

MICROFLOTAÇÃO DE APATITA UTILIZANDO ÓLEO DE PINHÃO MANSO COMO COLETOR

I. L. A. MORAES, A. C. SILVA*, E. M. S. SILVA, V. L. MORAIS e C. M. SILVA FILHO

Universidade Federal de Goiás, Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral (LaMPPMin)
andre@iceb.ufop.br*

Artigo submetido em novembro/2015 e aceito em dezembro/2015

DOI: 10.15628/holos.2015.3716

RESUMO

As reservas brasileiras de rocha fosfática estão concentradas em maioria nos estados de Minas Gerais e Goiás, onde também estão concentrados grande parte do cultivo do pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*), rico em ácidos graxos e que apresenta predominância no ácido linoléico, seguido do ácido oléico e do ácido palmítico. O pinhão manso é um fruto que contém três castanhas em seu interior que apresentam teor de óleo variando entre 22 a 48 %. Além da nova exploração do óleo para fins voltados a mineração, o material resultante da prensagem está sendo explorado como biocombustível, tinta para escâner e verniz. O presente artigo apresentou a aplicação do óleo de pinhão manso (OPM) como coletor

em testes de microflotação de apatita, em virtude da rica composição em ácidos graxos na castanha. O óleo foi saponificado a quente utilizando solução alcohólica 95% e NaOH e então foram feitos os testes microflotação em tubo de Hallimond com o uso do minerais puros apatita em pH 8, 9 e 10. Os resultados indicam melhor recuperação em pH 10 com uma recuperação próxima e superior a 90% superando o coletor industrial atualmente utilizado pelas mineradoras e para os demais pontos de recuperação para os dois coletores testados apresentaram resultados próximos e superiores a 90% de recuperação indicando que o OPM pode ser usado como coletor na flotação deste mineral.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de Pinhão Manso, Coletor, Microflotação, Apatita.

MICROFLotation OF APATITE USING JATROPHA OIL AS A COLLECTOR

ABSTRACT

The Brazilian reserves of phosphate rock are concentrated in majority in the states of Minas Gerais and Goiás, which are also concentrated much of the jatropha cultivation (*Jatropha Curcas L.*), rich in fatty acids and has predominance in linoleic acid, followed by acid oleic and palmitic acid. *Jatropha curcas* is a fruit that contains three chestnuts inside that have oil content ranging from 22-48%. Due to its toxicity is not an edible nut which makes it economically viable to be used in industrial processes. Besides the new exploration of oil for purposes aimed at mining, material resulting from the pressing is being explored as biofuel, ink and varnish scanner. This article

introduced the application of jatropha curcas oil (JCO) extracted by pressing as collector in apatite microflotation tests, due to its rich composition of fatty acids in nuts. The hot oil was saponified using 95% alcoholic solution and NAOH and then the microflotation tests were made in Hallimond tube with the use of pure mineral apatite at pH 8, 9 and 10. The results indicate better recovery at pH 10 and other recovery points to the two collectors tested showed similar results and over 90% recovery indicating that JCO can be used as collector in the flotation of this mineral.

KEYWORDS: Jatropha oil, Collector, Microflotation, Apatite.

1 INTRODUÇÃO

O aumento do mercado consumidor de fertilizantes fosfatados no Brasil é muito superior ao que se produz. Segundo Fonseca (2013), o governo está exigindo dos grandes grupos investimentos em pesquisas para melhorar a extração das reservas brasileiras já descobertas em nome do interesse nacional. As reservas brasileiras de rochas fosfáticas estão concentradas principalmente nos Estados de Minas Gerais com 67,9% desse total, seguido de Goiás com 13,8%, São Paulo com 6,1%, que juntos participam com 87,8% das reservas do País. O Estado de Minas Gerais foi responsável, em 2013, por produzir 49% do fosfato nacional, seguido de Goiás, com 36%, São Paulo, com 10%, Bahia, com 4%, e Tocantins com o restante (NOVAES et al, 2001).

A maioria dos minerais de fósforo das rochas fosfatadas pertence ao grupo da apatita ($\text{Ca}_5(\text{Cl, F, OH})(\text{PO}_4)_3$), um fosfato cristalino de cálcio com carbonato, com teor de P_2O_5 entre 4 e 15%. Os depósitos de apatita possuem uma complexa mineralogia, contendo impurezas que influenciam na recuperação de fósforo nas usinas de beneficiamento desses minérios. Em virtude disso, a pesquisa que apresentam melhorias tecnológicas que já foram realizadas na tentativa de aproveitamento da apatita (Souza; Fonseca, 2008).

O esquema de reagentes de flotação é fator determinante na eficiência do processo. O uso de reagentes tem por finalidade aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies dos minerais presentes no processo. Desta maneira, possibilita-se a separação, uma vez que quanto mais distintas forem as superfícies das espécies a serem separadas, maior a probabilidade de êxito. A flotação deve ser seletiva (BALTAR, 2008).

O potencial dos ácidos graxos como agentes coletores na flotação é reconhecido na literatura. Os coletores aniônicos classificam-se em sulfidrílicos ou oxidrílicos. Dentro do grupo de coletores oxidrílicos destacam-se, dentre outros, os carboxílicos, grupo ao qual pertencem os ácidos graxos (BALTAR, 2008).

Brandão et al. (1994), realizaram testes de microflotação em tubo de Hallimond com apatita pura, usando como coletores sais de sódio dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico, em função do pH. Os resultados demonstraram que os ácidos graxos insaturados (linoleico, oleico e linolênico) tiveram desempenho superior em relação aos saturados.

Costa (2012), analisou o uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. Os resultados obtidos no trabalho indicam que é grande a possibilidade de utilização de óleos vegetais amazônicos como coletores na flotação de minérios fosfáticos. O autor destaca que o coletor da semente de maracujá corresponde a uma alternativa aos reagentes atualmente usados na flotação de fosfatos.

O teor de óleo encontrado nas sementes de pinhão manso varia de 22 a 48% (Becker, 2008), porém este teor é em função das condições ambientais e do modo de extração de óleo.

No Brasil, o pinhão-manso ocorre praticamente em todas as regiões do país, sempre de forma dispersa, propagando-se, sobretudo nos estados do Norte e do Nordeste, em Goiás e em Minas Gerais (ALVES, 2010; FREIRE et al., 2009).

Lemões et al., 2011, identificou sete ácidos graxos no óleo extraído das sementes de pinhão-mansão utilizando o método de Soxhlet. Os ácidos graxos majoritários foram o ácido linoléico com 40,0% seguido do ácido oléico com 25,7% e do ácido palmítico com 19,6% (vide tabela 1). O teor de ácidos graxos insaturados e saturados no óleo de pinhão-mansão foi de 70,5% e 29,5% respectivamente. O ácido graxo saturado com 20 átomos de carbono (araquídico) foi encontrado em pequena quantidade no óleo analisado. Da mesma forma, Achten *et. al* (2008) salienta que o teor de ácidos graxos insaturados no óleo de pinhão-mansão é superior a 75%.

Tabela 1: Perfil de ácidos graxos do óleo de pinhão manso. Fonte: Embrapa Clima Temperada (2011).

| Ácidos Graxos | % |
|----------------------|------|
| Palmítico (C16:0) | 19,6 |
| Palmitoléico (C16:1) | 2,4 |
| Esteárico (C18:0) | 9,6 |
| Oléico (C18:1c) | 25,7 |
| Elaídico (C18:1t) | 2,5 |
| Linoléico (C18:2) | 40 |
| Araquídico (C20:0) | 0,3 |

O presente trabalho utilizou o óleo de pinhão manso, visando buscar uma nova alternativa de reagente coletor na flotação de apatita, analisando o pinhão manso, uma castanha que é encontrada em vários estados do Brasil. A fim de obter matéria-prima de custos menores, as castanhas do pinhão manso não são comestíveis, o que torna uma alternativa viável do ponto de vista econômico e possui alto teor de ácidos graxos o que reforça a ideia do seu potencial como coletor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O mineral de apatita usado neste trabalho foi adquirido pela Mineração Zé da Estrada localizada em Araçuaí-MG e submetido aos procedimentos de moagem, peneiramento e secagem, para sua posterior classificação em faixas granulométricas e armazenamento.

O material foi cominuído em moinho de bolas e peneirado para sua posterior separação em faixa granulométrica de 150#. A etapa de peneiramento foi realizada a úmido. Após o peneiramento, o mineral passou pelo procedimento de filtração a vácuo para então ser inserido nos recipientes e seguirem à etapa de secagem em estufa. As amostras de apatita pura, separadas por granulometria, foram armazenadas em frascos, prontas para o uso. Uma amostra do mineral passante em 150# foi submetida à análise química em uma mineradora da cidade de Catalão – Brasil, com o objetivo de identificar os componentes do mineral que foi adquirido e utilizado nos testes de flotação. O equipamento utilizado para tal análise foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios – X Panalytical, modelo AXIOX MAX série DY nº5001.

A caracterização do óleo de pinhão manso se fez necessária para a interpretação dos resultados de flotação, relacionando as características do óleo que podem influenciar no desempenho do mesmo como coletor. Realizaram-se análises para obtenção do índice de

saponificação (IS), grau de saponificação (GS) e índice de acidez (IA), tendo como referência os métodos descritos por Oliveira (2005).

Utilizou-se como coletor o óleo da castanha do pinhão manso, cedida pela Embrapa Agroenergia localizada em Brasília-DF. As castanhas passaram por um processo de prensagem e filtragem conforme metodologia de Araújo (2012).

Para ser usado como coletor o óleo de pinhão manso foi submetido à hidrólise alcalina (saponificação). Optou-se pelo método de saponificação a quente que utiliza solução alcoólica 95% e NaOH sob refluxo, pois este requer menor tempo de conversão, já que o álcool proporciona um contato maior do óleo com o NaOH. A eficácia da reação de hidrólise foi verificada visualmente solubilizando o material obtido em água. Se a solubilização fosse completa, considerava-se como saponificado, resultados diferentes eram descartados.

Os testes de microflotação em tubo de Hallimond foram realizados com amostras puras de apatita, numa granulometria de -100+150# (-150+106 μm). A tabela 2 apresenta as variáveis operacionais adotadas nos testes. Todos os testes foram realizados em triplicata. O condicionamento das amostras foi realizado pelo período de 7 minutos de forma mais concentrada, isto é, colocou-se na parte final do tubo 1 g do mineral, uma quantidade de coletor que garanta a concentração final desejada (2,5; 5,0; 7,5 ou 10,0 mg/L) e completou-se com água até o limite de 50 mL de solução para condicionamento. Ao final do condicionamento adicionou-se o restante da água necessária ao procedimento, chegando a uma solução com 320 mL, para então iniciar-se a flotação com intervalo de duração de um minuto.

Tabela 2: Condições dos testes de microflotação de apatita.

| Condições | Valores |
|----------------------|-------------------------------------|
| Vazão de ar | 40 cm ³ /min |
| pH | 8, 9 e 10 |
| Faixa granulométrica | -100+150# (-150+106 μm) |
| Massa do mineral | 1 g |
| Condicionamento | 7 minutos |
| Flotação | 1 minuto |
| Concentrações | 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mL |

Os ensaios de arraste hidráulico em Tubo de Hallimond revelaram um baixo índice de transporte hidrodinâmico, ou seja, o carregamento de partículas pelo fluxo ascendente gerado com a passagem do ar. Os testes apresentaram um arrastes de aproximadamente 0,7% para a vazão 40 cm³/min. Dessa maneira, os dados de microflotação serão apresentados desconsiderando valores de arraste.

A fim de comparação da performance do óleo de pinhão-manso utilizou-se o coletor industrial Flotigam 5806, da empresa Clariant.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de caracterização da amostra de apatita revelou a presença em pequenas quantidades de Barita e Ferro. Entretanto, as concentrações de P_2O_5 e CaO são elevadas, representando 92,54% de sua composição, condizendo com uma amostra com alto grau de pureza. A tabela 3 apresenta esses resultados.

Tabela 3: Análise de amostras de apatita após cominuição e classificação – 150#.

| Nb ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | BaO | Al ₂ O ₃ | CaO |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-------|
| - | 40.50 | 0.07 | 0.94 | 0.06 | 0.38 | 52.04 |

O (IA) do óleo de pinhão manso encontrado foi de 7,67 mg KOH/g. De acordo com Canakci e Gerpen (2001) e Berchmans e Hirata (2008), o (IA) na matéria-prima não deve ultrapassar 2,0 mg KOH.g⁻¹, ou seja, 1% p/p. Nesse caso o óleo de pinhão manso deveria passar por um processo de neutralização para atingir a acidez ideal.

O (GS) apresentou um resultado de 72,75 mg de óleo, mostrando que nos testes de microflotação de apatita o (GS) esteve dentro dos parâmetros. Como afirma Oliveira (2005), na prática industrial procura-se trabalhar com um grau de saponificação entre 55 e 75 %. Portanto, o grau de saponificação dos testes de microflotação realizados está de acordo com a prática industrial.

O óleo de pinhão manso apresentou um (IS) de 89,11 mg KOH/g, valor baixo de acordo com Tavares (2012), onde seus testes apresentaram um valor médio ente 197,90 e 199,56 mg KOH/g óleo. O autor explica que quanto maior o tamanho da cadeia do ácido graxo, menor será o índice de saponificação do óleo, o que pode explicar o (IS) encontrado.

A Figura 1 apresenta a variação da recuperação de apatita com o aumento da concentração dos dois coletores testados em pH 8. Nota-se que em todas as dosagens inferiores a 10 mg/L o óleo de pinhão manso teve recuperação próximo e superior a 90%, igualando apenas na concentração de 10 mg/L ao Flotigam 5806.

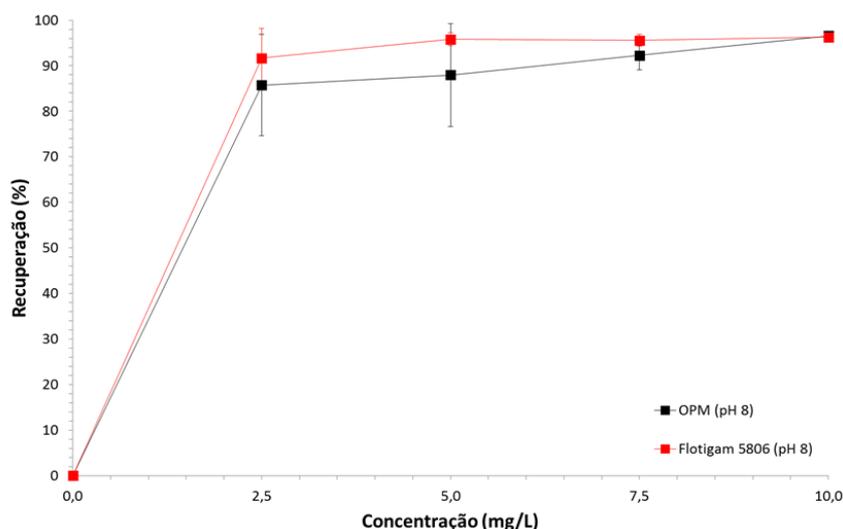


Figura 1: Variação da recuperação de apatita com o aumento da concentração dos coletores (Flotigam 5806 e óleo de pinhão manso saponificado) em pH 8.

A Figura 2 apresenta a variação da recuperação de apatita com o aumento da concentração dos dois coletores testados em pH 9. Para a dosagem de 2,5 e 10,0 mg/L ambos coletores tiveram recuperação semelhante. Contudo o óleo de pinhão manso obteve recuperação próxima nas dosagem de 5,0 e 7,5 mg/L do Flotigam 5806.

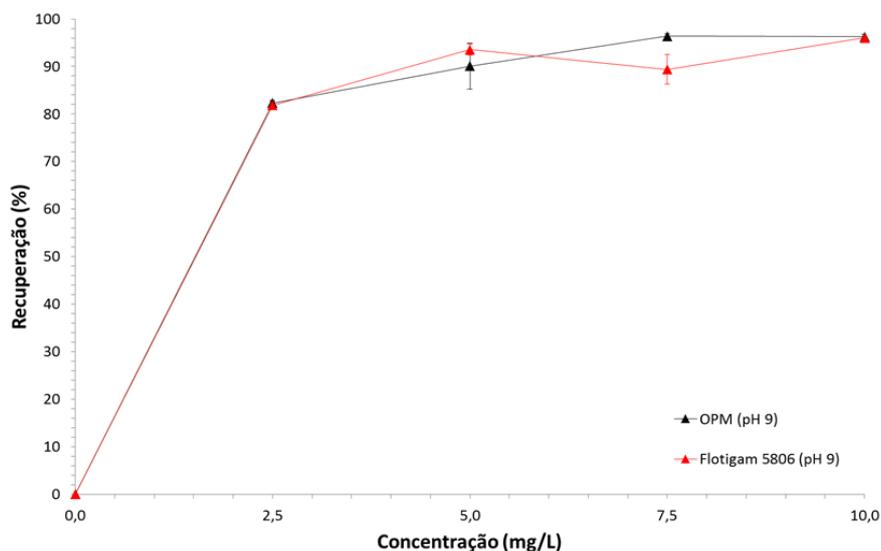


Figura 2: Variação da recuperação de apatita com o aumento da concentração dos coletores (Flotigam 5806 e óleo de pinhão manso saponificado) em pH 9.

A Figura 3 apresenta a variação da recuperação de apatita com o aumento da concentração dos dois coletores testados em pH 10. O óleo de pinhão teve o mesmo desempenho que o Flotigam 5806 na flotação de apatita. Portanto é viável a substituição do reagente da Clariant pelo óleo que é, provavelmente, mais barato além de ser natural.

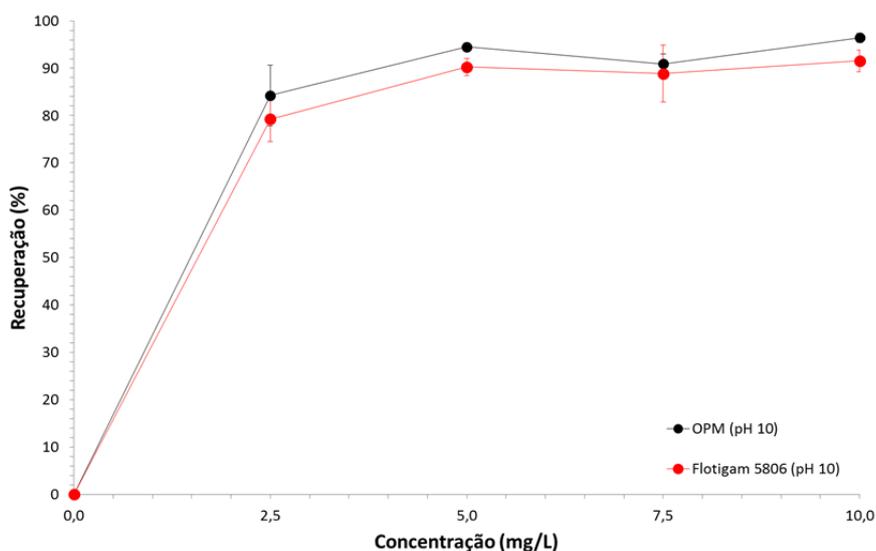


Figura 3: Variação da recuperação de apatita com o aumento da concentração dos coletores (Flotigam 5806 e óleo de pinhão manso saponificado) em pH 10.

4 CONCLUSÃO

O óleo de pinhão manso saponificado mostrou-se eficaz como coletor na flotação de apatita em testes de microflotação em tubo de Hallimond. Portanto o óleo de pinhão manso apresenta potencial para ser utilizado como coletor industrial, se apresentando como uma alternativa viável tecnicamente aos reagentes atualmente utilizados na flotação de apatita. A utilização desse reagente coletor alternativo em escala industrial, em substituição parcial ou total aos reagentes atualmente utilizados seria uma importante contribuição para o setor mineral.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro, imprescindível para o desenvolvimento do presente trabalho, das agências brasileiras de fomento à pesquisa CNPq, CAPES, FAPEG e FUNAPE, à Universidade Federal de Goiás, pelo apoio dado ao mesmo e à Embrapa Agroenergia e Clariant, pela doação de material e liberação da divulgação dos dados da pesquisa.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHTEN, W.M.J., VERCHOT, L., FRANKEN, Y.J., MATHIJS, E., SINGH, V.P., AERTS, R., MUYS B. *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass and bioenergy*, v. 32, p.1063–1084, 2008.
2. ALVES, M.A.B. Otimização da obtenção de biodiesel etílico de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2010.
3. ARAÚJO, V. M. Extração de óleo de pinhão manso para produção de biocombustível. Disponível em <<http://www.producaodebiodiesel.com.br/materias-primas/extracao-oleo-pinhao-manso-producao-biocombustivel-biomassa>>.
4. BALTAR, C. Flotação no Tratamento de Minério. Recife, Brazil, UFPE, 2008.
5. BECKER, K., MAKAR, H. P. S. *Jatropha curcas*: A potential source for tomorrow's oil and biodiesel. *Lipid Technology*, v. 20, n. 5, 2008.
6. BERCHMANS, H. J., HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, v. 99. Issue 6, p. 1716- 1721, 2008.
7. BRANDÃO, P. R. G., CAIRES, L. G., QUEIROZ, D. S. B. Vegetable lipid oil-based collectors in the flotation of apatite ores. *Minerals Eng.*, v.7, n. 7, p. 917-925, 1994.
8. CANAKCI, M., GERPEN, J. V. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. *Transactions ASAE*. 44: 1429, 2001.
9. COSTA, D. S. Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minérios Fosfáticos. 2012. 191 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
10. FONSECA, D.S. Fosfato. Brasília: DNPM, 2013.
11. FREIRE, L. M. S. et al. Thermal Investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L.J. *Therm. Anal. Calorim.* 2009. 1029-1033 p.

12. LEMÕES, J. C, POTES, M. L, OLIVEIRA, R. J. P, SILVA, L. L, ANJOS, S. D, SILVA. Determinação do teor de óleo e perfil graxo de acesso de pinhão-manso da Embrapa Clima Temperado. 29 a 30 de nov. 2011, Brasília-DF. II Congresso Brasileiro de Pesquisas de Pinhão Manso,2011.
13. NOVAES, M. RAVEN, Peter H.; EVERT, Ray Franklin; EICHHORN, Susan E. Minerais Utilizados para a Fabricação de Fertilizantes Agrícolas. Biologia vegetal. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.
14. OLIVEIRA, J. Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico. 2005. 187 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.
15. SOUZA, A.E., FONSECA, D.S. Fosfato. Brasília: DNPM, pp. 546-568, 2008.
16. TAVARES, D. C., Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, fritura e sebo bovino na produção de biodiesel. (Tese de Doutorado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro Instituto de Tecnologia Departamento de Engenharia Química. Seropédica RJ, 2012.