

FLOTABILIDADE DE APATITA USANDO ÓLEOS VEGETAIS DA AMAZÔNIA COMO COLETORES

D. S. Costa¹, A. S. Alves¹, R. Budke¹, R. M. M. Mendes¹, A. E. C. Peres²

¹Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Pará, Campus de Marabá
Folha 17 Quadra 4 Lote Especial, Marabá, PA, 68505-080. e-mail: denilson@ufpa.br

²Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901. e-mail: aecperes@demet.ufmg.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a flotabilidade do mineral apatita usando como coletores sais de ácidos graxos obtidos a partir de óleos vegetais amazônicos. Os óleos vegetais usados foram obtidos da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), da semente de maracujá (*Passiflora edulis*) e da polpa de inajá (*Attalea maripa*), todos extraídos por prensagem mecânica. A composição em ácidos graxos desses óleos foi obtida por cromatografia gasosa. Através da espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), verificou-se a extensão da reação de hidrólise básica (saponificação). Os testes de flotabilidade do mineral apatita foram feitos em tubo de *Hallimond* modificado, usando extensor de altura (para evitar arraste excessivo). Também foram realizadas a caracterização e as medidas eletroforéticas do mineral para auxiliar na compreensão do mecanismo de adsorção do coletor na superfície mineral. Os resultados demonstram boa flotabilidade do mineral apatita usando óleos vegetais da Amazônia como coletores.

PALAVRAS-CHAVE: apatita; óleos vegetais; flotabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A Amazônia possui quantidade considerável de espécies vegetais cujas propriedades as qualificam como fortes candidatas a serem utilizadas como reagentes na flotação de minérios. Essas espécies possuem alta disponibilidade na floresta amazônica e ainda não são industrialmente aproveitadas em quantidade significativa. Além disso, na contramão da indústria mineral, que tem servido como ilustração negativa dentro dos padrões mundiais de preservação ambiental, estes insumos são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, o que evitaria problemas de agressão ambiental. A utilização desses insumos também agregaria valor às espécies amazônicas, contribuindo, assim, com o desenvolvimento socioeconômico da região.

Esse trabalho teve como objetivo principal avaliar a flotabilidade do mineral apatita usando como coletores sais de ácidos graxos obtidos a partir de óleos vegetais amazônicos.

2. METODOLOGIA

2.1. Óleos Vegetais

Foram avaliados três óleos vegetais da região amazônica extraídos da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), da semente de maracujá (*Passiflora edulis*) e da polpa de inajá (*Attalea maripa*). Os óleos utilizados neste estudo, obtidos por prensagem mecânica, foram gentilmente cedidos pela empresa AMAZON VELAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, localizada no município de Ananindeua-PA e não foram submetidos a nenhum processo de beneficiamento.

A composição em ácidos graxos das espécies amazônicas foi determinada através de cromatografia gasosa (CG). As análises cromatográficas foram feitas no laboratório de cromatografia do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

2.2. Hidrólise dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais foram hidrolisados (saponificadas) à quente (aproximadamente 80°C) usando chapa aquecedora e refluxo. 5 g da espécie vegetal e 100 mL de solução alcoólica de NaOH 5% (m/v) foram colocadas em um balão e saponificadas durante 2 horas. Através da espectrometria por infravermelho foi verificada a extensão da reação de hidrólise.

2.3. Caracterização do Mineral Apatita

Distribuição granulométrica: A distribuição granulométrica da apatita foi realizada no granulômetro *Sympatec Helos Vectra*. Nessa análise foram utilizados o agente dispersante hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)₆, com concentração de 0,05 % v/v na solução e lente de 50 mm. Para obter uma melhor dispersão realizou-se uma homogeneização da amostra com ultrassom por cerca de 3 minutos.

Difração de raios-X: A análise mineralógica foi realizada em difratômetro de raios-X marca *Philips* (Panalytical), com tubo de cobre e monocromador de cristal de grafita curvo, sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00. Foi utilizado o método do pó e a varredura 2θ variou de 4,05 a 89,91° com espaçamento de 0,06°. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Fluorescência de raios-X: Fluorescência de raios-X: A caracterização química da apatita foi realizada no equipamento *S2 Ranger da Bruker*. O *S2 Ranger* é um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) compacto, que utiliza tubo de raios-X de 50W de potência e ânodo de paládio (Pd). As amostras foram analisadas utilizando

o método de análise semiquantitativa *EQUA_OXIDES*. O método utilizado é pré-calibrado de fábrica (*standardless*) para varredura de Na a U.

2.4. Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram feitas usando um medidor modelo ZM₃-D-G, *Zeta Meter system 3.0+*, com imagem direta por vídeo da *Zeta Meter, Inc, USA*. As suspensões dos minerais foram preparadas em provetas de 250 mL e deixadas em repouso por, aproximadamente 3 h à temperatura ambiente. Em pH 9,5, foram feitas medidas do potencial zeta do mineral apatita em água destilada e na presença dos coletores (buriti, maracujá, inajá e oleato), todos na concentração de 20 mg/L (mesma concentração usada na microflotação). O eletrólito indiferente utilizado foi o cloreto de potássio (KCl) na concentração de 10⁻³ M. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH), 1% (m/v). Para cada coletor foram feitas, em média, 20 medidas com o desvio padrão sempre inferior a 5% do valor médio obtido.

As seguintes etapas foram seguidas para a realização dos testes:

- preparo de solução de eletrólito indiferente (KCl);
- pesagem da apatita (aproximadamente 0,025 g);
- colocação da apatita na proveta, contendo 250 mL de eletrólito indiferente ou solução coletora;
- ajuste do pH da solução em 9,5 com NaOH 1% (m/v);
- agitação da suspensão com bastão de vidro;
- retirada da suspensão da proveta com pipeta;
- ambientação e enchimento da célula do *Zeta Meter* com a suspensão;
- contagem de partículas (média de 20 partículas para cada medida de potencial zeta).

Antes de cada teste, a célula do *Zeta Meter*, completamente aberta, foi lavada intensamente com água de torneira e posteriormente com água destilada. O eletrodo de platina foi adequadamente limpo e a voltagem usada nos testes foi sempre a maior voltagem possível, de forma que não compromettesse as medidas devido ao aquecimento da suspensão.

2.5. Flotabilidade da Apatita

Primeiramente foi feito um estudo da flotabilidade em função do tempo para definir o tempo de flotação a ser empregado. Apesar de, na maioria dos estudos, a cinética de flotação ser feita usando minérios (em células de bancada), neste estudo, determinou-se os parâmetros cinéticos da flotabilidade da apatita (ordem e constante cinética de velocidade) em tubo de *Hallimond* com mineral puro. Foram usados dois métodos de determinação destes parâmetros, conforme Rodrigues (2001): método integral, usando equações integradas, às quais foram ajustados os dados para ordem $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$; e método do tempo fracionário, ajustando-se à equação 1 aos dados experimentais obtidos.

$$\frac{t}{Rec} = \frac{nt}{2} + \frac{1}{kM_0^{n-1}} \quad (1)$$

Posteriormente, foram realizados testes adicionais preliminares para definir as demais condições dos ensaios, como vazão de gás, agitação, tempo de condicionamento, massa e granulometria do mineral e concentração de coletor. Após esses testes, definiu-se o pH 9,5 (aproximadamente); a vazão de gás (N₂) de 40 cm³/L; os tempos de condicionamento e flotação de 7 e 1 minuto, respectivamente; a massa do mineral de 0,8 g e a granulometria entre 300 e 106 µm; e a concentração de coletor de 20 mg/L. A agitação utilizada foi aquela em que todo o material ficasse em suspensão sem haver arraste hidrodinâmico da apatita. A flotabilidade (em %) foi determinada a partir da relação entre a massa flotada e a massa total da amostra, descontando o arraste (se houvesse).

Ensaio de microflotação em duplicata foram efetuados em tubo de *Hallimond* modificado de 180 ml de volume, com emprego de extensor da altura, em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C e com auxílio de um agitador magnético. O procedimento empregado está descrito a seguir:

- pesagem de 0,8 g de mineral puro com tamanho entre -300+106 µm;
- pesagem do papel de filtro e sua identificação com as condições do teste;

- preparação do reagente coletor e ajuste do pH em béquer de 600 ml;
- introdução do mineral e da barra magnética na parte inferior do tubo;
- colocação do extensor e da parte superior do tubo;
- adição de 180 ml da solução pela parte superior do tubo;
- condicionamento da suspensão por 7 minutos;
- início da flotação introduzindo o gás nitrogênio durante o tempo pré-estabelecido;
- coleta do material flotado pela abertura da parte superior do tubo e filtragem do mesmo;
- retirada e lavagem da barra magnética e coleta do material afundado para filtragem;
- secagem dos papéis de filtro em estufa a 70°C (aproximadamente) por 15 horas;
- após 15 horas (aproximadamente) retirada dos papéis de filtro da estufa;
- após atingir a temperatura ambiente (3 horas após sua retirada), pesagem dos papéis de filtro;
- cálculo da flotabilidade da apatita.

Para efeito de comparação, foram feitos ensaios de flotabilidade usando oleato de sódio como coletor, também na concentração de 20 mg/L. Para obtenção do oleato de sódio, ácido oleico foi saponificado, à temperatura ambiente, com NaOH (solução 2%) na proporção 1:1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição dos Óleos Vegetais

A composição em ácidos graxos dos óleos vegetais, determinada através de cromatografia gasosa, está mostrada na Tabela I.

Tabela I – Composição em ácidos graxos das espécies vegetais.

Óleos Vegetais	Ácidos						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Buriti			17,44	2,17	70,55	7,03	1,08
Maracujá		0,19	12,56	5,04	28,94	48,82	0,19
Inajá	4,46	8,26	21,27	3,19	49,90	9,40	1,44

Na Tabela I observa-se que os óleos de buriti e inajá apresentaram altos teores de ácido oleico. Já o óleo extraído da semente de maracujá mostrou quantidade significativa de ácido linoleico em sua composição.

3.2. Hidrólise dos Óleos Vegetais

O grau de conversão da reação de saponificação dos três óleos foi considerado 100%, evidenciado pelos resultados da espectrometria no infravermelho feita nos óleos antes e após a reação. Segundo Wang *et al.* (2009), a banda característica do grupo carbonila de triacilgliceróis (óleos e gorduras) que aparece na região de 1740 cm^{-1} antes da reação, desaparece totalmente após a saponificação e surge uma banda na região de 1540 cm^{-1} , típico do grupo carbonila de sais de ácidos graxos, evidenciando portanto, que a reação foi completa.

3.3. Caracterização dos minerais

A distribuição granulométrica obtida por espalhamento de radiação *laser* e os resultados da difração de raios-X (DRX) para a apatita, estão mostrados nos gráficos da Figura 1.

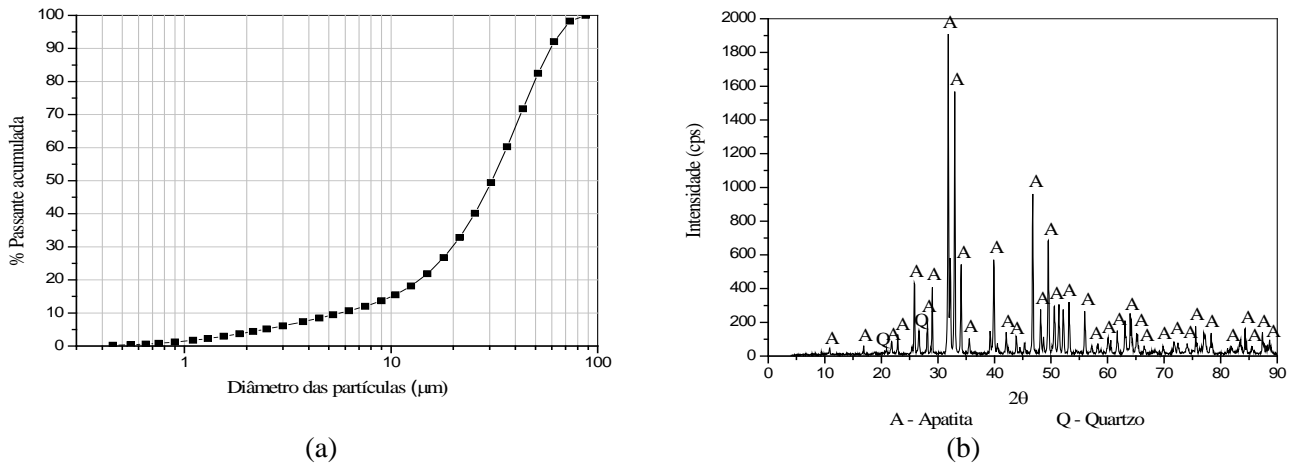


Figura 1 – Distribuição granulométrica (a) e difratograma (b) da amostra de apatita.

Verifica-se, pela Figura 1, que a amostra mineral usada nos testes de potencial zeta tem d_{50} de, aproximadamente, 30 μm e é composta predominantemente pelo mineral apatita, com pequena quantidade do mineral quartzo. Os resultados da fluorescência de raios-X, mostrados na Tabela II, confirmam a pureza da apatita.

Tabela II – Resultados obtidos por fluorescência de raios-X

Amostra	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cl	Th	Fe ₂ O ₃	SrO	MnO	PbO	Y ₂ O ₃
Apatita	58,16	26,14	5,90	5,75	3,09	0,55	0,19	0,10	0,04	0,03	0,02	0,02

Pelos resultados apresentados na Figura 1 e na Tabela II, conclui-se que o mineral apatita está com pureza aceitável para a realização dos ensaios de flotabilidade.

3.4. Medidas de Potencial Zeta

Os valores das medidas de potencial zeta do mineral apatita em água destilada e na presença dos coletores, obtidas a partir de medidas eletroforéticas, em pH 9,5, estão mostrados na Tabela III.

Tabela III – Resultados das medidas de potencial zeta.

	Sem coletor	Buriti	Maracujá	Inajá	Oleato
Potencial zeta	-21,9	-33,4	-29,2	-35,4	-53,1
Desvio Padrão	0,9	1,5	1,3	1,7	2,4

Na Tabela III, visualiza-se que a superfície da apatita se tornou mais negativa após o contato com os coletores, evidenciando a adsorção química, já que se trata de coletores aniônicos. Verifica-se ainda que o oleato foi o coletor que tornou a superfície da apatita mais negativa, seguido dos óleos de buriti, inajá e maracujá. Estes resultados sugerem que houve maior adsorção do oleato em relação aos óleos amazônicos. Isto pode ser devido à composição dos óleos (é uma mistura de ácidos graxos,

incluindo os saturados, principalmente o ácido palmítico) e ao método de saponificação utilizado. Ou seja, para uma mesma concentração de coletor (20 mg/L), há uma quantidade relativa maior de carboxilato no oleato do que nos coletores dos óleos amazônicos. Dentre os coletores amazônicos, não se pode afirmar que houve maior adsorção de um ou outro, visto que os resultados foram muito próximos.

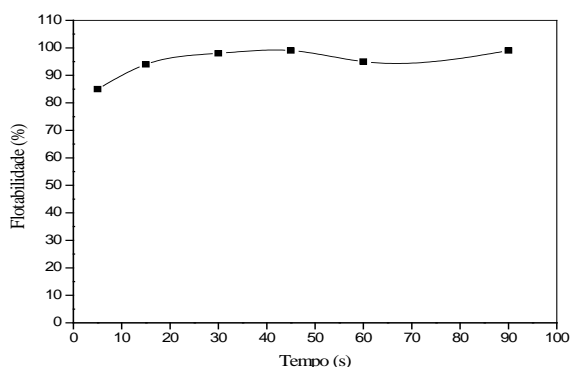
Brandão *et al.* (1994), que realizou ensaios de microflotação de apatita para testar lipídios vegetais em meio básico, mostraram que o ácido linoleico foi o melhor coletor para apatita, seguido dos ácidos linolênico e oleico, confirmados por testes de flotação em escala de bancada com o minério ígneo carbonático de Tapira-MG, onde o melhor óleo empregado como coletor foi o de soja, rico em ácido linoleico.

3.5. Flotabilidade da Apatita

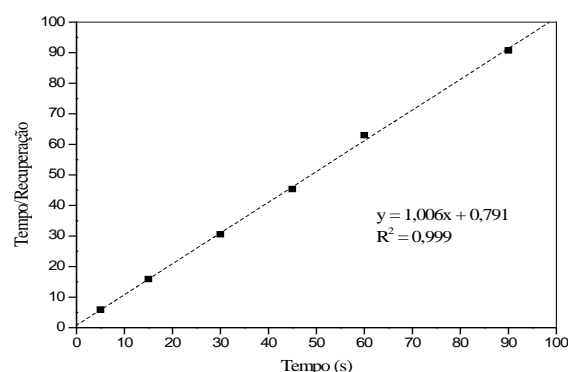
Os resultados dos ensaios de microflotação em função do tempo mostrados na Figura 2 (a, c e d) evidenciam que 1 minuto (60 s) é o tempo adequado para a realização dos testes usando coletores amazônicos.

A curva de flotabilidade da apatita em função do tempo usando oleato de sódio como coletor não foi construída, visto que esse reagente apresentou flotabilidade de, praticamente, 100 % em toda a faixa de tempo estudada.

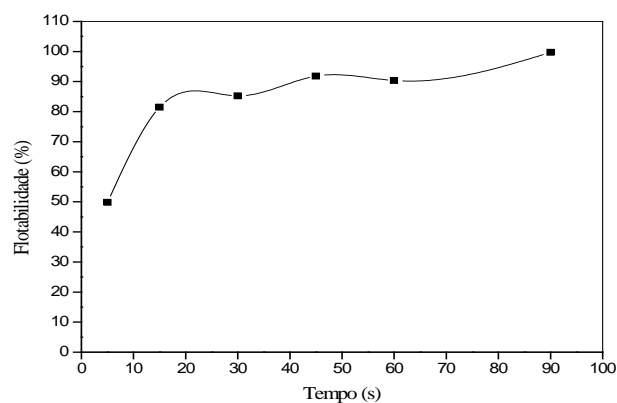
Dos métodos de determinação de parâmetros cinéticos usados nesse trabalho, os melhores resultados (maiores coeficientes de determinação, R^2) foram obtidos usando o método do tempo fracionário. Na Figura 2 (a, b, c, d, e e f) são mostradas as cinéticas de flotabilidade da apatita e os ajustes dos dados à equação 1, usando o método do tempo fracionário, para cada óleo vegetal amazônico.



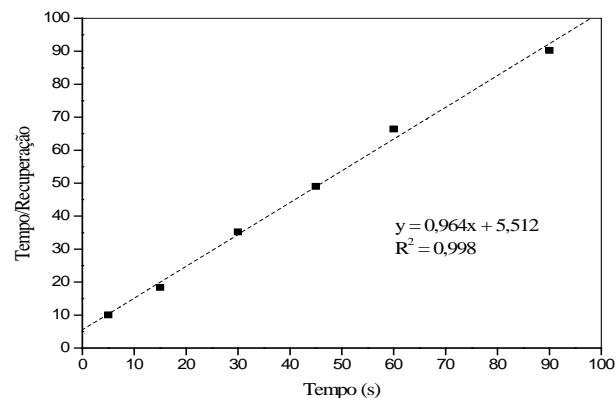
(a)



(b)



(c)



(d)

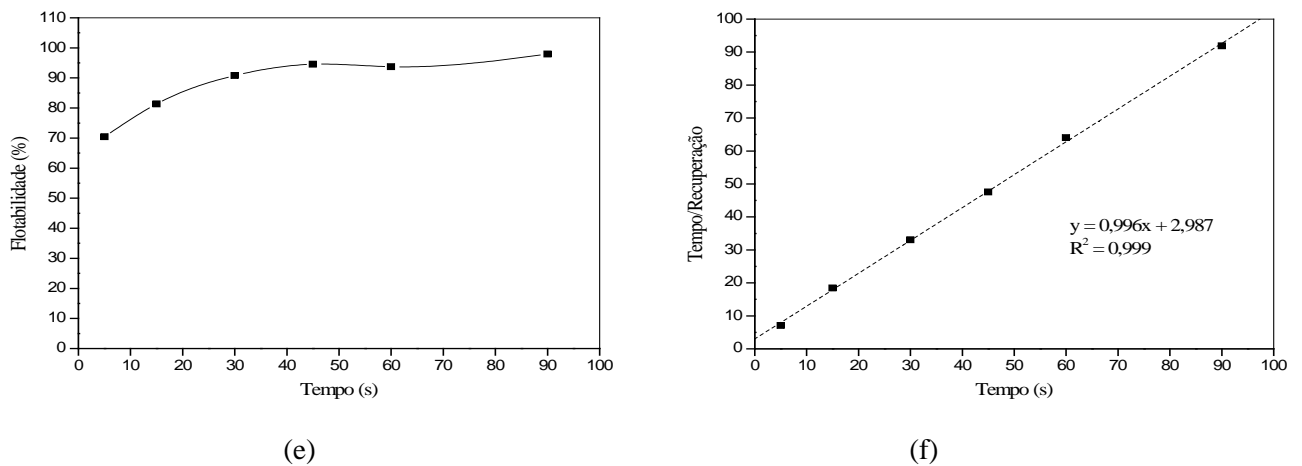


Figura 2 – Flotabilidade da apatita em função do tempo e os respectivos ajustes dos dados à equação 1 usando coletores dos óleos de buriti (a e b), maracujá (c e d) e inajá (e e f).

Dessa forma, a partir do ajuste dos dados cinéticos à equação 1, calculou-se a ordem (n) e a constante cinética de velocidade (k), para cada óleo vegetal, que estão mostradas na Tabela IV.

Tabela IV – Ordem e constante cinética de flotabilidade do mineral apatita.

	Buriti	Maracujá	Inajá
Ordem (n)	2,0	1,9	2,0
Constante	1,58 (g.cm) ⁻	0,22 g ^{-0,9} .cm ⁻¹	0,42 (g.cm) ⁻

Na Tabela IV observa-se que as maiores ordens (n) e constantes cinéticas (k) foram obtidas usando os coletores dos óleos de buriti e inajá, indicando uma alta eficiência de coleta. Isso está de acordo com as medidas de potencial zeta da Tabela III, que sugere uma adsorção maior desses coletores na apatita. A Tabela IV mostra ainda que o óleo de buriti apresentou maior constante cinética de velocidade, evidenciando uma situação favorável à coleta das partículas pelas bolhas de gás.

A Figura 3 mostra a flotabilidade da apatita usando os coletores obtidos a partir dos óleos de buriti, maracujá e inajá e usando o oleato de sódio.

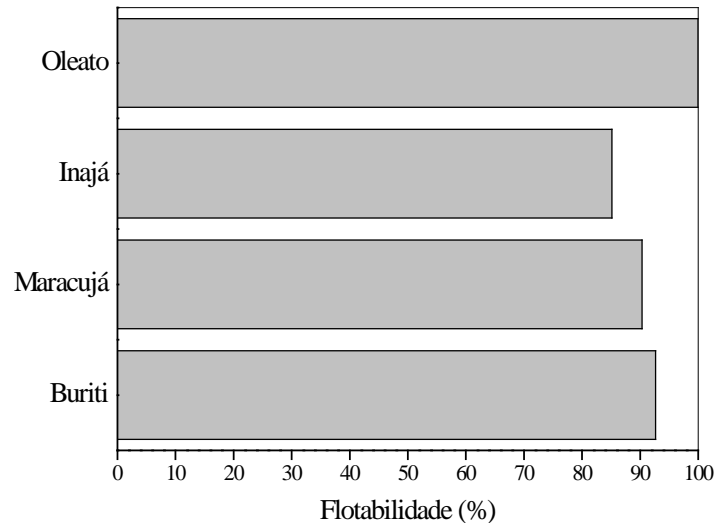


Figura 3 – Flotabilidade da apatita em tubo de *Hallimond*.

Na Figura 3 percebe-se que não houve diferença significativa entre os coletores amazônicos na flotabilidade da apatita. Dentre os coletores utilizados, o oleato apresentou maior flotabilidade (100 %). Estes resultados estão de acordo com os resultados de potencial zeta apresentados, que mostraram que não houve diferença significativa na adsorção desses coletores na apatita, com exceção do oleato. Analisando o desempenho apresentado pelos coletores oriundos de espécies amazônicas, verifica-se que há possibilidade de utilização desses insumos como reagentes na flotação de minérios fosfáticos, necessitando, no entanto, de estudos mais aprofundados.

4. CONCLUSÕES

De acordo com as medidas de potencial zeta, os coletores obtidos de óleos vegetais amazônicos tornaram a superfície do mineral apatita mais negativa, sugerindo adsorção química.

O estudo cinético mostrou que o buriti apresentou maior constante cinética de velocidade, o que caracteriza uma situação favorável à coleta das partículas pelas bolhas de gás. Mostrou também que não há necessidade do tempo de flotação usado nos ensaios de microflotação ser maior que 1 minuto.

Os três óleos tiveram resultados similares na flotabilidade da apatita, não sendo possível correlacionar a composição dos óleos com seu desempenho na flotabilidade.

A utilização de sais de ácidos graxos (sabões) obtido através da hidrólise alcalina de óleos vegetais amazônicos é uma alternativa aos reagentes atualmente usados na indústria mineral, necessitando, no entanto, de estudos mais aprofundados.

5. REFERÊNCIAS

Brandão, P. R. G., Caires, L. G., Queiroz, D. S. B. Vegetable Lipid Oil-Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores. *Minerals Engineering*, v. 7, p. 917-925, 1994.

Rodrigues, W. J. Aspectos Hidrodinâmicos na Flotação de Partículas Grossas. São Paulo: EPUSP, 2001, 158 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

Wang, Q., Huand, Q., Yin, P. Study on Saponification Technology of Waste Edible Oil. 2009.