

UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS REGIONAIS SAPONIFICADOS, NA FORMA PURA E MISTURADOS, COMO COLETORES NA FLOTAÇÃO DE CALCITA

M. Vieira¹; P. G. S. Léo¹; R. F. S. Lima²; J. B. A. Paulo¹; P. R. G. Brandão³.

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Departamento de Engenharia Química Av. Senador Salgado Filho s/n - Campus Universitário - Natal-RN

magnodeq@gmail.com; patiledo@eq.ufrn.br; jbosco@eq.ufrn.br

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Departamento de Geologia - Av. Senador Salgado Filho s/n - Campus Universitário - Natal-RN

raquel@geologia.ufrn.br

(3) Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Engenharia de Minas-, Rua Espírito Santo, 35 - Belo Horizonte-MG

pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia longa que apresentam o grupo carboxila (-COOH) ligado a um radical alquila de cadeia saturada ou insaturada. Pode-se diferenciar estes ácidos pelo comprimento de suas cadeias e pela posição da dupla ligação. Os ácidos saturados caracterizam-se por ter apenas ligação simples entre carbono; a existência de duplas ligações classifica o ácido como insaturado. No presente trabalho foram realizados estudos do desempenho dos óleos vegetais saponificados de coco e pequi misturados na proporção de um para um, e óleo de gergelim, como coletores na flotação de calcita. Os ensaios de microflotação foram realizados com 2g de calcita (-0,250+0,125mm ou -60 +115 mesh Tyler) em Tubo de Hallimond modificado tomando como variáveis o pH e a concentração dos coletores. No ajuste do pH foram usadas soluções de KOH e HNO₃. O desempenho destes coletores foi comparado com padrões puros de oleato de sódio e curvas de flotabilidade do pequi e coco puros obtidos em trabalhos anteriores. Estes óleos foram caracterizados, através de análises por via úmida (determinação dos índices de acidez, saponificação e iodo), e por espectrometria de infravermelho (EIV). Para a análise dos resultados foram plotadas curvas de flotabilidade em função do pH para estes coletores. Foi observado um maior rendimento utilizando-se a mistura óleo de coco/óleo de pequi em relação ao óleo de coco puro, a ponto de a mistura apresentar resultados de flotabilidade equivalentes aos do óleo de pequi puro. O óleo de gergelim apresentou rendimento equivalente ao oleato de sódio como coletor. Estes resultados representam uma contribuição tecnológica e inovadora importante, pois podem resultar na utilização em escala industrial de produtos regionais como reagentes de flotação, substituindo a importação de reagentes convencionais caros.

Palavras-chave: tecnologia regional, coletores não convencionais, microflotação, ácidos graxos saponificados.

1. INTRODUÇÃO

Os minerais de cálcio semi-solúveis como calcita, fluorita, apatita e scheelita são extremamente difíceis de serem separados entre si por causa da grande semelhança das propriedades físico-químicas de suas superfícies, podendo ser concentrados através de processos de flotação. Na flotação destes minerais os ácidos graxos são utilizados frequentemente como coletores aniônicos.

A forma como ocorre a adsorção desses ácidos graxos como coletores para estes minerais foi estudada amplamente, porém não existe ainda um consenso geral entre os pesquisadores e o mecanismo de adsorção não é bem entendido. A interpretação da adsorção nestes sistemas é complicada devido ao fato que ácidos graxos são capazes de formar sabões de metal com cátions dissolvidos destes minerais (Hanumantha e Förssberg, 1991).

Da Mata (1987) realizou testes visando avaliar o desempenho do óleo de mamona como coletor na flotação de rejeitos de scheelita.

Carvalho (1992), estudou o desempenho dos óleos de coco, dendê e mamona saponificados na flotação de rejeitos de scheelita.

A seletividade na flotação da fluorita com relação à calcita foi investigada usando os seguintes ácidos graxos saponificados: palmítico, láurico, isoesteárico, oléico e eláidico (Caires e Brandão, 1992).

A flotabilidade de minerais levemente solúveis, contendo o elemento cálcio em comum, utilizando ácidos graxos como coletores, foi pesquisada por Pereira e Brandão (1992).

Óleos de farelo de trigo de arroz, de feijão-soja e de linhaça foram avaliados como matérias-primas na produção de coletores ácidos graxos saponificados na flotação de apatita (Brandão et al., 1994).

A região nordeste do Brasil possui grande quantidade de óleos vegetais cujas propriedades os qualificam como candidatos a serem utilizados na extração de metais. Estes óleos tem como características apresentarem pequena solubilidade em água e são biodegradáveis, característica importante para o meio ambiente. Estes óleos podem ser utilizados como alternativa aos reagentes tradicionais (Paulo e Leite, 1999).

No presente trabalho, estudou-se o desempenho dos óleos vegetais saponificados de coco e pequi misturados na proporção de um para um, e óleo de gergelim, como coletores na flotação de calcita. O desempenho destes coletores foi comparado com padrões puros de oleato de sódio e curvas de flotabilidade do pequi e coco puros obtidos por Ledo et al. (2004).

Os resultados indicam que estes óleos vegetais ampliam e reforçam ainda mais a utilização destes reagentes de flotação frente aos tradicionais, representando uma contribuição tecnológica e inovadora importante, pois pode resultar na utilização em escala industrial de produtos regionais como reagentes de flotação, substituindo a importação de reagentes convencionais caros.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação de amostras e saponificação de óleos

Para a realização dos experimentos de microflotação foram utilizadas amostras de calcita obtidas a partir do rejeito proveniente da lavra do minério de scheelita da Mina Brejuí, situada no município de Currais Novos/ RN. Este rejeito era constituído de blocos de mármore de coloração alaranjada e apresentava elevado grau de pureza (99%). O mármore foi britado, moído e separado granulometricamente, reservando-se para os experimentos a fração entre -60 +115 mesh Tyler (-250 + 125 μm). Foi feita uma lavagem com água destilada e secagem a 60°C nesta fração. De acordo com Lima et al. (2001), os calcita-mármore de coloração alaranjada da Mina Brejuí apresentam granulometria média a grossa, com textura granoblástica, sendo compostos essencialmente por calcita (99%), como mostrado na Tabela 01, tendo como minerais acessórios a tremolita, diopsídio, quartzo, feldspato, muscovita, clorita, esfeno e opacos. A calcita mostra inclusões de muscovita, tremolita, quartzo, diopsídio, plagioclásio e opacos.

Tabela 1 - Resultados de análises químicas para elementos maiores e perda ao fogo (P.F.) em duas amostras de calcários cristalinos alaranjados do rejeito da lavra da Mina Brejuí, acrescidos do teor de CaCO_3 .

Amostra	SiO_2 %	TiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %	P_2O_5 %	P.F. %	Total %	CaCO_3 %
1	0,13	n.d.	0,05	0,07	0,01	0,35	55,7	n.d.	n.d.	0,12	43,5	100,05	99
2	0,13	n.d.	0,04	0,09	n.d.	0,35	55,3	n.d.	n.d.	0,04	43,6	99,66	99

n.d.: não detectado; metodologia analítica: análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X, perda ao fogo por gravimetria.

Os óleos vegetais de gergelim, coco e pequi, que a princípio são insolúveis em meio aquoso, foram saponificados com o objetivo de torná-los solúveis. O método utilizado consiste em uma hidrólise de ésteres em meio básico, o que leva o óleo a transformar-se em um sabão. O óleo é submetido ao aquecimento com hidróxido de potássio (ou hidróxido de sódio), sendo produzido um sal solúvel em água, o que torna o método adequado para o objetivo desejado. O procedimento foi realizado conforme descrito em Soares et al. (1988) modificado, utilizando-se KOH.

2.2 Microflotação em Tubo de Hallimond modificado

Os testes de microflotação foram realizados em um Tubo de Hallimond modificado, tendo-se como agentes coletores óleos vegetais saponificados. Utilizou-se oleato de sódio produzido por Kanto Chemical Co. Inc. Foram estabelecidas como melhores condições para os testes o uso de 2g de calcita condicionada em 100 ml de solução coletora, tempo de condicionamento de 3 minutos, vazão de ar de 197ml/min e tempo de flotação de 1 minuto; o pH foi ajustado com soluções de KOH (0,1M) e HNO_3 (0,1M). Foram determinadas curvas de flotabilidade em função do pH para estes coletores em diferentes concentrações.

2.3 Caracterização química dos óleos vegetais

A caracterização química dos óleos de gergelim, coco e pequi foram realizadas através de análises por via úmida, e por espectrometria de infravermelho (IV). As análises por via úmida compreenderam as determinações de índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos óleos vegetais

Os resultados da caracterização dos óleos vegetais por via úmida são mostrados na Tabela 02. Estes resultados estão consistentes com os dados da literatura (Gunstone et al., 1986) e também com os espectros de infravermelho (EIV) apresentados nas Figuras 01 e 02.

Tabela II - Caracterização dos óleos vegetais por via úmida.

Óleos	Índice de acidez	Índice de iodo	Índice de saponificação
Gergelim ^(*)	0,42	123,0	195
Coco ^(**)	7,43	16,3	247,9
Pequi ^(***)	1,61	108,3	192,4

^(*)Gunstone et al. (1986)

^(***)Léo et al. (2004)

De acordo com Léo et al. (2004), o óleo de pequi seria composto essencialmente pelas cadeias hidrocarbônicas relacionadas aos seguintes ácidos graxos (Segall et al., 2002): palmítico C16 saturado: 38,8%; esteárico C18 saturado: 11,1%; oléico C18 monoinsaturado-cis: 45,7%; linoléico C18 diinsaturado-cis-cis: 4,5%. Esta composição não é totalmente consistente com o índice de iodo de valor 108 e com a relação entre as absorções das raíes em 3010cm⁻¹ (atribuída à vibração axial da ligação C=O e, portanto, diagnóstica do grau de insaturação das moléculas componentes do óleo) e 2855cm⁻¹ (atribuída à vibração axial simétrica do grupo metileno das cadeias de hidrocarboneto e diagnóstica do componente saturado destas). Entenda-se que o índice de iodo e relação das absorções das raíes nos EIVs estão consistentes entre si, mas a composição indicada na literatura precisaria ser mais rica em diinsaturados, para ser compatível com os valores determinados experimentalmente neste estudo. O índice de acidez baixo está consistente com a ausência de uma banda em 1710cm⁻¹ (característica dos ácidos graxos livres), mas com a presença apenas da raia intensa em 1745cm⁻¹ (diagnóstica dos ésteres triglicéridos). O índice de saponificação de 192 é totalmente característico dos óleos altamente enriquecidos em grupos acil C18 e C16 e também é consistente com a pureza do óleo. O óleo de coco, por ser composto principalmente por grupos acil de cadeia curta saturados (C12 e C14) teria certamente um índice de iodo bastante baixo, devido a uma pequena quantidade de ácido oléico. Por ter um peso molecular mais baixo que os outros óleos, seu índice de saponificação será certamente maior, pois a demanda de soda é a mesma, por unidade de triaileglicérido. O índice de acidez, que ainda é bem baixo, porém maior que o dos outros óleos, deve-se, provavelmente, a um período de estocagem maior ou maior contato com o ar, o que propiciou a formação de ácidos graxos.

O valor do índice de iodo do óleo de gergelim na tabela II mostra-se coerente, devido à proximidade com os índices correspondentes com o óleo de pequi de Léo et al (2004). Esses valores estão de acordo com a intensidade da banda em 3010cm⁻¹, nos espectros de infravermelho do gergelim (figuras 01) e pequi (Léo et al, 2004). Este aspecto também é coerente com a intensidade muito baixa desta raia no espectro do óleo de coco (figura 02), que é composto principalmente de cadeias saturadas, o que concorda com o índice de iodo do coco de 16,3 (tabela II).

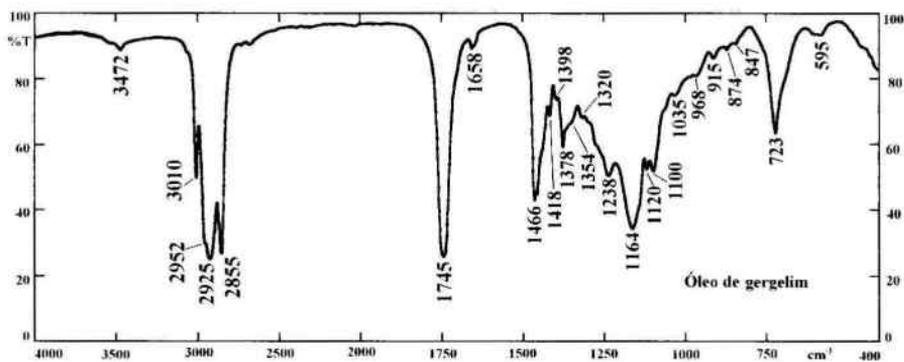


Figura 01 - Espectro de infravermelho para o óleo de gergelim.

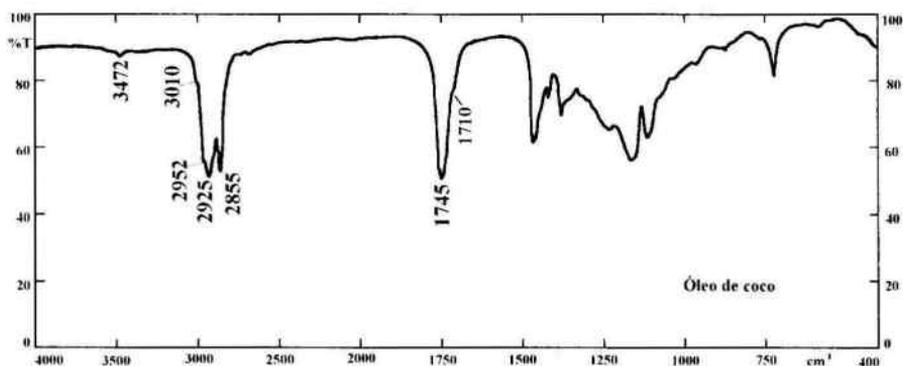


Figura 02 - Espectro de infravermelho para o óleo de coco

3.2 Microflotação em Tubo de Hallimond

Os resultados da microflotação em Tubo de Hallimond com amostras de calcita são mostrados nas figuras 03, 04, 05, 06, 07 e 08. Na figura 03 são mostrados os resultados da recuperação de calcita, em função do pH, para diferentes concentrações de oleato de sódio (Ledo et al., 2004). Foram utilizadas quatro concentrações diferentes para avaliar a flotabilidade de calcita com óleo de gergelim e a mistura de coco e pequi. Estes resultados são visualizados nas figuras 04 e 05. As figuras 06, 07, e 08 apresentam a comparação do rendimento obtido pela flotação de calcita com a mistura de óleos de pequi e coco saponificados (na proporção 1 para 1), com a flotação dos óleos saponificados em sua forma pura, nas concentrações de 292, 730 e 1460 g/t, respectivamente. A faixa de pH dos experimentos realizados variou entre 5 a 12.

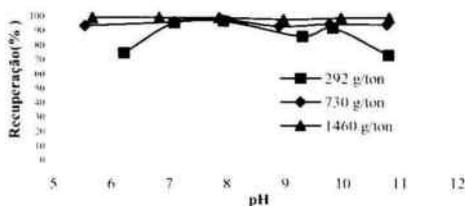


Figura 03 - Flotação de calcita com oleato de sódio (Ledo et al., 2004)

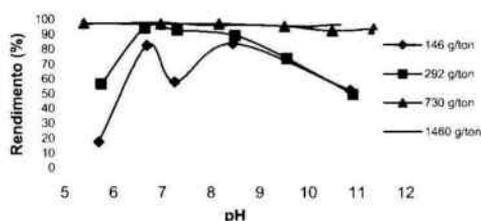


Figura 04 - Flotação de calcita com óleo de gergelim saponificado

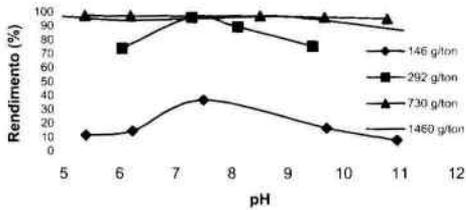


Figura 05 - Flotação de calcita com uma mistura de óleos de pequi e coco saponificados na proporção 1 para 1

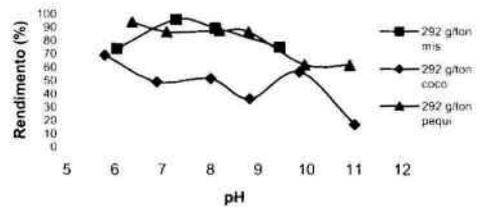


Figura 06 - Comparação do rendimento obtido pela flotação de calcita utilizando óleos de pequi e coco saponificados em sua forma pura (Ledo et al., 2004), com a mistura dos mesmos óleos saponificados na proporção 1 para 1, concentração 292 g/t.

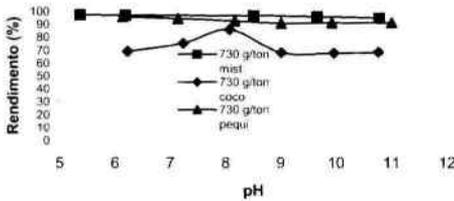


Figura 07 - Comparação do rendimento obtido pela flotação de calcita utilizando óleos de pequi e coco saponificados em sua forma pura (Ledo et al., 2004), com a mistura dos mesmos óleos saponificados na proporção 1 para 1, concentração 730 g/t.

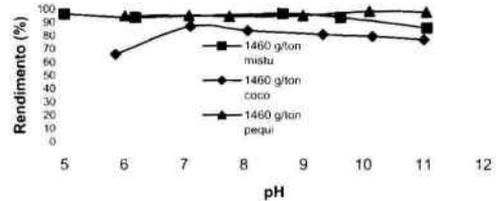


Figura 08 - Comparação do rendimento obtido pela flotação de calcita utilizando óleos de pequi e coco saponificados em sua forma pura (Ledo et al., 2004), com a mistura dos mesmos óleos saponificados na proporção 1 para 1, concentração 1460 g/t.

A flotação de calcita com óleo de gergelim (Figura 04) mostrou resultados semelhantes à flotação com oleato de sódio puro (Figura 03) nas concentrações de 730 e 1460 g/t; em 292 g/t, as curvas são similares entre o pH 7 e 9, com tendência a valores menores de recuperação a partir do pH 8,5 com óleo de gergelim, e a partir do pH 10 com oleato de sódio. Com os dados de Ledo et al (2004), verificou-se que há uma grande diferença no rendimento da flotação de calcita com óleo de pequi e coco saponificados, em sua forma pura, em quase todas as faixas de pH e nas diferentes concentrações. Na concentração mais alta (1460 g/t) onde espera-se um rendimento elevado, a diferença no rendimento chegou a 25 % próximo ao pH 6; em pH aproximadamente = 8 a flotabilidade de calcita com óleo de coco foi máxima nas concentrações 760 g/t e 1460 g/t; estes resultados, porém, não chegaram aos valores mínimos atingidos pelo óleo de pequi nas mesmas concentrações. Na concentração 292 g/t o óleo de pequi forneceu rendimentos altos na faixa de pH de 6 a 8,5, com decréscimo da recuperação para pHs mais elevados. A curva da flotabilidade de calcita com óleo de coco, mostra uma oscilação no rendimento entre pH 6 e 11, com máximos de ~70% no pH 6 e ~50% próximo ao pH 10. Constatadas estas diferenças, objetivou-se avaliar a interação dos dois óleos no processo de flotação. Para tanto, foram misturados os óleos vegetais de pequi e coco saponificados na proporção de 1 para 1. A figura 05 mostra os resultados da flotação de calcita, utilizando a mistura de óleos de pequi e coco saponificados como coletores, na proporção 1 para 1, em diferentes concentrações (146, 292, 730 e 1460 g/t), variando o pH entre 5 e 12. Verifica-se um rendimento entre 90 e 100% nas concentrações 730 g/t e 1460 g/t em quase toda a faixa de pH estudada; na concentração 292 g/t observa-se um pico suave, com máximo próximo ao pH 7,5, enquanto que a concentração do coletor em 146 g/t mostrou os resultados de menor rendimento, com máximo de ~40% no pH 7,5.

Para melhor visualização e comparação dos resultados obtidos apresentados na figura 05 com os resultados de Ledo et al. (2004), são mostradas as figuras 05, 06 e 07. Estas figuras mostram a comparação do rendimento obtido pela

flotação de calcita utilizando óleos de pequi e coco saponificados em sua forma pura (Ledo et al., 2004), com a mistura dos mesmos óleos saponificados na proporção 1 para 1, nas concentrações de 292 g/t (figura 05), 730 g/t (figura 07) e 1460 g/t (figura 08). Em todos os casos verifica-se que o rendimento obtido utilizando-se a mistura de óleo de pequi e coco é similar ao rendimento obtido pelo óleo de pequi puro, o qual apresentou rendimentos mais altos no trabalho de Ledo et al (2004). A maior diferença nos resultados de flotabilidade da mistura dos óleos, em relação ao óleo de coco puro foi verificada na concentração 292 g/t (figura 06), a qual apresentou rendimento mais baixo. Na concentração 730 g/t (figura 06) são observados valores maiores de flotabilidade de calcita com a mistura dos óleos, em comparação com a do óleo de pequi puro, na faixa de pH compreendida entre 6 e 11. Na concentração 1460 g/t (figura 08) o rendimento obtido com a mistura mostrou-se bem próximo ao obtido pelo óleo de pequi puro na faixa de pH variando entre 6 e 9,5, pH a partir do qual verifica-se um pequeno decréscimo no rendimento da mistura.

A flotabilidade de um mineral levemente solúvel como a calcita a partir de um sabão originado do óleo de gergelim seria esperada como muito boa, pois segundo a EMBRAPA (2005) este óleo apresenta altas porcentagens de ácido oléico (entre 45% e 49%) e ácido linolêico (37,7% e 41,2%); estas altas porcentagens de ácidos confeririam à calcita um bom nível de hidrofobicidade; a insaturação do óleo de gergelim é comprovada pelo seu alto índice de iodo (tabela II).

Além disto, como o restante dos sabões é formado por cadeias saturadas longas, que associadas a uma quantidade grande de insaturadas, produzem películas adsorvidas bastante compactas, o resultado final seriam interfaces altamente hidrofóbicas, o que conduziria a flotabilidade muito elevada (Brandão e Poling, 1982). Nestas condições, o desempenho do óleo de gergelim saponificado na flotabilidade da calcita seria semelhante ao do oleato puro, que foi o comportamento observado.

O rendimento do óleo de coco observado em trabalhos anteriores mostrou-se baixo, enquanto que o pequi mostrou os melhores resultados dentre os demais óleos estudados. As recuperações de calcita obtidas utilizando-se a mistura dos óleos de coco e pequi mostram que a mistura dos coletores apresenta rendimentos mais elevados, resultados estes semelhantes a utilização do óleo de pequi puro como coletor.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização dos óleos vegetais por via úmida são consistentes com os dados da literatura e também com os espectros de infravermelho.

Nos estudos de microflotação em Tubo de Hallimond com amostras de calcita, verificou-se que o óleo de gergelim saponificado, o qual é constituído por alta porcentagem de oleato (entre 45% e 49%) e alta quantidade de linoleato (constatado a partir do índice de iodo) apresentou bom desempenho como coletor, produzindo resultados semelhantes à flotação com oleato de sódio puro.

Os resultados obtidos a partir da mistura dos óleos de coco e pequi saponificados como agentes coletores foram semelhantes aos obtidos a partir do oleato de sódio e do óleo de pequi puros.

Tomando por base estes dados, pode-se afirmar que o óleo de gergelim, bem como a mistura de óleos de pequi e coco podem ser utilizados como reagentes de flotação, constituindo-se em uma alternativa aos reagentes tradicionais, substituindo a importação de reagentes caros convencionais utilizados atualmente.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Educação Tutorial-PET, pela concessão da bolsa a M. Vieira e pelo incentivo não apenas ao ensino e extensão, como também à pesquisa; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado a P.G.S. Ledo; à Mineração Tomás Salustino, pela cessão das amostras de calcita.

6. REFERÊNCIAS

- BRANDÃO, P.R.G., POLING, G.W.- Anionic Flotation of Magnesite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol.21, no.3, 1982, Pub. Canadian Mining and Metallurgy Institute (CIM), Montreal, p.211-220.
- BRANDÃO, P.R.G., CAIRES, L. G. and QUEIROZ, D.S.B.- Vegetable Lipid Oil-based collectors in the flotation of Apatite ores. *Minerals Engineering*, vol.7, 1994, pp.917-925.
- CAIRES, L. G., BRANDÃO, P.R.G. - Óleos Vegetais Saponificados como coletores na flotação de um minério fosfático, In: *Flotação: Fundamentos, Prática e Meio Ambiente*, Salum, M.J.G. e Ciminelli, V.S.T., Eds, Assoc. Bras. Tecn. Mineral, Belo Horizonte, 1992, pp.65-81.
- CARVALHO, L.P. – Estudo comparativo do desempenho de coletores derivados de óleos vegetais na flotação de rejeitos de scheelita. *Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal-RN, 1992.*
- DA MATA, A.L.M.L. - Flotação de rejeitos de Scheelita utilizando derivados de óleo de mamona. *Dissertação de Mestrado, DEM-CT/UFRN, Natal-RN, 1987.*
- GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J.L., PADLEY, F.B.- *The Lipid Handbook*, Chapman & Hall, London, 1986, 571p.
- HANUMANTHA RAO K., FORSSBERG K.S.E.- Mechanism of fatty acid adsorption in salt- type mineral flotation, *Minerals Engineering*, vol.4, 1991, pp.879-890.
- LEDO,P.G.S, BOSCO, J.B.A., LIMA, R.F.S., BRANDAO, P.R.G., VIEIRA, M.- Flotação de Calcita Utilizando Óleos Vegetais Regionais Saponificados. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, 2004, pp.61.
- LIMA, R.F.S., PETTA, R.A., SOUZA, L.C., CARVALHO, E.B., PAULO, J.B.A. - Avaliação dos Rejeitos (Mina e Usina) da Mina Brejuí, in *Programa de Reativação do Setor Mineral da Região Seridó – Rio Grande do Norte*, CPRM/UFRN, 2001, pp.67.
- PAULO, J. B. A., LEITE, J.Y.P.- Using LIX-984 and vegetable oils for copper extraction. *Proceedings Solid/ Liquid Separation 29th Annual Hydrometallurgical Meeting, Quebec, 1999, pp.305-315.*
- PEREIRA, A.M.T., BRANDÃO, P.R.G. - Ácidos Graxos Insaturados (Isômeros cis/trans) e Saturados na flotação seletiva de minerais levemente solúveis. In: *Flotação: Fundamentos, Prática e Meio Ambiente*, Salum, M.J.G. e Ciminelli, V.S.T., Eds, Assoc. Bras. Tecn. Mineral, Belo Horizonte, 1992, pp.19-38.
- SEGALL, S.D. et al.- The fatty acid and triacylglycerol composition of pequi (Caryocar brasiliensis) oil. 93rd, *American Oil Chemists Society (AOCS) Annual Meeting, Montreal, 2002, 1 p.*
- SOARES, B.G., SOUZA,N.A., PIRES, D.X., *Química orgânica, Teoria e Técnica de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro, F.d. Guanabara, 1988.
- <http://www.cnpa.embrapa.br/gergelim/gergelimnutricional.html>, consultado no dia 04/07/2005 às 16: 00 h.