

## UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE JOJOBA COMO COLETOR ALTERNATIVO NA FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE APATITA E CALCITA DE ITATAIA

SANTOS, E.P.<sup>1</sup>, DUTRA, A.J.B.<sup>1</sup>, OLIVEIRA, J.F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ  
Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Rio de Janeiro, RJ, 21945-970  
E-mail: oliveira@metalmat.ufrj.br

### RESUMO

Um dos grandes desafios de muitas usinas de flotação de minérios fosfáticos continua sendo a separação seletiva dos minerais fosfatados e carbonatados, dificultada por apresentarem características físico-químicas semelhantes. Na jazida fósforo-uranífera de Itataia, localizada na cidade de Santa Quitéria-CE, o urânio está associado à apatita e apresenta como principais minerais de ganga, a calcita e o quartzo. Neste trabalho são apresentados resultados de estudos experimentais com o óleo de jojoba [composto essencialmente por ácido gadoleico (C20:1) e por álcoois graxos de cadeia longa (eicosenol e docosenol)], como coletor alternativo para a separação seletiva da apatita e da calcita de Itataia. Os estudos da hidrofobicidade, efetuados através da medição do ângulo de contato, mostraram que uma elevada seletividade pode ser obtida utilizando-se óleo de jojoba como coletor na faixa de pH levemente ácida, sem a utilização de depressor. Os melhores resultados foram obtidos na concentração do óleo de jojoba da ordem de 200 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6,5, onde a apatita apresentou-se completamente hidrofílica e a calcita apresentou elevada hidrofobicidade ( $\theta > 60^\circ$ ).

**PALAVRAS-CHAVE:** apatita; calcita; hidrofobicidade; óleo de jojoba; ácido gadoleico.

### ABSTRACT

One of the greatest challenges of phosphatic ore beneficiation by flotation is the selective separation of phosphate and carbonate minerals, hampered by similar physicochemical characteristics. In the mineral deposit of Itataia, State of Ceará, Brazil, the uranium is associated with the apatite mineral and the main gangue minerals are calcite and quartz. This paper presents the flotation results by using jojoba oil [composed mainly of gadoleic acid (C20:1) and long-chain fatty alcohols (eicosenol and docosenol)] as an alternative collector for the selective separation of apatite and calcite minerals from Itataia. Hydrophobicity studies carried out using a contact angle goniometer, indicated that a high selectivity can be obtained by using jojoba oil as collector in a slightly acid pH range, without the use of depressant. The best results were obtained for a jojoba oil concentration of 200 mg.L<sup>-1</sup> at pH 6.5, where the apatite was fully hydrophilic and calcite had shown a high hydrophobicity ( $\theta > 60^\circ$ ).

**KEYWORDS:** apatite; calcite; hydrophobicity; jojoba oil; gadoleic acid.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm-se observado um aumento do consumo de fertilizantes, devido principalmente ao aumento da demanda por alimentos. Como consequência deste aumento, observou-se a elevação das importações brasileiras de bens primários, ácido fosfórico e produtos intermediários de fosfato (FONSECA, 2012), já que a oferta de fertilizantes no mercado nacional não é suficiente para suprir a demanda da agricultura. Segundo dados da ANDA (2013) a importação de fertilizantes aumentou de 11 milhões de toneladas em 2009 para cerca de 19,5 milhões de toneladas em 2012.

Para elevar a produção nacional de concentrado fosfático e diminuir a dependência externa é necessário desenvolver uma rota eficiente para a separação seletiva entre a apatita e os carbonatos, presentes em minérios fosfáticos com ganga sílico-carbonatada, visto que os coletores tradicionalmente utilizados na flotação direta de fosfato apresentam baixa eficiência de separação devida principalmente à similaridade entre as propriedades físico-químicas destes minerais (SIS e CHANDER, 2003; GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Uma alternativa que vem sendo aplicada em minérios fosfáticos de diferentes procedências é a flotação em duas etapas, onde a primeira é a flotação coletiva (*bulk*) da apatita e calcita com ácidos graxos em pH alcalino. Na segunda etapa, a flotação reversa é realizada, sendo a apatita deprimida e a calcita flotada, em meio ácido, utilizando-se depressores apropriados.

Por exemplo, no minério fósforo uranífero de Itaitia esta rota tem sido proposta, com resultados bem sucedidos, em escala de laboratório e piloto, desde a década de 80 (AQUINO *et al.*, 1985; AQUINO, 1992), onde a flotação direta é realizada na presença de ácidos graxos, amido e silicato de sódio em pH=10,0, na qual a apatita e calcita são flotadas e a ganga silicatada deprimida. Em seguida, é realizada a flotação reversa em pH = 5,5, ajustado com ácido fosfórico, na qual a calcita é flotada e a apatita deprimida.

No entanto, estudos realizados por LOUZADA *et al.* (2010) demonstraram que o ácido fosfórico atua também como um depressor da apatita no processo de flotação reversa em pH = 5,5, e não apenas como regulador de pH, como sugerido. LOUZADA *et al.* (2009) apresentaram uma importante rota alternativa para este processo, substituindo o ácido fosfórico pelo ácido cítrico na faixa ácida de pH, obtendo-se resultados similares aos obtidos com o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Entretanto, faz-se necessária a busca de novas rotas tecnológicas e de novos sistemas de reagentes objetivando a separação entre a apatita e a calcita de Itaitia-CE. Neste contexto, este trabalho visa investigar a potencialidade da aplicação de um óleo vegetal, o óleo de jojoba (*Simmondsia chinensis*) como reagente alternativo na flotação seletiva entre apatita e calcita de Itaitia.

A jojoba é um arbusto com folhas verde azuladas e frutos com sementes de cor castanho escura, encontrado naturalmente em desertos, como no noroeste do México e no sudoeste dos EUA. Entretanto, seu cultivo está se tornando cada vez mais popular em regiões semiáridas de diversos países, devido à composição do óleo extraído de suas sementes (GUNSTONE, 1990, WISNIAK, 1994). As sementes produzidas pela jojoba contêm cerca de 50% em peso de óleo, que é o dobro da quantidade extraída pela cultura de soja e pouco maior do que a maioria das culturas de oleaginosas (ABU-ARABI *et al.*, 2000).

O óleo de jojoba possui características diferentes dos demais óleos vegetais, que apresentam principalmente ácidos graxos com 16 e 18 átomos de carbono. É composto principalmente por ácidos e álcoois graxos de cadeias longas monoinsaturadas com 18, 20, 22 e 24 átomos de carbono (TOBARES *et al.*, 2003), que combinados originam ésteres de cadeia linear com duas insaturações,

contendo 38 a 44 átomos de carbono (BOUAID *et al.*, 2007). A Tabela I apresenta a composição de diferentes óleos de jojoba, onde é possível observar que o principal ácido graxo presente é o gadoleico (eicosenoico). Os principais álcoois graxos presentes são o eicosenol e o docosenol.

**Tabela I. Composição dos principais ácidos e álcoois graxos presentes em diferentes óleos de jojoba.**

Autores / Origem do óleo de jojoba (*)	Ácidos Graxos (%)				Álcoois Graxos (%)			
	Oleico (C18:1)	Gadoleico (C20:1)	Erúico (C22:1)	Outros	Eicosenol (C20:1a)	Docosenol (C22:1a)	Tetracosenol (C24:1a)	Outros
GUNSTONE (1990) *	10,0	71,0	14,0	5,0	44,0	45,0	9,0	2,0
TOBARES <i>et al.</i> (2004) **	8,5 a 12,5	72,6 a 75,4	10,3 a 15,5	-	32,3 a 46,9	44,9 a 54,4	7,2 a 13,0	-
PERILLO e MAESTRI (2005) **	10,1	72,5	14,8	2,6	42,0	48,0	9,0	1,0

\*EUA, \*\*Argentina

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Minerais e preparação das amostras

As amostras de apatita e calcita utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), provenientes da Mina de Itataia, localizada na cidade de Santa Quitéria-CE. Para as medições de ângulo de contato os cristais de apatita e calcita foram selecionados aleatoriamente, embutidos a frio em resina epóxi, lixados e em seguida polidos com suspensão de alumina, em granulometrias de 1  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  e 0,05  $\mu\text{m}$ .

Para as medições da mobilidade eletroforética, as amostras de apatita e calcita foram cominuídas em grau de porcelana e em seguida peneiradas utilizando-se peneiras com aberturas de 45  $\mu\text{m}$  e 37  $\mu\text{m}$ . A etapa seguinte foi a deslamagem das amostras, que foram colocadas em dois bécheres de 3000 e 4000 mL contendo água. Os tempos de decantação para a apatita e calcita foram calculados pela lei de Stokes e as amostras produzidas foram de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

### 2.2. Reagentes

Os reagentes utilizados no presente estudo foram preparados utilizando-se água ultrapurificada Milli-Q, com resistividade elétrica 18,2 M $\Omega$ .cm e pH 5,9. As medições do valor do pH foram realizados em medidor de pH digital Orion, modelo 710A.

O óleo de jojoba utilizado neste estudo foi fornecido pela Ferquima Indústria e Comércio Ltda, apresentando como principais componentes: ácido gadoleico (69,4%), ácido erucico (14,3%) e ácido oleico (12,4%). O óleo vegetal foi saponificado com aquecimento (aproximadamente 85°C) em um sistema de refluxo e com agitação contínua. Para o preparo da solução estoque de óleo de jojoba (1000 mg.L<sup>-1</sup>) foi pesado 1 grama do óleo e adicionou-se 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de sódio (1% m/v) em um erlenmeyer, aguardando-se 2 horas, visando garantir a completa solubilização. Em seguida, após o resfriamento, a solução foi avolumada com água Milli-Q em um balão de 1L. O álcool etílico 95% P.A. e o hidróxido de sódio (micropérolas) foram fornecidos pela Isofar.

Para a realização dos ensaios de mobilidade eletroforética foram utilizadas soluções de nitrato de potássio analítico da marca Reagen, na concentração de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, para manter a força iônica do meio constante. Como reguladores de pH foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos em concentração de  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, preparados a partir dos reagentes analíticos das marcas Vetec e Isofar, respectivamente.

### 2.3. Métodos

O estudo da hidrofobicidade da apatita e calcita foi realizado através de medições do ângulo de contato em um goniômetro Dataphysics, modelo OCA 15 Plus, equipado com câmera CCD, dosador automático e software SCA 20 para análise de imagem. Neste estudo foi utilizada a técnica da bolha cativa, onde as superfícies minerais foram posicionadas em uma cubeta de vidro retangular contendo solução em concentração e pH adequados. Em seguida, com o auxílio de uma microsseringa acoplada a uma agulha invertida (em formato de U), que permanecia em contato com a bolha de ar durante toda a medição, foi depositada uma bolha de ar de 4 µL. Os valores apresentados neste estudo referem-se sempre ao ângulo de contato de avanço.

Com o objetivo de remover quaisquer contaminantes adsorvidos nas superfícies dos minerais, entre cada ensaio foi realizado o procedimento de limpeza das superfícies através do polimento com suspensão de alumina 0,05 µm seguida de lavagem exaustiva com água Milli-Q. Em seguida, as amostras foram colocadas em banho de ultrassom, utilizando água Milli-Q, por aproximadamente 10 minutos.

Os ensaios de mobilidade eletroforética foram realizados no equipamento da Rank Brothers Ltda, UK, modelo Mark II, equipado com célula plana, eletrodos de platina, prisma giratório e câmera de vídeo. Para a obtenção dos valores das mobilidades eletroforéticas da calcita e da apatita, 40 mg da amostra eram dispersadas por agitação magnética em 40 mL de solução de KNO<sub>3</sub>  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> para manter a força iônica constante. O valor do pH foi ajustado com NaOH e HCl, durante 5 minutos de condicionamento. Ao término do condicionamento, a suspensão era despejada na célula do equipamento e realizadas as leituras, aplicando-se uma diferença de potencial entre os eletrodos. As velocidades das partículas eram determinadas quando estas eram iguais à velocidade do prisma. Os resultados experimentais foram expressos em potencial zeta ( $\zeta$ ), calculados a partir da equação de Smoluchowski, através da equação:

$$\zeta = 12,83v \quad (1)$$

Onde o potencial zeta ( $\zeta$ ) é expresso em mV e a mobilidade eletroforética ( $v$ ) é medida em  $\mu\text{m.s}^{-1}/\text{V.cm}^{-1}$ .

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Hidrofobicidade da apatita e calcita utilizando-se óleo de jojoba como coletor

Os estudos da hidrofobicidade da apatita e da calcita foram realizados visando uma flotação reversa. Desta forma, é desejável a obtenção de uma maior hidrofobicidade da calcita em relação à apatita.

A Figura 1a apresenta o ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 100 mg.L<sup>-1</sup> de óleo de jojoba. Como pode ser observado, a apatita apresenta-se hidrofílica ( $\theta = 0^\circ$ ) na faixa ácida de pH, enquanto a calcita apresenta valores de ângulo de contato elevados, da ordem de  $70^\circ$ , em  $\text{pH} < 5,5$ . Para valores de pH mais elevados, observa-se um aumento significativo do

ângulo de contato da apatita, atingindo valores em torno de 60°. A calcita, no entanto, apresenta uma diminuição do ângulo de contato, tendendo a uma estabilização em torno de 40°.

Com o aumento da concentração do óleo de jojoba para 300 mg.L<sup>-1</sup>, Figura 1b, e comparando-se com os resultados apresentados na Figura 1a, observa-se uma elevação da hidrofobicidade da apatita e da calcita na faixa levemente ácida, onde a calcita apresentou valores de ângulo de contato superiores a 70°. Para a apatita, no entanto, observa-se um aumento da hidrofobicidade a partir do pH 6,0, tornando-se aproximadamente constante com valores de ângulos de contato da ordem de 55°, para valores de pH mais elevados.

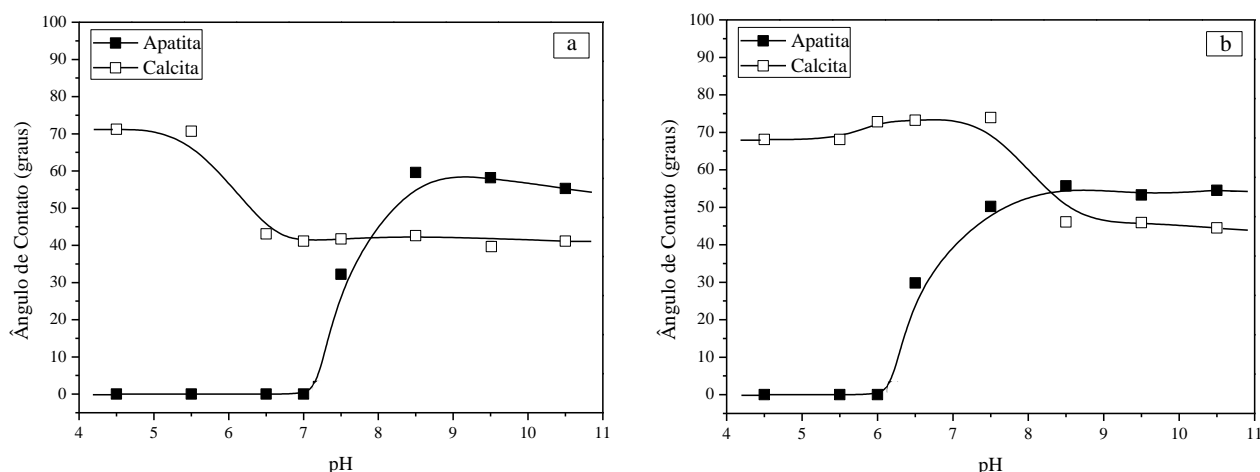
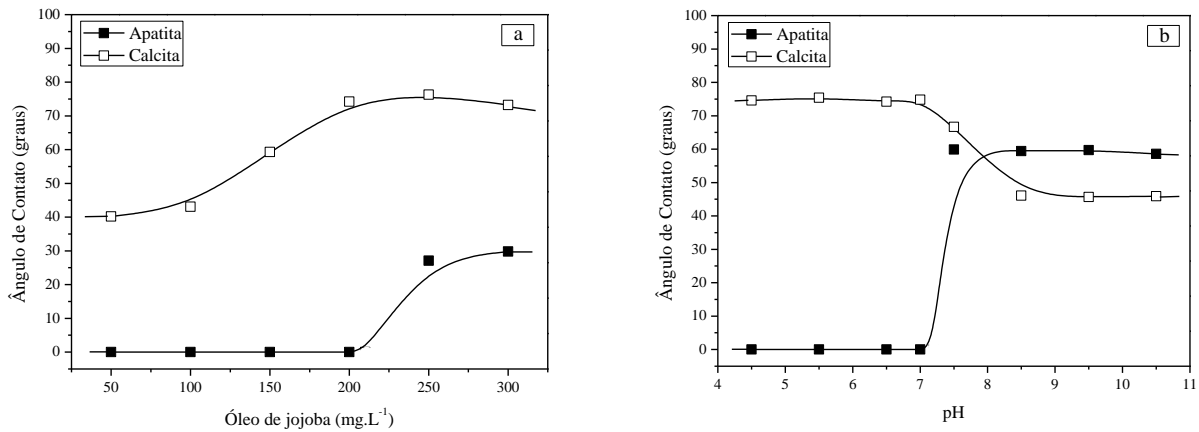


Figura 1. Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se óleo de jojoba como coletor, nas concentrações de (a) 100 mg.L<sup>-1</sup> e (b) 300 mg.L<sup>-1</sup>. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

A partir dos resultados obtidos, foram realizadas medições de ângulo de contato em pH 6,5, variando-se a concentração do óleo de jojoba (Figura 2a). Observa-se que a apatita apresenta-se hidrofílica ( $\theta = 0^\circ$ ) na faixa de concentração do óleo de jojoba entre 50 e 200 mg.L<sup>-1</sup>. Para valores acima desta concentração, ocorre um aumento do ângulo de contato da apatita, tendendo a uma estabilização em aproximadamente 30°.

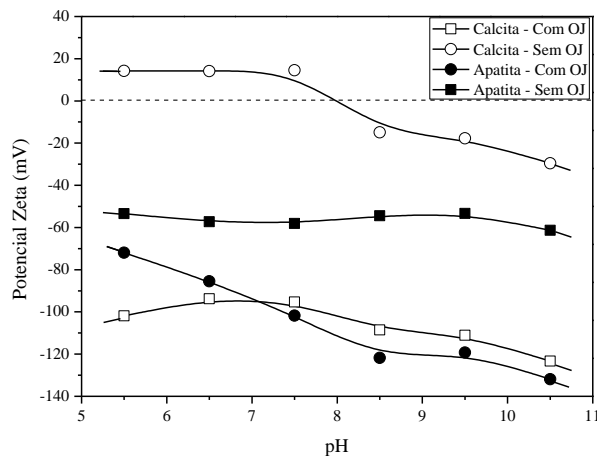
No caso da calcita, o aumento da concentração do óleo de jojoba de 50 mg.L<sup>-1</sup> para 200 mg.L<sup>-1</sup> ocasiona um aumento do valor do ângulo de contato de 40° para 72°, respectivamente. A partir desta concentração, o valor do ângulo de contato da calcita permanece aproximadamente constante em 75°. Assim, observa-se que neste pH, a maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e da calcita ocorre na concentração da ordem de 200 mg.L<sup>-1</sup> de óleo de jojoba.

Desta forma, foram realizados de ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 200 mg.L<sup>-1</sup> de óleo de jojoba (Figura 2b). Observa-se que a apatita apresenta comportamento semelhante à situação apresentada na Figura 1a, ou seja, a apatita apresenta-se hidrofílica em pH menor que 7,0. Entretanto a calcita apresenta elevada hidrofobicidade ( $\theta = 75^\circ$ ) para esta mesma faixa de pH. Assim, a maior diferença entre os ângulos de contato dos dois minerais pode ser observada na faixa de pH entre 4,5 e 7,0.



**Figura 2. (a) Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de jojoba, em pH 6,5 e (b) Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se óleo de jojoba como coletor, na concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.**

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de potencial zeta da apatita e da calcita em função do pH, na presença (200 mg.L<sup>-1</sup>) e na ausência do óleo de jojoba. O potencial zeta da apatita na ausência do óleo de jojoba apresenta valores negativos praticamente constantes em toda a faixa de pH estudada. Para a calcita, os valores tornam-se menos negativos quando o pH diminui de 11,5 para 8,5, revertendo a carga da partícula para positivo em pH = 8,0 (ponto isoelétrico).



**Figura 3. Potencial Zeta da calcita e da apatita em função do pH, na presença (200 mg.L<sup>-1</sup>) e na ausência do óleo de jojoba. Eletrólito Suporte: KNO<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>); Reguladores de pH: HCl e NaOH.**

Os potenciais zeta dos dois minerais, quando realizados na presença 200 mg.L<sup>-1</sup> do óleo de jojoba, apresentam valores mais negativos em toda a faixa de pH estudada. Observa-se que a apatita apresenta valores menos negativos com a diminuição do pH (11,5 para 5,5). Este fato também pode ser observado para a calcita, até o pH 7,5, pois em valores de pH inferiores, os valores do potencial zeta apresentaram uma ligeira diminuição. Como as superfícies da apatita e calcita tornaram-se mais negativa na presença do óleo de jojoba, sugere-se que a adsorção do coletor na superfície mineral é de natureza química, já que a carga da superfície mineral é semelhante à carga do reagente.

#### 4. CONCLUSÕES

Os estudos da hidrofobicidade da apatita e da calcita de Itataia na presença do óleo de jojoba mostraram que a faixa de pH onde obtêm-se uma alta seletividade pode variar significativamente, dependendo da concentração do óleo de jojoba. Entretanto, uma ótima seletividade pode ser obtida utilizando-se 200 mg.L<sup>-1</sup> de óleo de jojoba na faixa de pH levemente ácida, onde a apatita

apresentou-se completamente hidrofílica ( $\theta = 0^\circ$ ) e a calcita apresentou-se fortemente hidrofóbica ( $\theta = 75^\circ$ ).

Estudos subsequentes estão sendo realizados para avaliar o mecanismo de adsorção do óleo de jojoba e do seu principal ácido graxo (gadoleico) na superfície da apatita e da calcita.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio e infraestrutura, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, ao CNPq pelo apoio financeiro, e ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) por ceder as amostras para a realização do estudo.

## 6. REFERÊNCIAS

ABU-ARABI, M.K., ALLAWZI, M.A., AL-ZOUBI, H.S., *et al.* Extraction of Jojoba oil by pressing and leaching, *Chemical Engineering Journal*, v.76, pp.61-65, 2000.

ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/>>. Acesso em: 21 de Mar. 2013.

AQUINO, J. A., FURTADO, J. R. V., REIS JUNIOR, J. B., Concentration of phosphate ore with siliceous-carbonated gangue via reverse flotation. In: *Proceedings of the 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation*, v. 9, pp. 185-200, Concepción-Chile, august, 1985.

AQUINO, J.A. Estudo comparativo de flotação em célula mecânica e coluna para o minério de Itataia. In: *Salum, M.J.C., Ciminelli, V.S.T. (eds). Flotação: fundamentos, prática e meio ambiente*, Belo Horizonte, Brasil, ABTM, pp. 435-450, 1992.

BOUAID, A., BAJO, L., MARTINEZ, M., *et al.* Optimization of Biodiesel Production from Jojoba Oil, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 85, n. B5, pp. 378-382, 2007.

FONSECA, D.S. Sumário Mineral Brasileiro 2011: Fosfato. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1990>>. Acesso em: 11 Ago. 2012.

GUIMARÃES, R. C., ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation, *Minerals Engineering*, v.18, pp. 199-204, 2005.

GUNSTONE, F.D. Jojoba oil, *Endeavour*, v. 14, n.1, pp. 40-43, 1990.

LOUZADA, J.C.G., AQUINO, J.A., OLIVEIRA, J.F. Processo para utilização do ácido cítrico como agente depressor na flotação seletiva de minerais carbonatados presentes em minérios fosfáticos. Instituto Nacional de Propriedade Industrial, nº PI0801002-1 A2, 2009.

LOUZADA, J.C.G., AQUINO, J.A., OLIVEIRA, J.F. Selective Flotation of Calcite from Apatite by using Phosphoric Acid and Citric Acid as Depressants. In: *Zhang, P., Swager, K., Leal Filho, L.*

Beneficiation of Phosphates: Technology Advance and Adoption, New York, SME-AIME, pp. 305-310, 2010.

PERILLO, M.A., MAESTRI, D.M. Surface behavior of jojoba oil alone or in mixture with soybean oil, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.256, pp. 199-205, 2005.

SIS, H., CHANDER, S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Minerals Engineering*, v.16, pp. 839-848, 2003.

TOBARES, L., GUZMÁN, C., MAESTRI, D. Effect of the extraction and bleaching processes on jojoba (*Simmondsia chinensis*) wax quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.105, n.12, pp. 749-753, 2003.

WISNIAK, J. Potential uses of jojoba oil and meal – a review. *Industrial Crops and Products*, v.3, pp.43-68, 1994.