnologia (NIST-National Institute of Standards and Technology) hexaborato de lantânio, LaB₆-SRM (SRM-Standard Reference Material).

Para a determinação do grau de cristalinidade 20%, em massa, do padrão interno NIST alumina, Al_2O_3 (676a-SRM), cuja quantidade de material amorfo é conhecida (1,96%) foi inserido na amostra. O refinamento do método de Rietveld das amostras contendo o padrão de alumina forneceu a porcentagem de material cristalino na amostra analisada.

As varreduras foram realizadas com amostra passante em peneira de 10 μm no equipamento PANanalytical, modelo Empyrean no laboratório da PANanalytical em Santo Amaro. As condições de aquisição de dados foram: radiação de Cu ($\gamma = 1,54 \text{ \AA}$); fenda de divergência automática com área irradiada de 15 mm; passo = 0,013; $\Delta 2\Theta = 8$ a 140° .

Os difratogramas coletados foram submetidos a refinamentos do método de Rietveld conduzidos no programa TOPAS Academic V.4.1 (COELHO, 2007) no Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas (LabCAAC) do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara.

3.3. Ensaio de microflotação

A resposta dos minerais ao processo de flotação foi determinada por meio de ensaios de microflotação. Os ensaios foram conduzidos em uma micro-célula de flotação com forma e geometria (diâmetro de 32,2 cm e altura de 92,2 mm) que se assemelham ao tradicional tubo de Hallimond. A agitação de $22,9 \text{ s}^{-1}$ foi promovida por agitador mecânico com controlador de velocidade conectado a um impelidor de 1,5 mm.

Todos os ensaios de microflotação foram realizados em triplicata, e as soluções preparadas com água ultra-pura ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ em 25°C). O pH das soluções utilizadas foi inicialmente ajustados para 10. A temperatura das soluções foi ajustada para 25°C em banho-maria. Utilizou-se amido de milho (AMIDEX 3001, CornProducts) como agente depressor e oleato de sódio (proveniente da saponificação de ácido oleico grau analítico marca Synth) como agente coletor.

Os ensaios começaram com o condicionamento de 1,0 g do mineral com 50 cm^3 de solução do agente depressor (2 mg dm^{-3}) por 1 minuto. Em seguida, oleato de sódio foi introduzido à célula de flotação para que a solução final atingisse concentração de $2,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (8 mg dm^{-3}) em relação a esse reagente e volume final de 60 cm^3 (na célula). O condicionamento do coletor também ocorreu por 1 minuto.

Posteriormente a flotação foi promovida pela introdução de N_2 ultra-puro ($50,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 1 minuto. Durante a flotação a micro-célula foi alimentada com solução do agente coletor por meio de uma bureta, e o sólido flutuado foi removido por uma pá. Os produtos de flotação (flutuado e afundado) foram, então, filtrados e secos a 40°C . A massa dos produtos foi medida para o cálculo da flotabilidade (F) que é a razão entre a massa de material flutuado e a massa total.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II contém a análise química (FRX) das amostras utilizadas. Como se tratam de amostras naturais, os carbonatos apresentam pequenas quantidades de impurezas. As principais impurezas encontradas são Si (CCI e CSQ) proveniente de silicatos e Mg (CCJ e CCI) proveniente de silicatos ou dolomita.

Tabela II. Análise química (FRX) dos carbonatos de cálcio.

	ARA	CAM	CCJ	CCI	CRT	CSQ
CaO	55,4	55,7	53,8	52,2	55,8	54,0
MgO	<0,1	<0,1	1,3	3,2	<0,1	<0,1
SiO ₂	0,4	<0,1	0,3	3,9	0,5	4,5
P ₂ O ₅	0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	0,3
Fe ₂ O ₃	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,2
Al ₂ O ₃	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,8	<0,1
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
K ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TiO ₂	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SrO	0,2	<0,1	0,7	<0,1	<0,1	0,2
MnO	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Os resultados de GC, TC e MD obtidos por meio do refinamento do método de Rietveld são encontrados na Tabela III.

Tabela III: Resultados de cristalinidade obtidos por meio do método de Rietveld.

Mineral	GC (%)	TC (Å)	MD	GOF
ARA	83	63	0,04	1,6
CAM	88	134	0,06	2,2
CCJ	89	164	0,13	1,8
CCI	84	164	0,16	2,4
CRT	88	122	0,08	2,1
CSQ	87	161	0,08	2,2

A avaliação da qualidade dos refinamentos é feita com base no número GOF (Tabela III), e observação do ajuste entre os perfis de difração calculado e observado (Figura 1). O número GOF (“goodness of fit”) é a razão entre o resíduo do refinamento chamado padrão ponderado (R_{pp}), e o seu valor estatisticamente esperado (R_{exp}). Dessa forma, quanto mais adequado é o refinamento mais próximo de 1 é o valor GOF. Os números GOF obtidos (menores que 2,4) e a concordância entre os perfis de difração calculado e observado indicam que os refinamentos foram satisfatórios.

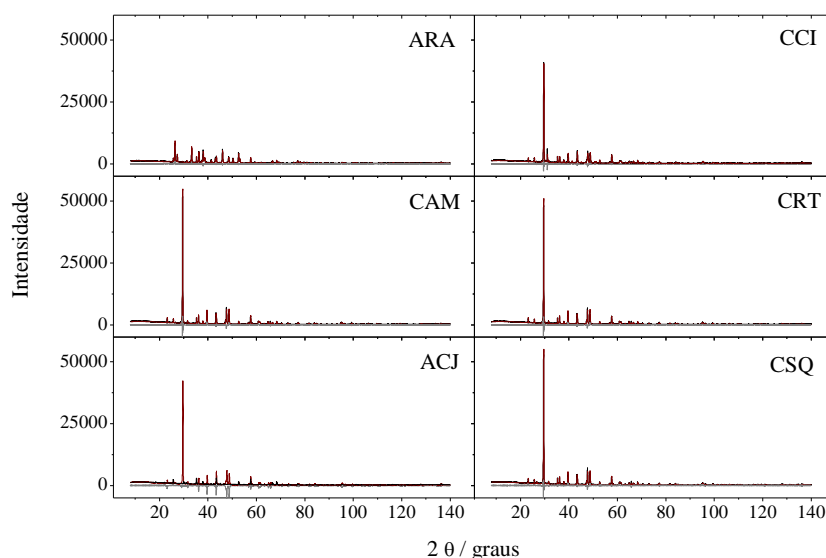


Figura 1. Gráficos do refinamento do método de Rietveld dos carbonatos. Difratomogramas: — observado; - - - calculado e — resíduo.

A flotabilidade dos carbonatos em pH 10 com amido e oleato de sódio é observada na Tabela IV. A ordem decrescente encontrada para a flotabilidade das amostras foi: cristais perfeitos > sedimentares > ígneas > metamórfica.

Tabela IV. Flotabilidade das calcitas com oleato de sódio como agente coletor (8 mg dm^{-3}) e amido de milho como agente depressor (2 mg dm^{-3}).

Mineral	Flotabilidade (%)	Desvio padrão
ARA	80,9	2,4
CAM	42,9	2,6
CCJ	14,7	0,5
CCI	36,3	2,0
CRT	63,2	1,4
CSQ	12,5	2,4

Observou-se que embora o tamanho de cristalito influencie a flotabilidade, o grau de cristalinidade e a microdeformação parecem não afetar a resposta à flotação dos minerais estudados. Na Figura 2 observa-se que a flotabilidade dos carbonatos contemplados diminui com o aumento do tamanho de cristalito (coeficiente de correlação = 0,82). Isto é, o efeito depressor do amido aumenta com o aumento do cristalito dos carbonatos.

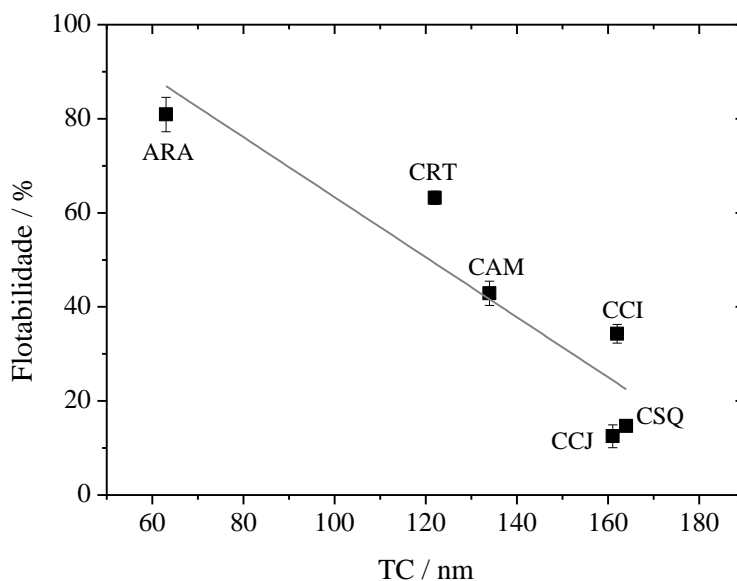


Figura 2. Variação da flotabilidade dos carbonatos de cálcio com o tamanho de cristalito (TC), a linha cinza corresponde ao ajuste linear cujo coeficiente de correlação é igual a 0,82.

A redução da flotabilidade com o tamanho de cristalito é um indicativo de que a interação entre o agente depressor amido e as partículas de calcita é mais efetiva quando a amostra apresenta cristalitos maiores. De acordo com Leal-Filho e colaboradores (2000), a atividade depressora do amido está relacionada à compatibilidade estérica entre as posições dos íons Ca^{2+} superficiais da calcita e os grupos OH^- da molécula de depressor. Neste contexto, os resultados podem ser interpretados como um indicativo de que a compatibilidade estérica entre carbonato e amido é maior quanto maior é o tamanho de cristalito das amostras. No entanto, tal compatibilidade parece não ser afetada pela deformação de rede, bem como pela quantidade de material amorfo presente na amostra.

5. CONCLUSÕES

A cristalinidade de diferentes amostras de carbonato (calcitas e aragonita) foi determinada por meio do método de Rietveld. A análise dos gráficos de Rietveld e do número GOF sugere que a qualidade dos refinamentos foi satisfatória. A flotabilidade dos minerais foi determinada por microflotação com oleato de sódio (coletor) e amido de milho (depressor). Entre os parâmetros de cristalinidade determinados, o tamanho de cristalito apresentou influência sobre a resposta à flotação dos carbonatos. Observou-se que a flotabilidade diminui com o aumento do tamanho de cristalito. Este fato indica que a compatibilidade estérica entre as moléculas de amido (agente depressor) e a superfície dos carbonatos estudados aumenta com o aumento do tamanho de cristalito. No entanto, nenhum efeito da microdeformação ou do grau de cristalinidade na resposta à flotação foi encontrado.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a: equipe do LabCAAC em que os refinamentos do método de Rietveld foram conduzidos; equipe do Laboratório da PANAnalytical em que as análises de difração de raios-X foram realizadas; empresa Vale que fomenta a pesquisa por meio do Projeto AMIRA P260F.

7. REFERÊNCIAS

ABOUZEID, A.Z.M. Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview. *International Journal of Mineral Processing*, v. 85, p. 59-84, 2008.

ABOUZEID, A.Z.M.; NEGM, A.T.; ELGILLANI, D.A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics. *International Journal of Mineral Processing*, v. 90, p. 81-89, 2009.

ASSIS, S.M.; MAIA, G.S.; COELHO, E.M.; SILVA, J.M. Contribuição à interpretação das características de flutuabilidade do sistema calcita/apatita. In: *Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Mineralogia Extrativa*, 11, Natal, 1985. Anais. Natal, URRGN, 1985, p. 87-101.

COELHO, A. Users Manual, Topas Academic, Version 4.1. 2007, manual do usuário, 34 p.

LEAL-FILHO, L.S. Aspectos relevantes na separação apatita/minerais de ganga via processo Serrana. 1991. 266 p. Tese – Universidade de São Paulo.

LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R., CORREIA, J. C. G.; CERQUEIRA, L. C. K. Molecular modeling of reagents of flotation processes. *Minerals Engineering*, v. 13, p. 1495-1503, 2000.

MENEGHINI, C.; DALCONI, M. C.; NUZZO, S.; MOBILIO, S.; WENK, R. H. Rietveld refinement on X-ray diffraction patterns of bioapatite in human fetal bones. *Biophysical Journal*, v. 84, p. 2021-2029, 2003.

KIRWAN, L.J.; DEENEY, F.A.; CROKE, G.M.; HODNETT, K. Characterisation of various Jamaican bauxite ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, v. 91, p. 14-18, 2009.

OERTER, E.J.; BRIMHALL-JR, G.H.; REDMOND, J.; WALDER, B. A method for quantitative pyrite abundance in mine rock piles by powder X-ray diffraction and Rietveld refinement. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 2907-2925, 2007.

PAIVA-SANTOS, C.O. Aplicação do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. Araraquara, 2009. 38 p. Apostila didática.

PAPANGKORN, K.; YAN, G.; HESLOP, D.D.; MORIBE, K.; BAIG, A.A.; OTSUKA, M.; HIGUCHI, W.I. Influence of crystallite microstrain on surface complexes governing the metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 320, p. 96-109, 2008.

PUGH, R.; STENIUS, P. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. *International Journal of Mineral Processing*, v. 15, p. 193-218, 1985.

RODRIGUES, A.J.; BRANDÃO, P.R.G. The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. *Minerals Engineering*, v. 6, p. 643-653, 1993.

SILVA, J. M.; LEAL FILHO, L. S.; COELHO, E. M.; ASSIS S. M. Continuação de apatitas brasileiras e hidrofobicidade na presença de oleato de sódio. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Mineralogia Extrativa, 11, Natal, 1985. Anais... Natal: URRGN, 1985. p. 87-101.

SIS, H.; CHANDER, S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 587-595, 2003.

YOUNG, C.A.; MILLER, J.D. Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: an FT-NIR/IRS study and review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 58, p. 331-350, 2000.