

# **ESTUDO DA FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS NA SUPERFÍCIE DA APATITA**

**Rodrigo Tibana Nakasato**

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFRJ

**José Fernandes de Oliveira Ugarte**

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

**Luiz Antonio Fonseca de Barros**

Co-orientador, Eng. de Minas, D. Sc., Fosfertil

## **Resumo**

Este trabalho teve como objetivo estudar a formação de precipitados na superfície da apatita, a partir de ensaios de sorção, de acordo com um planejamento fatorial  $2^3$ . Foram analisadas as concentrações de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na solução remanescente e as áreas dos picos dos grupos funcionais  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  nos espectros de infravermelho da apatita obtidos por reflectância difusa, antes e após os ensaios de sorção. Além disso, foram realizados ensaios de microflotação nos grãos de apatita. Os resultados mostraram que as concentrações de íons cálcio e magnésio diminuíram com o aumento do pH. Foram observadas mudanças nos espectros de infravermelho da apatita, com a formação de outras vibrações de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  e a vibração da ligação  $\text{Ca-O}$  características dos precipitados formados, como também a redução na flotabilidade da apatita.

## **1. Introdução**

Fosfatos de cálcio são muito importantes, tanto como fertilizantes para aumentar o rendimento das colheitas como são os principais componentes do esmalte dentário e no material ósseo em animais e seres humanos. A apatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$  é a principal fonte de fósforo na natureza, por isso, é utilizada tanto pela indústria de fertilizantes quanto pela medicina, na confecção de ossos artificiais e na proteção dental (Dorozhkin, 1997). Mais de trinta países possuem minas de extração de minérios fosfatados, sendo que, em 1996, os maiores produtores de minérios fosfatados eram os EUA, Marrocos, Rússia e China (Zheng & Smith, 1997). No Brasil, os principais minérios fosfatados requerem um tratamento complexo e são de difícil beneficiamento, por apresentarem mineralogia complexa, baixo grau de uniformidade, baixo teor de apatita e elevado teor de carbonatos, o que implica em problemas no seu aproveitamento industrial (Guimarães et al, 2004).

Para a obtenção do concentrado de apatita, a flotação é o processo mais indicado. É influenciado por diversos fatores, tais como, tamanho das partículas, reagentes (coletores e depressores) e impurezas na forma de carbonatos (precipitados). A adsorção de reagentes nos minerais muda as características físico-químicas da superfície do mineral quanto à sua hidrofobicidade e a conseqüente variação na sua flotação. (Ananthapadmanabhan & Somasundaran, 1985). A formação de precipitados na superfície dos minerais se dá a partir da dissolução de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na polpa de flotação. Quando minerais semi-solúveis entram em contato com a solução aquosa, suas dissoluções são dependentes do valor do pH da polpa, com conseqüente precipitação das espécies em solução e adsorção nas superfícies dos minerais, interferindo em sua flotabilidade.

## 2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo estudar a formação de precipitados na superfície da apatita verificada pela variação nas concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e pela análise das áreas dos picos dos grupos funcionais  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  dos espectros de infravermelho dos grãos de apatita, assim como analisar seu efeito na flotabilidade do mineral.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Materiais

Foram utilizadas amostras dos minerais (apatita, calcita e dolomita) com purezas acima de 90% e granulação na faixa de (105-149)  $\mu\text{m}$ . Os grãos dos carbonatos (calcita e dolomita) foram fracionados, a fim de se obter partículas menores que 53  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. Metodologia

#### 3.2.1. Ensaio de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados por meio de um planejamento fatorial  $2^3$  (com dois níveis e três fatores), onde se variou o pH do meio, o tempo de imersão e a concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Desse modo, foram realizados 8 experimentos. A matriz de experimentos com dois níveis (+) e (-) e três fatores ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ) é apresentada na Tabela 1, onde  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são, respectivamente: pH, tempo (horas) e a concentração dos íons (ppm). As respostas desejadas após os ensaios de sorção foram às concentrações de cálcio e magnésio da solução residual e as áreas dos picos de carbonato e hidroxila característicos dos precipitados.

Tabela 1. Matriz de planejamento e experimentos do Fatorial  $2^3$

Experimento	$x_1$	$x_2$	$x_3$	pH	T (h)	C (ppm)	Y
01	-	-	-	7	2	27	$y_1$
02	+	-	-	11	2	27	$y_2$
03	-	+	-	7	4	27	$y_3$
04	+	+	-	11	4	27	$y_4$
05	-	-	+	7	2	81	$y_5$
06	+	-	+	11	2	81	$y_6$
07	-	+	+	7	4	81	$y_7$
08	+	+	+	11	4	81	$y_8$

O modelo do planejamento proposto é dado pela Equação 1, onde  $b_0$  representa o valor médio de resposta  $Y$ ,  $b_i$  o efeito do fator  $x_i$ ,  $b_{ij}$  o efeito da interação entre os fatores  $x_i$  e  $x_j$  e  $b_{123}$  o efeito da interação entre os três fatores.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

A matriz para o cálculo dos efeitos é apresentada na Tabela 2, e são calculados pela Equação 2.

$$\text{Efeito} = (\sum \text{respostas para o nível (+)} - \sum \text{respostas para o nível (-)})/n^{k-1} \quad (2)$$

onde o  $n$  representa o número de níveis e  $k$  o número de variáveis.

Para o cálculo do efeito  $b_0$ , utiliza-se  $n^k$  no denominador da Equação 2.

Tabela 2. Matriz para o cálculo de efeitos

Experimento	I	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	Y
01	+	-	-	-	+	+	+	-	$y_1$
02	+	+	-	-	-	-	+	+	$y_2$
03	+	-	+	-	-	+	-	+	$y_3$
04	+	+	+	-	+	-	-	-	$y_4$
05	+	-	-	+	+	-	-	+	$y_5$
06	+	+	-	+	-	+	-	-	$y_6$
07	+	-	+	+	-	-	+	-	$y_7$
08	+	+	+	+	+	+	+	+	$y_8$
Efeito	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$	

De acordo com o planejamento proposto, os ensaios de sorção foram realizados da seguinte forma: em um becker de 400mL 6,0g de minerais (2,0 g de apatita, 1,5 g de calcita e 2,5g de dolomita) foram misturados com 150mL da solução ( $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ ), sob ação de um agitador magnético até a homogeneização. Mediu-se o pH e ajustou-se com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M e  $\text{NaOH}$  1M. Mantendo a solução sob agitação, e efetuando-se correções no pH sempre que necessário até o tempo estabelecido.

Após os ensaios, os grãos de apatita foram separados dos carbonatos por peneiramento (150 malhas), a mistura passante foi filtrada em filtro Millipore, e a solução residual analisada por espectroscopia de absorção atômica, para obtenção das concentrações de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Os grãos de apatita foram analisados por espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e sua flotabilidade foi testada.

### 3.2.2. Ensaio de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em Tubo de Hallimond, com 1g de apatita e 150 mL de água Milli-Q, com o tempo de condicionamento de 1 min, solução 6,67 g/L de oleato de potássio e pH igual a 8.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Ensaio de Sorção

A partir da análise química da solução obtida após os ensaios de sorção por espectroscopia de absorção Atômica, são apresentados na Figura 1 os resultados das concentrações dos íons cálcio e magnésio e na Figura 2, os resultados das áreas dos picos de  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $2980\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{OH}^-$  ( $3753\text{ cm}^{-1}$ ) dos espectros de infravermelho ilustrados na Figura 3.

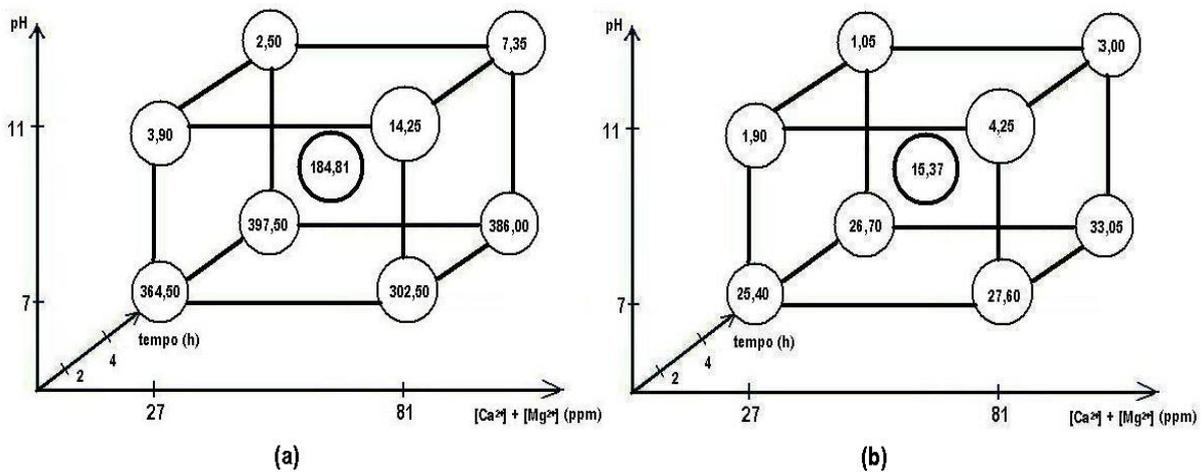


Figura 1. Representação gráfica para as concentrações: (a)  $\text{Ca}^{2+}$  e (b)  $\text{Mg}^{2+}$ , na solução residual após ensaios de sorção, executados de acordo com o planejamento fatorial

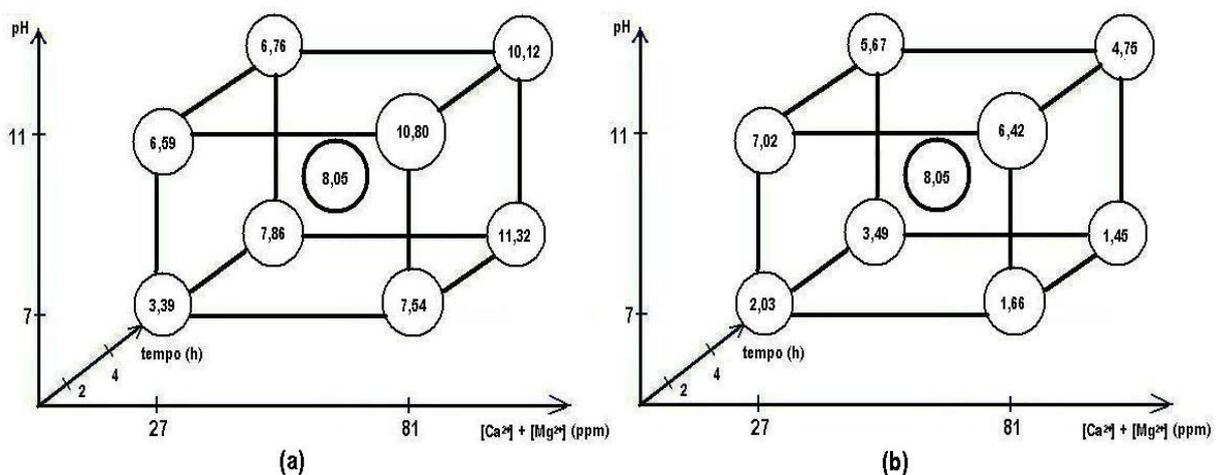


Figura 2. Representação gráfica para as áreas dos picos dos grupos funcionais: (a)  $\text{CO}_3^{2-}$ , com comprimento de onda na região 2980 e 2900  $\text{cm}^{-1}$  e (b)  $\text{OH}^-$ , com comprimento de onda na região de 3753  $\text{cm}^{-1}$ , executados de acordo com o planejamento fatorial

Os espectros de infravermelho ilustrados na Figura 3, mostram o surgimento de novos picos dos grupos funcionais  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ , e a vibração da ligação  $\text{Ca-O}$  ( $3414\text{cm}^{-1}$ ) indicando a formação de precipitados na superfície da apatita, principalmente  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ .

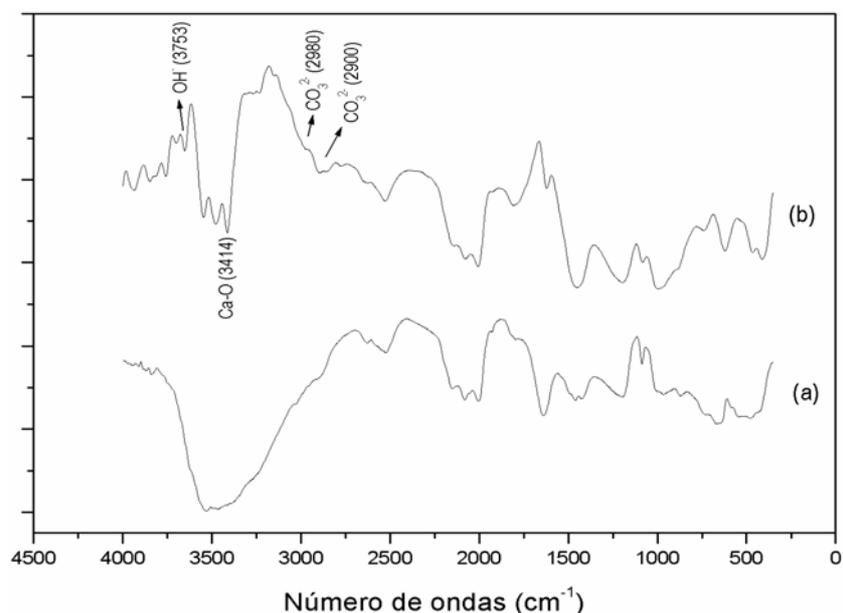


Figura 3. Espectros de infravermelho da apatita (a) de referência e (b) após os ensaios de sorção

Pela análise dos efeitos (Figura 1), verificou-se que as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  diminuem respectivamente 355,63% e 25,64% em função do aumento do pH. Em pH 11, observamos maior adsorção de cátions pela superfície da apatita, evidenciada pela menor concentração de íons, o que indica maior formação de precipitados. Em pH 7, há maior concentração de cátions, indicando menor quantidade de precipitados formados.

O cálculo dos efeitos para a Figura 2, mostra que a área do carbonato aumenta 3,80% devido ao aumento na concentração inicial de reagentes e a área da hidroxila aumenta também 3,80% devido ao aumento no pH. Para a precipitação dos carbonatos, o aumento na concentração inicial de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  proporciona maior quantidade de cátions para reagirem com os ânions  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , precipitando-se na superfície da apatita.

Na precipitação de hidróxidos, foi verificado que o pH é a principal variável pois uma concentração maior de grupos  $\text{OH}^-$  em solução contribuem para a formação dos compostos  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{Mg(OH)}_2$ , pouco solúveis em água. Enquanto na precipitação dos carbonatos, o pH é responsável pela redução na concentração de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  pela formação de hidróxido, que apresenta um  $K_{\text{PS}}$  maior ( $K_{\text{PS}}[\text{CaCO}_3] = 4,8 \times 10^{-9}$  e  $K_{\text{PS}}[\text{Ca(OH)}_2] = 5,5 \times 10^{-6}$ ). A concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  não é influenciada neste caso porque o  $K_{\text{PS}}$  de hidróxido é menor que o de carbonato ( $K_{\text{PS}}[\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 1,0 \times 10^{-5}$  e  $K_{\text{PS}}[\text{Mg(OH)}_2] = 1,5 \times 10^{-11}$ ). Em relação ao tempo, um período mais longo proporcionaria maior precipitação. Quanto à concentração inicial de cátions, ao aumentá-la, proporcionase maior quantidade de cátions para reagirem com os ânions  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , precipitando-se na superfície da apatita.

A partir da Equação 1, as expressões analíticas que correlacionam quantitativamente as variáveis (pH, tempo e concentração de íons cálcio mais magnésio) com as respostas estudadas, e os coeficientes dos efeitos com os resultados mostrados nas Figuras 1 e 2, são descritas a seguir. Considerando o limite de confiabilidade de 94%, e o nível decrescente de confiabilidade ( $p < 0,06$ ).

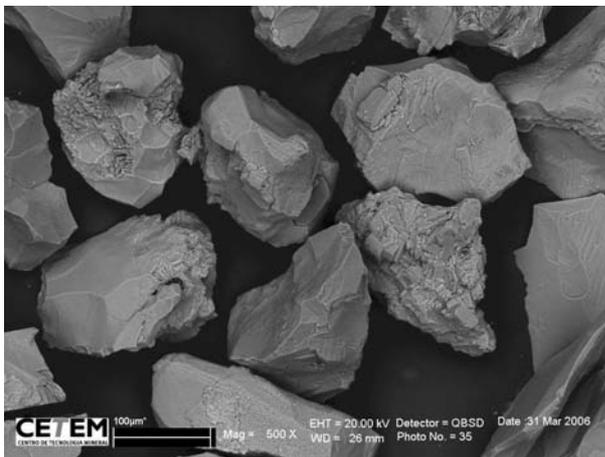
$$[\text{Ca}^{2+}] = 184,81 - 355,63x_1 \quad (3)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 15,37 - 25,64x_1 \quad (4)$$

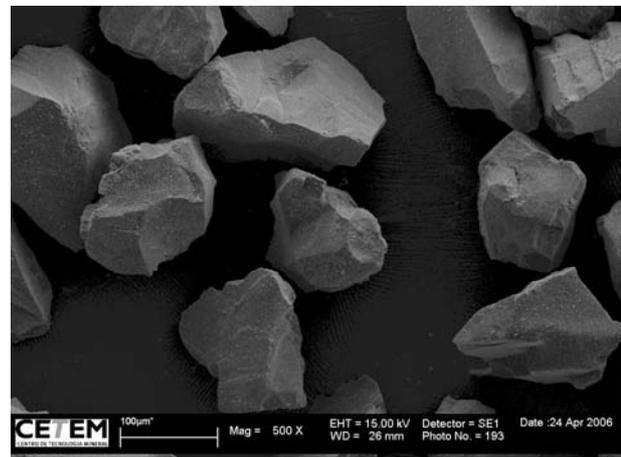
$$\text{Área CO}_3^{2+} = 8,05 + 1,04x_1 + 1,94x_2 + 3,80x_3 - 2,19x_1x_2 \quad (5)$$

$$\text{Área OH}^- = 4,06 + 3,80x_1 \quad (6)$$

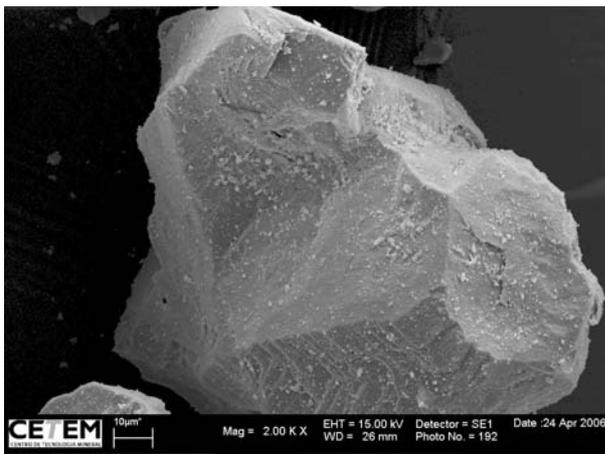
A Figura 4 mostra imagens da morfologia dos grãos de apatita obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), na ausência e presença de precipitados formados na superfície do mineral.



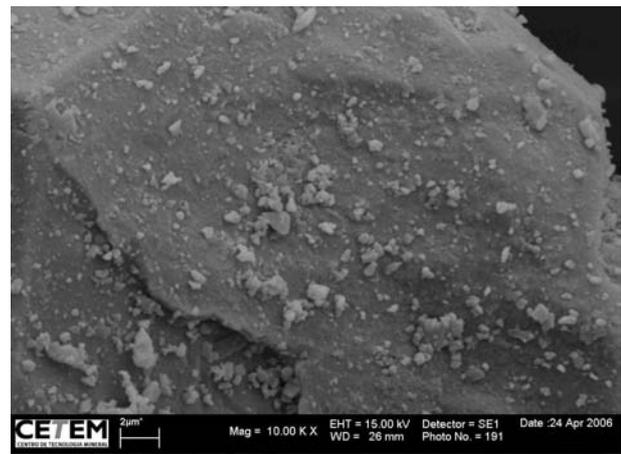
(a) 500X



(b) 500X



(c) 2000X



(d) 10000X

Figura 4. Imagens dos grãos de apatita obtidas em MEV: (a) de referência, (b), (c) e (d) após ensaios de sorção com precipitados na superfície da apatita

## 4.2. Ensaio de Microflotação

Os resultados dos ensaios de microflotação são ilustrados na Tabela 3 e Figura 5. A flotabilidade da apatita de referência foi de 85,23%.

Tabela 3. Resultados da flotabilidade dos grãos de apatita após ensaios de sorção

Experimento	01	02	03	04	05	06	07	08
Flotabilidade (%)	43,84	58,01	82,83	60,36	27,52	13,30	71,61	85,52
Varição na Flotabilidade (%)	-48,56	-31,94	-2,82	-29,18	-67,71	-84,40	-15,98	0,34

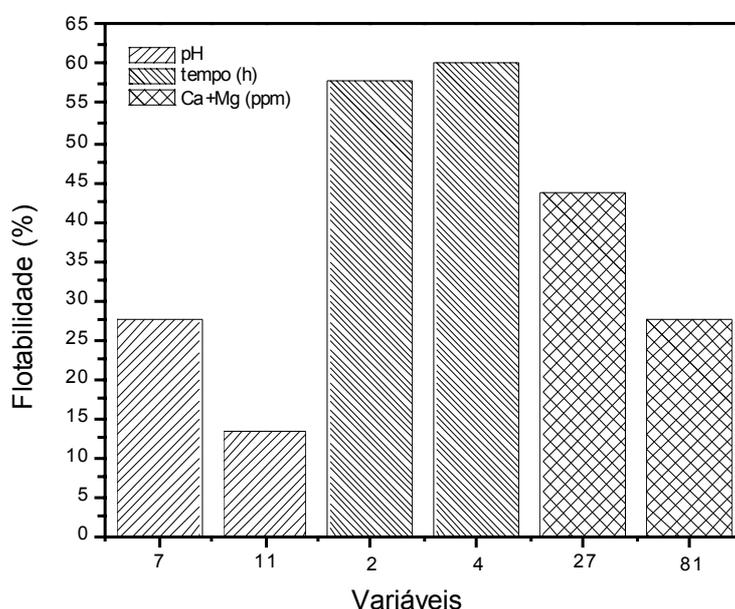


Figura 5. Flotabilidade dos grãos de apatita de acordo com os parâmetros pH (7 e 11), tempo (2 e 4 h) e concentração inicial de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (27 e 81 ppm) dos ensaios de sorção

Observa-se a redução na flotabilidade da apatita com o surgimento dos precipitados em sua superfície, devido à redução na ativação dos grãos de apatita pelo coletor oleato de potássio, em razão da presença dos precipitados. Verificamos também, que a variação na flotabilidade da apatita é decorrente das diferentes condições dos ensaios de sorção como mostrado na Figura 5 e Tabela 3. Por exemplo, fixando-se o tempo em 2 horas e a concentração inicial dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  mais  $\text{Mg}^{2+}$  em 81 ppm, verificamos que há maior redução na flotabilidade dos grãos de apatita no ensaio de sorção em pH 11. Ao fixarmos o pH em 11 e a concentração em 27 ppm, o tempo se mostra insignificante quanto à variação na flotabilidade. Se fixarmos o pH em 7 e o tempo em 2 horas, verificamos maior redução na flotabilidade para a maior concentração inicial de íons  $\text{Ca}^{2+}$  mais  $\text{Mg}^{2+}$ .

## 5. Conclusão

Pela análise das concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e pelos valores das áreas dos picos de  $\text{OH}^-$ , a variável  $X_1$  (pH) é a mais importante na formação de precipitados na superfície da apatita. Nas áreas dos picos de  $\text{CO}_3^{2-}$  verifica-se que a variável  $X_3$  é a mais importante (concentração de íons cálcio mais magnésio), como também, a interação  $X_1X_2$  (pH e tempo). A partir das análises dos efeitos, verifica-se que o precipitado é formado pela mistura de  $\text{CaCO}_3$  com  $\text{Ca(OH)}_2$ . Além disso, a presença desses precipitados na superfície da apatita diminuem sua flotabilidade em até 84,40%.

## 6. Agradecimentos

Ao orientador Doutor José Fernandes de Oliveira Ugarte pelo apoio científico. Cabe ressaltar que este trabalho faz parte de um projeto maior denominado “Minério Sílico-Carbonatado da Mina de Catalão” da Empresa Fosfertil, na qual agradecemos ao seu coordenador Prof. José Carlos Gaspar da UNB e a Doutora Marisa Bezerra de Mello Monte pela sua condução no CETEM. Ao Eng. Metalúrgico (M.Sc.), Jorge Eduardo Langsch, pelas discussões técnicas e apoio experimental e ao técnico Erick Almeida Japor pelo suporte, ao CETEM pela estrutura laboratorial e ao CNPq.

## 7. Referências Bibliográficas

- DOROZHKIN S V; Surface reactions of apatite dissolution; **J Colloid and Interface Science**, v.191, p.489-497, 1997.
- ZHENG X, SMITH R W; Dolomite depressants in the flotation of apatite and cellophane from dolomite; **Minerals Engineering**, v.10 (5), p.537-545, 1997.
- GUIMARÃES G C, LIMA R M F, OLIVEIRA M L M; Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado; **Revista Escola de Minas**, v.57(3), p.203-207, 2004.
- ANANTHAPADMANABHAN K P, SOMASUNDARAN P; Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation; **Colloids and Surfaces**, v.13, p.151-167, 1985.
- MEILES L; **Handbook of Analytical Chemistry**. 1.ed. McGraw-Hill, 1963, p.1.13-1.19.