

QUANTIFICAÇÃO DE CALCITA E DOLOMITA EM AMOSTRAS COM MINERALOGIA COMPLEXA PELA SUA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO.

R. Neumann¹, C.L. Schneider¹

1 – Setor de Caracterização Tecnológica, Coordenação de Análises Minerais – CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Avenida Ipê, 900, CEP 21941-590 – Rio de Janeiro, RJ
E-mail: cschneid@cetem.gov.br e rneumann@cetem.gov.br

RESUMO

Calcita associada com dolomita, ou outras associações de carbonatos são comuns em minérios pouco ou não alterados. A quantificação destes carbonatos, no entanto, é muito complicada quando ocorrem mais carreadores dos elementos a partir dos quais os minerais poderiam ser calculados por estequiometria, o que também é uma situação longe de ser exceção. Além de cálculos estequiométricos baseados em análises químicas, a quantificação dos carbonatos poderia ser obtida por difração de raios X (principalmente pelo método de Rietveld), ou por estequiometria a partir da quantificação dos grupos aniônicos (carbonato) de cada um dos minerais. A quantificação por difração de raios X pode ser problemática por diversas razões, inclusive pela forte orientação preferencial dos carbonatos. Quantificar CO₂ derivado de calcita e dolomita, por outro lado, é teoricamente possível através de análises termogravimétricas, mas na prática somente CO₂ liberado total é quantificado.

Por estas razões, e ante a real necessidade de se quantificar os carbonatos para estudar eficiência de processamento dum minério de fósforo, foi desenvolvido um método baseado em estequiometria a partir do CO₂ liberado pela decomposição em ácido tanto por dolomita quanto por calcita. A massa do gás liberado para um ou outro mineral é atribuída pelo comportamento cinético das reações com calcita e dolomita. Comparação com resultados do ensaio em padrão sintético, e por comparação com a quantificação total de carbonatos obtida por análise termogravimétrica, indica que o método apresenta um erro da ordem de 10%, sempre subestimando ambos os minerais.

PALAVRAS-CHAVE: calcita; dolomita; cinética de dissolução; quantificação de minerais.

1. INTRODUÇÃO

Os carbonatos calcita e dolomita são minerais de ganga comuns, e que assumem um papel progressivamente mais importante na mineração brasileira à medida que minérios não alterados são minerados, em decorrência, entre outros fatores, da exaustão dos níveis lateríticos superiores e de técnicas de prospecção mais apuradas, que identificam jazidas em subsuperfície. Recursos minerais associados a carbonatitos e metais básicos, ferrosos e nobres associados a corpos máficos/ultramáficos são exemplos.

A quantificação de calcita e dolomita (e eventualmente outros carbonatos, como ankerita e siderita) costuma ser feita a partir de dados de composição química. Processos menos demandantes ou mineralogias mais simples permitem cálculos estequiométricos a partir dos dados de perda por calcinação (supondo-se que outras perdas de massa não existam, ou sejam quantificáveis) e das análises de Mg e Ca. Estes resultados podem ser refinados se a composição química média de cada um dos carbonatos for analisada – a partir de concentrado de grãos catados, ou mais comumente por análises pontuais por dispersão de energia ou de onda (respectivamente EDS em microscópio eletrônico e microsonda eletrônica). A aplicabilidade destes cálculos estequiométricos pode ainda ser estendida a composições mineralógicas mais complexas se a perda de massa for determinada por análise termogravimétrica (ATG), ao invés de perda por calcinação (ou perda ao fogo) convencional. Numa ATD, os diversos eventos de perda de massa podem ser discriminados e associados às faixas de temperatura diferentes em que ocorrem, e desta forma a massa da eliminação do CO₂ dos carbonatos pode ser separada, por exemplo, daquela de umidade, água adsorvida ou estrutural de outros minerais, pressupondo-se sempre que as faixas de temperatura não se sobreponham. A escolha do gás de purga durante a ATG também pode ser importante, principalmente para evitar ou provocar oxidação de fases com gases inertes ou oxidantes, respectivamente.

Quando outros minerais são também carreadores de Ca e/ou Mg, já não é mais possível quantificar calcita e dolomita por estequiometria, a não ser que a quantidade destes minerais possa ser determinada por metodologia independente. Estes casos são comuns em minérios relacionados a carbonatitos, onde também podem ocorrer um ou mais dos seguintes, inclusive em teores elevados: apatita, anfibólios, piroxênios, pirocloro e filossilicatos como micas, vermiculita, argilominerais e seus interestratificados, e outros. Boa parte dos citados ocorre com variações consideráveis de composição, inclusive coexistindo numa mesma amostra. Este problema é mais comum na transição do minério alterado para seu precursor fresco. Micas, anfibólios, piroxênios e feldspatos são também carreadores de Ca e Mg muito comuns em rochas básicas e ultrabásicas mineralizadas. Estas paragêneses minerais, em ambos os casos, impedem a aplicação de cálculos estequiométricos razoáveis.

A individualização dos carbonatos pode ser bastante complicada, como será discutido, mas para muitos processos é viável agrupar calcita e dolomita como “carbonatos” indistintamente, na caracterização dos minerais de ganga. Há, no entanto, uma demanda principal para a sua quantificação individualizada, quando um dos carbonatos é particularmente prejudicial ao processo. Eventualmente a quantificação de ambas as fases também é necessária quando há a possibilidade de se comercializar algum (sub)produto com especificações mais rígidas.

2. MATERIAS E MÉTODOS

A amostra estudada é uma rocha fosfática da zona de transição entre o carbonatito fresco e o produto de sua alteração. Foi detectada uma necessidade premente de se desenvolver uma metodologia viável para quantificação dos carbonatos, uma vez que havia a possibilidade de apenas um deles interferir negativamente nos resultados da flotação da apatita, e esta correlação teria que ser testada.

A quantificação de calcita e dolomita na amostra estudada é complicada. Diversas fases carreadoras de Ca (apatita, filossilicatos como flogopita, vermiculita, clorita, uma smectita e prováveis interestratificados) e Mg (filossilicatos, eventualmente outros silicatos e óxidos) além dos carbonatos, inviabilizam os cálculos estequiométricos a partir da composição química da amostra. A presença de minerais de composição variável e dos filossilicatos interestratificados inviabiliza quantificação por difração de raios X, inclusive pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld). A forte clivagem dos carbonatos gera orientação preferencial quando o pó é conformado no porta-amostra, que tem que ser modelado e acaba sendo um outro limitante importante à aplicação do método de Rietveld, e ainda mais de outros métodos, para quantificação por difração de raios X. Assim, foram testadas análises térmicas (termodiferenciais e termogravimétricas - ATD/TG) e análise da cinética de liberação de CO₂ em ácido clorídrico diluído.

As análises térmicas (termodiferencial e termogravimétrica) foram executadas em equipamento TA Instruments SDT 2960, utilizando-se aproximadamente 15 mg de amostra, em diversas configurações. Os ensaios foram executados com rampas de aquecimento constantes de 5 a 10°C/min, ou com programação isotérmica até massa constante nas temperaturas-chave, e ainda estáticos (sem fluxo de gás) ou com fluxo de 10 mL/min de nitrogênio ultrapuro ou de ar sintético.

Desenvolveu-se um método de quantificação de calcita e dolomita a partir dos cálculos estequiométricos baseados na quantidade dos respectivos grupos aniônicos carbonato, liberados na forma de CO_2 por ataque com HCl diluído (5% m/V). A atribuição de qual mineral liberou CO_2 baseou-se no monitoramento das cinéticas de dissolução destes minerais, uma vez que a reação da calcita é muito mais rápida do que a da dolomita.

Na melhor configuração analítica que se desenvolveu, aproximadamente 3 g da amostra moída (~100% abaixo de 100 μm) foram reagidos com uns 60 g do HCl diluído (5% m/V) num becher baixo e de boca larga, posicionado sobre o prato de uma balança analítica, registrando-se a evolução da perda de massa a cada segundo pelo seu interfaceamento com um microcomputador, por 9×10^3 s, tempo suficiente para dissolução dos dois minerais. Estes dados de perda de massa foram corrigidos pela subtração dos dados obtidos de maneira idêntica para uma amostra inerte, com a função, principalmente, de compensar o efeito da evaporação do líquido.

O logaritmo da fração remanescente da amostra (portanto massa inicial = 1) foi graficamente plotado contra o tempo de reação. Neste gráfico, o processo de liberação de CO_2 por dissolução, tanto de calcita quanto de dolomita, resulta em retas, cuja inclinação depende da constante cinética. Como a dissolução da calcita é mais rápida, no início do procedimento a sua dissolução predomina sobre a da dolomita, e portanto a inclinação da curva resultante da dissolução simultânea é maior. Um exemplo é apresentado na Figura 1 (curva cheia). Depois de consumida a calcita, em aproximadamente 3000 s, resta a dissolução da dolomita, e na Figura 1 observa-se uma reta a partir de então. Outra reta (tracejada), correspondente ao modelo cinético de primeira ordem da dissolução da dolomita, foi ajustada visualmente à curva de dissolução a partir deste ponto, e o resíduo após subtração resultou numa segunda reta, correspondente à dissolução da calcita, plotada na Figura 2. O trecho até 3000 s desta curva de fração remanescente também é uma reta. O fato de ser possível o ajuste visual num gráfico facilita sobremaneira a análise dos resultados, o que pode ser visualizado nas Figuras 1 e 2. A intersecção da curva de fração remanescente com a origem corresponde ao total de CO_2 da amostra, e a intersecção da curva do modelo cinético da dolomita fornece o total de CO_2 eliminado pela dissolução da dolomita. O CO_2 devido à calcita é calculado pela diferença.

O método desenvolvido foi aferido num padrão sintético composto de calcita, dolomita e quartzo puros.

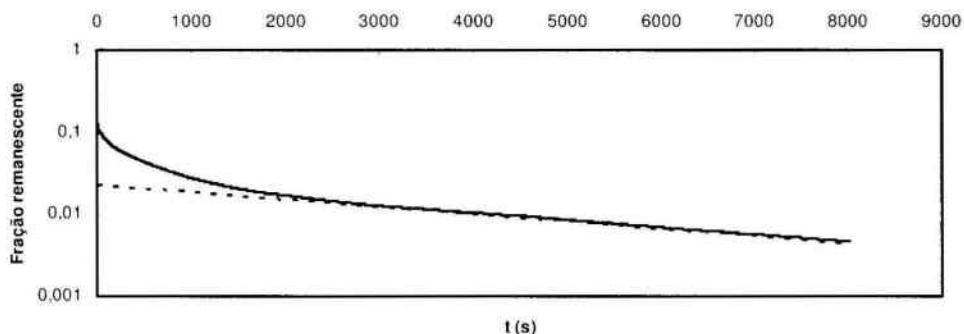


Figura 1 – Exemplo de determinação de dolomita e calcita a partir dos gráficos de fração remanescente da amostra contra o tempo de reação. Linha cheia – fração remanescente, linha tracejada – curva do modelo cinético, primeira ordem, da dolomita.

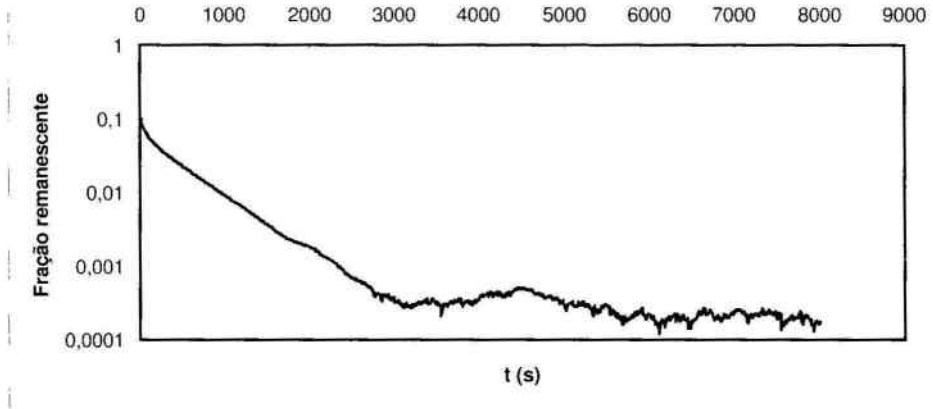


Figura 2 – Continuação do exemplo de determinação de dolomita e calcita a partir dos gráficos de fração remanescente da amostra contra o tempo de reação. Linha cheia – fração remanescente, após subtração dos dados calculados pelo modelo cinético de primeira ordem, da dolomita, correspondendo portanto à dissolução da calcita.

3. RESULTADOS

As análises térmicas não geraram os resultados esperados, uma vez que os eventos de perda de massa de calcita e dolomita ocorreram simultaneamente. Esperava-se uma perda do CO_2 correspondente à fração molar de magnesita na dolomita em temperaturas mais baixas, da ordem de 550°C , e do CO_2 de sua fração molar de calcita junto com a do mineral calcita em temperaturas mais elevadas. Isto permitiria quantificação por estequiometria de dolomita e calcita, respectivamente a partir da perda no primeiro pico, e pela diferença da perda de massa total do segundo pico (a aproximadamente 900°C) menos a fração molar de calcita devida à dolomita. Supõe-se que tanto a mistura dos dois minerais quanto o vapor de água gerado pela deshidroxilação dos silicatos hidratados tenham tido o efeito de reduzir a temperatura do segundo evento para aproximadamente concomitante ao primeiro.

A Figura 3 ilustra uma análise termogravimétrica da fração $-210+149 \mu\text{m}$ (a curva termodiferencial, usada para balizar com maior precisão início e fim dos eventos, não é apresentada). Dois eventos de redução de massa podem ser observados, o primeiro da temperatura ambiente até 200°C , e o segundo, expressivo, de 500 a 800°C . O primeiro evento corresponde à umidade, da temperatura ambiente até aproximadamente 100°C , e até 200°C provavelmente ocorre a eliminação de água adsorvida, ainda mais se for considerada presença de vermiculita, clorita, smectita e seus interstratificados. O evento de 500 a 800°C concentra num só a eliminação do CO_2 que corresponde à degradação tanto de calcita quanto de dolomita, como já foi discutido. Não é possível separar os dois eventos sucessivos. A perda total de massa de $17,14\%$ corresponde a $35,93$ de dolomita, ou a $38,95\%$ de calcita.

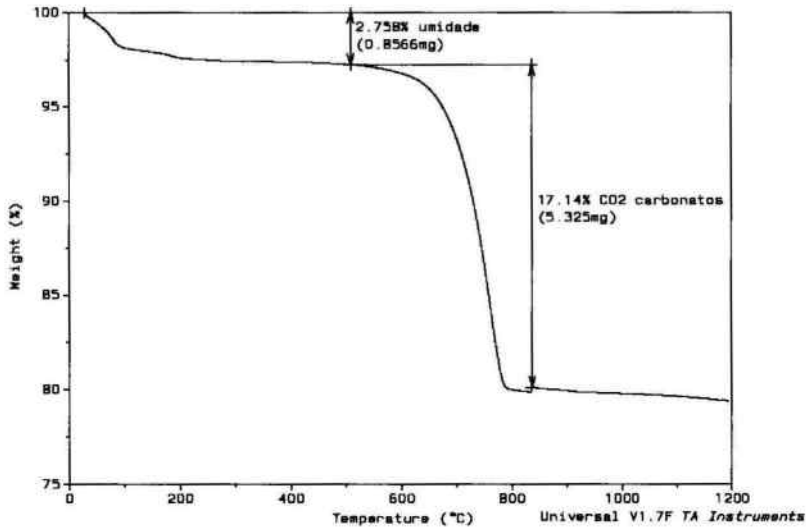


Figura 3 – Curva de análise termogravimétrica da amostra contendo carbonatos.

Os resultados da quantificação de calcita e dolomita por cálculos estequiométricos baseados na quantidade dos respectivos grupos catiônicos carbonato, com atribuição pelas cinéticas de dissolução (ou quantificação por cinética de dissolução, de forma abreviada), estão apresentados na Tabela I, e graficamente na Figura 4. A Tabela I também compara os valores medidos pelo método proposto com aqueles conhecidos do padrão sintético. Neste caso, observa-se que o erro é de aproximadamente 10%, sempre subestimando o teor dos carbonatos. A análise termogravimétrica da Figura 1, que se refere à fração -210+149 μm , calcula 35,93 de dolomita ou 38,95% de calcita pela perda de CO_2 , resultado este que também indica que o resultado por cinética de dissolução está subestimado entre 7,35 e 14,53%. Se for considerado que calcita e dolomita são aproximadamente equitativos nesta fração, este erro também deve ser intermediário, por volta de 11%.

Os dados plotados na Figura 4 mostram a variação sistemática na quantidade de dolomita e calcita com o tamanho de partícula, a partir de uma distribuição equitativa até 149 μm , com predomínio de dolomita e forte queda do teor de calcita nas frações de tamanho intermediário (149 a 53 μm), e predomínio de calcita nos finos do minério.

Tabela I – Quantificação de calcita e dolomita, por cinética de dissolução, de frações da amostra analisada, e comparação de composição de padrão sintético com composição medida.

Faixa de tamanho (μm)	% dolomita	% calcita	% carbonatos
-297+210	16,98	15,61	32,59
-210+149	14,95	18,34	33,29
-149+105	20,55	11,43	31,98
-105+74	18,20	6,70	24,90
-74+53	16,14	7,50	23,64
-53+44	14,88	14,32	29,20
-44+37	6,29	13,86	20,15
-37	3,98	21,93	25,92
Padrao sintético	6,28	22,48	28,76
Padrao analisado	5,74	20,25	25,99
Erro da análise	-8,60	-9,92	-9,63

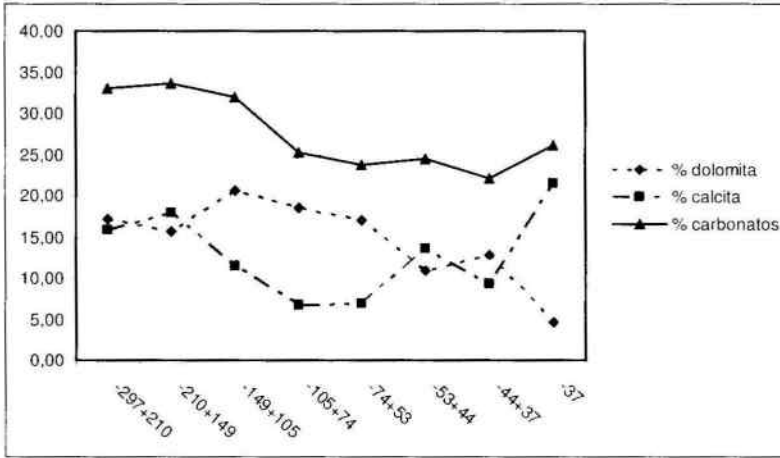


Figura 4 – Quantificação de calcita e dolomita de frações da amostra, por cinética de dissolução.

4. CONCLUSÕES

O método de quantificação de calcita e dolomita por cálculos estequiométricos baseados na quantidade dos respectivos grupos aniônicos carbonato, com atribuição pelas cinéticas de dissolução (ou quantificação por cinética de dissolução, de forma abreviada), é uma maneira viável de se quantificar calcita e dolomita em amostras de paragênese complexa, contendo outros carreadores de Ca e Mg além dos carbonatos. Desta forma, é possível obter dados que permitem a correlação de desempenho de operações unitárias de processamento mineral com a quantidade de um ou de outro carbonato. O erro, preliminarmente medido em apenas um padrão sintético, é da ordem de 10%, sempre subestimando os carbonatos. A comparação com resultados de análise termogravimétrica também resulta em erro similar.

O comportamento cinético da dissolução em sistemas particulados certamente está sujeito a influências das mais diversas. O efeito da distribuição de tamanho das amostras, que se reflete na área superficial disponível para reação, será abordado numa próxima etapa deste trabalho, e considera-se que algum tipo de normalização poderá reduzir consideravelmente o erro, e ampliar a aplicabilidade do método.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Vanessa de Almeida Rocha e Mona Andrade Abdel-Rehim pelas análises térmicas e discussões.