

MICROFLOTAÇÃO DA APATITA E CALCITA DE ORIGEM SEDIMENTAR UTILIZANDO ÓLEO DE MACAÚBA COMO COLETOR ALTERNATIVO*

Rayander Martins Pimenta¹
Jéssica Vicente Luiz²
Everton Pedroza dos Santos³

Resumo

A flotação é um dos principais métodos para o beneficiamento dos minerais fosfáticos. Em alguns casos, é dificultosa a separação seletiva da apatita e calcita, devido a origem geológica e características físico-químicas similares. Então, a busca por novos reagentes vem sendo estudado, onde algumas pesquisas utilizam óleo de macaúba como reagente coletor da apatita de origem ígnea. Contudo, neste trabalho são apresentados os resultados de estudos de flotabilidade utilizando o óleo da macaúba como reagente coletor alternativo para avaliar a flotabilidade da apatita de origem sedimentar. A microflotação dos minerais fosfáticos foi realizada em um tubo de Hallimond modificado, apresentando uma elevada flotabilidade para o mineral de apatita utilizando o óleo de macaúba na concentração de 200mg L⁻¹ como coletor na faixa de pH alcalina. Entretanto, a utilização do amido como depressor não se mostrou eficiente para a calcita de origem sedimentar, uma vez que o resultado deste trabalho corrobora com os estudos da literatura, onde o amido se mostrou eficiente apenas na depressão da calcita de origem ígnea.

Palavras-chave: Apatita; Calcita; Microflotação; Macaúba.

MICROFLOTATION OF APATITE AND CALCITE FROM SEDIMENTARY ORIGIN USING MACAÚBA OIL AS ALTERNATIVE COLLECTOR

Abstract

The flotation is one of the main methods for processing of minerals phosphatics. In some cases, it is difficult to selective separation of apatite and calcite, due to geologic origin and similar physical and chemical characteristics. So, the search for new reagents has been studied, and some researches using macaúba oil as collector of apatite reagent of igneous origin. However, this paper presented the result of flotation using the pulp of macaúba oil as alternative collector reagent to evaluate the flotation of apatite from sedimentary origin. The microflotation of minerals phosphatics was held in a modified Hallimond tube, showing a high flotation to the mineral apatite using macaúba oil at a concentration of 200 mg L⁻¹ as a collector in the alkaline pH. However, the use of starch as the depressant was not efficient for the calcite from sedimentary origin, since the result of this paper corroborates with the studies of literature, that the starch proved efficient only to depress the calcite of igneous origin.

Keywords: Apatite; Calcite; Microflotation; Macaúba.

¹ Graduando em Eng. Metalúrgica, Seção de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Angra dos Reis, RJ, Brasil.

² Graduando em Eng. Metalúrgica, Seção de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Angra dos Reis, RJ, Brasil.

³ D.Sc., Eng^o Metalúrgica e de Materiais, Professor e Coordenador de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Angra dos Reis, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os minérios fosfáticos são rochas naturais presentes em diversos ambientes geológicos, do qual a maioria são os fosfatos de cálcio da classe da apatita. Estes minérios têm grandes aplicações na manufatura de produtos comerciais [1]. A apatita $[Ca_5(PO_4)_3(F,OH)]$ e a calcita $[CaCO_3]$ são minerais hidrofílicos e apresentam características físico-químicas bastantes similares devido ao cálcio presente em suas composições[2].

O processo de flotação é comumente utilizado no beneficiamento deste tipo de minério, sendo responsável por mais da metade da produção de fosfatos disponíveis no mercado [2]. Na flotação dos minerais fosfáticos, a faixa de pH alcalina é usualmente utilizada, aplicando-se coletores aniônicos e reagentes depressores para os minerais de ganga [3].

Os coletores aniônicos mais utilizados para a flotação direta da apatita são os ácidos graxos de grande cadeia e seus sais alcalinos, em especial o ácido oleico [4]. Para a depressão da calcita são utilizados os amidos, taninos, quebrachos, dextrinas, policrilamidas, silicato de sódio, entre outros [5]. O amido é o depressor de ganga mais utilizado no Brasil, pois apresenta baixo custo e os mesmos fornecem melhor performance aos outros polissacarídeos [6].

Estudos realizados da flotabilidade da apatita e calcita nas minas de Cajati-SP (origem ígnea) e Itataia-CE (origem sedimentar), utilizando o oleato de sódio como coletor da apatita e o amido de milho como depressor da calcita, na faixa de pH alcalina, mostraram que foi possível separar seletivamente a apatita da calcita da mina de Cajati-SP. Entretanto, nas mesmas condições, a separação entre os minerais da mina de Itataia-CE não apresentaram tal eficiência, visto que a calcita apresentou elevada flotabilidade devido à baixa adsorção do amido neste mineral [7].

Para o beneficiamento dos minérios fosfáticos de origem sedimentar, diversos estudos têm sido realizados visando a separação seletiva entre a apatita e calcita [8], [9], [10]. Entretanto, são necessários estudos de novos sistemas de reagentes objetivando a separação seletiva entre a apatita e a calcita de origem sedimentar. Neste contexto, este trabalho tem como o objetivo investigar a potencialidade da aplicação do óleo da polpa de macaúba como reagente alternativo na flotação entre a apatita e calcita.

A macaúba é uma palmeira encontrada naturalmente em toda zona tropical da América Latina, tendo aplicações em produtos, como, farmacológico, madeireiro, artesanal, alimentício e combustível [11]. O óleo da polpa de macaúba apresenta principalmente ácidos graxos com 16 e 18 átomos de carbono, sendo o ácido oleico o de maior porcentagem como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem de ácidos graxos do óleo da polpa de Macaúba

Ácido Graxo	Porcentagem (%)
Palmitico (C16:0)	14,87 ± 0,60
Palmitoleico (C16:1)	3,96 ± 0,39
Esteárico (C18:0)	1,09 ± 0,004
Oleico (C18:1)	67,36 ± 1,12
Linoleico (C18:2)	12,16 ± 0,02
Linolênico (C18:3)	0,54 ± 0,08

Fonte: Adaptado de Colonelli e Silva [12]

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Os minerais de apatita e calcita utilizadas neste trabalho são de origem sedimentar, provenientes de uma mina localizada no nordeste brasileiro. Para a realização do estudo de flotabilidade, as amostras foram previamente cominuídas em grau de porcelana e classificadas por meio do peneiramento visando a obtenção de uma amostra com granulometria menor que 140#.

Na etapa de preparação do coletor, o óleo da polpa da macaúba foi saponificado a quente em 80°C por 20 minutos, adotando uma relação de base/óleo igual a 6/1. O amidoutilizado como depressor nesse estudo foi da marca Calbiochem. As soluções do coletor e depressor foram preparadas com concentração 1000mg L⁻¹ para posteriormente serem diluídas e utilizadas nos experimentos. Para avaliar a influência do pH na flotabilidade da apatita e da calcita, foi utilizado um pHmetro da MS TECNOPON, modelo Mpa-210. Como reguladores de pH foram utilizadas soluções de 0,1M de ácido clorídrico e hidróxido de sódio da marca Alphatec. Os resultados da flotabilidade da apatita e calcita utilizando o óleo da polpa da Macaúba foram comparados com o oleato de sódio da marca VETEC, que é o coletor comumente utilizado na indústria.

Os ensaios de microflotação foram realizados em um tubo de Hallimond modificado (figura 1), onde as amostras da apatita e calcita foram flotadas separadamente. O condicionamento dos reagentes foi realizado com auxílio de um agitador magnético. Para a geração das bolhas, utilizou-se uma placa porosa de cerâmica na parte inferior do tubo de Hallimond modificado. O ar empregado no processo foi produzido em um compressor, dotado de um regulador de pressão e um rotâmetro para o ajuste do fluxo gasoso. As frações flotadas e não flotadas obtidas nos experimentos, foram filtradas e levadas para a secagem em estufa por 24h. Os parâmetros adotados durante o procedimento podem ser observados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios de microflotação da apatita e calcita em um tubo de Hallimond

Condições	Valores
Vazão de ar (mL min ⁻¹)	40
Tempo de flotação (min)	1
Tempo de condicionamento do depressor (min)	5
Tempo de condicionamento do coletor (min)	5
Massa domineral (g)	1
Granulometria dos minerais (#)	-140

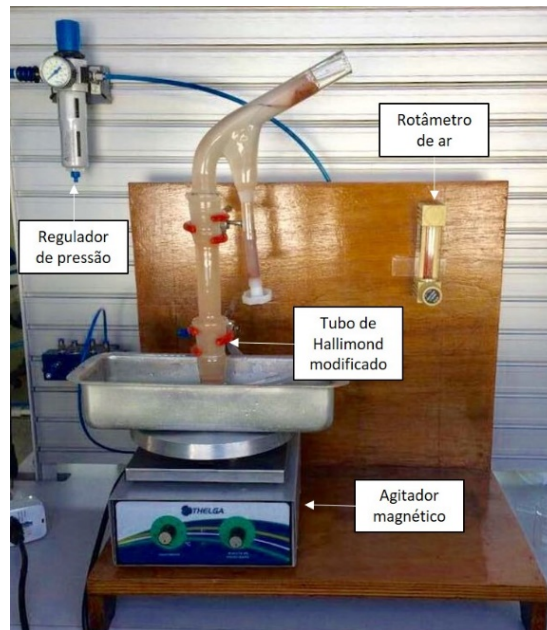


Figura 1. Tubo de Hallimond modificado.

2.2 Resultados e Discussão

Os estudos de flotabilidade da apatita e calcita foram realizados visando uma flotação direta de modo a se obter uma máxima separabilidade entre os dois minerais. A figura 2 apresenta a porcentagem de flotado da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de macaúba saponificado no pH 10,5. Pode-se observar que houve um aumento significativo da flotabilidade da apatita entre 10 e 200 mg L^{-1} , passando de 41,1% para 96,7% respectivamente, seguida de uma ligeira diminuição para 81,1% na concentração de 300 mg L^{-1} . A flotabilidade da calcita se manteve aproximadamente constante variando entre 80,8% a 83,4% na faixa de concentração estudada.

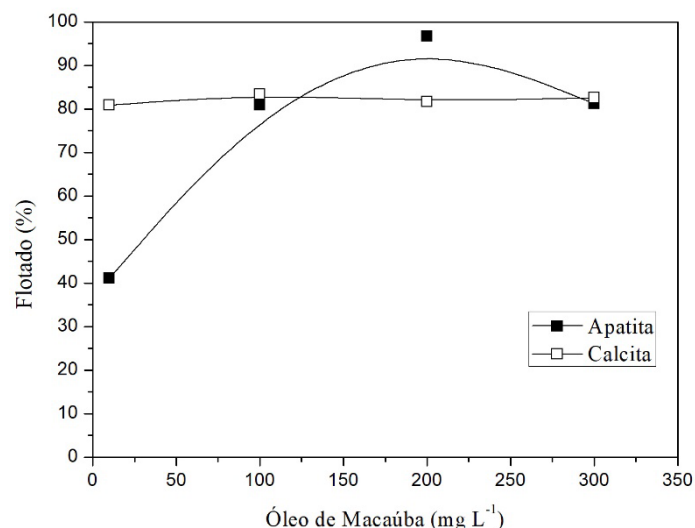


Figura 2. Flotabilidade da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de macaúba como coletor em pH 10,5. Condições operacionais: granulometria de -140#; tempo de decondicionamento de 5 min; tempo de flotação de 1 min; vazão do ar de 40 mL min^{-1} .

A figura 3 apresenta a porcentagem de flotado em função da concentração do oleato de sódio. Observa-se que a apatita obteve um aumento significativo da flotabilidade passando de 44,0% na concentração de 10mg L^{-1} para 84,6% na concentração de 200mg L^{-1} . Após esta concentração, pode-se perceber que a flotabilidade da apatita se manteve aproximadamente constante em 86,3%. A calcita, no entanto, apresentou uma maior flotabilidade em toda faixa de concentração estudada, quando comparado com a apatita, variando de 82,0% na concentração de 10mg L^{-1} para 92,0% na concentração de 300mg L^{-1} .

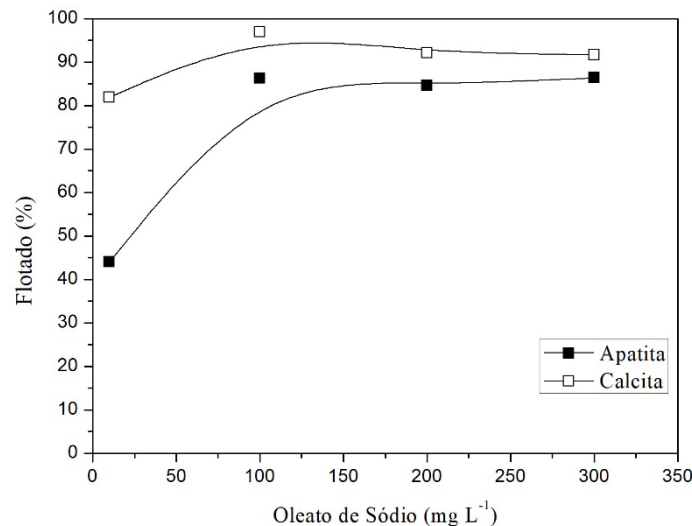


Figura 3. Flotabilidade da apatita e da calcita em função da concentração do oleato de sódio como coletor em pH 10,5. Condições operacionais: granulometria de -140#; tempo de condicionamento de 5 min; tempo de flotação de 1 min; vazão do ar de 40 mL min^{-1} .

Comparando os resultados das figuras 2 e 3 percebe-se que com a presença do oleato de sódio, a porcentagem flotada da calcita foi superior aos resultados obtidos quando utilizado o óleo de macaúba como coletor. Visando aumentar a diferença entre a flotabilidade da apatita e calcita, foram realizados experimentos utilizando amido de milho como depressor da calcita.

A figura 4 apresenta os resultados de flotação da apatita e da calcita em função da concentração do amido, utilizando-se $256,5\text{mg L}^{-1}$ de o óleo de macaúba como coletor em pH 10,5. Nas condições estudadas é possível observar a diminuição da flotabilidade da calcita com o aumento da concentração do amido, atingindo um valor mínimo de flotabilidade de 68,7% na concentração de 150mg L^{-1} . Pode-se observar, também, que a flotabilidade da apatita permaneceu aproximadamente constante em 80,0% na faixa de concentração estudada.

De acordo com a literatura [13], o efeito depressor do amido sobre a calcita pode estar relacionado pela formação de compostos químicos entre ele e os íons cálcio na superfície do mineral. Desta forma, a diminuição do pH pode acarretar em uma maior adsorção do amido na superfície da calcita e conseqüentemente uma menor flotabilidade deste mineral, visto que a concentração de íons Ca^{2+} e CaOH^+ aumentará na faixa neutra de pH. Assim, foram realizados ensaios de flotabilidade da apatita e calcita em função do pH, na presença de 150mg L^{-1} do amido, utilizando $256,5\text{mg L}^{-1}$ do óleo de macaúba como coletor.

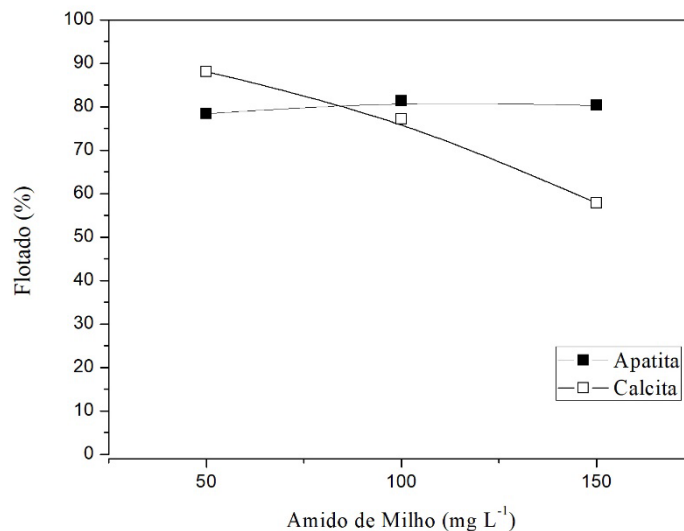


Figura 4. Flotabilidade da apatita e da calcita em função da concentração do amido como depressor em pH 10,5. Condições operacionais: granulometria de -140#; tempo de condicionamento de 5 min; tempo de flotação de 1 min; vazão do ar de 40 mL min⁻¹.

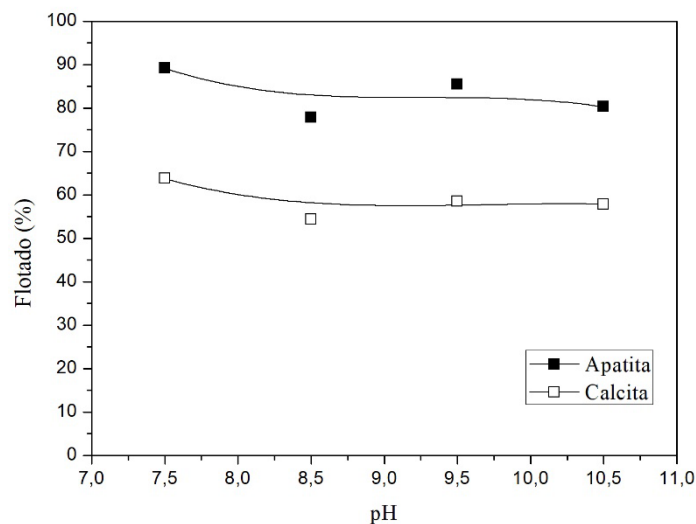


Figura 5. Flotabilidade da apatita e da calcita em função da variação do pH utilizando-se 256,5mg L⁻¹ do óleo de macaúba como coletor e 150mg L⁻¹ do amido como depressor. Condições operacionais: granulometria de -140#; tempo de condicionamento de 5 min; tempo de flotação de 1 min; vazão do ar de 40 mL min⁻¹. Reguladores do pH: HCl e NaOH.

Na figura 5 pode-se observar que a flotabilidade da apatita e calcita utilizando o óleo de macaúba como coletor e o amido como depressor permaneceu constante, sendo que a apatia manteve entre 80,0% e 90,0% e a calcita entre 54,0% e 64,0% na faixa de pH estudado. Também, foram realizados experimentos utilizando o oleato de sódio como coletor da apatita na concentração de 256,5mg L⁻¹ e o amido como depressor da calcita na concentração de 150mg L⁻¹, apresentado na figura 6.

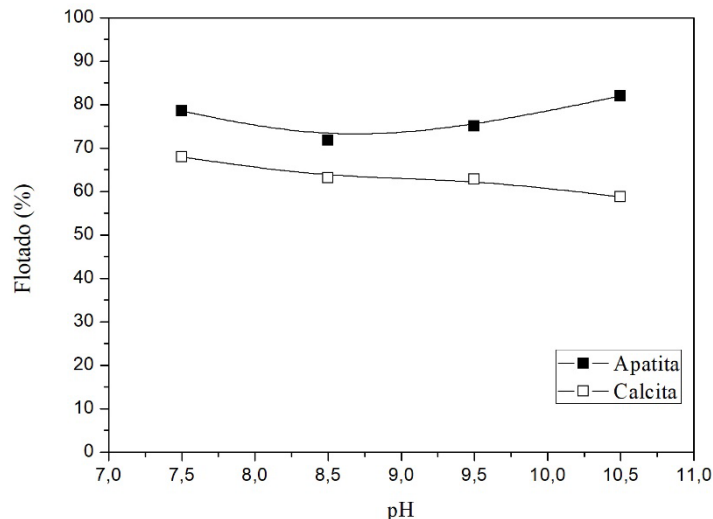


Figura 6. Flotabilidade da apatita e da calcita em função da variação do pH utilizando-se 256,5mg L⁻¹ do oleato de sódio como coletor e 150mg L⁻¹ do amido como depressor. Condições operacionais: granulometria de -140#; tempo de condicionamento de 5 min; tempo de flotação de 1 min; vazão do ar de 40 mL min⁻¹. Reguladores do pH: HCl e NaOH.

Como visto na figura 6, a apatita apresentou uma ligeira diminuição da flotabilidade entre os pH's 10,5 e 9,5 de 82,0% para 75,0%. Em uma faixa de pH menor que 8,5 observa-se uma tendência na estabilização da flotabilidade da apatita. Já para a calcita, é possível observar que a flotabilidade teve uma pequena variação com o aumento do pH, passando de 59,0% para 70,0% entre os pH's 10,5 e 7,5 respectivamente.

Com base na análise dos resultados das figuras 5 e 6 é possível observar que a flotabilidade da apatita na presença do óleo de macaúba é semelhante aos resultados obtidos com o oleato de sódio. Na faixa neutra de pH em ambos os sistemas de reagentes na presença do amido como depressor, não ocorreu a diminuição da flotabilidade da calcita, possivelmente, relacionado à baixa adsorção do amido em sua superfície. Deste modo, os resultados não foram condizentes com a literatura [13], que indicava a depressão da calcita em faixa de pH neutra, devido à presença de uma maior concentração de íons Ca²⁺ e CaOH⁺. No entanto, estudos realizados [7] comparando a flotabilidade da apatita e da calcita de origens ígnea e sedimentar utilizando o oleato de sódio como coletor da apatita e amido de milho como depressor da calcita, observou-se que para os minerais de origem ígnea ocorreu uma boa seletividade entre a apatita e calcita, enquanto para os de origem sedimentar não houve uma separabilidade eficiente. Desta forma, os resultados obtidos no presente estudo corroboram com os resultados apresentados por [7], uma vez que, o amido de milho não se mostrou um bom depressor para a calcita de origem sedimentar.

3 CONCLUSÃO

Os estudos de flotabilidade da apatita de origem sedimentar na presença do óleo de macaúba apresentaram bons resultados para a flotação do mineral, sendo superior a 95,0% em concentração de 200mg L⁻¹ na faixa de pH alcalina. Entretanto, não foi possível obter uma boa separabilidade, visto que a calcita também apresentou uma elevada flotabilidade.

A utilização do amido não apresentou uma boa eficiência na depressão da calcita de origem sedimentar conforme os dados indicados na literatura. Portanto, estudos

subsequentes com intuito de se obter uma melhor depressão da calcitapodem serrealizados utilizando outros reagentes como depressores, tais como,taninos, quebrachos, dextrinas, policrilamidas, silicato de sódio, entre outros.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca do campus Angra dos Reis pelo apoio e infraestrutura essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 LOUREIRO, F.L, MONTE, M. B.M., NASCIMENTO, M.AGROMINIRAS. Fosfato em Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações, p.141- 174, 2ºEd. Rio de Janeiro, CETEM, 2008.
- 2 SIS, H., CHANDER, S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 839-848, 2003.
- 3 TANAKA, Y., KATAYAMA, N., ARAI, S. “Reagents in Phosphate Flotation”. In: Somasundaran, P., Moudgil, B.M. (eds). *Reagents in Mineral Technology v.2*, cap. 20, pp. 645 – 662, 1987.
- 4 CHAVES, A. P. Máquinas de flotação. In: *Flotação: o estado da arte no Brasil*, vol. 4, Editor Arthur Pinto Chaves, São Paulo, Signus Editora, 2006.
- 5 OLIVEIRA, M.S., PERES, A.E.C. “Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de minério sílico-carbonatado com oleato de sódio”, *Revista Escola de Minas* v. 63, n. 3, pp. 551-557, 2010.
- 6 GUIMARÃES, R. C., ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C. “Reagents in igneousphosphate ores flotation”, *MineralsEngineering* v.18, pp. 199-204, 2005.
- 7 ASSIS, S. M., VIANA, S.H.M., SILVA, J. M. “Calcitas, Dolomitas e Apatitas. Algumas características inerentes x microflotação”. In: *Anais do II Encontro Do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral / XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e hidrometalurgia*, v.1, pp. 265-280, Rio de Janeiro, Mai. 1987.
- 8 COSTA, D.S. Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. Tese de doutorado, PPGEM/UFMG, Minas Gerais, MG, Brasil, 2012.
- 9 COSTA, D. S., OLIVEIRA, J. E. Jr. “Óleo residual de fritura como reagente coletores na flotação de minério fosfático”. UNIFESSPA, São Paulo, SP, Brasil, 2015.
- 10 SANTOS, E.P.; DUTRA, A.J.B.; OLIVEIRA, J.F. “The effectof jojoba oilonthesurfacepropertiesofcalciteandapatiteaimingattheirselectiveflotation”. *MineralsEngineering*, vol 134, p. 34–38, 2015.
- 11 REMAPE: Rede Macaúba de Pesquisa. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2016 [acesso em 04 Jul 2016]. Disponível em: <http://www.macauba.ufv.br/>.
- 12 COLONELLI, T. A; SILVA, C. “Estratificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomiaaculeata*) em Etanol, *Revista Semina: Ciências Exatas e Tecnológica*, Londrina, v. 35, n.1, p. 25-38, jan./jun. 2014.
- 13 HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotationof Salt-TypeMinerals.Flotation, A. M. Gaudin Memorial volume, AIME, New York, p.197-272, 1976..