

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS DETERMINADORES DE POTENCIAL NA INTERFACE: MINERAL HEMATITA - SOLUÇÃO AQUOSA ELETROLÍTICA¹

*Andréia Bicalho Henriques²
Antônio Eduardo Clark Peres³
Armando Corrêa de Araujo⁴
Otávia Martins Silva Rodrigues²*

Resumo

Os óxidos de ferro quando imersos em solução aquosa tornam-se carregados. Neste trabalho, estudaram-se as alterações na superfície da hematita e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas de hematita e o meio aquoso utilizando-se os eletrólitos indiferentes NaCl e NaNO₃. As amostras de hematita estudadas são: compacta, especular e porosa, todas originárias do Quadrilátero Ferrífero. As análises por espectroscopia na faixa do infravermelho e espalhamento RAMAN confirmaram a presença do mineral hematita em todas as amostras, sendo que na amostra hematita porosa também detectou-se a presença de goethita em baixa ocorrência. Através da técnica de XPS analisou-se a superfície química das partículas após a imersão em solução eletrolítica. O eletrólito nitrato de sódio foi mais adequado do que o eletrólito cloreto de sódio na determinação do ponto isoelétrico (PIE) das amostras de hematita, pois o ânion cloreto pode se envolver em interações específicas com a superfície de hematita em concentrações muito baixas.

Palavras-chave: Hematita; Ponto isoelétrico; Caracterização.

STUDY OF ADSORPTION OF POTENTIAL DETERMINING IONS AT THE INTERFACE: HEMATITE MINERAL – ELECTROLYTE AQUEOUS SOLUTION

Abstract

The oxides of iron when immersed in aqueous solution become charged. In this work, it is presented the study of the changes in the surface of the hematite and the formation of interface between the electrically charged particles of hematite and aqueous medium using the indifferent electrolytes NaCl and NaNO₃. Samples of hematite studied are: compact, specular and porous, all from the Iron Quadrangle. The analysis by spectroscopy in the range of infrared and RAMAN scattering confirmed the presence of the mineral hematite in all samples, while in the porous hematite sample also detected the presence of goethite at low incidence. Through the technique of XPS was analyzed the chemical surface of particles after immersion in electrolyte solution. The electrolyte sodium nitrate was more appropriate than the electrolyte sodium chloride in the determination of isoelectric point (IEP) of samples of hematite because the chloride anion can be involved in specific interactions with the surface of hematite at very low concentrations.

Key words: Hematite; Isoelectric point; Characterization.

¹ *Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.*

² *Doutoranda, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas – UFMG*

³ *Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFMG*

⁴ *Engenheiro de Minas, Mining and Mineral Processing Research Center, ArcelorMittal*

1 INTRODUÇÃO

Cargas superficiais podem ser geradas de diversas maneiras, normalmente por interação química específica, dissolução preferencial de íons na superfície e por substituição isomórfica na rede cristalina, que são as mais comuns. Nos minerais, a interação química é o mecanismo mais importante de geração de cargas em superfície. Segundo Leja,⁽¹⁾ as cargas surgem na superfície das partículas minerais devido à fragmentação dos minerais quando esta diminuição provoca rompimento de ligações covalentes.

Em geral, os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos.

Na hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, seis átomos de oxigênio formam um grupo octaédrico em torno do átomo de ferro, e cada átomo de oxigênio também é coordenado com quatro átomos de ferro. A superfície hidratada e não carregada da hematita pode ser representada esquematicamente como apresentado na Figura 1.

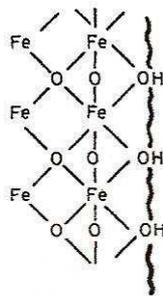


Figura 1: Ilustração esquemática da superfície da hematita.⁽²⁾

O processo pelo qual a carga superficial é estabelecida é a adsorção dos íons H^+ e OH^- de forma específica, ou dissociação de sítios da superfície que podem assumir uma carga negativa ou positiva. Este mecanismo pode ser representado como mostra a Figura 2.

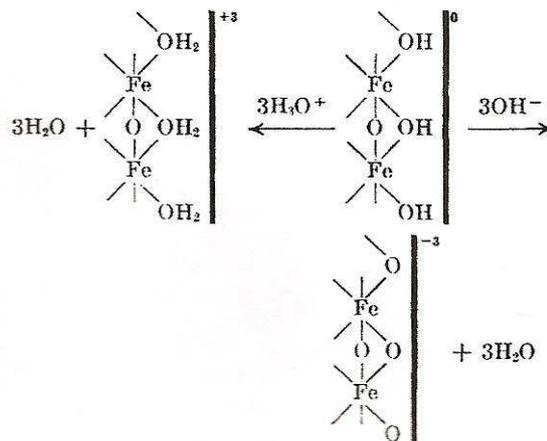


Figura 2: Ilustração esquemática da superfície da hematita em meio aquoso.⁽²⁾

Ou seja:

$\text{MOH} \leftrightarrow \text{MO}^- + \text{H}^+$ ou $\text{MOH} + \text{OH}^- = \text{MO}^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ condições alcalinas

$\text{H}^+ + \text{MOH} \leftrightarrow \text{MOH}_2^+ \Rightarrow$ condições ácidas

Os íons H^+ e OH^- são denominados íons determinadores de potencial de primeira ordem.

A hematita é o principal mineral-minério que constitui os minérios de ferro, assim o conhecimento mais profundo das suas propriedades eletrocinéticas, tais como potencial zeta, ajuda a prever o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação, processos de extrema importância nas etapas do beneficiamento mineral.⁽³⁾

2 METODOLOGIA

Selecionaram-se cuidadosamente amostras de hematita compacta, especular e porosa. Os materiais utilizados são amostras puras do mineral hematita provenientes do quadrilátero ferrífero.

As amostras foram caracterizadas por espectrometria no infravermelho pela técnica de transmissão, espalhamento RAMAN e espectroscopia de foto-elétrons de raios-X (XPS). As propriedades eletrocinéticas foram estudadas pelas medidas de potencial zeta realizadas no medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese.

O ponto isoelétrico (logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial, IDP, para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento se anula) foi obtido pela medida de potencial zeta, na presença, separadamente, de eletrólitos indiferentes, NaNO_3 e NaCl , de forma a reduzir a possibilidade de que os IDP, OH^- e H^+ para os sistemas estudados, povoem a camada de Gouy, ou seja a camada difusa. As medidas de potencial zeta foram realizadas em suspensões de hematita preparadas a partir de 0,025g de mineral e 200 mL de solução de eletrólito. A concentração dos eletrólitos na solução foi 2×10^{-3} mol/L.

A espectroscopia de foto-elétrons fornece informações sobre as superfícies dos minerais e das ligações químicas estabelecidas em sua interface com a solução eletrolítica.

A amostra hematita porosa, com maior área superficial, foi colocada em suspensões com cloreto de sódio e com nitrato de sódio, de concentração 1×10^{-2} mol/L para ambos, após algumas horas filtrou-se utilizando bomba de vácuo para eliminar o sobrenadante. Os filtrados foram secados em estufa a 50°C , e então submetidos a técnica de espectroscopia de foto-elétrons de raios-X para estudar a possível adsorção dos íons dos eletrólitos na superfície da hematita.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectrometria no Infravermelho

As análises por espectroscopia na faixa do infravermelho (Figuras 3, 4 e 5) indicaram a presença de hematita em todas as amostras, e também goethita somente na amostra hematita porosa. A hematita tem absorção intensa em números de onda abaixo de 750 cm^{-1} (vibrações de estiramento Fe-O). A goethita tem absorção intensa em números de onda aproximados 890 cm^{-1} e 790 cm^{-1} (dobramento).

O asterisco * indica as bandas com interferência com as vibrações da água, proveniente da hidratação do KBr: modo de estiramento em aproximadamente 3.400 cm^{-1} e modo de dobramento em aproximadamente 1.630 cm^{-1} .

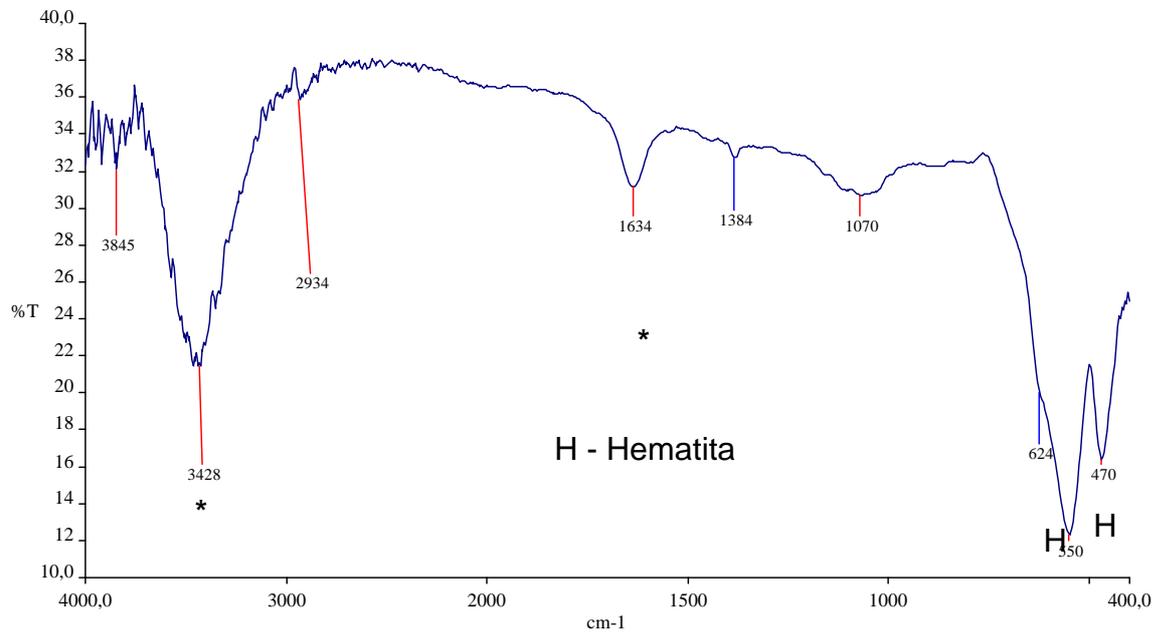


Figura 3: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita compacta.

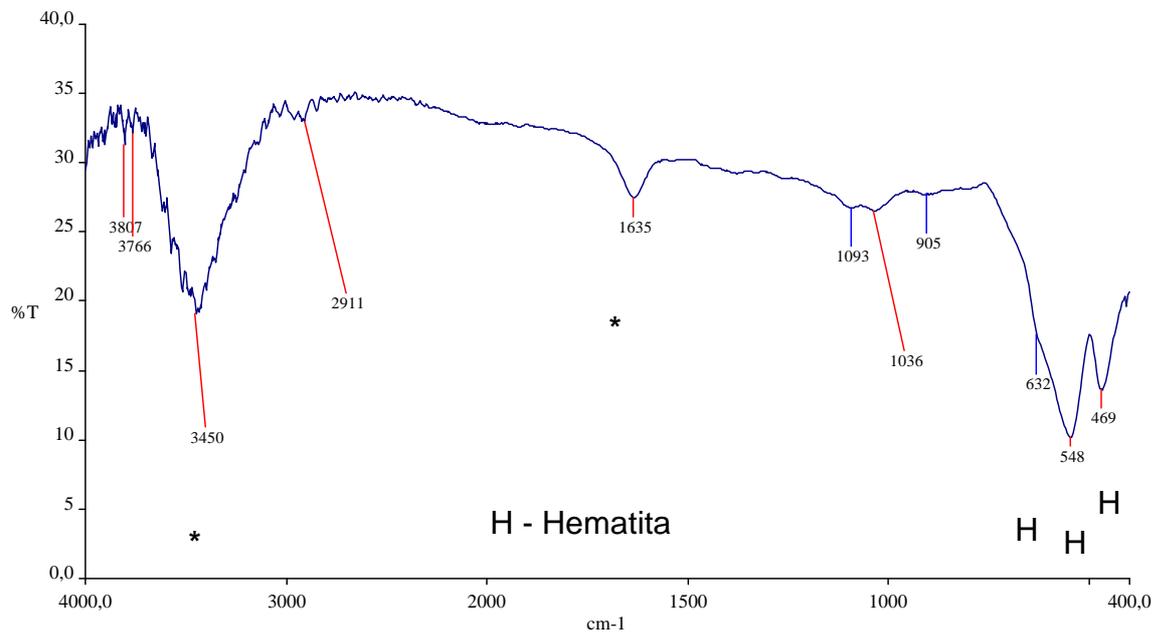


Figura 4: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita especular.

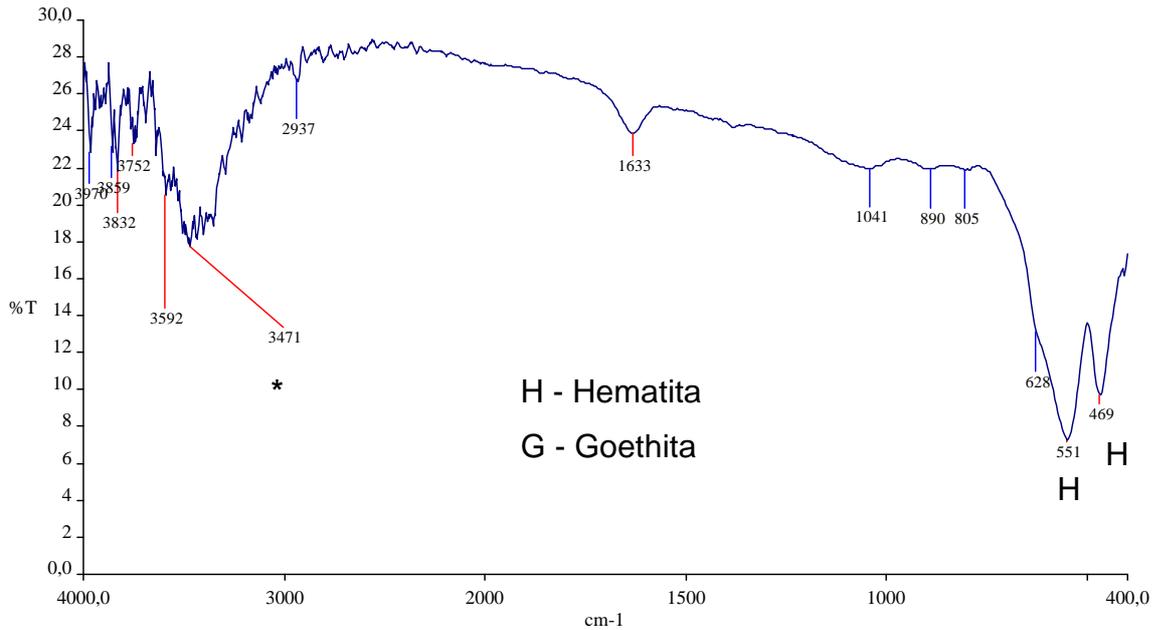


Figura 5: Espectro no Infravermelho (IV) da amostra hematita porosa.

3.2 Espectroscopia por Espalhamento Raman

A espectroscopia microRaman caracterizou e identificou os minerais através do espalhamento de luz. A diferença de energia do fóton incidente e espalhado está relacionada aos modos normais da vibração de moléculas ou da rede cristalina que compõem a amostra. O espectro Raman forneceu informações sobre os modos de vibração da hematita para as amostras hematita compacta, especular e porosa; sendo que a amostra de hematita porosa também apresentou modo vibracional característico da goethita.

Foram observadas duas regiões através da imagem ótica: uma região vermelha e outra região brilhante.

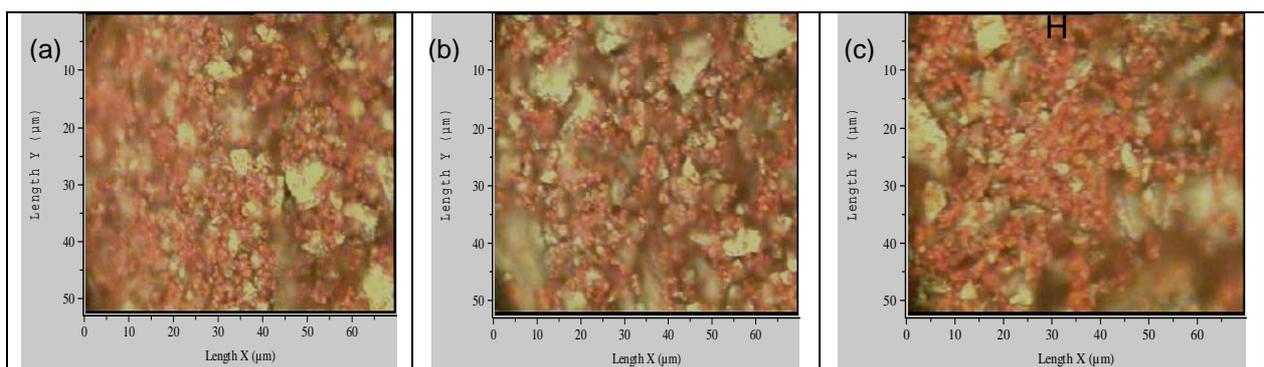


Figura 6: Imagens óticas das amostras de hematitas compacta(a), especular(b) e porosa(c).

As regiões vermelhas mostradas na Figura 6 referem-se a regiões cujas partículas têm menor granulometria, e por este motivo o espectro, apresentado na figura 7, tem linha de base de maior intensidade indicando a presença de amorfos ou finos e maior largura de linha. A linha 660 cm⁻¹ indica presença de desordem no sistema e quase não aparece na região brilhante.

A região brilhante mostrada na Figura 6 apresenta partículas distintas com planos diferentes e o espectro mostrado na Figura 8 refere-se somente a uma partícula brilhante em cada amostra. O espectro de espalhamento Raman da região brilhante apresentou, de uma forma geral, intensidades menores e linhas mais estreitas devido ao fato das partículas serem mais cristalinas quando comparado à região vermelha. As partículas brilhantes mostram o favorecimento de certos modos vibracionais e o modo vibracional 660 cm^{-1} que indica desordem não aparece, pois este modo que é inativo e passa a ser ativo somente quando há desordem cristalina.

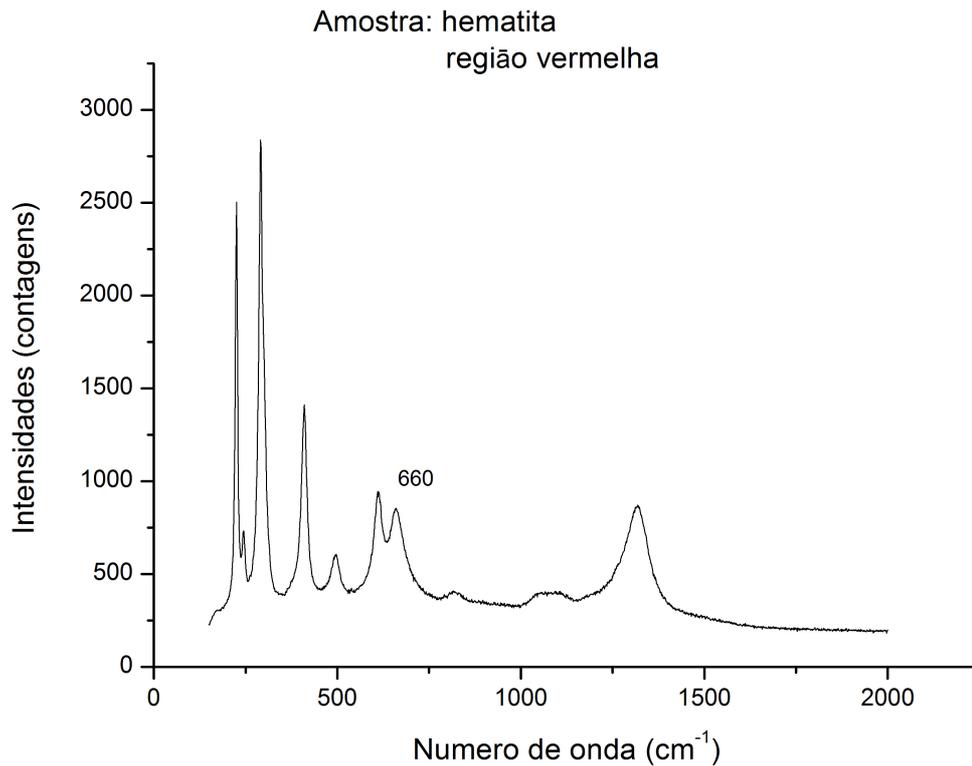


Figura 7: Espectro de espalhamento Raman das amostras de hematita na região vermelha.

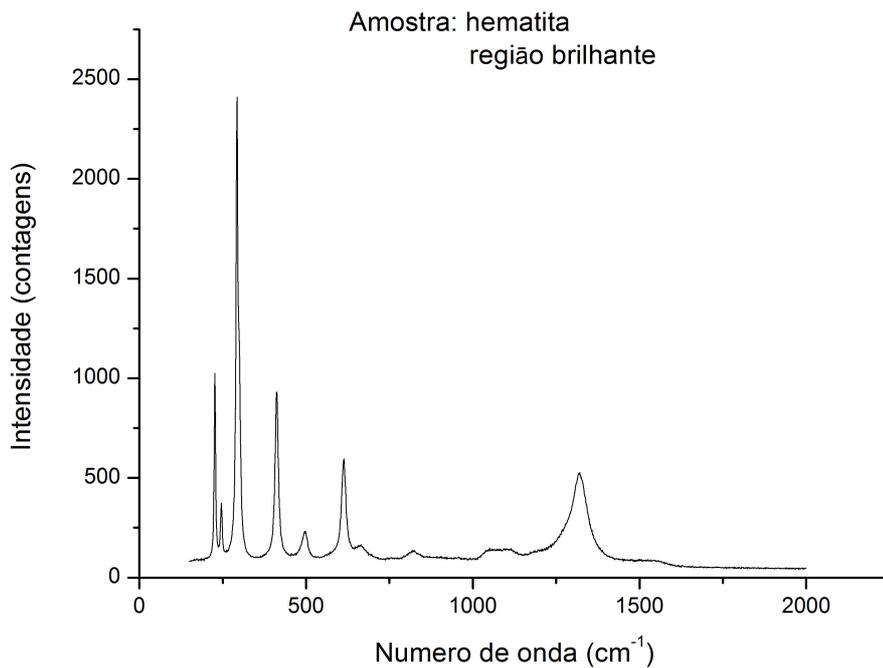


Figura 8: Espectro de espalhamento Raman da amostras de hematita, região brilhante.

As partículas de cor laranja mostradas na Figura 6 (c) quando analisadas referenciam ao sinal da goethita, cujos modos vibracionais podem ser observados na figura 9: 388cm^{-1} , 560cm^{-1} , 692cm^{-1} ; esses modos não existem na hematita pura, pois são modos vibracionais da goethita, e ainda se tem o modo 300cm^{-1} que a goethita apresenta com forte intensidade mas é superposto pela hematita.

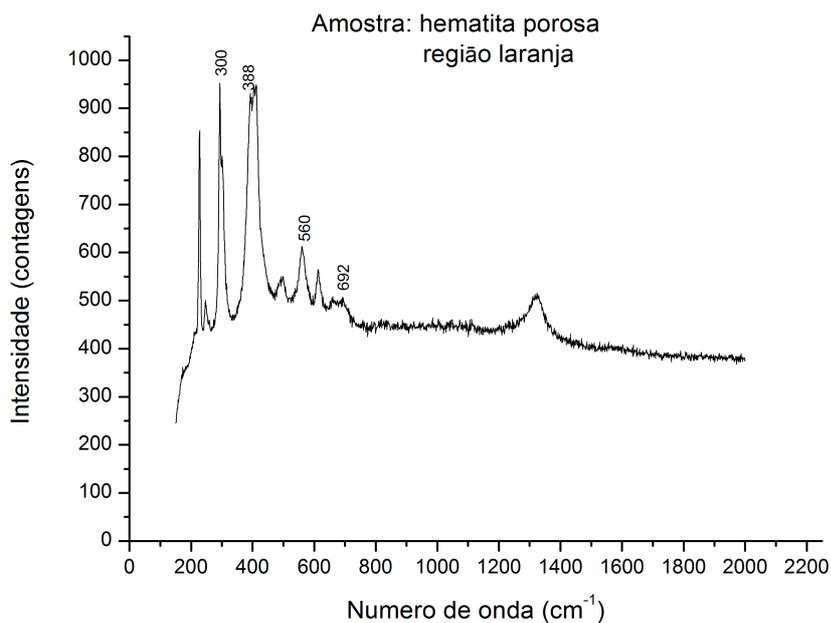


Figura 9: Espectro de espalhamento Raman da amostra hematita porosa, região laranja, mineral goethita junto com a hematita.

3.3 Espectroscopia de Foto-elétrons de Raios-X (XPS)

A espectroscopia de foto-elétrons fornece informações sobre as superfícies dos minerais e das ligações químicas estabelecidas em sua interface com a solução eletrolítica. O processo pelo qual a carga superficial é estabelecida no mineral hematita é a adsorção dos íons H^+ e OH^- de forma específica.

Avaliando os sistemas estudados e o comportamento eletrocinético das partículas de hematita identificaram-se as espécies iônicas que exercem controle fundamental na carga superficial do mineral e no potencial de superfície de uma fase dispersa como sendo os íons H^+ e OH^- , que são os íons determinadores de potencial. Entretanto, analisando os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X nas Figuras 10 e 11, nota-se uma leve adsorção do íon cloreto na superfície da hematita numa concentração bem baixa, pouco mais de ppm de acordo com o método de análise. Assim as espécies iônicas utilizadas como eletrólito indiferente (Na^+ , Cl^- , NO_3^-) tiveram a função de controlar a extensão da camada difusa, mas observou-se uma pequena adsorção do ânion cloreto em interações específicas com a superfície de hematita.

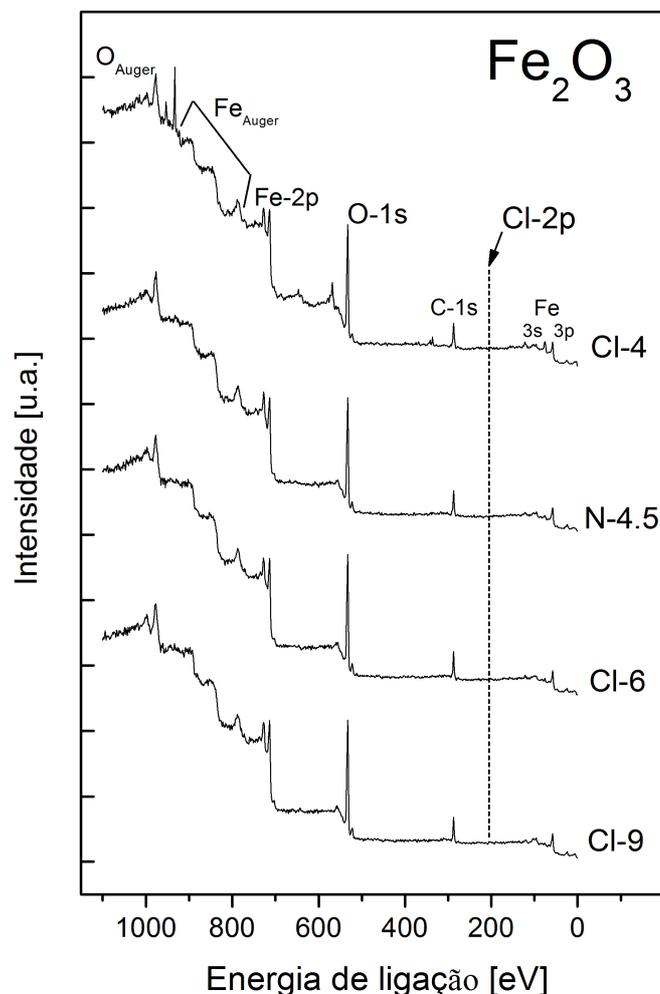


Figura 10: Espectro XPS (Al $K\alpha = 1.487 eV$) para amostra hematita porosa exposta previamente a soluções de cloreto de sódio, pH 4, pH 6 e pH 9; e com nitrato de sódio, pH 4,5 (de concentração $1 \times 10^{-2} M$ para ambos).

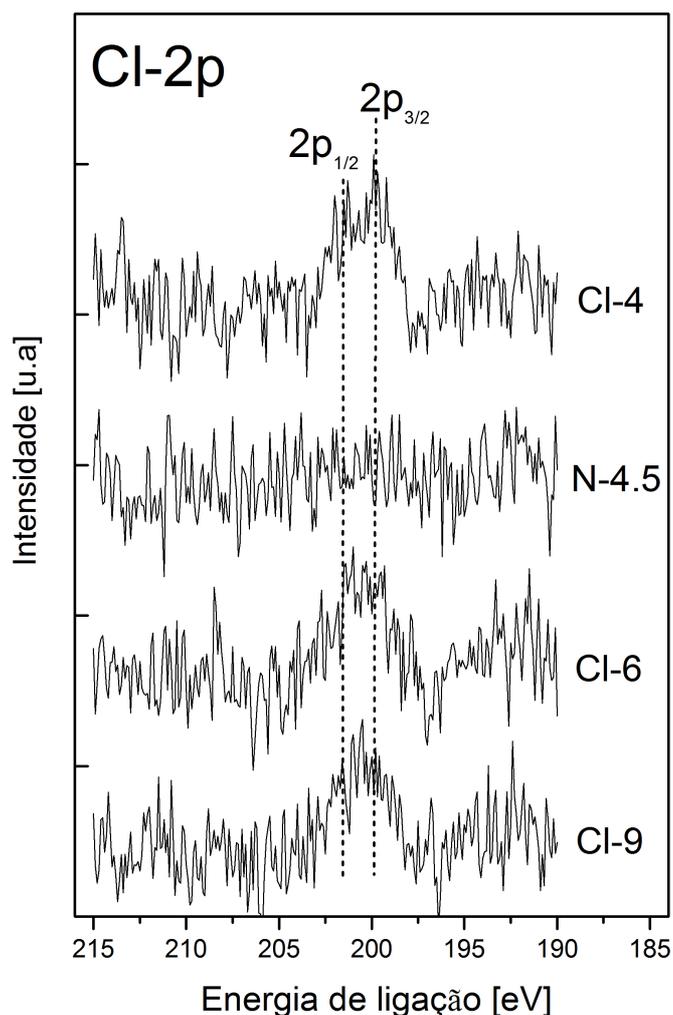


Figura 11: Espectro XPS com melhor resolução e com tempo maior de acumulação para a energia específica de ligação do cloro ($Al\ K\alpha = 1.487\text{eV}$) para amostra hematita porosa exposta previamente a soluções de cloreto de sódio, pH 4, pH 6 e pH 9; e com nitrato de sódio, pH 4,5 (de concentração $1 \times 10^{-2}\text{M}$ para ambos).

3.4 Medidas de Potencial Zeta

As Figuras 12 e 13 mostram os resultados das medidas de potencial zeta em função do pH. A Tabela 1 apresenta os valores de pHs nos pontos isoelétricos (PIE) para as amostras estudadas com os diferentes eletrólitos.

Os testes realizados com nitrato de sódio indicaram o valor de pH no ponto isoelétrico mais baixo do que o encontrado na literatura, pH 6,7.^(4,5) Já o ponto isoelétrico indicado pelos testes com NaNO_3 é mais próximo ao valor sugerido na literatura. Os valores de pH no ponto isoelétrico mais baixos do que o esperado podem ser explicados pela presença de impurezas, como, quartzo na amostra compacta e silicatos (caulinita e moscovita) na amostra especular. O quartzo, caulinita e moscovita apresentam valores de PIE mais baixos que a hematita e, portanto, tendem a deslocar o PIE do sistema para valores mais baixos. Na caracterização da amostra porosa identificou-se gibbsita e goethita como contaminantes, a tendência seria um valor de pH no PIE mais alto do que o valor teórico pois a gibbsita tem valor de $\text{pH}=8,8$ no PIE, já a goethita apresenta valor de pH no PIE igual da hematita, entretanto os valores encontrados para a amostra

porosa foram: NaNO_3 – pH 6,5, NaCl – 6,2. O melhor desempenho do sal de nitrato em relação ao sal de cloreto sugere uma possível adsorção em concentrações baixas do cloro na superfície da hematita que pode ser comprovado pela análise de XPS que identificou cloreto adsorvido na superfície da hematita quando este mineral foi exposto a solução eletrolítica de cloreto de sódio.

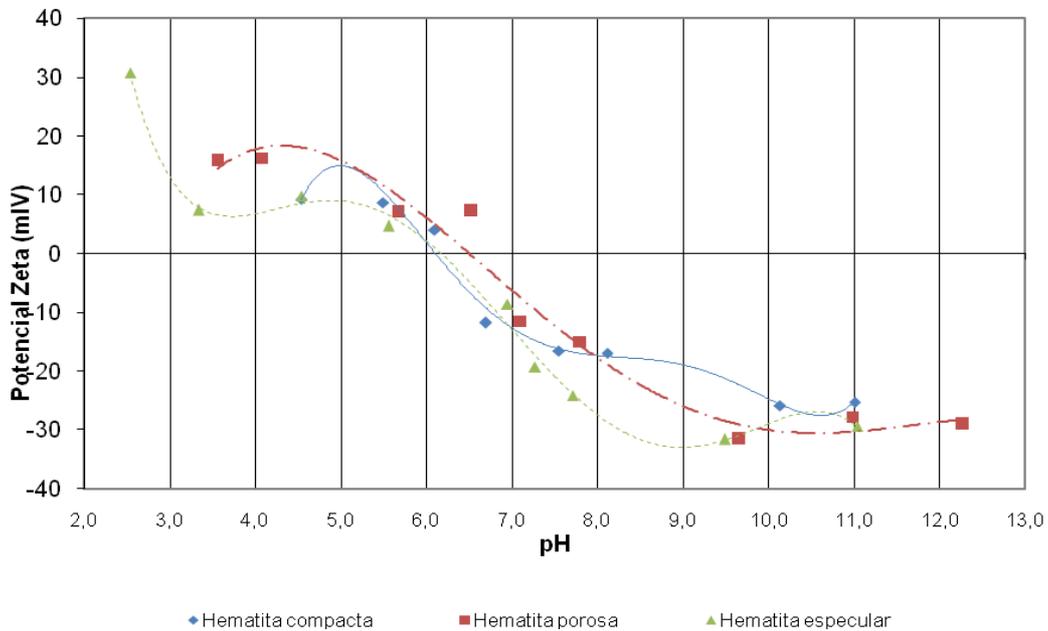


Figura 12: Variação de potencial zeta em função do pH para as amostras de hematita em solução eletrolítica de NaNO_3 , 2×10^{-3} mol/L.

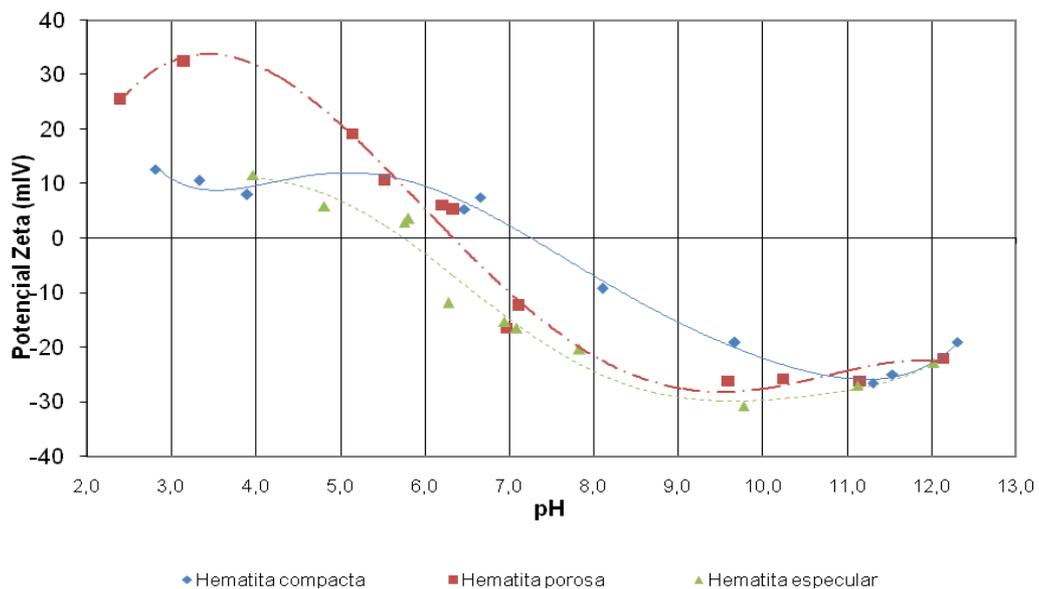


Figura 13: Variação de potencial zeta em função do pH para as amostras de hematita em solução eletrolítica de NaCl , 2×10^{-3} mol/L.

Tabela 1: Valores do PIE obtidos por microeletroforese

| Amostra | pH com NaNO ₃ | pH com NaCl |
|-----------|--------------------------|-------------|
| Compacta | 6,2 | 7,2 |
| Porosa | 6,3 | 6,2 |
| Especular | 6,5 | 5,8 |

4 CONCLUSÃO

A principal fase identificada através das técnicas de espectrometria no infravermelho, espectrometria por espalhamento RAMAN nas amostras de hematita é a fase mineral hematita. Entretanto, a amostra hematita porosa apresentou goethita em baixa ocorrência. Analisando os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X nas figuras 10 e 11, nota-se uma leve adsorção do íon cloreto na superfície da hematita numa concentração bastante baixa, da ordem de ppm, de acordo com o método de análise.

Avaliando os sistemas estudados e o comportamento eletrocinético das partículas de hematita identificou-se as espécies iônicas que exercem controle fundamental na carga superficial do mineral e no potencial de superfície de uma fase dispersa como sendo os íons H⁺ e OH⁻, que são os íons determinadores de potencial. As espécies iônicas utilizadas como eletrólito indiferente (Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻) tiveram a função de controlar a extensão da camada difusa, mas observou-se um possível envolvimento do ânion cloreto em interações específicas com a superfície de hematita em concentrações muito baixas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum, Nova York, 1ª edição, 1982.
- 2 PARKS, G. A., BRUYN, P. L., **The zero point of charge of oxides**, The Journal of Physical Chemistry, 66(6), p. 967-973, 1962.
- 3 HENRIQUES, A. B., **Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero**, Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 144p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2009.
- 4 FUERSTENAU, M. C., **Flotation**, A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME 232, p. 24-28, 1976.
- 5 CROMIERES, L., MOULIN, V., FOUREST, B., GIFFAUT, E., **Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling**, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects 202, p. 101-115, 2002.