Propriedades morfológicas, estruturais e interfaciais de fosfatos primários e secundários

Morphological, structural, and interfacial properties of primary and secondary phosphates

DOI: 10.34115/basrv3n2-048

Recebimento dos originais: 08/03/2019 Aceitação para publicação: 16/04/2019

Aline Pereira Leite Nunes

Doutora em Engenharia de Materiais, Metalurgia e Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais Instituição: FACULDADE IETEC Endereço: Rua Thomé de Souza, 1065, Savassi CEP: 30140-131 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. E-mail: alineplnunes@yahoo.com.br.

Mário Campos de Rezende Neto

Doutorando em Engenharia de Materiais, Metalurgia e Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais Endereço: Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus da UFMG - Pampulha Escola de Engenharia - Bloco 2 - Sala 2230 - CEP 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. E-mail: mariocrezende@yahoo.com.br

Ana Paula Fonseca Araújo Engenheira de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais Instituição: Enaex Britanite Endereço: Rodovia Régis Bitencourt, km 1, Q CEP: 83420-000 Quatro Barras - Paraná - Brasil E-mail: faraujo.anapaula@gmail.com

1434

Brazilian Applied Science Review

RESUMO

Por serem minerais levemente solúveis, a dissolução não estequiométrica em meio aquoso é um dos principais mecanismos de geração de cargas em fosfatos. A composição química e a estrutura cristalina determinarão as propriedades interfaciais dos fosfatos, fazendo com que a classe dos fosfatos apresente grandes diversidades no que se refere ao comportamento eletrocinético e, consequentemente, nas respostas obtidas na flotação. Amostras de apatita, wavellita, turquesa e senegalita foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além da caracterização, foram realizadas medidas de potencial zeta em função do pH e do tempo.A turquesa apresentou maior área superficial específica, resultado concordante com a tendência de amorfização exibida na análise por DRX. Na espectroscopia no infravermelho, as principais bandas de vibração dos grupos PO4³⁻ foram observadas principalmente nas regiões entre 900-1100 cm⁻¹. O deslocamento da banda de vibração do grupo OH para 3525 cm⁻¹ no espectro da apatita confirma que a amostra é constituída principalmente por fluorapatita. A wavellita, a turquesa e a senegalita apresentaram, respectivamente, 24,92%, 18,73% e 18,55% de perda de massa, devido à presença de moléculas de água e hidroxilas nas estruturas cristalinas destes minerais. As propriedades eletrocinéticas da wavellita, da turquesa e da senegalita são determinadas pelas espécies catiônicas e pelos íons fosfato, enquanto a apatita tem suas propriedades fortemente influenciadas pelos íons flúor e fosfato.

Palavras-Chave: fosfatos; caracterização; interface; potencial zeta.

ABSTRACT

Because they are sparingly solubleminerals, the non-stoichiometric dissolution in aqueous media is one of the mainly mechanisms of surface charge generation in phosphates. The chemical composition and crystal structure will determine the interfacial properties of the phosphates, thus causing this mineral class to present major differences regarding interfacial properties and consequently, in flotation results. Apatite, wavellite, turquoise, and senegalite samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Additionally, zeta potential measurements were performed as a function of the pH and time. The turquoise presented a amorphization tendency, which was exhibited in the XRD analysis. In the infrared spectroscopy, the main vibration bands related to PO_4^{3-} groups were observed in regions between 900-1100 cm⁻¹. The displacement of the OH group vibration band to 3525 cm⁻¹ in the apatite spectrum confirms that the sample is composed mainly of fluorapatite. The wavellite, turquoise and senegalite presented, respectively, weight losses of 24.92%, 18.73% and 18.55%, due to the presence of water molecules and hydroxyl groups in the crystal structures. The electrokinetic properties of wavellite, turquoise, and senegalite are mainly determinedby their cationic species and phosphate ions.

Keywords: phosphates; characterization; interface; zeta potential.

1 INTRODUÇÃO

Os minerais da série da apatita são os fosfatos mais importantes e mais frequentes na natureza. A hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$), a fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) e a cloroapatita ($Ca_5(PO_4)_3Cl$) ocorrem mais frequentemente e quase sempre são encontradas como produtos de diversas substituições. Os íons cálcio, por exemplo, podem ser substituídos por Mn, Sr, Mg, terras raras, Na, K, etc. Já os grupos PO_4^{3-} podem ser substituídos por SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} e CO_3^{2-} , entre outros. Os ânions OH^- , Cl^- e F⁻ podem se substituir mutuamente. A facilidade e a extensão com que as substituições ocorrem nos fosfatos fazem com que as propriedades químicas e estruturais desses minerais apresentem grandes variações de depósito para depósito (TOLEDO *et al.*, 2004; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Ao longo dos anos inúmeros estudos sobre as propriedades de superfície das apatitas têm sido realizados com o objetivo de esclarecer os mecanismos de geração de cargas e de adsorção de reagentes sobre esses minerais, para otimização dos processos de concentração por flotação dos minérios fosfáticos (VUČINIĆ, RADULOVIĆ, DEUŠIĆ, 2010;BARROS, FERREIRA e PERES, 2008;SOMASUNDARAN *et al.*, 1985; SMANI *et al.*, 1975).

No entanto, na literatura existem poucos estudos sobreas propriedades eletrocinéticas dos fosfatos secundários e seus comportamentos em sistemas de flotação, apesar de os mesmos ocorrerem frequentemente em rochas ígneas e em complexos alcalinos carbonatíticos. Apesar de não representarem problemas maiores ao beneficiamento das rochas fosfáticas, pelo menos na maioria dos casos, os fosfatos secundários quando se apresentam em associações com partículas de apatita podem reduzir drasticamente a seletividade dos processos de flotação e, consequentemente, a recuperação total de P₂O₅. Desta forma, o presente artigo tem como objetivo analisar e comparar as principais propriedades entre as apatitas e os fosfatos secundários. Os resultados obtidos contribuirão para a avaliação preliminar das condições mais favoráveis à separação entre estes minerais via flotação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos minerais estudados tiveram diferentes origens, sendo que a wavellita foi proveniente de Mauldin Mountain Quarries, Mauldin Mountains, Montgomery county, Arkansas, USA, a turquesa de Sleeping Beauty mine, Miami, Gila County, Arizona, USA e a amostra de apatita foi proveniente da cidade de Ipirá/Pedras Altas, Bahia.Já a senegalita foi obtida na Mina Jangada – Minas Gerias, Brasil, e foi retirada de um fragmento de rocha (hematita compacta). Para a obtenção de uma amostra com maior grau de pureza possível, foi necessária uma raspagem das camadas de senegalita e, após este processo, foi realizada a separação magnética no separador Frantz. Todas as amostras foram fragmentadas na granulometria -38 µm.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOSFATOS

A caracterização mineralógica foi realizada no difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN com tubo de anodo de cobre, utilizando-se radiação CuKα e cristal monocromador de grafita. Os resultados foram analisados através da comparação entre as distâncias interplanares (d's) e as intensidades dos picos nos difratogramas da amostra analisada e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2.1-2004.

As análises semiquantitativas por fluorescência de raios-X foram realizadas no Espectrômetro Philips-Panalytical PW 2400 com tubo de anodo de ródio e possibilitou a verificação dos principais elementos constituintes dos minerais e também a determinação de elementos-traço.

As análises de espectrometria no infravermelho foram executadas pela técnica de transmissão, com pastilha de KBr em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1760-X (FTIR). As análises termogravimétricas foram realizadas em termobalanças. As análises foram realizadas no instrumento Shimadzu TGA-50 em atmosfera inerte de N₂, com razão de aquecimento de 10°C/min.Para as análises de perda ao fogo, as amostras foram previamente secadas em estufa a 110°C e, posteriormente, foram submetidas ao aquecimento de 1000°C durante duas horas em forno mufla. As análises morfológica e microestrutural foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca FEI, modelo INSPECT S50, após o recobrimento das partículas por uma película delgada condutora de ouro (Au).

2.2 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

As medidas de potencial zeta de cada fosfato foram realizadas no equipamento Zeta-Meter 3.0+, que realiza medidas diretas de potencial zeta de suspensões aquosas através da técnica de eletroforese de partículas, com base na equação de Helmholtz-Smoluchowski.O nitrato de sódio (NaNO₃) foi o eletrólito suporte utilizado. As concentrações utilizadas foram 2,5x10⁻³M para a apatita, 1x10⁻⁴M para wavellita e turquesa e 2,5x10⁻³M para a senegalita.Foram realizadas também medidas de potencial zeta na ausência de eletrólito, ou seja, apenas em água destilada, para obtenção dos pontos isoiônicos dos minerais. Os ajustes dos valores de pH das soluções utilizadas foram feitos com soluções 1% e 5% p/v de HCl e NaOH, ambos do fabricante Synth.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOSFATOS

Na Figura 1 podem ser observados os difratogramas das amostras minerais. Nas amostras de apatita, wavellita e turquesa, não foram detectadas outras fases minerais nas amostras.



Figura 1. Difratogramas de raios X: a) apatita; b) turquesa; c) wavellita; d) senegalita.

Como a obtenção da amostra de senegalita se deu através de um fragmento de hematita compacta, a amostra apresentou pequenas contaminações. A principal fase detectada foi a senegalita, sendo que as outras fases foram o quartzo, a turquesa e a hematita.Não foram observados domos de amorfização nos difratogramas de apatita, wavellita e senegalita, indicando elevado grau de cristalinidade das amostras. Já a turquesa apresentou alguma tendência à amorfização, indicando menor grau de cristalinidade comparativamente aos demais fosfatos.

Os espectros de FRX confirmaram os resultados obtidos através da análise por DRX, e as amostras podem ser consideradas puras, com exceção da senegalita. O fósforo e o oxigênio apareceram como elementos de maior detecção, sendo que a turquesa apresentou também o cobre com alta detecção. O alumínio apresentou média ocorrência para wavellita, turquesa e senegalita, enquanto para a apatita, o elemento de média ocorrência foi o cálcio. Para a senegalita, o ferro também apareceu com média ocorrência e o cobre e o silício apresentaram baixas ocorrências, confirmando que a hematita, turquesa e quartzo são seus principais contaminantes.O aspecto mais interessante da análise para a apatita é que o flúor foi detectado na análise. Como este elemento dificilmente é detectado pela FRX, conclui-se que o flúor está presente na amostra em concentrações acima do limite de detecção e por isso o mesmo foi detectado na análise. Conclui-se, portanto, que a amostra é uma apatita composta principalmente de fluorapatita.

As análises por FTIR dos minerais em estudo foram realizadas com o objetivo de se complementar as demais análises e concluir a principal composição mineralógica das amostras. Através da análise do espectro da apatita, pode-se observar a presença das bandas de vibração do grupo iônico PO_4^{3-} abaixo de 956cm⁻¹. Os aspectos mais relevantesnesta análise foram osdeslocamentos nítidos das vibrações axial e angular do grupo OH para 3525 cm⁻¹ e 742 cm⁻¹, respectivamente. Segundo Ross (1974), as bandas de vibrações correspondentes aos grupos OH da hidroxiapatita aparecem em 3573cm⁻¹ (vibração axial) e em 742cm⁻¹ (vibração angular), sendo que as interações entre os grupos OH e o flúor em amostras mistas contendo hidroxiapatita e fluorapatita deslocam as bandas de vibração destes grupos para cerca de 3546cm⁻¹. A presença de íons carbonatos em substituições na estrutura da apatita é confirmada pela presença das bandas em 1424-1461cm⁻¹, correspondentes às vibrações de estiramento dos grupos CO_3^{2-} . Portanto, pode-se concluir que a amostra em estudo é composta principalmente por fluorapatita, sendo mais precisamente uma fluor-hidroxi-carbonato-apatita.

Para a wavellita, as principais bandas de vibrações do grupo PO_4^{3-} apareceram abaixo de 1100cm^{-1} . Em 3519cm^{-1} foi observada intensa absorçãodevida às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H e as bandas de vibrações de estiramento dos grupos OH e da água de constituição aparecem em 3092cm^{-1} e 3387cm^{-1} . As bandas de vibrações da água de constituição e dos grupos OH da turquesa apareceram em 3463 cm^{-1} e 3077- 3269cm^{-1} . As bandas de vibrações do grupo PO_4^{3-} apareceramabaixo de 1192 cm^{-1} . Em 611cm^{-1} as bandas de vibração podem ser atribuídas também às ligações entre o cobre e o oxigênio. Em 3510cm^{-1} a intensa absorção da turquesa é devida às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H, assim como na wavellita. Para a senegalita, em 3510cm^{-1} a intensa absorção pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H, assim como na wavellita e na turquesa. Acima de 3082 cm^{-1} , as bandas podem ser atribuídas também às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H, assim como na wavellita e na turquesa. Acima de 3082 cm^{-1} , as bandas podem ser atribuídas também às vibrações de estiramento dos grupos OH e da água de constituição da senegalita. As principais bandas de vibrações do grupo PO_4^{3-} apareceram abaixo de 1975 cm^{-1} .

Na Tabela 1 é apresentado o resumo das análises termogravimétricas e de perda ao fogo. Como esperado, a wavellita apresentou maior perda de massa e também maior perda ao fogo, cujos valores foram 24,91% e 27,91%, respectivamente. A wavellita apresenta 27,78% de H₂O em sua composição química, seguida pela senegalita que apresenta 20,66%, e a turquesa 17,72%. Estes dados confirmam os resultados obtidos pela TG, que indicam que as perdas de massa são devidas principalmente às perdas sucessivas de água de constituição e hidroxilas estruturais.

Mineral	Extensão da	Perda de massa	Perda ao fogo
	ATG (°C)	(%)	(%)
Apatita	20,8-900	0,00	0,00
Wavellita	21,6-900	24,92	27,21
Turquesa	25,6-900	18,73	22,10
Senegalita	21,5-900	18,55	18,80

Tabela 1. Perdas de massa das obtidas por ATG e por perda ao fogo.

A apatita não apresentou perda de massa em nenhuma das análises, o que está de acordo com os resultados obtidos por FRX e IR, que mostram que a amostra é composta principalmente por fluorapatita. Na Figura 2são apresentadas as curvas de TGA e DTG para as amostrasde fosfatos estudados.



Figura 2. Análises termogravimétricas: a) apatita; b)wavellita; c) turquesa; d) senegalita.

A wavellita (b) apresentou maior perda de massa em aproximadamente 164°C, o segundo pico, menos endotérmico em aproximadamente 310°C, pode ser devido à expulsão de hidroxilas estruturais remanescentes.Nota-se que ocorrem perdas de massa sucessivas em uma ampla faixa de temperatura na amostra de turquesa (c), entre aproximadamente 200°C e 380°C. A maior perda ocorre em 250°C, correspondendo à liberação de água de constituição e hidroxilas estruturais.A senegalita (d) apresentou maiores perdas de massa devido à saída de água e hidroxila em temperaturas mais elevadas que a turquesa e a wavellita. O primeiro pico de maior intensidade pode ser observado em 370°C e o segundo em 445°C, correspondentes também às perdas de água e hidroxilas.

Na Figura 3 são apresentadas as imagens de elétrons retroespalhados das amostrasdos fosfatos estudados na fração -300+106µm.Observa-se que a apatita (Figura 3A) apresenta cristais bem formados e com hábito maciço, sendo que algumas partículas apresentaram hábito acicular. Pode-se observar também o hábito fibroso das partículas de wavellita, cujos cristais apresentam também hábito maciço, característico dos fosfatos (Figura 3B). As partículas de turquesa (Figura 3C) apresentam hábito maciço e alguns cristais apresentam hábito terroso, que provavelmente é o responsável pela tendência à amorfização apresentada na análise por DRX.Para a senegalita (Figura 3D), pode-se observar apenas algumas partículas maiores, cujos hábitos também são maciços e algumas partículas apresentam também hábito acicular.



Figura 3. Imagens de elétrons retroespalhados das amostrasminerais na fração -300+106µ: A) apatita; B)wavellita; C) turquesa; D) senegalita.

3.2 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de potencial zeta em água destilada e na presença de NaNO₃. Ao longo da faixa de pH avaliada o potencial zeta da apatita (a) se manteve negativo com o nitrato e não foi possível a determinação do ponto isoelétrico (PIE). No entanto, o ponto isoiônico ocorre em aproximadamente pH 4. Os valores negativos obtidos para o potencial podem ser atribuídos à adsorção de OH⁻, íons fosfato e fluoreto em sítios superficiais neutros e positivamente carregados. A dissolução de sítios superficiais através da dissociação de cátions, resultando em sítios superficiais negativamente carregados também é possível. As ligações de hidrogênio entre os grupos OH superficiais e o flúor, identificado na caracterização, podem ser algumas das interações mais importantes que ocorrem na região interfacial do sistema fluorapatita-água, contribuindo fortemente para a carga superficial do mineral em solução.



Figura 4. Potencial zeta em função do pH: a) apatita; b)wavellita; c) turquesa; d) senegalita.

O PIE encontrado para a wavellita (b) foi aproximadamente pH 5. As curvas obtidas são praticamente coincidentes, fazendo com que o ponto isoiônico seja coincidente com o PIE.Os valores positivos de potencial zeta obtidos para a wavellita até pH 5 podem ser atribuídos à adsorção de espécies catiônicas H⁺ e à readsorção de espécies catiônicas do alumínio, identificado na caracterização, resultantes dos processos de dissolução, em sítios superficiais neutros e negativamente carregados. Já os valores de potencial zeta negativos podem ser atribuídos à readsorção dos ânions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} e OH⁻ em sítios superficiais positivamente carregados.

Para a amostra de turquesa (c), o PIE foi obtido em pH 7,2 e o ponto isoiônico foi coincidente com o PIE.A wavelita apresenta curvas mais horizontalizadas com menores valores de potencial na região de zeta positivo. Já a turquesa apresenta valores positivos elevados em região neutrade pH, enquanto nesta faixa a wavellita já está negativamente carregada. A explicação mais clara para estas diferenças é o fato de que a turquesa apresenta dois elementos que contribuem com cargas positivas em sua estrutura, que são o cobre e o alumínio, identificados na caracterização. Já a wavellita possui apenas o alumínio como IDP catiônico. Em potenciais negativos, a wavellita apresenta valores absolutosmaiores que a turquesa, confirmando tal hipótese.

O PIE obtido para senegalita (d) foi pH 6,2, valor coincidente com o ponto isoiônico. Como esperado, as curvas de potencial zeta da senegalita se assemelham mais com as curvas obtidas para a wavellita, uma vez que ambos os minerais são fosfatos de alumínio hidratado, em que o único elemento que contribui com espécies catiônicas é o alumínio. No entanto, os valores de potencial zeta positivos obtidos em região ácida são maiores na senegalita que os valores apresentados pela wavellita. Este fato pode ser atribuído à composição química dos minerais. Enquanto a wavelita apresenta 19,20% de alumínio, a senegalita apresenta 24,76%. Assim, o maior número de cátions alumínio disponíveis para readsorção seria uma hipótese para o PIE superior da senegalita.

4 CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização da apatita, da wavellita, da turquesa e da senegalita permitiram identificar e relacionar algumas das principais propriedades físicas, mineralógicas e químicas às propriedades eletrocinéticas observadas. A sequência em ordem crescente para os valores de PIE encontrados (PIEapatita<PIEwavellita<PIEsenegalita<PIEturquesa) mostram que o aumento no número de espécies catiônicas compondo a estrutura cristalina dos fosfatos estudados aumenta o valor do PIE. A apatita, composta principalmente por fluorapatita, conforme os resultados de caracterização, apresentou-se negativamente carregada ao longo de toda faixa de pH avaliada.Os resultados também mostram que os fosfatos secundários diferem muito das apatitas, sendo que as respostas obtidas nos estudos eletrocinéticos são indicativos de que as condições favoráveis à flotação de apatita talvez não sejam aplicáveis aos fosfatos secundários e vice-versa.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ainda o apoio financeiro do CNPq e da FAPEMIG.

REFERÊNCIAS

BARROS, L. A. F.; FERREIRA, E. E.; PERES, A. E. C. Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore. Minerals Engineering, v. 21, p. 994–999, 2008.

HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. Flotation, A. M. Gaudin Memorial volume, AIME, New York, p. 197-272, 1976.

1443

ROSS, S. D. Phosphates and others oxy-anions of group V. In: FARMER, V. C. The infrared spectra of minerals. London: Mineralogical Society, p. 383-444, 1974.

SMANI, M. S.; BLAZY, P.; CASES, J. M. Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphate Ores; Part I: Eletrochemical Properties of Some Minerals of the Apatite Group. Transactions SME/AIME, vol. 258, p. 168-173, 1975.

SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J.; ANANTHAPADMABHAN, K. P. Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Minerals Systems. Colloids and Surfaces, v. 15, p. 309-333, 1985.

TOLEDO, M. C. M.; LENHARO, S. L. R.; FERRARI, V. C.; FONTAN, F.; DE PARSEVAL, P.; LEROY, G. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão alkaline-carbonatic complex, Goiás, Brazil. The Canadian Mineralogist, v. 42, p. 1139-1158, 2004.

VUČINIĆ, D. R.; RADULOVIĆ, D. S.; DEUŠIĆ, S. Đ. Electrokinetic Properties of Hydroxyapatite under Flotation Conditions. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 343, p. 239-245, 2010.