

6. SEPARAÇÃO CALCITA/FLUORITA

E.M. Coelho
P.A. Pinheiro Moreira

Maio/74

6. SEPARAÇÃO CALCITA/FLUORITA ⁽¹⁾

Elcio M. Coelho ⁽²⁾

Pedro A. Pinheiro Moreira ⁽³⁾

SINOPSE

Visando a separação calcita/fluorita de rejeitos da mineração de scheelita provenientes do RN, foram elaborados testes convencionais de flutuação sem resultados satisfatórios. Procurou-se então estudar os mecanismos de adsorção dos reagentes de flutuação na superfície destes minerais, com o objetivo de estabelecer condições mais favoráveis a esta separação.

-
- (1) Trabalho a ser apresentado no II Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, maio/1974
 - (2) Prof. Adjunto da UFMG, Eng^o de Minas e Metalurgista. (UFMG-1964), M.Sc., (Stanford Univ. Calif. - 1968) Ph.D. (Univ. British Columbia - 1972)
 - (3) Auxiliar de Ensino da UFOP; aluno do Curso de Pós-Graduação em Metalurgia da UFMG, B.Sc. Química (UFMG-1971).

INTRODUÇÃO

Fluorita (CaF_2), ocorre geralmente associada a sulfetos, silicatos e carbonatos. A separação da fluorita é feita em larga escala através de flutuação. Nos processos industriais, flutua-se primeiramente os sulfetos, com o uso de xantatos como coletores. Os silicatos e carbonatos são eliminados em uma operação subsequente onde a fluorita é seletivamente flutuada. Silicato de sódio é utilizado como depressor para minerais silicatados,

De maior complexidade entretanto é a separação da fluorita dos carbonatos. Dificuldades nesta separação decorrem da grande semelhança existentes entre as propriedades físico-químicas de superfície destes minerais (1,2,3). Em geral a depressão dos minerais carbonatados é obtida através da adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e de depressores orgânicos (1,2). Um dos depressores mais utilizados é o quebracho (ácido tânico, sob a forma de taniato). A fluorita é flutuada utilizando-se coletores "fortes", não seletivos (oleatos), num pH ligeiramente básico (7,5 a 8,5). É comum o uso de aquecimento para favorecer a seletividade (3).

Rejeitos resultantes de minerações de scheelita (CaWO_4), no Rio Grande do Norte, contêm minerais de valor, tais como: molibdenita (MoS_2), fluorita (3 a 7%), calcita (CaCO_3 , 10 a 15%) e outros. Como parte de um trabalho que visa estudar a possibilidade do aproveitamento econômico destes rejeitos, foram realizados testes para a separação da fluorita seguindo-se as etapas convencionais de flutuação deste mineral. Os resultados destes testes não foram satisfatórios.

O presente trabalho teve duplo objetivo. Primeiro estudar propriedades de superfície dos minerais calcita e fluorita. Segundo, de posse do conhecimento destas propriedades, desenvolver um método eficiente para a separação da fluorita dos rejeitos de mineração de scheelita.

b. Flutuação:

Testes de flutuação de fluorita utilizando oleato como coletor (método convencional) foram realizados de acordo com a referência 5.

Uma célula de laboratório Denver Sub A (dois litros de polpa, 200g de sólido na faixa de 200 a 325 mesh) foi empregada para a flutuação dos rejeitos de mineração de scheelita, com coletor aniônico (sulfonato). Estes testes foram realizados em pH variando de 6 a 9, sem e com adição (5, g/l) de carbonato de sódio. Utilizou-se ácido clorídrico e hidróxido de sódio como reguladores de pH. Tempos de condicionamento e de flutuação foram fixados em 2 minutos.

Teores de calcita e fluorita da fração flutuada e da não flutuada foram estimados por difração de raios-X.

Resultados

a. Natureza da carga de superfície:

Os resultados dos testes para determinação da natureza da carga de superfície dos minerais calcita e fluorita em diferentes pH e sem adição de outros reagentes de flutuação são apresentados na Figura 1. O IEP ("Isoelectric Point of Charge") da calcita foi observado no pH 9,5 e o da fluorita no pH 8,5, aproximadamente. Estes valores são concordantes com dados da literatura (6), o que mostrou que o método Roberts-Mular pode ser estendido para determinação da natureza da carga de superfície de certos sais.

3

Testes para determinação da natureza da carga eletrostática de superfície dos minerais calcita e fluorita, realizados de acordo com o método Roberts-Mular (4), mostraram que na presença de ions carbonáticos e em pH inferiores a cerca de 7,5, a superfície da calcita é positivamente carregada. Nestas mesmas condições, a fluorita apresenta-se com carga aproximadamente nula. Isto conduziu à hipótese de que coletores essencialmente aniônicos (sulfonatos) seriam eficientes para a flutuação seletiva da calcita em pH ligeiramente ácido e em presença de ions carbonáticos. Testes preliminares de flutuação, realizados em escala de laboratório, confirmaram esta hipótese.

Métodos Experimentais

a. Natureza da carga de superfície:

As determinações da natureza das cargas de superfície foram realizadas utilizando-se o método Roberts - Mular. Este método foi idealizado para a determinação da natureza das cargas de superfície de óxidos, onde os ions H^+ e $(OH)^-$ estão entre os principais ions determinadores do potencial eletrostático da superfície. As grandes vantagens do método são a rapidez e a simplicidade com que as determinações podem ser efetuadas. Mede-se apenas as variações de pH com poderes iônicos de suspensões contendo o mineral cuja natureza da carga de superfície está sendo estudada.

Partindo da hipótese de que H^+ e $(OH)^-$ estariam entre os principais ions determinadores de potencial dos minerais calcita e fluorita, o método Roberts-Mular foi aplicado, no presente trabalho, para a determinação da natureza da carga de superfície destes sais (materiais químicos p.a) em presença de reagentes de flutuação (pH, carbonato de sódio, quebracho, ácido oleico).

Testes similares realizados com a adição de carbonato de sódio mostraram que a natureza da carga da superfície de ambos os minerais, calcita e fluorita, é afetada pela concentração de ions carbonáticos na solução (figura 2). No caso de calcita um aumento na concentração de ions carbonáticos deslocou o IEP para pH de valores mais baixos (cerca de 7,5 com 4 g/l de carbonato de sódio). No caso da fluorita os ions carbonáticos parecem ser adsorvidos como ions contrários (atraídos eletrostaticamente pela carga de superfície oposta) neutralizando portanto a carga de superfície deste mineral, em região de pH abaixo do IEP. As curvas da figura 2 mostram claramente que em pH ligeiramente ácido a superfície da calcita é carregada positivamente ao passo que a da fluorita tende para a neutralidade. Este fato levou os autores a estudar a possibilidade de se flutuar seletivamente o mineral calcita, com um coletor essencialmente aniônico (sulfonato), em pH ligeiramente ácido e com adição de carbonato de sódio.

Testes para determinação da natureza da carga de superfície foram também realizados adicionando-se à polpa quebracho e ácido oleico (isoladamente ou em misturas). Observou-se que a natureza da carga de superfície tanto da calcita quanto da fluorita é inalterada pela presença destes reagentes.

b. Testes de flutuação:

Conforme mencionado anteriormente, a aplicação de métodos convencionais de flutuação de fluorita (oleatos) aos rejeitos de minerações de scheelita resultou em fracasso.

Análises semi-quantitativas (difração de raios-X) indicaram que empregando-se sulfonato como coletor (sem adição de carbonato de sódio ambos os minerais, calcita e fluorita, são coletados em pH onde a carga de su-

superfície destes minerais é positiva (pH abaixo dos respectivos IEP). Com a adição de carbonato de sódio e calcita continua a ser flutuada abaixo do IEP, mas a fluorita passou a não responder satisfatoriamente ao processo de flutuação em qualquer pH estudado (pH 6 a 9). Estes resultados estão de acordo com as observações descritas no item anterior.

Conclusões

1. O método Roberts-Mullar (óxidos) pode ser aplicado para determinação da natureza da carga de superfície de alguns sais.

2. A natureza da carga de superfície dos minerais calcita e fluorita não é afetada pela presença de quebracho ou de oleatos em solução. Entretanto, íons carbonáticos produzem profundas alterações. Com a adição de carbonato de sódio o IEP da calcita (pH = 9,5) pode ser deslocado para pH bem inferiores (pH 7,5 , 4 g/l de Na₂CO₃). No caso da fluorita, a adição do carbonato de sódio impede que a carga de superfície do mineral assumia valores positivos.

3. Sem a adição de carbonato de sódio, coletores essencialmente aniônicos flutuam, não seletivamente, os minerais calcita e fluorita em pH ligeiramente ácido.

4. Com a adição de carbonato de sódio, calcita pode ser flutuada por coletores aniônicos em pH ligeiramente ácidos, ao passo que o mesmo não ocorre com a fluorita.

REFERENCIAS

1. Gaudin, A.M., Flotation, 2ª ed. Mc Graw-Hill Book Co., Inc. 1957
2. Rogers, J., Froth Flotation, 50th. Anniversary volume , cap. 7, 1972
3. Klassen, V.L., Mokrousov, V.A., An Introduction to the theory of flotation. Butterworths, London, 1965
4. Mular, A.L., Roberts, R.B., A Simplified Method to determine Isoelectric Points of Oxides. Transaction, vol. LXIX, 1966
5. Selected Laboratory Experiments in Mineral Dressing. School of Mines and Metallurgy University of Missouri, Technical Series, nº 90, 1955
6. Parks, G.A., The Isoelectric Points of solid oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems Chemicals Reviews. Amer. Chem. Soc., nº 67, 121, (1967).

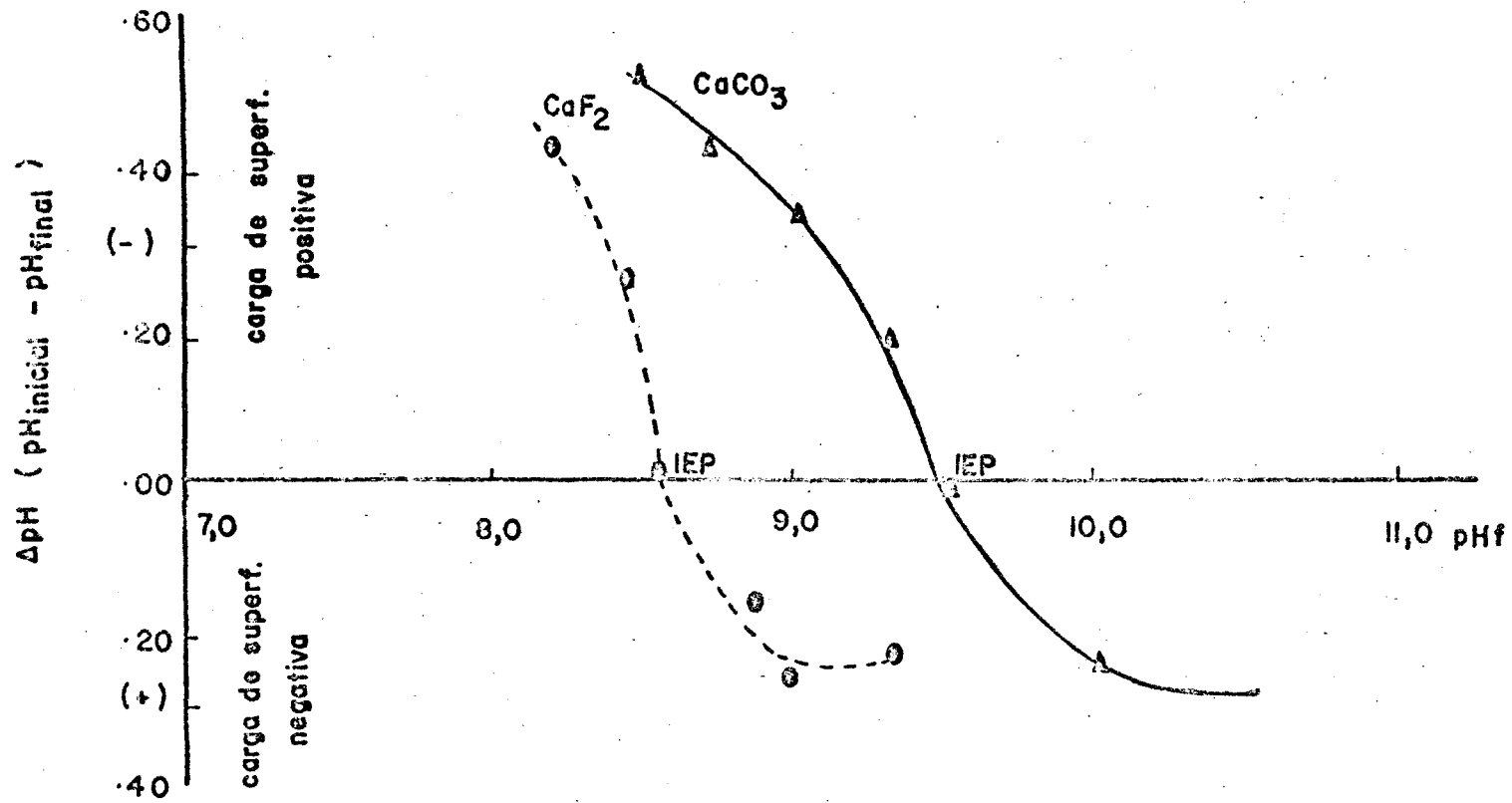


Figura I - Determinação da natureza da carga de superfície da calcita e fluorita, sem adição de carbonato de sódio.

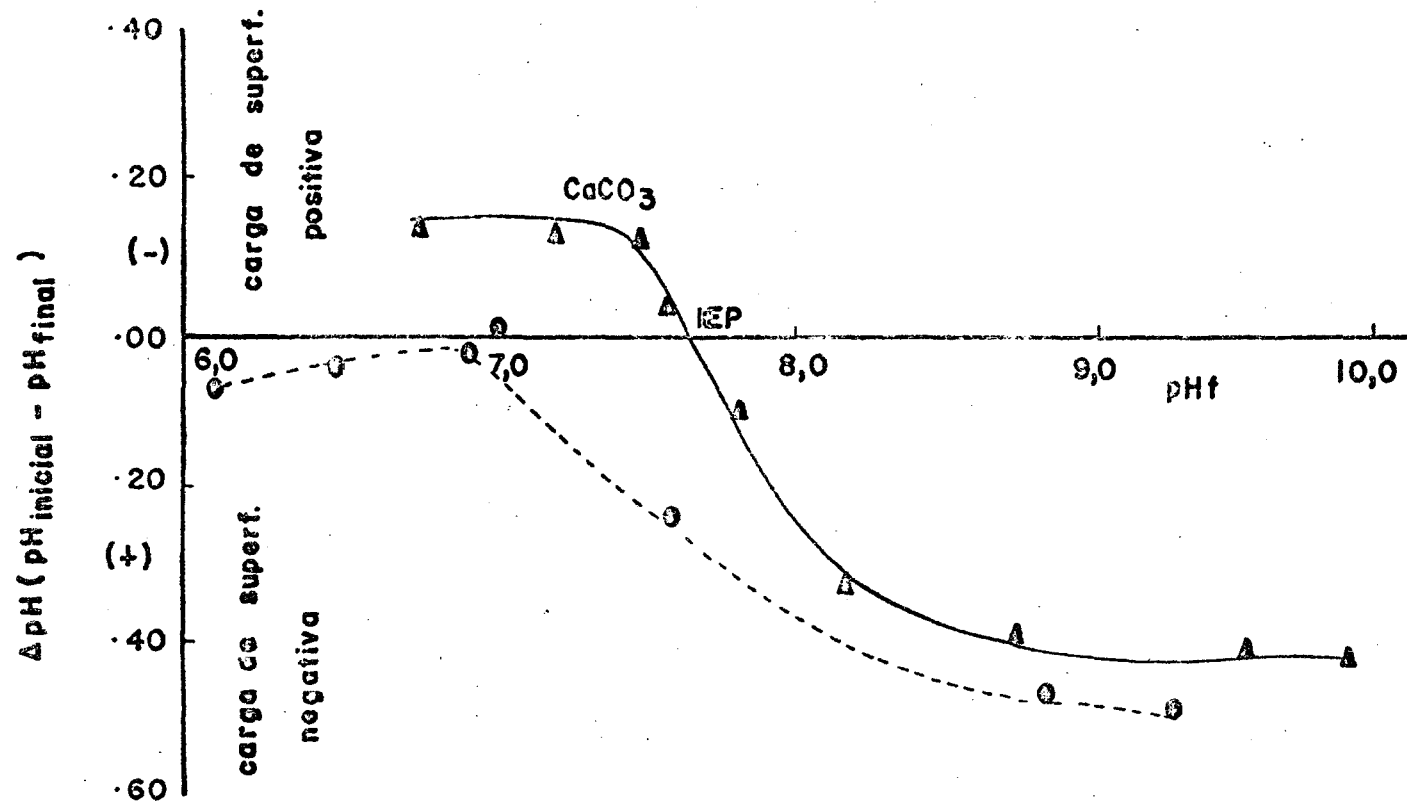


figura 2 - Determinação da natureza da carga da superfície da calcita e fluorita, com adição (4g/l) de carbonato de sódio