



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MINAS E MEIO AMBIENTE

ANDERSON DA CUNHA MEIRELES

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS AMAZÔNICOS NA
FLOTABILIDADE DA APATITA**

MARABÁ (PA)
MAIO DE 2013

ANDERSON DA CUNHA MEIRELES

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS AMAZÔNICOS NA
FLOTABILIDADE DA APATITA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente (Femma) da Universidade Federal do Pará (UFPA), em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas e Meio Ambiente.
Orientador: Prof. Dr. Denilson da Silva Costa

MARABÁ (PA)
MAIO DE 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca II da UFPA. CAMAR, Marabá, PA

Meireles, Anderson da Cunha

Influência do tempo de saponificação de óleos amazônicos na flotabilidade da apatita. / Anderson da Cunha Meireles ; orientador, Denilson da Silva Costa. — 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, Marabá, 2013.

1. Ácidos graxos. 2. Microflotação. 3. Minérios. 4. Óleos vegetais. I. Costa, Denilson da Silva, orient. II. Título.

CDD: 669

ANDERSON DA CUNHA MEIRELES

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS AMAZÔNICOS NA
FLOTABILIDADE DA APATITA**

Data da defesa: 31/05/2013

Conceito: _____

Banca examinadora:

Prof. Dr. Denilson da Silva Costa
Professor da Femma (Orientador)
Universidade Federal do Pará

Prof. M. Sc. Evaldiney Ribeiro Monteiro
Professor da Femma (Avaliador)
Universidade Federal do Pará

Prof. Bela. Karina Felícia Fisher Lima Santiago
Professora da Femma (Avaliadora)
Universidade Federal do Pará

*Dedico este trabalho a minha mãe
Edna Cristina Meireles (in
memoriam), pelo amor e carinho
imenso que me deu durante o seu
tempo de vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, Filho e Espírito Santo, que me deu forças e sabedoria para superação de mais um desafio na minha vida.

Aos meus amados pais Raimundo e Edna (*in memoriam*) que nos momentos difíceis estavam do meu lado para me sustentar com todo amor e carinho.

A minha irmã Gésica pela alegria de tê-la.

A minha namorada e futura esposa Priscila Bezerra que durante a realização deste trabalho colaborou com todo o seu amor e atenção.

Ao meu professor, amigo e mentor Denílson Costa por ter confiado em mim, ter me concedido a oportunidade de trabalhar em seu projeto e me assistido durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos do coração Artur Alves (Jatobá), Antônio Lucas (Véio), Thiago Celso, Vinícius Lima (Codó), Lucas Lacerda (Baiaca) e Filipe Bacelar (Topeirudo), pela amizade e por tudo que fizeram por mim.

Aos meus parceiros do Laboratório de Tratamento de Minérios Rajendra e Rinos pela amizade e ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus vizinhos queridos, Marlon, Jéssica, Edilane e Sr. Humberto pela amizade e companheirismo.

A turma de Engenharia de Minas e Meio ambiente de 2008, a qual eu tive o prazer e honra de fazer parte.

A congregação da folha 18 da Assembleia de Deus em Marabá por ter me acolhido e ter sido como uma segunda família pra mim, me proporcionando grandes momentos de felicidade.

A todos os professores que colaboraram para a minha formação.

A Universidade Federal do Pará, campus de Marabá, por ter dado toda a infraestrutura necessária para a minha formação acadêmica.

RESUMO

Algumas pesquisas apontam ser tecnicamente possível a utilização de sais de ácidos graxos, obtidos a partir de hidrólise alcalina (saponificação) de óleos vegetais, como reagentes coletores em flotação de minérios. No entanto, o que dificulta a utilização industrial desses óleos é a necessidade de solubilizá-los em água por meio da reação de saponificação, a qual é feita em alta temperatura e sob tempo elevado de reação. Em razão disso, este trabalho está sendo proposto com vistas a avaliar a influência do tempo de saponificação de óleos obtidos da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*) e da semente de inajá (*Attalea maripa*), na flotabilidade do mineral apatita. A composição em ácidos graxos dos óleos vegetais foi obtida por cromatografia gasosa e a reação de hidrólise alcalina (saponificação) foi conduzida usando solução alcoólica de hidróxido de sódio em diferentes tempos (minutos): 0; 7,5; 15; 30; 90. A eficiência do reagente coletor obtido (sal de ácido graxo) em cada tempo de saponificação foi avaliada a partir de testes de microflotação em tubo de Hallimond, utilizando-se apatita, com o emprego de extensor de altura para evitar o arraste hidrodinâmico excessivo. Os resultados de flotabilidade da apatita obtidos pelos óleos vegetais saponificados foram comparados com os resultados obtidos com oleato de sódio. Concluindo-se que não há necessidade de um tempo de saponificação maior que 7,5 minutos (a uma temperatura de 75°C) e concentração de coletor superior a 1mg/L para se obter uma recuperação de apatita satisfatória (próxima de 100%).

PALAVRAS-CHAVE: Óleos Vegetais; Saponificação; Microflotação; Apatita.

ABSTRACT

Some researches indicate be technically possible to use salts of fatty acids, obtained from alkaline hydrolysis (saponification) of vegetable oils, as collectors reagents in ore flotation. However, making it uneconomical for industrial use of these oils is the need to solubilize them in water through the saponification reaction, which is performed at high temperature and under high reaction time. For this reason, this work is being proposed in order to evaluate the influence of time of saponification of oils obtained from Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*), Buriti pulp (*Mauritia flexuosa*) and Inajá seed (*Attalea maripa*), in the flotability of the mineral apatite. The fatty acid composition of vegetable oils has been obtained by gas chromatography and alkaline hydrolysis reaction (saponification) was conducted using an alcoholic solution of sodium hydroxide at different times (minutes): 0; 7,5; 15; 30; 90. The efficiency of the collector reagent obtained (fatty acid salt) in each saponification time was evaluated from tests microflotation in Hallimond tube, using pure apatite, with the use of extensor of height to prevent excessive entrainment. The results of the apatite flotability obtained by vegetable oils saponified were compared with those obtained with sodium oleate. Concluding that there is no need for a saponification time greater than 7.5 minutes (at a temperature of 75°C) and collector concentration greater than 1mg/L to obtain a satisfactory recovery of apatite (near 100%).

KEYWORDS: Vegetables Oils; Saponification; Microflotation; Apatite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 Ionização de Ácidos Graxos em meio aquoso (COSTA, 2012).....	8
Figura 3.2 Ionização e constante de acidez de um ácido graxo (COSTA, 2012).....	9
Figura 3.3 Solubilidade de reagente e produto na reação de saponificação.....	9
Figura 3.4 Representação esquemática de um sal de ácido graxo e suas micelas.....	10
Figura 3.5 Numeração estereoespecífica (sn-1, 2 e 3) do glicerol (COSTA, 2012)..	19
Figura 3.6 Reação básica de saponificação (MARTINS, 2011).....	20
Figura 4.1 Sistema de manta aquecedora e refluxo utilizado na saponificação.....	33
Figura 4.2 Tubo de Hallimond modificado.....	34
Figura 4.3 Microscópio eletrônico de bancada Hitachi modelo TM-3000 com EDS acoplado.....	35
Figura 5.1 Difratograma das amostra de apatita.....	36
Figura 5.2 Variação do ângulo de contato da apatita com a concentração de oleato. Fonte: Sis e Chander (2003a, apud Costa, 2012).....	40
Figura 5.3 Flotabilidade da apatita utilizando óleo do buriti.....	41
Figura 5.4 Flotabilidade da apatita utilizando óleo da castanha-do-pará.....	41
Figura 5.5 Flotabilidade da apatita utilizando óleo do inajá.....	42
Figura 5.6 Flotabilidade da apatita utilizando os óleos vegetais e oleato de sódio saponificados sem aquecimento.....	42
Figura 5.7 Apatita sem a presença do coletor adsorvido na sua superfície.....	44
Figura 5.8 Apatita com a presença do coletor adsorvido na sua superfície.....	45

LISTA DE QUADROS, GRÁFICOS E TABELAS

Quadro 3.1 Minerais e reagentes coletores mais comuns.....	6
Gráfico 3.1 Arrecadação nacional da CFEM da Apatita nos últimos seis anos.....	25
Tabela 3.1 Produção Nacional da castanha-do-Pará e os principais estados produtores.....	14
Tabela 3.2 Produção de anual de fibras de buriti.....	15
Tabela 3.3 Principais estados produtores de óleo de Inajá em 2011.....	16
Tabela 3.4 Reserva e Produção Mundial.....	22
Tabela 5.1 Resultados obtidos por fluorescência de raios-X.....	37
Tabela 5.2 Composição em ácidos graxos das espécies vegetais.....	37
Tabela 5.3 Composição em ácidos graxos de óleos usados em flotação de minérios.....	38
Tabela 5.4 Características dos óleos vegetais.....	38
Tabela 5.5 Composição química da apatita sem o coletor adsorvido na sua superfície.....	44
Tabela 5.6 Composição química da apatita com o coletor adsorvido na sua superfície.....	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COLETORES EM FLOTAÇÃO.....	4
3.1.1 Minerais Flotáveis com Sais de Ácidos Graxos.....	5
3.1.2 Mecanismo de Adsorção de Sais de Ácidos Graxos na Superfície Mineral.....	7
3.1.3 Comportamento dos Ácidos Graxos e Seus Sais em Meio Aquoso.....	8
3.1.4 Fatores que Influenciam o Poder de Coleta dos Sais de Ácidos Graxos..	11
3.2 ÓLEOS VEGETAIS DA AMAZÔNIA.....	12
3.2.1 Aspectos Gerais.....	12
3.2.2 Óleo da Castanha-do-Pará.....	13
3.2.3 Óleo da Polpa do Buriti.....	14
3.2.4 Óleo de Inajá.....	15
3.2.5 Composição e Estrutura de Óleos Vegetais.....	16
3.2.5.1 Ácidos Graxos.....	16
3.2.5.2 Glicerídios.....	18
3.2.6 Hidrólise de Óleos Vegetais.....	19
3.2.6.1 Saponificação.....	19
3.2.6.2 Grau de Saponificação de Óleos Vegetais.....	21
3.3 ROCHAS FOSFÁTICAS.....	21
3.3.1 Reservas Brasileiras.....	21
3.3.2 Produção Mundial.....	22
3.3.3 Produção Nacional.....	23
3.3.4 Importação.....	23
3.3.5 Exportação.....	24
3.3.6 Apatita.....	24
3.3.7 Flotação de Apatita.....	26
4 METODOLOGIA.....	28

4.1 AMOSTRA DE APATITA.....	27
4.1.1 Difração de raios-X.....	27
4.1.2 Fluorescência de raios-X.....	27
4.2 ÓLEOS VEGETAIS AMAZÔNICOS.....	28
4.2.1 Caracterização dos Óleos Vegetais.....	28
4.2.1.1 Composição em Ácidos Graxos.....	28
4.2.1.2 Índice de Acidez.....	29
4.2.1.3 Índice de Iodo (método indireto).....	31
4.2.1.4 Índice de saponificação (método indireto).....	32
4.2.2 Hidrólise Alcalina dos Óleos.....	32
4.3 TESTES DE MICROFLOTAÇÃO.....	33
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS Acoplado.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 AMOSTRA DE APATITA.....	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	37
5.2.1 Composição das Espécies Vegetais.....	37
5.3 HIDRÓLISE ALCALINA DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	39
5.4 TESTES DE MICROFLOTAÇÃO.....	39
5.4.1 Microflotação Variando a Concentração do Coletor e o Tempo de Saponificação.....	40
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS acoplado.....	44
6 CONCLUSÕES.....	47
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	48
8 REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a atividade mineral foi se consolidando como um dos setores responsáveis pelo desenvolvimento econômico dos diversos países ao redor do mundo. Utilizando-se dos recursos minerais, a mineração forneceu os insumos necessários para o crescimento e fortalecimento do setor industrial, possibilitando o surgimento de novos produtos e tecnologias, garantindo assim, a consolidação de uma sociedade cada vez mais moderna.

Apesar de sua significativa relevância, a atividade mineral vem sendo vista de forma negativa no cenário mundial quando o assunto é preservação ambiental, sendo na maioria das vezes apontada como principal responsável por danos ao meio ambiente.

No século XXI, se faz necessário que a mineração se comprometa cada vez mais com a integridade ambiental, buscando desenvolver métodos que não garantam apenas maior lucro para seus investidores, mas sim criando novas perspectivas socioeconômicas, gerando maior sustentabilidade.

No que diz respeito a essa preocupação ambiental, a Floresta Amazônica deixa de ser vista como “vítima” do processo mineral, passando a ser encarada como “parceira” na tentativa de reduzir os impactos ambientais provocados pela extração de recursos minerais de fontes não renováveis.

Dentre as suas diversas riquezas, a Amazônia dispõe de uma flora rica, cujas características são condicionantes para a utilização de suas espécies como reagentes na flotação de minérios, mas que ainda não são utilizadas em grande escala pela indústria. Estas espécies são oriundas de fontes renováveis, o que contribuiria para a redução de danos ambientais, garantindo também um maior desenvolvimento socioeconômico para as comunidades amazônicas produtoras de óleos vegetais provenientes destas espécies.

Algumas pesquisas mostram que é tecnicamente possível a utilização de sais de ácidos graxos, obtidos a partir de hidrólise alcalina (saponificação) de óleos vegetais, como reagentes coletores em flotação de minérios. No entanto, o que torna economicamente inviável a utilização industrial desses óleos é a necessidade de torná-los solúveis em água através da reação de saponificação, a qual é feita em alta temperatura e tempo elevado de reação.

Oliveira (2005), afirma que o grau de saponificação (conversão) dos óleos vegetais é o principal parâmetro monitorado durante o processo de transformação do óleo vegetal em

mistura de sais alcalinos de ácidos graxos. Esse parâmetro é expresso percentualmente e indica a fração de ácidos graxos que se converteu em sabão, seja através da neutralização dos ácidos graxos livres ou pela saponificação dos ácidos graxos presentes nos triglicerídios, ou seja, ligados ao glicerol através de ligações éster.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência do tempo de saponificação de óleos da Amazônia na flotabilidade do mineral apatita.

Os objetivos específicos são:

- correlacionar as características físico-químicas e composicionais dos óleos vegetais com seu desempenho na flotação do mineral em questão;
- comparar os resultados obtidos utilizando os óleos da castanha-do-pará, buruti e inajá com resultados usando oleato de sódio como coletor; e
- valorizar espécies amazônicas contribuindo com o desenvolvimento socioeconômico da região.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feito um apanhado geral da parte teórica, relevante para uma melhor compreensão do que será exposto e discutido no decorrer deste trabalho.

Primeiramente, são abordados tópicos referentes à utilização de óleos vegetais como coletores na flotação. Em seguida, é apresentado um tópico sucinto sobre as espécies vegetais amazônicas utilizadas nas experimentações. Posteriormente, é feito um levantamento sobre as rochas fosfáticas, dando enfoque principal para a apatita, assim como a sua influência, em partes, na economia do país.

3.1 USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COLETORES EM FLOTAÇÃO

Óleos Vegetais e Gorduras Vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura (ANVISA, 1999).

Segundo Costa (2012), para serem utilizados como coletores na flotação de minérios, os óleos vegetais necessitam ser transformados em surfatantes. Normalmente isto é feito convertendo o óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões) através da hidrólise alcalina (saponificação).

Surfatantes ou tensoativos são compostos orgânicos, constituídos por moléculas anfipáticas contendo partes polares (cabeça) e apolares (cauda), com propriedades de atividade superficial, resultado da adsorção destes compostos na superfície de líquidos ou na interface entre dois líquidos imiscíveis (ADAMSON; GAST, 1997).

Em meio aquoso, acima de uma determinada concentração, os surfatantes formam micelas e outros agregados, nos quais a porção lipofílica das moléculas ou íons fica orientada para o interior da micela e apenas os grupos polares ficam na parte externa, em contato com a água.

Segundo Leja (1982, apud Costa, 2012), espécies orgânicas ou inorgânicas que têm tendência em concentrar em uma das cinco interfaces possíveis (líquido/gás, líquido/líquido, sólido/líquido, sólido/gás, sólido/sólido) são agentes ativos na superfície.

Um surfactante típico possui a estrutura R – Z, onde R é o grupo apolar, representando a parte hidrofóbica da molécula, e Z é o grupo polar, que consiste de dois ou mais átomos ligados covalentemente e possui um momento de dipolo permanente, representando o lado hidrofílico da molécula anfipática (COSTA, 2012).

De acordo com Leja (1982, apud Costa, 2012), os surfatantes de importância particular para o processo de flotação podem ser convenientemente agrupados em monopolares (um grupo polar) e multipolares (mais de um grupo polar), e cada um desses grupos pode ser subdividido em três classes: tiocompostos (coletores para sulfetos metálicos), compostos ionizáveis não tio (agem como coletores e espumantes) e compostos não iônicos (agem como espumantes, ativadores e depressores).

3.1.1 Minerais Flotáveis com Sais de Ácidos Graxos

O **Quadro 3.1** mostra alguns minerais de acordo com o grupo mineralógico a que pertencem e os reagentes coletores mais comuns usados para a flotação destes minerais. Constata-se que, com exceção dos sulfetos e elementos nativos, as aminas e/ou ácidos carboxílicos estão presentes na flotação de inúmeros minerais de todos os demais grupos mineralógicos (VIANA, 2006).

Classificação Mineralógica			Exemplos de Minerais	Exemplos de Reagentes Coletores	
Sulfetos			calcocita, bornita, galena, esfalerita, calcopirita, pirita, molibdenita, pentlandita	xantatos, tiofosfatos e tiocarbamatos	
Não Sulfetos	Elementos Nativos	Metálicos	ouro, prata, platinóides	ditiofosfatos, monotiofosfatos e xantatos	
		Não Metálicos	carvão, enxofre, grafita	-	
	Baixa Solubilidade	Óxidos	Óxidos	hematita, ilmenita, cromita	aminas e ácidos graxos
			Hidróxidos	brucita, goethita	aminas e ácidos graxos
		Silicatos	willemita, quartzo, feldspatos, espodumênio, magnesita	aminas e ácidos graxos	
	Levemente Solúveis	Carbonatos	calcita, dolomita, cerussita	Aminas, ácidos graxos e ácido fosfórico (derivados orgânicos)	
		Boratos	boracita	ácidos graxos	
		Sulfatos/Cromatos	anglesita, barita, celestita	ácidos graxos	
		Tungstatos/Molibdatos	scheelita, wolframita	aminas e ácidos graxos	
		Fosfatos/Arseniatos/Vanadatos	apatita, monazita, vivianita, eritrina	ácidos graxos, hidroxamatos e sarcosina	
Solúveis	Haletos	fluorita	ácidos graxos		
		silvita	Aminas		
		halita	ácidos graxos		

Quadro 3.1 – Minerais e reagentes coletores mais comuns.

Fonte: Viana, 2006.

3.1.2 Mecanismo de Adsorção de Sais de Ácidos Graxos na Superfície Mineral

De acordo com Cases *et al.* (2002, *apud* Costa, 2012), um bom entendimento do fenômeno de adsorção requer o conhecimento de vários fatores como: heterogeneidade energética superficial; química do cristal; estruturas resultantes da hidratação da superfície sólida; físico-química dos surfatantes em solução aquosa, incluindo a determinação precisa da temperatura do ponto Krafft para surfatantes iônicos; a possível existência de fenômenos de precipitação superficial; e aplicação da termodinâmica de fases.

Nos sistemas envolvendo os minerais levemente solúveis, como a apatita, é de fundamental importância a solubilidade dos minerais envolvidos, assim como a solubilidade dos ácidos graxos, uma vez que a estabilidade dos compostos de superfície ou em solução com o cátion metálico do mineral, será condicionada fortemente por essas características de solubilidade, o que por sua vez coloca o tamanho das cadeias hidrocarbônicas dos coletores em relevância (VIANA, 2006).

Fuerstenau e Han (1985) afirmaram que, em flotação, surfatantes adsorvem como íons individuais, moléculas neutras, hemimicelas ou como precipitado de surfatante-metal. O mecanismo envolvido é função do tipo e da concentração do surfatante e da solubilidade do mineral. Já, de acordo com Fuerstenau e Pradip (2005), a adsorção de coletores também é controlada pela dupla camada elétrica da interface água-mineral. Em sistemas onde o coletor é fisicamente adsorvido, a flotação com coletores aniônicos ou catiônicos vai depender da carga da superfície mineral (carga oposta). O ajuste do pH do sistema pode melhorar ou impedir a flotação do mineral. Assim, o ponto de carga zero (PCZ) do mineral é a sua mais importante propriedade em tal sistema.

O potencial zeta (ζ), é definido como a carga elétrica líquida que se desenvolve no plano que divide a camada de Stern e a camada difusa a um determinado pH. O ζ é influenciado principalmente pela concentração eletrolítica e pelo pH da suspensão coloidal. Quando o ζ é igual a zero, o ponto de carga zero (PCZ) da partícula coloidal é alcançado.

No estudo de Costa (2012), os coletores quimicamente adsorvidos são capazes de proporcionar a flotação (adsorver na superfície mineral) mesmo quando coletores e superfície mineral têm cargas de mesmo sinal. No entanto, a elevação suficiente do pH acima do PCZ pode repelir o coletor quimissorvido da superfície mineral. O potencial zeta pode ser usado para prever os fenômenos interfaciais em vários sistemas.

A adsorção de reagentes aniônicos na superfície de minerais levemente solúveis tem sido explicada pela formação de um sal do coletor na superfície do mineral (insolúvel em água) e a adsorção física como mecanismo complementar que auxilia no aumento da hidrofobicidade da superfície através de associações hidrofóbicas das cadeias hidrocarbônicas (VIANA, 2006).

Costa (2012) relata que Peck (1963) estudou a adsorção de oleato e ácido oleico nos minerais fluorita, barita e calcita e concluiu que as espécies foram adsorvidas tanto química quanto fisicamente na superfície desses minerais, sendo a adsorção física função do pH ácido ou básico e a respectiva forma iônica ou molecular do coletor.

3.1.3 Comportamento dos Ácidos Graxos e Seus Sais em Meio Aquoso

Os sais ácidos graxos em meio aquoso, se dissociam e seus íons livres reagem com a água e, em consequência disso, formam o próton H_3O^+ e também o ânion carboxilato, como pode ser visualizado na **Figura 3.1**.

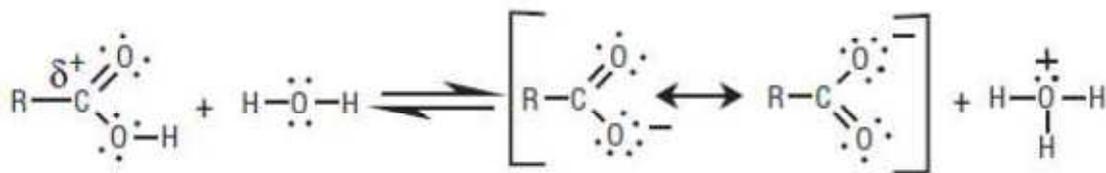


Figura 3.1 – Ionização de Ácidos Graxos em meio aquoso. (Fonte: COSTA, 2012).

A acidez pode ser expressa pela constante de acidez K_a , que relaciona o produto entre as concentrações do ânion carboxilato e do próton com a concentração do ácido não ionizado. A **Figura 3.2** mostra a ionização de um ácido graxo em meio aquoso, a constante de equilíbrio da reação e a constante de acidez.

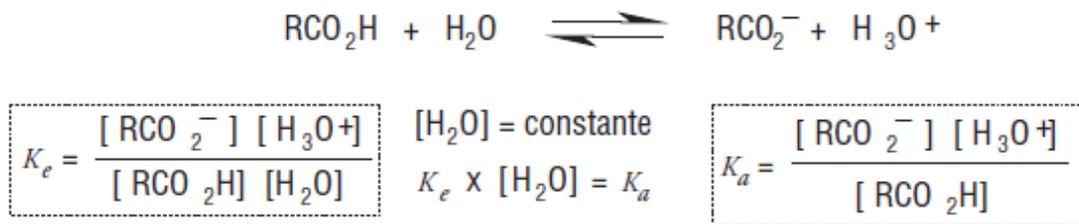


Figura 3.2 – Ionização e constante de acidez de um ácido graxo. (Fonte: COSTA, 2012).

A constante de equilíbrio da ionização de um ácido fraco pela concentração da água gera um produto que é a constante de acidez do ácido (K_a). Devido as constantes de acidez de ácidos carboxílicos apresentarem valores reduzidos com potências negativas ($\text{p}K_a$), o seu logaritmo negativo é expresso da seguinte forma: $\text{p}k_a = -\log_{10}K_a$. Para ilustrar como determinar o seu valor, temos o seguinte exemplo: sendo, $K_a = 1 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_a = 4$. Pode-se inferir que quanto maior o valor de K_a (acidez) tem-se, conseqüentemente, menor $\text{p}K_a$.

O $\text{p}K_a$ ($K_a =$ constante de acidez) médio dos ácidos graxos é $4,7 \pm 0,5$, por serem ácidos fracos. O pH da solução determina a concentração do íon carboxilato e da espécie molecular. Quando o pH é ácido, predomina a forma molecular e, em pH básico, predomina a forma iônica (FUERSTENAU et al., 1985).

Nota-se que os ácidos graxos são ácidos fracos, com valores de $\text{p}K_a$ variando entre 4 e 5. Significa que, em uma solução onde o pH é 4, aproximadamente metade da concentração do ácido está ionizada; a um pH maior (7, por exemplo) praticamente todo o ácido encontra-se ionizado, formando um sal com o seu contra-íon; num pH menor que 3 todo o ácido encontra-se protonado.

Portanto, em flotação, a hidrólise alcalina de óleos vegetais (saponificação) se faz necessária para obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa (**Figura 3.3**), já que estes, na forma livre ou esterificada ao glicerol, são insolúveis em água (COSTA, 2012).

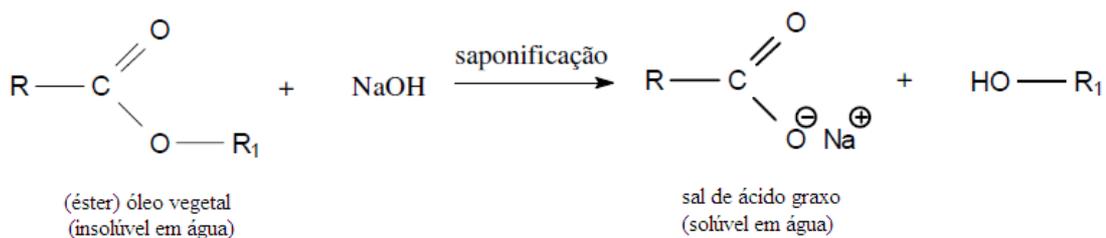


Figura 3.3 – Solubilidade de reagente e produto na saponificação. (Fonte: COSTA, 2012).

Outro efeito dos sais alcalinos de ácidos graxos em água é a diminuição da tensão superficial da solução. Isto ocorre pelo fato de que suas moléculas com caráter anfipático (polar-apolar) se concentram mais na superfície (interface ar/água) do que no seio da solução. A tensão superficial da solução diminui à medida que a concentração do sal aumenta, até que atinge um valor mínimo que se mantém constante mesmo com a adição de mais sal. Essa concentração de carboxilatos é denominada concentração micelar crítica (CMC) e representa concentração de sal na qual as micelas começam a se formar (LEJA, 1982).

Abaixo de certa temperatura, particular para cada surfatante, não se consegue observar micelas em solução. Elas começam a se formar quando é atingida esta temperatura, conhecida como “ponto Krafft”. Seu valor depende do comprimento da cadeia hidrocarbônica e da força iônica dos contra-íons presentes na solução (LEJA, 1982; OLIVEIRA, 2005). Abaixo, na **Figura 3.4**, tem-se a ilustração de uma micela.

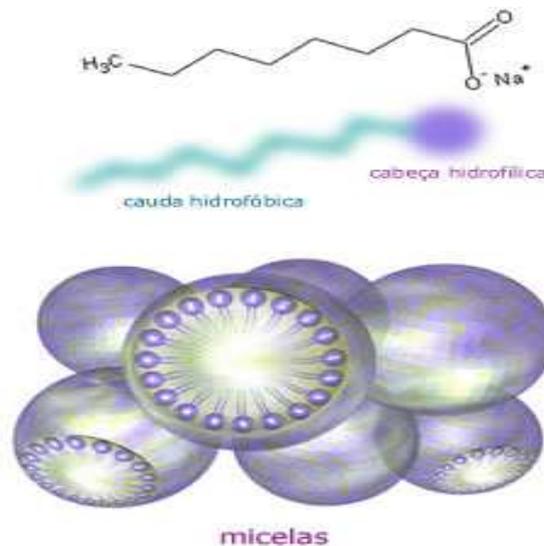


Figura 3.4 – Representação esquemática de um sal de ácido graxo e suas micelas.

As micelas de sabão são aglomerados coloidais hidrofílicos, formados por íons carboxilato, através de ligação de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas. As extremidades polares dos íons carboxilato se situam na superfície da micela (ambiente polar) e as cadeias hidrocarbônicas no interior delas (ambiente apolar). Deste modo, como as superfícies das micelas possuem cargas de mesmo sinal (carregadas negativamente), individualmente elas se repelem e permanecem dispersas pela fase aquosa. Os íons sódio estão dispersos na fase aquosa como íons individuais solvatados (Caires, 1992).

3.1.4 Fatores que Influenciam o Poder de Coleta dos Sais de Ácidos Graxos

Algumas características da cadeia hidrocarbônica dos carboxilatos influenciam na eficiência dos mesmos como agentes coletores. Entre elas destacam-se o número de átomos de carbono e o grau de insaturação. O aumento do número de átomos de carbonos na cadeia hidrocarbônica (porção hidrofóbica da molécula) provoca a elevação da hidrofobicidade do coletor em meio aquoso. Com isso, a atividade superficial dos carboxilatos de uma mesma série homóloga também aumenta (OLIVEIRA, 2011).

De acordo com Costa (2012), além dos fatores já mencionados, relacionados às moléculas dos sais de ácidos graxos, há os fatores inerentes ao sistema de flotação como, por exemplo, pH da solução, dosagem do coletor, solubilidade dos minerais, mecanismo de geração de cargas superficiais dos minerais em meio aquoso, presença de íons na água de processo, grau de liberação etc.

Brandão (1988, apud Oliveira, 2011) estudou a adsorção de oleato de sódio, em solução aquosa, através da técnica de espectrometria de infravermelho de reflexão-absorção múltipla. Ele concluiu que o oxigênio do ar, quando dissolvido em meio aquoso, oxidava a dupla ligação da cadeia hidrocarbônica do oleato adsorvido na superfície do mineral, levando a uma polimerização parcial. As fortes ligações covalentes C-O-C formadas entre cadeias vizinhas, juntamente com as ligações de van der Waals já existentes, tornavam o filme adsorvido extremamente estável, aumentando sua hidrofobicidade. Isso explicaria a superioridade dos ácidos graxos insaturados como coletores, já que os ácidos graxos saturados não formam filmes adsorvidos parcialmente polimerizados.

Brandão et al. (1994) estudaram a microflotação de uma amostra de fluorapatita, em tudo de Hallimond modificado, com sabões dos ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico puros. A ordem decrescente da eficiência de coleta em pH acima de 7,0 foi: linoleico (2 duplas ligações), linolênico (3 duplas ligações) e oleico (1 dupla ligação). Os sabões dos ácidos palmítico e esteárico não apresentaram bons resultados, o que foi atribuído às suas solubilidades em água serem muito menores que as solubilidades dos seus homólogos insaturados, em temperatura ambiente.

Oliveira et al. (2006) estudaram a influência do grau de saponificação do ácido oleico na flotação de apatita de minério carbonatítico e concluíram que o grau de saponificação que apresentou melhores resultados (levando-se em conta os teores e as recuperações de P_2O_5 , as

relações (CaO/P₂O₅) e os teores de MgO no concentrado) foi de 55%. Portanto, o resultado sugere que a saponificação dos óleos coletores em níveis elevados, próximos a 100%, não necessariamente implicará em melhor condição de flotação da apatita.

3.2 ÓLEOS VEGETAIS DA AMAZÔNIA

3.2.1 Aspectos Gerais

Os óleos naturais de espécies da floresta amazônica que foram utilizados na realização deste trabalho foram extraídos da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*) e da semente de inajá (*Attalea maripa*). São compostos de pequenas quantidades de outros lipídios como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura

A diversidade dos diferentes óleos e gorduras que estão presentes na natureza ou que são originados por processos industriais baseia-se nos ácidos graxos que fazem parte de seus triglicerídios, sendo assim os componentes mais importantes, tanto sob o ponto de vista estrutural quanto nutricional (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Bockisch (2004), a composição qualitativa em ácidos graxos dos principais óleos de sementes e polpas não difere substancialmente. Mudanças de somente poucos pontos percentuais podem ser causadas pela diferença no cultivo.

Na sua tese de doutorado Costa, (2012) infere que os óleos vegetais se apresentam na forma líquida e as gorduras vegetais na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25°C. Normalmente têm densidade de 0,91 a 0,95g/cm³, baixa pressão de vapor (e, por conseguinte, alto ponto de ebulição), baixo ponto de fusão, solubilidade muito boa em solventes apolares e as principais reações químicas que ocorrem naturalmente são hidrólise e oxidação.

3.2.2 Óleo da Castanha-do-Pará

A castanha-do-pará, ou castanha-do-Brasil é a semente da castanheira-do-pará (*Bertholletia excelsa*) uma árvore da família botânica *Lecythidaceae*, nativa da Floresta Amazônica. Ela ocorre em árvores espalhadas às margens do Rio Amazonas, Rio Negro, Rio Orinoco, Rio Araguaia e Rio Tocantins. Embora tenha nomes tipicamente brasileiros, sendo chamada no exterior de “*Brazil nut*”, ela está presente nas Guianas, Venezuela, Brasil, leste da Colômbia, leste do Peru e leste da Bolívia (MULLER, 1981).

O mercado mundial de castanha-do-Pará, até a década de 90, era dominado pelo Brasil, que entre os anos de 1986 a 1990, foi responsável por uma média de 74% da exportação, seguido da Bolívia com 13%, Peru com 9% e os outros países com 4% (LaFLEUR, 1993).

A partir da metade da década de 1990, a situação mudou, e a Bolívia assumiu a liderança no mercado mundial de castanha. Cerca de 20 000 toneladas de castanhas-do-pará são colhidas a cada ano, da qual a Bolívia responde por 50 %, o Brasil por 40 % e o Peru por 10 %.

A produção de castanha-do-pará, em 2011, foi 4,4% superior à verificada em 2010, fruto da grande procura pelo produto, principalmente por empresas ligadas ao comércio exterior (IBGE, 2012).

Os principais estados produtores foram Amazonas (14.661 toneladas), Acre (14.035 toneladas) e Pará (7.192 toneladas). A **Tabela 3.1** mostra os estados produtores e suas respectivas participações.

Tabela 3.1 – Produção Nacional da castanha-do-Pará e os principais estados produtores.

Estados	Quantidade Produzida (toneladas)	Participação (%)
Amazonas	14.661	34,78
Acre	14.035	33,29
Pará	7.192	17,06
Rondônia	3.523	8,35
Mato Grosso	2.234	5,29
Amapá	401	0,95
Roraima	105	0,25
Brasil	42.152	100

Fonte: IBGE, 2012. Adaptada pelo Autor.

3.2.3 Óleo da Polpa do Buriti

O termo buriti é a designação comum das plantas dos gêneros *Mauritia*, *Mauritiella*, *Trithrinax* e *Astrocaryum*, da família das arecáceas (antigas palmáceas). Mais especificamente, o termo costuma se referir à *Mauritia flexuosa*, uma palmeira muito alta, nativa de Trinidad e Tobago e das Regiões Central e Norte da América do Sul, especialmente de Venezuela e Brasil. Neste país, predomina nos estados de Roraima, Rondônia, Pará, Maranhão e Piauí, mas também se encontra nos estados do Ceará, Bahia, Goiás, Amazonas, Tocantins, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Acre, Rio de Janeiro, São Paulo e no Distrito Federal (FERREIRA, 1986).

O buriti pertence a família das palmáceas, (*Mauritia vinifera* e *M. flexuosa*) predomina numa extensa área que estende-se praticamente por todo o Brasil central e o sul da planície amazônica. A polpa amarela cobre uma semente oval dura com amêndoa comestível. Frutifica de dezembro a junho.

Uma palmeira de buriti produz de 40 a 360 quilos de fruto. Em 1 hectare manejado podem ser produzidas de 2,5 a 23 toneladas de fruto por ano. Com base em levantamentos, no Acre, estima-se que 1 palmeira feminina de buriti produz de 1 a 9 cachos e, cada cacho, de 600 a 1.200 frutos. Considerando uma média de 64 palmeiras femininas por hectare e uma

produção média de 200 quilos de frutos, é possível obter 384 quilos de óleo da polpa por hectare. A produção das palmeiras declina somente após 40 a 60 anos.

Pesquisa realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística em 2012, aponta que o Brasil produz cerca de 465 toneladas de fibra de buriti por ano.

Não foram encontradas referências na literatura a respeito da produção do coco de buriti, polpa ou óleo, mas somente informações sobre a produção anual de fibras de buriti (**Tabela 3.2**).

Tabela 3.2 – Produção anual de fibras de buriti.

Estados	Quantidade Produzida (toneladas)	Participação (%)
Pará	255	54,83
Maranhão	139	29,8
Bahia	67	14,40
Ceará	4	0,86
Brasil	465	100

Fonte: IBGE, 2012. Adaptada pelo Autor.

3.2.4 Óleo de Inajá

O Inajá (*Attalea maripa*), pertencente a família *Arecaceae* (*Palmae*), é uma palmeira, nativa do Brasil, pode ser encontrado da Amazônia ao Centro-Oeste brasileiro e em regiões adjacentes na Bolívia, Peru, Equador, Colômbia e Venezuela, tendo sua maior incidência no Estado do Pará e mais precisamente no estuário amazônico, onde parece ter a sua origem, chegando até o Maranhão (CORRÊA et al., 2005)

A espécie, muito comum no Estado de Rondônia, pode produzir mais de 3.500 litros de óleo por hectare, ficando bem à frente, por exemplo, de outros “concorrentes” como dendê (2 mil litros por hectare), pinhão manso (2 mil litros) e mamona (750 litros).

A pesquisa de doutorado desenvolvida por Otoniel Ribeiro Duarte, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), mostra que, em média, cada cacho da palmeira inajá produz 2.117 frutos, com uma concentração de óleo na semente de 62% a 67%.

O pesquisador afirma que, além de servir à produção de óleos para atender à demanda governamental na Amazônia, os resíduos das sementes e frutos do inajá têm grande potencial para uso na dieta de aves e suínos em mistura nas rações tradicionais desses animais.

O Brasil produz em média 443 toneladas de óleo de inajá por ano. O estado do Amazonas destaca-se como sendo o maior estado produtor desse insumo com (239 toneladas/ano) e o estado do Pará é o quinto maior produtor com uma produção de 14 toneladas/ano de óleo de inajá (**Tabela 3.3**).

Tabela 3.3 – Principais estados produtores de óleo de Inajá.

Estados	Quantidade produzida (toneladas)	Participação (%)
Amazonas	239	53,95
Acre	93	20,99
Rondônia	68	15,34
Maranhão	23	5,91
Pará	14	3,16
Ceará	6	1,35
Brasil	443	100

Fonte: IBGE, 2012. Adaptada pelo Autor.

3.2.5 Composição e Estrutura de Óleos Vegetais

3.2.5.1 Ácidos Graxos

De acordo com Gunstone (2004), mais de 1.000 ácidos graxos naturais já foram identificados. Estes variam em comprimento de cadeia, número de insaturações e presença ou não de outros grupos funcionais. No entanto, sob o ponto de vista tecnológico, somente um número limitado destes são importantes.

Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados. Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão unidos por ligações simples, possuem cadeia linear e número par de átomos de carbono. Eles são menos reativos e possuem maior ponto de fusão do que ácidos graxos insaturados de mesmo comprimento de cadeia, devido ao denso empacotamento de estruturas de cadeias lineares (O'Brien, 2009). Ao passo que nos insaturados apresentam-se ligados entre si por ligações duplas e/ou raramente ligações triplas. Baseando-se no número

de duplas ligações presentes na cadeia hidrocarbônica, os ácidos graxos são denominados mono (uma dupla), di (duas duplas), tri-insaturados (três duplas), etc. (MORETTO, 1998).

Em geral, de acordo com Oliveira (2005), os ácidos graxos de ocorrência natural possuem uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbônica) e um grupo terminal, chamado “grupo carboxila”: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$. A representação genérica da fórmula de qualquer ácido graxo pode ser feita pela seguinte notação: $\text{R}-\text{COOH}$, onde R substitui a parte hidrocarbônica de uma molécula qualquer.

Os ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais são, com raras exceções, monocarboxílicos e com número par de átomos de carbono, incluindo o carbono do grupo carboxila. Os ácidos graxos livres representam fração muito pequena da quantidade total dos óleos. A maior parte apresenta-se esterificada ao glicerol, ou seja, ligada ao glicerol através de ligações éster, constituindo a fração saponificável dos óleos (SOLOMONS, 1996; LEHNINGER, 1976).

Na composição dos principais óleos vegetais, com algumas exceções, predominam os ácidos graxos com 16 ou 18 átomos de carbono na cadeia; os ácidos graxos insaturados sobre os saturados. Entre os saturados, os mais comuns são o palmítico (16 carbonos) e o esteárico (18 carbonos); entre os insaturados destacam-se o ácido oléico (18 carbonos e uma dupla ligação) e o linoléico (18 carbonos e duas duplas ligações). Uma das exceções é o óleo de babaçu, que é composto, em sua maioria, por ácidos graxos saturados: cerca de 44 % de ácido láurico (12 carbonos) e 17 % de mirístico (14 carbonos) (CAIRES, 1992).

Para nomear os ácidos graxos, é necessário seguir o padrão determinado pela IUPAC (União de Química Pura e Aplicada, tradução do inglês), a qual diz que se deve utilizar a palavra “ácido”, antes do nome particular obtido substituindo-se a terminação -o do nome do hidrocarboneto correspondente, pelo sufixo -“óico” (SOLOMONS, 1996). O número de átomos de carbono da cadeia (incluindo o carbono do grupo carboxila) é indicado por um prefixo grego. Por exemplo, deca: 10 carbonos, dodeca: 12 carbonos, tetradeca: 14 carbonos e assim por diante (Moretto, 1998). A distinção entre os ácidos graxos saturados e os insaturados é feita pela adoção do sufixo -anóico para os saturados e -enóico para os mono-insaturados, -dienóico para os di-insaturados e assim por diante (MORETTO, 1998).

Não obstante, Gunstone (2004) afirma que os ácidos graxos de origem natural revelam muitas características comuns, que são uma consequência do padrão comum de toda a biossíntese dos reinos vegetal e animal. Pequenas variações resultam de alterações na síntese das enzimas que, em alguns casos, pode ser explicada em termos de sua sequência de aminoácidos.

3.2.5.2 Glicerídios

Por definição, os glicerídios (ou acilgliceróis) são produtos da reação entre a molécula de glicerol com uma, duas ou três moléculas de ácido graxo, resultando em mono, di ou triglicerídios, respectivamente. A reação no sentido direto é chamada de esterificação e no sentido inverso de hidrólise. Portanto, os ácidos graxos são produtos da hidrólise dos glicerídios (Moretto, 1998)¹. Segundo Costa (2012), a molécula de glicerol contém um átomo de carbono proquiral ligado a H, OH e dois grupos CH₂OH. Quando estes dois últimos grupos diferem, a molécula se torna quiral. Para designar a estereoquímica de derivados do glicerol, os três átomos de carbono são numerados estereoespecificamente (*sn*).

De acordo com Moretto (1989), entre os glicerídios (mono, di e triglicerídios), os triglicerídios são os mais abundantes na natureza e também são os principais componentes dos óleos vegetais, uma vez que os demais constituintes aparecem em proporções inferiores a 5 %.

Os ácidos graxos representam a parte reativa das moléculas dos glicerídios e influenciam muito nas suas propriedades físicas e químicas. Embora inúmeros ácidos graxos sejam encontrados na natureza, a maior parte dos seus ésteres é a combinação de poucos, com cadeias hidrocarbônicas possuindo entre 8 e 22 átomos de carbono (LEAL et al., 1981).

Os triglicerídios são formados pela reação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos unem-se à molécula de glicerol através de ligações éster (–O–COR). Quando as cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos (radicais R, R', R'') são iguais, os triglicerídios são denominados simples e, quando são diferentes, eles são chamados de mistos (OLIVEIRA, 2005).

Segundo Moretto (1998), a nomenclatura dos glicerídios coloca em evidência os seus ácidos graxos formadores e a posição destes no glicerol esterificado. Trioleilglicerila é o nome dado ao triglicerídios simples que tem o glicerol esterificado por três ácidos oleicos. Palmitoestearooleína é o nome dado ao triglicerídios misto que possui o segundo carbono (posição 2) da molécula do glicerol esterificado pelo ácido palmítico, o carbono da extremidade superior (posição 1) esterificado pelo ácido esteárico e o carbono da extremidade inferior (posição 3) esterificado pelo ácido oleico (**Figura 3.5**).

¹ Apud Oliveira (2005).

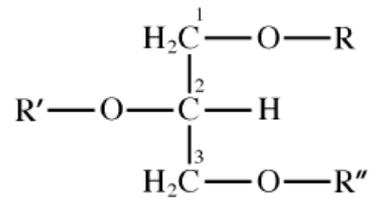


Figura 3.5 – Numeração estereoespecífica (*sn*-1, 2 e 3) do glicerol (Fonte: COSTA, 2012).

3.2.6 Hidrólise de Óleos Vegetais

3.2.6.1 Saponificação

De maneira resumida, hidrólise significa “decomposição pela água”. Consiste em uma reação entre um ânion ou um cátion e a água, com fornecimento de íons OH^- ou H^+ para a solução (LARSON e WEBER, 1994). Pode ser classificada em: Hidrólise pura, ácida, alcalina ou enzimática.

Geralmente as reações de hidrólise requerem catalisadores ácidos ou básicos, mas há um crescente interesse no uso de enzimas (GUNSTONE, 2004).

Segundo O'Brien (2009), óleos e gorduras também podem ser hidrolisados somente pela água, sem catalisador, em um processo chamado *splitting* que tem como produto ácidos graxos livres. É uma reação homogênea, usualmente feita de forma contínua, com pequena quantidade de água, a alta pressão (20-60 bar) e temperatura de aproximadamente 250°C. Temperaturas mais baixas podem ser usadas para óleos com alto teor de ácidos insaturados.

A reação de hidrólise acontece em várias etapas, produzindo como intermediários mono e diglicerídios. A esterificação é a reação que acontece em sentido contrário ao da hidrólise do éster (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Woollatt (1985, apud Martins, 2011), saponificação é basicamente a interação (ou reação química) que ocorre entre um ácido graxo existente em óleos ou gorduras com uma base forte com aquecimento. O sabão é um sal de ácido carboxílico e, por possuir uma longa cadeia carbônica em sua estrutura molecular, ele é capaz de se solubilizar tanto em meios polares quanto em meios apolares. Além disso, o sabão é um tensoativo, ou seja, reduz

a tensão superficial da água fazendo com que ela "molhe melhor" as superfícies. A reação básica de saponificação pode ser representada pela **Figura 3.6**.

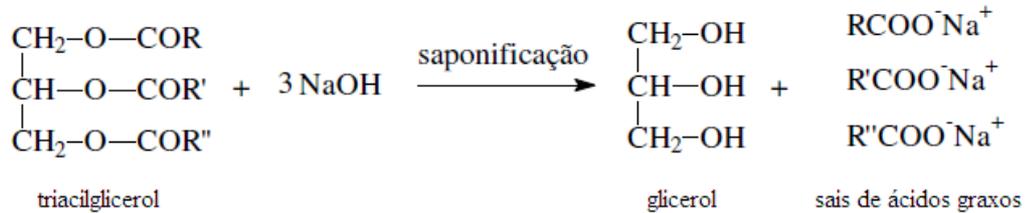


Figura 3.6 – Reação básica de saponificação. (Fonte: MARTINS, 2011).

Os ácidos graxos livres presentes nos óleos também reagem com álcalis, resultando em sabões. Neste caso a reação recebe o nome de neutralização. As reações de saponificação e de neutralização servem de base para importantes determinações analíticas como índice de saponificação e índice de acidez, respectivamente (MORETTO e FETT, 1998).

Durante a saponificação dos óleos são formados: diglicerídeo, monoglicerídeo e, por último, o glicerol. O sabão que vai sendo formado age como catalisador da reação (WOOLLATT, 1985).

Em solução aquosa, o catalisador básico mais comum é o íon hidróxido. Entretanto, algumas reações podem ser catalisadas por qualquer base, sendo chamadas de catálise básica geral. Quando apenas certas bases são eficazes o fenômeno é denominado catálise básica específica, tendo a hidrólise de ésteres como exemplo clássico (CASTELLAN, 1973).

De acordo com Carey e Sundrerg (1993, apud Costa, 2012), a catálise básica específica acontece porque o íon OH^- é um nucleófilo² muito mais reativo do que a água. Assim uma reação de hidrólise que envolve um ataque nucleofílico por íons OH^- acontece a uma taxa maior do que o caminho que envolve o ataque nucleofílico somente pela água.

O íon carboxilato é pouco reativo para a substituição nucleofílica, pois é carregado negativamente. A hidrólise de um éster promovida por base é, portanto, uma reação essencialmente irreversível (SOLOMONS, 1996).

² É uma espécie de reagente que possui par de elétrons disponíveis para efetuar uma ligação, e se liga a espécies capazes de comportar esses elétrons.

3.2.6.2 Grau de Saponificação de Óleos Vegetais

O grau de saponificação é expresso em termos percentuais e indica a fração de ácidos graxos saponificáveis (livres e esterificados), constituintes do óleo, que foi convertida em sabão. A conversão, em sabão, dos ácidos graxos ligados ao glicerol através de ligações éster, acontece através da reação de hidrólise alcalina, enquanto a conversão dos ácidos graxos livres ocorre mediante neutralização (OLIVEIRA, 2005).

Estudos indicam também que o grau de saponificação está diretamente ligado à ação coletora dos ácidos graxos (MARTINS, 2011), exercendo uma influência expressiva na flotabilidade de espécies minerais.

3.3 ROCHAS FOSFÁTICAS

3.3.1 Reservas Brasileiras

Os depósitos de rochas fosfáticas podem ser de três origens: ígnea, sedimentar ou biogenética. No Brasil, cerca de 80% das jazidas fosfáticas naturais (fosfatos), são de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonatítica e minerais micáceos, com baixo teor (é o conteúdo de fósforo de uma rocha ou concentrado), em geral expresso em (P_2O_5), enquanto que em termos mundiais esse percentual está em torno de 17% (DNPM, 2012).

Mineralogicamente, minérios fosfáticos de origem ígnea são normalmente constituídos de apatita, argilo-minerais, magnetita, hematita, minerais hidratados de ferro, barita, quartzo, carbonatos (calcita e dolomita), fosfatos secundários de alumínio e ferro, micas e minerais de titânio. A maioria dos minerais de fósforo pertence ao grupo da apatita ($Ca_5(Cl, F, OH)(PO_4)^{3-}$), um fosfato cristalino de cálcio com cloro, flúor ou hidroxila, de brilho vítreo, dureza 5,0 (escala de Mohs), cor variável e densidade entre 3,0 a 3,2 $g.cm^{-3}$ (ALBUQUERQUE, 2010). Nos dias atuais a tecnologia mais eficiente para concentração de minérios de origem ígnea é a flotação.

A mineralogia complexa, o baixo teor de apatita e o teor considerável de carbonatos, fazem com que os minérios fosfatados brasileiros necessitem de tratamento diferenciado e de complicado beneficiamento. As perdas de fósforo nas etapas de lavra e processamento chegam a 15% e 40%, respectivamente. No transporte e manuseio do concentrado, as perdas

ficam entre 2 e 5%. Esses índices, somados à baixa assimilação do fósforo presente nos fertilizantes, pelas plantas, de 10 a 30%, levam ao aproveitamento global de, no máximo, 8% do fósforo inicial (OLIVEIRA, 2005).

Para aumentar a produção de concentrados de rochas fosfáticas e permitir o melhor aproveitamento do recurso mineral, são estritamente necessários investimentos em estudos que visam ao aumento da recuperação metalúrgica de fósforo, à melhoria de qualidade do concentrado produzido, ao aproveitamento das frações finas e de rejeitos antigos, bem como estudos de concentração de minérios silicatados e carbonatados (OLIVEIRA, 2007).

3.3.2 Produção Mundial

A produção mundial de rocha fosfática em 2011 alcançou 191 Mt, crescimento de 5,5% em relação a 2010 e de 42,5% em relação a 2002. No período entre 2002 e 2011, este crescimento foi impulsionado principalmente pela China, que aumentou sua produção em 213%. A China, os Estados Unidos da América (EUA) e o Marrocos foram os maiores produtores em 2011, responsáveis por 67% da produção mundial. No Brasil, o forte desempenho do agronegócio e as boas relações de trocas levaram, segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), a um recorde nas entregas de fertilizantes, que foram de 28,3 Mt, quantidade 15,5% superior à de 2010. A produção de rocha fosfática também aumentou (**Tabela 3.4**), igualando os resultados de 2008, de 6,7 Mt, que configura a 5ª maior produção mundial, mas insuficiente ainda para atender a demanda doméstica (DNPM, 2012).

Tabela 3.4 – Reserva e Produção Mundial.

Discriminação Países	Reservas (10^3 t P_2O_5)	Produção (10^3 t)		
	2011 ^(p) (1)	2010 ^(r)	2011 ^(p)	%
Brasil⁽²⁾	273.000	6.192	6.738	3,5
China	3.700.000	68.000	72.000	37,7
Estados Unidos da América	1.400.000	25.800	28.400	14,9
Marrocos e Saara Ocidental	50.000.000	25.800	27.000	14,1
Rússia	1.300.000	11.000	11.000	5,8
Jordânia	1.500.000	6.000	6.200	3,2
TOTAL	71.000.000	181.000	191.000	100

Fonte: DNPM 2012a, adaptada pelo Autor.

(1) Nutrientes em P_2O_5 ; (2) reserva lavrável; (r) revisado; (p) dado preliminar.

3.3.3 Produção Nacional

A produção mundial de rocha fosfática é proveniente em sua maioria de depósitos sedimentares, de mais baixo custo de extração e com teores de P_2O_5 maiores, mas, no Brasil, 90% da produção provêm do manto de alteração de rochas ígneas (complexos alcalino carbonatíticos), cujos teores médios são de cerca de 10% de P_2O_5 . Apesar de o Brasil abrigar grande quantidade destes complexos, os principais, em termos de produção de rocha fosfática, situam-se na região do Triângulo Mineiro, MG, e no sudoeste de Goiás: Tapira, no município mineiro de mesmo nome; Barreiro, em Araxá, MG; e Catalão-Ouvidor, GO. Há ainda projetos em desenvolvimento, como na região de Patrocínio-Serra do Salitre, MG. A jazida de Tapira tem sido historicamente a maior produtora nacional, sendo que em 2011 respondeu por 30% da produção, explorada pela empresa Vale. Em Catalão-Ouvidor, há duas jazidas: uma da Anglo/Copebrás, que respondeu em 2011 por 20% da produção nacional, e outra da Vale, que respondeu por 14%. A outra grande jazida é a de Araxá, explorada pela Vale, com 18% da produção nacional em 2011. Desta forma, estes complexos foram responsáveis no ano passado por 80% da produção interna. Outras jazidas estão localizadas em Patos de Minas (Vale) e Lagamar (Galvani), ambas em Minas Gerais e de origem sedimentar; e, de origem ígnea, em Cajati (Vale), São Paulo, e Angico dos Dias (Galvani), Bahia (DNPM, 2012).

3.3.4 Importação

Segundo o sumário mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral (2012), a importação em 2011 cresceu vertiginosamente, principalmente dos produtos intermediários, com destaque para a NCM 31054000 (Diidrogeno-Ortofosfato de Amônio, ou MAP), que saltou de 1,2 Mt em 2010, correspondente a US\$ 561,3 milhões, para 2,1 Mt em 2011, com custo de US\$ 1,3 bilhão. Outra NCM que teve um aumento considerável na importação foi a 310559000 (Outros Adubos/Fertilizantes c/nitrogênio), já que em 2010 foram importadas 416,5 mil t, correspondendo a US\$ 148,9 milhões, saltando para 1,1 Mt e US\$ 498,5 milhões em 2011. No total, foram 6,3 Mt de produtos intermediários importados, principalmente de Marrocos (25%), EUA (21%), Rússia (14%), China (13%) e Israel (10%), que custaram US\$ 3,3 bilhões ao país. Já os bens primários tiveram crescimento moderado na quantidade, mas

expressivo aumento nos dispêndios (US\$ 135,1 milhões em 2010 para US\$ 207,3 milhões em 2011). Esses produtos vieram principalmente do Marrocos (47%), Argélia (23%) e Peru (16%).

3.3.5 Exportação

A exportação brasileira, tanto de bens primários como de produtos intermediários, pode ser considerada, se comparada às importações, inexpressiva, sendo o principal item a NCM 31052000 (Adubos ou Fertilizantes c/ nitrogênio, fósforo), com 392,4 mil t exportadas em 2011³, principalmente para os países do Mercosul, gerando US\$ 206,4 milhões.

3.3.6 Apatita

A apatita é um mineral-minério de fósforo que se encontra quase sempre presente nas rochas carbonatíticas.

Devido ao componente fósforo, a principal aplicação da apatita é na fabricação de ácido fosfórico, como matéria-prima para fertilizantes.

De acordo com Lima (1989, apud Oliveira, 2005), nos minérios fosfáticos, a apatita ocorre associada a outros minerais chamados de ganga. Através do processo de concentração por flotação, a apatita é separada dos minerais não carbonatados com certa facilidade. Já que a separação da apatita dos carbonatos é prejudicada pela leve seletividade de ambos, torna-se muito importante desvendar as suas propriedades antes de processá-los.

A apatita é a principal fonte natural do elemento fósforo, de grande importância na indústria química bem como na ciência biológica. Sua mineralogia é bastante complexa, podendo ocorrer em praticamente todos os ambientes geológicos (CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

Os minerais do grupo da apatita são levemente solúveis em água (10^{-4} mol/L), pertencem ao sistema hexagonal, possuem ligações iônicas e podem sofrer substituições isomórficas em suas redes cristalinas (Fuerstenau et al., 1985). Os tipos de apatitas mais

³ DNPM, 2012a.

comuns são a fluorapatita: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$; a hidroxiapatita: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$; e a cloroapatita: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$.

Devido à grande quantidade de substituições e aos diversos meios de formação, a composição química das apatitas e, portanto, suas propriedades de superfície variam muito de um minério para outro, ou seja, de depósito pra depósito. Devido a esse fato, pode-se notar diferentes respostas à flotação de apatitas de diversas localidades (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976)⁴.

Para utilização desses minérios fosfatados é necessário um prévio processamento para reduzir o conteúdo de minerais de ganga (carbonatos, silicatos, dentre outros). Tendo em vista que as rochas brasileiras apresentam mineralogia complexa, decorrente dos processos de intemperismo, é necessário um esforço enorme para desenvolver tecnologia para processar e produzir concentrados com qualidade comparável ao mercado internacional.

Por falar em mercado, em 2012, os negócios envolvendo a extração de apatita no mapa da mineração do Brasil somaram R\$ 738.274.388,87, de modo que apenas a arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) dessa substância foi a 16ª mais importante, haja vista a apatita ter rendido aos cofres da União, do Estado e dos Municípios o montante de R\$ 14.590.340,19 (DNPM, 2012).

Pode-se dizer que as arrecadações da apatita vêm sofrendo um crescimento significativo nos últimos seis anos (**Gráfico 3.1**), as quais realizam transações milionárias por intermédio desse mineral, mostrando, também, a atratividade das empresas em explorar esse mineral.

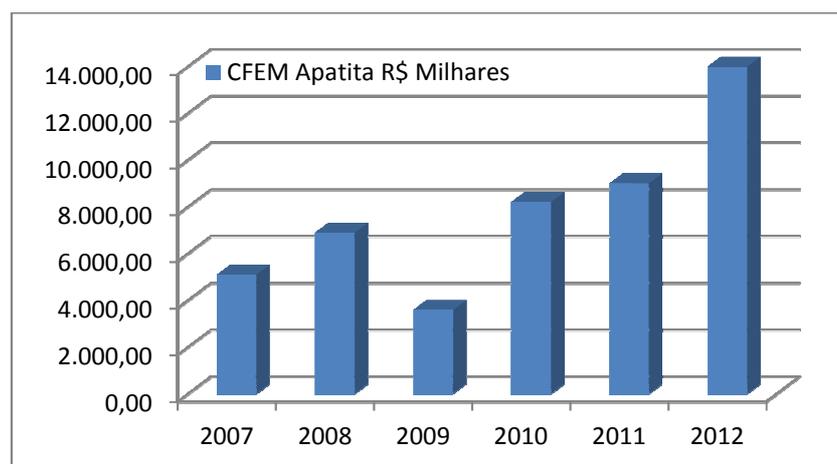


Gráfico 3.1 – Arrecadação nacional da CFEM da Apatita nos últimos seis anos.
Fonte: DNPM, 2012b. Elaborado pelo Autor.

⁴ Apud Oliveira (2007).

3.3.7 Flotação de Apatita

Segundo Araujo et al (2006, apud Albuquerque, 2010), o processo de concentração de minérios por flotação baseia-se em induzir diferenças no comportamento de umectação em partículas de certos minerais que se deseja separar de outros, através da adição de agentes químicos com funções específicas.

Oliveira (2007), Zhong et al. (1993) demonstraram que a flotabilidade, bem como as características de dissolução e adsorção, de apatitas de diferentes tipos (ígnea ou sedimentar) e origem são claramente influenciadas pela área superficial.

Na flotação da apatita, as condições alcalinas favorecem a predominância de espécies ionizadas do coletor (carboxilatos) que atuam no sistema tanto como coletores quanto como espumantes. Em escala industrial, quando a extensão da reação de saponificação, que dá origem ao coletor, atinge níveis próximos de 100%, ocorre espumação persistente que é prejudicial ao processo de flotação (OLIVEIRA, 2005).

Algumas propriedades físicas, a composição química e a origem do mineral apatita podem interferir diretamente na sua flotabilidade. Sorensen (1973)⁵ concluiu que com o aumento do teor de flúor na apatita, a flotabilidade do mineral aumenta devido às fortes ligações formadas entre os átomos de oxigênio do carboxilato e os átomos de flúor da apatita.

Rodrigues e Brandão (1993) realizaram testes de microflotação com apatitas de diferentes origens e observaram que as apatitas com maiores graus de cristalinidade apresentaram melhores performances. Os piores resultados revelados pelas apatitas com menores graus de cristalização foram atribuídos às suas maiores solubilidades e menores estabilidades na interface água-mineral.

Somasundaran *et al* (1985) inferiram que quando a taxa de liberação de cátions em solução (pela solubilização do próprio mineral) e a difusão através das camadas de ligação forem maiores que a difusão do coletor na superfície mineral, a interação entre os cátions e o coletor ocorrerá, ocasionando a precipitação de sais do coletor e o consumo excessivo do mesmo para alcançar a propriedade da flotação. Entretanto, se a precipitação desses sais ocorrer na própria partícula mineral, a flotação será favorecida devido à sua natureza hidrofóbica.

⁵ Apud Oliveira (2005).

4 METODOLOGIA

Neste capítulo é feito um detalhamento dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, caracterização e hidrólise alcalina (saponificação) dos óleos vegetais, testes de microflotação e verificação da composição química, através fluorescência de raios-X, do mineral apatita.

4.1 AMOSTRA DE APATITA

4.1.1 Difração de raios-X

A análise mineralógica da apatita foi realizada em difratômetro de raios-X marca Philips (Panalytical), com tubo de cobre e monocromador de cristal de grafita curvo, sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00. Foi utilizado o método do pó e a varredura 2θ variou de $4,05$ a $89,91^\circ$ com espaçamento de $0,06^\circ$. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.1.2 Fluorescência de raios-X

A caracterização química da apatita foi realizada no equipamento S2 Ranger da Bruker. O S2 Ranger é um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) compacto, que utiliza tubo de raios-X de 50W de potência e ânodo de paládio (Pd). A amostra foi analisada utilizando o método de análise semiquantitativa EQUA_OXIDES. O método utilizado é pré-calibrado de fábrica (standardless) para varredura de Na a U.

O intuito dessas análises foi verificar a pureza do mineral (apatita) para os testes de flotabilidade.

4.2 ÓLEOS VEGETAIS AMAZÔNICOS

Foram feitas avaliações de três óleos vegetais amazônicos provenientes, respectivamente, da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*) e da semente de inajá (*Attalea maripa*).

Os óleos vegetais, obtidos por prensagem mecânica, foram cedidos pela empresa AMAZON VELAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, localizada no município de Ananindeua-PA e não foram submetidos a nenhum processo de beneficiamento.

4.2.1 Caracterização dos Óleos Vegetais

A caracterização dos óleos vegetais foi efetuada de acordo com os procedimentos estabelecidos pelos métodos do Instituto Adolf Lutz, que por sua vez são baseados nos métodos da AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). Foram avaliadas as seguintes propriedades: composição em ácidos graxos, índice de acidez (via úmida), índice de iodo (método indireto) e índice de saponificação (método indireto). As análises foram feitas no laboratório de tratamento de minérios da UFPA e a composição em ácidos graxos foi realizada no departamento de química da UFMG e estão descritas a seguir.

4.2.1.1 Composição em Ácidos Graxos

Hidrólise de lipídeos

Dissolveu-se, em tubo criogênico de capacidade de 2mL, ~5mg do óleo em 100µL de uma solução de etanol (95%)/ hidróxido de potássio 1mol/L (5%). Após agitação em vórtex por 10s, o óleo foi hidrolisado em um forno de microondas doméstico (Panasonic Piccolo), à potência de 80W (Potencia 2), durante 5 minutos. Após resfriamento, adicionou-se 300µL de

água. A fase aquosa foi então acidificada com 100 µL de ácido clorídrico concentrado e os ácidos graxos livres extraídos com 600 µL de acetato de etila. Após agitação em vórtex por 10s e repouso por 1min, uma alíquota de 300µL da camada orgânica foi retirada, colocada em tubos de microcentrífuga e seco por evaporação, obtendo-se assim os ácidos graxos livres.

Metilação dos ácidos graxos

Os ácidos graxos livres foram metiladas com 100µL de BF₃/metanol (14%) e aquecidas durante 10 minutos em banho de água a 80°C.

Cromatografia Gasosa

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian CP-3380 equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna DB-wax (J%W Scientif) 30m X 0,25mm com gradiente de temperatura: 120°C, 1min, 7°C/min até 240°C; injetor (split de 1/100) e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (2mL/min) e volume de injeção de 1µL. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37.

4.2.1.2 Índice de Acidez

Índice de acidez é a massa de hidróxido de sódio, em miligramas, gasta na neutralização dos ácidos livres presentes em dois gramas de amostra de óleo. Para amostras que não contenham outro tipo de acidez livre, a não ser aquela proveniente dos ácidos graxos, o índice de acidez pode ser convertido diretamente para porcentagem de ácidos graxos livres, por meio de um fator conveniente.

Aparelhos

1. Erlenmeyer de 125mL
2. Bureta de 50mL

3. Proveta de 50mL
4. Balança Analítica

Reagentes

1. Biftalato de Potássio
2. Hidróxido de Sódio 0,1N
3. Éter Etílico
4. Álcool Etílico
5. Indicador Fenolftaleína, 1% em álcool etílico

Procedimentos

Preparação do NaOH 0,1N

$$M = \frac{m_1}{mol \times V}$$

Onde:

M= molaridade

m₁= massa de NaOH

mol= massa molar

V= volume da solução em litros

Padronização de NaOH

neq ácido = neq base

$$\frac{m}{Eq} = V \times N_p$$

Onde:

neq ácido = equivalente grama do ácido

neq base = equivalente grama da base

m= massa de Biftalato

N_p = normalidade prática

1. Pesou-se cerca de 2 g do óleo em um erlemeyer de 125 mL.
2. Adicionou-se 25 ml da mistura eter etílico : álcool etílico (2:1) acompanhado de agitação.
- 3 Adicionou-se a seguir 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína.
4. Titulou-se com solução padrão de hidróxido de sódio 0,1N, agitando até que a solução passasse de incolor para uma coloração rosa fraco persistente por no mínimo 30 segundos.

Cálculo para Determinação da Acidez

Para expressar o resultado em termos de ácidos graxos livres, como porcentagem de ácido oléico, láurico ou palmítico, dividir o índice de acidez por 1,99, 2,81 ou 2,19, respectivamente.

$$\text{Índice de acidez (mg de NaOH/g)} = \frac{\text{Vol. de NaOH} \times 56,1}{\text{peso da amostra}}$$

4.2.1.3 Índice de Iodo (método indireto)

Este método determina o índice de iodo de óleos (medida do grau de insaturação) diretamente da composição em ácidos graxos insaturados obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa.

Procedimento

Determinar a composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa da amostra a ser analisada.

Cálculos

Índice de iodo = (% ácido palmitoleico x 0,950) + (% ácido oleico x 0,860) + (% ácido linoleico x 1,732) + (% ácido linolênico x 2,616) + (% ácido gadoleico x 0,785) + (% ácido erúxico x 0,723)

4.2.1.4 Índice de saponificação (método indireto)

Este método determina o índice de saponificação de óleos vegetais diretamente da composição em ácidos graxos obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa.

Procedimento

Determinar a composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa da amostra e determinar o peso molecular médio dos ácidos graxos (multiplicar a porcentagem de cada ácido graxo por seu peso molecular).

Cálculos

$$I.S = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{(PM \times 3) + 92,09 - (3 \times 18)}$$

Onde:

PM → peso molecular (ou massa molar) médio dos ácidos graxos (g/mol)

3 → número de ácidos graxos por triacilglicerol

40 → peso molecular do NaOH (g/mol)

1000 → conversão de g para mg

92,09 → peso molecular do glicerol (g/mol)

18 → peso molecular da água

4.2.2 Hidrólise Alcalina dos Óleos

A utilização dos óleos como coletores aniônicos na flotação, requer que os mesmos sejam saponificados, ou seja, torná-los solúveis em água através da hidrólise alcalina.

Neste trabalho utilizou-se o método de saponificação que emprega álcool etílico e NaOH sob refluxo (saponificação homogênea) por este requerer menor tempo de conversão, já que o álcool proporciona um contato maior do óleo vegetal com o NaOH (Wang et al., 2009).

As espécies vegetais foram hidrolisadas (saponificadas) à quente (aproximadamente 75°C) usando manta aquecedora e refluxo (**Figura 4.1**). Adicionou-se 2g da espécie vegetal e 100 mL de solução alcoólica de NaOH 1% (m/v), foram colocadas em um balão e saponificadas durante diferentes tempos (minutos): 7,5; 15; 30; 90. Foi realizada, também, a hidrólise alcalina sem aquecimento dos óleos vegetais, utilizando agitador magnético, o procedimento “à frio” consistiu na adição de 2g da espécie vegetal em um béquer, 10mL de água destilada e 1,7mL de solução de NaOH 10% (m/v).



Figura 4.1 – Sistema de manta aquecedora e refluxo utilizado na saponificação.

4.3 TESTES DE MICROFLOTAÇÃO

Os ensaios de microflotação em duplicata foram efetuados em tubo de Hallimond modificado, com utilização de extensor da altura para evitar arraste hidrodinâmico excessivo (**Figura 4.2**).



Figura 4.2 – Tubo de Hallimond modificado.

Foram realizados testes preliminares para definir as condições dos ensaios, como vazão de ar, agitação, tempo de condicionamento e de flotação, massa e granulometria do mineral e concentração de coletor. Utilizou-se o pH de, aproximadamente, 6,0 (pH natural da solução coletora); a vazão de gás (ar) foi de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$; os tempos de condicionamento e flotação foram de 4 e 1 minuto, respectivamente. A massa do mineral foi de 1 g e a granulometria estava entre 300 e $106 \mu\text{m}$. Variou-se a concentração de coletor em: 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mg/L. A flotabilidade (em %) foi determinada a partir da relação entre a massa flotada e a massa total da amostra, descontando o arraste (se houvesse), de acordo com a fórmula:

$$\text{Flotabilidade} = \left[\frac{(M_{\text{flotada}})}{(M_{\text{total}})} \times 100 \right] - \text{arraste} *$$

arraste*: teste realizado utilizando o mineral apatita com água destilada, com 4 minutos de condicionamento por 1 minuto de flotação.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS Acoplado

O mineral apatita utilizado nos ensaios de microflotação foi analisado por meio do microscópio eletrônico de bancada Hitachi modelo TM-3000 com EDS acoplado (*Energy Dispersive Spectrometer*), possui uma magnificação de até 30.000 X e aceleração de voltagem variável 5kV e 15kV (**Figura 4.3**).



Figura 4.3 – Microscópio eletrônico de bancada Hitachi modelo TM-3000 com EDS acoplado.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida. Mas na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, por exemplo, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X.

Essa análise foi realizada com o propósito de fazer uma comparação entre as imagens deste mineral apatita antes e após a adsorção do coletor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é feita uma discussão sobre os resultados obtidos nas análises realizadas para avaliar a influência do tempo de saponificação dos óleos vegetais extraídos das espécies amazônicas na flotabilidade da apatita.

5.1 AMOSTRA DE APATITA

Na **Figura 5.1** são apresentados os resultados obtidos por difração de raios-X (DRX) para a amostra de apatita.

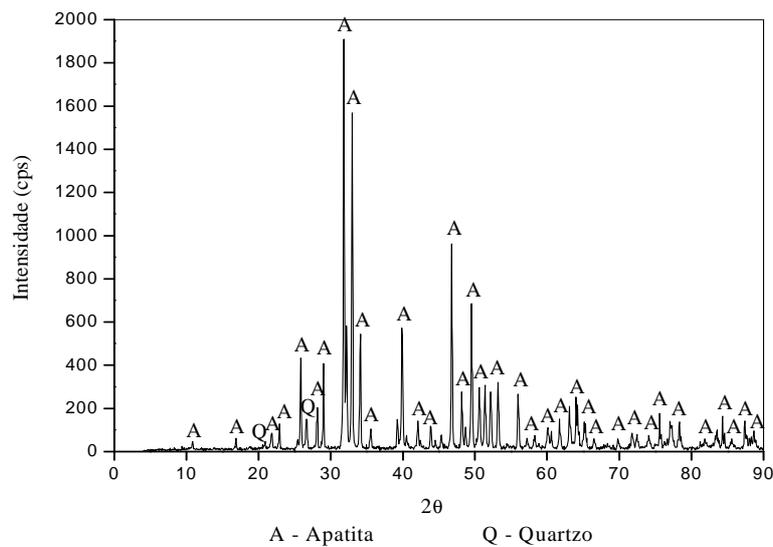


Figura 5.1 – Difratogramas das amostras de apatita.

Pela **Figura 5.1**, conclui-se que a apatita usada é praticamente pura, com pequena quantidade do mineral quartzo. Este resultado é confirmado pelos resultados obtidos através da fluorescência de raios-X, mostrados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1 – Resultados obtidos por fluorescência de raios-X.

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

De acordo com os resultados apresentados na **Figura 5.1** e na **Tabela 5.1**, o mineral apatita usado neste estudo apresenta pureza aceitável para a realização dos ensaios de flotabilidade propostos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

O objetivo desta caracterização é correlacionar as características dos óleos vegetais amazônicos com seu desempenho como reagentes coletores na microflotação do mineral apatita.

5.2.1 Composição das Espécies Vegetais

A composição em ácidos graxos de cada espécie vegetal, determinada através de cromatografia gasosa, é visualizada na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2 – Composição em ácidos graxos das espécies vegetais.

Espécies Vegetais	Ácidos (%)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Buriti			17,44	2,17	70,55	7,03	1,08
Inajá	4,46	8,26	21,27	3,19	49,90	9,40	1,44
Castanha-do-pará			18,13	13,17	47,02	15,20	

De acordo com a **Tabela 5.2**, as espécies estudadas apresentam altos teores de ácido oleico, com destaque para o óleo extraído da polpa do buriti com 70, 55% em sua composição seguido pelo óleo de inajá com 50%.

A castanha-do-pará apresentou a maior quantidade de ácido linoleico, com um teor de 15,20 % desse ácido.

A composição em ácidos graxos das espécies amazônicas investigadas neste trabalho está muito próxima à encontrada para alguns óleos já investigados na flotação de minérios fosfáticos, conforme **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3 – Composição em ácidos graxos de óleos usados em flotação de minérios.

Óleos Vegetais	Ácidos (%)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Milho	-	-	11,50	2,20	26,00	58,70	1,00
Oliva	-	-	16,90	2,70	61,00	14,80	0,60
Arroz	-	-	17,50	1,30	39,90	39,10	0,30
Soja	-	0,10	10,50	3,20	22,80	54,50	8,30
Tall oil	-	-	0,20	2,20	59,30	36,80	-

Fonte: Guimarães *et al.*, (2005, apud Costa, 2012).

Os resultados dos principais índices dos óleos vegetais amazônicos estão apresentados na **Tabela 5.4**. O índice de éster, calculado a partir da diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, indica a quantidade de triacilgliceróis (triglicerídeos) presentes na amostra (Silva, 2005).

Tabela 5.4 – Características dos óleos vegetais.

Óleos Vegetais	Índice			
	Acidez (mg NaOH/g óleo)	Iodo (mg iodo/g óleo)	Saponificação (mg NaOH/g óleo)	Éster (%)
Buriti	16	75	140	88
Inajá	12	63	151	92
Castanha	14	67	146	90

Na **Tabela 5.4**, pode-se verificar que todas as espécies vegetais utilizadas neste trabalho possuem um alto índice de acidez. Isto significa que os óleos vegetais possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos livres antes mesmo da reação de saponificação acontecer.

O índice de iodo indica a extensão das insaturações (ligações duplas e/ou triplas) nos óleos vegetais. O óleo extraído da polpa do buriti foi o que apresentou o maior índice de iodo e o menor valor foi do óleo extraído da polpa do inajá. Esses resultados expressam o fato do óleo de buriti apresentar um alto teor de ácido oleico (ácido insaturado), cerca de 70 % em sua composição.

5.3 HIDRÓLISE ALCALINA DOS ÓLEOS VEGETAIS

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 de saponificação (2) apresentou melhor desempenho.

5.4 TESTES DE MICROFLOTAÇÃO

Em posse dos resultados obtidos através da análise do mineral apatita e dos óleos vegetais, foram realizados os testes de microflotação em tubo de Hallimond variando-se o tempo de saponificação e a concentração dos coletores amazônicos.

A discussão dos resultados apresentada neste trabalho sobre a utilização de óleos vegetais amazônicos como coletores na flotação de minérios foi feita baseando-se principalmente na comparação com resultados de estudos de flotação usando oleato de sódio como coletor, visto que todos os óleos estudados possuem alto teor de ácido oleico.

5.4.1 Microflotação Variando a Concentração do Coletor e o Tempo de Saponificação

Sis e Chander (2003a, apud Costa, 2012) realizaram um estudo de ângulo de contato da apatita em função da concentração de oleato de sódio e verificaram que o ângulo de contato máximo (aproximadamente 95°) foi obtido na concentração de 10mg/L (aproximadamente) de oleato de sódio e que, a partir deste valor, houve uma diminuição do ângulo de contato, conforme ilustra a **Figura 5.2**. Eles sugeriram que, em baixas concentrações, o oleato de sódio adsorve na superfície da apatita como uma monocamada e a superfície é saturada a 10mg/L (aproximadamente). Em concentrações acima de 10mg/L, o oleato adsorve em multicamadas resultando na diminuição do ângulo de contato.

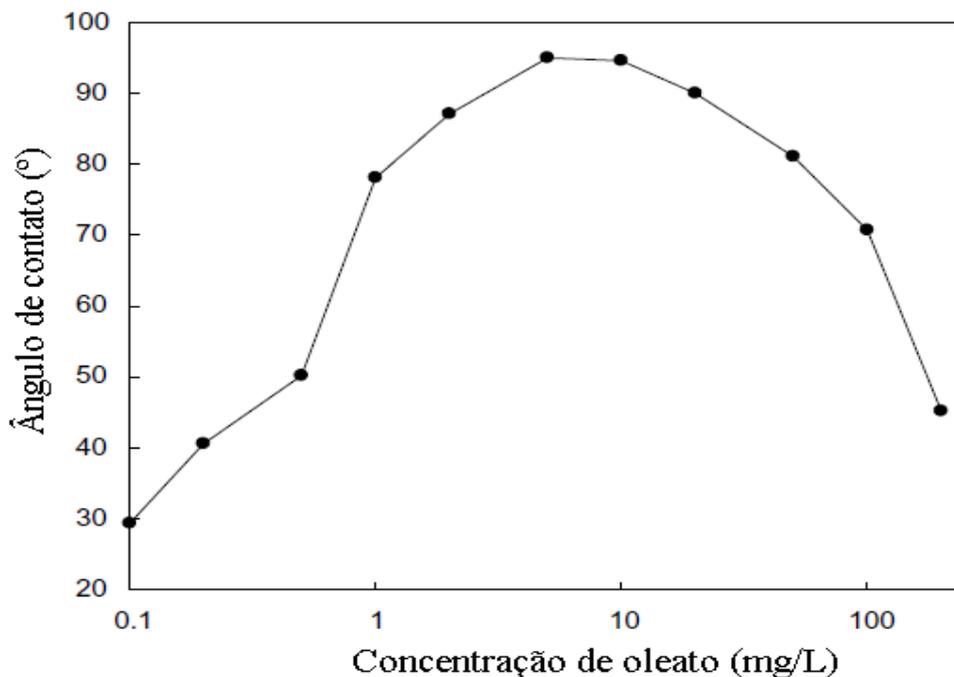


Figura 5.2 – Variação do ângulo de contato da apatita com a concentração de oleato. Fonte: Sis e Chander (2003a, apud Costa, 2012).

Em virtude dos resultados apresentados por Sis e Chander (2003a), neste estudo optou-se por variar a concentração de coletor somente até 5,0mg/L.

Os resultados das microflotações em tubo de Hallimond, utilizando óleo do buriti, castanha-do-pará, inajá e oleato de sódio estão expostos nas **Figuras: 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6**, respectivamente.

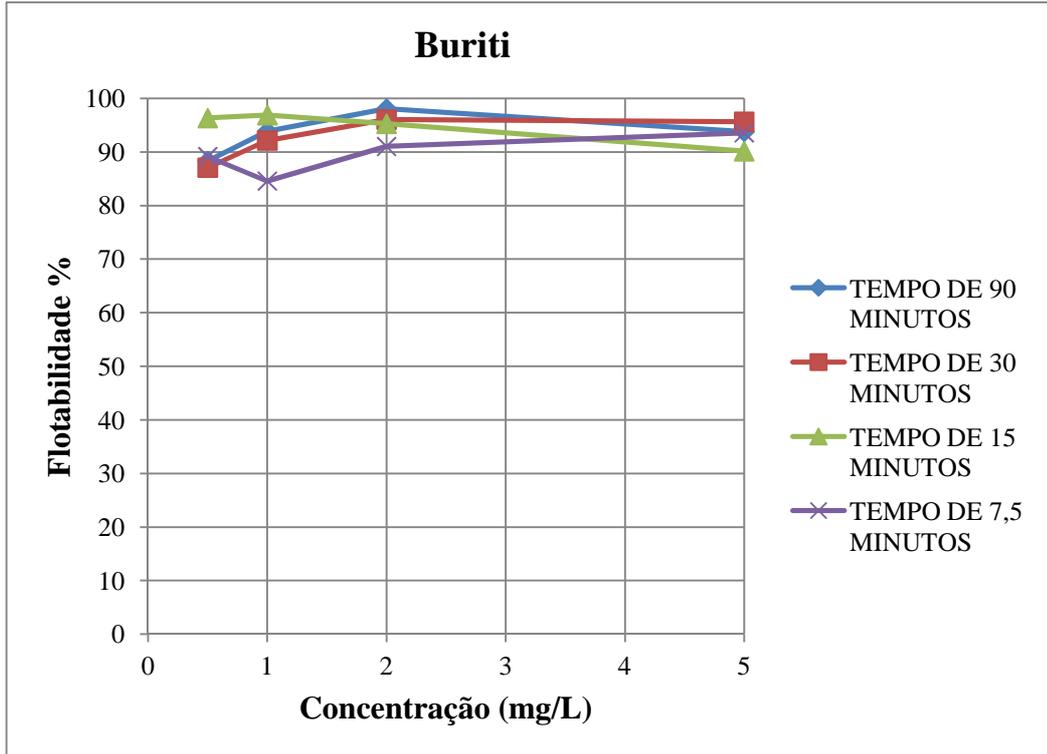


Figura 5.3 – Flotabilidade da apatita utilizando óleo do buriti.

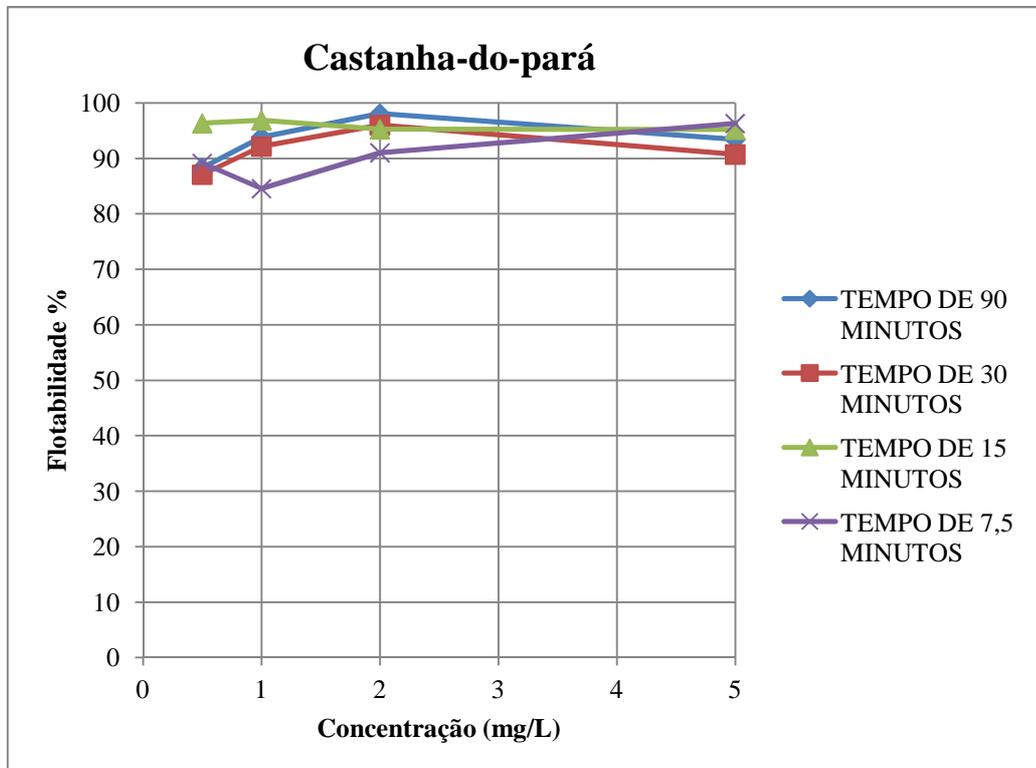


Figura 5.4 – Flotabilidade da apatita utilizando óleo da castanha-do-pará.

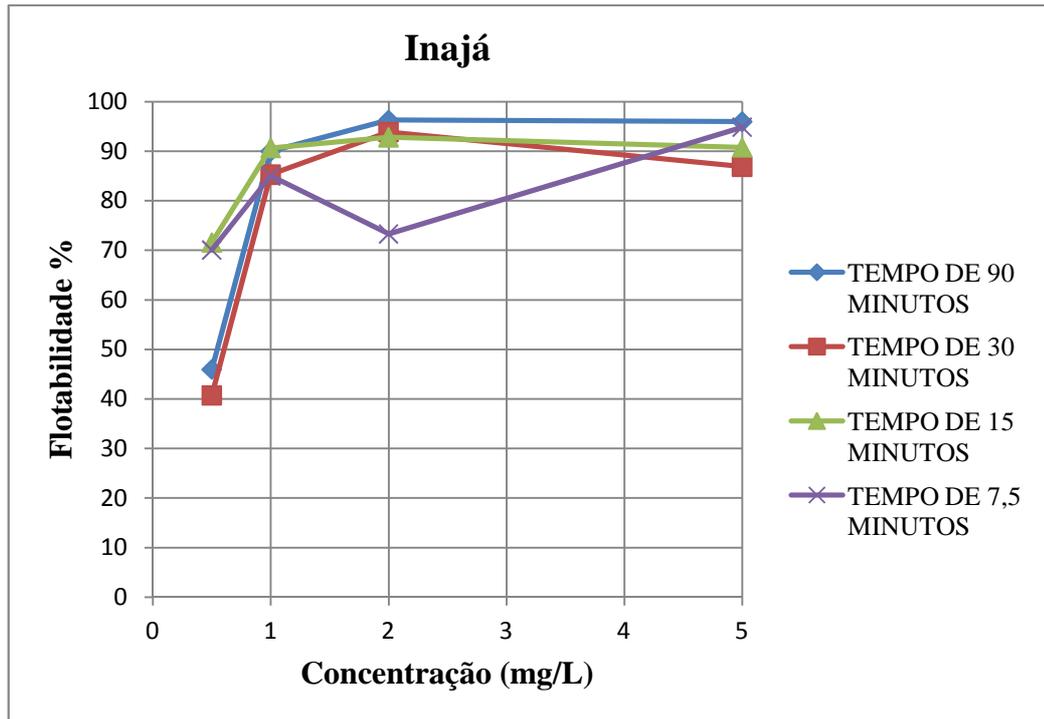


Figura 5.5 – Flotabilidade da apatita utilizando óleo do inajá.

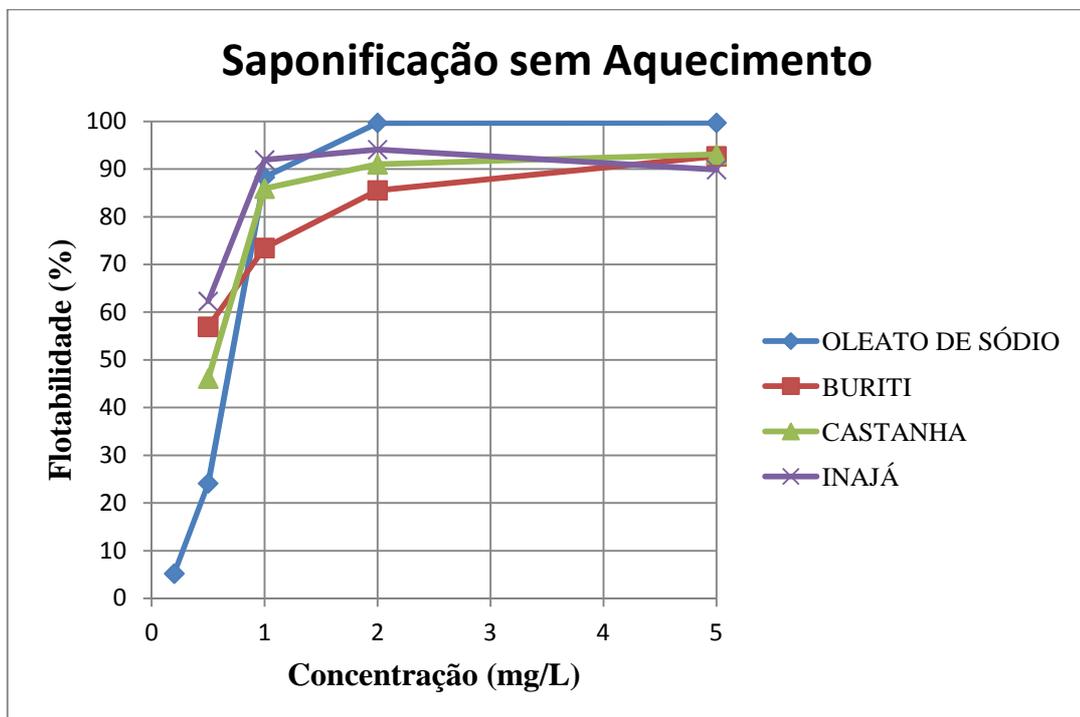


Figura 5.6 – Flotabilidade da apatita utilizando os óleos vegetais e oleato de sódio saponificados sem aquecimento.

De acordo com os resultados obtidos (**Tabela 5.4 e Figuras 5.3, 5.4 e 5.5**), verifica-se que não houve diferença significativa no desempenho dos coletores com a variação do tempo de hidrólise alcalina (saponificação). Para a concentração de 1,0mg/L, por exemplo, a flotabilidade do mineral apatita foi praticamente a mesma (levando em consideração erros experimentais) em todos os tempos. Isso pode ser atribuído ao elevado índice de acidez inicial dos óleos amazônicos (**Tabela 5.4**), que foi de 14mgNaOH/g (castanha-do-pará), 12mgNaOH/g (inajá) e 16mgNaOH/g (buriti) da amostra. Esse valor evidencia que parcela significativa dos ácidos graxos presentes no óleo antes da reação ocorrer, já se encontravam livres e foram neutralizados pelo NaOH, produzindo os sais de ácidos graxos (sabões) que atuam efetivamente como coletor do mineral. A outra parcela se encontrava esterificado ao glicerol.

Fazendo uma análise comparativa com a flotabilidade da apatita utilizando oleato de sódio (**Figura 5.6**) frente aos óleos vegetais, pode-se concluir que a eficiência dos óleos amazônicos se aproxima do oleato de sódio.

Esses resultados, a princípio, sugerem que não há necessidade de um tempo maior que 7,5 minutos de reação, a uma temperatura de 75°C, e de uma concentração maior que 1,0mg/L para se ter um bom desempenho do reagente coletor. Conjuntamente, pode-se inferir que não se faz necessária a conversão total do óleo vegetal para que se obtenha um bom resultado na microflotação da apatita.

Todavia, um estudo da influência do grau de saponificação do ácido oleico na flotação de apatita de minério carbonatítico realizado por Oliveira et al. (2006), ressalta que o grau de saponificação que obteve melhor resultado foi de 55% e, também, sugeriu que a saponificação elevada de óleos, próximo a 100%, não implicará, necessariamente, em melhores resultados.

Em escala industrial quando a reação de saponificação atinge níveis próximos de 100%, ocorre espumação persistente que é prejudicial ao processo de flotação (OLIVEIRA, 2005).

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS acoplado

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi realizada a análise da superfície do mineral apatita antes e após os testes de microflotação, ou seja, com e sem a presença do coletor adsorvido na superfície do mineral (**Figura 5.7** e **Figura 5.8**).

A composição química da apatita foi determinada por meio do Sistema de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV (**Tabela 5.5** e **Tabela 5.6**).

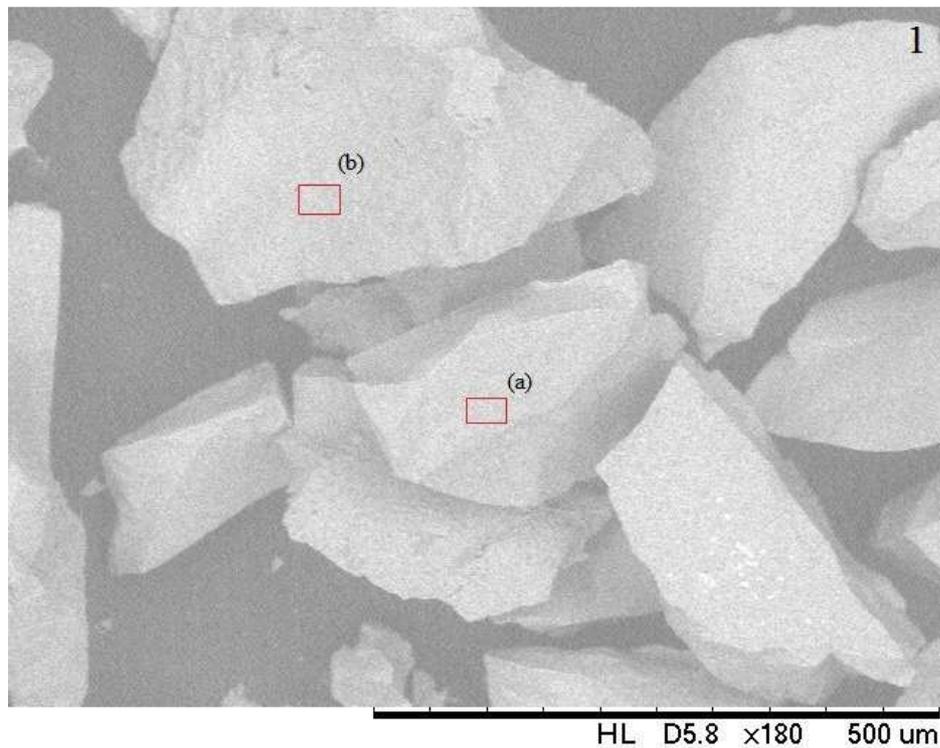


Figura 5.7 – Apatita sem a presença do coletor adsorvido na sua superfície.

Realizando uma análise conjunta da **Figura 5.7** e da **Tabela 5.5**, pode-se inferir que a apatita utilizada neste estudo é pura e adequada para os ensaios de microflotação.

Tabela 5.5 – Composição química da apatita sem o coletor adsorvido na sua superfície.

Elemento	Área (a) Peso %	Área (b) Peso%
Oxigênio	47.976	47.063
Flúor	4.057	3.724
Fósforo	12.841	11.405
Cálcio	35.126	21.769

Na **Tabela 5.5**, é exposto os resultados da composição química das duas áreas selecionadas para a análise microscópica (**Figura 5.7**). Sabendo-se que a apatita possui a seguinte fórmula molecular: $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})]$. A composição química obtida evidencia que o mineral utilizado era uma fluorapatita, ratifica o resultado obtido na difração e fluorescência de raios-X.

Comparando-se a imagem da apatita sem o coletor adsorvido (**Figura 5.7**) e com o coletor adsorvido na superfície (**Figura 5.8**), nota-se a presença de pequenos pontos escuros que evidenciam a presença de algum elemento ou substância na superfície do mineral.

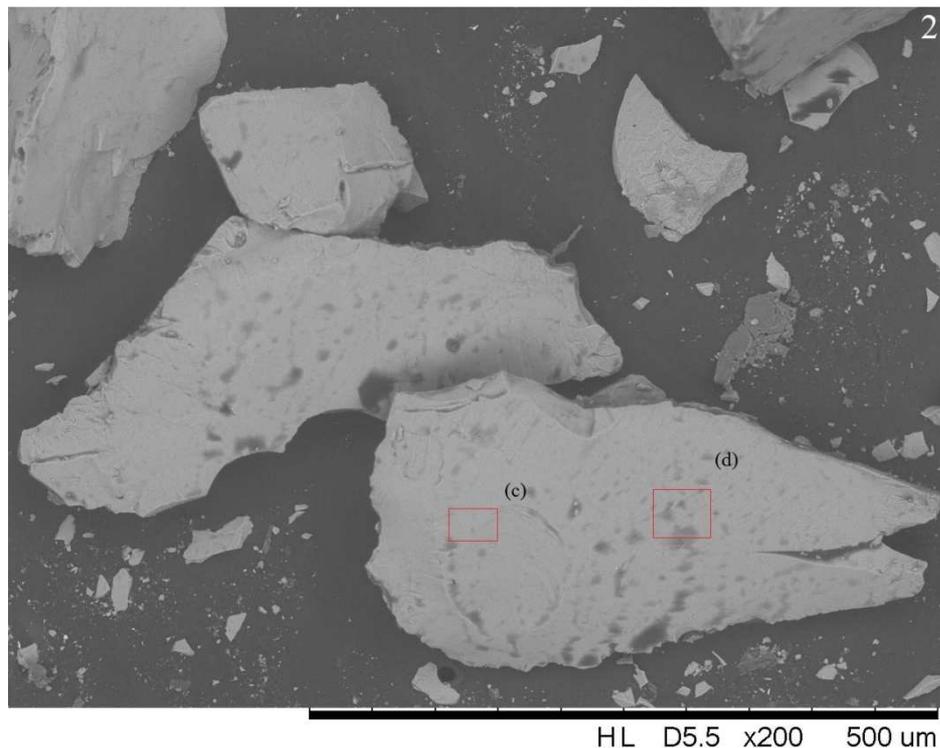


Figura 5.8 – Apatita com a presença do coletor adsorvido na sua superfície.

Em posse dos resultados da composição química obtidos pelo EDS (**Tabela 5.6**), é possível afirmar que os pontos escuros presentes na **Figura 5.8** são os indicativos da presença do coletor adsorvido na superfície do mineral apatita, pois é perceptível uma grande quantidade do elemento carbono presente na sua composição química, evidência da cadeia hidrocarbônica dos óleos vegetais utilizados como coletores.

Tabela 5.6 – Composição química da apatita com o coletor adsorvido na sua superfície.

Elemento	Área (c) Peso %	Área (d) Peso%
Carbono	34.619	49.626
Oxigênio	19.689	0.000
Flúor	2.579	0.000
Fósforo	12.132	13.237
Cálcio	30.981	37.137

6 CONCLUSÕES

O estudo feito sobre a influência do tempo de saponificação das espécies amazônicas (buriti, inajá e castanha-do-pará) na flotabilidade do mineral apatita gerou as seguintes conclusões:

a) Com relação aos óleos vegetais e coletores de óleos vegetais

Todos os óleos amazônicos usados neste trabalho apresentaram altos teores de ácido oleico. A castanha-do-pará apresentou a maior teor de ácido linoleico.

O índice de acidez determinado por titulação das espécies vegetais mostrou que todos os óleos utilizados possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos livres antes mesmo da reação de hidrólise ocorrer, ou seja, um grande potencial para formar sais de ácidos graxos.

b) Com relação aos testes de microflotação

Os coletores de castanha-do-pará, buriti e inajá obtiverem resultados semelhantes de recuperação de apatita em função da variação do tempo de saponificação e concentração de coletor. Os resultados mostraram que não há necessidade de um tempo de saponificação maior que 7,5 minutos (a uma temperatura de 75°C) para se ter um bom desempenho do reagente coletor. Esses coletores atingiram recuperação de apatita satisfatória (próxima de 100%) na concentração de 1,0mg/L e apresentaram curvas de recuperação semelhantes a do oleato de sódio.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura e do Sistema de Energia Dispersiva, foi possível notar visualmente a presença do coletor quimicamente adsorvido na superfície do mineral apatita.

Os resultados mostram que os óleos amazônicos estudados apresentaram resultados satisfatórios e podem ser uma alternativa para indústria, sendo utilizados como coletores na flotação de minérios fosfáticos. A utilização desses coletores, em substituição, em partes ou total, aos reagentes atualmente usados, poderá trazer benefícios econômicos e ambientais para Amazônia.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de microflotação, variando-se os valores de pH.
- Proceder ensaios de flotação de bancada para visualizar a seletividade do coletor na presença de íons na fase aquosa de polpa de minério que não estão presentes quando utiliza-se o mineral puro.
- Obter a tensão superficial das soluções dos coletores, podendo assim avaliar seus valores de concentração micelar crítica através dos gráficos de concentração da solução em função da tensão superficial.
- Efetuar análises do grau de saponificação das espécies vegetais estudadas através espectroscopia por infravermelho.

8 REFERÊNCIAS

- ADAMSON, W. A., GAST, P. A, *Physical Chemistry of Surfaces*. 6 ed. Montreal:Wiley-Interscience, 1997, p. 465-490.
- ALBUQUERQUE, R. O. **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de itataia**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Belo Horizonte: UFMG, 2010, 214f.
- ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução n. 482, de 23 de Setembro de 1999. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. **Diário Oficial da União**, n. 196-E, Seção 1, p.82-87, 1999.
- ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C., VIANA, P. R. M. (2006). **Pesquisa e Desenvolvimento em Flotação**. IN: CHAVES, A. P., Teoria e Prática do Tratamento de Minérios - Flotação o Estado da Arte no Brasil, 1ª ed., v. 4, Cap.18.
- BRANDÃO, P. R. G. (1988). **A oxidação do oleato durante a flotação de oxi-minerais e suas conseqüências**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA 13:324-336, São Paulo.
- BRANDÃO, P. R. G.; Caires, L. G.; Queiroz, D. S. B. (1994). *Vegetable lipid oil-based collectors in the flotation of apatite ores*. *Minerals Engineering* 7(7):917-925, Printed in Great Britain.
- BOCKISCH, M. *Handbook of Fats and oils*. USA: AOCS Press, 2004. ISBN 0-935315- 82-9.
- CAIRES, L. G. **Óleos Vegetais como Matérias-Primas para Coletores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Belo Horizonte: UFMG, 1992. 251f.
- CASES, J. M., MIELCZARSKI, J., MIELCZARSKA, E., MICHOT, L. J., VILLIÉRAS, F., THOMAS, F. *Ionic Surfactants Adsorption on Heterogeneous Surfaces*. C. R. Geoscience, v. 334. p. 675–688, 2002.
- CASTELLAN, G. W. (1973). **Físico-Química**. Tradução: Guimarães, L.C. Rio de Janeiro. Editora Ao Livro Técnico S.A. v.2. p.844-845.
- CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. (1979) **Interfacial Properties and Equilibrium in the Apatite-Aqueous Solution System**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 70, No. 3, p. 506-516.
- COSTA, D. S. **Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minérios Fosfáticos**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas). Belo Horizonte: UFMG, 2012. 191f.
- CORRÊA, A.B.;NETO, D.C.F.;LIMA, D. K. B.; COSTA, L. M. A .; CHAAR, J. S.; FLACH, A (2005). **Estudo do potencial oleaginoso de Maximiliana maripa**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Minas Gerais.

DNPM (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL). **Relatórios: Sumário Mineral. Balanço 2012.** Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7392>. Acesso em: 18 de mar. 2013a.

DNPM (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL). **Relatórios: CFEM – Arrecadação por Substância a partir de 2004. Balanço 2012.** Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/arrecadacao/extra/Relatorios/arrecadacao_cfem_substancia.aspx>. Acesso em: 19 de fev. 2013b.

DUARTE, O. R. **Avaliação quantitativa e análise dos parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos de frutos de Maximiliana maripa (Aubl.) Drude (inajá) como subsídio ao estudo do potencial oleífero de populações promissoras para o estado de Roraima.** Tese (Doutorado em Ciências Biológicas - Botânica). Manaus: INPA/UFAM, 2008.

FERREIRA, A. B. H. **Novo Dicionário da Língua Portuguesa.** Segunda edição. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986. p.294

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. (1985). **Chemistry of Flotation.** New York, 177p.

GUIMARÃES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals Engineering**, v.18, p. 199-204, 2005.

GUNSTONE, F. D. The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses. USA: **CRC Press**, 2004. 307 p. ISBN: 0-8493-2373-8.

HANNA, M.S.; SOMASUNDARAN, P. (1976) **Flotation of Salt-Type Minerals.** Flotation, A.M. Gaudin Memorial volume, AIME, New York, p. 197-272.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura.** Tabela 289: Outros. Rio de Janeiro: IBGE, 2012

LaFLEUR, J, R. **O mercado da castanha do Pará no Brasil.** Recife: Ecotec, 1993, p. 72.

LARSON, R. A., WEBER, E. J. Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry. Flórida: USA. **Lewis Publishers**, 1994.

LEAL, K. Z.; COSTA, V. E. U.; SEIDL, P.R.; Campos, M. P. A.; Colnago, L. A. (1981). **Análise imediata do conteúdo oleaginoso de sementes por ressonância magnética nuclear de carbono-13.** Ciência e Cultura 33(11):1475-1484.

LEHNINGER, A. L. (1976). **Bioquímica.** Tradução: Magalhães, J.R. São Paulo: Editora Edgard Blucher, v.1, p.190-211.

LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation. USA. **Plenum Press**, 1982. 758f.

LIMA, R. M. F. (1989). **Novos coletores na flotação do minério fosfático de Tapira – MG.** Belo Horizonte: UFMG, 200p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais).

MARTINS, L. (2011). **Produção de concentrado de zinco a partir de minério silicatado com redução no teor de carbonatos**, Tese de Doutorado, CPGEM UFMG.

MORETTO, E.; FETT, R. (1989). **Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises**. 2ª. Ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 179p.

MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. SP: Editora Varela , 1998.

MÜLLER, C. H. . **Castanha-do-brasil: estudos agrônômicos**. Belém: Cpatu-Embrapa, 1981 (Documentos, 1)

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3rd edition. USA: CRC Press, 2009. 766 páginas. ISBN: 978-1-4200-6166-6.

OLIVEIRA, J. A. **Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico**. Ouro Preto: UFOP, 2005, 201 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

OLIVEIRA, J. A., LUZ, J. A. M., FERREIRA, E. E. **Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico**. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 59, p. 385-390, 2006.

RODRIGUES, A. J.; BRANDÃO, P. R. G. (1993). The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. **Minerals Engineering** 6 (6):643-653.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Campinas-SP: UNICAMP, 2005, 78 páginas (Dissertação, Mestrado em Química Inorgânica).

SIS, H., CHANDER, S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 839-848, 2003a.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 6a. Ed. Tradução: Macedo, H. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

SOMASUNDARAN, P.; AMANKONAH, O.J.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. (1985). Calciteapatite interactions and their effects in selective flotation using oleates. XVth. **Inter. Min. Proc. Cong.** Cannes. p.244-254.

SORENSEN, E. (1973). On the adsorption of some anionic collectors on fluoride minerals. **J. Colloid Interface Sci.** 45(3):601-607.

VIANA, P. R. M. **Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores**. Belo Horizonte: UFMG, 2006, 224 páginas. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

WANG, Q., HUAND, Q., YIN, P. Study on saponification technology of waste edible oil. 2009.

WOOLLATT, E. (1985). The manufacture of soaps, other detergents and glycerine. England: **Ellis Horwood Limited**.

ZHONG, K.; VASUDEVAN, T.V.; SOMASUNDARAN, P. Flotability of Apatites of Different Type and Origin: Role of Surface Area and Porosity. **International Journal of Mineral Processing**, v. 38, p. 177-188, 2003.