

Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico

Jardel Alves de Oliveira

Mestrando do PPGEM/UFOP. E-mail: jardelalves@gmail.com

José Aurélio Medeiros da Luz

Dr., Professor do PPGEM/UFOP. E-mail: jaurelio@demin.ufop.br

Eliomar Evaristo Ferreira

Dr., Engenheiro Metalurgista do CDM/CVRD. E-mail: eliomar.ferreira@cverd.com.br

Resumo

Ensaio de flotação, em bancada, de amostras de minério fosfático granulado e friável de Tapira-MG foram efetuados, testando-se diferentes graus de saponificação de três coletores aniônicos: “Hidrocol parcialmente hidrogenado”, “Hidrocol sem hidrogenação” (obtidos a partir de soja) e ácido oléico. Os graus de saponificação usados foram de 40 %, 55 %, 70 %, 85 % e 100 %. Os ensaios foram feitos em pH 9,5. O óleo de babaçu, também cogitado como coletor, não permitiu grau de saponificação além de 40 %, mas serviu de controle da metodologia de quantificação do grau de saponificação. O Hidrocol parcialmente hidrogenado com grau de saponificação de 55 % foi o melhor, em termos de teor e recuperação de fósforo, relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ e teor de magnésia no concentrado, motivando testes de flotação em estágio de limpeza, sem e com a adição do coletor KE883B, um sulfosuccinato, também em pH 9,5, utilizando-se os óleos com grau de saponificação de 55 %. O Hidrocol parcialmente hidrogenado sem KE883B deu melhor resultado. Usou-se amido como depressor em todos os ensaios.

Palavras-chave: Rochas fosfáticas, saponificação, ácidos graxos, flotação de apatita.

Abstract

Bench scale flotation experiments were performed testing three anionic collectors here called “partially hydrogenated Hydrocol”, “non hydrogenated Hydrocol” (very similar oils from soybean) and oleic acid, with saponification degrees of 40 %, 55 %, 70 %, 85 % and 100 %, in order to purify carbonatitic phosphate ores from Tapira. The value of flotation pH was 9.5. A refined babassu oil sample (extracted from the babassu palm seed kernel) did not achieve a saponification degree above 40 %. Using the P_2O_5 content and recovery, the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio and MgO content of the concentrate as quality indicators, the best results were achieved with the saponification degree of 55%, for the oils tested. Cleaner lab flotation tests were carried out using the collectors with a saponification degree of 55%, at pH 9.5, in the absence and in the presence of KE883B (alkyl sulphosuccinate). The best results were obtained to the “partially hydrogenated Hydrocol” in the absence of KE883B. Starch was used as the depressant in all tests.

Keywords: Phosphate ore, saponification, fatty acids, apatite flotation.

1. Introdução

Em Tapira, Minas Gerais, a Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S/A explora um minério de fosfato associado a carbonatito de chaminé alcalina de grande importância econômica. A concentração desse oximineral, exceto para os denominados ultrafinos, tem sido feita em célula convencional de flotação, empregando-se uma mistura de sais de ácidos graxos obtida através da saponificação do Hidrocol, reagente obtido a partir da borra de óleo de soja.

A saponificação, ou hidrólise alcalina, é uma reação entre óleos e álcalis, sob pressão e aquecimento moderado, que origina, além do glicerol, ácidos graxos na forma de sabões (sais alcalinos). A mistura de sais de ácidos graxos constitui o coletor aniônico mais empregado na concentração de oximinerais por flotação.

A operação de saponificação, na usina do complexo de mineração de Tapira, ocorre de forma contínua, em reatores cilíndricos agitados. A alimentação dos reagentes (água, Hidrocol e hidróxido de sódio) é feita ininterruptamente. A concentração da soda cáustica é ajustada em, aproximadamente, 10 % em massa para ser utilizada na saponificação do Hidrocol e na manutenção do pH em 9,5 na flotação. O óleo de soja chega aos reatores a 35°C. Dilui-se com água para auxiliar na formação de mistura homogênea. A agitação é feita por impelidores tipo turbina e os reatores são mantidos sob aquecimento moderado. O sabão formado ainda sofre diluição ulterior, a fim de facilitar seu bombeamento para os condicionadores da usina.

O grau de saponificação (conversão) dos óleos vegetais é um dos parâmetros monitorados durante o processo de transformação do óleo vegetal em uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, mais glicerol. Na flotação industrial, em níveis de saponificação próximos a 100 %, ocorre espumação persistente prejudicial ao processo (Peres & Guimarães, 1999). O glicerol formado auxilia na estabilização do sistema.

O largo emprego dos óleos vegetais, sob a forma de sabões, como coletores na concentração de oxi-minerais, incentivou vários trabalhos, verificando o potencial de diferentes óleos como matérias-primas para coletores, com base nos seus ácidos graxos constituintes (Brandão et alii, 1994; Guimarães et alii, 2005). Entretanto são escassas as pesquisas sobre os efeitos do grau de saponificação dos óleos vegetais na flotação de oximinerais.

Esse trabalho visa a avaliar o efeito do grau de saponificação de diferentes reagentes à base de ácidos graxos na flotação da apatita, através de ensaios de flotação em escala de bancada.

2. Materiais e métodos

As amostras de minérios, provenientes do complexo carbonatítico alcalino de Tapira, foram coletadas na usina de beneficiamento de minério da Fosfertil, após as etapas de moagem, separação magnética de baixa intensidade e deslamagens, nos dois circuitos de beneficiamento (granulado e friável). Na Tabela 1, são apresentados os teores de P_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO e CaO, das amostras minério, obtidos através de análises químicas via úmida.

Ácido oléico, Hidrocol parcialmente hidrogenado e Hidrocol sem hidrogenação, saponificados com NaOH a 11,5 % m/v e dosados em 400 g/t, foram utilizados como coletores. Os graus de saponificação adotados foram de 40 %, 55 %, 70 %, 85 % e 100 %, para os ensaios de flotação aniônica direta da apatita, primeiramente etapa de desbaste *rougher* e, posteriormente, etapa de limpeza *cleaner*, sem a adição do coletor

sintético Ke883B, e, depois, com a adição do Ke883B, um sulfosuccinato, como descrito por Lima (1986). O óleo de baçaçu não alcançou grau de saponificação superior a 40 %. O depressor amido de milho foi gelatinizado com NaOH e dosado em 500 g/t. Soluções de NaOH e HCl (grau de pureza analítica) a 5 % ajustaram o pH em 9,5. A célula de flotação foi a CIMAQ, modelo CFB 1000.

Para a etapa *cleaner* com KE883B, as dosagens dos coletores foram: 70 % de sabão e 30 % de KE883B, para o minério granulado; 85 % de sabão e 15 % de KE883B, para o friável; essas dosagens representam a proporção mássica dos reagentes, diante da dosagem de coletor adotada.

O grau de saponificação dos óleos vegetais foi determinado baseando-se no procedimento descrito no método AOCS Db-3-48, de determinação de álcali livre em sabões.

Os óleos foram caracterizados através das técnicas: espectroscopia de infravermelho, pelo espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1760X; cromatografia gasosa, pelo cromatógrafo GC9001, Finnigan; e determinações dos índices de acidez (IA), iodo (II), saponificação (IS) e os teores de matéria insaponificável (MI).

3. Resultados e discussão

A Tabela 2 apresenta as composições dos óleos vegetais, determinadas através da cromatografia gasosa. Observa-se que houve similaridade nas composições do Hidrocol parcialmente hidrogenado e do Hidrocol sem hidrogenação. Os teores de ácidos graxos insa-

Tabela 1 - Composição química dos minérios fosfáticos de Tapira-MG.

Minério fosfático	Teores (%)			
	P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO
Granulado	9,23	15,25	1,94	13,83
Friável	11,86	24,25	2,31	17,77

Tabela 2 - Composição dos óleos vegetais, por cromatografia gasosa.

Óleo	Ácidos graxos (%)					
	Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmitico C16:0	Oléico C18:1(9)	Linoléico C18:2(9,12)	Linolênico C18:3(9,12,15)
Ácido oléico	-	2,66	7,30	58,70	14,22	1,90
Hidrocol hidrogenado	0,42	0,39	16,43	18,37	52,80	4,33
Hidrocol sem hidrogenação	0,30	0,46	20,28	17,56	51,06	3,87
Óleo de babaçu refinado	44,31	17,62	10,48	15,87	0,11	-

turados do óleo parcialmente hidrogenado são ligeiramente superiores aos teores encontrados para o Hidrocol sem hidrogenação, confirmando as análises de índice de iodo (Tabela 3).

Por sua vez, o ácido oléico apresentou 58,70 % desse ácido e cerca de 14 % de linoléico. A soma de todos os componentes apresentados na Tabela 2 atingiu 85 %, indicando a presença de outros ácidos graxos. Isso mostra que esse óleo é uma oleína.

O óleo de babaçu apresentou constituição característica, sendo composto principalmente, por ácido láurico (44,3 %), mirístico (17,6 %), oléico (15,9 %) e palmitico (10,5 %).

Óleos vegetais são apresentados na Tabela 3. O valor de índice de iodo do Hidrocol parcialmente hidrogenado apresenta-se ligeiramente superior ao valor do Hidrocol sem hidrogenação, ao contrário do que se esperava, uma vez que a hidrogenação reduz a quantidade de duplas ligações das cadeias hidrocarbônicas. Entre os dois reagentes, o índice de acidez foi maior para o Hidrocol sem hidrogenação, indicando maior presença de ácidos graxos livres. Os valores de índice de saponificação (IS) e matéria insaponificável foram similares.

No caso da amostra de ácido oléico, o elevado valor do índice de acidez está relacionado à presença de ácidos graxos livres, nesse caso, o ácido oléico; os valores de índice de iodo refletem a presença de duplas ligações entre as moléculas de carbono (C=C) no compo-

Tabela 3 - Análise química via úmida dos óleos vegetais.

Óleo	IA (mg KOH/g)	II (cg I/g)	IS (mg KOH/g)	MI (%)
Ácido oléico	201,49	97,04	201,61	0,44
Hidrocol hidrogenado	134,67	115,58	191,16	3,31
Hidrocol sem hidrogenação	152,48	111,78	190,38	4,32
Óleo de babaçu refinado	1,05	17,59	246,91	0,23

nente ácido oléico. Quando comparado com os valores obtidos para o Hidrocol parcialmente hidrogenado e sem hidrogenação, nota-se que há coerência, pois, para óleos da família Hidrocol, a maior quantidade do ácido linoléico implicará uma maior quantidade de duplas ligações entre as moléculas de carbono (C=C).

O óleo de babaçu refinado, formado principalmente por ácido graxos saturados, apresentou, portanto, os menores índices de iodo e de acidez.

O espectro de infravermelho do Hidrocol parcialmente hidrogenado apresentou grandes semelhanças ao do Hidrocol sem hidrogenação (Figura 1). Não houve banda em 965 cm⁻¹, que caracterizaria a hidrogenação (Pereira & Brandão, 1992). O óleo parcialmente hidrogenado não apresentou características de produto que tenha sofrido hidrogenação, sugerindo reação de pequeníssima extensão.

Os dados obtidos através de flotação em bancada passaram pelo ajuste

estatístico de Wills-Manser, segundo algoritmo proposto por Luz (1999).

Nas Figuras 2 e 3, referentes aos ensaios de bancada de flotação aniônica direta de apatita, estão os gráficos de recuperação e teor de P₂O₅ versus grau de saponificação dos óleos vegetais, para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente. O grau de saponificação de 55 % apresentou melhores resultados de recuperação de P₂O₅ para os minérios granulado e friável. Para o minério granulado, as recuperações foram: 78,82 % com ácido oléico, 87,75 % com Hidrocol sem hidrogenação e 88,31 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado. Para o minério friável, as recuperações foram: 57,19 % com ácido oléico, 86,87 % com Hidrocol sem hidrogenação e 83,47 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado. Notam-se comportamentos muito parecidos para os dois óleos de soja da família Hidrocol, utilizados na recuperação de P₂O₅.

O grau de saponificação de 55 %, dos óleos, alcançou melhores resultados

de teor de P_2O_5 no concentrado. Para o minério granulado, os teores foram: 32,87 % com ácido oléico, 28,40 % com Hidrocol sem hidrogenação e 29,60 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado. Para o minério friável, os teores foram: 37,15 % com ácido oléico, 32,62 % com Hidrocol sem hidrogenação e 35,83 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado.

Para os óleos da família Hidrocol, o teor de Fe_2O_3 sempre diminuiu com o aumento do grau de saponificação, para os dois tipos de minérios, com teores próximos a 3,50 %, para o granulado, e 1,50 %, para o friável, com o grau de saponificação dos óleos de 100 %. Os teores de MgO , sempre abaixo de 1 %, e as relações (CaO/P_2O_5) , com valor médio de 1,41, não variaram consideravelmente.

As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados dos balanços metalúrgicos referentes aos concentrados de flotação em bancada do minério fosfático granulado, etapa *cleaner*, respectivamente sem e com KE883B, utilizando-se os óleos no grau de saponificação de 55 %.

Para o ácido oléico, o teor mais elevado de P_2O_5 , 36,89 %, foi obtido na flotação sem o coletor sintético KE883B e a maior recuperação de P_2O_5 , 87,56 %, foi

alcançada na flotação com KE883B. Nota-se que a adição do coletor KE883B provocou aumento da recuperação e diminuição do teor de P_2O_5 do concentrado. Também provocou aumento dos teores dos contaminantes Fe_2O_3 e MgO , no concentrado.

Para o Hidrocol parcialmente hidrogenado, o teor de P_2O_5 e os teores dos contaminantes, obtidos nas flotações

sem e com a adição do coletor sintético KE883B, apresentaram grande similaridade. A recuperação de P_2O_5 de 82,57 % e o teor de P_2O_5 de 34,92 %, obtidos na flotação sem KE883B, foram ligeiramente superiores.

Para o Hidrocol sem hidrogenação, a adição do coletor KE883B agiu no sentido de diminuir a recuperação e aumentar o teor de P_2O_5 no concentrado.

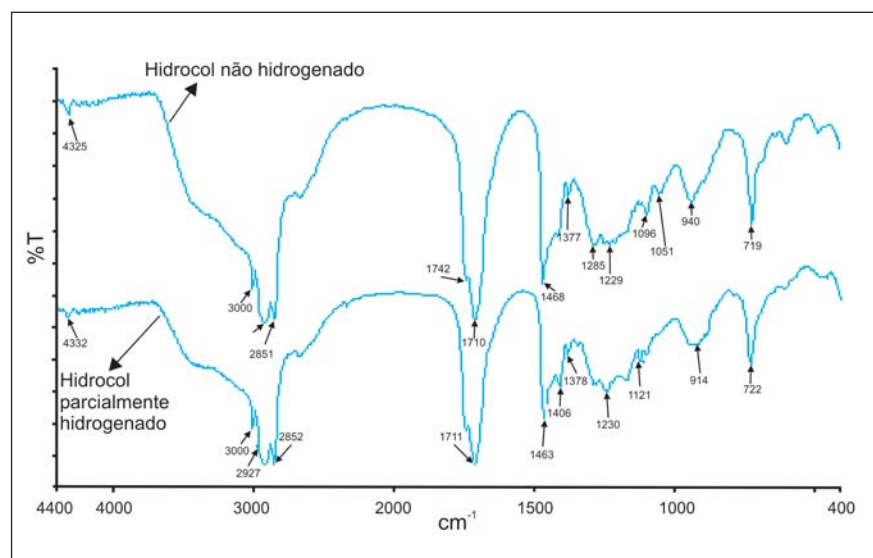
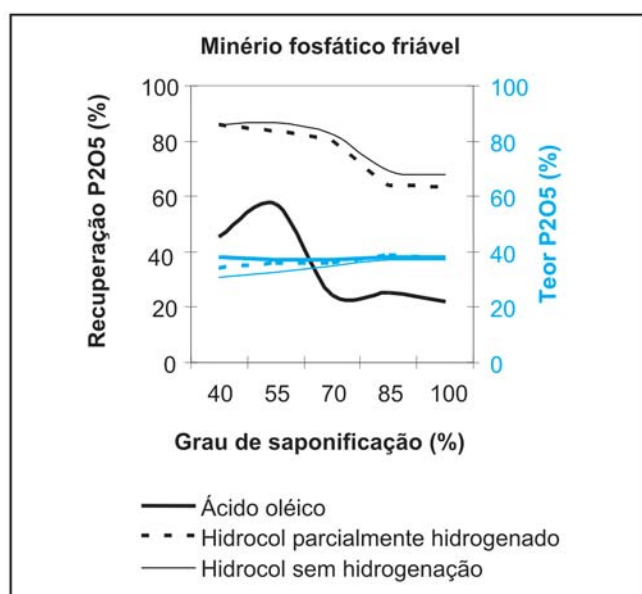
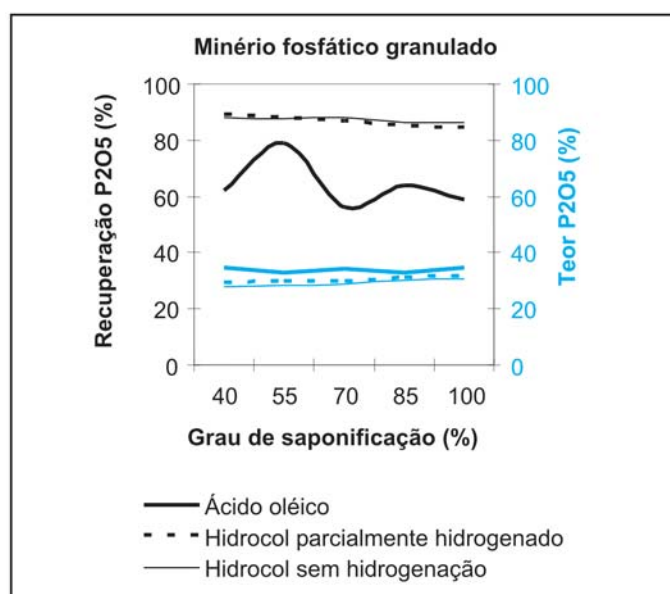


Figura 1 - Espectro de infravermelho do Hidrocol parcialmente hidrogenado e do Hidrocol sem hidrogenação.



Figuras 2 e 3 - Recuperação e teor de P_2O_5 no concentrado versus grau de saponificação dos óleos vegetais para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente.

Os teores dos contaminantes Fe_2O_3 e MgO , no concentrado, também diminuíram. O maior teor de P_2O_5 , 34,11 %, foi observado no concentrado da flotação com KE883B e a maior recuperação de P_2O_5 , 86,04 %, foi obtida na flotação sem o KE883B.

Para os valores de relação (CaO/P_2O_5) encontrados na flotação etapa *cleaner* do minério fosfático granulado, sem e com KE883B, não houve variação significativa, obtendo-se o valor médio de 1,42.

As Tabelas 6 e 7 apresentam balanços metalúrgicos da flotação a *cleaner* sem e com KE883B, respectivamente, do minério friável.

Para o ácido oléico, a maior recuperação P_2O_5 , 80,11 %, foi obtida na flotação com KE883B e o teor mais elevado de P_2O_5 , 39,05 %, foi obtido no concentrado da flotação sem KE883B. A adição do coletor sintético fez os teores dos contaminantes Fe_2O_3 e MgO do concentrado aumentarem.

Para o Hidrocol parcialmente hidrogenado, a adição do coletor KE883B provocou diminuição da recuperação e aumento do teor de P_2O_5 (37,67 %) no concentrado. A maior recuperação de P_2O_5 , 75,64 %, foi obtida na flotação sem o KE883B. O teor do contaminante Fe_2O_3 no concentrado aumentou.

Para o Hidrocol sem hidrogenação, o maior teor de P_2O_5 no concentrado, 36,60 %, foi obtido na flotação com KE883B e a maior recuperação de P_2O_5 , 80,25 %, foi observada na flotação sem KE883B. A adição do coletor sintético provocou diminuição dos teores dos contaminantes Fe_2O_3 e MgO , no concentrado.

Em geral, industrialmente, trabalha-se com grau de saponificação entre 55 e 75 %. As espécies ionizadas dos sabões estabilizam a espuma da flotação e a fração não saponificada dos óleos atua como antiespumante, auxiliando a recuperação da apatita. (Leja, 1982).

4. Conclusões

Os óleos “Hidrocol parcialmente hidrogenado” e “Hidrocol sem hidrogenação” possuem composições muito parecidas, sendo maior o índice de acidez no último, sugerindo presença de ácidos graxos livres em maior número. Pela espectrometria de infravermelho, nenhum dos óleos apresentou características de produto que sofreu hidrogenação, o que indica que, caso a reação tenha ocorrido, não foi completa.

Nos ensaios de flotação em bancada, etapa *rougher*, o Hidrocol parcialmente hidrogenado com grau de saponificação de 55 % apresentou melhores resultados, levando-se em conta os teores e as recuperações de P_2O_5 , as relações (CaO/P_2O_5) e os teores de MgO no concentrado. Para o minério granulado: 29,61 %, 88,31 %, 1,45 e 0,78 %, respectivamente. E para o minério friável: 35,83 %, 83,47 %, 1,40 e 0,35 %, respectivamente.

Tabela 4 - Dados referentes ao concentrado de flotação em escala de bancada, etapa *cleaner* e sem KE883B, do minério granulado.

Óleo vegetal	Grau de saponificação (%)	Teor médio (%)				Distribuição média (%)			
		P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO
Oléico	55	36,89	1,15	0,40	51,30	62,85	1,26	3,12	59,60
Hidrocol*	55	34,92	1,95	0,47	48,81	82,57	2,93	5,17	78,86
Hidrocol**	55	32,14	2,54	0,57	45,84	86,04	4,22	7,26	84,93

* Hidrocol parcialmente hidrogenado.

** Hidrocol sem hidrogenação.

Tabela 5 - Dados referentes ao concentrado de flotação em escala de bancada, etapa *cleaner* e com KE883B, do minério granulado.

Óleo vegetal	Grau de saponificação (%)	Teor médio (%)				Distribuição média (%)			
		P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO
Oléico	55	31,94	2,53	0,56	45,68	87,56	4,33	7,33	86,80
Hidrocol*	55	34,76	1,99	0,38	48,63	82,54	2,89	4,32	79,43
Hidrocol**	55	34,11	2,22	0,41	47,92	83,44	3,30	4,94	81,23

* Hidrocol parcialmente hidrogenado.

** Hidrocol sem hidrogenação.

Tabela 6 - Dados referentes ao concentrado de flotação em escala de bancada, etapa *cleaner* e sem KE883B, do minério fosfático friável.

Óleo vegetal	Grau de saponificação (%)	Teor médio (%)				Distribuição média (%)			
		P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
Oléico	55	39,05	0,52	0,15	52,86	38,19	0,26	0,75	36,12
Hidrocol*	55	37,31	1,28	0,21	51,54	75,64	1,34	2,11	72,28
Hidrocol**	55	36,12	1,92	0,28	50,04	80,25	2,18	3,10	76,39

* Hidrocol parcialmente hidrogenado.

** Hidrocol sem hidrogenação.

Tabela 7 - Dados referentes ao concentrado de flotação em escala de bancada, etapa *cleaner* e com KE883B, do minério fosfático friável.

Óleo vegetal	Grau de saponificação (%)	Teor médio (%)				Distribuição média (%)			
		P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
Oléico	55	36,84	1,66	0,27	50,70	80,11	1,86	3,01	76,74
Hidrocol*	55	37,67	1,40	0,20	51,71	74,76	1,43	1,98	71,60
Hidrocol**	55	36,60	1,80	0,25	50,56	78,13	1,95	2,69	74,56

* Hidrocol parcialmente hidrogenado.

** Hidrocol sem hidrogenação.

Quanto às flotações etapa *cleaner* sem e com a adição de KE883B, destacam-se os resultados do Hidrocol parcialmente hidrogenado sem a adição de KE883B, avaliando-se os mesmos parâmetros apresentados anteriormente. Respectivamente, para o minério granulado: 34,92 %, 82,57 %, 1,40, 0,47 %; e para o minério friável: 37,31 %, 75,64 %, 1,38, 0,21 %.

A planta química de fertilizantes fosfatados demanda concentrado de rocha fosfática com teor de P₂O₅ de 36 a 37 % e baixos teores dos contaminantes SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, CaO, (Oba, 2004). Em geral, os resultados obtidos, através dos ensaios de flotação aniônica direta de apatita, mostraram que, após a etapa *cleaner* realizada, utilizando-se os coletores com grau de saponificação de 55%, os teores de P₂O₅ ficaram próximos ou superiores a 36 %; os teores de MgO ficaram abaixo de 0,6 %; os teores de Fe₂O₃ ficaram abaixo de 2,5 %; por-

tanto os resultados sugerem que a saponificação dos óleos coletores em níveis elevados, próximos a 100 %, não necessariamente implicará a melhor condição de flotação da apatita, apenas aumentando a demanda de reagentes.

5. Agradecimentos

Os autores externam seu reconhecimento ao professor Paulo Roberto Gomes Brandão, da Escola de Engenharia da UFMG, pelas análises de espectrometria de infravermelho; ao professor Marco Túlio Coelho Silva do DTA-UFV, pelas análises de caracterização dos óleos, via úmida e por cromatografia gasosa; à Fوسفertil e à CAPES pelo suporte a esta pesquisa.

6. Referências bibliográficas

- 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.
- LEJA, J. *Surface chemistry of froth flotation*. New York: Plenum, 1982. p.758.
- LUZ, J.A.M. Use de vazões na compatibilização de teores via multiplicadores de Lagrange. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 52, n. 4, p.269-274, 1999.
- PEREIRA, A. M. T., BRANDÃO, P. R. G. Ácidos graxos insaturados (isômeros cis/trans) e saturados na flotação seletiva de minerais levemente solúveis. In: ENC. NAC. TRAT. MIN. HIDROMET., 15. *Anais...* São Lourenço, MG. p.19-38, 1992.
- OBA, C. A. I. *Fabricação de um fertilizante organo-fosfatado*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. Série Estudos e Documentos, 62. 35p.

Artigo recebido em 06/10/2005 e aprovado em 07/10/2006.