



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MINAS E MEIO AMBIENTE

JÉSSICA KERINA DOS SANTOS PINTO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI NA
FLOTABILIDADE DA APATITA**

Marabá (PA)
Julho de 2014

JÉSSICA KERINA DOS SANTOS PINTO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI 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 Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa), 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)
Julho de 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(Biblioteca Josineide Tavares, Marabá-PA)

Pinto, Jéssica Kerina dos Santos.

Influência dos parâmetros de saponificação do óleo de buriti na flotabilidade da apatita / Jessica Kerina dos Santos Pinto; Orientador, Denílson da Silva Costa. – 2014.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, 2014.

1. Meio ambiente- Amazônia. 2. Flotação. 3. Recursos naturais- buriti. I. Título.

CDD – 22. ed.: 577.09811

JÉSSICA KERINA DOS SANTOS PINTO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI NA
FLOTABILIDADE DA APATITA**

Data da defesa: ____/____/____

Conceito: _____

Banca examinadora:

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

Prof. Dr. Reginaldo Sabóia de Paiva
Professor da Femma (Avaliador)
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Prof. Manoel Ferreira Nunes
Professor da Femma (Avaliador)
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

*A Deus e a minha família, que sempre estiveram
ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, Filho e Espírito Santos, por todos os milagres realizados em minha vida e por está me acompanhando em todos os momentos, inclusive neste.

A minha Família, base de tudo e meu espelho, representada pelos meus pais, Orivaldo Pinto, Simone Pinto e irmã Jaqueline Pinto, obrigado por estarem ao meu lado e me darem muito afeto, amo vocês, Deus não poderia ter me dado uma família melhor.

Ao meu noivo e futuro esposo, Alexandre Sodré Fernandes, que desde 04 de agosto de 2007, é meu companheiro e acima de tudo amigo, e me faz uma mulher totalmente realizada.

A minha avó, Maria dos Santos, um anjo em minha vida, obrigada por existir.

A minha avó, Olinda Pinto (*in memoriam*), por todos os momentos vividos.

Aos meus tios, tias, primos e primas, por estarmos sempre unidos em busca de o melhor para todos.

Ao meu orientador, amigo e professor Denilson da Silva Costa, por ter acreditado em mim, ter me proporcionado trabalhar no laboratório, no qual adquirir muito conhecimento e pelo apoio neste momento tão importante para minha vida e carreira.

Ao professor e amigo Edinaldo Teixeira (Cururu), o qual me apoiou em todas as ocasiões.

Aos professores Reginaldo Sabóia, Karina Fisher e Eliseu Souza Cruz, que além de professores foram amigos.

A todos os professores que ministraram aulas com a intenção de passar conhecimento, pela atenção, apoio e ensinamento dado ao longo desta jornada acadêmica.

As minhas amigas e irmãs Élyda Lima, Kárita Souza e Vivianne de Cássia, as quais apresentaram grande relevância para que este projeto fosse concretizado e sempre faram parte de minha vida.

Aos meus amigos do grupo (PP), Gustavo Macêdo, Daniel Borges, Suelem Rocha, Sylvester Sales, Michael Batista, Rafael Marques, Clayver Carneiro e Everaldo Cunha, os quais me acompanharam nesta trajetória e me fizeram rir muito.

As minhas amigas e parceiras, Priscila Oliveira e Amanda Oliveira, pela amizade e colaboração na realização deste trabalho.

A Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, por ter dado toda a infraestrutura necessária para a minha formação acadêmica.

“Em decorrência do novo cenário buscado pela indústria mineral é provável que insumos extraídos da floresta Amazônica sejam utilizados em grandes escala.”

[Elaboração Própria]

RESUMO

A Amazônia dispõe de quantidade considerável de espécies vegetais cujas propriedades as qualificam como potenciais alternativas aos reagentes tradicionais empregados na flotação de minérios. Pesquisas demonstram a viabilidade técnica da utilização de sais de ácidos graxos, obtidos a partir da hidrólise alcalina de óleos provenientes destas espécies como coletores em flotação de minérios fosfáticos. No entanto, a necessidade de torná-los solúveis em água através da reação de saponificação, que é feita em alta temperatura e tempo elevado de reação, dificulta a sua aplicação a nível industrial. Nesse sentido, o objetivo principal deste trabalho é avaliar diferentes variáveis de saponificação do óleo vegetal extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), oriundo da floresta amazônica, analisando a influência dos parâmetros na flotabilidade da apatita. Nas reações de saponificação variou-se o tempo e temperatura de reação, a proporção álcool/água e a proporção óleo/NaOH. O critério de flotabilidade utilizado foi a microflotação em tubo de *Hallimond* modificado, com emprego de extensor da altura do aparato para evitar o arraste hidrodinâmico. Os resultados de flotabilidade obtidos apontam como as melhores condições: tempo máximo de reação de 20 minutos, proporção óleo/NaOH de 1:0,3, proporção álcool/água de 1:0 e temperatura de reação de 55 °C.

PALAVRAS-CHAVE: hidrólise alcalina; coletores; microflotação.

ABSTRACT

The Amazon region holds a large amount of plant species whose properties qualify them as potential alternatives to traditional reagents used in ore flotation. Investigations demonstrated the technical viability of the use of fatty acid salts, obtained via the alkaline hydrolysis of oils from these species, as collectors in phosphate ore flotation. However, the need to render them water soluble by saponification reaction, which is performed at high temperature and long reaction time, hampers their industrial use. Thus, the main objective of this study is to evaluate different variables of saponification of the vegetable oil extracted from the buriti pulp, originated from the Amazon rainforest, analyzing the influence of the parameters in the floatability of apatite. In the saponification reactions, times and reaction temperature, alcohol/water ratios, and oil/hydroxide ratios were varied. The floatability criterion used was the microflotation test in modified Hallimond tube with height extension to avoid entrainment. The floatability results suggested a saponification method with 20 minutes reaction time, oil/hydroxide ratio of 1:0.3, alcohol/water ratio of 1:0, and temperature of reaction 55 °C.

KEYWORDS: alkaline hydrolysis; collectors; microflotation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura de um Surfactante.....	17
Figura 2 – Ionização de Ácidos Graxos em meio aquoso.....	18
Figura 3 – Ionização e constante de equilíbrio e de acidez de um ácido graxo.....	18
Figura 4 – Solubilidade de reagente e produto na saponificação.....	19
Figura 5 – Micela de ácido graxo envolvida por moléculas de água.....	20
Figura 6 – a) Aspecto geral de uma palmeira do buriti; b) inflorescência em plantas masculinas; c) flores masculinas; d) folha jovem tipo costapalmada; e) fruto maduro inteiro e seccionado com suas partes (Epicarpo, Mesocarpo, Endocarpo e Endosperma.....	25
Figura 7 – Símbolos e estruturas dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti....	27
Figura 8 – Molécula de glicerol.....	30
Figura 9 – Representação de mono, di e triglicerídio.....	30
Figura 10 – Reação de formação dos triglicerídios.....	31
Figura 11 – Numeração estereoespecífica (sn-1, 2 e 3) do glicerol.....	31
Figura 12 – Reação de Saponificação.....	32
Figura 13 – Sistema de manta auquecedora e refluxo utilizado na saponificação.....	44
Figura 14 – Tubo de <i>Hallimond</i> modificado.....	44
Figura 15 – Difratoograma da amostra de apatita.....	47
Quadro 1 – Minerais e reagentes coletores mais comuns na flotação.....	21
Gráfico 1 – Flotabilidade da apatita em função do tempo de saponificação.....	51
Gráfico 2 – Flotabilidade da apatita em função da proporção óleo/NaOH.....	52
Gráfico 3 – Flotabilidade da apatita em função da proporção álcool/água.....	54
Gráfico 4 – Flotabilidade da apatita em função da temperatura de reação.....	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COLETORES NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS	16
3.1.1 Ácidos Graxos e Seus Sais em Meio Aquoso	17
3.1.2 Minerais Flotáveis em Ácidos graxos	20
3.1.3 Mecanismo de Adsorção de Sais de Ácidos Graxos na Superfície Mineral	22
3.1.4 Fatores que Influenciam o Poder de Coleta dos Sais de Ácidos Graxos	23
3.2 ÓLEOS VEGETAIS	24
3.2.1 Generalidades	24
3.2.2 Óleo de Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>)	25
3.2.2.1 Morfologia	25
3.2.2.2 Origem e Aplicações da <i>Mauritia flexuosa</i> L. f.....	26
3.2.2.3 Aspectos Gerais	26
3.2.3 Composição	28
3.2.3.1. Ácidos Graxos	28
3.2.3.2 Glicerídios	29
3.2.3.3 Não-Glicerídeos.....	32
3.2.4 Hidrólise de Óleos Vegetais	32
3.2.4.1 A reação de saponificação	32
3.2.4.2 Grau de Saponificação de Óleos Vegetais.....	34
3.2.5 Outras reações importantes.....	34
3.2.5.1 Rancidez oxidativa	34

3.2.5.2 Hidrogenação catalítica	35
3.3 ROCHAS FOSFÁTICAS	35
3.3.1 Generalidades e Reservas de Fosfato	35
3.3.2 Oferta Mundial.....	36
3.3.3 Produção Interna.....	37
3.3.4 Importação.....	38
3.3.5 Exportação	38
3.3.6 Apatita	38
3.3.7 Flotação da Apatita	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 AMOSTRA DE APATITA.....	42
4.1.1 Difração de raios-X	42
4.1.2 Fluorescência de raios-X.....	42
4.2 ÓLEO VEGETAL AMAZÔNICO	42
4.2.1 Caracterização do Óleo.....	43
4.2.2 Hidrólise Alcalina.....	43
4.2.3 Microflotação em tubo de <i>Hallimond</i> modificado	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 AMOSTRA MINERAL.....	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL	48
5.2.1 Composição das Espécies Vegetais	48
5.3 HIDRÓLISE ALCALINA DO ÓLEO VEGETAL	50
5.4 TESTES DE MICROFLOTAÇÃO.....	50
5.5 ANÁLISE DO TEMPO DE REAÇÃO	50
5.6 ANÁLISE DA PROPORÇÃO ÓLEO/NaOH	52
5.7 ANÁLISE DA PROPORÇÃO ÁLCOOL/ÁGUA.....	53
5.8 ANÁLISE DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	55
6 CONCLUSÃO.....	57

7 RECOMENDAÇÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	58
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

Ao passar do tempo, a mineração foi se consolidando como um dos setores responsáveis pelo desenvolvimento econômico de diversos países. Utilizando-se dos recursos minerais, esta forneceu os insumos necessários para o crescimento e fortalecimento do setor industrial, possibilitando a inovação de produtos e tecnologias. Proporcionando a consolidação de uma sociedade cada vez mais moderna.

Embora o setor mineral constitua um setor de grande importância para a sociedade e economia de qualquer país, é a atividade menos aceita dentro do novo conceito de desenvolvimento sustentável devido à sua natureza. Então, faz-se necessário uma reavaliação dos insumos e processos utilizados pela indústria mineral, de modo a adequá-los aos novos padrões exigidos (COSTA, 2012).

No século XXI, é extremamente necessário que a mineração se comprometa cada vez mais com a integridade ambiental, objetivando desenvolver métodos que não garantam apenas um maior retorno financeiro para seus investidores, mas sim elaborando novas perspectivas socioeconômicas, proporcionando assim uma maior sustentabilidade.

A região amazônica detém quantidade considerável de espécies vegetais cujas propriedades as qualificam como fortes candidatas a serem utilizadas como reagentes na flotação de minérios. Essas espécies apresentam como características principais a alta disponibilidade e o fato de ainda não serem aproveitadas industrialmente em quantidade significativa. Além disso, estes insumos são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, o que evitaria problemas de agressão ambiental e se adapta ao novo cenário buscado pela indústria mineral. A utilização desses insumos também agregaria valor às espécies amazônicas, contribuindo, assim, com o desenvolvimento socioeconômico da região (COSTA, 2012).

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

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.

Para a indústria mineral, seria de grande importância a utilização das espécies amazônicas em escala industrial.

Esta inovação resultaria em um equilíbrio entre o desenvolvimento e a conservação ambiental, respondendo, assim, às exigências da sociedade como um todo, quanto à mitigação dos problemas ambientais que assolam não só o País, mas o mundo.

Além disso, este TCC servirá de incentivo para outros que abordarem a utilização de recursos naturais na indústria mineral, pois o desafio de transformar os recursos da Amazônia em ganhos financeiros e sociais de modo sustentável é extraordinário.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar diferentes variáveis na saponificação do óleo vegetal extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), oriundo da floresta amazônica, analisando a influência dos parâmetros na flotabilidade da apatita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver métodos de saponificação que sejam industrialmente vantajosos, modificando as variáveis tempo e temperatura de reação, proporção álcool/água e proporção óleo/NaOH.
- Valorizar espécie amazônica contribuindo com o desenvolvimento socioeconômico da região.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica, relevante para uma melhor compreensão do que será exposto e discutido no decorrer deste trabalho.

Primeiramente, são abordados tópicos referentes a uso de óleos vegetais como coletores na flotação de minérios. Posteriormente, é apresentado um tópico sobre óleos vegetais. E por fim, é feito um levantamento sobre as rochas fosfáticas, dando enfoque principal para a apatita.

3.1 USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COLETORES NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2009), os óleos vegetais são produtos obtidos de espécies vegetais. De acordo com Hui (1996, apud Carvalho, 2011), São constituídos principalmente de acilgliceróis, isto é, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Óleos vegetais comestíveis são compostos principalmente por triacilgliceróis, formados por uma molécula de glicerol com três ácidos graxos esterificados.

Na maioria das vezes são líquidos à temperatura ambiente, devido à presença de ácidos graxos insaturados (WATKINS et.al., 1996). Hui (1996) apud Carvalho (2011) concordam que em geral, acilgliceróis e fosfolipídios são os principais compostos lipídicos na natureza. Entretanto, os lipídeos normalmente contêm pequenas quantidades de vários componentes minoritários, muitos dos quais têm impacto significativo sobre suas propriedades físicas e químicas.

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

A palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve *surface-active agente*, sendo os surfactantes ou tensoativos compostos orgânicos, compostos por moléculas anfifílicas 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 surfactantes 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 (MEIRELES, 2013).

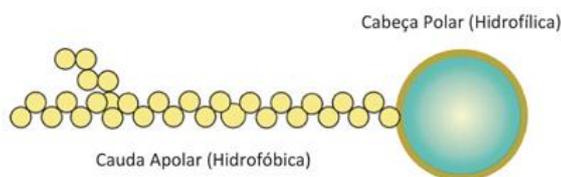


Figura 1 – Estrutura de um Surfactante.

Segundo Leja (1982), 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).

Na exposição de Leja (1982) e de Oliveira (2005) apud Artur (2013), os surfactantes de importância para o processo de flotação podem ser agrupados em monopolares (um grupo polar) e multipolares (mais de um grupo polar), sendo cada um desses grupos 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 Ácidos Graxos e Seus Sais em Meio Aquoso

Existem várias referências a respeito de ácidos graxos e sais em meio aquoso, dentre elas podemos citar Araújo & Galery (1987), de acordo com Costa (2012) os sais de ácido graxo em meio aquoso, dissociam-se e seus íons livres regem com a água formando o próton H_3O^+ e também o ânion carboxilato, este processo pode ser observado na **Figura 2**.

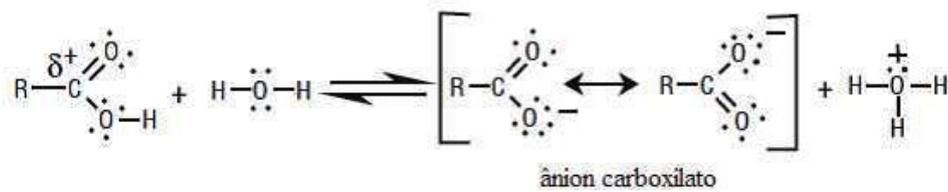


Figura 2 – Ionização de Ácidos Graxos em meio aquoso.
 FONTE: Costa, 2012.

A acidez é expressa pela constante de acidez K_a , a qual relaciona o produto entre as concentrações do ânion carboxilato e do próton com a concentração do ácido não ionizado.

A **Figura 3** mostra a ionização de um ácido graxo em meio aquoso, a constante de equilíbrio da reação e a constante de acidez.

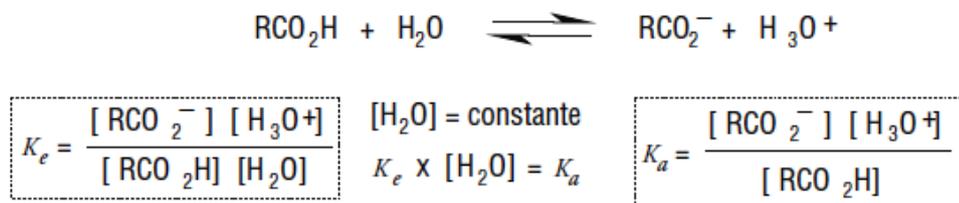


Figura 3 – Ionização e constante de equilíbrio e de acidez de um ácido graxo.
 FONTE – Costa, 2012.

De acordo com Costa (2012), a constante de acidez do ácido (K_a) é obtida através do produto da constante de equilíbrio da ionização de um ácido fraco pela concentração da água. Em decorrência das constantes de acidez dos ácidos carboxílicos, apresentarem valores reduzidos com potências negativas, geralmente são expressas como $\text{p}K_a$, que é o seu logaritmo negativo ou $\text{p}K_a = -\log_{10}K_a$. Para demonstrar como encontrar o seu valor, podemos observar o seguinte exemplo: sendo $K_a = 1 \times 10^{-4} \rightarrow \text{p}K_a = 4,0$. Sendo assim, quanto maior o valor de K_a , pode-se inferir que maior será a acidez e menor o $\text{p}K_a$.

Os ácidos graxos são ácidos fracos, com o $\text{p}K_a$ ($K_a =$ constante de acidez) médio de $4,7 \pm 0,5$ devido serem ácidos fracos, ou seja, com valores de $\text{p}K_a$ variando entre 4 e 5. Sendo que o pH da solução determina a concentração do íon carboxilato e da espécie molecular (FUERSTENAU et al., 1985). Isso infere que, em uma solução com pH 4, aproximadamente metade da concentração do ácido está ionizada, e a um pH maior, por exemplo 7, praticamente todo ácido encontra-se ionizado, gerando um sal com o seu contra-íon; num pH menor que 3 todo o ácido encontra-se protonado (COSTA, 2012). Quando o pH é ácido, predomina a forma molecular, e em pH básico, predomina a forma iônica.

Em flotação, a hidrólise alcalina de óleos vegetais (saponificação) se faz necessária para obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa (**Figura 4**), já que estes, na forma livre ou esterificada ao glicerol, são insolúveis em água (COSTA, 2012).

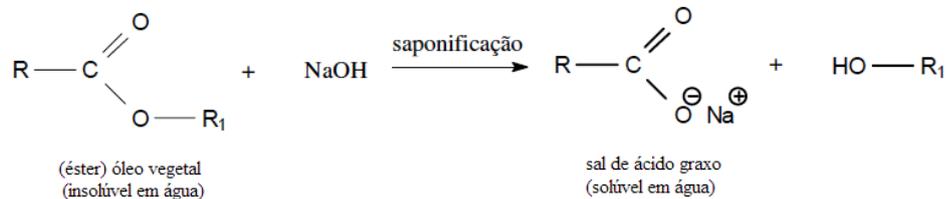


Figura 4 – Solubilidade de reagente e produto na saponificação.
 FONTE – Costa, 2012.

Os sais alcalinos de ácidos graxos em água causam a diminuição da tensão superficial da solução. Isto acontece 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. À medida que a concentração do sal aumenta, a tensão superficial da solução diminui, até que atinja um valor mínimo que se mantém constante mesmo com a adição de mais sal. Essa concentração de carboxilatos é conhecida por concentração micelar crítica (CMC) e representa concentração de sal na qual as micelas começam a se formar (LEJA, 1982).

As micelas, em meio aquoso, são aglomerados coloidais hidrofílicos grosseiramente esféricos, na qual as extremidades polares dos íons carboxilatos estão na superfície da micela, expostas à fase aquosa (meio polar) e as cadeias hidrocarbônicas hidrofóbicas ficam acomodadas no interior da micela, permanecendo em um ambiente não polar. Os cátions sódio são individualmente solvatados (envolvidos por moléculas de água) e se mostram dispersos na fase aquosa (**Figura 5**). Micelas individuais se repelem devido apresentarem superfícies carregadas negativamente, ficando dispersas na fase aquosa (OLIVEIRA, 2005).

A temperatura influencia na solubilidade dos sais. Abaixo do ponto Krafft é desprezível, e ocorre um rápido aumento quando a solução é aquecida acima do ponto Krafft. Este ligeiro aumento de solubilidade é devido às micelas, que começam a se formar quando o ponto Krafft é atingido. Seu valor depende do comprimento da cadeia hidrocarbônica e da força iônica dos contra-íons presentes na solução. Sendo que a temperatura adequada para observação de micelas em solução, é particular para cada surfactante (CAIRES, 1992; LEJA, 1982; OLIVEIRA, 2005).

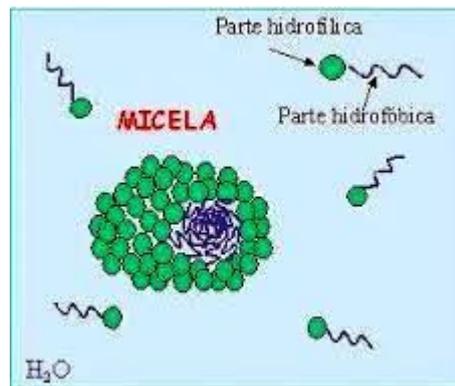


Figura 5 – Micela de ácido graxo envolvida por moléculas de água.

3.1.2 Minerais Flotáveis em Ácidos graxos

O **Quadro 1** desenvolvido por Vianna (2006) mostra alguns minerais conforme o grupo mineralógico a que pertence e os coletores mais usados para a flotação destes minerais. Observa-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

Quadro 1 – Minerais e reagentes coletores mais comuns na flotação.

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
Haletos		Silvita Halita	Aminas ácidos graxos		

FONTE – Viana, 2006.

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

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

Em sistemas envolvendo os minerais levemente solúveis, como a apatita, é de suma importância a solubilidade dos minerais envolvidos, assim como a solubilidade dos ácidos graxos, já 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 coloca o tamanho das cadeias hidrocarbônicas em relevância (VIANA, 2006).

Fuerstenau e Han (2002) dizem que, em flotação, surfactantes adsorvem como íons individuais, moléculas neutras, hemimicelas ou como precipitado de surfactante-metal. O mecanismo envolvido é função do tipo e da concentração do surfactante e da solubilidade do mineral. Porém, 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 (MEIRELES 2013).

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 é explicada pela formação de um sal do coletor na superfície do mineral (insolúvel em água) e a

adsorção física como mecanismo complementar que ajuda 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.

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

Algumas características da cadeia hidrocarbônica dos carboxilatos influenciam na eficiência destes como agentes coletores. Dentre elas destacam-se o número de átomos de carbono e o grau de insaturação. A elevação do número de átomos de carbonos na cadeia hidrocarbônica (porção hidrofóbica da molécula) provoca o aumento da hidrofobicidade do coletor em meio aquoso. Com isso, a atividade superficial dos carboxilatos de uma mesma série homóloga também aumenta (OLIVEIRA, 2005).

De acordo com Costa (2012), além dos fatores já citados, 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, oleico, linoleico 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 ser 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/P_2O_5) e os teores de MgO no concentrado) foram 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

3.2.1 Generalidades

A sociedade mundial tem debatido a respeito dos danos causados pela mineração, e com o propósito de obter alternativas que diminuam esses impactos, vem se destacando cada vez mais, estudos a respeito de óleo vegetais para obtenção de coletores em flotação. Neste cenário, o óleo de buriti desponta como uma matéria prima considerada promissora na elaboração de coletores que venham a substituir os convencionais, os quais apresentam um elevado valor comercial.

A espécie vegetal amazônica cujo óleo será objeto de estudo para este trabalho é o buriti (*Mauritia flexuosa*). Sendo constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres.

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. 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 (OLIVEIRA, 2005; NUNES, 2009).

Apenas parte das diferentes características físicas e químicas de óleos e gorduras é causada pelas características do ácido graxo isoladamente ou por aqueles ácidos graxos que estão em pequenas quantidades. Os principais parâmetros que influenciam nas características

de óleos e gorduras são o grau de insaturação e a distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol (BOCKISCH, 2004).

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 de Buriti (*Mauritia flexuosa*)

3.2.2.1 Morfologia

Palmeira monocaule, pantas masculinas e femininas separadas (dióica), com até 30 m de altura, estipe (caule) liso medindo no máximo 50 cm de diâmetro, coroa foliar com presença de folhas verdes e senescentes, tipo costapalmadas, bainha aberta, tamanho da folha até 6,0 m de comprimento e 250 segmentos (folíolos). Inflorescência dióica interfoliar com ráquulas pendentes, frutos elipsóide-oblongos, epicarpo (casca) coberto por escamas córneas, mesocarpo (polpa) carnoso, endocarpo (tegumento) fino, medindo 6,24 x 3,89 cm de diâmetro, de coloração marrom-avermelhada na maturidade. Cada fruto possui uma semente com endosperma homogêneo e duro. Plântulas com folhas palmadas (MIRANDA & RABELO, 2008).



Figura 6 – a) Aspecto geral de uma palmeira do buriti; b) inflorescência em plantas masculinas; c) flores masculinas; d) folha jovem tipo costapalmada; e) fruto maduro inteiro e seccionado com suas partes (Epicarpo, Mesocarpo, Endocarpo e Endosperma).

FONTE – Carvalho, 2011.

3.2.2.2 Origem e Aplicações da *Mauritia flexuosa* L. f.

É uma planta de origem amazônica, com ampla distribuição na região, ocorrendo na Colômbia, Venezuela, Trinidad, Guianas, Equador, Peru, Bolívia (Santa Cruz) e no Brasil nos Estados do Amazonas, Bahia, Ceará, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Pará, Piauí, Roraima, São Paulo e Tocantins (EMBRAPA, 2005).

O buriti (*Mauritia flexuosa* L. f) é uma das palmeiras presentes em maior proporção na região Amazônica do Brasil, que fornece materiais para uma variedade de aplicações (DURÃES et al., 2006).

As folhas são usadas como cobertura para casas, fornecendo ainda fibras para artesanato, empregadas na confecção de esteiras, redes, cordas, chapéus, etc. O buriti também fornece palmito comestível. Do fruto se extrai o óleo de miriti, comestível e empregado na fritura de alimentos. A sua polpa é bastante apreciada e após a fermentação fornece o vinho de buriti, consumido com açúcar e farinha de mandioca. Também é empregada no preparo de doces, sorvetes, picolés, refrescos, etc. A amêndoa é espessa e duríssima, semelhante ao marfim vegetal, embora de qualidade inferior, presta-se a vários trabalhos, da confecção de botões a pequenas esculturas (EMBRAPA, 2005).

Da polpa também se extrai um óleo com características organolépticas de sabor e aroma agradáveis, qualificados por um potencial de pró-vitamina A, que pode ter inúmeras aplicações na indústria de produtos alimentícios como corante natural de margarinas, queijos e algumas massas alimentícias. A cor avermelhada do óleo é usada como envernizantes de couros e peles. Também é remédio energético recomendado como vermífugo (EMBRAPA, 2005).

3.2.2.3 Aspectos Gerais

Entre as características do óleo de buriti relatadas por Albuquerque et al. (2005), como a densidade $0,86\text{g cm}^3$, índice de iodo $77,2\text{cg I}_2\ 100\text{g}^{-1}$, índice de saponificação $169,9\text{mg KOH g}^{-1}$ e ponto de fusão a 12°C ; destaca-se a sua coloração vermelho-alaranjada, devido à presença do alto teor de carotenoides.

O óleo do buriti contém em sua composição química elevada concentração de ácido oleico estando este na maioria das vezes sob a forma de triglicerídeos (DURÃES et al., 2006; ALBUQUERQUE et al., 2005). Apresenta um alto teor de ácidos graxos insaturado, bastante

semelhante ao azeite de oliva (*Olea europaea*) e óleo de abacate (*Persea americana*) (**Tabela1**) (SILVA, 2002) apud (CARVALHO, 2011).

Tabela 1 – Teor de ácidos graxos em diversos óleos.

%	Ácidos graxos	Buriti	Tucumã	Oliva	Abacate	Dendê
12:0	Láurico	-----	-----	-----	-----	0,1-1,0
14:0	Mirístico	0,1	-----	0,67	0,02-0,13	0,9-1,5
16:0	Palmítico	17,3-19,3	13,86	10-11,7	19,8-22,7	41,8-46,8
18:0	Esteárico	1,86-2,0	9,80	2,15	0,5-1,0	4,2-5,1
20:0	Araquídico	-----	0,82	0,48	-----	0,2-0,7
16:1	Palmitoleico	-----	0,17	1,45	3,9-5,6	0,1-0,3
18:1	Oleico	73,3-78,7	46,81	73,8-78	60-71	37,3-40,8
18:2	Linoleico	2,4-3,9	26,13	7-9,8	7,1-15,3	9,1-11
18:3	Linolênico	2,17-2,2	0,93	-----	0,37-1,03	0-0,6

FONTE – Silva (2002) apud Carvalho (2011).

As fórmulas estruturais dos principais ácidos graxos estudados estão representadas na **Figura 7** (SOUZA, 2012).

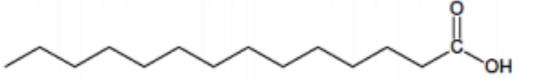
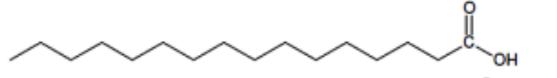
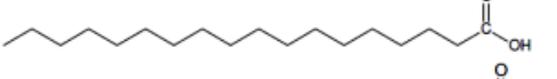
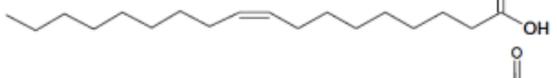
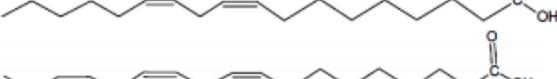
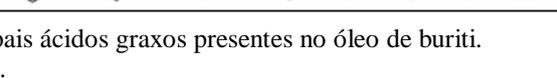
Ácido	Símbolo	Fórmula Estrutural
Mirístico	C14:0	
Palmítico	C16:0	
Esteárico	C18:0	
Oléico	C18:1	
Linoléico	C18:2	
Linolênico	C18:3	

Figura 7 – Símbolos e estruturas dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti.
FONTE – Pereira (2008) apud Souza (2012).

Geralmente, os ácidos graxos naturais não apresentam cadeia ramificada e detêm um número par de átomos de carbonos. Alguns apresentam cadeia insaturada e, quando isso acontece, as posições das duplas ligações estão normalmente na configuração *cis* que ocorrem comumente entre os átomos C9-C10, C12 ou C15; enquanto que, ligações triplas em ácidos graxos são extremamente raras (SOLOMONS, 1996).

3.2.3 Composição

Os constituintes dos óleos vegetais podem ser agrupados em duas categorias: os glicerídios, essencialmente constituídos de ácidos graxos, e os não-glicerídios. A seguir, são apresentados os ácidos graxos, os glicerídios e os não-glicerídios (OLIVEIRA, 2005).

3.2.3.1. Ácidos Graxos

De acordo com Carvalho (2011), os ácidos graxos são os blocos construtores de diversas classes de lipídeos, incluindo acilgliceróis, fosfogliceróis, glicolipídios, esteróis e algumas ceras. Todos os ácidos consistem em uma cadeia hidrocarbônica e um terminal carboxílico.

Segundo Gunstone (2004), mais de 1.000 ácidos graxos naturais já foram identificados. Estes variam em comprimento de cadeia, número, posição e configuração de suas duplas ligações, além da 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 são ácidos carboxílicos, normalmente monocarboxílicos, que podem ser representados pela forma RCOOH. Na maioria das vezes, o grupamento R é uma cadeia carbônica longa, não ramificada, com número par de átomos de carbono, podendo ser saturada ou conter uma ou mais insaturações. O grupo carboxila constitui a região polar e a cadeia R, a região apolar da molécula (GRAZIOLA et al., 2002).

Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados. Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão unidos por ligações simples, ao passo que nos insaturados apresentam-se também 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 & FETT, 1989).

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).

Os ácidos graxos mais frequentes possuem de 4 a 22 carbonos, sendo os mais comuns aqueles com 16 e 18 carbonos, dentre eles os saturados, temos o palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), e os insaturados oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (SCRIMGEOUR, 2005).

A nomenclatura Iupac (União Internacional de Química Pura e Aplicada) para os ácidos graxos, determina 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, e – dienóico para os di-insaturados e assim por diante (MORETTO, 1998).

Convém destacar, conforme os estudos de Oliveira (2005) que os ácidos graxos saturados não possuem ligações duplas em suas cadeias carbônicas e cada ligação simples do “esqueleto” possui completa liberdade de rotação, proporcionando grande flexibilidade à molécula. Em temperatura ambiente, os ácidos graxos com menos de dez carbonos na cadeia são líquidos e os com dez ou mais carbonos na cadeia são sólidos.

De acordo com Gunstone (2004) os ácidos graxos de origem natural revelam várias 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.

3.2.3.2 Glicerídios

De acordo com Moretto (1998) apud Oliveira (2005), 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 triglicerídio, 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.

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*).

Entre os glicerídios (mono, di e triglicerídios – **Figura 9**), 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 % (MORETTO, 1989; LEHNINGER, 1976) apud (OLIVEIRA, 2005).

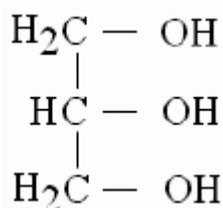
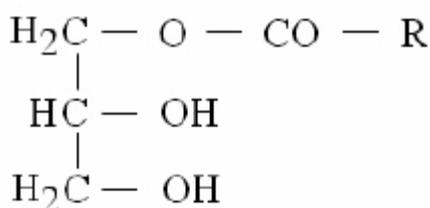
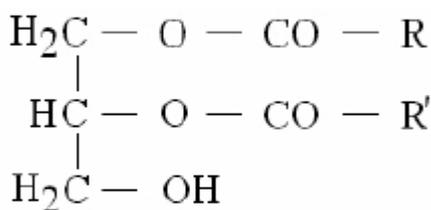


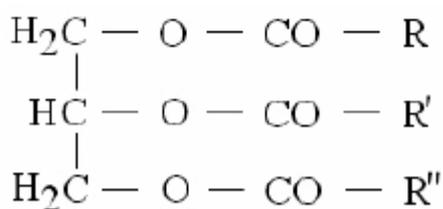
Figura 8 – Molécula de glicerol.
FONTE – Oliveira, 2005.



Monoglicerídio



Diglicerídio



Triglicerídio

Figura 9 – Representação de mono, di e triglicerídios.
FONTE – Oliveira, 2005.

Os ácidos graxos representam a parte reativa das moléculas dos glicerídios e influenciam demais nas suas propriedades físicas e químicas. Apesar de inúmeros ácidos graxos serem encontrados na natureza, a maior parte dos seus ésteres é uma 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 ($-O-COR$) (OLIVEIRA, 2005).



Figura 10 – Reação de formação dos triglicerídios.
 FONTE – Oliveira, 2005.

Quando as cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos (radicais R, R', R'') são iguais, os triglicerídios são denominados simples; quando são diferentes, são chamados de mistos (OLIVEIRA, 2005).

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 triglicerídio simples que tem o glicerol esterificado por três ácidos oleicos. Palmitoestearoleína é o nome dado ao triglicerídio 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 (Moretto, 1998).

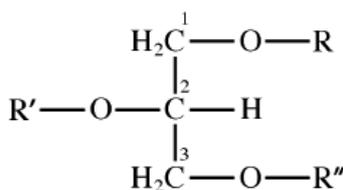


Figura 11 – Numeração estereoespecífica (*sn*-1, 2 e 3) do glicerol.
 FONTE – Costa, 2012.

3.2.3.3 Não-Glicerídeos

Os não-glicerídios são os óleos vegetais em quantidades menores que 5% nos óleos brutos e abaixo de 2% nos refinados. Segundo Moretto & Fett (1998) apud Oliveira (2005), classificam-se em:

- Ceras: são álcoois mono-hidroxílicos de longa cadeia hidrocarbônica, também conhecidos como álcoois graxos, que se apresentam nos óleos quase sempre esterificados aos ácidos graxos. Os óleos vegetais de milho, de arroz e de soja, entre outros, contêm quantidades suficientes de ceras (aproximadamente 0,005%) para apresentarem certa turbidez quando a temperatura ambiente é baixa.
- Esteróis: são álcoois cristalinos de estrutura bastante complexa, sendo que os obtidos por fontes vegetais são coletivamente designados fitosteróis e compreendem, na maioria das vezes, a maior parte da chamada matéria insaponificável dos óleos. Além dos não-glicerídios citados, também são encontrados nas composições dos óleos vegetais: hidrocarbonetos, antioxidantes, carotenoides, clorofila e outros.
- Fosfoglicerídios: são os não-glicerídios de maior ocorrência nos óleos brutos e caracterizam-se estruturalmente pela presença do glicerol (nem sempre), esterificado por ácidos graxos e fosfóricos. O óleo refinado praticamente não possui fosfatídeo.

3.2.4 Hidrólise de Óleos Vegetais

3.2.4.1 A reação de saponificação

O processo de hidrólise alcalina dos óleos, mais conhecido como saponificação, consiste na hidrólise total ou parcial dos triglicerídios, geralmente em meio aquoso e sob aquecimento (por vezes prescindível), tendo álcali (base) como catalisador. Os produtos da reação são moléculas de glicerol e a mistura de sais alcalinos de ácidos graxos ou os carboxilatos de sódio (OLIVEIRA, 2005):

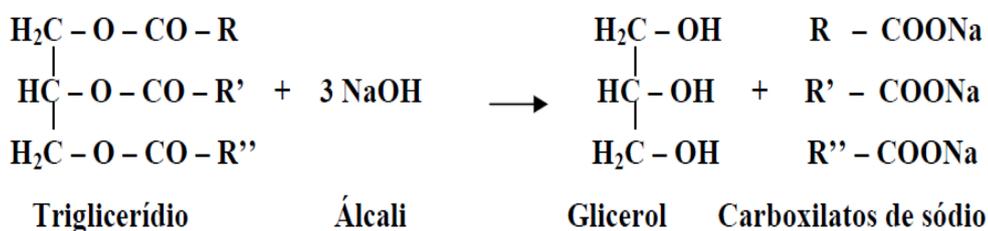


Figura 12 – Reação de Saponificação.
 FONTE – Oliveira, 2005.

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).

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) apud MEIRELES (2013).

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.

Pode-se utilizar, na saponificação dos óleos vegetais (para saponificar os ácidos graxos esterificados ao glicerol e neutralizar os ácidos graxos livres), hidróxido de sódio (normalmente o mais empregado), hidróxido de potássio, uma mistura dos hidróxidos de sódio e de potássio, ou ainda carbonatos de sódio e de potássio, amônia e bases orgânicas nitrogenadas, como as etanolaminas, por exemplo. Bases dos metais cálcio e magnésio formam sais de ácidos graxos consideravelmente insolúveis em água (WOOLLATT, 1985) apud OLIVEIRA (2005).

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 Sundberg (1993, apud Costa, 2012), a catálise básica específica acontece porque o íon OH^- é um nucleófilo 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).

De acordo com Woollatt (1985, apud Meireles 2013), durante a saponificação dos óleos são formados: diglicerídido, monoglicerídido e, por último, o glicerol. O sabão que vai sendo formado age como catalisador da reação.

A esterificação é a reação que acontece em sentido contrário ao da hidrólise do éster (MORETTO e FETT, 1998).

Uma maneira de provocar a saponificação completa do óleo é inicialmente adicionar óleo em excesso, obtendo-se quantidade mínima de álcali livre. Logo depois, adiciona-se excesso de álcali para completar a saponificação. O álcali livre residual retorna à primeira etapa (WOOLLATT, 1985) apud (OLIVEIRA, 2005).

3.2.4.2 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) apud (MEIRELES 2013).

Estudos indicam também que o grau de saponificação está ligado diretamente à ação coletora dos ácidos graxos (MARTINS, 2011), exercendo uma influência expressiva na flotabilidade de espécies minerais (MEIRELES, 2013).

3.2.5 Outras reações importantes

Segundo Costa (2012), os ácidos graxos representam a parte reativa das moléculas dos glicerídios. Todos eles contêm o grupo carboxila e muitos também contêm uma ou mais dupla ligação e a química dessas moléculas envolve uma ou ambas dessas funcionalidades. A seguir são apresentados outros tipos de reações químicas em óleos vegetais, sendo que somente oxidação pode ocorrer naturalmente.

3.2.5.1 Rancidez oxidativa

Também denominada auto-oxidação, está diretamente relacionada aos ácidos graxos insaturados. Ocorre a oxidação das insaturações presentes nos ácidos graxos, pelo oxigênio

atmosférico. Quanto maior o número de insaturações na cadeia, maior a reatividade (MORETTO, 1998).

3.2.5.2 Hidrogenação catalítica

O processo de hidrogenação consiste em colocar em contato, óleo e hidrogênio, na presença de um catalisador metálico que pode ser Ni (níquel) ou Pt (platina), finamente divididos, em geral a 200 °C e sob pressão. O resultado é a saturação (rompimento) das ligações duplas presentes nas cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos constituintes, com a incorporação dos átomos de hidrogênio envolvidos (SOLOMONS, 1996; MORETTO, 1989) apud (ARTUR, 2013).

3.3 ROCHAS FOSFÁTICAS

3.3.1 Generalidades e Reservas de Fosfato

O nome fósforo tem origem grega (*phós*, “luz”, e *phóros*, “transportador”) e significa “possui brilho” devido à sua propriedade de brilhar no escuro quando exposto ao ar (OLIVEIRA, 2007).

De acordo com Souza e Fonseca (2009), o fósforo, símbolo químico “P”, é um elemento pertencente ao grupo dos metaloides, integrante do grupo V da Tabela Periódica dos Elementos, com número atômico 15. Esse mineral se apresenta abundantemente distribuído no globo terrestre (ocorre sob a única forma estável, como íon ortofosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$, com oxidação mais estável, o “pentavalente”), através de seus diversos compostos, mais comumente na forma de sais, denominados fosfatos, sendo esses compostos muito ativos, mesmo a baixas temperaturas.

Os concentrados fosfáticos são usualmente expressos em função de seu percentual em pentóxido de fósforo (P_2O_5), principalmente nos meios técnicos e científicos, no comércio e na indústria, porém é mais comum expressá-lo em termo de seu conteúdo em F.T.C – fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, também conhecido como Bone Phosphate of Lime – BPL (SOUZA E FONSECA, 2009),

Os fosfatos sedimentares são mais comuns; 80% da produção mundial e aproximadamente 70% das reservas de rocha fosfática mundial são desse tipo. Minérios

fosfatados de origem sedimentar marinha estão localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, noroeste do Saara e Oriente Médio. Já os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos estão presentes na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outras áreas (SOUZA, 2001) apud (OLIVEIRA, 2007).

Os complexos alcalino-carbonatíticos são os responsáveis por 80% das reservas brasileiras, que estão fortemente concentradas nos estados de Minas Gerais, Goiás e São Paulo. O município de Tapira, que pertence à microrregião de Araxá, na mesorregião do Triângulo mineiro e Alto do Paranaíba, no estado de Minas Gerais é o detentor de um dos maiores depósitos de fosfato do Brasil. Geologicamente, a jazida pertence ao complexo alcalino-carbonatítico de Tapira, que por sua vez, faz parte da Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP). Esta província reúne rochas magmáticas alcalinas de idade Neocretácea (90-80 Ma) que ocorrem na margem NE da Bacia do Paraná e cuja origem está ligada à atividade da pluma mantélica de Trindade GIBSON et. al., (1995) apud BROD (2001). O intemperismo tropical predominante na região favorece a concentração econômica de fosfato e nióbio, além de titânio e terras raras, que ainda não são aproveitados comercialmente. O *site* [<http://webmineral.com>] apud BROD (2001), lista 370 minerais com teores de fósforo acima de 10%. Desta lista, 96 têm teores superiores aos da apatita que é de 18,96% de P. Entretanto, em sua maioria, essas espécies têm apenas valor científico, do ponto de vista mineralógico. Com isso, somente os membros da série da apatita são considerados minerais-minério de fósforo.

3.3.2 Oferta Mundial

A produção mundial de fosfato no ano de 2012 foi de 210.000 t, superando tanto a produção de 2011 como a de todos os anos anteriores. O maior produtor mundial foi a China, com 42,4% do total, seguida, em menor escala, por Estados Unidos, Marrocos, Rússia e Brasil. Estes países são responsáveis, juntamente com a Índia e a União Europeia, e excluindo o Marrocos, por 70% do consumo mundial de fertilizantes (DNMP, 2012).

O Brasil praticamente consegue atender sua demanda interna de concentrado de rocha fosfática, no entanto, esse patamar não se mantém ao longo da cadeia de fertilizantes, pela ausência de outros insumos, como enxofre e amônia, necessários para a produção dos produtos intermediários, o que têm ocasionando onerosos dispêndios com a importação.

Tabela 2 – Produção Mundial.

DISCRIMINAÇÃO	PRODUÇÃO (10 ³ t)		
	2011 ^(r)	2012 ^(p)	(%)
Países			
Brasil ⁽²⁾	6.738	6.740	3,2
China	81.000	89.000	42,8
Estados Unidos da América	28.100	29.200	14,0
Marrocos e Saara Ocidental	28.000	28.000	13,5
Rússia	11.200	11.300	5,4
Jordânia	6.500	6.500	3,1
Tunísia	5.000	6.000	2,9
Egito	3.500	3.000	1,4
Israel	3.100	3.000	1,4
Peru	2.540	2.560	1,2
Austrália	2.650	2.600	1,3
Síria	3.100	2.500	1,2
África do Sul	2.500	2.500	1,2
Outros Países	14.072	15.055	7,2
Total	198.000	207.955	100,0

FONTE – DNPM/DIPLAM; USGS – Mineral Commodity Summaries 2013; ANDA.

(1) Nutrientes em P₂O₅; (2) reserva lavrável; (r) revisado; (p) dado preliminar.

3.3.3 Produção Interna

A produção de rocha fosfática no Brasil é realizada principalmente nos complexos de Tapira-MG, Araxá-MG, Catalão-GO e Cajati-SP, cujos teores de P₂O₅ na rocha estão em torno de 12%. Após a extração do minério ocorre sua concentração em usinas localizadas nos próprios complexos que elevam os teores a cerca de 35% de P₂O₅, produto esse a ser utilizado na produção de ácido fosfórico.

O maior produtor nacional é o complexo localizado no município de Tapira, operado pela empresa Vale, que respondeu em 2012 por 30% da produção nacional de concentrado, que é enviado para o município de Uberaba para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes. No município de Catalão, há os complexos operados pelas empresas Anglo/Copebrás e Vale, sendo que a Anglo/Copebrás foi responsável em 2012 por 20% da produção nacional de concentrado, enquanto que a Vale produziu 15%. O concentrado da Vale é enviado para os municípios de Guará-SP, Uberaba-MG e Catalão. Já no município de Araxá a Vale opera a mina do Barreiro e, em 2012, iniciou a frente denominada F4. Assim, Barreiro e F4 resultaram em 16% da produção nacional de concentrado. Outro complexo a ser mencionado é o do município de Cajati-SP, onde a Vale produziu em 2012 cerca de 8% do concentrado produzido no país. O restante da produção foi proveniente de Lagamar-MG, operado pela empresa Galvani, de Patos de Minas-MG, operado pela empresa Vale, Angico dos Dias e

Irecê, na Bahia, operados pela Galvani, Registro-SP, operado pela empresa Social e, finalmente, Arraias-TO, operado pela MBAC.

Desta forma, a empresa Vale detém 70% da produção nacional de concentrado, seguida pela empresa Anglo/Copebrás, com 20%. O estado de MG é responsável por 50% da produção nacional de concentrado e GO por 35%.

3.3.4 Importação

Em 2012 igualou-se a importação de concentrado proveniente do Peru, mina de Bayovar, da Vale, com o concentrado proveniente do Marrocos, já que cada país exportou para o Brasil cerca de 500 mil toneladas gerando dispêndios de US\$ 178.700.000 (NCM 25101010 Fosfatos de cálcio, naturais, não moídos). O ácido fosfórico teve a importação reduzida à metade tanto na quantidade quanto no dispêndio (NCM 28092019 Outros ácidos fosfóricos), enquanto que entre os produtos intermediários, houve a diminuição nas quantidades e dispêndios, mas mesmo assim ultrapassando os 2 bilhões e meio de dólares (DNPM, 2012).

3.3.5 Exportação

O item significativo foi a NCM 31052000 (Adubos ou Fertilizantes com Nitrogênio, Fósforo e Potássio) com 374.392 t que gerou em 2012 cerca de 201 milhões de dólares de divisas.

3.3.6 Apatita

A apatita é um mineral-minério de fósforo (com teor variando de 5 a 15% de P_2O_5) que se encontra quase sempre presente nas rochas carbonatíticas (SOUZA E FONSECA, 2009).

Devido ao componente fósforo, a principal aplicação da apatita é na fabricação de ácido fosfórico, como matéria-prima para fertilizantes (SOUZA E FONSECA, 2009).

Segundo Souza e Fonseca (2009), a maioria dos minérios de fósforo dessas rochas pertence ao grupo da apatita, representado pela fórmula: $Ca_5 (F, Cl, OH) (PO_4)_3$ – que é um fosfato cristalino de cálcio com flúor, de cor variável, brilho vítreo, dureza cinco, densidade

entre 3,1 a 3,2 g/cm³, apresentando fratura conchoidal, com teor de P₂O₅, nesse tipo de depósito, oscilando de 4% a 15%. Às vezes, mostra fluorescência amarela-laranjada e termoluminescência branco-azulada. Quando bem cristalizada pode chegar ao estágio, de ser considerada como gema e ser confundida com outros minerais. Os depósitos de apatita têm uma mineralogia extremamente complexa, tendo impurezas, contaminantes de influência marcante no rendimento (recuperação) de fósforo nas plantas (usinas) de beneficiamento desses minérios, resultando em altos custos de produção, muito embora já tenham ocorrido avanços tecnológicos, para aproveitamento dessa apatita.

Existem diversas variedades de apatita e as mais comuns são a fluorapatita [Ca₅(PO₄)₃(F)], a hidroxiapatita [Ca₅(PO₄)₃(OH)] e, mais raramente, a cloroapatita [Ca₅(PO₄)₃(Cl)]. A composição da apatita depende do meio de formação, mas é também influenciada pela necessidade de compensação de cargas quando ocorrem substituições entre íons de carga diferente em relação à apatita ideal. Na apatita de carbonatitos, a substituição por ETR (Elementos Terras Raras) é muito importante, refletindo a composição do magma e sua evolução TOLEDO (2001) apud BROD. Complexos carbonatíticos são frequentemente associados à magmatismo alcalino sódico, caso em que as rochas silicáticas nesses complexos são da série ijolítica. Todavia, os complexos carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba são de afiliação potássica BROD.*et. al.*, (2000) apud BROD, e não contém rochas da série ijolítica. Numa perspectiva petrogenética podem ser considerados como formados por rochas pertencentes a três séries de diferenciação distintas (bebedourítica, foscorítica e carbonatítica).

O grupo das apatitas é caracterizado pelo elevado número de substituições dos íons da rede cristalina, sendo que fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita são as apatitas naturais mais comuns e são classificadas de acordo com o conteúdo aniônico de F⁻, Cl⁻, OH⁻, respectivamente. O cátion alcalino é normalmente cálcio (Ca²⁺), mas pode ser substituído por sódio (Na⁺), manganês (Mn²⁺), estrôncio (Sr²⁺), potássio (K⁺) etc. O ânion trivalente, geralmente PO₄³⁻, pode ser substituído por SO₄²⁻, SiO₄⁴⁻, CO₃²⁻, AsO₄³⁻, VO₄³⁻ e CrO₄²⁻ (TOLEDO e PEREIRA, 2001 apud BARROS, 2005) apud (OLIVEIRA, 2007).

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 para depósito. Devido a esse fato, pode-se notar diferentes respostas à flotação de apatitas de diversas localidades (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

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 (SOUZA E FONSECA, 2009).

3.3.7 Flotação da Apatita

A produção de concentrado fosfático brasileiro começou em 1943 e desde então tem passado por constante desenvolvimento, com uma tendência forte para um aumento de mercado.

A flotação tem sido uma etapa fundamental no processo de concentração de minérios fosfáticos. Cerca de 6 bilhões de toneladas de minérios são beneficiadas anualmente por esse método.

A flotabilidade e as características de dissolução e adsorção, de apatitas de diferentes tipos (ígneas ou sedimentar) e a origem são claramente influenciadas pela área superficial (OLIVEIRA, 2007); (ZHONG et al. 1993).

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) apud Meireles (2013) 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.

A apatita é um mineral levemente solúvel, é caracterizado por solubilidade moderada, menor que as de minerais altamente solúveis como silvita (KCl) e halita (NaCl) e muito superior à maioria dos minerais constituídos por óxidos e/ou silicatos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

A Característica de solubilidade do mineral é importante para a flotação devido ao fato de determinar, além da composição química da fase aquosa, a carga da interface, afetando diretamente a reação da espécie dissolvida com os reagentes de flotação.

Rodrigues e Brandão (1993) realizaram testes de microflotação com apatitas de várias origens e verificaram que as apatitas com maiores graus de cristalinidade mostraram melhores performances. Os piores resultados foram obtidos por apatitas com menores graus de cristalização isso foi atribuído às suas maiores solubilidades e menores estabilidades na interface água-mineral.

Somasundaran et al (1985) apud Meireles (2013), 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.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é realizado um detalhamento dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, verificação da composição química, através da fluorescência de raios X (FRX) do mineral apatita, caracterização e hidrólise alcalina (saponificação) do óleo vegetal de Buriti e testes de microflotação.

4.1 AMOSTRA DE APATITA

4.1.1 Difração de raios-X

Realizou-se a análise mineralógica da apatita em um 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. Utilizou-se o método do pó e a varredura 2θ variou de $4,05$ a $89,91^\circ$ com espaçamento de $0,06^\circ$. Obteve-se a identificação das fases cristalinas 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

Realizou-se a caracterização química da apatita 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). Analisou-se a amostra utilizando o método de análise semiquantitativa EQUA_OXIDES. O método utilizado é pré-calibrado de fábrica (standardless) para varredura de Na a U.

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

4.2 ÓLEO VEGETAL AMAZÔNICO

Avaliou-se o óleo vegetal oriundo da floresta amazônica extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*).

O óleo vegetal foi obtido por prensagem mecânica, e cedido pela empresa AMAZON VELAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, localizada no município de Ananindeua-PA e não foi submetido a nenhum processo de beneficiamento.

4.2.1 Caracterização do Óleo

A caracterização do óleo de Buriti efetuou-se 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).

Avaliaram-se as seguintes propriedades: composição em ácidos graxos, índice de acidez (via úmida), índice de iodo (método indireto) e índice de saponificação (método indireto). Efetuaram-se as análises no laboratório de tratamento de minérios da Unifesspa e a composição em ácidos graxos (via cromatografia gasosa) realizou-se no departamento de química da UFMG.

4.2.2 Hidrólise Alcalina

O uso de óleos como coletores aniônicos na flotação, requer que estes sejam saponificados, ou seja, torná-los solúveis em água através da hidrólise alcalina.

Para a hidrólise alcalina (saponificação) utilizou-se dois gramas do óleo de buriti, um sistema de manta aquecedora e refluxo. Os parâmetros analisados foram: tempo e temperatura de reação, proporções de óleo/NaOH e álcool/água. Neste trabalho utilizou-se álcool etílico (etanol) e água destilada.

Para a análise da influência do tempo na flotabilidade da apatita, fixou-se a temperatura de reação em aproximadamente 75°C e as proporções óleo/NaOH e álcool/água em 1:0,15 e 1:0 (100% de álcool), respectivamente. Esta mistura foi colocada em um balão e aquecida em tempos variáveis de 20, 40, 60 e 80 minutos.

Para verificar a influência da proporção óleo/NaOH, repetiu-se os parâmetros temperatura e proporção álcool/água utilizados anteriormente, e fixou-se o tempo de reação em 20 minutos. Avaliaram-se as proporções em 1:0,15; 1:0,3; e 1:0,5.

Para avaliar a influência da proporção álcool/água na flotabilidade do mineral, definiu-se a proporção óleo/NaOH em 1:0,3 e o tempo e temperatura de reação em 20 minutos e aproximadamente 75°C respectivamente. Avaliaram-se os valores em 1:1, 3:1 e 1:0.

Para analisar a influência da temperatura de reação utilizou-se os parâmetros 20 minutos de reação, proporção 1:0,3 de óleo/NaOH e proporção álcool/água de 1:0. Variaram-se as temperaturas de reação em 27, 35, 55 e 75°C.



Figura 13 – Sistema de manta aquecedora e refluxo utilizado na saponificação.

4.2.3 Microflotação em tubo de *Hallimond* modificado

Realizaram-se os ensaios de microflotação da apatita em duplicata utilizando tubo de *Hallimond* modificado com emprego de extensor de altura para evitar o arraste excessivo (**Figura 14**).



Figura 14 – Tubo de *Hallimond* modificado.

Nos ensaios utilizaram-se as condições vazão de gás, tempo de condicionamento e de flotação, massa e granulometria do mineral, agitação e pH definidas por Costa (2012).

A agitação, para a qual era necessário que todo material ficasse em suspensão sem haver arraste hidrodinâmico, foi determinada por observação visual.

Tabela 3 – Condições dos testes de microflotação.

Condições	Valores
Vazão de Ar (cm ³ /min)	40
Tempo de condicionamento (min)	4
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-300+106
Concentração de coletor (mg/L)	Variável
Ph	~10

FONTE: Elaboração Própria.

Nos testes utilizaram-se as condições sumariadas na tabela acima, e as concentrações testadas foram de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,5; e 10,0 mg/L. A flotabilidade da apatita (em %) foi determinada a partir da relação entre a massa flotada e a massa total da amostra, descontando o arraste (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.

O procedimento empregado está descrito a seguir:

- pesagem de 1 g de mineral puro com tamanho entre -300+106 µm;
- pesagem do papel de filtro e sua identificação com as condições do teste;
- ajuste da concentração e do pH do coletor no valor desejado em béquer de 600 mL;
- introdução do mineral e da barra magnética na parte inferior do tubo;
- colocação do extensor e da parte superior do tubo;
- adição de 180 mL da solução pela parte superior do tubo;
- condicionamento da suspensão pelo tempo pré-estabelecido (4 min);

- início da flotação introduzindo o ar durante o tempo pré-estabelecido (1 min);
- coleta do material flotado pela abertura da parte superior do tubo e filtragem;
- retirada e lavagem da barra magnética e coleta do material afundado para filtragem;
- secagem dos papéis de filtro em estufa a 50°C (aproximadamente) por 15 horas;
- após 15 horas (aproximadamente) retirada dos papéis de filtro da estufa;
- atingida a temperatura ambiente (3 horas após a retirada), pesagem dos papéis de filtro;
- cálculo da recuperação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é feita uma discussão sobre os resultados obtidos nas análises realizadas para avaliar a influência do tempo, temperatura, proporções de óleo/NaOH e álcool/água na saponificação do óleo de Buriti extraído da espécie amazônica (*Mauritia flexuosa*) na flotabilidade da apatita

5.1 AMOSTRA MINERAL

O mineral utilizado nos ensaios de flotabilidade em tubo de *Hallimond* foi apatita. Na **Figura 15** e **Tabela 4** visualizam-se os resultados obtidos por difração de raios-X e fluorescência de raios-X, respectivamente, para a amostra de apatita.

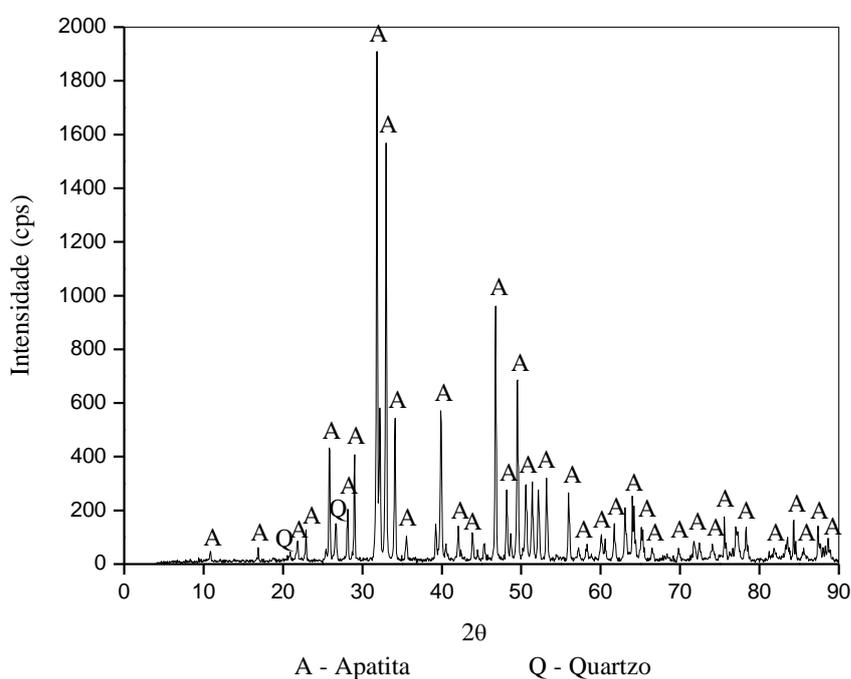


Figura 15 – Difratoograma da amostra de apatita.

Tabela 4 – Análise da amostra de apatita por fluorescência de raios-X (em %)

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

Pela **Figura 15**, conclui-se que a amostra mineral usada neste trabalho é predominantemente composta por apatita, com pequena quantidade do mineral quartzo, isso pode ser observado pelos picos da letra A e Q que significa apatita e quartzo respectivamente. Esta conclusão é ratificada pelos resultados obtidos através da fluorescência de raios-X (**Tabela 4**).

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

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

O objetivo desta caracterização é correlacionar as características do óleo vegetal amazônico com seu desempenho como reagente coletor na microflotação do mineral apatita.

5.2.1 Composição das Espécies Vegetais

Utilizou-se o óleo extraído da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*). A composição em ácidos graxos está mostrada na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Composição em ácidos graxos do óleo de buriti.

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

De acordo com a **Tabela 5**, o óleo extraído da polpa do buriti apresentou alto teor de ácido oleico, com 70, 55% em sua composição.

A composição em ácidos graxos da espécie amazônica investigada neste trabalho apresentou quantidades de ácido oleico acima da encontrada para alguns óleos já investigados na flotação de minérios fosfáticos, conforme **Tabela 6**.

Tabela 6 – Composição em ácidos graxos de óleos investigados na flotação de minérios fosfáticos.

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 do óleo vegetal amazônico estão apresentados na **Tabela 7**. 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 7 – Características do óleo vegetal.

Óleo Vegetal	Índice			
	Acidez (mg NaOH/g óleo)	Iodo (mg Iodo/g óleo)	Saponificação (mg NaOH/g óleo)	Éster (%)
Buriti	16	75	140	88

FONTE – Elaboração Pessoal

Na **Tabela 7**, pode-se verificar que a espécie vegetal utilizada neste trabalho possui um alto índice de acidez. Isto significa que o óleo vegetal apresentou 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) no óleo vegetal. O óleo extraído da polpa do buriti apresentou um elevado índice de iodo. Esse resultado expressa 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 DO ÓLEO VEGETAL

O grau de conversão da reação de hidrólise alcalina (saponificação) foi considerado satisfatório, visto que, após a reação, obteve-se um produto totalmente solúvel em água, detectado através de observação visual a olho nu.

5.4 TESTES DE MICROFLOTAÇÃO

Em posse dos resultados obtidos através da análise do mineral apatita e do óleo vegetal, foram realizados os testes de microflotação em tubo de *Hallimond* variando-se o tempo, temperatura, proporções óleo/NaOH e álcool/água de saponificação e a concentração do coletor amazônico.

A discussão dos resultados apresentada neste trabalho sobre a utilização do óleo vegetal amazônico como coletor na flotação do mineral apatita foi feita baseando-se principalmente na variação dos parâmetros na saponificação do óleo de buriti, buscando-se um método mais eficiente de saponificação.

Além disso, o óleo de buriti apresentou um elevado índice de ácido oleico e resultados de estudos de flotação usando oleato de sódio como coletor, constataram uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de ácido oleico com a recuperação do mineral (Sis e Chander (2003a, apud Costa, 2012). Ainda assim é muito escasso na literatura estudo de flotação usando óleo vegetal (mistura de ácidos graxos) como coletor.

5.5 ANÁLISE DO TEMPO DE REAÇÃO

O **Gráfico 1** apresenta os resultados de flotabilidade da apatita obtidos variando o tempo de hidrólise alcalina (saponificação) e a concentração de coletor.

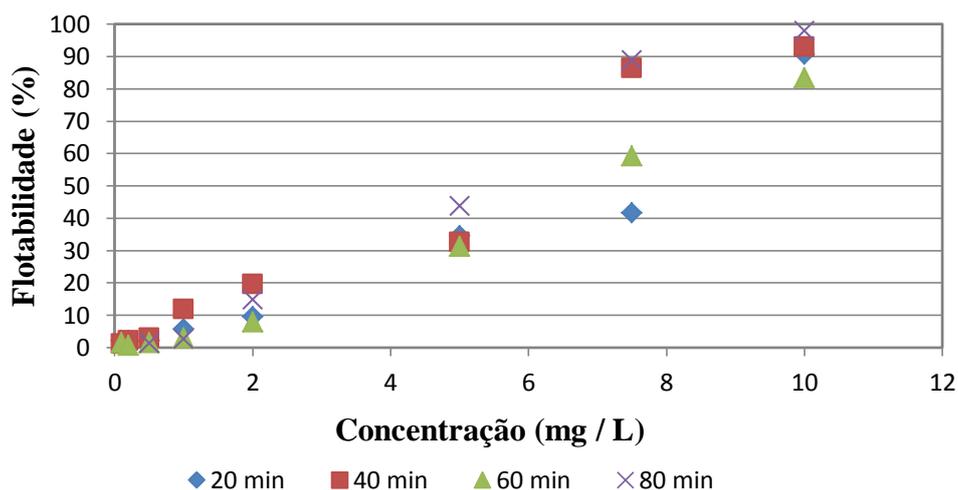


Gráfico 1– Flotabilidade da apatita em função do tempo de saponificação.

Pelo **Gráfico 1**, verifica-se que o tempo de 80 minutos foi o que apresentou as melhores recuperações nas concentrações de 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L, não variando, entretanto, consideravelmente em relação aos outros tempos de saponificação. Percebe-se, então, que a variação do tempo acima de 20 minutos de reação não é um fator determinante para a flotabilidade da apatita com o uso do coletor a partir do óleo de buriti.

Possivelmente o aumento da concentração de coletor acarretaria em uma diminuição do tempo de reação, isso pode ser verificado a partir da concentração de 10 mg/L, onde obteve-se elevada recuperação para todos os tempos trabalhados.

Isso pode ser atribuído ao elevado índice de acidez inicial do óleo amazônico (**Tabela 7**), que foi de 16 mg NaOH/g óleo na 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.

Esses resultados, a princípio, sugerem que não há necessidade de um tempo maior que 20 minutos de reação, a uma temperatura de 75°C, e de uma concentração maior que 10,0 mg/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.

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).

5.6 ANÁLISE DA PROPORÇÃO ÓLEO/NaOH

No **Gráfico 2** são mostradas as recuperações de apatita com coletor saponificado variando-se a proporção óleo/NaOH e a concentração de coletor.

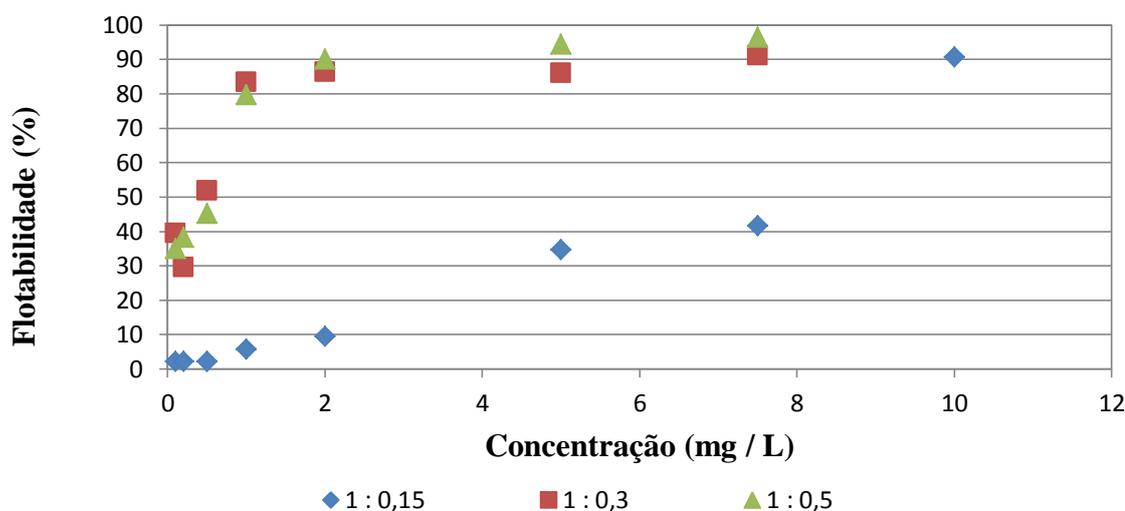


Gráfico 2 – Flotabilidade da apatita em função da proporção óleo/NaOH.

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

Observa-se também pelo **Gráfico 2**, que não houve diferença significativa de desempenho do coletor entre as proporções óleo/NaOH de 1:0,3 e 1:0,5, evidenciando que para quantidades de hidróxido de sódio acima de 30% da quantidade de óleo (proporção 1:0,3) não acarreta ganhos significativos de recuperação da apatita.

De acordo com o **Gráfico 2** para a concentração de 10 mg/L a proporção de óleo/NaOH de 1:0,15 obteve elevada recuperação, indicando que para maiores concentrações de coletor quantidade de hidróxido de sódio de 15% da quantidade de óleo é o suficiente para uma boa recuperação da apatita

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

A utilização do NaOH promove um maior nível de saponificação no processo, pois o catalisador reage com os ácidos graxos livres do óleo, formando sabão. A cada 1% em peso de NaOH usado como catalisador, cerca de 7% em peso de sabão são originados (BARROS E JARDINE, 2011).

5.7 ANÁLISE DA PROPORÇÃO ÁLCOOL/ÁGUA

O **Gráfico 3** demonstra a maior eficiência do coletor obtido a partir da saponificação utilizando uma solução de NaOH 100% alcoólica (proporção 1:0). No entanto, para as concentrações de (5,0 e 7,5 mg/L) o coletor cuja reação de saponificação utilizou uma proporção de 75% de álcool e 25% de água (3:1) apresentou maiores recuperações. O coletor produzido com uma solução de hidróxido com 50% de água e 50% de álcool (proporção 1:1), apresentou recuperação do mineral apenas a partir da concentração de 2,0 mg/L, sendo estas recuperações ainda muito inferiores às obtidas nos outros parâmetros.

A partir dos resultados expressos no **Gráfico 3** tudo indica que para concentrações de coletor igual ou acima de 5mg/L, não se faz necessária uma solução de NaOH maior que 75% alcoólica (proporção 3.1).para a realização da saponificação que produza um coletor eficiente.

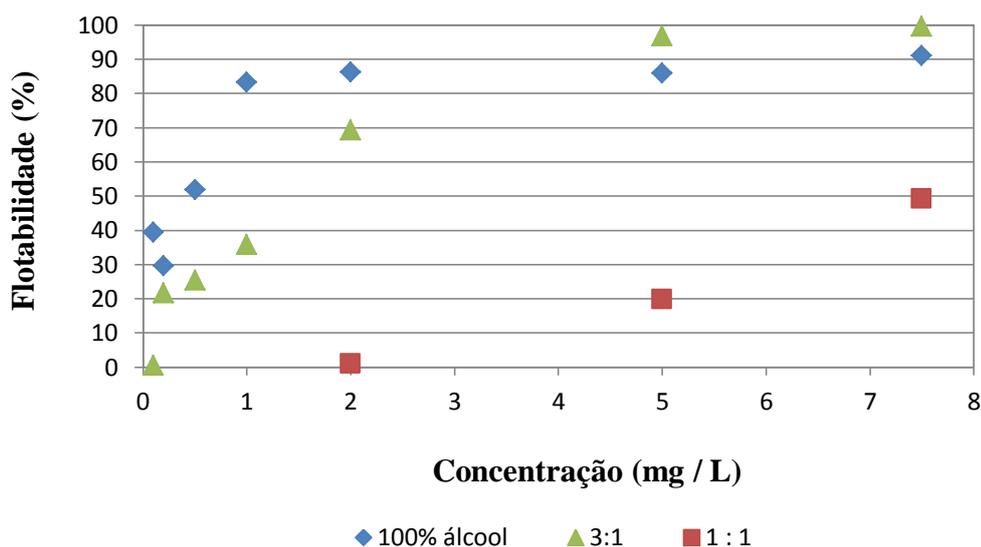


Gráfico 3 – Flotabilidade da apatita em função da proporção álcool/água.

A diferença de solubilidade do óleo de buriti nos diversos solventes usados no experimento ocorre devido ao caráter polar ou apolar das substâncias envolvidas na mistura. Esse caráter é muito influenciado pelas forças intermoleculares presentes nos compostos envolvidos. O óleo de buriti, sendo um composto apolar se dissolve melhor em compostos apolares, onde existe uma regra que pode ser seguida onde semelhante dissolve semelhante (PICCOLO, 2010).

Em decorrência de o sabão ser um sal de ácido carboxílico e possuir uma longa cadeia carbônica em sua estrutura molecular, é capaz de solubilizar-se em meios polares e apolares.

No caso da saponificação em água e álcool etílico (polares), o óleo de buriti (apolar), solubilizou-se melhor nos ensaios utilizando somente álcool. O álcool possui uma parte polar (hidroxila), e apresenta uma parte apolar (hidrofóbica), a qual interage com o óleo (ZUCATELLI, 2010).

Segundo 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.

De acordo carvalho (2013), o método de saponificação com álcool, sob refluxo e à temperatura de aproximadamente 90°C, é o mais eficiente, quando se quer saponificação mais

rápida e mais eficiente. Isto é particularmente válido para os triacilglicerídeos.

5.8 ANÁLISE DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

O **Gráfico 4** apresenta os resultados obtidos para o coletor a partir do óleo de buriti, variando a temperatura de reação.

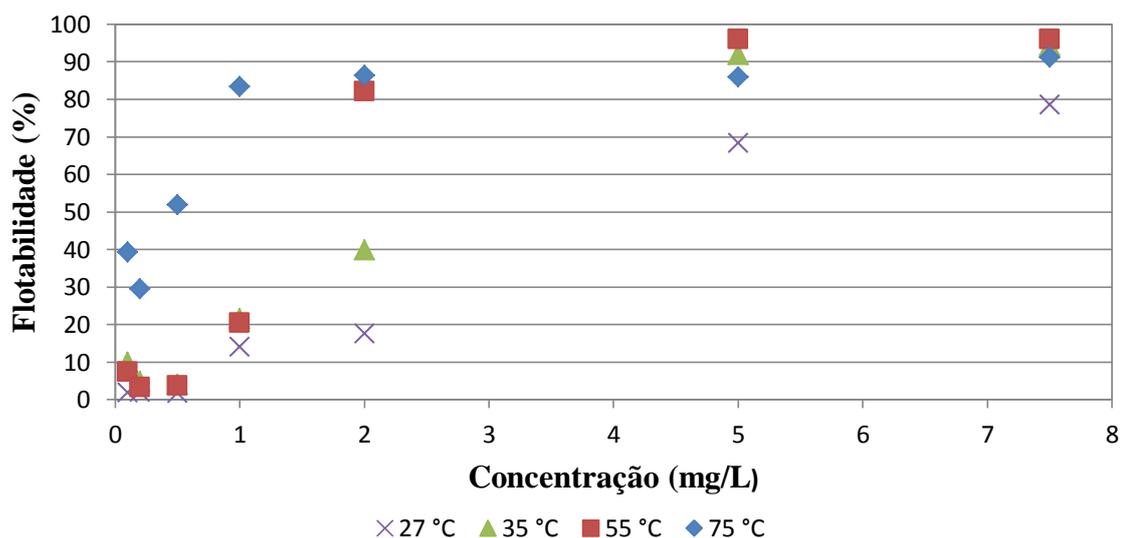


Gráfico 4 – Flotabilidade da apatita em função da temperatura de reação.

O **Gráfico 4** mostra que, para pequenas concentrações (0,1 mg/L – 1,0 mg/L), o método de saponificação que emprega uma temperatura de reação de 75 °C é a mais eficiente dentre os métodos estudados. Entretanto, para a concentração de coletor de 2,0 mg/L, a temperatura de 55 °C já torna-se eficiente para a conversão, e para concentrações ainda superiores (5,0 mg/L e 7,5 mg/L), todos os métodos são eficientes. Apenas o método que utiliza a temperatura ambiente apresentou uma recuperação um pouco inferior.

Assim, tem-se que para o óleo de buriti, tende-se a obter um método de saponificação eficiente à temperatura de 55 °C, não sendo necessário maior emprego de energia.

Para concentrações de coletor igual ou acima de 5 mg/L a temperatura de 35°C apresentou recuperação de 90%, sendo assim possivelmente para elevadas concentrações essa temperatura seria o suficiente.

A reação de saponificação ocorre em elevadas temperaturas, entretanto, deve-se encontrar uma temperatura na qual a liberação do glicerol e a respectiva formação de sais de ácidos graxos ocorram perfeitamente, no trabalho esta temperatura foi de 55 °C.

6 CONCLUSÃO

O estudo feito sobre a influência do tempo, temperatura, proporção óleo/NaOH e álcool/água de saponificação da espécie amazônica (buriti) na flotabilidade do mineral apatita gerou as seguintes conclusões:

O óleo amazônico utilizado neste trabalho apresentou alto teor de ácido oleico.

O índice de acidez determinado por titulação da espécie vegetal mostrou que o óleo usado possui 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.

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

Para concentrações acima ou igual a 10 mg/L o aumento da concentração acarretaria em um menor tempo de reação.

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

Para a concentração de 10 mg/L a proporção de óleo/NaOH de 1:0,15 obteve elevada recuperação, indicando que para maiores concentrações de coletor quantidade de hidróxido de sódio de 15% da quantidade de óleo é o suficiente para uma boa recuperação da apatita.

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

Concentrações de coletor igual ou acima de 5mg/L, não se faz necessária uma solução de NaOH maior que 75% alcoólica (proporção 3.1) para a realização da saponificação que produza um coletor eficiente.

Tende-se a obter um método de saponificação eficiente à temperatura de 55 °C.

Para concentrações de coletor igual ou acima de 5 mg/L a temperatura de 35°C seria suficiente.

Os resultados mostram que o óleo amazônico estudado apresenta resultado satisfatório e pode ser uma alternativa para indústria, sendo utilizado como coletor na flotação de minérios fosfáticos. A utilização desse coletor, em substituição, em partes ou total, aos reagentes atualmente usados, acarretará a valorização do mesmo, enquanto matéria prima, e trará benefícios econômicos e ambientais para a Amazônia.

7 RECOMENDAÇÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Proceder ensaios de flotação em bancada para verificar o comportamento do coletor de Buriti, verificando sua eficácia na flotabilidade do mineral apatita.
- Avaliar o coletor amazônico usando flotação em escala piloto.
- Realizar ensaios de microflotação, como foi realizado nesse trabalho, variando-se os valores de pH.
- Realizar um trabalho similar a este, objetivando-se encontrar tempo, temperatura e proporção óleo/NaOH e álcool/água menores, gerando assim um coletor mais competitivo no mercado.
- Realizar ensaios de microflotação com os mesmos parâmetros usados neste trabalho, porém utilizando outros óleos vegetais Amazônicos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, W. A., GAST, P. A., *Physical Chemistry of Surfaces*. 6 ed. Montreal:Wiley-Interscience, 1997, p. 465-490.

AGÊNCIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA-ANVISA. Regulamento Técnico Para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 de set. 2005.

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.

ALVES, A. S. **Influência da Cadeia Carbônica de Coletores Amazônicos na Flotabilidade de Apatita, Calcita e Quartzo** (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Minas e Meio Ambiente) Marabá - PA. UFPA, 2013. 52f.

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.

ARAÚJO, G. S. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos Nucifera* L.)**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) Natal – RN. UFRN, 2008.104f.

BARROS.D.T., JARDINE.J.G (2011).**Transesterificação**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica.

BOCKISCH, M. *Handbook of Fats and oils*. USA: AOCS Press, 2004. ISBN 0-935315- 82-9.

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.

CARVALHO, C. O. **Comparação entre Métodos de Extração do Óleo de *mauritia flexuosa* L.F. (Arecaceae - Buriti) para o Uso Sustentável na Reserva de Desenvolvimento Tupé: Rendimento e Atividade Antimicrobiana**. Tese (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais – MBT). Manaus - AM. UEA, 2011. 109f.

CARVALHO, I. S. B. **Saponificação de Ácidos Graxos e Triacilglicerídeos: Avaliação por Espectrometria de Infravermelho**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005, 45 páginas. (Monografia, Especialista em Recursos Minerais).

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.

DNPM (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL). **Relatórios: Sumário Mineral. Balanço 2012**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8987>. Acesso em: 04 de julho. 2014a.

DURÃES, J. A.; DRUMMOND, A. L.; PIMENTEL, T. A. P. F.; MURTA, M. M.; BICALHO, F.S.; MOREIRA, S. G. C.; SALES, M. J. A. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends. *European Polymer Journal*. V. 42, 3324-3332, 2006.

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

GRAZIOLA, F.; SOLIS, V. S.; CURI, R. Estrutura e classificação dos ácidos graxos. In: CURI, R.; POMPÉIA, C. MIYSAKA, C. K.; PROCOPIO, S. Entendendo a gordura: os ácidos graxos. Barueri, SP: Manole, 2002. 580 p.

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.

HUI, Y. H. Bailey's industrial oil and fat products. New York: John Wiley & Sons, 1996.

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).

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.

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

MEIRELES, A. C. **Influência do Tempo de Saponificação de Óleos Amazônicos na Flotabilidade da Apatita** (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Minas e Meio Ambiente) Marabá - PA. UFPA, 2013. 53f.

MIRANDA, I. P. D. A; RABELO, A. Guia de Identificação de palmeiras de Porto de Trombetas – PA. Editora INPA. 2008.

MORETTO, E. & FETT, R. **Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análises**. 2a. ed. Florianópolis: UFSC, 1989.

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

NUNES, A. P. L. **Flotação de Fosfatos Presentes em Minérios de Ferro Brasileiros**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Belo Horizonte: UFMG, 2009. 184f.

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.

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.

OLIVEIRA, M. S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado**: Estudo Fundamental. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Belo Horizonte: UFMG, 2007. 223f.

PECK A. S. Infrared Studies of Oleic Acid and Sodium Oleate Adsorption on Fluorite, Barite and Calcite. **USBM Report of Investigations**, R.I. 6202. U.S. Bureau of Mines: Washington, 1963.

PICCOLO, H. A. **Relatório 06- Oléo e Saponificação**. Curso de Engenharia de Energia. UFABC, 2010.

RIBEIRO, B. D. Aplicação de tecnologia enzimática na obtenção de β -caroteno a partir de óleo de buriti (*Mauritia vinifera*). 2008. Dissertação de Mestrado do Curso de Tecnologia de processos químicos e bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

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.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids In: SHAHIDI, F. (Org.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576, 2005.

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

SOUZA, A. E; FONSECA, D. S. **Fosfato**. DNPM (Departamento de Produção Mineral), 2009.

SOUZA, D.M.C **Estudo da Fotooxidação do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.f.*) por Cromatografia Gasosa e Por Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho**. (Mestrado em Recursos naturais) Dourados – MS. UEMS, 2012. 52f.

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

WATKINS, B. A.; HENNING, B.; TOBOREK, M. Dietary Fat and Health In: HUI, Y.H. Bailey's Industrial Oil & Fat Products 5^aed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.

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.