

FLOTAÇÃO DE WOLLASTONITA – UMA REVISÃO

MARTINS, S.C.¹, SOARES, A.P.M.², VIANA, P.R.M.³

¹Universidade Federal de Minas Gerais. silviaengminas@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Minas Gerais. anapsoares84@gmail.com

³Universidade Federal de Minas Gerais. pviana@demin.ufmg.br

RESUMO

O presente trabalho revê a flotação de wollastonita, um inossilicato de cálcio que é utilizado na indústria cerâmica, na agricultura, na fabricação de concretos de alta resistência e como substituto do amianto. No Brasil o uso de wollastonita ainda é limitado e dependente de importação, apesar dos significativos depósitos existentes em Goiás. Minérios contendo wollastonita, em geral, apresentam como minerais acessórios a calcita, diopsídio, feldspatos, quartzo e minerais do grupo das granadas. Neste estudo serão revisados os métodos de concentração de minérios de wollastonita. Para isso, serão abordados testes de microflotação com o mineral puro, testes de bancada e duas rotas de processamento industrial. A primeira rota consiste de flotação direta catiônica utilizando-se eteraminas e sais quaternários de amônia como coletores. A segunda rota consiste de flotação reversa aniônica empregando-se ácido carboxílico coletor. O estudo da flotação será complementado com alguns comentários sobre o uso de separação magnética de alta intensidade e alto gradiente, para a remoção de diopsídio e de minerais do grupo das granadas.

PALAVRAS-CHAVE: wollastonita; flotação; microflotação; separação magnética.

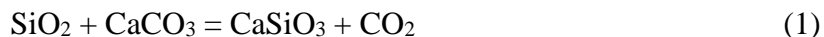
ABSTRACT

This paper reviews the flotation of wollastonite, a calcium inossilicate that is used in ceramics industry, in agriculture, in manufacturing of high-strength concrete and as a substitute for asbestos. In Brazil the use of wollastonite is still limited to imports, despite the significant existing deposits in Goiás. Ores containing wollastonite, in general, have as accessory minerals the calcite, diopside, feldspar, quartz and minerals of granades group. In this study the methods of wollastonite concentration will be reviewed. Microflotation tests with pure mineral, bench flotation tests and two industrial processing routes will be approached. The first route consists of direct cationic flotation using etheramine and quaternary ammonium salts as collectors. The second route consists of reverse anionic flotation employing carboxylic acid as collector. The flotation study will be complemented with some comments on the use of high intensity and high gradient magnetic separation for the removal of diopside and minerals of grenades group.

KEYWORDS: wollastonite; flotation; microflotation; magnetic separation.

1. INTRODUÇÃO

A wollastonita é um inossilicato de cálcio natural, CaSiO_3 , formada por processos metamórficos e magmáticos que envolvem rochas carbonáticas e magmáticas intrusivas. A equação 1 descreve a formação da mesma:



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 de Índia, EUA, México e Finlândia. No Brasil, a produção de wollastonita é inexistente e sua utilização é ainda incipiente frente ao potencial agrícola do país. Nesse contexto, a exploração dos recursos existentes no estado de Goiás 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.

Uma dificuldade encontrada no beneficiamento da wollastonita é a separação seletiva de vários silicatos com propriedades físicas e químicas semelhantes frente ao processo de flotação. Além disso, durante o processo de cominuição não se pode perder o hábito acicular da wollastonita. Isto porque, para ser comercializada, a razão de forma da wollastonita deve ser maior que 20:1.

Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo revisar a literatura existente sobre a concentração de wollastonita, abordando testes de microflotação e testes em escala de bancada.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Testes envolvendo microflotação

A separação da wollastonita dos minerais diopsídio e feldspatos, que são, ao lado da apatita, 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 são parâmetros importantíssimos no estudo da flotação da Wollastonita.

Estudos realizados por Prabhakar *et al.* (2005) em tubo de Hallimond buscaram correlacionar a flotabilidade da wollastonita proveniente de Udaipur, Índia, com medidas de ângulo de contato.

Estudos de dissolução da wollastonita também foram realizados e evidenciaram a dissolução incongruente do mineral, resultando numa rica camada de sílica na superfície do mesmo. Para a realização dos testes, foi utilizada wollastonita pura em faixas granulométricas grossas e finas (-212 +0 μm , -212 +38 μm e -38 μm).

2.1.1. Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade consistiram em medidas de pH, ao longo do tempo, de soluções contendo água e mineral puro. O experimento foi realizado com as 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 0,5g do mineral puro foi adicionado ao béquer e o sistema foi submetido a agitação por 120 minutos.

Os resultados são representados nos gráficos mostrados na figura 1:

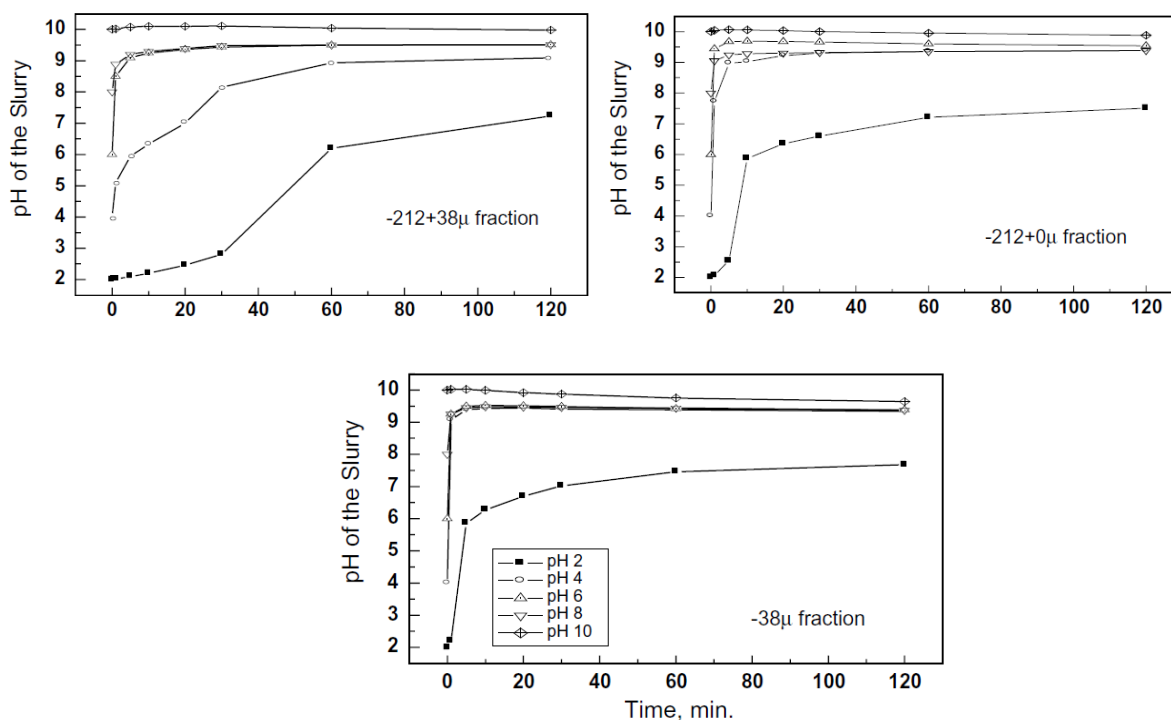


Figura 1. Variações no pH da polpa em função do tempo para diferentes faixas granulométricas de wollastonita condicionadas em água. Fonte: Prabhakar *et al.* (2005).

Os testes de dissolução de wollastonita em água mostraram que independente da granulometria da amostra, o pH de uma polpa constituída de wollastonita aumenta rapidamente nos 10 primeiros minutos de agitação e, em seguida, estabiliza-se em torno de 9,5. Tal fato foi observado para todos os valores de pH inicial da água, com exceção do pH 2 para as três faixas granulométricas. A rápida solubilização inicial e a estabilização do pH em torno de 9,5 é justificado pela troca de íons Ca^{2+} 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.

2.1.2. Microflotação e ângulo de contato

Testes de microflotação foram realizados com amostras das faixas granulométricas -212 +0 μm e -212 +38 μm de wollastonita pura em pH natural 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 solução 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 x 1,5 x 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 FIBRO 1100 DAT Dynamic Absorption Tester.

A figura 2 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.

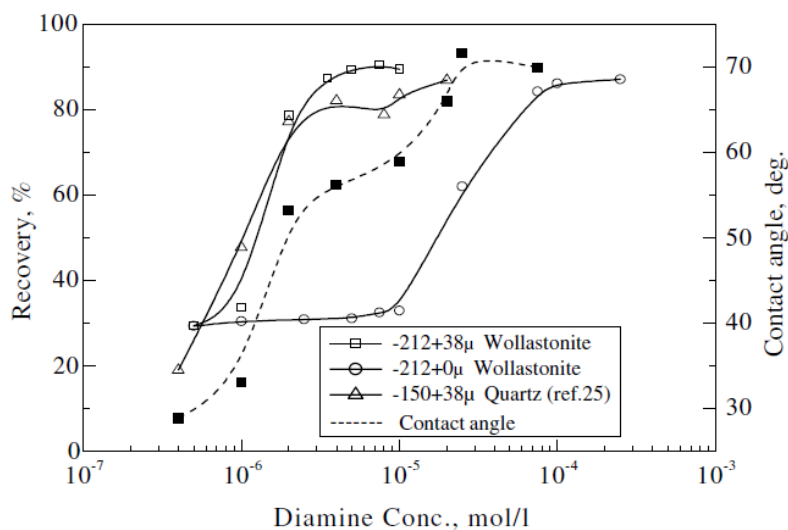


Figura 2. Flotação da wollastonita em função da concentração de diamina em pH natural (após a estabilização da polpa). Fonte: Prabhakar, Rao e Forsling (2005).

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

Os resultados também indicaram que a presença de finos no mineral (fração -212+0 μm) não altera a flotabilidade da wollastonita. Como esperado, a flotação com finos apenas requer maior concentração de diamina para atingir a mesma recuperação alcançada pela fração mais grossa (-212+38 μm).

Um aspecto interessante na flotação da wollastonita com amina é a forte dependência existente em relação à variação do pH. Ensaio utilizando $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L de diamina mostraram que o pH ideal para se obter a recuperação máxima de wollastonita na flotação utilizando-se $2,0 \times 10^{-6}$ mol/l de diamina 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.

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, conseqüentemente, 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).

Em baixos valores de pH, 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.

2.1.3. Estudos de refletância difusa e energia livre de superfície

Estudos de refletância difusa realizados a partir do espectro obtido por um modelo Perkin-Elmer 2000 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 em pH 6 – 8 e com concentração de diamina de $2,5 \times 10^{-5}$ mol/l, o que representa uma boa correlação com os resultados obtidos nos testes de microflotação, de ângulos de contato e de adsorção de amina.

A partir das medidas de ângulos de contato, os valores de energia livre de superfície para a wollastonita foram avaliados utilizando várias abordagens e correlacionando-o 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 de surfatante e, assim, melhor flotabilidade.

2.2. Testes de bancada

Para a concentração dos minérios de wollastonita, que comumente apresentam minerais como quartzo, feldspatos, calcita e dióxido de silício, além de minerais do grupo das granadas, é comum utilizar-se da flotação da calcita, antes ou depois da remoção dos minerais paramagnéticos 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 wollastonita dos outros silicatos.

Por fim, vale ressaltar que dependendo da destinação do minério de wollastonita não será necessário o processamento por todas as etapas citadas. Na indústria de cerâmica, por exemplo, a separação seletiva entre a wollastonita e os feldspatos presentes no minério é dispensada. Já o produto final para fabricação de concreto de alta resistência apresenta tanto a wollastonita quanto os minerais paramagnéticos, sendo dispensada a separação magnética.

2.2.1. Concentração por flotação

Nos estudos de rota de flotação para a wollastonita, destacam-se dois trabalhos executados pelo I.M.D. Laboratories Ltd. com minérios provenientes do depósito da Ram Petroleum localizado em Olden Township, província de Ontário no Canadá. Para isso, utilizou-se o minério com constituição de aproximada de 50% de calcita, 45% de wollastonita e 5% de quartzo e diopsídio. Esta constituição foi obtida através de análises de raios X.

No estudo realizado em 1989, as frações magnéticas foram retiradas através do separador magnético de rolo induzido Eriez. Primeiro a amostra passou por um campo de baixa intensidade sem gerar, praticamente, frações magnéticas. Em seguida, passou 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 testes 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 testes 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. Tendo uma recuperação de wollastonita de 47,6% e perda ao fogo de 1,85%.

Continuando os estudos, em 1991, o I.M.D. Laboratories realizou testes de flotação variando-se o tipo de moagem e reagentes.

Foram realizados quatro testes com sal de amina quaternária como coletor da wollastonita. Como depressor 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 (1,45%) e recuperação de wollastonita (45,6%).

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. Entre os resultados destaca-se a flotação reversa da wollastonita com o uso de uma emulsão formada por ácido fosfórico e dieteramina. 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 como coletor e amido como depressor.

2.2.2. Testes de separação magnética

Em geral, esta etapa 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) testaram 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 à úmido em moinhos de bolas até o tamanho -300 μm . Em seguida foi deslamado, sendo testada a faixa de -300 +0,025 μm . As variáveis operacionais utilizadas na concentração em WHIMS foram densidade de 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).

Entre os valores testados, obteve-se a maior redução de ferro da alimentação tendo o WHIMS um campo de 2,1 Tesla e alimentando-o com polpa de 15% de sólidos a uma taxa de 40 kg/h. A vazão de água de lavagem utilizada foi 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 .

3. CONCLUSÕES

A descoberta dos recursos de wollastonita no estado de Goiás representa uma possibilidade de diminuir a dependência de importações, e ainda, aumentar a utilização do minério no Brasil, já que o país vive um momento de aquecimento do mercado de construção civil. Para a viabilização desses recursos, faz-se necessário um estudo detalhado a fim de ampliar e aprofundar nas informações disponíveis sobre a wollastonita.

A literatura revisada neste trabalho orienta a respeito da concentração do minério contendo wollastonita, no entanto, muitas vezes informações relevantes sobre os testes realizados são ocultadas, dificultando a reprodução exata dos ensaios.

Diante das dificuldades encontradas na concentração do minério de wollastonita e da escassez de literatura disponível, o estudo das propriedades de superfície e ensaios de rotas de processo tornam-se de extrema importância para expandir o conhecimento existente sobre o mineral.

4. AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo auxílio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

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.

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.

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.

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.

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.