

# ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DA APATITA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

P.R.P. Paiva<sup>1</sup>, M.B.M. Monte<sup>1</sup>, J.C. Gaspar<sup>2</sup>, R.A. Simão<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Coordenação de Processos Minerais - Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais - Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ, 21941-908. [ppaiva@cetem.gov.br](mailto:ppaiva@cetem.gov.br);  
[mmonte@cetem.gov.br](mailto:mmonte@cetem.gov.br).

<sup>2</sup> Instituto de Geociências - Universidade de Brasília - Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brasil. [gasp@unb.br](mailto:gasp@unb.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Centro de Tecnologia Bloco F, Sala 210, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. [renata@metalmat.ufrj.br](mailto:renata@metalmat.ufrj.br).

## RESUMO

*Esse estudo propõe-se a análise da superfície da apatita, utilizando-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM), após os ensaios de flotação direta da apatita e após a interação entre as partículas de apatita e as soluções contendo íons cálcio, íons magnésio e oleato de potássio. A análise por AFM foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na avaliação das partículas de apatita provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta do minério foscorítico. A segunda etapa consistiu da análise das partículas de apatita natural proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US). O uso do AFM, operando em modo de contato intermitente, permitiu observar a presença de aglomerados, formados pela interação do oleato de potássio com os íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e com os íons magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), precipitados na superfície das partículas de apatita sob as formas de colóide de dioleato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}$ ) e de colóide de dioleato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{R-COO})_{2(s)}$ ). A presença dos aglomerados aumenta a rugosidade superficial e torna a superfície da apatita heterogênea. A heterogeneidade química e a rugosidade da superfície das partículas são fatores determinantes na flotabilidade e seletividade da flotação de sais semi-solúveis.*

**PALAVRAS-CHAVE:** apatita, microscopia de força atômica, precipitação, micro-topografia

## 1. INTRODUÇÃO

Os principais minérios fosfatados brasileiros requerem várias etapas de tratamento por apresentarem mineralogia complexa (Pearse, 2005), teor baixo de fósforo associado a teores elevados de carbonatos, o que implica em problemas no seu aproveitamento industrial. Uma das partes críticas do processamento de minério fosfático é a separação seletiva entre a apatita e os minerais carbonatados pela técnica de flotação (Al-Wakeel *et al.*, 2009; Abouzeid, 2008).

A presença de concentrações expressivas de íons  $\text{Ca}^{2+}$  (íons cálcio) e  $\text{Mg}^{2+}$  (íons magnésio) desempenham um papel importante na adsorção de reagentes de flotação na superfície de minerais semi-solúveis (Amankonah e Somasundaran, 1985). Os íons, cálcio e magnésio, presentes em solução, são decorrentes da dissolução desses minerais, que ocorrem associados às rochas fosfáticas. A influência desses íons tem sido considerada como um dos principais fatores que afetam a seletividade do sistema de flotação. Concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na faixa entre 500 e 1000  $\text{mg.l}^{-1}$  são comuns em circuitos industriais (Giesekke and Harris, 1994).

A aplicação da microscopia de força atômica (AFM) tem revelado novos detalhes da adsorção de oleato e da precipitação dos íons cálcio na superfície de minerais, como mostra os estudos realizados por Paiva *et al.* (2011) e Chennakesavulu *et al.* (2009).

Paiva *et al.* (2011) utilizaram o AFM para investigar o efeito da adsorção de oleato de potássio e da precipitação de cálcio na superfície da apatita. Para tal finalidade, cristais de apatita foram condicionados *in situ* com soluções subsaturadas de cálcio na presença e ausência de oleato de potássio. Os autores observaram, pelas imagens obtidas no AFM e pelos perfis de linha correspondentes, que a presença de íons cálcio em solução acarretou na formação de precipitados de carbonato/hidróxido de cálcio e que a adsorção do oleato, na presença de íons cálcio, ocorreu sob a forma de aglomerados de dioleato de cálcio. A presença dos aglomerados tornou a superfície da apatita heterogênea e rugosa.

Chennakesavulu *et al.* (2009) utilizaram o AFM para estudar a adsorção de oleato em cristais de fluorita natural. Neste estudo os cristais de fluorita foram condicionados em soluções de oleato nas concentrações de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  M e foram obtidas no AFM as imagens e os perfis de linha correspondentes. Este estudo revelou, pelos perfis de linha, que a adsorção de oleato na superfície dos cristais de fluorita ocorre na forma de monocamada e bicamada. Os autores observaram a formação da bicamada antes mesmo da conclusão da cobertura da monocamada, indicando que a adsorção de oleato na superfície de cristais de fluorita procede da formação de micelas.

O estudo da interação do oleato com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em solução é de fundamental importância para entender o comportamento da apatita durante a etapa de concentração por flotação. Diante dessa afirmação, esse estudo propõe-se a análise da superfície da apatita por AFM após os ensaios de flotação direta da apatita e após a interação entre as partículas de apatita e as soluções contendo íons  $\text{Ca}^{2+}$ , íons  $\text{Mg}^{2+}$  e oleato de potássio.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Amostras

Para realizar o estudo da superfície da apatita por AFM foram utilizadas três amostras distintas: i) partículas apatita, provenientes do concentrado da flotação direta do minério foscorítico (proveniente do Complexo Carbonatítico Catalão I), composta por: 17,90% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 44,60% de  $\text{CaO}$ , 7,13% de  $\text{MgO}$ , 1,03% de  $\text{F}$ , 1,59% de  $\text{BaO}$ , 0,12% de  $\text{SiO}_2$ , 0,10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,00% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 1,59% de  $\text{SrO}$ ; ii) partículas apatita, provenientes do rejeito da flotação direta do minério foscorítico, composta por: 3,24% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 38,40% de  $\text{CaO}$ ,

10,80% de MgO, 0,56% de F, 0,51% de BaO, 2,65% de SiO<sub>2</sub>, 0,24% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,04% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,11% de SrO e; iii) partículas de apatita natural, proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US), composta por: 16.7% P, 37.1% Ca, 0.6% Mg, 0.04% Al, 0.08% Si, 0.17% Na, 0.03% K, 0.5% Fe e 4600 ppm F.

## 2.2. Obtenção e Preparação das Amostras

Para a obtenção das partículas de apatita, provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta, as amostras do concentrado e do rejeito foram primeiramente classificadas em peneiras. A fração -210 µm +150 µm foi selecionada e submetida aos métodos físicos de separação densitária e magnética. As fases minerais, apatita ( $d = 3,15 \text{ g/cm}^3$ ), calcita e dolomita ( $d = 2,85 \text{ g/cm}^3$  e  $2,64 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente), presentes na fração selecionada foram separadas por diferença de densidades com auxílio dos líquidos densos bromofórmio ( $d = 2,81 \text{ g/cm}^3$ ) e iodeto de metileno ( $d = 3,00 \text{ g/cm}^3$ ). A fração afundada, obtida pelo uso de iodeto de metileno, foi separada magneticamente a seco em um equipamento modelo L-1 da marca Frantz, operando com inclinação de 15°, nível de vibração 7 e intensidade de corrente entre 1A e 1,9A. Após a obtenção das fases, as partículas de apatita foram lavadas exaustivamente com álcool etílico e com água deionizada e purificada (Milli-Q, 18,2 MΩ□ cm).

As partículas de apatita proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US), foram obtidas pelo fracionamento da amostra com auxílio de martelo. Nesse caso, a análise foi realizada em partículas com diâmetros entre 10 mm a 20 mm.

## 2.3. Reagentes e Preparação das Soluções

Os reagentes de grau analítico utilizados, obtidos da VETEC Company, foram o ácido oléico (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), nitrato de cálcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

A solução de oleato de potássio, com a concentração de  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ , foi preparada em KNO<sub>3</sub>, na concentração de  $10^{-4} \text{ M}$ . As soluções de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foram preparadas na concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Todas as soluções foram preparadas em pH = 8,0 e usando água deionizada e purificada (Milli-Q, 18,2 MΩ□ cm), de acordo com a metodologia adotada em cada análise.

## 2.4. Metodologia

A análise por AFM foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na avaliação das partículas de apatita provenientes do concentrado e do rejeito da flotação do minério foscorítico. Nesse caso, as análises foram realizadas no AFM accurexIIL da Topometrix, equipado com *scanner* tipo tripot de varredura de 100 µm, do laboratório da COPPE/UFRJ. A operação no equipamento foi realizada em modo de contato intermitente. Para realizar as análises no AFM as partículas de apatita foram limpas com auxílio de ultrassom e fixadas em uma placa de vidro.

A segunda etapa consistiu da análise das partículas de apatita natural proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US). Nessa etapa as partículas de apatita foram submetidas a uma simulação do ambiente químico da polpa de flotação e analisadas no AFM. Para realizar as análises foi utilizado o AFM da JPK Instruments, modelo Nanowizard®, do laboratório da COPPE/UFRJ. A operação no equipamento foi realizada em modo de contato intermitente. Nessa análise as partículas de apatita limpas foram submetidas à primeira avaliação por AFM. Após a primeira análise, as mesmas partículas foram condicionadas, com os respectivos

reagentes, em um béquer em pH = 8,0, por 30 min, sob agitação de 200 rpm e submetidas à segunda avaliação por AFM. Nesse caso, foi avaliada a interação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na presença de oleato de potássio.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Resultado da Obtenção e Preparação das Amostras

De acordo com o método utilizado para obtenção das partículas de apatita foi possível obter partículas com purezas elevadas, atingindo 87,56% para as partículas de apatita provenientes do concentrado da flotação direta, como mostra a Tabela I. A pureza foi calculada a partir da análise da composição química das partículas de apatita realizada por microsonda eletrônica (EPMA) e por fluorescência de raios-X (FRX).

Pode-se observar (Tabela I) que a composição química em termos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  realizada por EPMA, para as partículas de apatita provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta, é semelhante, isto indica que a metodologia adotada para obtenção das partículas de apatita foi consistente.

Tabela I- Composição química por FRX, por EPMA e a pureza calculada, para as partículas de apatita obtidas do concentrado e do rejeito da flotação direta, em termos de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Composição química	$\text{P}_2\text{O}_5$ (FRX)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (EPMA)	Pureza da Apatita
Concentrado	36,87%	42,11%	87,56%
Rejeito	34,50%	41,85%	82,44%

#### 3.2. Resultado da Análise Micro-topográfica das Partículas de Apatita, Provenientes do Processo de Flotação Direta, por AFM

As imagens da superfície da apatita proveniente do concentrado da flotação direta (apatita do concentrado) são mostradas na Figura 1 (A e B). Observa-se que todas as imagens obtidas apresentam morfologia monótona e sem defeitos superficiais. Também são evidentes nas imagens as feições lineares paralelas, que devem ser o resultado do próprio crescimento da partícula, ou seja, devem ser linhas de crescimento.

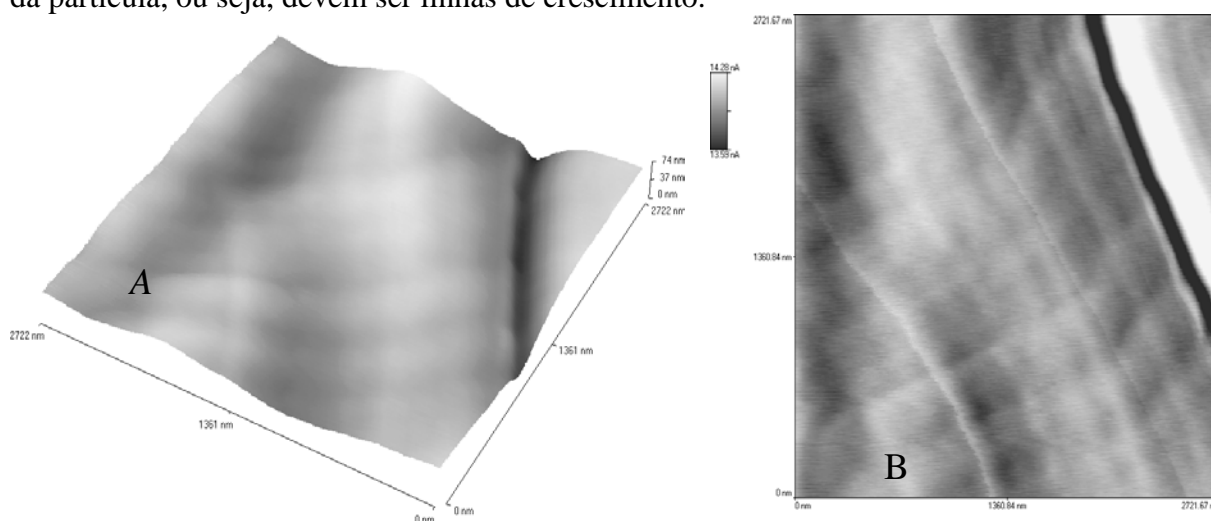


Figura 1- Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da partícula de apatita do concentrado; (B) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula.

As imagens da superfície da apatita proveniente do rejeito da flotação direta (apatita do rejeito) são mostradas nas Figuras 2 (A, B e C). Na Figura 2 (A e B) observa-se a presença de aglomerados. A Figura 2 (C) apresenta o perfil de linha. O primeiro perfil mostra uma imperfeição da rede (degrau). O aparecimento dessa imperfeição pode ser devido à nucleação e ao crescimento de novos grãos. O perfil inclui apenas os aglomerados sobre o plano superior, onde pode-se observar que os aglomerados têm dimensões de 90 nm de diâmetro e 4 nm de altura.

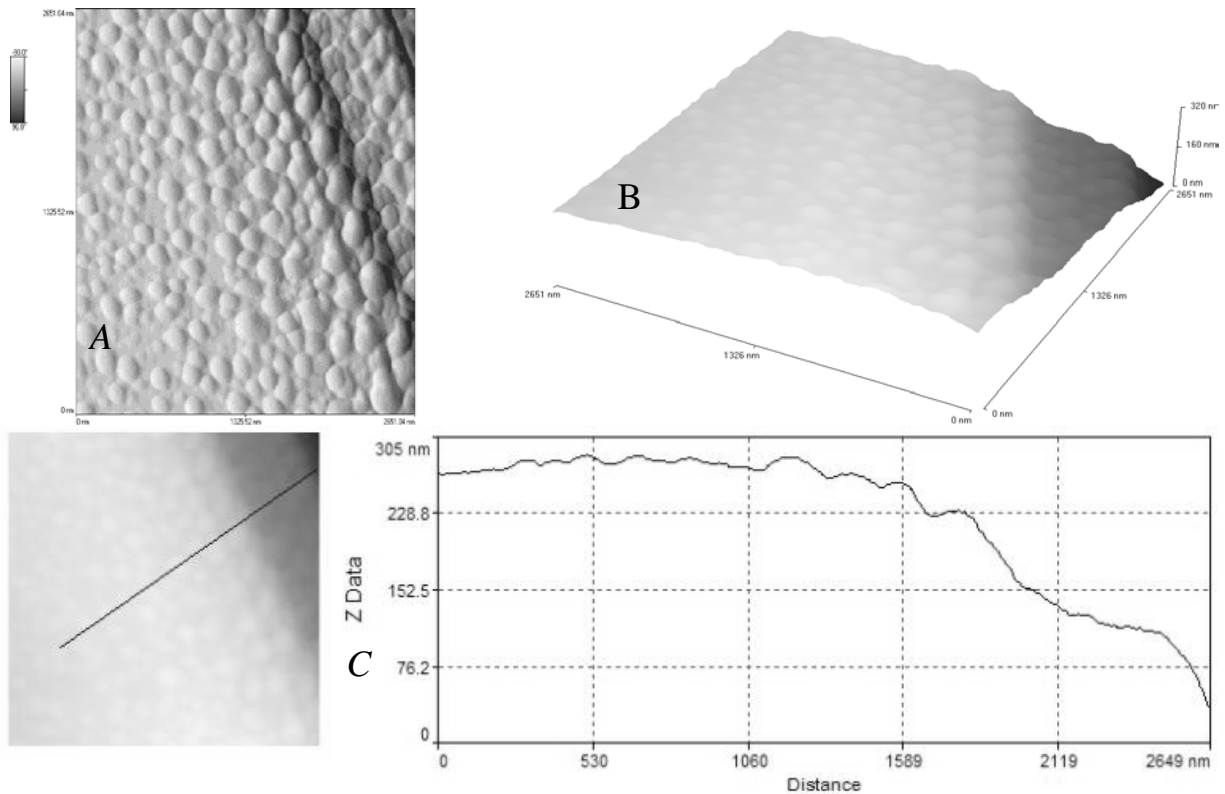


Figura 2- Imagens de AFM mostrando: (A e B) detalhe dos aglomerados presentes nas partículas de apatita do rejeito; (C) representação do perfil de linha da superfície dessa partícula.

A primeira hipótese para a composição dos aglomerados (Figura 2) é que eles sejam um hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e/ou hidróxido de magnésio ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) e/ou carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e/ou carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), precipitado na superfície da apatita. O  $\text{Ca(OH)}_2$  e/ou  $\text{Mg(OH)}_2$  podem ser formados no *bulk* pelas reações de dissolução e de hidrólise que ocorrem quando a apatita é colocada em meio aquoso (Pugh & Stenius, 1985). Outra hipótese para a composição dos aglomerados (Figura 2) é que eles sejam colóides de dioleato de cálcio ( $\text{Ca(R-COO)}_{2(s)}$ ) e colóides de dioleato magnésio ( $\text{Mg(R-COO)}_{2(s)}$ ), precipitados na superfície da apatita. Os colóides de dioleato de cálcio e magnésio podem ser formados no *bulk* pela interação do coletor Hidrocol com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , provenientes do processo de dissolução (Paiva *et al.*, 2011).

A presença dos aglomerados aumenta a rugosidade da superfície da apatita, como mostra a Tabela II. O aumento da rugosidade pode diminuir a probabilidade de adesão da superfície das partículas às bolhas de ar, influenciando negativamente na sua flotabilidade (Paiva *et al.* 2011; Parsonage & Watson, 1982). Observa-se também, na Tabela II, que as partículas de apatita do rejeito apresentam uma área superficial BET ( $4987 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) maior do que as partículas de apatita do concentrado ( $2670 \text{ cm}^2/\text{g}$ ). Sabendo-se que quanto maior área

superficial maior a capacidade adsorptiva, pode-se afirmar que nas partículas com maior área superficial ocorre uma maior probabilidade de aparecimento dos aglomerados.

Tabela II- Resultados da rugosidade ( $R_{BET}$ ) e da área de superfície BET ( $A_{BET}$ ).

Amostra de apatita	$A_{BET}$ (cm <sup>2</sup> /g)	$R_{BET}$
Concentrado	2670	17,592
Rejeito	4987	32,86

### 3.3. Resultado da Análise Micro-topográfica das Partículas de Apatita Proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US) por AFM

A Figura 3 mostra a imagem, obtida por AFM, da superfície da partícula de apatita antes do condicionamento com as respectivas soluções de  $Ca(NO_3)_2$  ou  $Mg(NO_3)_2$ , na presença de oleato de potássio. De acordo com a Figura 3, pode-se observar uma morfologia monótona e sem defeitos superficiais.

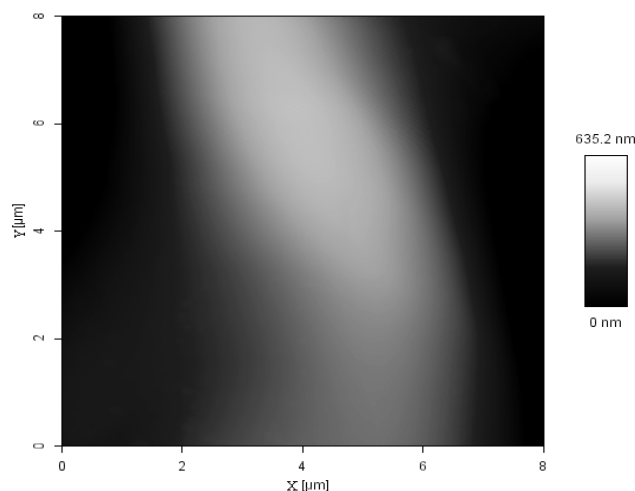


Figura 3- Imagem obtida por AFM para o cristal antes do condicionamento com as soluções contendo concentrações significativas de íons  $Ca^{2+}$  ou íons  $Mg^{2+}$ , na presença de oleato de potássio.

A Figura 4 mostra a micro-topografia para a partícula de apatita condicionada com a solução contendo oleato de potássio ( $4 \times 10^{-3}M$ ) e íons cálcio ( $2 \times 10^{-4}M$ ). Pode-se observar na imagem micro-topográfica a presença dos aglomerados e/ou um conjunto de aglomerados com diâmetros variados. Nesse caso os aglomerados e/ou conjuntos de aglomerados são colóides de dioleato de cálcio ( $Ca(R-COO)_{2(s)}$ ), formado no *bulk* pela interação entre os íons cálcio e o oleato de potássio. Os perfis de altura 1, 2 destacam os conjuntos de aglomerados com diâmetros variando de 2,0  $\mu m$  a 3,5  $\mu m$  (Figura 4).

Quando a partícula foi condicionada com a solução contendo oleato de potássio ( $4 \times 10^{-3}M$ ) e íons magnésio ( $2 \times 10^{-4}M$ ) pode-se observar (Figura 5) também a presença de aglomerados e/ou conjuntos de aglomerados. Nesse caso os aglomerados e/ou conjuntos de aglomerados são colóides de dioleato de magnésio ( $Mg(R-COO)_{2(s)}$ ), formado no *bulk* pela interação entre os íons magnésio e o oleato de potássio. Os diâmetros desses conjuntos de aglomerados variaram de 1  $\mu m$  a 1,5  $\mu m$ , como mostra os perfis de altura 1 e 2 (Figura 5).

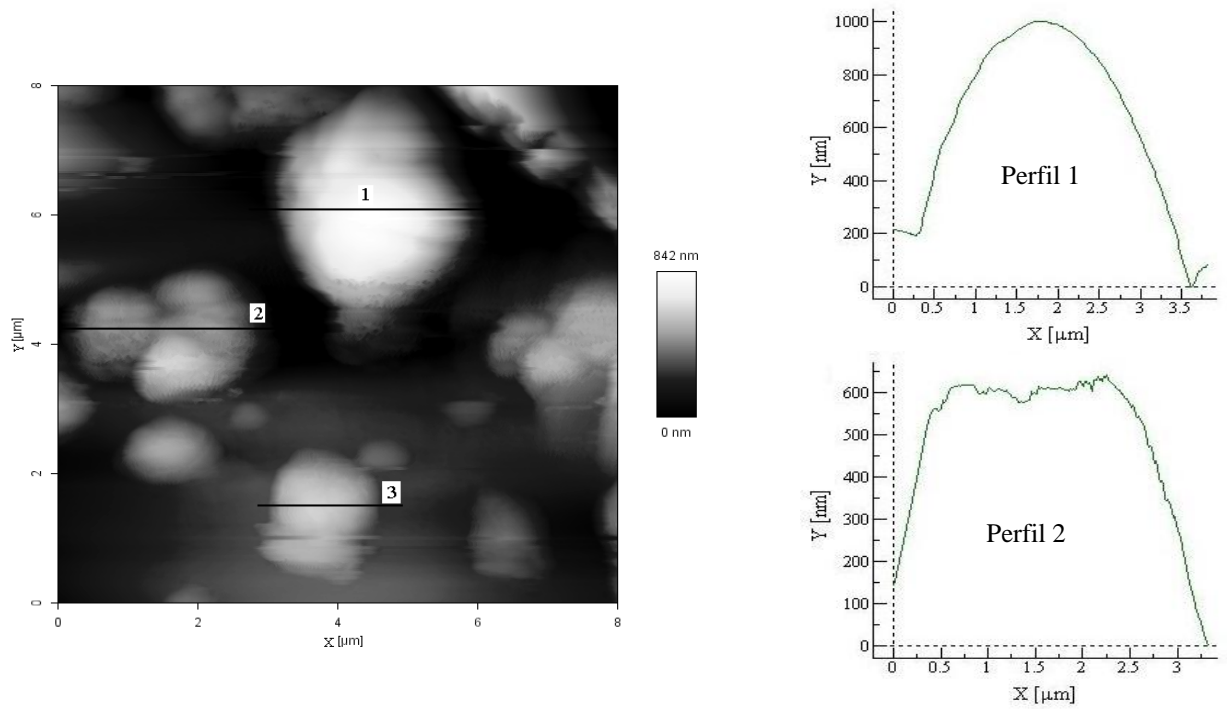


Figura 4- Imagem micro-topográfica, obtida por AFM, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio precipitados na superfície da partícula de apatita e os perfis de altura mostrando o diâmetro dos conjuntos de aglomerados.

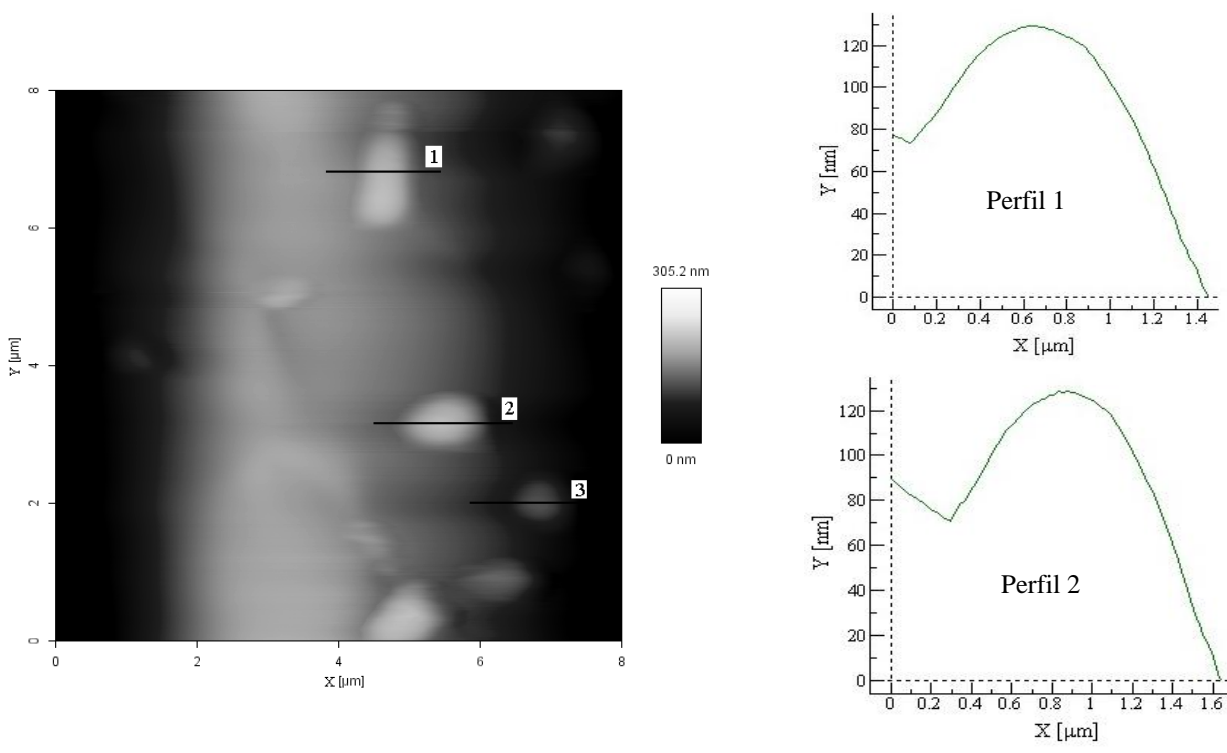


Figura 5- Imagem micro-topográfica, obtida por AFM, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio precipitados na superfície da partícula de apatita e os perfis de altura mostrando o diâmetro dos conjuntos de aglomerados.

A confirmação da presença dos aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de  $\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}$  e do  $\text{Mg}(\text{R-COO})_{2(s)}$  na superfície destas partículas de apatita, pelas análises micro-topográficas, reforça a hipótese de que ocorrem modificações malélicas na superfície da apatita durante o processo de flotação, influenciando a sua flotabilidade (Paiva *et al.*, 2011). Além disso, esses resultados contribuíram para determinar o tipo de aglomerado que foi identificado nas partículas de apatita provenientes do rejeito de flotação (Figura 2).

#### 4. CONCLUSÕES

As análises de superfície, utilizando o AFM, contribuíram plenamente para mostrar as características distintas entre as apatitas provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta do minério fosforítico. Através desse estudo foi possível identificar, nas apatitas provenientes do rejeito, a presença de aglomerados que provavelmente influenciaram na sua flotabilidade, diminuindo a seletividade do sistema de flotação.

A análise por AFM para as partículas de apatita, proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US), permitiu visualizar e determinar que os aglomerados presentes na superfície da apatita são formados pela precipitação de colóides de dioleato de cálcio e de magnésio.

Esse estudo mostrou que o AFM é uma ferramenta versátil na caracterização do comportamento superficial da apatita, elucidando as características morfológicas de sua superfície (quando dispersa em soluções contendo oleato de potássio, íons cálcio e/ou íons magnésio), e conseqüentemente, contribuindo para a definição e adequação da sua rota de processamento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abouzeid, A.Z.M. 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *International Journal Mineral Processing*, v. 85, pp. 59-84.
- Al-Wakeel, M.I.; Lin, C.L.; Miller, J.D. 2009. Significant of liberation characteristics in the fatty acid flotation. *Minerals Engineering*, v. 22, pp. 244-253.
- Amankonah J.; Somasundaran, P. 1985. Effects of dissolved mineral on the electrokinetic behavior of calcite and apatite, *Colloids and Surfaces*, 15 pp. 335-353.
- Chennakesavulu, K.; Bhaskar Raju, G.; Prabhakar, S.; Madhavan Nair, C.; Murthy K.V.G.K. 2009. Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy. *International Journal Mineral Processing*, 90, p.101-104.
- Giesekke, E.W. & Harris, P.J. 1994. The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa). *Minerals Eng.* 7 1, pp. 1345–1361.
- Paiva, P.R.P; Monte, M.B.M; Simão, R.A; Gaspar, J.C. 2011. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface. *Minerals Engineering*, V. 24, Issue 5, April 2011, Pages 387-395.
- Parsonage, P. & Watson, D. 1982. *Surface texture, slime coatings and flotation of some industrial minerals*. In: *International Mineral Processing Congress, Toronto*, pp. V.5.1 – V.5.8.
- Pearse, M. J. 2005. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing, *Minerals Engineering*, v.18, p.139-149.
- Pugh, R.; Stenius, P. 1985. Solution Chemistry Studies and Flotation Behaviour of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector. *International Journal of Mineral Processing*, v. 15, p. 193-218.