

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, ESTUDO DO POTENCIAL ZETA E FLOTABILIDADE DA APATITA E CALCITA*

*Isabel de Sousa Batista Carvalho¹
Matheus Ruas Bezerra²
Andréia Bicalho Henriques³
Paulo Roberto Gomes Brandão⁴*

Resumo

Minerais fosfáticos variam muito na sua composição, e esses diferentes minérios requerem incontáveis técnicas de mineração. Neste trabalho, o objetivo é estudar a composição de um minério fosfático e suas características eletrocinéticas, por meio de amostras de apatita e calcita. A partir das técnicas de difração e fluorescência de raios X e espectrometria no infravermelho, foi possível realizar a caracterização mineralógica das amostras, permitindo identificar as fases de apatita e calcita, e identificar os elementos presentes em cada amostra. Dados morfológicos e imagens foram obtidos a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura e microanálises químicas. As medidas do potencial zeta foram realizadas utilizando o nitrato de potássio como eletrólito indiferente e os pontos isoelétricos encontrados foram: pH 7 para a apatita; e pH 6 para a calcita. Nas faixas de concentração do coletor estudadas, a apatita apresentou flotabilidade maior que 90% para concentração do coletor igual a 10,0mg/L, principalmente pH 9, e a calcita apresentou melhor flotabilidade nessa mesma concentração de coletor, entretanto não houve um pH que se destacasse igual no caso da apatita.

Palavras-chave: Apatita; Calcita; Minério fosfático

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION, STUDY OF THE POTENTIAL ZETA AND FLOTABILITY OF APATITE AND CALCITE

Abstract

Phosphate minerals vary a lot in composition, and these different ores require countless mining techniques. In this work, the objective is to study the composition of a phosphate ore and its electrokinetic characteristics, through samples of apatite and calcite. From the techniques of X-ray diffraction and fluorescence, and infrared spectrometry, it was possible to perform the mineralogical characterization of the samples, allowing the identification of the apatite and calcite phases, and identify the elements present in each sample. Morphological data and images were obtained from the scanning electron microscopy technique and chemical microanalysis. The zeta potential measurements were performed using the potassium nitrate the electrolyte indifferent and the isoelectric points found were: pH 7 for apatite; and pH 6 for calcite. In the concentration bands studied, apatite presented flotability bigger than 90% for collector concentration equal to 10,0mg/L, mainly pH 9, and calcite also presented better flotability in the same collector concentration, however there wasn't pH that stood out like in the case of apatite.

Keywords: Apatite; Calcite; Phosphorus ore

¹ Mestranda em Tecnologia Mineral, estudante, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais e Brasil.

² Graduando em Engenharia de Minas, estudante, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais e Brasil.

- ³ *Doutorado em Tecnologia Mineral, professora, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais e Brasil*
- ⁴ *PHD em Tecnologia Mineral-Canada, professor emérito, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais e Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A mineração de fosfato envolve a extração de minérios ricos em substâncias com íon fosfato. Muitos processos químicos diferentes usam fosfatos, e sua mineração proporciona uma das mais importantes fontes de fósforo para uso na síntese de fertilizantes químicos. Fertilizantes químicos são produzidos em grande escala, e são importantes para o sucesso da agricultura em muitos países, como é o caso do Brasil.

A apatita é um mineral do grupo dos fosfatos, que possui três variantes: hidroxiapatita, fluorapatita, e clorapatita, assim designados por causa de altas concentrações de íons Hidróxido(OH⁻), Fluoreto(F⁻), e Cloreto(Cl⁻), respectivamente, em sua estrutura cristalina. É um dos poucos minerais a serem produzidos e utilizados por sistemas biológicos, seu cristal possui dureza semelhante à do vidro e sua fórmula geral é Ca₃(PO₄)₂(OH, F, Cl).

A calcita é um mineral com composição química CaCO₃, com clivagem perfeita e romboédrica. O emprego mais importante da calcita é na fabricação de cimentos e cal para argamassa. Também é usado como corretor de pH em solos ácidos.

Neste trabalho, foram feitos estudos com três amostras minerais, sendo duas de apatita e uma de calcita, com a finalidade de caracterizá-las e de estudar sobre suas propriedades eletrocinéticas e flotabilidade. Para isso, as amostras foram submetidas aos testes de difração e fluorescência de raios X, espectrometria no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microanálise química. Além disso, foi medido o potencial zeta, utilizando a técnica de eletroforese e nitrato de potássio como eletrólito indiferente, e foram realizados testes de microflotação usando oleato de sódio como coletor em algumas concentrações e variando o pH.

2 DESENVOLVIMENTO

Foram estudadas, neste trabalho, três amostras, sendo duas de apatita, coletada de região de pegmatito em Minas Gerais e outra de Tapira-MG, e uma amostra de calcita, de região de pegmatito em Minas Gerais.

Todas as amostras foram submetidas a análises por difratometria de raios X, identificação de elementos por espectrometria de fluorescência de raios X e espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A partir disso, foram escolhidas as amostras de apatita e calcita provenientes de regiões de pegmatito em Minas Gerais que foram submetidos aos testes de potencial zeta e microflotação.

2.1 Caracterização mineralógica

A análise por difração de raios X (DRX) permite a identificação mineral através da caracterização de sua estrutura cristalina. É usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes difracte em muitas direções específicas, produzindo um gráfico, o difratograma. Cada estrutura cristalina produz um padrão de difração característico e para interpretar os resultados, recorre-se a um banco de dados.

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro de raios-X para amostras em pó, marca Philips-PANalytical sistema Empyrean, com os detectores tipo proporcional de Xe selado e de estado sólido X'Celerator. Tubo de cobre (Z=29): λ Kα médio = 1,54184Å -- λ Kα1 = 1,54056Å. As condições instrumentais foram:

varredura de 3 a 90° em 2 θ , 40kV, 40mA, passo de 0,06 (2 θ) e tempo por passo de 3segundos.

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível identificar somente a fase apatita nas amostras das duas apatitas e, já na amostra calcita, apenas a fase calcita.

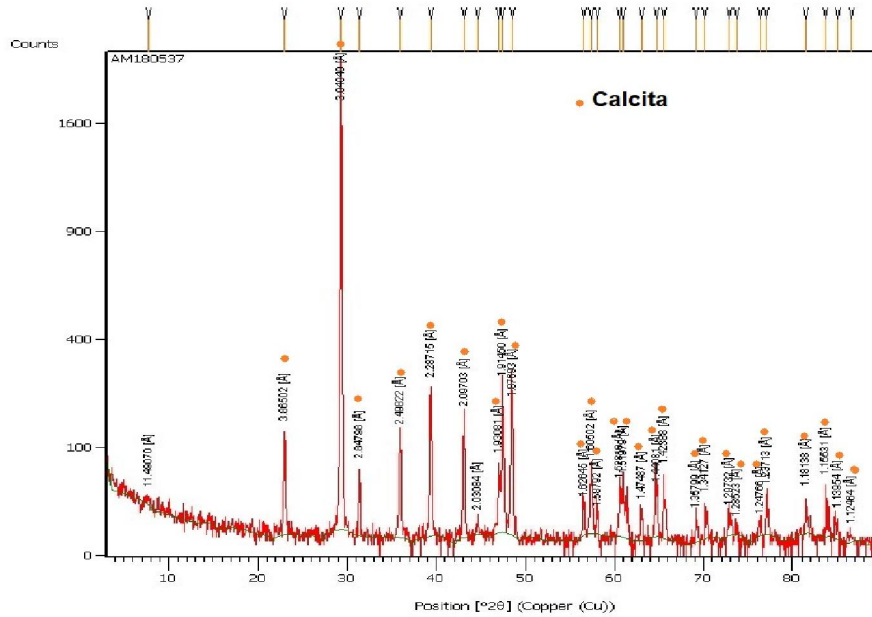


Figura 1. Difratograma da amostra de calcita.

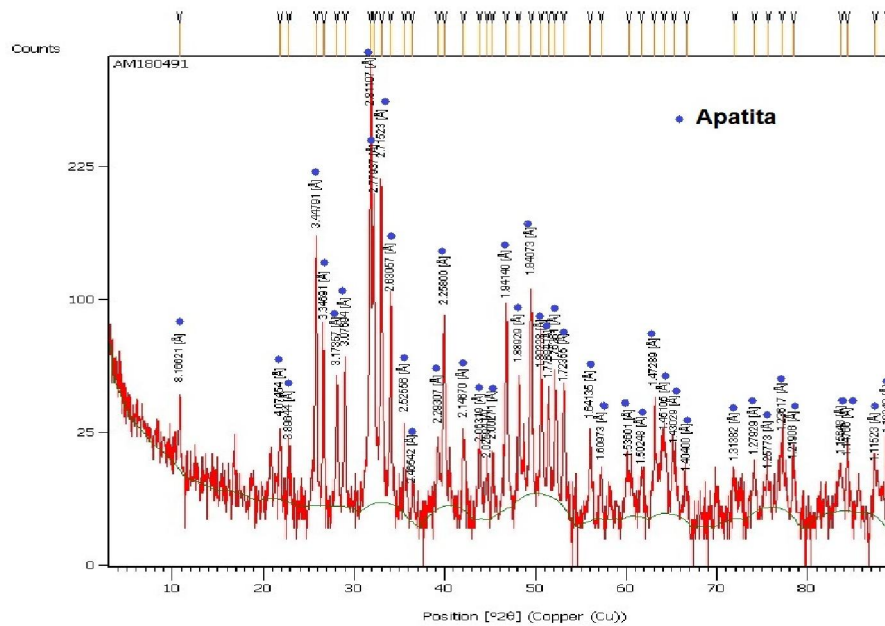


Figura 2. Difratograma da amostra de apatita de Tapira-MG.

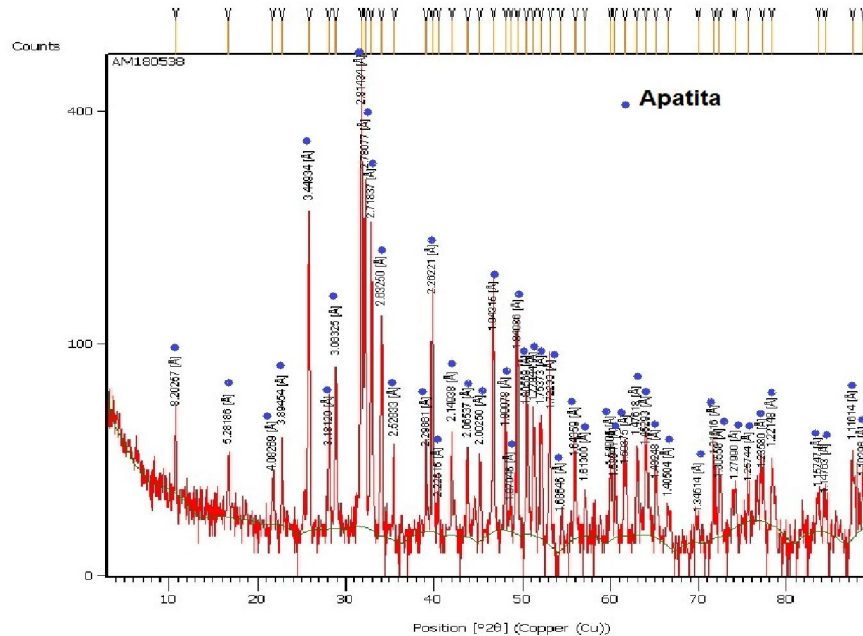


Figura 3. Difratoograma da amostra de apatita.

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica capaz de identificar os elementos de uma dada amostra mineral. Neste método, o material a ser analisado é atingido com um feixe de raios X que interage com os átomos da amostra provocando a ionização das camadas mais internas dos átomos.

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no espectrômetro Philips-PANalytical PW 2400, com tubo de anodo de ródio. Essa técnica forneceu, então, os elementos químicos presentes em cada amostra, como se pode observar na Tabela (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados de fluorescência de raios-X das amostras dos minerais apatita, apatita de Tapira-MG e calcita

Ocorrência	Apatita	Apatita Tapira-MG	Calcita
Alto	P, O	P, O	C, O
Médio	-	-	Ca
Baixo	Ca, Si	Ca, Si	-
Traço	Fe, Mn, Cr, Ce, S, Cl, Mg, F	Fe, Mn, Ce, S, Mg, Sr, Zr, Ti, Al, Na, F	Fe, S, P, Si, Mg

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra e é de muita importância na análise química qualitativa. As análises foram executadas em um espectrômetro marca Bruker, modelo Alpha. É possível observar os espectros no infravermelho das amostras de apatita MG, apatita de Tapira-MG e calcita nas Figuras (Figuras 4,5 e 6). A partir dessa análise, foi visível a identificação dos harmônicos do Grupo PO_4 para o mineral apatita (vibração do PO_4 na região $1000cm^{-1}$), nas duas amostras de apatita, e para a amostra de calcita, observou-se

as vibrações: 870 cm^{-1} deformação angular fora do plano, 1400 cm^{-1} estiramento anti-simétrico, e 710 cm^{-1} deformação angular no plano.

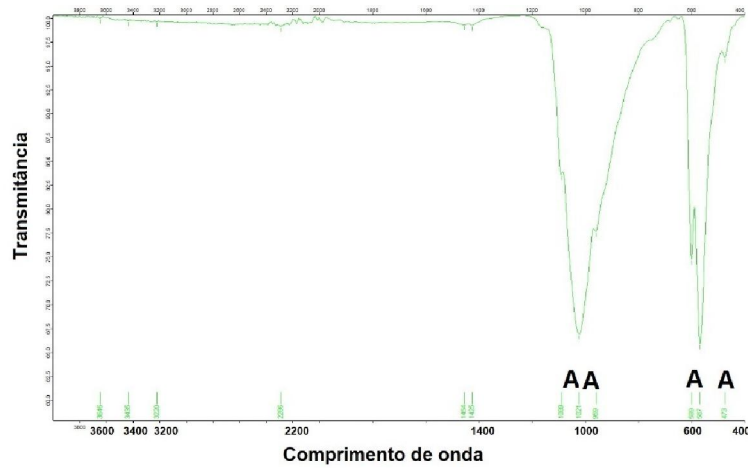


Figura 4. Espectro no infravermelho da amostra de apatita.

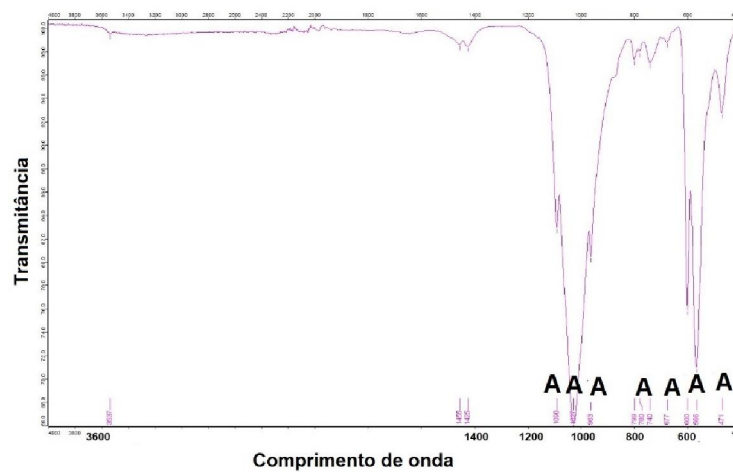


Figura 5. Espectro no infravermelho da amostra de apatita de Tapira-MG.

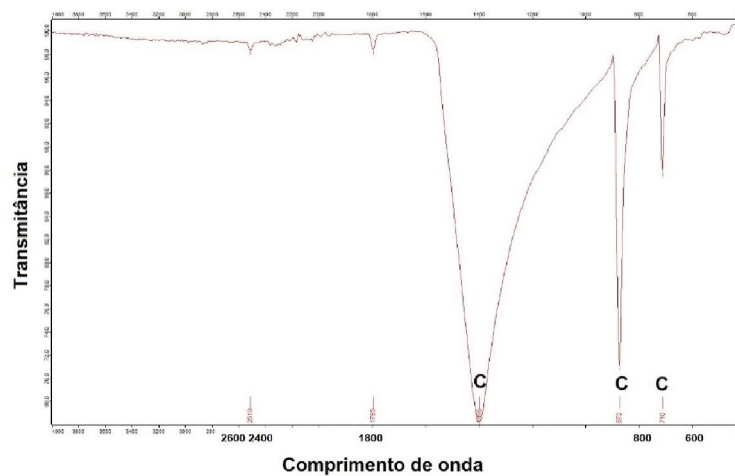


Figura 6. Espectro no infravermelho da amostra de calcita.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada para produzir imagens de alta resolução e amplificação da superfície de uma amostra. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial.

As Figuras (Figuras 7,8 e 9) correspondem às imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura das amostras de apatita de Tapira-MG, apatita e calcita. É possível observar, por exemplo, na amostra de calcita o comportamento romboédrico característico desse mineral.

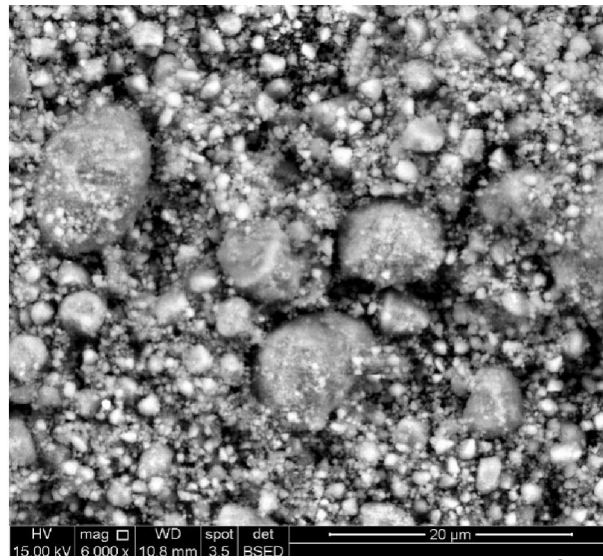


Figura 7. Imagem de elétrons retroespalhados da apatita de Tapira-MG com aumento de 6000x.

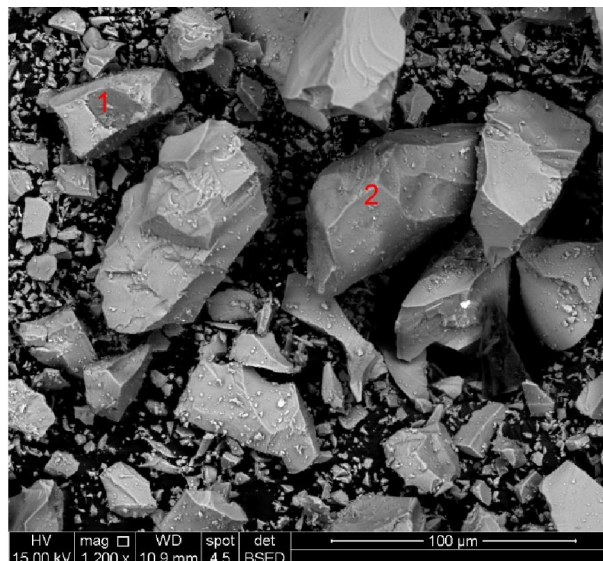


Figura 8. Imagem de elétrons retroespalhados da apatita com aumento de 1200x.

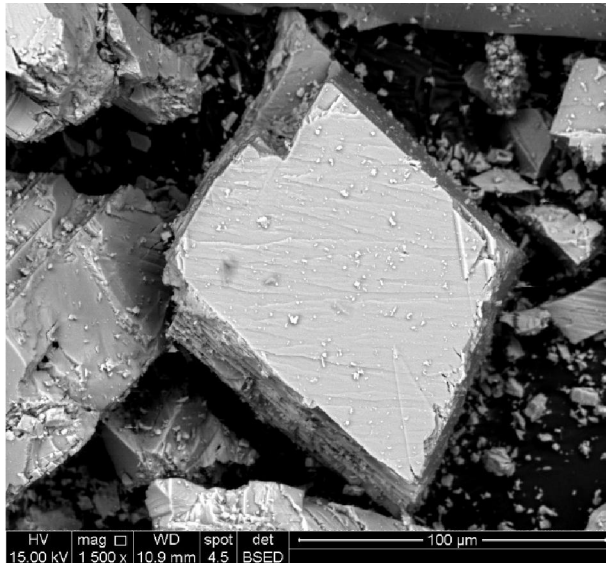


Figura 9. Imagem de elétrons retroespalhados da calcita com aumento de 1500x.

Paralelamente ao processo de formação de imagens, a formação de raios-X emitidos pela amostra e a sua detecção permitem a realização da microanálise elemental (EDS). Ele permite determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra, identificando assim, de forma simples, de qual mineral se trata.

Foram realizadas microanálises nas três amostras como é possível observar nas Tabelas (Tabelas 2, 3 e 4).

Tabela 2. Microanálise EDS da amostra apatita Tapira-MG em porcentagem

Área	Ca	P	Si	F	O	Mineral
	42,16	19,81	2,46	3,29	32,28	Apatita

Tabela 3. Microanálise EDS da amostra apatita em porcentagem

Área	Ca	S	P	Si	F	O	Mineral
1	5,47	4,03	0,31	58,83	0,32	31,04	Quartzo
2	39,89	0,74	19,09	0,79	3,49	36	Apatita

Tabela 4. Microanálise EDS da amostra calcita em porcentagem

Área	Ca	O	C	Mineral
	43,01	40,63	16,36	Calcita

4.2 Estudo do potencial zeta

Fenômenos eletrocinéticos, que envolvem a interação entre efeitos mecânicos e elétricos como movimento na interface, têm grande aplicação em química coloidal e superficial. Os dois efeitos eletrocinéticos mais importantes nesse campo são a eletroforese e as medidas de potencial de escoamento[1].

O potencial zeta é o potencial medido com parâmetros experimentais estudados no plano de cisalhamento. Este potencial determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação [2].

O ponto isoelétrico (PIE) é o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento se anula [3].

As medidas do potencial zeta realizadas num medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese e solução eletrolítica de KNO_3 ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) como eletrólito indifferente. Na Figura (Figura 10), é possível observar a variação do potencial zeta com o pH para as amostras calcita e apatita. A amostra de calcita apresentou valor de pH no ponto isoelétrico próximo de pH 6, e já a apatita apresentou ponto isoelétrico próximo de pH 7.

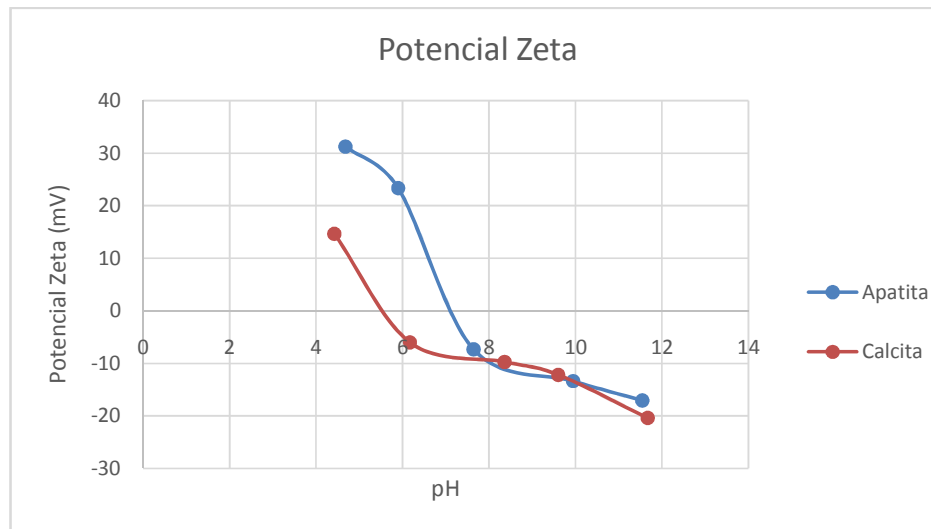


Figura 10. Gráfico da variação do potencial zeta com o pH das amostras.

4.3 Microflotação

Testes de microflotação normalmente são realizados em tubo de Hallimond com adição de coletores em dosagens de preferência intermediárias [4]. Essa técnica é utilizada com o intuito de avaliar as respostas de minerais puros perante a flotação tradicional.

Neste trabalho, foi avaliado apenas o oleato de sódio como coletor, e os testes foram feitos nas mesmas condições tanto para a apatita, quanto para a calcita: vazão de gás nitrogênio a 40 mL/min, faixa granulométrica menor que 150 μm e maior que 106 μm , massa inicial de 1g, agitação magnética, tempo de condicionamento de 5 minutos e tempo de flotação de 1 minuto.

As Figuras (Figuras 11, 12, 13 e 14) apresentam curvas de flotabilidade para diferentes concentrações do coletor oleato de sódio (2,5 mg/L, 5,0 mg/L, 7,5 mg/L, 10,0 mg/L). A Apatita apresentou melhores resultados na concentração de coletor igual a 10,0 mg/L em toda a faixa de pH analisada (maior que 90%). A calcita apresentou, também, maior flotabilidade na concentração de coletor igual a 10,0 mg/L em toda a faixa de pH analisada (aproximadamente maior que 50% e menor que 65%). Além disso, é possível observar que, para todas as dosagens de coletor, a apatita apresentou maior flotabilidade quando comparada a calcita.

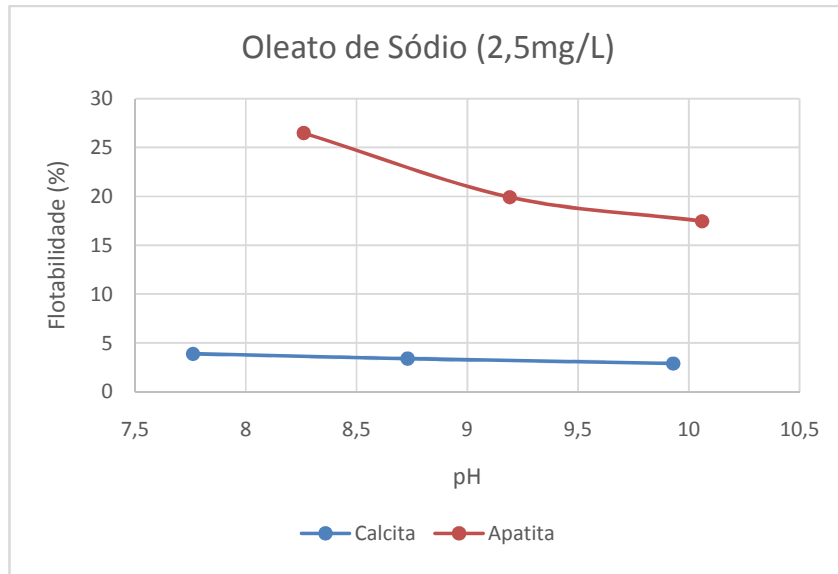


Figura 11. Flotabilidade dos minerais apatita e calcita versus pH usando a concentração do coletor igual a 2,5mg/L.

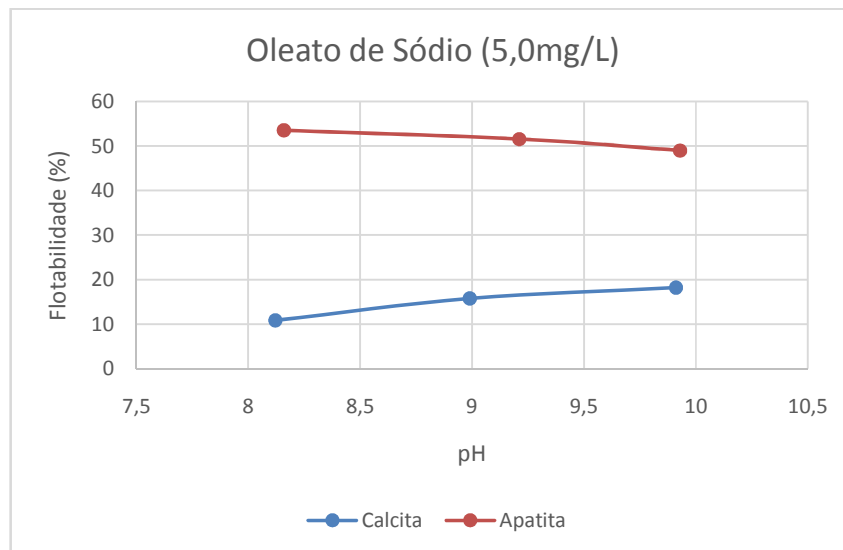


Figura 12. Flotabilidade dos minerais apatita e calcita versus pH usando a concentração do coletor igual a 5,0mg/L.

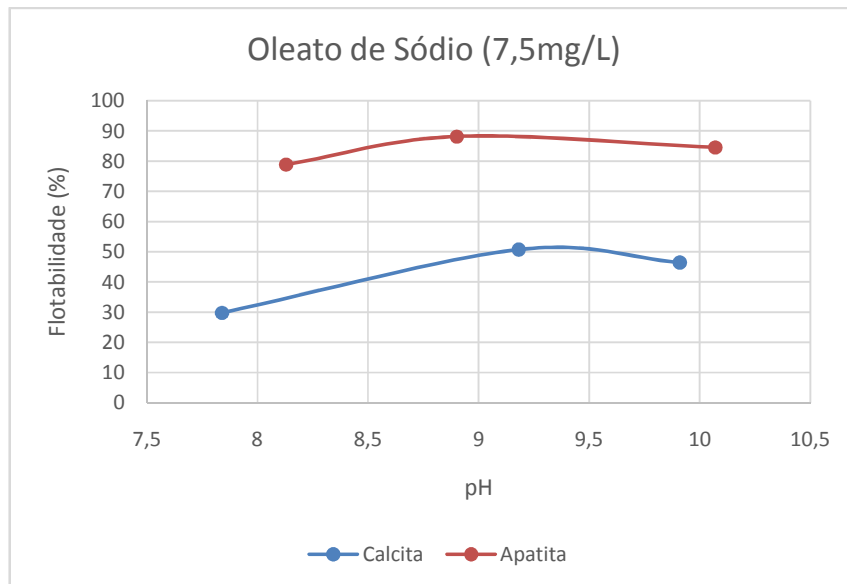


Figura 13. Flotabilidade dos minerais apatita e calcita versus pH usando a concentração do coletor igual a 7,5mg/L.

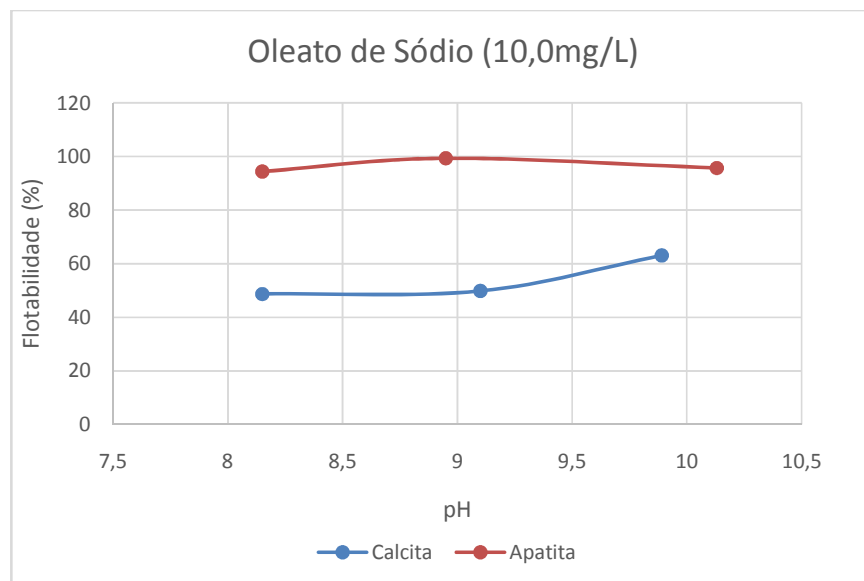


Figura 14. Flotabilidade dos minerais apatita e calcita versus pH usando a concentração do coletor igual a 10,0mg/L.

3 CONCLUSÃO

Na amostra de apatita e apatita de Tapira-MG, identificou-se somente o mineral apatita, por meio das técnicas de DRX, FRX, infravermelho e MEV/EDS. Pelas mesmos testes, detectou-se apenas o mineral calcita, na amostra de calcita, tratando-se, assim, de três amostras minerais puras.

A amostra de apatita apresentou valor do ponto isoelétrico próximo de pH 7 e a de calcita próximo de pH 6.

Percebeu-se que, para todas as dosagens de coletor, a apatita apresentou maior flotabilidade quando comparada a calcita. A Apatita denotou melhores resultados na concentração de coletor igual a 10,0mg/L em toda a faixa de pH analisada (maior

que 90%) e a calcita apresentou, também, maior flotabilidade na concentração de coletor igual a 10,0mg/L em toda a faixa de pH analisada (entre 50% e 65%).

Agradecimentos

Agradeço a FAPEMIG pelo financiamento da pesquisa e ao PPGEM.

REFERÊNCIAS

- 1 Gilmara Mendonça Lopes. Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita. Tese de doutorado. 2013; p.1-162.
 - 2 Andréia Bicalho Henriques. Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita. Tese de Doutorado. 2012; p.1-233.
 - 3 Andréia Bicalho Henriques. Caracterização e estudo do potencial zeta de hematitas originárias do quadrilátero ferrífero e Carajás. XXIV ENTMME. 2011; p.1-8.
 - 4 Angela Nair Avelar. Caracterização dos minerais do grupo da apatita e carbonatos no minério sílico-carbonatado de Catalão, Go, e sua relevância no processo de flotação. Tese de doutorado. 2018; p.1-151.
-