

CONSTITUIÇÃO DE APATITAS BRASILEIRAS E HIDROFÓBI
CIDADE NA PRESENÇA DE OLEATO DE SÓDIO

João Martins da Silva*
Laurindo de Salles Leal Filho*
Élcio Marques Coelho**
Sônia Margarida de Assis*

* Departamento de Engenharia de Minas da UFMG
** Departamento de Engenharia Química da UFMG

Rua Espírito Santo, 35/702
30000 - Belo Horizonte, MG.

RESUMO.

Apatitas de diversas procedências foram caracterizadas quanto à sua heterogeneidade de constituição, grau de cristalinidade e rugosidade superficial (qualitativamente). Testes de hidrofobicidade foram então realizados visando estabelecer correlações com essas características. Pôde-se constatar um pronunciado efeito da heterogeneidade de constituição, um efeito possível da rugosidade e a não influência da cristalinidade na hidrofobicidade das apatitas, em função do pH, na presença de oleato de sódio 5×10^{-5} M.

ABSTRACT

Studies of constitution heterogeneity, degree of crystallization and surface roughness (qualitative) were correlated with results of hydrophobicity tests carried out on apatite crystals from different deposits, at various pH and in the presence of 5×10^{-5} M sodium oleate. It was been found that the degree of hydrophobicity of the minerals depend strongly on heterogeneity of surface and subsurface due to chemical and mineralogical composition. The effects of the degree of crystallization and the surface roughness on the hydrophobicity of apatite was less pronounced.

INTRODUÇÃO.

Tem sido prática corrente, ao se estudar mecanismos de flotação, relegar a segundo plano as características intrínsecas dos minerais como variável a ser investigada. Por outro lado, diversos pesquisadores têm demonstrado que muitas dessas características são determinantes da intensidade com que os minerais interagem com espécies químicas presentes em soluções aquosas.

Nas apatitas naturais pode ocorrer a presença de vários elementos químicos além dos seus constituintes principais (1,2). Em condições de laboratório e na natureza é possível a obtenção de fosfato de cálcio com diferentes proporções de material amorfo (3,4), sendo amplamente conhecida a ocorrência de colofana, uma apatita criptocristalina (5). Sabe-se que a estrutura cristalina determina a flutuabilidade nativa de certos minerais (6).

Mais recentemente tem sido dada ênfase às heterogeneidades química, mineralógica e morfológica, como fatores determinantes da interação de superfícies minerais com espécies químicas. Muitos resultados aparentemente discordantes de IEP ("Isoelectric Point") e PZC ("Point of Zero Charge"), obtidos com um mesmo mineral, são atualmente explicáveis em termos dessas heterogeneidades (7,8). Parsonage et alii (9) apresentaram evidências definitivas de que a performance da flotação da barita é altamente dependente de sua textura superficial e conteúdo de ferro.

Em 1983, alguns dos autores (10,11) alertaram para a necessidade de um programa de pesquisas de caracterização dos fosfatos brasileiros dando ênfase a aspectos mais fundamentais, normalmente não contemplados numa caracterização dita simplesmente tecnológica. Foram apresentados dados da literatura e resultados experimentais obtidos pelos autores que mostraram a necessidade do desenvolvimento de novos critérios de caracterização visando à interpretação e desenvolvimento de processos, bem como ao planejamento de lavra.

Este trabalho representa mais um esforço no sentido de atingir-se os objetivos do programa acima mencionado.

MATERIAIS E MÉTODOS.

Amostras.

As apatitas de Catalão-GO, Tapira-MG, Jacupiranga-SP e Itataia-CE foram isoladas de seus respectivos minérios através de separações físicas. A apatita de Monteiro-PB (associada a pegmatito) foi obtida no comércio na forma de cristais, submetidos à mesma sequência de separações físicas das anteriores para garantir-se as mesmas chances de contaminação externa. As apatitas assim separadas apresentaram os seguintes teores de P_2O_5 : Catalão, 40,2; Tapira, 41,1; Jacupiranga, 38,2; Itataia, 40,8.

Partículas entre 65 e 100 mesh Tyler foram selecionadas em lupa binocular e submetidas a testes de cristalinidade segundo a técnica proposta por Termini e Palmer (4) através de espectrometria de infravermelho. Essa técnica foi baseada na observação de espectros de infravermelho de espécies amorfas e cristalinas com vários graus intermediários. Esses espectros apresentaram uma gradual de composição do pico de absorção característico do íon antissimétrico PO_4^{3-} , de uma única banda de absorção para as espécies amorfas a uma dupla de bem definidos picos para as espécies mais puramente cristalinas.

A decomposição da banda de absorção relativa ao íon PO_4^{3-} ocorrente por volta do número de onda 600 cm^{-1} foi medida como se mostra na Figura 1. Uma linha base foi traçada por estimativa visual entre os pontos de mais alta transmissividade, localizados no final da banda de absorção, marcando os limites da área A_1 . Os dois pontos mínimos de transmissividade da banda foram inferidos ligados para limitar a área de decomposição A_2 .

Medidas as áreas, criou-se a função de decomposição da banda, SF ("splitting function"), onde $\text{SF} = A_1/A_2$, que assume valores iguais a zero para situações onde $A_1 = 0$, isto é, situações onde aparece no espectro uma única banda de absorção, característica das espécies amorfas (Figura 2).

Os valores obtidos apresentaram uma precisão de $\pm 3\%$ e foram comparados com resultados fornecidos pela difração de raios X, obtendo-se um coeficiente de correlação de aproximadamente 80%. Uma limitação prática do método é o limite de detecção da cristalinidade de espécies que apresentam fase cristalina menor ou igual a 15% em peso.

Heterogeneidade de constituição.

Partículas entre 65 e $100 \mu^*$ totalmente liberadas e que apresentavam superfícies lisas e limpas foram cuidadosamente selecionadas por escolha manual, em lupa, com aumento de 100 vezes. As análises foram realizadas com a utilização do espectrômetro de energia dispersiva. Os resultados percentuais apresentados correspondem à normalização dos espectros obtidos. Isto é, para cada pico do espectro é selecionado um número fixo de canais (faixa de energia de raios X) e com a utilização do microcomputador, a integral de cada pico é dividida pela soma das integrais de todos os picos. Obtem-se, assim, uma análise aproximada de cada elemento. Elemento de número atômico menor que 11, bem como o oxigênio, não são detectados.

Hidrofobicidade.

Os testes de flutuabilidade em tubo de Hallimond, técnica amplamente conhecida, foram aqui denominados testes de hidrofobicidade. Foi utilizada a fração -100 + 150 mesh Tyler, 1,0 g de material por teste, oleato de sódio como coletor e HCl e NaOH como moduladores de pH. O tempo de condicionamento foi de 1 minuto e a vazão de ar foi de 60 ml por minuto. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. Usou-se água destilada em todos os testes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Cristalinidade.

Os valores de SF obtidos neste trabalho foram plotados na Figura 3, que correlaciona a função SF com a percentagem de material cristalino, determinado por difração de raios X, em apatitas naturais e artificiais.

Como pode ser constatado através do diagrama da Figura 3, as apatitas provenientes de Catalão (CAT), Tapira (TAP), e Monteiro (MON), estão relacionadas a percentagens de cristalinidade em torno de 100%, enquanto as de Jacupiranga (JAC) e Itatiaia (ITA) apresentam cristalinidade de 60 e 70%, respectivamente.

* μ^* = mesh Tyler

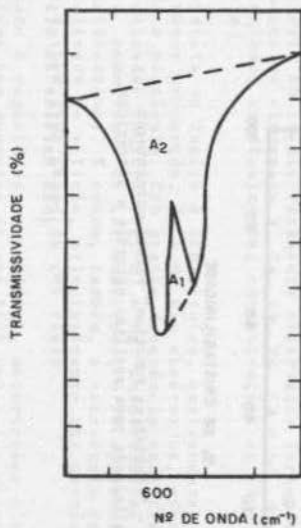


Figura 1 - Espectro de infravermelho relativo a apatitas cristalinas: 2 bandas de absorção, definindo as áreas A_1 e A_2 .

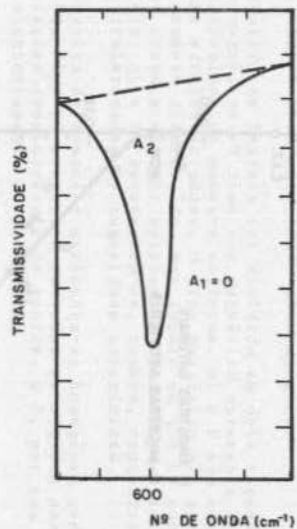
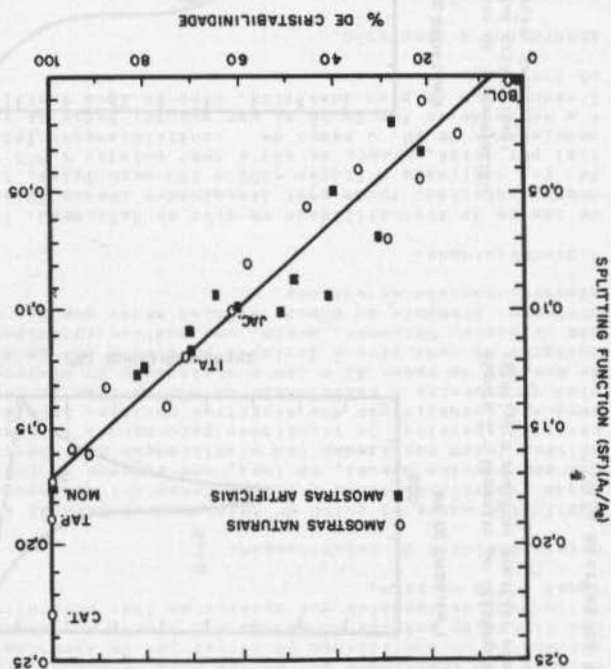


Figura 2 - Espectro de infravermelho relativo a apatitas amorfas: somente um pico de absorção, $A_1 = 0$.

João Martins da Silva

João Martins da Silva

Figura 3 - "Splitting function" versus porcentagem de cristalinidade para apatitas naturais e sintéticas.



A colofana boliviana apresentou somente uma banda de absorção ($S_F = 0$), o que a coloca no intervalo de 0 a 15% de cristalinidade, devido às limitações do método.

Heterogeneidade de constituição.

Os resultados das análises em microsonda eletrônica são descritos a seguir. Deve-se ressaltar que se trata de uma análise normalizada, e que as porcentagens não expressam o verdadeiro teor do elemento; mesmo assim, tais análises são úteis para a verificação da heterogeneidade de constituição das partículas. A heterogeneidade química se caracteriza pela presença de elementos estranhos à composição do mineral não ocorrendo em associações que sugiram a existência de uma fase mineralógica distinta. A ocorrência de elementos concentrados em regiões individualizadas sugere heterogeneidade mineralógica.

A apatita de Itataia foi dividida em dois tipos: magnético e não magnético. O tipo não magnético apresenta P, Ca, Si e Fe distribuídos de maneira uniforme. Al e U são encontrados em regiões particularizadas. O tipo magnético não apresenta Fe uniformemente distribuído. Nos locais em que se concentra, seu teor chega a atingir valores 10 vezes superiores à média da partícula. Al e Si apresentam-se, também, concentrados em regiões particularizadas de rugosidade proeminente.

A apatita de Monteiro apresenta-se homogênea com os elementos P, Ca, Si e Cl presentes em todas as regiões analisadas, sem variações consideráveis de teores. O S, por sua vez, distribui-se aleatoriamente na partícula.

A apatita de Jacupiranga apresenta uma matriz constituída predominantemente de P, Ca e Si, às vezes ocorrendo Al. Fe e Mg se apresentam em regiões particularizadas em teores nunca superiores a 5%, acompanhados de Si, P, Ca e Cb em teores raras vezes superiores a 0,1%. Nessas regiões ainda se pode observar, às vezes, a presença de S em teores variando entre 0,1 e 8%. O teor de Si não apresenta variação considerável de uma região para outra.

A apatita de Catalão apresenta-se constituída, basicamente, de P e Ca tendo-se detectado pequena quantidade de Cl em algumas regiões. Em locais raramente observados foram detectados conjuntamente os elementos P, Ca, Si, Fe, La e Nd, com o Fe e o La atingindo, eventualmente, concentrações de 14 e 5%, respectivamente.

A apatita de Tapira é constituída, basicamente, de P, Ca e Si em menor proporção. Fe e Mg são observados, eventualmente, em toda a partícula. Com grande frequência encontram-se regiões localizadas contendo Fe, Al e Mg. Em partículas selecionadas à lupa como sendo de cor amarelada, o Fe apresenta teores mais significativos. É comum, também, a ocorrência de concentração localizada de silício, principalmente nas partículas selecionadas à lupa como sendo de cor clara.

Quanto à rugosidade superficial, observações visuais de imagens obtidas com aumentos de até 5400 vezes (as micrografias estão disponíveis com os autores) só mostraram heterogeneidade significativa para a apatita de Itataia. Uma observação de um número maior de partículas deve, contudo, ser levada a efeito para tirar-se conclusões mais fundamentadas.

Hidrofobicidade.

A Figura 4 apresenta curvas de percentagem de hidrofobicidade em função do pH, a uma concentração de oleato de sódio de $5 \times 10^{-5} M$.

Evidencia-se uma pronunciada semelhança na hidrofobicidade das apatitas de Monteiro, Catalão e Jacupiranga, notadamente entre os valores de pH 8 e 10. Neste intervalo a hidrofobicidade é praticamente independente do pH. Como já foi discutido anteriormente, essas apatitas têm em comum a sua grande homogeneidade química e, conseqüentemente, mineralógica. As partículas selecionadas à lupa como sendo homogêneas ($-65 + 100 \mu m$), apresentaram, nas análises de microsonda eletrônica, raras ocorrências de concentrações localizadas dos elementos químicos detectados. Também não foram detectadas diferenças significativas na rugosidade superficial. Do ponto de vista da cristalinidade, as apatitas de Monteiro e Catalão mostraram-se mais cristalinas, 100%, contra 60% para Jacupiranga. Parece evidente, portanto, que a cristalinidade, neste intervalo, não tem efeito significativo sobre a hidrofobicidade.

As apatitas de Itataia e Tapira apresentaram um comportamento totalmente diferente em relação ao grupo anterior. Nota-se um menor grau de hidrofobicidade em toda a faixa de pH investigada (7 a 11). O aspecto geral das duas curvas é semelhante, com ambas apresentando uma marcante dependência do pH. Um máximo de hidrofobicidade em torno do pH 9,0 pode ser observado para a apatita de Itataia, enquanto para a de Tapira o máximo ocorre em torno do pH 10,0. A característica comum entre as duas apatitas refere-se à contaminação pelo elemento Fe. A apatita de Tapira possui elevada proporção de material cristalino (cerca de 100%), enquanto a de Itataia apresenta uma proporção menor (cerca de 70%). As micrografias das duas apatitas (não apresentadas no texto) mostram, por outro lado, que a apatita de Itataia possui uma superfície com rugosidade proeminente, enquanto a de Tapira não apresenta rugosidade significativa. Outra característica notável da apatita de Itataia em relação às outras é a sua grande heterogeneidade química, sugerindo, também, uma significativa heterogeneidade mineralógica.

Testes no separador eletromagnético Frantz com a fração usada nos testes de hidrofobicidade ($-100 + 150 \mu m$) mostraram que cerca de 60% de apatita de Itataia apresenta apreciável susceptibilidade magnética, com frações magnéticas sendo retidas em todos os campos do aparelho. Foram então realizados testes de hidrofobicidade com os produtos obtidos, representando diversos valores de susceptibilidade magnética. Os resultados, apresentados na Figura 5, mostram que o grau de hidrofobicidade é também uma função da susceptibilidade magnética. O assunto está sendo investigado a um nível mais detalhado.

CONCLUSÃO.

Dos parâmetros investigados (grau de cristalinidade, heterogeneidade de constituição e rugosidade superficial) apenas a heterogeneidade de constituição parece ter-se evidenciado como causa direta da baixa tendência à hidrofobicidade das apatitas de Itataia e Tapira. A aparente rugosidade superficial da apatita de Itataia pode contribuir, ao lado de sua heterogeneidade de constituição, para a sua baixa hidrofobicidade; contudo, a hipótese dificilmente poderá ser testada.

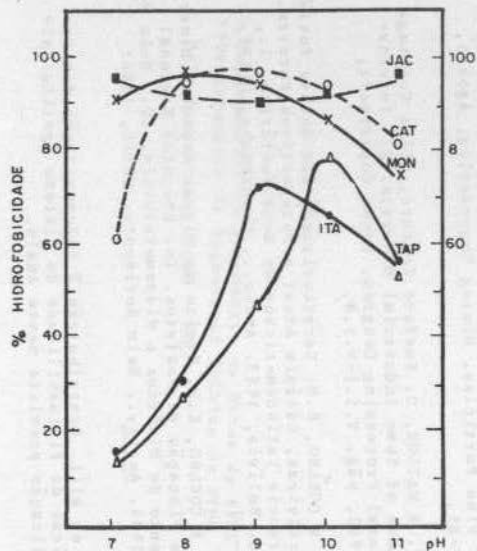


Figura 4 - Hidrofoobicidade de diversas apatitas em solução $5 \times 10^{-5} M$ de oleato de sódio.

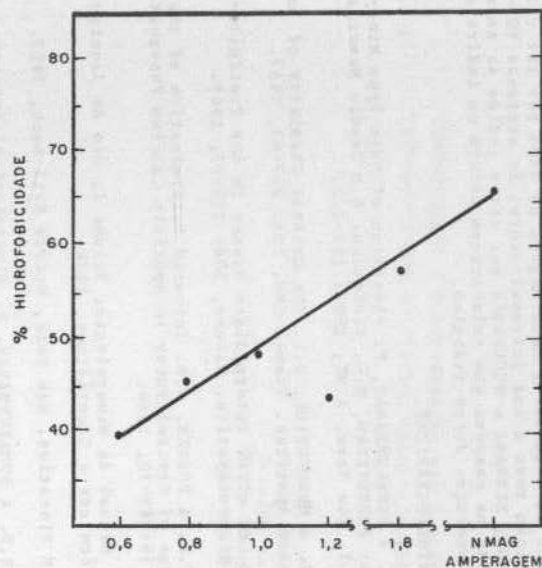


Figura 5 - Percentagem de hidrofoobicidade versus susceptibilidade magnética da apatita de Itataia, pH = 9,5, oleato de sódio = $5 \times 10^{-5} M$.

João Martins da Silva

É interessante destacar que em pesquisas realizadas com diferentes tipos de calcitas (12), a rugosidade superficial destacou-se como parâmetro crítico na interpretação da microflotação do sistema calcita/apatita.

AGRADECIMENTOS.

Os autores agradecem à FINEP e CNPq pelo apoio financeiro; ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG por ter colocado à disposição toda a sua infraestrutura; às empresas POS-FERTIL, POSFAGO, SERRANA e NUCLEBRÁS por terem cedido as amostras, e a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1- HANA, H.S. & SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt Type Minerals. In: FUERSTENAU, M.C. Flotation. A.M Gaudin Memorial Volume, 1, New York, AIME, 1962: 197-272.
- 2- WIPPO, R.E. & MUROWCHICK, B.L. The Cristal Chemistry of Some Sedimentary Apatites. Trans. SME, 238: 257-63, 1967.
- 3- EANES, E.D. et alii. Intermediate States in the Precipitation of Hidroxiapatite. Nature, 208: 365-67, 1965.
- 4- TERMINE; J.D. & POSNER, A.S. Infrared Determination of the Percentage of Crystallinity in Apatitic Calcium Phosphate. Nature, 16:268-70, 1966.
- 5- DANA, T.D. Manual de Mineralogia, Volume 1, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976.
- 6- GAUDIN, A.M Flotation. New York, McGraw Hill Book, 1957.
- 7- KULKARNI, R.D. & SOMASUNDARAN, P. Mineralogical Heterogeneity of Ore Particles and Its Effects on Their Interfacial Characteristics. Powder Technology, 14: 279-85, 1976.
- 8- SOMASUNDARAN, P. Role of Surface Phenomena in the Beneficiation of Fine Particles. Mining Engeneering, Agosto, 1984. 1177-85.
- 9- PARSONAGE, P. & WATSON, D. Surface Texture, Slime Coatings and Flotation of Some Industrial Minerals. XIV International Mineral Processing Congres, Crown Copyrigert, Toronto, 1982, pág. V.5.1-V.5.8.
- 10- SILVA, J.M. & COELHO, E.M. Caracterização das Rochas Fosfáticas Brasileiras, Estágio Atual e Perspectivas Futuras. In.: Conferencia Latinoamericana de Rocá Fosfórica, 1., Cochabamba, Bolívia, 1983. Anais... Cochabamba, GLIRF, 1984: 159- 72.
- 11- SILVA, T.M. & COELHO, E.M. Efeito de Alguns Aspectos Minerais lógicos na Flotação de Fosfatos. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 10., Belo Horizonte, 1984. Anais,.. Belo Horizonte, CETEC, 1984: 287-92.
- 12- ASSIS, S.M. et alii. Contribuição à Interpretação das Características de Flutuabilidade do Sistema Apatita/Calcita. Publicação prevista neste Anais.