

## INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL AMAZÔNICO NA FLOTABILIDADE DA APATITA

OLIVEIRA, A.C.<sup>1</sup>, PINTO, J.K.S.<sup>2</sup>, OLIVEIRA, P.S.<sup>3</sup>, COSTA, D.S.<sup>4</sup>, PAIVA, R.S.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará. amanda.oliveira@maraba.ufpa.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará. jessica.pinto@maraba.ufpa.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Pará. priscila.oliveira@maraba.ufpa.br

<sup>4</sup>Universidade Federal do Pará. denilson@ufpa.br

<sup>5</sup>Universidade Federal do Pará. regisabo@ufpa.br

### RESUMO

A Amazônia dispõe de quantidade considerável de espécies vegetais cujas propriedades as qualificam como potenciais alternativas aos reagentes tradicionais empregados na flotação de minérios. Pesquisas demonstram a viabilidade técnica da utilização de sais de ácidos graxos, obtidos a partir da hidrólise alcalina de óleos provenientes destas espécies como coletores em flotação de minérios fosfáticos. No entanto, a necessidade de torná-los solúveis em água através da reação de saponificação, que é feita em alta temperatura e tempo elevado de reação, dificulta a sua aplicação a nível industrial. Nesse sentido, o objetivo principal deste trabalho é avaliar diferentes métodos de saponificação do óleo vegetal extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), oriundo da floresta amazônica, analisando a influência do método na flotabilidade da apatita. Nas reações de saponificação variou-se o tempo de reação, a proporção água/álcool e a proporção óleo/NaOH. O critério de flotabilidade utilizado foi a microflotação em tubo de *Hallimond* modificado, com emprego de extensor da altura do aparato para evitar o arraste hidrodinâmico. Os resultados de flotabilidade obtidos apontam como as melhores condições: tempo máximo de reação de 20 minutos, proporção óleo/NaOH de 1:0,3 e proporção álcool/água de 1:0.

**PALAVRAS-CHAVE:** hidrólise alcalina; coletores; microflotação.

### ABSTRACT

The Amazon region holds a large amount of plant species whose properties qualify them as potential alternatives to traditional reagents used in ore flotation. Investigations demonstrated the technical viability of the use of fatty acid salts, obtained via the alkaline hydrolysis of oils from these species, as collectors in phosphate ore flotation. However, the need to render them water soluble by saponification reaction, which is performed at high temperature and long reaction time, hampers their industrial use. Thus, the main objective of this study is to evaluate different methods of saponification of the vegetable oil extracted from the buriti pulp, originated from the Amazon rainforest, analyzing the influence of the method in the floatability of apatite. In the saponification reactions, reaction times, water/alcohol ratios, and oil/hydroxide ratios were varied. The floatability criterion used was the microflotation test in modified Hallimond tube with height extension to avoid entrainment. The floatability results suggested a saponification method with 20 minutes reaction time, oil/hydroxide ratio of 1:0.3, and alcohol/water ratio of 1:0.

**KEYWORDS:** alkaline hydrolysis; collectors; microflotation.

## 1. INTRODUÇÃO

Embora o setor mineral constitua um setor de grande importância para a sociedade e economia de qualquer país, é a atividade menos aceita dentro do novo conceito de desenvolvimento sustentável devido à sua natureza. Então, faz-se necessário uma reavaliação dos insumos e processos utilizados pela indústria mineral, de modo a adequá-los aos novos padrões exigidos.

A região amazônica detém quantidade considerável de espécies vegetais cujas propriedades as qualificam como fortes candidatas a serem utilizadas como reagentes na flotação de minérios. Essas espécies apresentam como características principais a alta disponibilidade e o fato de ainda não serem aproveitadas industrialmente em quantidade significativa. Além disso, estes insumos são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, o que evitaria problemas de agressão ambiental e se adapta ao novo cenário buscado pela indústria mineral. A utilização desses insumos também agregaria valor às espécies amazônicas, contribuindo, assim, com o desenvolvimento socioeconômico da região.

Pesquisas já comprovaram a viabilidade técnica da utilização dos óleos amazônicos como coletores de minérios fosfáticos (COSTA, 2012). Contudo, para a utilização desses insumos como coletores no processo de flotação, é necessário torná-los solúveis em água através da reação de saponificação, que é feita em alta temperatura e tempo elevado de reação. Além dos gastos com energia, os custos associados aos reagentes empregados nessa técnica, dificultam o seu uso industrial. Nesse sentido, é importante analisar o efeito da variação dos parâmetros utilizados na reação de saponificação, de modo que pela redução de gastos com reagentes e energia, haja a viabilidade econômica do emprego destes como coletores.

Assim, este trabalho teve como objetivo principal avaliar diferentes métodos de saponificação do óleo vegetal extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), oriundo da floresta amazônica, analisando a influência do método na flotabilidade da apatita.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Óleo vegetal

Foi utilizado o óleo extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*). A composição em ácidos graxos dessa espécie amazônica foi determinada através de cromatografia gasosa (CG) realizada no laboratório de cromatografia do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. A composição em ácidos graxos está mostrada na Tabela I.

Tabela I. Composição em ácidos graxos do óleo de buriti.

Ácidos						
Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
-	-	17,44	2,17	70,55	7,03	1,08

### 2.2. Hidrólise alcalina

Para a hidrólise alcalina (saponificação) foram utilizados dois gramas do óleo de buriti e um sistema de manta aquecedora e refluxo à temperatura aproximada de 75°C. Os parâmetros analisados foram:

tempo de reação, proporção óleo/NaOH e proporção álcool/água. Neste trabalho foram utilizados álcool etílico (etanol) e água destilada.

Para a análise da influência do tempo na flotabilidade da apatita, fixou-se as proporções óleo/NaOH e álcool/água em 1:0,15 e 1:0 (100% de álcool), respectivamente. Esta mistura foi colocada em um balão e aquecida em tempos variáveis de 20, 40, 60 e 80 minutos.

Para verificar a influência da proporção óleo/NaOH, fixou-se a proporção álcool/água em 1:0 e o tempo de reação em 20 minutos. As proporções avaliadas foram 1:0,15; 1:0,3; e 1:0,5.

Para avaliar a influência da proporção álcool/água na flotabilidade do mineral apatita, foi fixada a proporção óleo/NaOH em 1:0,3 e o tempo de reação em 20 minutos. Os valores avaliados foram 1:1, 3:1 e 1:0.

### 2.3. Amostra mineral

O mineral utilizado nos ensaios de flotabilidade em tubo de *Hallimond* foi apatita. Na Figura 1 e Tabela II visualizam-se os resultados obtidos por difração de raios-X e fluorescência de raios-X, respectivamente, para a amostra de apatita.

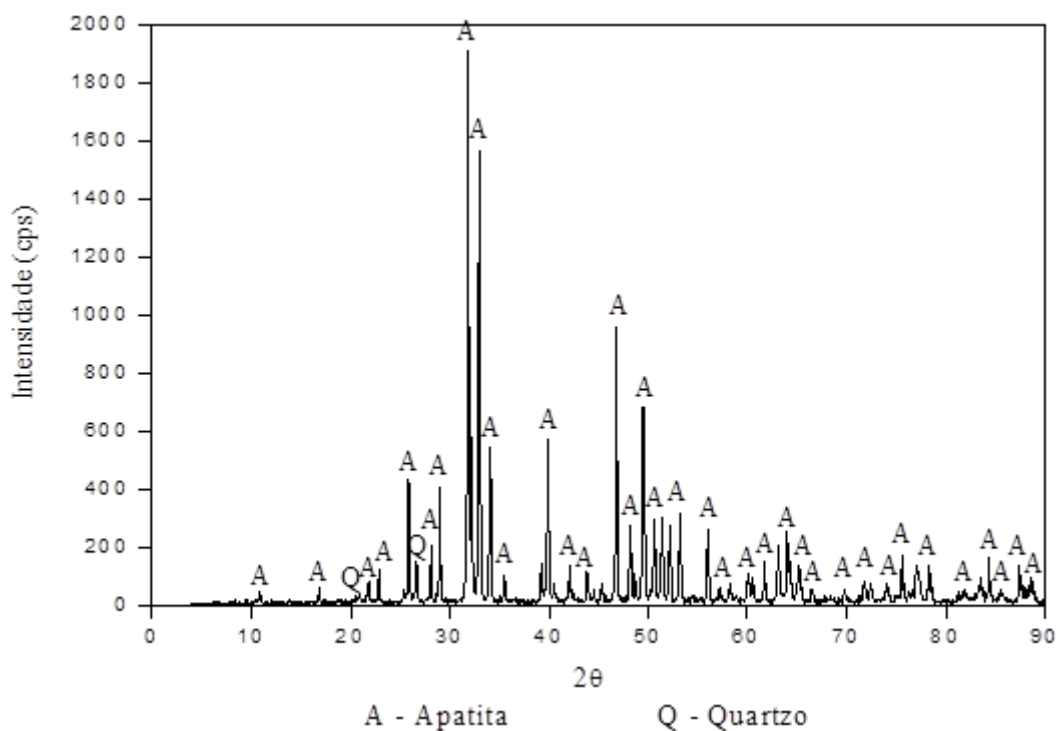


Figura 1. Difratograma da amostra de apatita.

Tabela II. Análise da amostra de apatita por fluorescência de raios-X (em %).

CaO	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	PbO	SrO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	Th
58,16	-	26,14	5,90	5,75	3,09	0,03	0,02	0,04	0,10	0,02	0,55	0,19

Pela Figura 1, conclui-se que a amostra mineral usada neste trabalho é predominantemente composta por apatita, com pequena quantidade do mineral quartzo. Esta conclusão é ratificada pelos resultados obtidos através da fluorescência de raios-X (Tabela II).

Portanto, de acordo com os resultados apresentados, o mineral usado neste estudo está com pureza aceitável para a realização dos ensaios de flotabilidade propostos.

## 2.4. Microflotação em tubo de *Hallimond* modificado

Os ensaios de microflotação da apatita foram realizados em duplicata utilizando tubo de *Hallimond* modificado com emprego de extensor de altura para evitar o arraste excessivo. As condições dos ensaios foram: pH 10,0 (aproximadamente); vazão de ar de 40,0 cm<sup>3</sup>/min; e tempos de condicionamento e flotação de 4 e 1 minuto, respectivamente. A massa do mineral foi de 1 g, com granulometria entre 300 e 106 µm. As concentrações testadas foram de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,5; e 10,0 mg/L. A flotabilidade da apatita (em %) foi determinada a partir da relação entre a massa flotada e a massa total da amostra, descontando o arraste.

## 2.5. Análise por EDS

As amostras dos produtos flotado e afundado do ensaio de maior recuperação foram analisadas por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) para confirmação da adsorção química do coletor sobre as partículas do mineral.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Análise do tempo de reação

A Figura 2 apresenta os resultados de flotabilidade da apatita obtidos variando o tempo de hidrólise alcalina (saponificação) e a concentração de coletor.

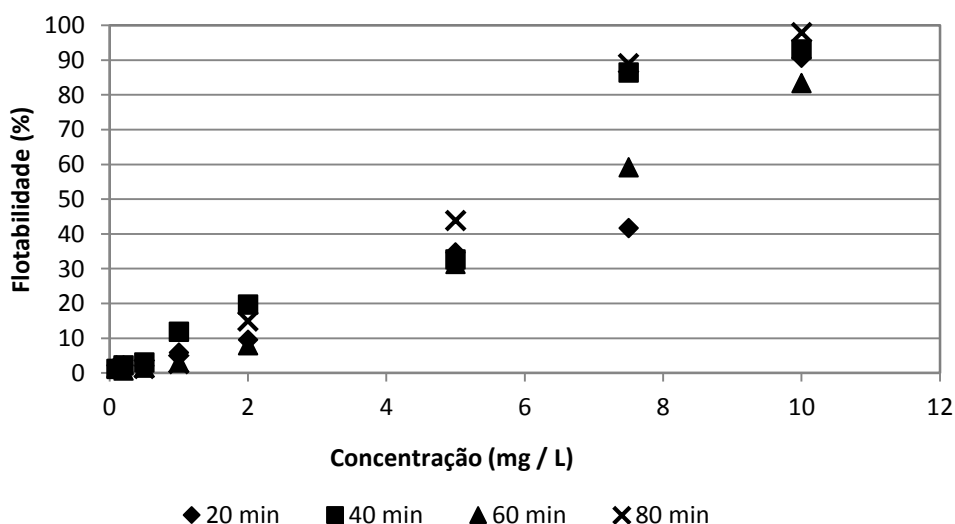


Figura 2. Flotabilidade da apatita em função do tempo de saponificação.

Pela Figura 2, verifica-se que o tempo de 80 minutos foi o que apresentou as melhores recuperações nas concentrações de 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L, não variando, entretanto, consideravelmente em relação

aos outros tempos de saponificação. Percebe-se, então, que a variação do tempo acima de 20 minutos de reação não é um fator determinante para a flotabilidade da apatita com o uso do coletor a partir do óleo de buriti.

### 3.2. Análise da proporção óleo/NaOH

Na Figura 3 são mostradas as recuperações de apatita com coletor saponificado variando a proporção óleo/NaOH e a concentração de coletor.

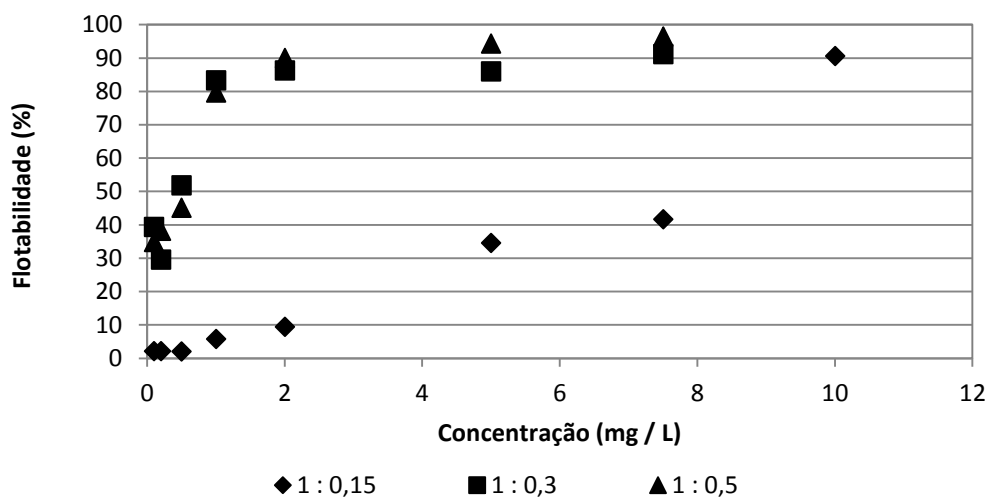


Figura 3. Flotabilidade da apatita em função da proporção óleo/NaOH.

A partir da Figura 3, observa-se o aumento da eficiência do coletor com o aumento da quantidade de NaOH empregada durante a saponificação. Para as proporções óleo/NaOH de 1:0,3 e 1:0,5, as baixas concentrações de coletor já apresentaram altas recuperações em relação à proporção 1:0,15. Para as maiores quantidades de hidróxido, recuperações de cerca de 90 % foram observadas a concentração de 2 mg/L de coletor, enquanto que para a proporção de 1:0,15, uma recuperação de aproximadamente 90% ocorreu somente à concentração de 10,0 mg/L.

Observa-se também pela Figura 3, que não houve diferença significativa de desempenho do coletor entre as proporções óleo/NaOH de 1:0,3 e 1:0,5, evidenciando que para quantidades de hidróxido de sódio acima de 30% da quantidade de óleo (proporção 1:0,3) não acarreta ganhos significativos de recuperação da apatita.

O aumento do poder de coleta do reagente em função do aumento da quantidade de NaOH deve-se ao fato de que, em uma reação de saponificação, o excesso do hidróxido alcalino em solução favorece a formação do produto e este, segundo Oliveira (2005), atua como catalisador da reação, favorecendo ainda mais a conversão do óleo em sais de ácidos graxos (coletor).

### 3.3. Análise da proporção álcool/água

A Figura 4 demonstra a maior eficiência do coletor obtido a partir da saponificação utilizando uma solução de NaOH 100% alcoólica (proporção 1:0). No entanto, para concentrações maiores (7,5 e 10,0 mg/L) o coletor cuja reação de saponificação utilizou uma proporção de 75% de álcool e 25% de água (3:1) apresentou maiores recuperações. O coletor produzido com uma solução de hidróxido com 50% de água e 50% de álcool (proporção 1:1), apresentou recuperação do mineral apenas a

partir da concentração de 2,0 mg/L, sendo estas recuperações ainda muito inferiores às obtidas nos outros métodos.

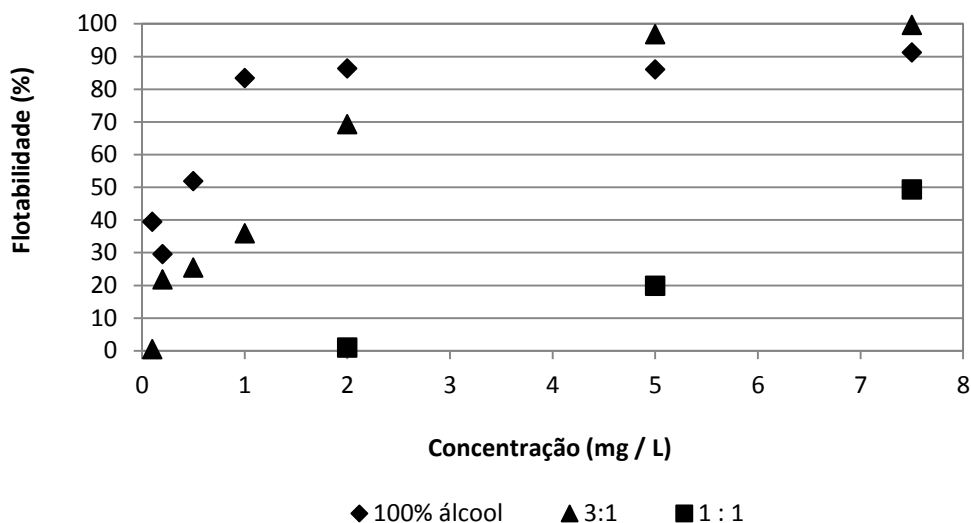


Figura 4. Flotabilidade da apatita em função da proporção água/álcool.

Azevedo *et al.* (1994), citados por Oliveira (2005), realizaram estudo do desempenho dos processos de saponificação do óleo de arroz e do óleo de rícino, utilizando seis maneiras de desenvolver a reação: 1 – com água e NaOH a 65 °C; 2 – com álcool etílico, NaOH e temperatura elevada sob refluxo; 3 – com água, NaOH e sabão a 90 °C; 4 – com água, excesso de NaOH e sabão a 90 °C; 5 – com álcool, água e NaOH a 90 °C; 6 – com água e NaOH em temperatura elevada sob refluxo. Eles concluíram que o método “2” de saponificação apresentou melhor desempenho.

### 3.4. Análise por EDS

Pelas microanálises químicas semiquantitativas por EDS mostradas na Tabela III, sugere-se o mecanismo químico de adsorção do coletor sobre as partículas do mineral apatita. Esse fato é evidenciado pela presença, em quantidade maior, do átomo de carbono no flotado. Esse elemento compõe os sais de cálcio (predominantemente oleato de cálcio, de acordo com a composição em ácidos graxos do óleo), formados durante a adsorção do coletor, e que são responsáveis pela hidrofobização do mineral.

Tabela III. Análise por EDS do material afundado.

Elemento	Peso %	
	Afundado	Flotado
Carbono	23,13	33,69
Oxigênio	39,34	31,51
Flúor	7,30	-
Fósforo	9,95	10,65
Cálcio	20,29	22,69
Alumínio	-	0,75
Silício	-	0,72

Nanthakumar *et al.* (2009) afirmaram que a adsorção de ácidos graxos na superfície de minerais fosfatados (apatita) é frequentemente tratada como a formação de um sal do coletor (carboxilato de cálcio ou magnésio) na superfície do mineral.

#### **4. CONCLUSÕES**

A variação do tempo acima de 20 minutos de reação não é um fator determinante para a flotabilidade da apatita com o uso do coletor a partir do óleo de buriti.

Quantidades de hidróxido de sódio acima de 30% da quantidade de óleo (proporção 1:0,3) não acarretam ganhos significativos de recuperação da apatita.

Embora o método de saponificação que empregou a proporção álcool/água de 3:1 tenha sido o que apresentou maiores recuperações em concentrações maiores de coletor (acima de 5,0 mg/L), o método que utiliza a solução 100% alcoólica foi a que apresentou as melhores recuperações em menores concentrações de coletor.

A análise de EDS confirma a adsorção específica do coletor sobre as partículas de apatita.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Instituto Tecnológico Vale e à FAPESPA pelo suporte financeiro.

#### **6. REFERÊNCIAS**

COSTA, D.S. Uso de óleos amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 176 p., 2012.

NANTHAKUMAR, B., GRIMM, D., PAWLIK, M. Anionic Flotation of High-Iron Phosphate Ores—Control of Process Water Chemistry and Depression of Iron Minerals by Starch and Guar Gum. *International Journal of Mineral Processing*, v. 92, p. 49-57, 2009.

OLIVEIRA, J.A. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de mineral carbonatítico. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 187 p., 2005.

