UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO ORGANIZACIONAL
MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTÃO ORGANIZACIONAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA CASTANHA DE MACAÚBA COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO DA APATITA

TÉRCIO WILLIAM PEREIRA ROCHA

CATALÃO-GO
NOVEMBRO, 2014

TÉRCIO WILLIAM PEREIRA ROCHA

UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA CASTANHA DE MACAÚBA COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO DA APATITA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Gestão Organizacional da Universidade Federal de Goiás/Regional Catalão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Gestão Organizacional.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva
Coorientadora: Profª. MSc. Elenice Maria Schons Silva

CATALÃO-GO
NOVEMBRO, 2014

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Rocha, Tércio William Pereira
Utilização do óleo da castanha de macaúba como coletor na microflotação da apatita [manuscrito] / Tércio William Pereira Rocha. - 2014.
ciii, 103 f.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva; co-orientadora Elenice Maria Schons Silva.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão , Catalão, Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional (profissional), Catalão, 2014.
Bibliografia. Anexos. Apêndice.
Inclui siglas, mapas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Óleo da castanha de macaúba. 2. Flotação. 3. Apatita. I. Silva, André Carlos, orient. II. Silva, Elenice Maria Schons, co-orient. III. Título.

TÉRCIO WILLIAM PEREIRA ROCHA

"UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA CASTANHA DE MACAÚBA COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO DA APATITA"

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Gestão Organizacional, da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Gestão Organizacional, área de concentração: Gestão Organizacional.

Aprovado em **22 de novembro de 2014.**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Carlos Silva
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão

Elenice Maria Schons Silva
Profª. MSc. Elenice Maria Schons Silva
Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão

Prof. Dr. Geraldo Sadoyama Leal
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão

Prof. Dr. Denilson da Silva Costa
Universidade Federal do Sul e Sudeste Pará - UFPA

Dedico este trabalho à minha família, por ter formado, amado e estruturado o ser humano que sou.

AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus, elevo toda honra e toda glória pelos dons da vida e inteligência, dádivas imprescindíveis para o alcance de nossos ideais, e por ter me guiado e estendido suas mãos a meu favor mais uma vez.

Aos meus pais Valdemar e Ana, meus irmãos Thales e Tássio, minhas cunhadas Cristiane e Renata, pelo apoio e amor incondicional, além da sensibilidade para compreender meus períodos de concentração e por me estimular até esse momento.

À minha Rívia, por ser o sol da minha vida, pela doce ventura de amá-la e ser amado em retorno, e por não me permitir desistir em nenhum instante, abraçando-me e elevando a minha fé e confiança na vitória.

Ao meu colega, amigo e irmão Caio, que partilhou esse sonho comigo e se tornou com méritos o primeiro Mestre em Gestão Organizacional da Universidade Federal de Goiás.

Ao meu orientador, Prof. André Carlos Silva, e à minha coorientadora, Profª. Elenice Maria Schons Silva, pelo estímulo, dedicação e esforços pessoais, proporcionados nas longas conversas e considerações sobre os melhores caminhos para a execução deste trabalho, e, sobretudo, por não terem desistido de mim.

À minha colega Tatiane, que aceitou o desafio de trilhar um caminho novo e tão árduo ao meu lado, tendo me brindado com uma generosidade sem limites.

Aos funcionários da seccional do CGA/Regional Catalão, pelo apoio irrestrito e pela compreensão dos meus períodos de ausência.

Aos graduandos, mestrandos, bolsistas e demais colaboradores do Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral - UFG/Regional Catalão, por terem transformado momentos de tensão e apreensão em instantes de inestimável contentamento, e pelo valioso auxílio para que eu pudesse concluir esta jornada. Registro aqui a minha mais profunda gratidão a todos citando alguns nomes em especial: Adryenne, Bruna, Canuele, Dafne, Danielle, Dântara, Jeferson, Lauany, Lucas, Ludmylla, Luiz Gustavo, Mellany, Mirosmar, Paulo, Verônica e Victor.

A todos os colegas de mestrado, pela amizade e companheirismo, que foram muito

importantes para mim no período em que convivemos.

À Coordenação do Programa de Mestrado Profissional em Gestão Organizacional, pela oportunidade de realizar um curso de pós-graduação de tão grande qualidade e profissionalismo.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para essa conquista.

Muito obrigado a todos!

“Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do Onipotente descansará. Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a minha fortaleza, e nele confiarei.”

Salmos 91:1-2

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade técnica da utilização do óleo vegetal da castanha de macaúba como coletor no processo de flotação da apatita. A macaúba (palmeira típica do Cerrado que pode ser encontrada em extensa área do território brasileiro) oferece ampla utilidade em diversas áreas (medicinal, alimentícia, cosmética, etc.) e tem despertado grande interesse socioeconômico por sua alta capacidade para a produção de óleo vegetal e com elevados teores de ácidos graxos. Para tanto, o óleo da castanha de macaúba foi submetido aos processos de caracterização e saponificação, bem como foi aplicado nos ensaios de microflotação do mineral apatita. Por fim, o óleo da castanha de macaúba saponificado teve seus resultados comparados ao coletor Flotigam 5806, produzido pela Clariant, que também foi submetido aos mesmos procedimentos metodológicos, de modo a se verificar sua aplicabilidade industrial em relação a um coletor normalmente comercializado. Os resultados da recuperação de apatita para ambos os coletores foram submetidos ao teste da análise de variância (ANOVA), com o intuito averiguar se os fatores pH e concentração do coletor exercem influência sobre a recuperação de apatita. Os resultados evidenciaram que, quando comparado ao Flotigam 5806, o óleo da castanha de macaúba saponificado não se mostrou competitivo, tendo proporcionado recuperações de apatita menores em todos os pHs e concentrações. Para o teste de ANOVA, constatou-se que os fatores pH e concentração do coletor exercem maior influência sobre o óleo da castanha de macaúba saponificado em comparação ao Flotigam 5806, no que diz respeito à recuperação de apatita.

Palavras-chave: óleo da castanha de macaúba; flotação; apatita.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the technical feasibility of using macaúba's nut oil as collector in the flotation process of apatite. The macaúba (palm tree typical of the Cerrado which can be found in the extensive area of the Brazilian territory) offers broad utility in several areas (medicine, food, cosmetics, etc.) and has attracted great interest for their high socioeconomic capacity for the production of vegetable oil and with high levels of fatty acids. To that end, the macaúba's nut oil was subjected to the process characterization and saponification, and was applied in trials microflotation of apatite mineral. Finally, the results of the macaúba's saponified nut oil was compared to the collector Flotigam 5806, produced by Clariant, which was also subjected to the same methodological procedures in order to verify its industrial applicability in relation to a collector normally marketed. The results of the apatite recovery for both collectors were tested with analysis of variance (ANOVA), with the purpose to investigate whether the factors pH and concentration of the collector influence on the apatite recovery. The results showed that, compared to Flotigam 5806, macaúba's saponified nut oil was not competitive, and provided lower recoveries of apatite at all pHs and concentrations. For the ANOVA test, it was found that the pH and concentration of the collector factors have greater influence on macaúba's saponified nut oil compared to Flotigam 5806, with respect to the recovery of apatite.

Keywords: macaúba's nut oil; froth flotation; apatite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Flotação por espuma 9
Figura 2 – Interações moleculares e tipos de superfícies 10
Figura 3 – Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio 12
Figura 4 – Modelo de TL e Bockris para a dupla camada elétrica 15
Figura 5 – Classificação geral dos coletores de flotação 21
Figura 6 – Reação de saponificação 23
Figura 7 – Tubo de Hallimond modificado 28
Figura 8 – Distribuição geográfica da macaúba 29
Figura 9 – Distribuição da macaúba no Brasil 30
Figura 10 – Cacho com frutos de macaúba (A) e (B) 31
Figura 11 – Macaúba: Frutos maduros de macaúba (A); Fruto com e sem epicarpo (B); Coquinho (Endocarpo + Amêndoa) (C); Fruto de macaúba cortado ao meio, evidenciando todas as suas partes (D); Amêndoas (E) 32
Figura 12 – Apatita 38
Figura 13 – Potencial zeta da apatita na ausência e na presença de coletores amazônicos 39
Figura 14 – Potencial zeta das apatitas em função do pH (KNO_3 10^{-3}M) 40
Figura 15 – Tubo de Hallimond: agitador magnético (A); parte inferior (B); extensor (C); parte superior (D); rotâmetro (E); manômetro (F) 46
Figura 16 – Apatita com faixa granulométrica-150+106µm (-100+150#) 50
Figura 17 – Comparativo do perfil de ácidos graxos da castanha de macaúba 53
Figura 18 – Recuperação da apatita em função da concentração do coletor (OCMS) e do pH da solução 54
Figura 19 – Recuperação da apatita em função do pH da solução e da concentração do coletor (OCMS) 55
Figura 20 – Recuperação da apatita em função da concentração do coletor (Flotigam 5806) e do pH da solução 56
Figura 21 – Recuperação da apatita em função do pH da solução e da concentração do coletor (Flotigam 5806) 57
Figura 22 – Recuperação da apatita no pH 8 da solução 58
Figura 23 – Recuperação da apatita no pH 9 da solução 58
Figura 24 – Recuperação da apatita no pH 10 da solução 59
Figura 25 – Recuperação da apatita na concentração 2,5 mg/L 60
Figura 26 – Recuperação da apatita na concentração 5,0 mg/L 60
Figura 27 – Recuperação da apatita na concentração 7,5 mg/L 61

Figura 28 – Recuperação da apatita na concentração 10,0 mg/L 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação geral da Engenharia Mineral 7
Tabela 2 – Caracterização física e físico-química da castanha de macaúba 34
Tabela 3 – Composição centesimal e valor energético da castanha de macaúba 34
Tabela 4 – Comparativo do perfil de ácidos graxos da castanha de macaúba..... 35
Tabela 5 – Grupo da apatita..... 37
Tabela 6 – Condições dos testes de microflotação 45
Tabela 7 – Análise química da amostra de apatita 51
Tabela 8 – Características do óleo da castanha de macaúba 51
Tabela 9 – Perfil de ácidos graxos da castanha de macaúba 52
Tabela 10 – Resumo dos dados de microflotação sob os fatores concentração do coletor (OCMS) e pH 62
Tabela 11 – Análise de Variância (ANOVA) para o OCMS 63
Tabela 12 – Resumo dos dados de microflotação sob os fatores concentração do coletor (Flotigam 5806) e pH 64
Tabela 13 – Análise de Variância (ANOVA) para o Flotigam 5806 64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 3
2.1. Objetivo Geral 3
2.2. Objetivos Específicos 3
3. JUSTIFICATIVA 4
4. REFERENCIAL TEÓRICO 6
4.1. Flotação: conceitos fundamentais 6
4.2. Propriedades das Interfaces 11
4.3. Etapas da flotação 16
4.4. Reagentes 17
4.4.1. Surfatantes em Solução 19
4.4.2. Coletores 20
4.4.2.1. Aplicação de ácidos graxos como coletores 22
4.4.2.2. Caracterização dos óleos vegetais 26
4.4.2.3. Ensaios de microflotação 28
4.5. Macaúba 29
4.5.1. Composição físico-química 34
4.6. Apatita 36
4.7. Teste de hipóteses 41
5. METODOLOGIA 43
5.1. Análise química da apatita 43
5.2. Picnometria 43
5.3. Óleo da Castanha de Macaúba (OCM) 44
5.3.1. Caracterização do óleo 44
5.3.2. Saponificação do Óleo 45
5.3.3. Ensaios de Microflotação 45
5.3.4. Análise de variância (ANOVA) 48
5.4. Flotigam 5806 49
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 50
6.1. Análise Química da Apatita 50
6.2. Caracterização do óleo da castanha de macaúba (OCM) 51
6.3. Saponificação do óleo 53

6.4. Ensaios de microflotação 54
6.4.1. Resultados de microflotação do OCMS 54
6.4.2. Resultados de microflotação do Flotigam 5806 55
6.4.3. Resultados de Microflotação (OCMS versus Flotigam 5806) 57
6.4.4. Influência do pH e concentração do coletor na recuperação da apatita 62
7. CONCLUSÕES 66
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS 68
9. REFERÊNCIAS 69
APÊNDICE - TESTES DE MICROFLOTAÇÃO 74
ANEXO 1 - PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE QUÍMICA DE VIA ÚMIDA DOS ÓLEOS VEGETAIS 77
ANEXO 2 - PROCEDIMENTOS DE SAPONIFICAÇÃO 85

1. INTRODUÇÃO

Para Luz e Lins (2010), qualquer atividade (agrícola ou industrial, no campo da metalurgia, da indústria química, da construção civil ou do cultivo da terra) se utiliza dos minerais ou de seus derivados. Os fertilizantes, os metais e suas ligas, o cimento, a cerâmica, o vidro, são todos oriundos de matérias-primas minerais. A influência dos minerais sobre a vida e desenvolvimento de um país é cada vez maior. Nesse sentido, o aumento populacional contribui por demandar maiores quantidades de matéria-prima para atender às crescentes necessidades desta população.

Raramente as espécies minerais podem ser encontradas puras na natureza. As exceções conhecidas são: calcários e dolomitos, hematita e adubos naturais (guano). Outros minerais se encontram num estado de pureza relativo, que permite a sua utilização ou transferência ao processo seguinte (químico ou cerâmico), a exemplo do petróleo, sal (cloreto de sódio) e argilas. Em todos os demais casos, as espécies minerais se encontram misturadas. Assim, para que algumas destas misturas sejam aproveitadas industrialmente, faz-se necessária a sua separação. Nisto consiste a concentração da espécie útil (CHAVES, 2002).

Dentre os inúmeros processos utilizados para efetuar a separação destes minerais, pode-se destacar a flotação. O processo de flotação (em inglês, *froth flotation*) é, nas palavras de Chaves (2002), talvez o processo mais importante do ponto de vista da tonelagem de minérios processada em todo o mundo. Caracteriza-se por uma separação feita numa suspensão em água (polpa) em que, como nos demais processos, as partículas são obrigadas a percorrer um determinado trajeto e, num dado momento, aquelas partículas que se deseja flotar são levadas a abandoná-lo, adotando um rumo ascendente. A diferenciação entre as partículas é obtida pela capacidade das mesmas se prenderem a bolhas de gás (na maioria das vezes, ar) ou prenderem a si. Caso uma partícula consiga capturar um número suficiente de bolhas, a densidade do conjunto partícula-bolha torna-se menor que a do fluido e o conjunto se desloca verticalmente rumo à superfície, enquanto que as demais partículas mantêm inalterada a sua rota. A capacidade de atrair ou repelir as bolhas de ar é alcançada mediante a adição criteriosa de compostos químicos ao sistema.

O autor acima salienta que a flotação, necessariamente, deve ser seletiva. Desse modo, quanto mais distintas forem as superfícies das espécies a serem separadas, maior

será a probabilidade de êxito do processo, visto que a flotação age justamente na ampliação das diferenças das características originais dos minerais inseridos no processo.

Para isso, o uso de reagentes se mostra capital, uma vez que são responsáveis por tornar a operação viável, ampliando as diferenças observáveis entre as superfícies dos elementos minerais presentes no processo (BALTAR, 2008).

Dentre os diversos tipos de reagentes disponíveis, destacam-se os coletores (tipo a ser abordado neste estudo). Em geral, conforme Baltar (2008), os coletores podem ser aniônicos (sulfidrílicos ou oxidrílicos) ou catiônicos (aminas e seus sais). Dentre os oxidrílicos, pode-se destacar a família dos carboxílicos, que contém os ácidos graxos, que apresentam grande destaque na literatura como coletores no processo de flotação. Estes podem ser encontrados em óleos de origem vegetal e animal.

O Cerrado, bioma típico do Brasil, apresenta uma enorme variedade de espécies vegetais oleaginosas que ainda não foram estudadas (ZUPPA, 2001). A macaúba apresenta-se como uma destas espécies com potencial para obtenção de óleo vegetal com elevados teores de ácidos graxos, tornando seu óleo, portanto, em um possível coletor a ser empregado em um processo de flotação.

A palmeira da macaúba é típica do Cerrado e pode ser encontrada em extensa área do território nacional. A espécie oferece ampla utilidade em diversas áreas (medicinal, alimentícia, cosmética, etc.) e tem despertado grande interesse socioeconômico por sua elevada capacidade para a produção de óleo vegetal, que pode chegar a cerca de quatro mil litros por hectare ao ano. Isso a credencia como uma das principais fontes de óleo vegetal em solo brasileiro (NUCCI, 2007).

Os resultados evidenciaram que o óleo da castanha de macaúba saponificado não se mostrou competitivo, quando comparado ao Flotigam 5806, tendo proporcionado recuperações de apatita menores em todos os pHs e concentrações. Para o teste de análise de variância, constatou-se que os fatores pH e concentração do coletor exercem maior influência sobre o óleo da castanha de macaúba saponificado em comparação ao Flotigam 5806, no que diz respeito à recuperação de apatita.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica da utilização do óleo da castanha de macaúba (OCM) como coletor na microflotação de apatita.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o óleo da castanha de macaúba, mediante a análise do(a): índice de saponificação (IS), matéria insaponificável (MI), índice de acidez (IA) e índice de iodo (II);
- Verificar a aplicabilidade industrial do óleo da castanha de macaúba na microflotação, estabelecendo paralelos comparativos técnicos com outro coletor;
- Verificar a recuperação da apatita por microflotação em diferentes condições de pH e concentrações do coletor.

3. JUSTIFICATIVA

Segundo Kulaif (2009), a produção de rocha fosfática no Brasil é realizada nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, próxima aos principais mercados consumidores. O estado de MG é responsável por 50% da produção nacional e GO por 35% (FONSECA e SILVA, 2013).

O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) aprovou, em 2012, novas reservas nos estados de Minas Gerais, Tocantins e Goiás, que somam 85 milhões de toneladas de minério com um teor médio de 8,7% de Pentóxido de Fósforo (P_2O_5), correspondendo a mais de 7 milhões de toneladas de fosfato contido. Essas aprovações têm sido contínuas e crescentes nos últimos anos, evidenciando o interesse das empresas na pesquisa e descoberta de depósitos de fosfato (FONSECA e SILVA, 2013).

Monte e Peres (2010) afirmam que os principais depósitos de fosfatos brasileiros, quando comparados aos da Flórida (Estados Unidos) e do Marrocos (de origem sedimentar), apresentam como diferença básica, por exemplo, a presença de ganga carbonática associada à apatita, que 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 carbonáticas. A necessidade de concentração desse mineral possibilitou o desenvolvimento de reagentes químicos baseados em ácidos graxos como coletores no processo de flotação (mais importante método de concentração de minérios).

Nesse contexto, é importante ressaltar o fato dos referidos estados estarem inseridos em regiões cobertas pelo Cerrado, bioma que possui inúmeras espécies nativas com alto potencial para exploração econômica em diversos setores. A macaúba, palmeira típica do Cerrado de ampla distribuição nesses locais, pode ser considerada uma das espécies com maior potencial de exploração econômica imediata, devido à elevada produtividade de óleos e aproveitamento total dos coprodutos. Além disso, seu sistema de cultivo é tido como sustentável do ponto de vista ambiental, social e econômico (CICONINI, 2012).

A castanha de macaúba apresenta elevadas concentrações de ácidos graxos (reconhecidos pela literatura como potenciais coletores), com predominância dos ácidos láurico e oleico. Com isto, levanta-se a possibilidade do óleo da castanha de macaúba (OCM) ser utilizado como coletor na flotação da apatita, o que representaria uma alternativa aos reagentes já utilizados no mercado. Não obstante ao fator inovação,

ressalta-se que o potencial coletor seria obtido a partir de fontes sustentáveis, promovendo a redução de custos operacionais, a preservação do meio ambiente, além de gerar novas fontes de renda e emprego para produtores do fruto.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste item são levantadas as referências literárias que deram suporte ao presente estudo, destacando-se os conceitos e sistemas que constituem o processo de flotação, a utilização dos óleos vegetais como reagentes coletores, a descrição do fruto da macaúba e sua composição, bem como na descrição do mineral apatita.

4.1. Flotação: conceitos fundamentais

Em 2005, a flotação celebrou os 100 anos de sua introdução comercial, ocorrida na cidade de Broken Hill, na Austrália. Desde então, esse processo tem se transformado no principal método de processamento para as separações de rocha e carvão (GUPTA e YAN, 2006). Atualmente, estima-se que cerca de 2 bilhões de toneladas de minérios sejam processados anualmente por flotação (BALTAR, 2008).

O processo de flotação exerce um importante papel como operação unitária no processamento mineral. Estes, por sua vez, congregam a chamada Engenharia Mineral, que pode ser definida como um conjunto de atividades que possuem o minério como matéria-prima, tendo como objetivo a produção de bens comercializáveis (concentrados minerais), conforme detalha a tabela 1 (PERES e ARAÚJO, 2006).

Chaves *et al.* (2010), de maneira generalista, afirmam que qualquer processo de concentração de minérios pode ser descrito como a capacidade de se dar a um ou mais componentes de uma mistura heterogênea de minerais uma velocidade diversa daquela sustentada pelas demais espécies presentes na mistura. Para que estas velocidades distintas possam ser dadas, faz-se necessário que exista alguma diferença de propriedades físicas.

Sabendo-se que a concentração de minerais requer três condições básicas, sendo elas a liberabilidade, a diferenciabilidade e a separabilidade dinâmica; a liberação dos grãos dos diferentes minerais é obtida a partir de operações de fragmentação (britagem e moagem) intercaladas com etapas de separação por tamanho. A separabilidade dinâmica, por seu lado, está diretamente ligada aos equipamentos empregados. As máquinas de flotação possuem mecanismos capacitados a manter as partículas em suspensão e

possibilitar a aeração da polpa. A diferenciabilidade é a base para a seletividade do método (PERES e ARAÚJO, 2006).

Tabela 1 – Representação geral da Engenharia Mineral

<table>
<tr><th>Setor</th><th colspan="3">Etapa</th></tr>
<tr><td>Pesquisa mineral</td><td colspan="3">Prospecção
Exploração</td></tr>
<tr><td>Mineração ou lavra</td><td colspan="3">Desenvolvimento
Lavra ou explotação</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Tratamento de minérios</td><td>Preparação</td><td>Fragmentação ou cominuição</td><td>Britagem
Moagem</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Controle de tamanho</td><td>Peneiramento
Classificação</td></tr>
<tr><td>Concentração</td></tr>
<tr><td colspan="2">Acabamento do concentrado</td><td>Espessamento</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Descarte do rejeito</td><td>Filtragem
Secagem
Aglomeração</td></tr>
<tr><td>Espessamento
Estocagem</td></tr>
<tr><td colspan="4">Manuseio, transporte e comercialização</td></tr>
<tr><td>Metalurgia extrativa</td><td colspan="3">Hidrometalurgia
Pirometalurgia</td></tr>
<tr><td colspan="4">Amostragem, circulação de água, controle</td></tr>
</table>

Fonte: Adaptado de Peres e Araújo (2006).

Para Baltar (2008), a flotação é a mais versátil, eficiente e complexa técnica de beneficiamento de minérios. As demais técnicas existentes baseiam-se nas diferenças de propriedades físicas (densidade, susceptibilidade magnéticas, condutividade, etc.), enquanto que a flotação constitui-se como um processo de natureza físico-química, que explora as diferenças de características superficiais dos diversos minerais. Como cada mineral possui particularidades específicas em sua superfície, teoricamente, a flotação pode ser aplicada em qualquer situação. Além disso, a flotação é muito mais tolerante aos finos (material abaixo de 10 μm) quando comparada aos métodos físicos de concentração.

Wills e Napier-Munn (2006) chamam a atenção para a seletividade do processo de flotação, que pode ser utilizado para obter separações específicas de minérios complexos, tais como: chumbo-zinco, cobre-zinco, etc. Inicialmente desenvolvido para tratar os

sulfetos de cobre, chumbo e zinco, o campo de atuação da flotação foi ampliado para incluir também a platina, níquel, e sulfuretos contendo ouro e os óxidos (hematita e cassiterita), oxidados minerais (malaquita e cerussita), e minérios não metálicos (fluoreto, fosfatos e finos do carvão).

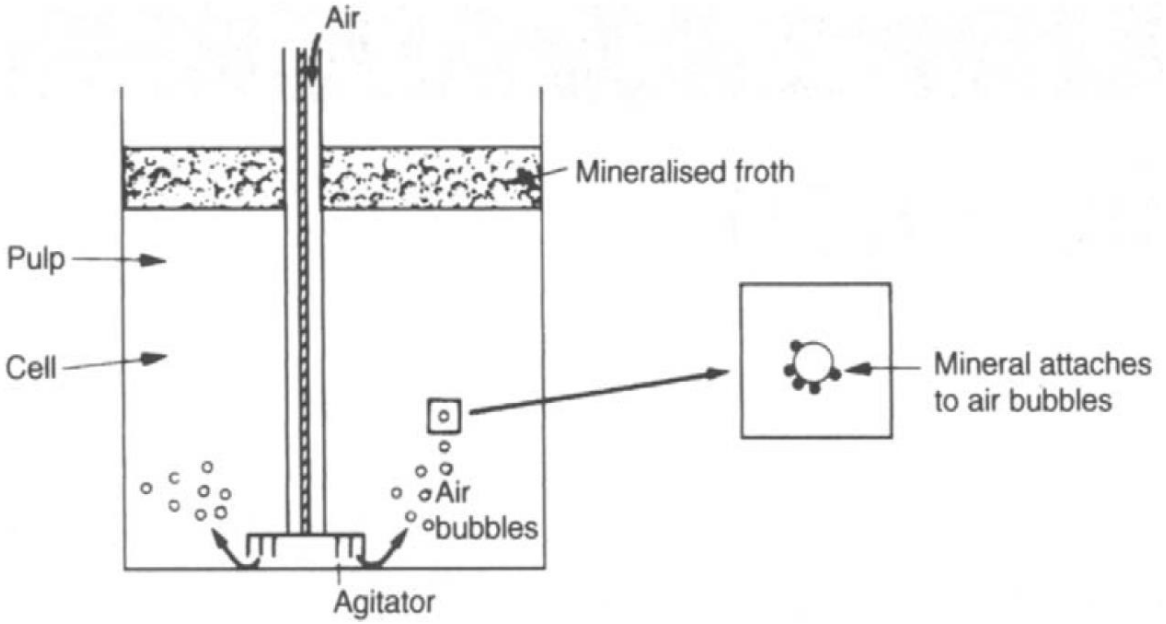
Geralmente, como observa Santana (2007), o termo flotação é utilizado para descrever o processo de flotação por espuma (*froth flotation*). Entretanto, este processo evoluiu juntamente com mais dois estágios: flotação em óleo (*bulk oil flotation*) e flotação pelicular (*skin flotation*). O referido autor apresenta suas definições abaixo:

- *Flotação em Óleo:* baseia-se na afinidade natural que alguns minerais apresentam por óleo. Em misturas água-óleo estes minerais são separados, passando da interface óleo-água para a fase oleosa, enquanto os minerais de ganga permanecem na fase aquosa;

- *Flotação Pelicular:* processo também baseado no princípio da molhabilidade, que consiste basicamente na separação de minerais por meio da água pura, aproveitando-se suas propriedades notoriamente hidrofóbicas, em que as partículas de interesse flotadas são descarregadas na parte superior.

O processo de flotação por espuma (figura 1), por seu lado, pode ser definido como uma separação realizada numa suspensão em água (polpa), em que as partículas são obrigadas a percorrer um trajeto determinado e, num dado instante, as partículas que se deseja flotar são induzidas a abandoná-lo, adotando um rumo ascendente. A diferenciação entre as espécies minerais é obtida pela capacidade de suas partículas se prenderem (ou prenderem a si) a bolhas de gás (geralmente ar). Caso uma partícula consiga capturar um número suficiente de bolhas, a densidade do conjunto partícula-bolha torna-se menor que a do fluido e, com isso, o conjunto se desloca verticalmente para a superfície, onde é retido e separado numa espuma, enquanto que as partículas das demais espécies minerais mantêm inalterada a sua rota (CHAVES *et al.*, 2010).

Figura 1 – Flotação por espuma



Fonte: Wills e Napier-Munn (2006).

No que tange à concentração de minerais, o processo de flotação por espuma é a modalidade de flotação mais empregada na tecnologia mineral e possui termos técnicos específicos para definir a maneira como a flotação está sendo conduzida. A seguir, algumas definições dos processos mais usuais de flotação (BERALDO, 1983 *apud* CHAVES *et al.*, 2010).

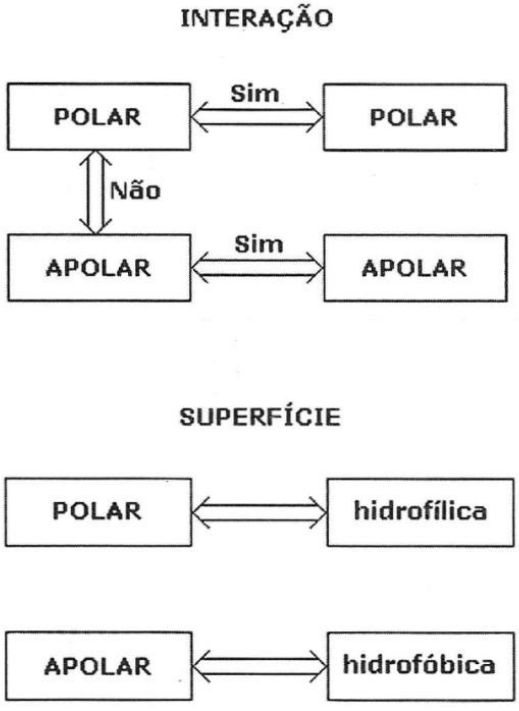
- *Flotação direta:* é quando os minerais de interesse são flotados e separados nas espumas. Os minerais de ganga acompanham o fluxo da polpa mineral;
- *Flotação reversa:* é quando os minerais de ganga são flotados e os minerais de interesse permanecem na polpa mineral;
- *Flotação coletiva (bulk flotation):* é quando um grupo de minerais com características semelhantes são flotados em conjunto;
- *Flotação seletiva:* é quando uma única espécie mineral é flotada;
- *Flotação instantânea (flash flotation):* é quando a flotação é realizada em intervalos de tempo curto, logo após a moagem. As partículas mistas (não

liberadas) retornam ao moinho para uma nova etapa de moagem e, a seguir, são novamente flotadas.

A flotação se desenvolve em um meio onde se encontram presentes as três fases (sólida, líquida e gasosa), as quais participam intensamente do processo. A fase sólida é representada pela mistura de minerais, que podem apresentar superfície polar ou apolar. A fase líquida é constituída pela água, cujas moléculas exibem um dipolo permanente. Por conseguinte, trata-se de líquido com moléculas de natureza polar. A fase gasosa se utiliza do ar, formado à base de moléculas apolares de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio (BALTAR, 2008).

Peres e Araújo (2006) ressaltam que a importância da polaridade reside na indicação de que existe afinidade entre substâncias ambas polares ou ambas apolares (ou não polares), enquanto que, geralmente, não há afinidade entre uma substância polar e outra apolar, conforme figura 2.

Figura 2 – Interações moleculares e tipos de superfícies



Fonte: Adaptado de Baltar (2008).

A partir disso, os autores acima revelam os conceitos de hidrofilicidade e hidrofobicidade, em que o primeiro está associado à umectabilidade ou “molhabilidade” de uma partícula pela água. Enquanto que as partículas mais hidrofóbicas são menos ávidas por água.

Deste modo, como sintetiza Baltar (2008), minerais que apresentem superfície polar são hidrofílicos (hidro = água; fílicos = com afinidade) e aqueles com superfície apolar são hidrofóbicos (fobia = aversão). Os minerais hidrofóbicos aderem às bolhas de ar e são conduzidos à superfície, onde são removidos em seguida, enquanto os hidrofílicos permanecem em suspensão com a superfície recoberta por moléculas de água.

Dentre os minerais encontrados na natureza, uma pequena parte é naturalmente hidrofóbica (grafita – C; molibdenita – MoS_2; talco – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$; pirofilita – $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$; alguns carvões – C; e ouro nativo livre de prata – Au) (PERES e ARAÚJO, 2006).

A princípio, como lembra Baltar (2008), a flotação seria aplicável apenas ao seleto grupo dos minerais hidrofóbicos acima. Entretanto, em estágio posterior de desenvolvimento, observou-se a possibilidade de manipulação das superfícies hidrofílicas, transformando-as em hidrofóbicas, através da adição criteriosa de determinados reagentes. Com esse nível de progresso, a flotação passou a ser uma técnica com potencial de uso para qualquer tipo de minério.

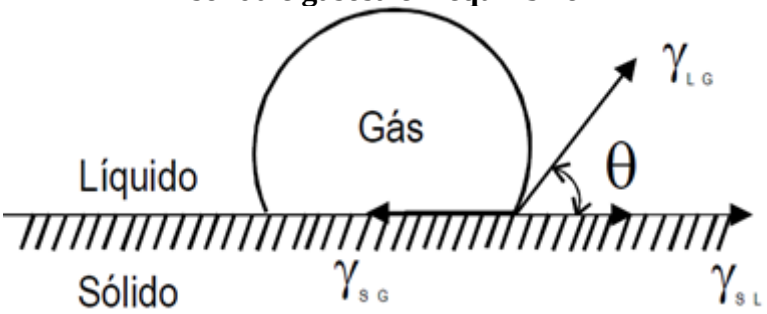
4.2. Propriedades das Interfaces

Peres e Araújo (2006) definem o conceito de fase como uma porção homogênea, fisicamente distinta e mecanicamente separável de um sistema. Isto é, constitui-se como uma região do espaço em que a composição química é uniforme com as mesmas propriedades físicas e mecânicas. A transição de propriedades entre duas fases ocorre gradualmente ao longo de uma região espacial, que apresenta uma de suas dimensões extremamente reduzida, sendo designada como interface. Considerando-se os três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso), podem ser identificados cinco tipos de interface possível: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás.

Uma interface sólido/sólido pode ser exemplificada por uma partícula mineral envolvida por lamas de outra espécie, através de um fenômeno conhecido como "*slimes coating*", de grande importância para a flotação, em que a partícula perde totalmente sua identidade superficial. Uma partícula mineral imersa em meio aquoso caracteriza uma interface sólido/líquido. Uma bolha de gás aderida a uma partícula mineral ilustra uma interface sólido/gás. Alguns reagentes de flotação são imiscíveis em água, assinalando uma interface líquido/líquido, o que, muitas vezes, requer que os mesmos sejam emulsificados para facilitar seu acesso às interfaces sólido/líquido e líquido/gás. A película líquida que envolve uma bolha é o melhor exemplo para uma interface líquido/gás, apesar de geralmente a literatura citar como exemplo desse tipo de interface uma bolha imersa em meio aquoso. A espessura da interface é muito pequena, sobretudo quando uma fase gasosa está presente, não passando de poucas vezes as dimensões moleculares das espécies envolvidas. Considera-se que essas interfaces apresentam espessuras da ordem de nanômetros ou até fração de nanômetro. Em relação às interfaces sólido/líquido, a espessura irá depender da força iônica da solução (PERES e ARAÚJO, 2006).

A figura 3 esboça a linha de contato entre as três fases: sólido, líquido e gasosa. A hidrofobicidade de um sólido pode ser considerada diretamente pelo ângulo de contato θ entre as três fases. Quando este ângulo, que é calculado convencionalmente na fase líquida, é estabelecido, aceita-se que o equilíbrio foi alcançado entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido, estando estas mutuamente saturadas. Quando o ângulo θ apresenta valores elevados, as bolhas espalham-se sobre a superfície e, com isso, o sólido que não foi molhado pelo líquido (meio aquoso) é tido como hidrofóbico (MONTE e PERES, 2010).

Figura 3 – Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio



Fonte: Monte e Peres (2010).

Para tanto, a equação de Young institui a condição termodinâmica de equilíbrio entre estas interfaces, em que o ângulo de contato θ depende da tensão superficial ou energia livre superficial, γ, das três interfaces, obtendo-se a equação 1:

$$\gamma_{SG^{\circ}} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG}{}^{COS\theta} \quad (1)$$

Onde:

$\gamma_{SG^{\circ}}$ é a tensão superficial na interface sólido-gás;

γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-sólido;

γ_{LG} é a tensão superficial na interface líquido-gás.

Peres e Araújo (2006) destacam que, apesar do auxílio das mais sofisticadas técnicas da microscopia eletrônica, a pequena espessura das interfaces inviabiliza qualquer tentativa de observação dos fenômenos interfaciais no local da ocorrência dos mesmos. Todo o conhecimento acumulado se fundamenta em modelos empíricos e em medidas experimentais de três grandezas: adsorção, tensão superficial e potencial zeta. Estas serão detalhadas a seguir.

Para os autores supracitados, o conceito de adsorção pode ser determinado como a concentração de entidades químicas na interface. Matematicamente, a interface é considerada bi-dimensional e, por essa razão, a adsorção é quantificada em termos de massa/área (g/cm^2 ou mols/cm^2, por exemplo). Geralmente, sua mensuração ocorre a partir da abstração de um reagente em solução por um sólido. Quando suas determinações são realizadas a uma temperatura constante, os resultados são apresentados sob a forma de isotermas de adsorção (medidas da quantidade adsorvida em função da quantidade disponível para adsorção).

A classificação tradicional da adsorção em física e química (fisissorção e quimissorção) foi estabelecida para a adsorção de gases em sólidos. Para adaptá-la ao

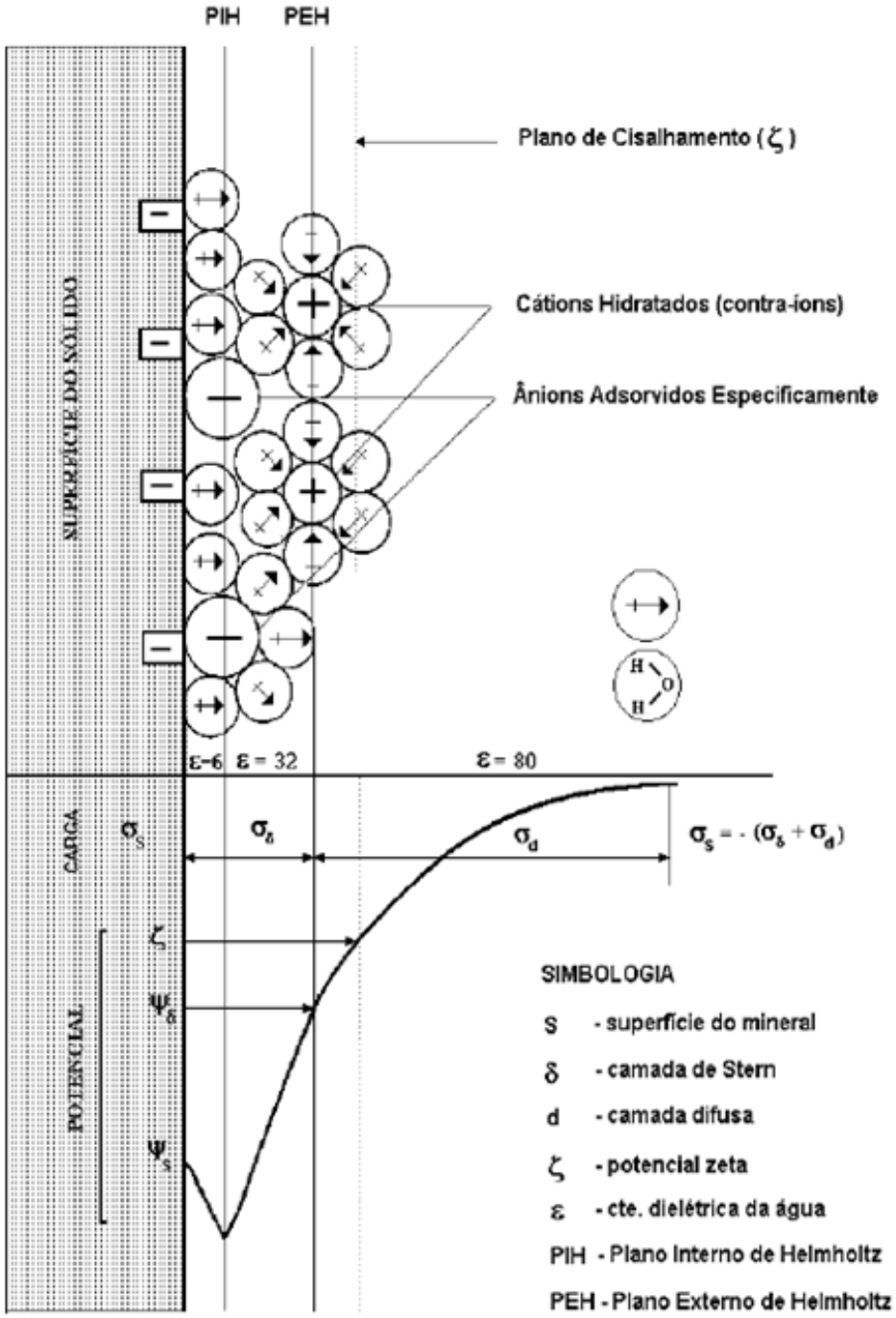
processo de flotação, as seguintes considerações podem ser feitas: interações que envolvam ligações de Van der Waals e forças coulômbicas entre adsorvato (aquele que se adsorve) e adsorvente (aquele sobre o qual ocorre a adsorção) são designadas como físicas. A quimissorção se distingue por ligações dos tipos iônica, covalente (geralmente, o caráter da ligação é covalente parcialmente iônico) e ligação de hidrogênio. A adsorção química se reduz a monocamadas, visto que seu mecanismo básico abrange transferência ou compartilhamento de elétrons. A fisissorção normalmente apresenta multicamadas. Muitas vezes é difícil distinguir-se adsorção de reação química em solução seguida de precipitação superficial (PERES e ARAÚJO, 2006).

Carvalho (2003) revela que a tensão superficial se manifesta no processo de flotação na interface líquido/gás. A tensão superficial de uma solução é, de modo geral, influenciada pela concentração do soluto, sendo que a presença de sais e bases (exceto o hidróxido de amônio – NH_4OH) eleva a tensão superficial em relação à água. A maior parte dos surfatantes reduzem a tensão superficial.

A partir desta base, o autor acima ressalta que as propriedades elétricas das interfaces são analisadas pelo modelo da dupla camada elétrica (DCE), como pode ser observado na figura 4, que decorre da interação entre a superfície eletricamente carrega dados minerais e a fase aquosa. Isto é, a carga de superfície do mineral atrai uma quantidade de íons de carga oposta, chamada de íons contrários.

Quando ocorre o deslocamento das partículas de uma polpa em relação ao fluido (ou vice-versa), surge um plano no qual a DCE se parte. Esse plano, sem localização definida, pertence à camada de Gouy e deve estar próximo ao plano externo de Helmholtz, sendo definido como plano de cisalhamento. Esse deslocamento diferencial entre o sólido e o fluido induz ao aparecimento de um potencial elétrico denominado de potencial zeta, que corresponde ao potencial do conjunto. Existem técnicas baseadas em fenômenos eletrocinéticos (eletroforese, eletroosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação) que permitem a medida desse potencial (CARVALHO, 2003).

Figura 4 – Modelo de TL e Bockris para a dupla camada elétrica



Fonte: Monte e Peres (2010).

Carvalho (2003) prossegue destacando que há um ponto onde a carga líquida do plano de cisalhamento se torna nula, ou seja, o potencial zeta é zero. Esse ponto é denominado ponto isoelétrico e pode ser definido como o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial que anula o potencial zeta.

4.3. Etapas da flotação

Baltar (2008) explica que o processo de flotação possui três etapas bem definidas e sequenciais, que são: colisão, adesão e transporte. A primeira etapa sofre forte influência do sistema hidrodinâmico; a adesão depende de interações na interface partícula-bolha, sendo intensamente favorecida pela hidrofobicidade da superfície mineral; o transporte, por fim, depende da estabilidade do agregado partícula-bolha gerado na etapa anterior. A quantidade de partículas removidas na espuma por unidade de tempo (velocidade de flotação) está sujeita à ação destas três etapas fundamentais. Dessa forma, a probabilidade de flotação (P_f) para uma determinada espécie mineral pode ser expressa pela equação 2:

$$P_f = P_c . P_a . P_t \quad (2)$$

Onde:

P_c é a probabilidade de colisão;

P_a é a probabilidade de adesão;

P_t é a probabilidade de transporte.

Isso denota, nas palavras de Baltar (2008), que, caso haja uma falha em qualquer uma das etapas, a probabilidade de flotação é zero, ou seja, a flotação de uma partícula só irá se concretizar se todas as etapas forem bem sucedidas. O autor adverte que há uma tendência em se tentar melhorar o processo apenas com modificações no processo de adesão. No entanto, a otimização, muitas vezes, exige uma maior atenção às etapas de colisão e de transporte.

4.4. Reagentes

No entendimento de Bulatovic (2007), os reagentes de flotação se constituem como os principais agentes em um processo de flotação. Na etapa inicial do desenvolvimento do processo, os mais significativos avanços observados decorreram da utilização de melhores reagentes. O desenvolvimento de um processo de flotação demanda muito tempo, energia e investimento na seleção de reagentes, de modo a se alcançar resultados de separação e concentração mais eficazes. Em instalações industriais, o controle na adição de reagentes é a parte mais importante do processo de flotação, porque dele depende o sucesso do resultado do processo.

O principal objetivo do uso de reagentes em um processo de flotação é o de viabilizar a operação, agindo no intuito de aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies das espécies minerais presentes (BALTAR, 2008).

Chaves *et al.* (2010) afirmam que uma moderna classificação dos reagentes de flotação é baseada em sua função específica no processo de flotação. Dessa forma, estes são divididos em grupos de: coletores, espumantes e modificadores (depressores, ativadores, reguladores de pH e agentes dispersantes).

Gupta e Yan (2006) definem os três grupos da seguinte forma:

- *Coletores:* produtos químicos orgânicos que tornam a superfície hidrofóbica, permitindo, com isso, que o mineral possa ser recolhido no processo.

- *Espumantes:* produtos químicos orgânicos que reduzem a tensão superficial da água, para estabilizar as bolhas numa camada de espuma no topo da célula de flotação, de modo a facilitar o processo de remoção do concentrado.

- *Modificadores:* produtos químicos orgânicos ou inorgânicos utilizados para modificar as condições da mistura para aumentar a diferença na química de superfície entre os minerais valiosos e a ganga.

Os espumantes são indispensáveis para o sucesso de uma operação de flotação. Na flotação de sulfetos, por exemplo, é imprescindível a sua adição. Os mais comuns são o metil isobutil carbinol (MIBC), o óleo de pinho, os éteres de poliglicol e os cresóis (MONTE e PERES, 2010). Todavia, em alguns casos, esse papel fica em segundo plano pelo fato do coletor também exercer a função de espumante, como na flotação de minérios de ferro e de rochas fosfáticas. Coletores e modificadores são aplicados na grande maioria dos sistemas de flotação (PERES e ARAÚJO, 2006).

Uma vez que os reagentes são utilizados no processo de flotação cumprindo papéis característicos, Baltar (2008) chama a atenção para o fato de que a influência destes agentes dependerá, especialmente, dos seguintes fatores:

a) Natureza química do reagente;

b) Ambiente químico: a ação dos reagentes pode ser fortemente influenciada pelas espécies químicas dissolvidas na água, assim como pela carga elétrica da superfície e pelo estado de dispersão da polpa;

c) Concentração dos reagentes: a dosagem a ser aplicada aos reagentes está relacionada com a densidade de adsorção na superfície mineral, uma eventual formação de micelas e hemicelas, a intensidade da espumação, função no processo (dependendo da concentração, o sulfeto de sódio pode atuar como ativador ou depressor na flotação de minerais oxidados, por exemplo), custo, etc.;

d) Tempo de condicionamento: tempo destinado ao contato das moléculas dos reagentes com a superfície mineral. Esse fator é muito importante nos casos de formação de composto superficial;

e) Ponto de adição: os reagentes, geralmente, são adicionados em condicionadores (nome que se dá a tanques dotados de um sistema de agitação, cujo volume é dimensionado para proporcionar o tempo de condicionamento desejado). Contudo, quando se verifica a necessidade de se ampliar o contato reagente-mineral ou de proporcionar esse contato com uma superfície fresca recém-formada, a adição do reagente pode ser antecipada para o moinho. Em outros casos, a adição é postergada, podendo ser feita na tubulação que transporta a polpa para a célula ou

no próprio banco. Isso sempre ocorre na adição do espumante, para evitar uma espumação precoce antes da célula. Deve-se ressaltar que isso é possível devido ao fato do espumante não necessitar de condicionamento;

f) Sequência de adição: a sequência natural para a adição dos reagentes é: 1º modificadores; 2º coletor; 3º espumante. Pois, as superfícies e o ambiente químico da interface sólido/líquido devem ser previamente preparados para favorecer uma adsorção fácil e seletiva do coletor. O espumante atua na interface líquido/gás e, por isso, não necessita participar da etapa de condicionamento com o minério;

g) Método de preparação: alguns reagentes necessitam de uma preparação prévia. Como exemplo, pode-se citar a salinização da amina e do ácido oleico e a preparação do amido.

O autor supracitado chama a atenção para o fato de que a adequada seleção dos reagentes contribui para o sucesso de quatro eventos capitais para a flotação: 1º dispersão das partículas na polpa; 2º adsorção seletiva do coletor; 3º estabilidade da bolha; e 4º adesão partícula-bolha.

4.4.1. Surfatantes em Solução

Para Peres e Araújo (2006), os reagentes são compostos orgânicos e inorgânicos empregados com o objetivo de controle das características das interfaces envolvidas no processo (como já abordado no subitem 4.4). Qualquer espécie (orgânica ou inorgânica), que manifeste tendência a concentrar-se em uma das cinco interfaces possíveis (sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás), é um “agente ativo na superfície”. O termo “surfatante” é designada a espécies ativas na superfície que apresentem um caráter anfipático do tipo R-Z. O grupo polar Z consiste em um agregado de dois ou mais átomos unidos de forma covalente, possuindo um momento de dipolo permanente, e representa a porção hidrofílica do surfatante. O grupo não polar constitui a porção hidrofóbica da espécie e é desprovido de dipolo permanente. O radical R pode ser de cadeia linear, ramificada ou cíclica, exibindo tanto ligações saturadas quanto

insaturadas. Os surfatantes podem apresentar mais de um radical. Este (radical) pode prender-se a mais de um grupo polar (surfatante multipolar).

Monte e Peres (2010) discorrem sobre o conceito de surfatante, classificando-o como um termo genérico correlato a um grupo de substâncias, cujas moléculas contêm um grupo hidrofílico (polar) em uma extremidade e um lipofílico (apolar) na outra, estando estes ligados entre si. Nesse arranjo, milhares de variações são possíveis, dependendo do tipo, número, tamanho e combinações dos grupos polares e apolares (incluindo grupos de conexão). Os surfatantes podem ser classificados de acordo com a sua natureza iônica, como aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros. Estes podem ser divididos em: tio-compostos; compostos não-tio, ionizáveis; e compostos não-iônicos.

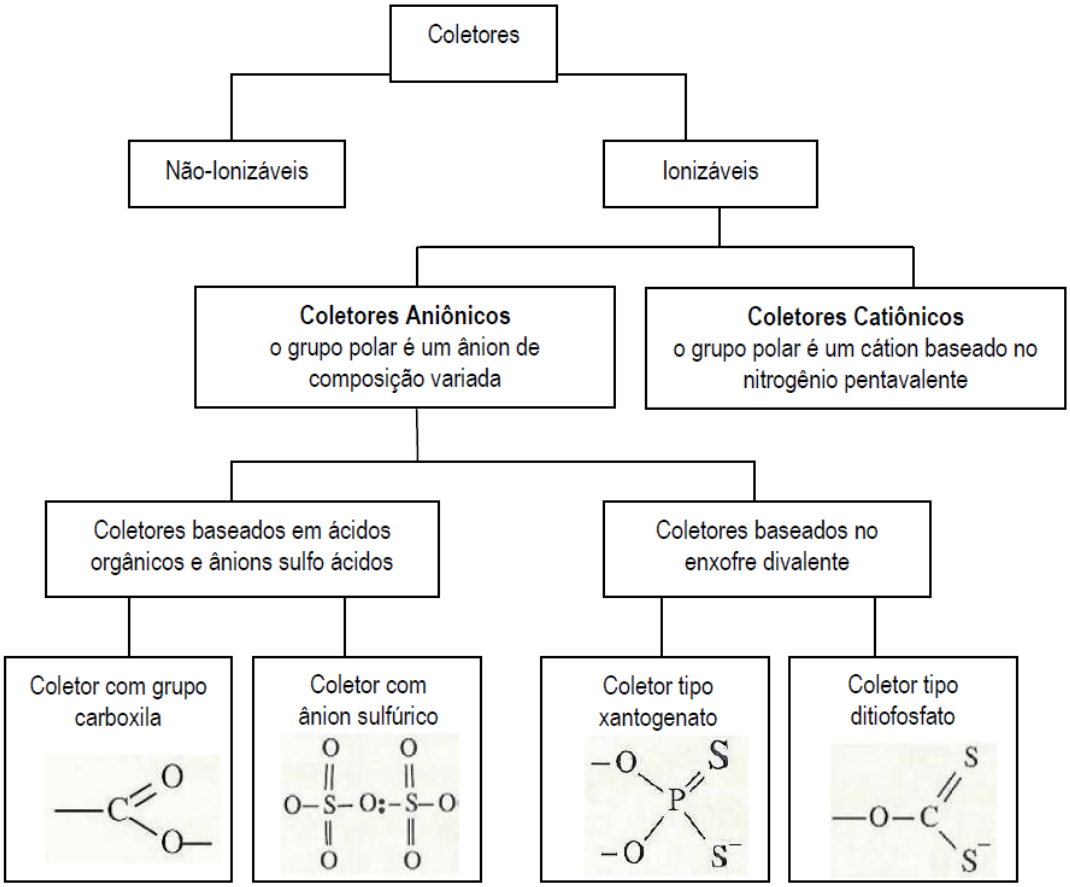
4.4.2. Coletores

Os coletores compõem um grupo relativamente grande de compostos químicos orgânicos, com composições químicas e funções divergentes. A finalidade básica do coletor é seletivamente formar uma camada hidrofóbica sobre uma superfície mineral, na polpa de flotação e, dessa forma, possibilitar condições para a fixação das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar e a recuperação destas partículas no produto da espuma (BULATOVIC, 2007).

Complementando essa definição, Baltar (2008) destaca que os coletores são considerados os mais importantes componentes do sistema de reagentes de um processo de flotação. Estes são surfatantes que se caracterizam por ter uma molécula heteropolar, isto é, uma parte da molécula é inorgânica (polar) e a outra é orgânica (apolar). A parte polar – solidofílica (afinidade por sólidos) e hidrofílica (afinidade por água) – tem a função de interagir com a superfície do mineral, promovendo a sua adsorção. Assim, o grupo polar é a parte da molécula responsável pela seletividade e pela intensidade da ligação com a superfície. Não obstante, a presença desse grupo contribui com o aumento da solubilidade da molécula em meio aquoso. Por seu lado, a parte apolar da molécula, aerofílica (afinidade pelo ar) e hidrofóbica (aversão à água), é constituída por uma cadeia hidrocarbônica, cuja função é a de propiciar a necessária hidrofobicidade da superfície.

Em geral, conforme Baltar (2008), os coletores podem ser aniônicos ou catiônicos, de acordo com a carga elétrica resultante da ionização da molécula (vide figura 5). Os coletores catiônicos são representados pelas aminas e seus sais. Os aniônicos podem ser: sulfidrílicos ou oxidrílicos. Na família dos sulfidrílicos estão: mercaptantes, tiocarboxílicos, tiocarbônicos, tiocarbâmicos e o tiofosfórico. Dentre os oxidrílicos, destacam-se os carboxílicos (ácidos graxos), aquil sulfatos, sulfonatos orgânicos, hidroxamatos e succinamatos, entre outros.

Figura 5 – Classificação geral dos coletores de flotação



Fonte: Chaves *et al.* (2010).

Os coletores catiônicos são recolhidos eletricamente por um mecanismo de primeira espécie e, em seguida, são adsorvidos e dessorvidos fácil e rapidamente. Como resultado, são menos seletivos que os coletores aniônicos e mais suscetíveis à ação dos modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não metálicos, como: o quartzo (no

beneficiamento do itabirito), silicatos, aluminossilicatos e vários óxidos, talcos, micas etc. (CHAVES *et al.*, 2010).

Em relação aos coletores aniônicos oxidrílicos, Chaves *et al.* (2010) ressaltam que, apesar destes representarem a grande maioria dos coletores, somente poucos destes são utilizados na indústria. Isto decorre, sobretudo, devido à ausência de uma pesquisa aplicada. Alguns coletores, como os sabões de ácidos graxos e as aminas, por exemplo, apresentam capacidade espumante, que tende a aumentar com o comprimento da cadeia não polar. Em um primeiro momento, esse caráter espumante pode parecer benéfico pela economia de um reagente. Entretanto, em muitos casos, esse se revela prejudicial, visto que elimina a possibilidade de se controlar a espuma de modo independente.

Alguns reagentes não iônicos (os hidrocarbonetos) podem ser empregados como coletores de minerais hidrofóbicos ou, também, como coletores auxiliares. Como exemplos, podem-se destacar o querosene, o óleo diesel, etc. (BALTAR, 2008).

4.4.2.1. Aplicação de ácidos graxos como coletores

Para Bulatovic (2007), os ácidos carboxílicos são os coletores oxidrílicos mais amplamente utilizados na indústria, a despeito do fato de que sua seletividade para os minerais de ganga seja baixa. A seletividade depende, em grande parte, do método de preparação da polpa, do pH e do uso de depressores. Dentre os membros típicos deste grupo, podem-se destacar: o ácido oleico, oleato de sódio, ácidos graxos sintéticos, *tall oils* (mistura de ácidos resinosos, ácidos graxos e insaponificáveis, que é obtido pela acidulação dos sabões de sódio recuperados do licor negro sulfato concentrado), etc.

Estes ácidos são encontrados em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. A representação genérica da fórmula de qualquer ácido graxo pode ser feita pela seguinte notação: R–COOH, onde R substitui a parte hidrocarbônica de uma molécula qualquer (BALTAR, 2008).

Mais de 95% da composição química observada em óleos e gorduras consistem de compostos denominados triacilglicerídeos, que são ésteres formados pelo glicerol e por três ácidos graxos. Os triacilglicerídeos podem possuir ácidos graxos do mesmo tipo (um triacilglicerídeo simples) ou diferentes (um triacilglicerídeo misto). Estes são insolúveis

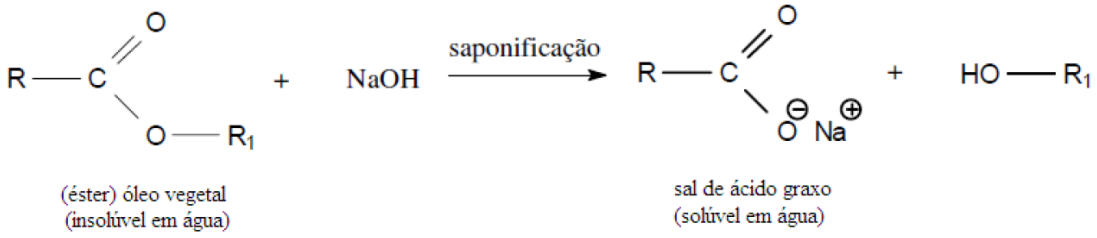
em água e quando expostos à temperatura ambiente sua consistência varia entre líquida e sólida. De maneira geral, quando eles são especialmente sólidos, são chamados de gorduras, e quando são principalmente líquidos, são chamados de óleos (ZUPPA, 2001).

Moretto e Fett (1998 *apud* OLIVEIRA, 2005) apresentam a divisão dos ácidos graxos em saturados ou insaturados. Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão vinculados por ligações simples, enquanto que nos insaturados apresentam-se também ligados entre si por ligações duplas e/ou raramente ligações triplas. Com base 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.

No que se refere ao processo de flotação, ácidos graxos insaturados possuem maior importância do que os ácidos graxos saturados, por serem mais seletivos (BULATOVIC, 2007). Costa (2012) corrobora essa afirmação ao dizer que sais de ácidos graxos insaturados possuem maior solubilidade em água quando comparados aos ácidos saturados de mesmo número de átomos de carbono. Isto ocorre devido à insaturação da dupla ligação apresentar um caráter ligeiramente polar, atraindo moléculas de água.

Costa (2012) lembra que, para que possam ser empregados como coletores na flotação mineral, os óleos vegetais necessitam ser convertidos em surfatantes. Geralmente, isto se dá transformando o óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões), através da hidrólise alcalina (saponificação), cuja reação está detalhada na figura 6.

Figura 6 – Reação de saponificação



Fonte: Costa (2012).

O processo de hidrólise alcalina dos óleos, mais conhecido como saponificação, consiste na hidrólise total ou parcial dos triglicerídeos, normalmente em meio aquoso e sob

aquecimento (por vezes dispensável), tendo álcali (base) como catalisador. Os produtos resultantes da reação são moléculas de glicerol e a mistura de sais alcalinos de ácidos graxos ou os carboxilatos de sódio (OLIVEIRA, 2005).

Discorrendo sobre os ácidos graxos e sua participação nas atividades industriais, Chaves *et al.* (2010) argumentam que estes são coletores de minerais salinos, minerais oxidados e não metálicos. Estes reagentes têm comprimento de cadeia entre 8 e 18 carbonos, visto que, abaixo de 8, as propriedades coletoras são muito fracas e, acima de 18, possuem solubilidade muito baixa. No Brasil, são largamente usados na flotação de fosfatos e fluorita. Na indústria utilizam-se óleos naturais, como por exemplo o *tall oil* (que é um subproduto da fabricação da celulose), óleo de arroz, óleo de soja, óleo de mamona e óleos comestíveis brutos. Estes óleos são misturas de ácidos graxos e, por essa razão, dependendo da seletividade que se deseja, pode-se encontrar problemas. Além disso, alguns óleos solidificam-se na estação fria, resultando em dificuldades na definição de sua dosagem e adição ao circuito industrial. Estes coletores atuam em meio alcalino ou saponificados. A temperatura precisa ser elevada ou a solubilidade diminui muito. Na estação fria faz-se necessário o uso de aquecedores ou a emulsão do coletor.

Baltar (2008) atenta para a importância de se considerar os seguintes aspectos em um sistema de flotação que utilize os ácidos graxos como coletores:

1. A adsorção dos coletores carboxílicos é predominantemente de natureza química, com todas as implicações decorrentes desse tipo de adsorção: a) adsorção no plano interno de Helmholtz; b) formação de composto superficial; c) seletividade; d) alta energia de interação (o que provoca a irreversibilidade da adsorção); e) necessidade de um tempo mínimo de contato para a formação do composto (o tempo de condicionamento necessário pode ser longo);

2. Sendo uma adsorção de natureza química, o fator predominante para que a hidrofobização superficial possa ocorrer é a existência de elementos químicos (na superfície) que formem compostos insolúveis com o íon coletor;

3. Considerando-se que os ácidos carboxílicos têm grande afinidade pelos alcalinos terrosos, não se deve aplicar esse tipo de coletor em flotação cuja água tenha alta

concentração desses cátions (as denominadas águas duras, que têm alto teor em cálcio e magnésio, por exemplo);

4. O tempo de condicionamento é um importante parâmetro em sistemas de flotação com coletores carboxílicos, visto que a cinética de formação do composto superficial pode ser lenta;

5. O alto poder de espumação desses coletores dificulta o controle operacional do processo. Para se impedir que haja uma espumação excessiva, não se deve usar esse tipo de coletor em altas concentrações, podendo-se complementar a dosagem necessária com hidrocarbonetos (coletores auxiliares). Em muitos casos, não há necessidade de outro reagente que atue como espumante.

Os óleos vegetais que apresentam grandes concentrações de ácidos graxos se constituem como potenciais coletores em um processo de flotação. Nesse sentido, diversos estudos têm sido realizados com o intuito de se identificar óleos vegetais que ofereçam novas opções de coletores aos já disponíveis no mercado.

Costa (2012) realizou um estudo sobre a utilização de óleos vegetais da Amazônia na flotação de minérios fosfáticos: *polpa de buriti*, na flotação da apatita, com maior incidência dos ácidos oleico e palmítico; *semente de maracujá*, na flotação da apatita e calcita, com maior incidência dos ácidos linoleico, oleico e palmítico; *polpa de inajá*, na flotação da apatita e calcita, com maior incidência dos ácidos oleico, palmítico e linoleico; *castanha do Pará*, na flotação da apatita e calcita, com maior incidência dos ácidos oleico, palmítico, linoleico e esteárico; *semente de andiroba*, na flotação da apatita e calcita, com maior incidência dos ácidos oleico, palmítico e esteárico; *polpa de açaí*, para verificar a seletividade entre a apatita e a calcita, com maior incidência dos ácidos oleico, palmítico e linoleico. Os resultados demonstraram que os óleos vegetais amazônicos representam uma alternativa aos coletores comumente utilizados na indústria mineral;

Alves *et al.* (2013) realizaram um estudo utilizando os óleos da *semente de maracujá* e *babaçu* como coletores, na flotação da apatita. O óleo da semente de maracujá apresentou melhores resultados em relação ao óleo de babaçu. O óleo da semente de maracujá contém maior incidência dos ácidos linoleico e oleico;

Vieira *et al.* (2005) realizaram um estudo utilizando os óleos de *mamona, coco, pequi* e *gergelim* como coletores na flotação da calcita. Os óleos de pequi e gergelim apresentaram melhores resultados em relação aos óleos de mamona e de coco. Os óleos de pequi e gergelim contêm maior incidência dos ácidos oleico e palmítico (pequi), e oleico e linoleico (gergelim);

Silva *et al.* (2009) realizaram um estudo utilizando os óleos de *mamona* e *algodão* como coletores na flotação da dolomita. O óleo de algodão apresentou resultados melhores em relação ao óleo de mamona. O óleo de algodão contém maior incidência dos ácidos linoleico, palmítico e oleico;

Santos e Oliveira (2012) realizaram um estudo utilizando o óleo de *jojoba* como coletor na separação seletiva entre apatita e calcita, fruto que contém maior incidência dos ácidos gadoleico, erúcico e oleico. Os resultados confirmaram o potencial coletor do fruto;

Schroeder *et al.* (2010) realizaram um estudo utilizando *sementes colza*, de *erysimun* e de *mostarda* para verificar a influência do ácido erúcico sobre a hidrofobicidade da apatita e calcita, de modo a avaliar o potencial coletor deste ácido graxo, o que foi comprovado com os resultados da pesquisa.

Partindo destas considerações a respeito de resultados positivos correlatos ao emprego de óleos vegetais como coletores no processo de flotação, questiona-se no presente estudo o potencial coletor do OCM, cuja rica composição em ácidos graxos (conforme detalhado no subitem 4.8.1) indica fortes subsídios para tal interrogação.

4.4.2.2. Caracterização dos óleos vegetais

A caracterização dos óleos vegetais pode ocorrer a partir de diferentes procedimentos. Estes podem ser caracterizados por análises de via úmida, dentre as quais podem-se destacar: o índice de saponificação, a matéria insaponificável, o índice de acidez e o índice de iodo. O Instituto Adolfo Lutz (2008) os define da seguinte forma:

- *Índice de Saponificação (IS)*: quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar um grama de amostra;

- *Matéria Insaponificável (MI)*: inclui aquelas substâncias que frequentemente se encontram dissolvidas nas gorduras e óleos e que não podem ser saponificadas por tratamento usual com hidróxido de sódio (NaOH), mas são solúveis em solventes normais para gorduras e óleos. Incluem-se neste grupo de componentes, álcoois alifáticos de alta massa molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos. O método é aplicável para gorduras e óleos animais e vegetais, não sendo adequado para gorduras e óleos contendo quantidade excessiva de matéria insaponificável, como os óleos marinhos. Este método também não é aplicável para alimentos com elevado teor de gordura;

- *Índice de Acidez (IA)*: número de miligramas de KOH necessário para neutralizar um grama da amostra.

- *Índice de Iodo (II)*: medida do grau de insaturação de um óleo ou gordura expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos.

A realização destes procedimentos é importante para os estudos relacionados à flotação, na medida em que apresentam o quadro das propriedades constituintes do óleo a ser avaliado. As análises por via úmida acima serão adotadas como métodos para caracterização do coletor utilizado no presente trabalho, como pode ser verificado no capítulo 5.

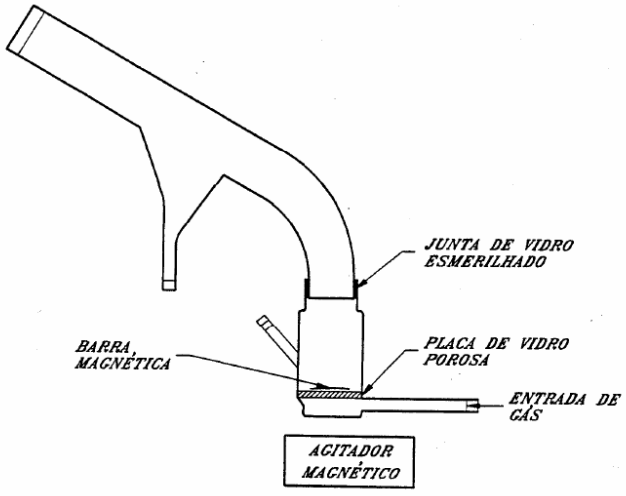
4.4.2.3. Ensaios de microflotação

Costa (2009) apresenta a microflotação como a flotação efetuada com pequenas alíquotas amostrais purificadas, utilizando-se equipamento específico e delicado, com a capacidade de viabilizar averiguações rápidas e de baixo custo.

Para o autor acima, a microflotação tem como grande vantagem a realização de ensaios bem controlados e reprodutíveis, os quais permitem o estudo do mecanismo de interação entre reagentes e as superfícies minerais e o levantamento das melhores condições físico-químicas da suspensão ou polpa, pH, etc.. Oliveira (2007) complementa afirmando que a microflotação contribui por indicar o grau de hidrofobicidade e, por conseguinte, do nível de flotabilidade dos minerais.

Dentre os métodos mais utilizados para realização da microflotação, destaca-se o tubo de Hallimond (vide figura 7). Muniz *et al.* (2007) o define como uma célula de flotação em dimensões de bancada que é utilizada para análises de flotabilidade de sólidos em pequenas quantidades (entre 1 e 2 g). Ele consta de duas partes encaixáveis (produzidas em vidro) por meio de uma junta esmerilhada: a inferior constituída por um fundo poroso de vidro sintetizado, cuja função é produzir bolhas uniformes por injeção de ar; a parte superior tem um compartimento de coleta de material flotado, o qual pode ser esgotado abrindo-se a pinça de Mohr que fecha o tubo de látex acoplado à sua saída.

Figura 7 – Tubo de Hallimond modificado



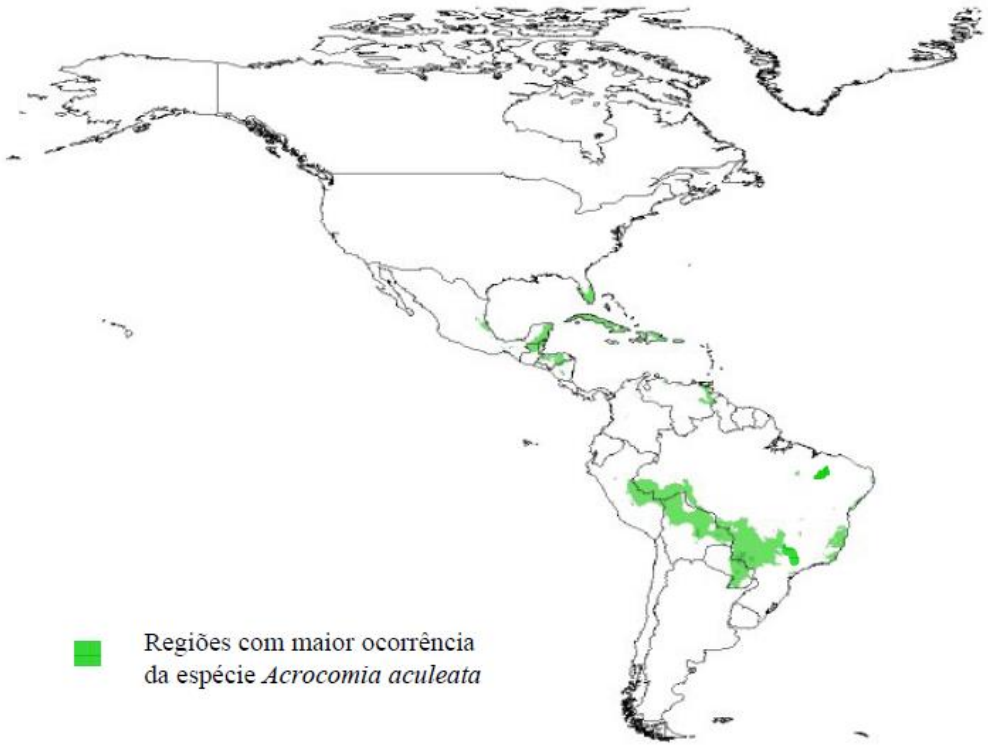
Fonte: Guimarães (1997 *apud* OLIVEIRA, 2007).

Os trabalhos de Costa (2012), Alves *et al.*(2013), Vieira *et al.* (2005), Silva *et al.*(2009), dentre outros, são alguns dos estudos que empregaram o tubo de Hallimond em análises de microflotação, para verificar o desempenho de óleos vegetais no processo de flotação como coletores.

4.5. Macaúba

Para Cargnin *et al.* (2008), a macaúba (*Acrocomia aculeata*) – também conhecida como bocaiúva, mocujá, mocajá, macaíba ou macaiúva– caracteriza-se como uma palmeira rústica, pertencente à família *Arecaceae*, anteriormente denominada *Palmae*, estando amplamente distribuída em áreas de vegetação aberta ou alteradas em todas as regiões do território nacional. As macaubeiras encontram-se disseminadas ao longo da América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas, até a região sul (incluindo Brasil, Argentina e Paraguai), conforme figura 8.

Figura 8 – Distribuição geográfica da macaúba



Fonte: Adaptado de New World Fruits (2006 *apud* NUCCI, 2007).

Figura 9 – Distribuição da macaúba no Brasil

Fonte: Adaptado de Ratter *et al.* (2003 *apud* CICONINI, 2012).

No Brasil, a macaúba se apresenta como a palmeira de maior dispersão, com ocorrência de povoamentos naturais em quase toda a extensão territorial (figura 9). Sua maior incidência se dá, principalmente, nos estados de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, São Paulo, Minas Gerais e Tocantins, sendo amplamente disseminada pelas áreas do Cerrado e Pantanal (RATTER *et al.*, 2003 *apud* CICONINI, 2012).

As palmeiras de macaúbas se apresentam como árvores robustas, que possuem estipe ereto e de forma cilíndrica que variam de 30 a 40 cm de diâmetro, podendo alcançar uma altura de até 15 m (CETEC, 1983).

Nucci (2007) descreve a folhagem como pinadas, com comprimento de quatro a 5 m (geralmente em número de 20 a 30), coloração verde escuro, contemporâneas, disseminadas em diferentes planos, o que dá um aspecto plumoso à copa. Os folíolos são aproximadamente em número de 130 para cada lado da região central da folha, que é recoberta de espinhos.

Suas inflorescências amareladas se agrupam em cachos pendentes de até 80 cm de comprimento, estando protegidas por uma espata de até 2 m de comprimento. Estas são pequenas, unissexuais e ambos os sexos estão presentes numa mesma inflorescência, sendo que as flores masculinas nascem no topo, enquanto as femininas situam-se na base da mesma. A floração ocorre entre agosto e novembro. Estas inflorescências são andróginas com marcada protoginia. A polinização ocorre, maiormente, pela ação dos besouros, com o vento exercendo um papel secundário. Os principais polinizadores são: *Andranthobius* sp. (*Curculionidae*), *Mystrops cf mexicana* (*Nitidulidae*) e *Cyclocephala forsteri* (*Scarabaeidae*). Apesar de a espécie ser autocompatível e a gitonogamia responder por uma significativa porcentagem da produção de frutos, a xenogamia (polinização cruzada entre indivíduos diferentes) é responsável por grande parte do sistema reprodutivo (NUCCI, 2007).

Figura 10 – Cacho com frutos de macaúba (A) e (B)

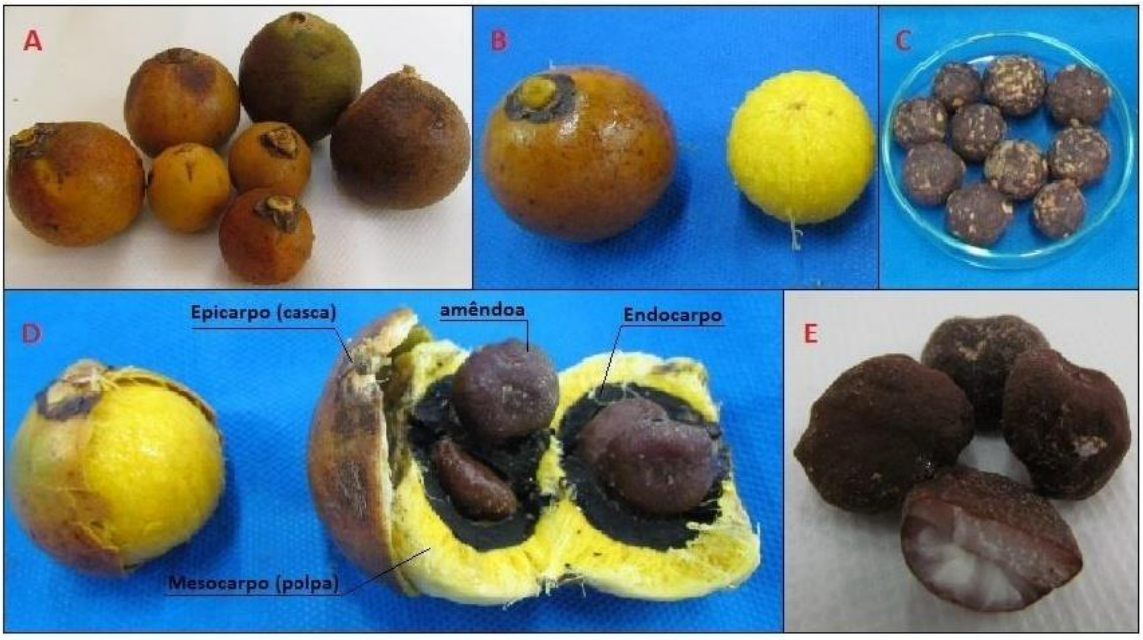
Fonte: CICONINI (2012).

Ciconini (2012) destaca que os frutos de macaúba são dispostos em cachos (figura 10). Caracterizam-se por serem esféricos, com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm. O epicarpo (casca) possui coloração marrom-amarelada e se rompe facilmente quando se

encontra amadurecido. O mesocarpo (polpa) é comestível, de sabor adocicado, fibroso, de coloração amarela ou esbranquiçada. O endocarpo é muito rígido, de coloração negra e fortemente aderido à polpa. Os frutos apresentam amêndoas oleaginosas comestíveis que permanecem envolvidas pelo endocarpo (figura 11). Em relação às medidas físicas do fruto, estes são formados por, aproximadamente, 20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa. A frutificação acontece durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro e janeiro.

O autor acima ressalta que podem ser observadas grandes variações no tamanho do fruto, bem como na coloração da casca e polpa (figura 11). Essas diferenças podem decorrer de fatores genéticos, haja vista que plantas de uma mesma região, em que clima e solo são os mesmos, apresentam grande diversidade. Assim, é fundamental o conhecimento e a caracterização dessa variabilidade, para que possam ser identificadas as plantas com maiores potenciais ou com finalidades específicas nas diferentes localidades do Cerrado e Pantanal.

Figura 11 – Macaúba: Frutos maduros de macaúba (A); Fruto com e sem epicarpo (B); Coquinho (Endocarpo + Amêndoa) (C); Fruto de macaúba cortado ao meio, evidenciando todas as suas partes (D); Amêndoas (E)



Fonte: CICONINI (2012).

Seu emprego pode ser observado em diversos segmentos. A madeira é empregada em construções rurais, na confecção de ripas, calhas, etc. As folhas fornecem excelentes fibras têxteis, sedosas, especiais para redes e linhas de pesca. O uso alimentar é bastante difundido entre a população do Cerrado. Do miolo do tronco obtém-se uma fécula nutritiva. A amêndoa branca e dura contém óleo. O uso medicinal popular do espécime resume-se a ingestão da polpa em jejum, produzindo efeito purgativo. Além disso, o óleo extraído da polpa é usado para amenizar as dores de cabeça e nevralgias. Com a polpa e a amêndoa prepara-se uma emulsão empregada, com bons resultados, contra as afecções das vias respiratórias. Há também um potencial industrial, onde o óleo da polpa e o da amêndoa podem ser empregados tanto no fabrico de sabão, como para combustível (ZUPPA, 2001).

Moreira e Sousa (2009) salientam que a macaúba tem se destacado como espécie oleaginosa promissora para a produção de óleo vegetal, sobretudo, devido ao alto volume de óleo por hectare, à rusticidade da planta, e pelo suporte proporcionado pelos coprodutos à sua rentabilidade.

Os autores acima acrescentam o fato de que a macaúba não se apresenta como uma opção alimentar humana de maneira significativa, não se caracterizando, portanto, como mais um personagem na competição energia *versus* alimentos. Esses elementos poderiam proporcionar a produção de um óleo vegetal de baixo custo. Além disso, a macaúba ocorre praticamente em todos os biomas brasileiros.

Recentemente, conforme dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), o fruto da macaúba foi incorporado à relação de 16 produtos extrativos da safra 2014/2015 com preço mínimo definido. Dessa forma, os agricultores familiares (individualmente ou em cooperativas/associações) poderão acessar a Política de Garantia de Preço Mínimo para os Produtos da Sociobiodiversidade (PGPM-Bio) e receber a diferença entre o preço de mercado e o preço mínimo. Os agricultores recebem, hoje, entre R$ 0,13 e R$ 0,25 por quilograma de fruto e, a partir da inclusão na PGPM-Bio, o valor mínimo passará para R$ 0,45 (MDA, 2014).

A nova regra consta na Portaria nº 747, que já está em vigor e é válida nos estados do Ceará, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul, onde se verificou a comercialização do

produto e já há busca de registro da comercialização em outros estados para sugerir a inclusão na Política (MDA, 2014).

4.5.1. Composição físico-química

Conforme evidenciado nas tabelas 2 e 3, a castanha de macaúba apresenta uma composição que se mostra bastante rica em carboidratos, destacando-se ainda pelo seu grande potencial energético.

Tabela 2 – Caracterização física e físico-química da castanha de macaúba

Variáveis	Média ± Desvio Padrão
Massa (g)	2,15 ± 0,12
Altura (cm)	1,76 ± 0,04
Diâmetro (cm)	1,64 ± 0,03
pH	6,94 ± 0,01
SST (°Brix)	2,50 ± 0,02
ATT (mLNaOH)	5,21 ± 0,48

Fonte: Dessimoni-Pinto *et al.* (2010).

Tabela 3 – Composição centesimal e valor energético da castanha de macaúba

Constituintes (g/100g)	Média ± Desvio Padrão
Umidade	12,08 ± 0,36
Matéria Seca	87,92 ± 0,36
Cinzas	1,93 ± 0,19
Extrato Etéreo	29,73 ± 0,37
Proteínas	12,28 ± 0,30
Fibra Bruta	4,41 ± 0,24
Carboidratos	51,65 ± 0,88
Energia (kcal)	524,19 ± 8,02

Fonte: Dessimoni-Pinto *et al.* (2010).

Diversos estudos têm evidenciado a grande quantidade de ácidos graxos presentes na composição da macaúba. Dentre estes trabalhos, vale destacar aquele realizado por Zuppa (2001). Este autor desenvolveu um estudo a partir da análise de 21 plantas nativas

ou que foram introduzidas no Cerrado. Os resultados apontaram que a macaúba (uma das espécies analisadas), apresenta considerável potencial para a extração de óleos e gorduras, alcançando um rendimento de 36,2%, sendo um dos frutos que apresentaram melhores resultados e potencial extrativo.

Tratando especificamente da composição de ácidos graxos, a castanha de macaúba apresenta maiores teores de ácido láurico (39,7%) e ácido oleico (25,8%), com maior predominância de ácidos graxos saturados (70,8%).

O estudo desenvolvido por Hiane *et al.* (2005), a partir de espécies de macaúba oriundas do estado de Mato Grosso do Sul, exibiu resultados um pouco diferentes em relação aos observados no trabalho de Zuppa (2001). Novamente, verificaram-se maiores concentrações de ácido oleico (40,17%) e ácido láurico (12,95%), mas em ordem inversa, sendo que o ácido palmítico apresentou concentração bem próxima ao ácido láurico (12,62%). Neste estudo, entretanto, houve predominância de ácidos graxos insaturados (50,31%).

Amaral *et al.* (2011) procuraram extrair e caracterizar qualitativamente o óleo da polpa e amêndoa de frutos de macaúba coletadas na região de Botucatu-SP. Os resultados alcançados confirmam aqueles expostos por Zuppa (2001), sendo pouco discrepante em comparação ao de Hiane *et al.* (2005). O óleo da polpa apresentou teores mais elevados de ácido láurico (44,14%) e ácido oleico (25,76%).

Tabela 4 – Comparativo do perfil de ácidos graxos da castanha de macaúba

Ácidos Graxos	Zuppa (2001)	Hiane *et al.* (2005)	Amaral *et al.* (2011)
Ácido Caprílico (C8)	7,40	5,96	5,22
Ácido Cáprico (C10)	4,40	1,79	4,56
Ácido Láurico (C12)	39,70	12,95	44,14
Ácido Mirístico (C14)	9,30	9.49	8.45
Ácido Palmítico (C16)	7,60	12,62	6,57
Ácido Palmitoleico (C16:1)	-	2,29	-
Ácido Esteárico (C18)	2,40	6,58	2,11
Ácido Oleico – ω9 (C18:1)	25,80	40,17	25,76
Ácido *cis6, cis-9*-octadecadienóico	0,70	-	-
Ácido Linoleico – ω6 (C18:2)	2,70	5,91	3,19
Ácido Linolênico - ω3 (C18:3)	-	1,92	-
Ácido Araquídico (C20)	-	0,30	-

Fonte: Autoria própria.

A tabela 4 apresenta a comparação dos ácidos graxos identificados nos três estudos supracitados, em que se contrapõem os ácidos presentes e ausentes em cada análise, bem como suas respectivas concentrações.

Percebe-se que os ácidos com maiores concentrações em todas as pesquisas citadas são o ácido láurico e o ácido oleico. Em relação a estes ácidos, nos estudos de Zuppa (2001) e Amaral *et al.* (2011), o ácido láurico apresentou maiores teores, enquanto que, no estudo de Hiane *et al.* (2005), os maiores teores foram verificados para o ácido oleico.

4.6. Apatita

O fósforo (elemento químico de número atômico 15 da Tabela Periódica dos Elementos) é encontrado em abundância no globo terrestre, sendo reativo com diversos compostos importantes. Caracteriza-se por ser um mineral não metálico, que não se encontra livre na natureza e pelas funções ou papéis que desempenha na vida animal ou vegetal, não tendo para si sucedâneo e nenhum outro elemento que faça a sua reposição. Em termos mundiais, o fósforo está contido nas rochas de depósitos de origens sedimentares, ígneos e biogenéticos. Do ponto de vista econômico, os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais significativos. Os depósitos biogenéticos, por seu turno, são concentrações orgânicas nitrogenadas, geradas pelos dejetos de aves, possuindo menos importância econômica (SOUZA, 2001).

Cerca de 80% das jazidas fosfáticas naturais (fosfatos) brasileiras são de origem ígnea, com presença elevada de rocha carbonática e minerais micáceos com baixo teor, em geral expresso em (P_2O_5), enquanto que, em aspectos mundiais, esse percentual fica em torno de 17% (SOUZA e FONSECA, 2009).

Souza e Fonseca (2009) salientam que a maior parte dos minérios de fósforo das rochas carbonáticas pertence ao grupo da apatita (tabela 5), representado pela fórmula: Ca_5 (F, Cl, OH) $(PO_4)_3$ – fosfato cristalino de cálcio com flúor, de cor variável, brilho vítreo, dureza cinco, densidade entre 3,1 a 3,2 g/cm^3, apresentando fratura conchoidal, com teor de P_2O_5, nesse tipo de depósito, oscilando de 4% a 15%. Em alguns casos, exibe 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.

Tabela 5 – Grupo da apatita

Mineral	Composição química
Fluorapatita	$Ca_5(PO_4)_3F$
Cloroapatita	$Ca_5(PO_4)_3Cl$
Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Carbonatohidroxiapatita	$Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)$
Carbonatofluorapatita	$Ca_5(PO_4,CO_3)_3F$
Esvabita	$Ca_5(As_5O_4)_3F$
Turneaureita	$Ca_5[(As,P)O_4]_3Cl$
Johnbaumita	$Ca_5(AsO_4)_3(OH)$
Fermorita	$(Ca,Sr)_5(AsO_4,PO_4)_3(OH)$
Fluorcafita	$Ca(Sr,Na,Ca)(Ca,Sr,Ce)_3(PO_4)_3F$
Estrôncioapatita	$(Sr,Ca)_5(PO_4)_3(OH,F)$
Belovita - (Ce)	$Sr_3Na(Ce,La)(PO_4)_3(F,OH)$
Belovita - (La)	$Sr_3Na(La,Ce)(PO_4)_3(F,OH)$
Alforsita	$Bas(PO_4)_3Cl$
Morelandita	$(Ba,Ca,Pb)_5(AsO_4,PO_4)_3Cl$
Hedifana	$Pb_3Ca_2(AsO_4)_3Cl$
Piromorfita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Mimetita	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$
Clinomimetita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Vanadinita	$Pb_5(VO_4)_3Cl$

Fonte: Adaptado de Chula (2004).

A apatita (figura 12) é um mineral onde as substituições na rede cristalina são muito comuns e variadas, sendo difícil a observação das espécies naturais puras. A composição da apatita depende de sua estrutura mineralógica, do ambiente de sua formação e também da necessidade de compensação de cargas para manter sua eletroneutralidade, quando ocorrem substituições entre íons de carga diferente em relação à fluorapatita ideal (CHULA, 2004).

Para Monte e Peres (2010), a particularidade relacionada à ganga carbonática associada à apatita determinou que fossem definidos esquemas de reagentes específicos, constituindo-se em um dos grandes feitos da engenharia mineral brasileira, o que levou à consagração nacional e internacional do Prof. Paulo Abib Andéry.

Na década de 1960, o Prof. Paulo Abib Andery desenvolveu o processo de concentração de apatita a partir do uso de ácido graxo como coletor e da utilização de amido de milho como depressor dos minerais de ganga, para a chaminé da usina localizada na cidade de Cajati-SP, que foi o grande marco do desenvolvimento da tecnologia mineral no Brasil (LEAL FILHO, 2000 *apud* BARROS, 2006).

Figura 12 – Apatita

Fonte: Mineração Zé da Estrada (2014).

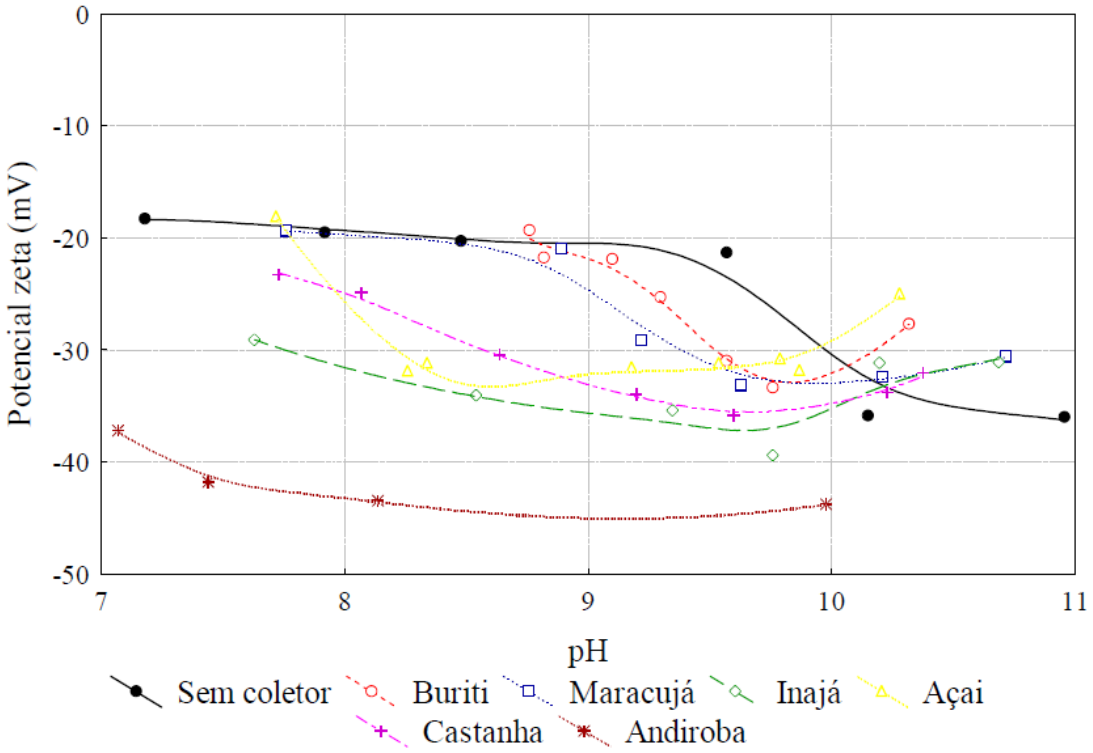
A princípio, o esquema de reagentes adotado em todas as empresas considerava o uso de *tall oil* como coletor de apatita e amido de milho convencional como depressor de minerais de ganga.

Monte e Peres (2010) destacam que o *tall oil* era importado e seu preço atingiu valores muito elevados, enquanto que o nacional apresentava conteúdos elevados de ácidos rosínicos, o que prejudicava a ação espumante. Havia uma crença de que o *tall oil* era indispensável devido a seu alto teor em ácido oleico. Entre as fontes conhecidas, apenas o óleo de oliva poderia ser convertido em ácidos graxos com concentração semelhante desse

ácido. Entretanto, o custo desse coletor seria ainda superior ao do *tall oil*. Estudos foram realizados demonstrando que, na verdade, o poder de coleta estava relacionado à soma de ácidos oleico e linoleico. Esta constatação abriu as portas para o emprego de coletores derivados de vegetais como o arroz e a soja, "sojuva" (uma mistura de ácidos graxos da soja com aqueles extraídos de sementes de uva) e ácidos graxos extraídos de sementes de maracujá (escala de laboratório). Desde então, diversos trabalhos têm sido realizados a fim de se encontrar novos reagentes coletores para a flotação da apatita.

A figura 13 apresenta os resultados das medidas de potencial zeta da apatita, desenvolvidos por Costa (2012), que foi realizado em água destilada (sem coletor utilizando somente um eletrólito indiferente) e na presença dos coletores amazônicos.

Figura 13 – Potencial zeta da apatita na ausência e na presença de coletores amazônicos



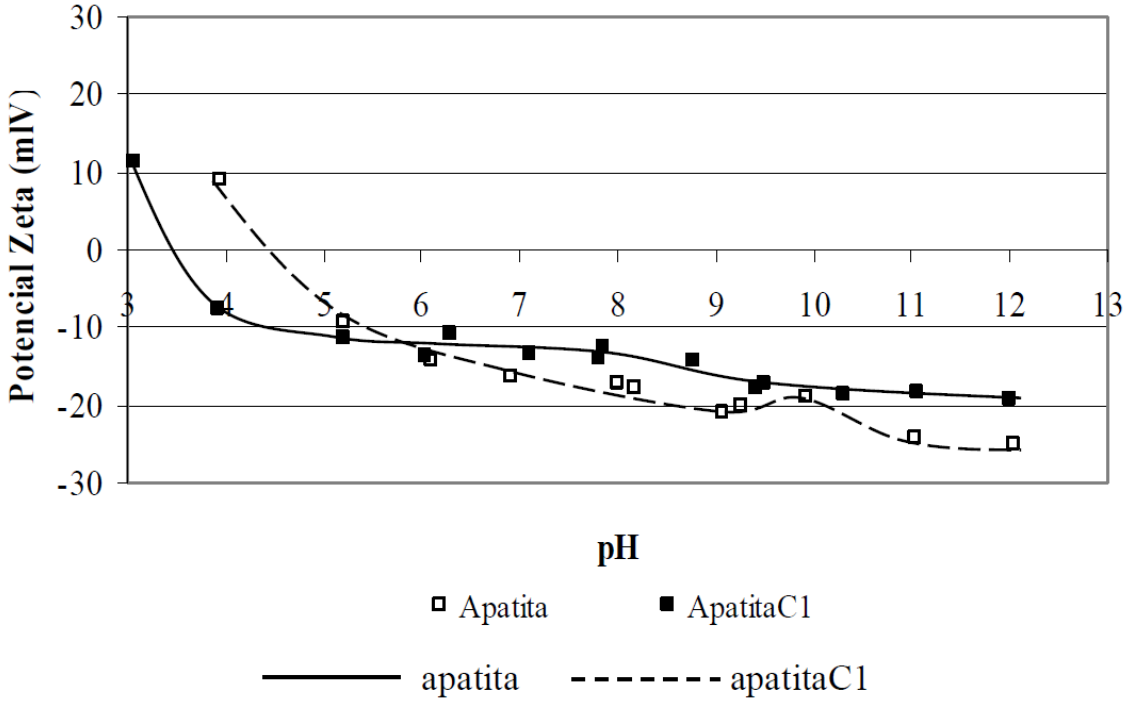
Fonte: Costa (2012).

Verifica-se que a superfície da apatita se tornou mais negativa após o contato com os coletores, sobretudo com relação ao coletor de andiroba, comprovando a adsorção do coletor na superfície mineral. Como a adsorção acontece com a carga de superfície da

apatita negativa, semelhante a carga do reagente, sugere-se adsorção química (COSTA, 2012).

A figura 14 apresenta os resultados das medidas de potencial zeta de apatitas com características diferentes em um estudo realizado por Oliveira (2007), que foi realizado sem coletor utilizando o KNO_3 10^{-3}M como eletrólito indiferente.

Figura 14 – Potencial zeta das apatitas em função do pH (KNO_3 10^{-3}M)



Fonte: Oliveira (2007).

Oliveira (2007) detalha os resultados dizendo que a variação do potencial zeta em função do pH para as apatitas somente apresentou diferença significativa em faixa ácida de pH, condicionada pelos valores do pH do ponto isoelétrico (PIE) da apatita e apatita C1, 4,5 e 3,5, respectivamente. Em ambiente neutro e alcalino a superfície da apatita está carregada negativamente. Ao testar apatitas de diferentes depósitos, Mishra (1978) encontrou uma faixa de valores de pH do ponto isoelétrico com variação entre 3,5 e 6,7, dependendo da composição das apatitas. Pugh e Stenius (1985), por seu lado, determinaram o PIE da apatita em pH 3. Já Parks (1975) citou valores do pH do PIE da fluorapatita variando numa faixa entre 4 e 6.

4.7. Teste de hipóteses

Braga (2010) afirma que a metodologia do teste de hipóteses tem por objetivo formular hipóteses sobre os parâmetros de um modelo de população, quando se suspeita que haja alguma alteração em seu valor. Assim, esse teste parte do princípio que, diante de uma proposição, quatro possíveis situações podem ocorrer: aceitar uma proposição correta, rejeitar uma proposição falsa, rejeitar uma proposição verdadeira, aceitar uma proposição falsa. As duas primeiras correspondem ao procedimento correto, enquanto que a terceira é denominada de erro de Tipo I, e a última é denominada de erro de Tipo II.

Um teste sobre um parâmetro envolve a hipótese nula (H_0) e a alternativa (H_1); uma estatística; um valor para o nível de significância; e a região crítica. Se a estatística cair dentro da região crítica (RC), H_0 será rejeitada. Caso contrário, será mantida. A RC, ou região de rejeição do teste, é definida a partir do cálculo da probabilidade condicional de que suceda o valor observado na estatística dado que H_0 seja verdadeira. Se esta probabilidade for menor que α, então a hipótese nula é rejeitada. Ocorrendo o contrário, a hipótese é mantida (BRAGA, 2010).

Dentre os testes de hipóteses utilizados, pode-se destacar a Análise de Variância (ANOVA). Para Doane e Seward (2011), a ANOVA testa se uma variável numérica dependente (variável resposta) está associada a uma ou mais variáveis categóricas independentes (fatores) com muitos níveis. Cada nível ou combinação de níveis é um tratamento. Os autores estabelecem três diferentes modos de tratamento para a ANOVA:

- *ANOVA com um fator:* compara *c* médias cujos dados estão em *c* colunas. Ela é uma generalização de um teste *t* bilateral para comparar duas médias baseando-se em duas amostras independentes. A estatística *F* de Fisher é a razão de duas variâncias (tratamento *versus* erro). Ela é comparada a um valor crítico unilateral à direita de uma tabela *F* ou do Excel, com os devidos graus de liberdade do numerador e do denominador. Alternativamente, compara-se o nível descrito (*valor-P*) da estatística *F* com o nível de significância desejado (*p* menor que *α* é significante);

- *ANOVA com dois fatores e sem réplicas:* pode ser vista como um modelo de blocos aleatorizados, se apenas um fator for de interesse na pesquisa;

- *ANOVA com dois fatores com réplicas (ou modelo fatorial completo):* tem mais de uma observação por tratamento, permitindo a inclusão de um teste de interação em adição aos testes dos efeitos principais. Os efeitos de interação podem ser vistos como perfis de linhas que se cruzam nos gráficos de perfis de médias.

Costa (2012) destaca que a análise de variância (ANOVA) constitui-se como uma investigação comprobatória da probabilidade que cada efeito estudado possui de exercer influência estatística a uma resposta, ou seja, é a região onde a hipótese nula não é aceita. Neste cenário, o efeito não é confundido com erros casuais ou perturbações no processo (ruídos), constituindo-se em efeitos estatisticamente significativos.

5. METODOLOGIA

Neste item, apresentam-se os procedimentos experimentais que fundamentam este estudo, que abrangem o processo de caracterização e saponificação do OCM e do Flotigam 5806 (coletor produzido pela empresa Clariant e que já é comumente utilizado no processo de flotação, cujos resultados serão comparados aos do OCM), bem como a aplicação dos mesmos nos ensaios de microflotação do mineral apatita.

5.1. Análise química da apatita

Para a realização do presente estudo, obtiveram-se amostras puras de apatita, através da Mineração Zé da Estrada, organização localizada no município de Araçuaí-MG.

A caracterização das amostras foi desempenhada por um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Panalytical, modelo AXIOX MAX Série DY nº 5001, pela empresa Anglo American, localizada nos municípios de Catalão e Ouvidor, ambas do estado de Goiás.

5.2. Picnometria

As amostras foram submetidas à moagem em moinho de bolas e peneiramento a úmido, que foram realizados no Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral - UFG/Regional Catalão (LAMPPMIN), na cidade de Catalão-GO. A remoção de eventuais contaminações com material magnético na etapa de cominuição se deu através da submissão das amostras a uma separação magnética, utilizando um ímã de terras raras com campo de 2.000 G.

De modo a estimar a pureza das amostras de apatita foi determinada a massa específica das amostras utilizando-se um picnômetro de 100 mL de volume interno, em que ρ é a massa específica do mineral, em g/cm³, conforme apresentado na equação 3:

$$\rho_{sólido} = \frac{P_1 - P_2}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)} \quad (3)$$

Onde:

P_1 é o peso do picnômetro vazio e seco, em g;

P_2 é o peso do picnômetro acrescido da amostra, em g;

P_3 é o peso do picnômetro acrescido da amostra e da água, em g;

P_4 é o peso do picnômetro acrescido da água, em g.

5.3. Óleo da Castanha de Macaúba (OCM)

O OCM utilizado neste estudo, resultante de processo de prensagem mecânica, foi adquirido junto à Associação de Pequenos Trabalhadores Rurais de Riacho D'antas e Adjacências, localizada no município de Montes Claros-MG.

5.3.1. Caracterização do óleo

As análises de cromatografia gasosa do OCM foram realizadas no Laboratório de Óleos da Universidade Federal de Minas Gerais, mediante o emprego de um Cromatógrafo a Gás HP5890 equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna SP2380 (Supelco) 30 m x 0,25 mm x 0,20 µm com gradiente de temperatura: 120°C, 1 min, 7°C/min até 220°C; injetor (split de 1/50) a 250°C e detector a 250°C. Hidrogênio como gás de arraste (2 mL/min) e volume de injeção de 2 µL. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37.

A caracterização química do óleo de macaúba foi desenvolvida a partir dos procedimentos determinados pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), que se fundamentam nos procedimentos adotados pela AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS) (vide anexos). A realização dos testes buscou obter as seguintes propriedades: índice de saponificação (IS), matéria insaponificável (MI), índice de acidez (IA) e índice de iodo (II). Os ensaios ocorreram em triplicata, conforme anexo 1.

5.3.2. Saponificação do Óleo

Antes de ser submetido aos ensaios de microflotação, fez-se necessário que o óleo de macaúba passasse pelo procedimento de saponificação (ou hidrólise alcalina, como também é conhecido), de modo a torná-lo solúvel em água, e, com isso, contribuir para seu melhor desempenho como coletor. A saponificação foi realizada com a utilização de NaOH (adição de 10% m/v, para o alcance do grau de saponificação desejado). Adotou-se para tanto o método Clariant (vide anexo 2):

5.3.3. Ensaios de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram desenvolvidos em um tubo de Hallimond Hialoquímica (figura 15), utilizando-se amostras puras de apatita, com variações na concentração do coletor e no pH de flotação (ver tabela 6). Os testes ocorreram em triplicata.

Tabela 6 – Condições dos testes de microflotação

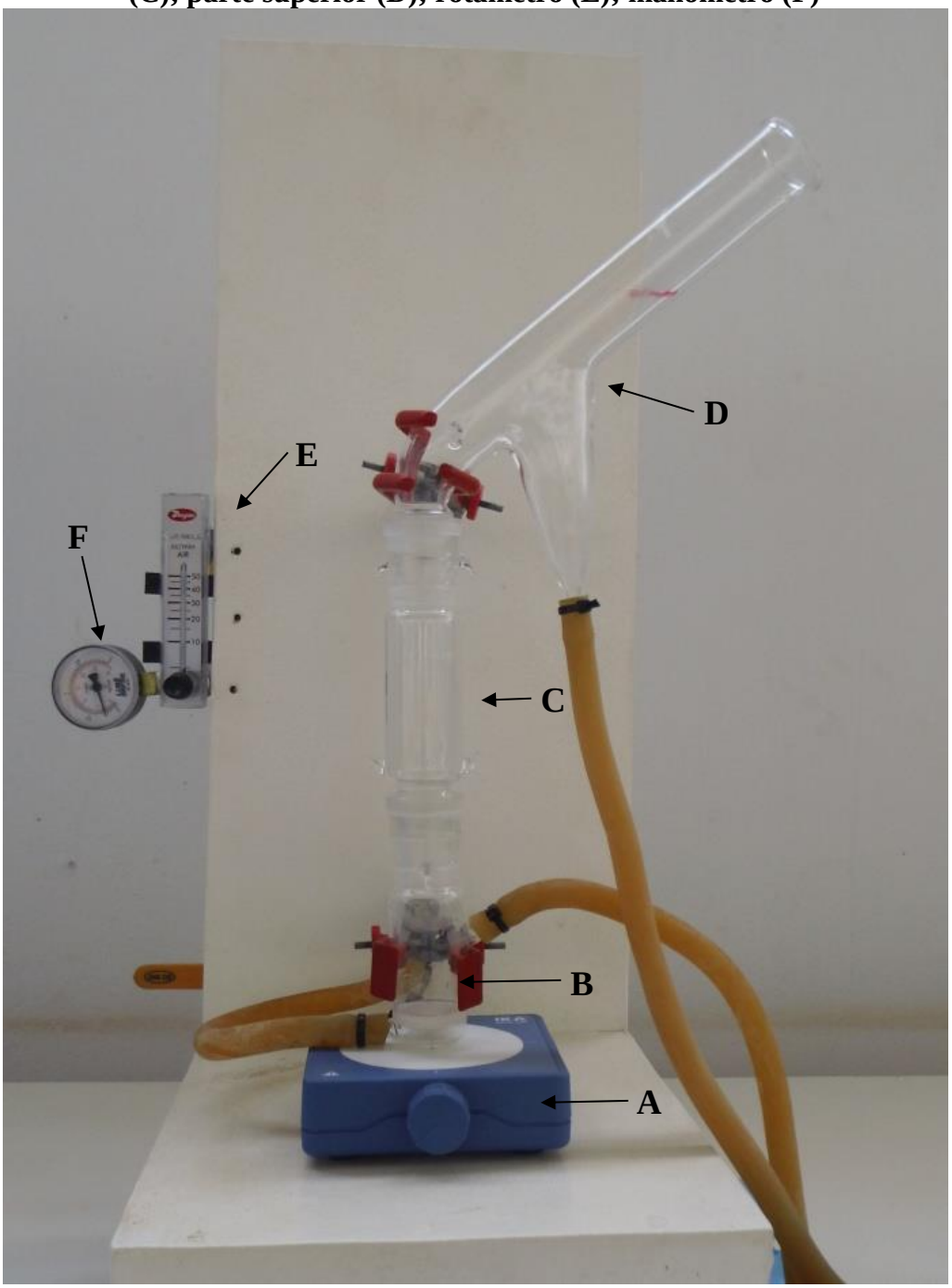
Condições	Valores
Vazão de ar (cm^3/min)	40
Tempo de condicionamento (min)	7
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-150+106
Solução coletora (mL)	320
Concentração do coletor (mg/L)	2,5; 5; 7,5; 10
pH	8; 9; 10

Fonte: Autoria própria.

Sis e Chander (2003a *apud* COSTA, 2012) desenvolveram um estudo de ângulo de contato da apatita em função da concentração de oleato de sódio e verificaram que o maior ângulo alcançado (aproximadamente 95º) se deu aproximadamente na concentração de 10mg/L de oleato de sódio, havendo, para concentrações acima deste valor, diminuição deste ângulo. Os autores sugeriram então que o oleato de sódio adsorve na superfície da apatita como uma monocamada, em baixas concentrações, ocorrendo a saturação da

superfície a 10,0 mg/L (aproximadamente). Em concentrações a partir deste valor, o oleato de sódio adsorve em multicamadas decorrendo na diminuição do ângulo de contato.

Figura 15 – Tubo de Hallimond: agitador magnético (A); parte inferior (B); extensor (C); parte superior (D); rotâmetro (E); manômetro (F)



Fonte: Autoria própria.

Para a realização deste estudo, optou-se por variar a concentração do coletor até 10,0 mg/L, partindo-se da concentração 2,5 mg/L e passando pelas concentrações 5,0 e 7,5 mg/L.

O tempo de condicionamento utilizado (7 min) baseou-se no estudo desenvolvido por Oliveira (2007). Procurou-se então variar o pH de flotação e a concentração do coletor para averiguar suas influências para aferir a recuperação do OCMS e do Flotigam 5806.

Guimarães Junior (2014) realizou estudos sobre a influência da granulometria no arraste hidráulico em tubo de Hallimond, em que, para a faixa granulométrica -150+106µm, a vazão 40 apresentou baixo percentual de arraste em comparação a outras vazões verificadas. Dessa forma, esta foi a vazão adotada para os testes de microflotação do presente estudo.

Para tanto, foram utilizados: um rotâmetro Dwyer, modelo RMA-151-SSV, para aferir a vazão de ar; um agitador magnético IKA, modelo Mini MR, para conservar as partículas minerais em suspensão; e uma bomba de vácuo-compressor Peg, modelo NAPL 20, para prover o ar demandado para a operação.

Determinou-se a agitação por observação visual, visto que o agitador magnético utilizado não possui indicador de velocidade, e foi aquela em que se verificou que todo o material estava em suspensão.

O OCM – óleo vegetal testado como coletor no processo – foi previamente saponificado (conforme discriminado no subitem 5.3.2) com NaOH a aproximadamente 10% m/v.

A metodologia adotada para o processo de flotação está descrito a seguir e baseou-se no procedimento de Costa (2012):

Inicialmente, pesou-se 1,0 g de apatita pura com faixa granulométrica -150+106µm (-100+150#). Em seguida, pesou-se o papel de filtro e foi realizada sua identificação com as condições do teste. Ajustaram-se a concentração e o pH do coletor no valor desejado. Introduziram-se o mineral e a barra magnética na parte inferior do tubo. Colocou-se a parte superior do tubo. Condicionou-se a suspensão pelo tempo pré-estabelecido (7 min).

Adicionou-se 320 mL da solução pela parte superior do tubo. Iniciou-se então a flotação introduzindo o ar durante o tempo pré-estabelecido (1 min). Após isto, coletou-se o material flotado pela abertura da parte superior do tubo, que foi filtrado na sequência. Retirou-se e lavou-se a barra magnética e foi coletado o material afundado para filtragem. Secaram-se os papéis de filtro em estufa a 70°C (aproximadamente) por 9 h. Em seguida, retiraram-se os papéis de filtro da estufa. Após atingir a temperatura ambiente (3 horas após sua retirada), pesaram-se os papéis de filtro e realizou-se o cálculo da recuperação.

O pH considerado nos testes foi o mesmo da solução coletora, visto que, em experimentos prévios realizados por Costa (2012), constatou-se que não havia mudança significativa entre o pH da solução e o pH após o condicionamento e/ou a flotação dos minerais.

A porcentagem flotada do mineral (Recuperação – R), a partir da ação coletora do óleo de macaúba, foi obtida pela razão resultante entre a massa flotada e a massa total da amostra.

$$R = \frac{MF}{MT}.100 \quad (4)$$

Onde:

MF é a massa flotada;

MT é a massa total da amostra utilizada no teste.

5.3.4. Análise de variância (ANOVA)

Para o presente estudo, a análise de variância foi realizada segundo o modelo com dois fatores com réplicas (ou repetição, como também é conhecido), em que se verificou a influência dos fatores pH e concentração do coletor sobre a recuperação de apatita. Para isso, duas hipóteses foram testadas, quais sejam: a) H_0 (hipótese nula) - o pH e a concentração do coletor não influenciam a recuperação de apatita; b) H_1 (hipótese

alternativa) - o pH e a concentração do coletor influenciam a recuperação de apatita. O software utilizado foi o Microsoft Excel 15.0 (Office 2013).

5.4. Flotigam 5806

Para fins de comparação com os resultados apresentados no estudo pelo óleo vegetal de macaúba, utilizou-se o Flotigam 5806, produzido pela empresa Clariant, que é um coletor amplamente utilizado pela indústria nos processos de flotação de rocha fosfática.

De acordo com informações colhidas no site da Clariant (2014), dentre as principais vantagens desse coletor, podem-se realçar:

- Fornece um concentrado mineral com um teor de P_2O_5 de 35,8%;
- Alta recuperação em massa de P_2O_5 (mais de 90%);
- Baixo grau de contaminação para SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO e CaO.

Para o presente estudo, o Flotigam 5806 foi submetido ao mesmo processo de saponificação e ensaios de microflotação em tubo de Hallimond adotados para o OCM, incluindo os procedimentos, condições e controles pré-estabelecidos, conforme discriminado no subitem 5.3.3. O coletor também foi submetido à análise de variância (ANOVA), de acordo com o subitem 5.3.4.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados e a discussão deste estudo, realizado com fins a verificar o potencial de utilização do OCM como coletor na flotação de apatita, mediante o processo de caracterização e saponificação do OCM e do Flotigam 5806 (coletor produzido pela empresa Clariant que terá seus resultados comparados aos do OCM).

6.1. Análise Química da Apatita

Para sua aplicação no processo de flotação, as amostras de apatitas foram submetidas a procedimentos de moagem, peneiramento e separação magnética, no LAMPPMIN. A figura 16 apresenta a amostra do mineral na granulometria -150+106µm (-100+150#), que foi utilizada nos experimentos.

Figura 16 – Apatita com faixa granulométrica-150+106µm (-100+150#)

Fonte: Autoria própria.

A caracterização química da apatita foi desempenhada através da fluorescência de raios X, pela empresa Anglo American, localizada nos municípios de Catalão e Ouvidor, ambas do estado de Goiás. A tabela 7 detalha os principais óxidos encontrados e seus respectivos percentuais. Nota-se que a amostra utilizada neste estudo apresenta elevado grau de pureza, com elevados teores de P_2O_5 (40,50%) e CaO (52,04%).

Tabela 7 – Análise química da amostra de apatita

Óxido	P_2O_5	Fe_2O_3	SiO_2	BaO	Al_2O_3	CaO
%	40,50	0,07	0,94	0,06	0,38	52,04

Fonte: Anglo American (2014).

A massa específica das amostras, obtida pelo método do picnômetro foi de 3,198 ± 0,037 g/cm³, cujo resultado confirma o exposto na literatura, em que consta que a massa específica da apatita pura varia entre 3,1 e 3,2 g/cm^3.

6.2. Caracterização do óleo da castanha de macaúba (OCM)

Os resultados dos principais índices de caracterização do OCM podem ser visualizados na tabela 8.

Tabela 8 – Características do óleo da castanha de macaúba

Índices	Castanha
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	202,40
Matéria Insaponificável (%)	1,61
Acidez (mg KOH/g óleo)	16,72
Iodo (cgI/g óleo)	39,44

Fonte: Autoria própria.

O índice de saponificação foi de 202,40 mg KOH / g óleo, que é a quantidade de hidróxido de potássio necessária para a saponificação dos ácidos graxos em 1 g de amostra. Este resultado condiz com o obtido por Melo (2012), que foi de 192,7 mg KOH /g óleo.

O resultado da análise de matéria insaponificável encontrada para o OCM (1,61%) mostra que o mesmo não contém apenas ácidos graxos, mas também outra(s) substância(s), sendo que esta(s) não pode(m) ser saponificada(s) por tratamento usual.

O valor do índice de acidez apresentado pelo OCM foi de 16,72 mg de KOH por g de óleo, o que sugere que este óleo possui quantidade de ácidos graxos livres em sua composição superior aos encontrados dentre os óleos vegetais de frutos amazônicos, conforme o estudo de Costa (2012).

O índice de iodo indica a extensão das insaturações (ligações duplas e/ou triplas) nos óleos vegetais. Quando comparado aos resultados dos óleos de frutos amazônicos do estudo de Costa (2012), o OCM apresentou valor relativamente baixo (39,44 cg de I por g de óleo). A explicação para isso pode estar na composição do OCM que apresenta altas concentrações de ácidos graxos saturados.

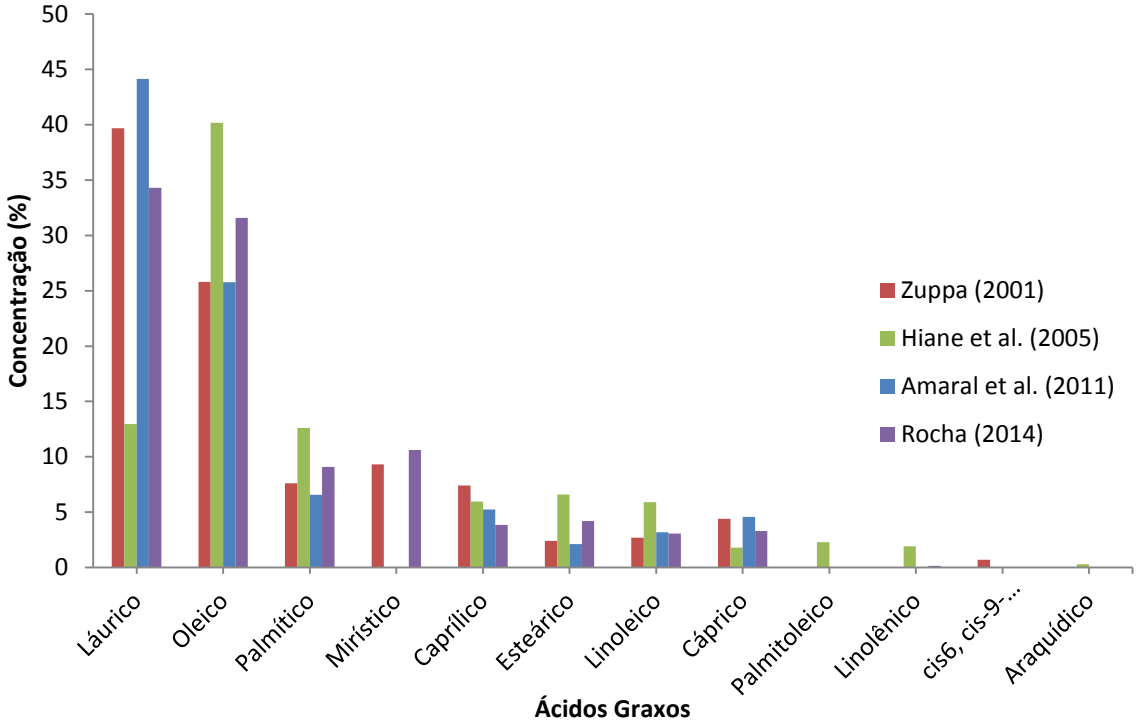
Conforme evidenciados pela tabela 9, os resultados da cromatografia gasosa apontaram maiores concentrações de ácido láurico (34,30%) e ácido oleico (31,60%). Esta composição se assemelha àquela apresentada no trabalho de Zuppa (2001) e Amaral *et al*. (2011), mas não a obtida por Hiane *et al.* (2005) (ver figura 17).

Tabela 9 – Perfil de ácidos graxos da castanha de macaúba

Ácidos Graxos	Castanha (%)
Ácido Caprílico (C8)	3,83
Ácido Cáprico (C10)	3,29
Ácido Láurico (C12)	34,30
Ácido Mirístico (C14)	10,60
Ácido Palmítico (C16)	9,09
Ácido Esteárico (C18)	4,19
Ácido Oléico – ω9 (C18:1)	31,60
Ácido Linoléico – ω6 (C18:2)	3,07
Ácido Linolênico - ω3 (C18:3)	0,15
Ácidos Graxos Saturados de cadeia curta (%)	51,57
Ácidos Graxos Saturados de cadeia longa (%)	13,28
Ácidos Graxos Monoinsaturados (%)	31,60
Ácidos Graxos Poliinsaturados (%)	3,22

Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Comparativo do perfil de ácidos graxos da castanha de macaúba



Fonte: Autoria própria.

6.3. Saponificação do óleo

O OCM foi submetido ao processo de saponificação (hidrólise alcalina), para torná-lo solúvel em água, e, com isso, contribuir para seu melhor desempenho como coletor.

Verificou-se a extensão da reação por via úmida, mediante a determinação do grau de saponificação (ou grau de conversão). O procedimento se deu segundo o modelo descrito por Oliveira (2005), obtendo-se um grau de 71,75%.

O grau de saponificação foi considerado satisfatório, uma vez que, através de observação visual, o óleo da castanha de macaúba saponificado (OCMS) se mostrou totalmente solúvel em água após a reação, podendo, dessa forma, ser utilizado nos testes de microflotação.

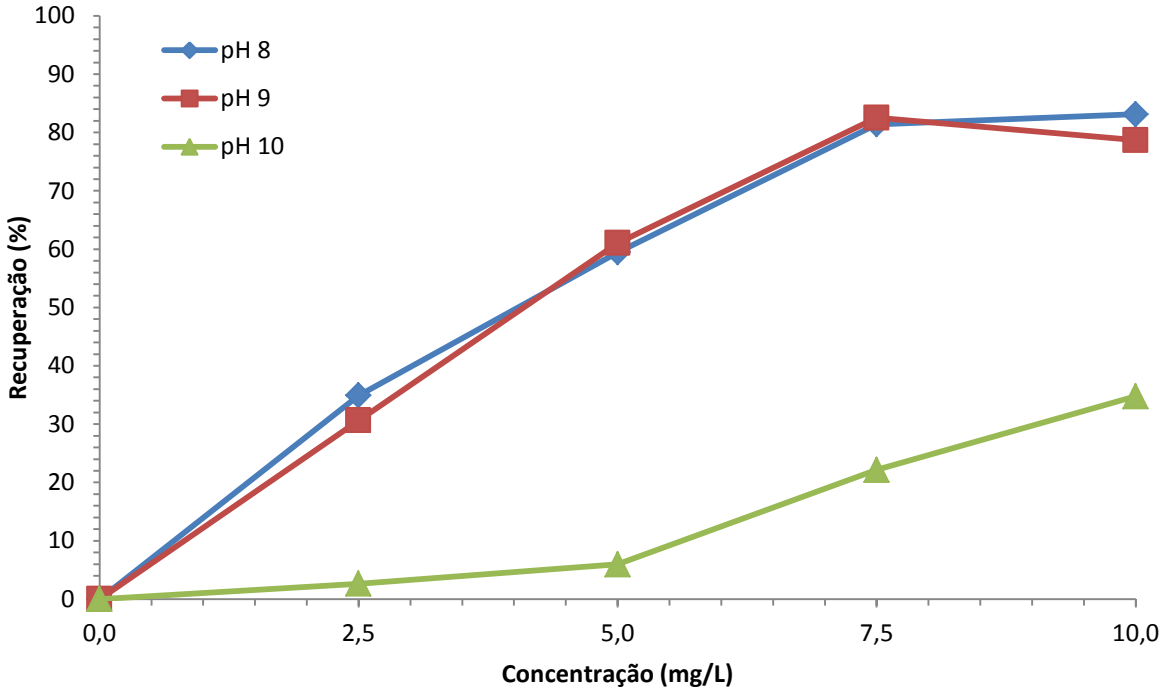
6.4. Ensaios de microflotação

Os ensaios de microflotação foram desenvolvidos em tubo de Hallimond, utilizando-se amostras puras de apatita, com variações na concentração do coletor (OCMS e Flotigam 5806) e do pH de flotação. Os resultados serão apresentados a seguir.

6.4.1. Resultados de microflotação do OCMS

Constatam-se nas figuras 18 e 19 que o coletor do OCMS atinge a maior recuperação de apatita nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L (cerca de 83% para ambas). Na concentração 5,0 mg/L, a maior recuperação foi de 61% (aproximadamente), enquanto que, na concentração 2,5 mg/L, esta recuperação foi por volta de 35%.

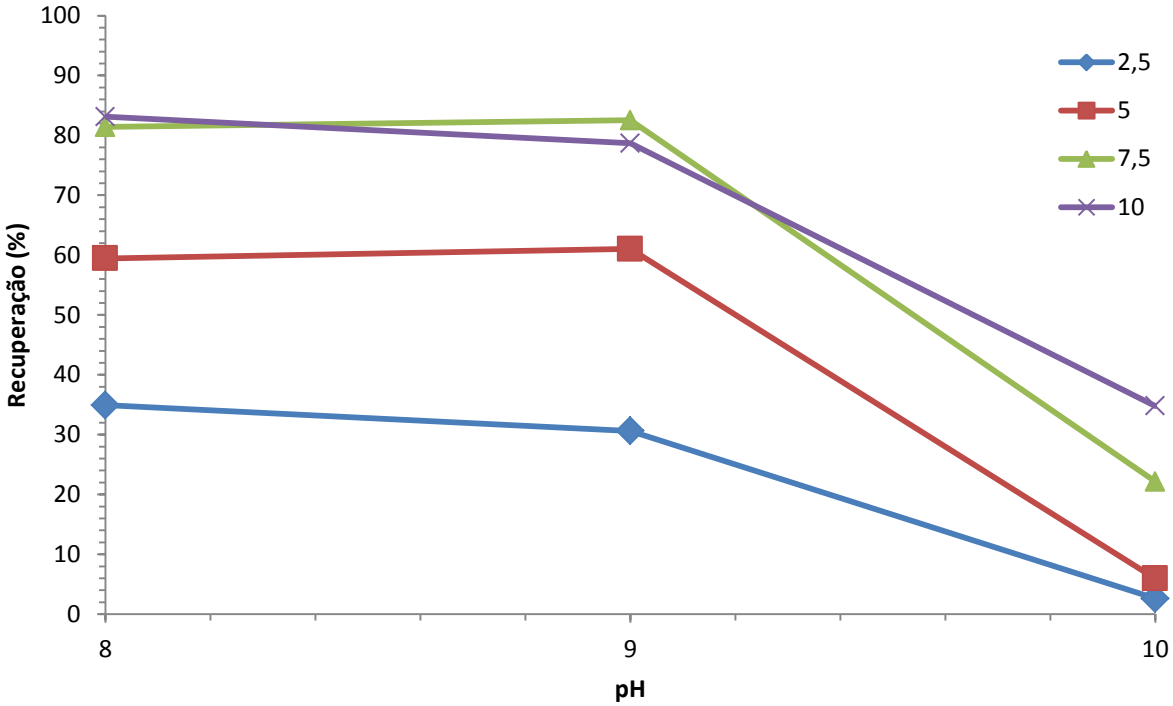
Figura 18 – Recuperação da apatita em função da concentração do coletor (OCMS) e do pH da solução



Fonte: Autoria própria.

No que se refere ao comportamento do coletor frente aos pHs, constata-se que o OCMS nos pHs 8 e 9 apresentou comportamento semelhante. A recuperação do mineral variou positivamente em função da concentração para os pHs 8 e 9, tendo atingido a estabilidade nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L. Esta tendência não foi percebida no pH 10, que apresentou recuperações muito baixas para as concentrações 2,5 e 5,0 mg/L, não podendo, dessa forma, precisar se os porcentuais apresentados representam efetivamente uma baixa recuperação ou arraste hidráulico. O pH 10 demonstrou pouca recuperação em todas as concentrações analisadas. Suas maiores recuperações foram verificadas nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L (cerca de 22% e 35%, respectivamente).

Figura 19 – Recuperação da apatita em função do pH da solução e da concentração do coletor (OCMS)



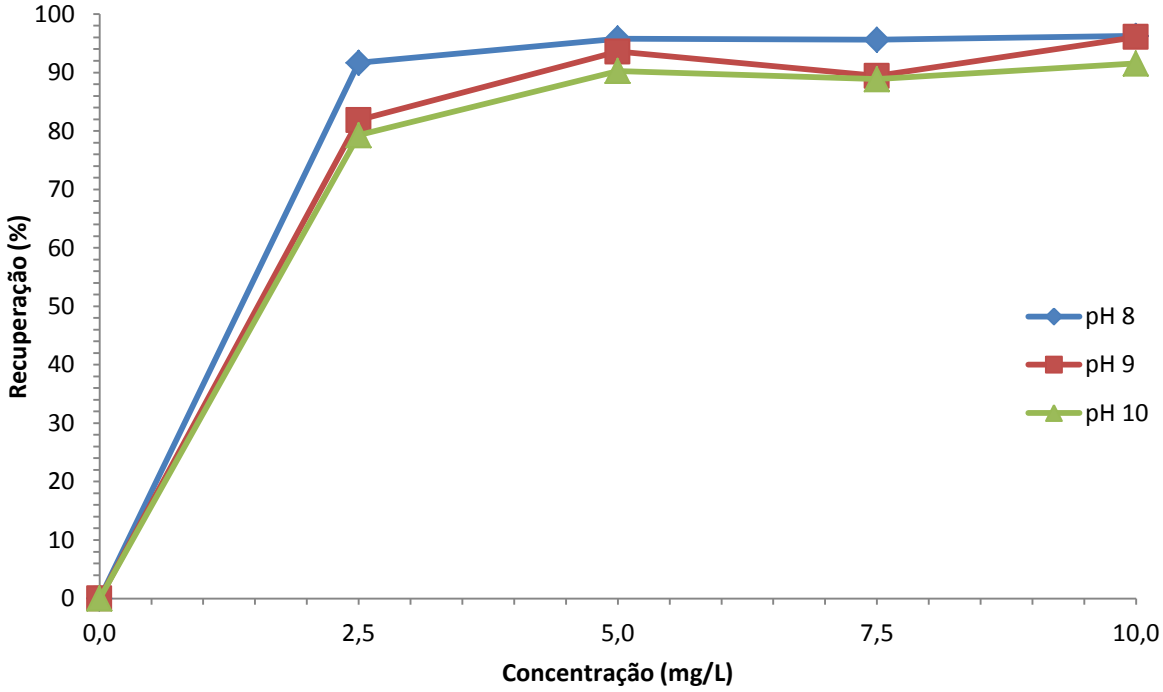
Fonte: Autoria própria.

6.4.2. Resultados de microflotação do Flotigam 5806

Como esboçam as figuras 20 e 21, os maiores resultados do Flotigam 5806 ocorreram na concentração 10,0 mg/L. Após estes, os resultados mais expressivos curiosamente não foram verificados na concentração 7,5 mg/L, mas sim na concentração

5,0 mg/L para todos os pHs. O pH 8 obteve recuperação acima de 90% a partir da concentração 2,5 mg/L. Esta mesma concentração nos pHs 9 e 10 não atingiu os mesmos valores, ocorrendo variação descendente (82%, para o pH 9, e 79%, para o pH 10, aproximadamente).

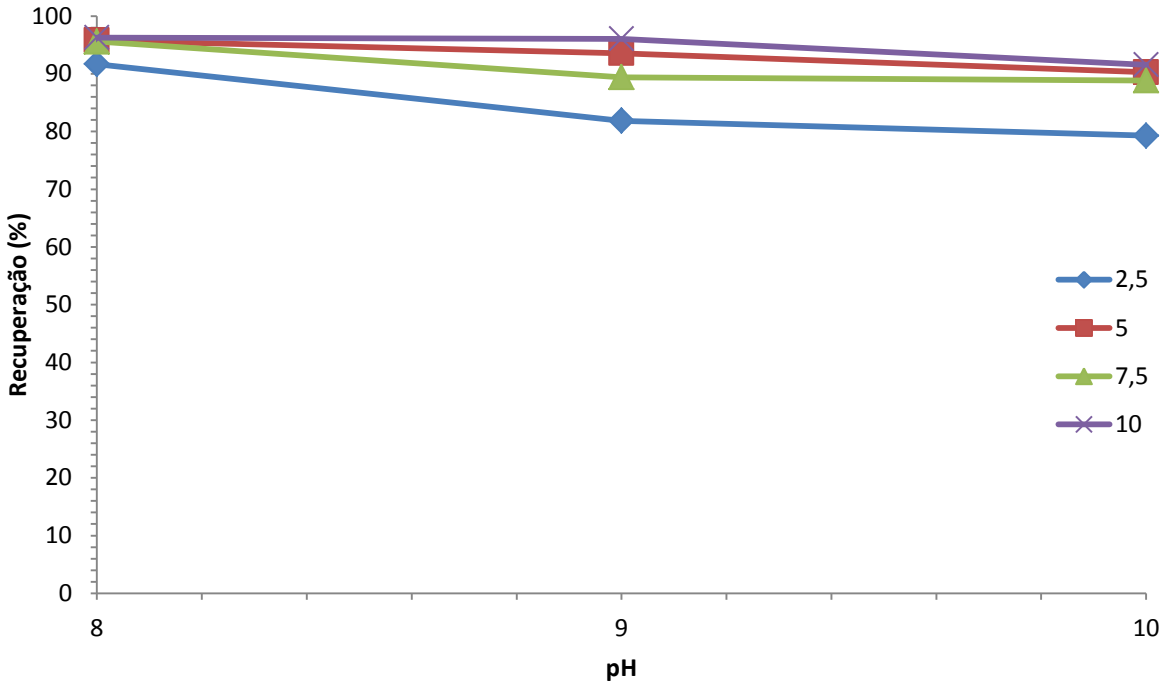
Figura 20 – Recuperação da apatita em função da concentração do coletor (Flotigam 5806) e do pH da solução



Fonte: Autoria própria.

Em relação ao comportamento do coletor frente aos pHs, constata-se que os pHs 8 e 9 proporcionaram as maiores recuperações do estudo. Todos os pHs apresentaram recuperação menor para a concentração 2,5 mg/L, estabilizando-se a partir da concentração 5,0 mg/L. Com exceção da variação positiva observada para todos os pHs entre as concentrações 2,5 e 5,0 mg/L, não se verificou esta tendência na recuperação do mineral em função das demais concentrações, onde, por exemplo, a concentração 7,5 mg/L apresentou valores ligeiramente menores que as concentrações 5,0 e 10,0 mg/L em todos os pHs.

Figura 21 – Recuperação da apatita em função do pH da solução e da concentração do coletor (Flotigam 5806)

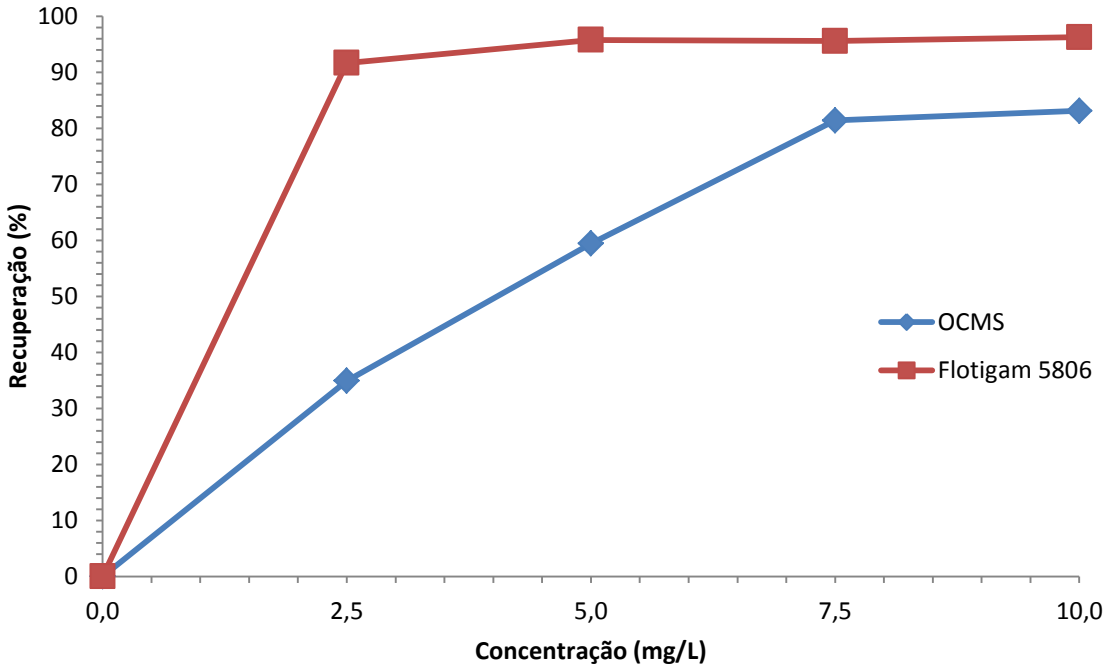


Fonte: Autoria própria.

6.4.3. Resultados de Microflotação (OCMS versus Flotigam 5806)

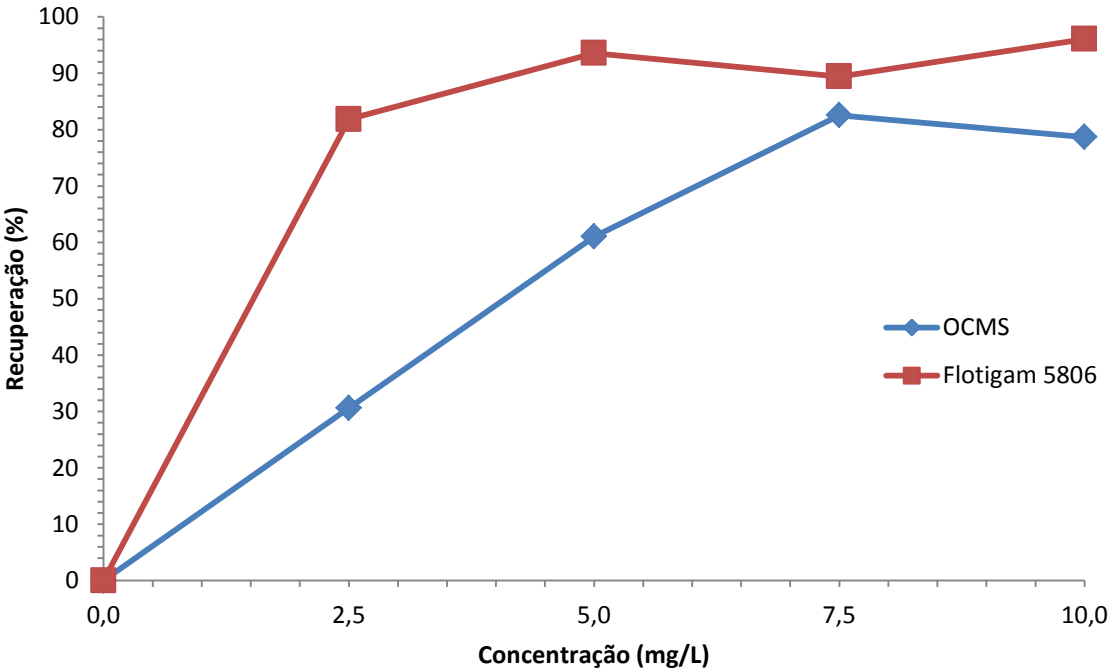
As figuras 22, 23 e 24 delineiam o comportamento dos dois coletores (OCMS e Flotigam 5806), no que tange às suas recuperações em relação aos pHs 8, 9 e 10, nas concentrações 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L.

Figura 22 – Recuperação da apatita no pH 8 da solução



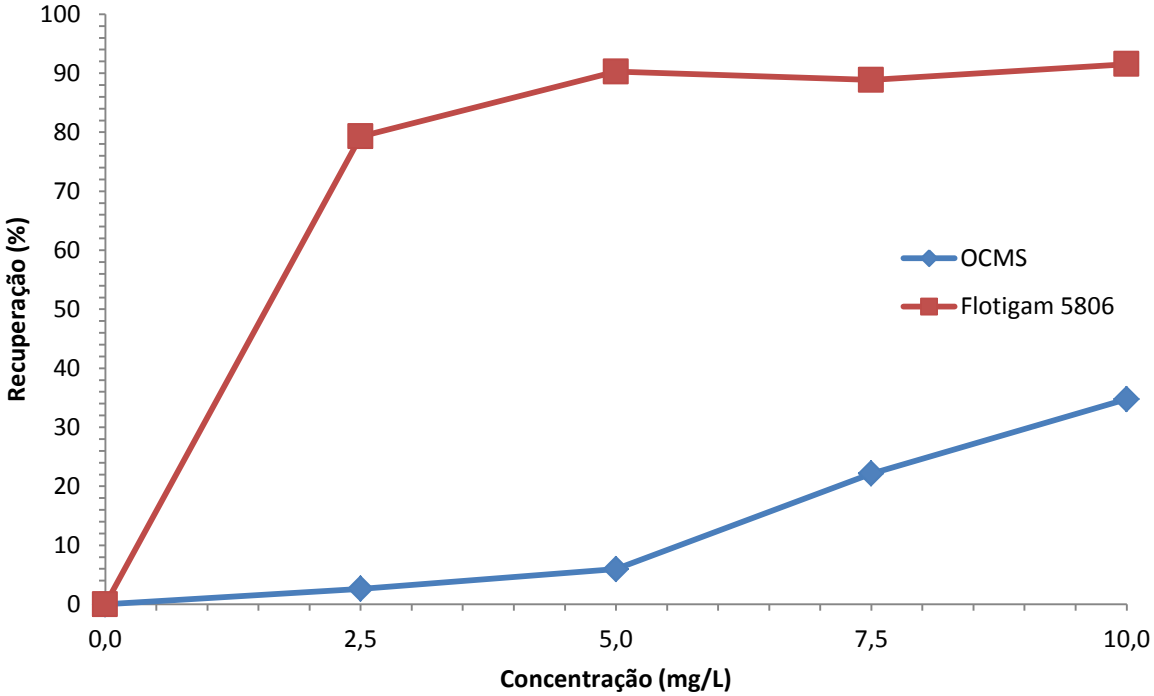
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Recuperação da apatita no pH 9 da solução



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Recuperação da apatita no pH 10 da solução

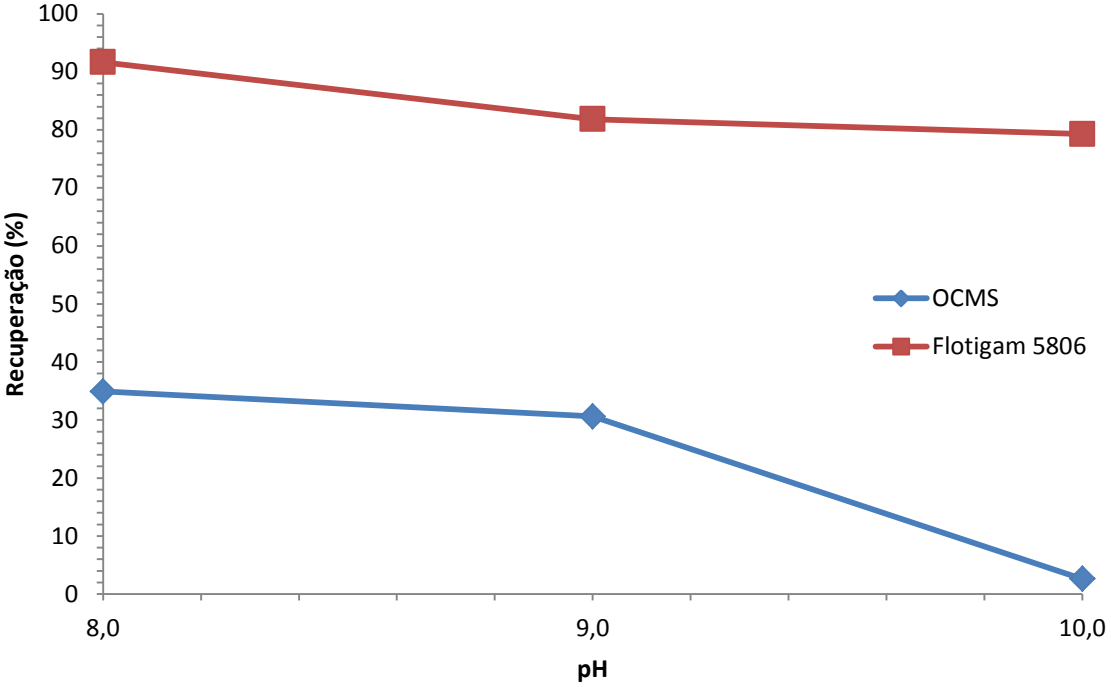


Fonte: Autoria própria.

Em relação ao comportamento de ambos os coletores frente aos pHs, verifica-se que o OCMS apresenta valores de recuperação mais próximos ao Flotigam 5806 somente nos pHs 8 e 9, sobretudo nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L. Nestes dois pHs, a concentração 5,0 mg/L apresentou recuperações em torno de 60%. O pH 10 apresentou valores baixos em todos os pHs e concentrações.

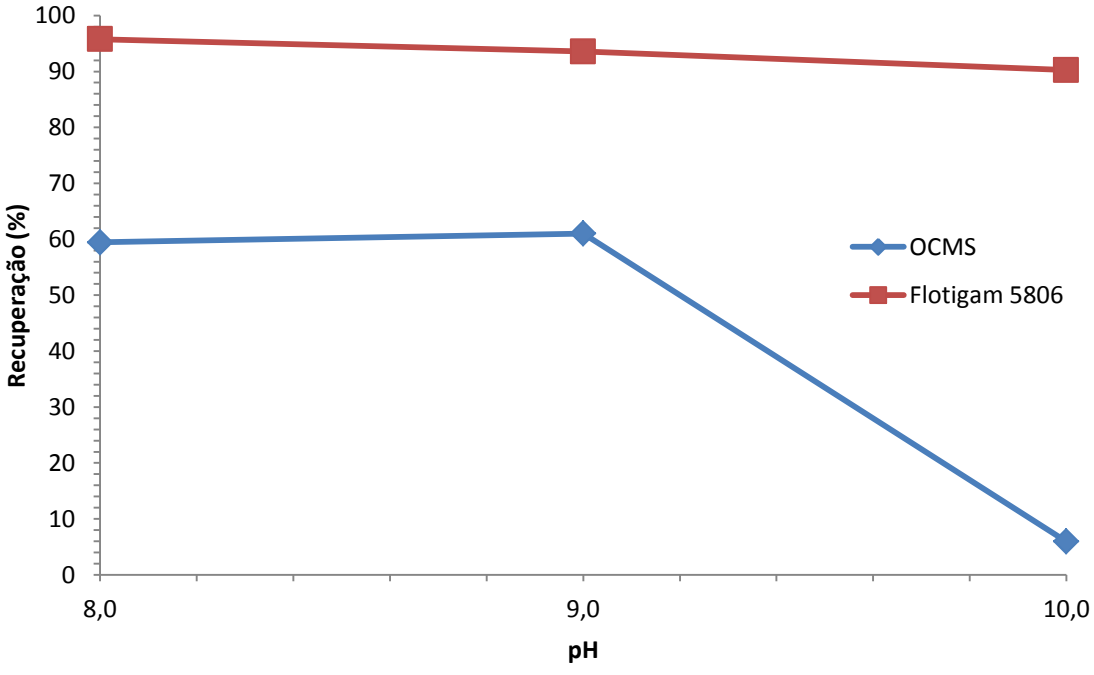
As figuras 25, 26, 27 e 28 descrevem o comportamento dos dois coletores (OCMS e Flotigam 5806), no que tange às suas recuperações em relação às concentrações 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L, nos pHs 8, 9 e 10.

Figura 25 – Recuperação da apatita na concentração 2,5 mg/L



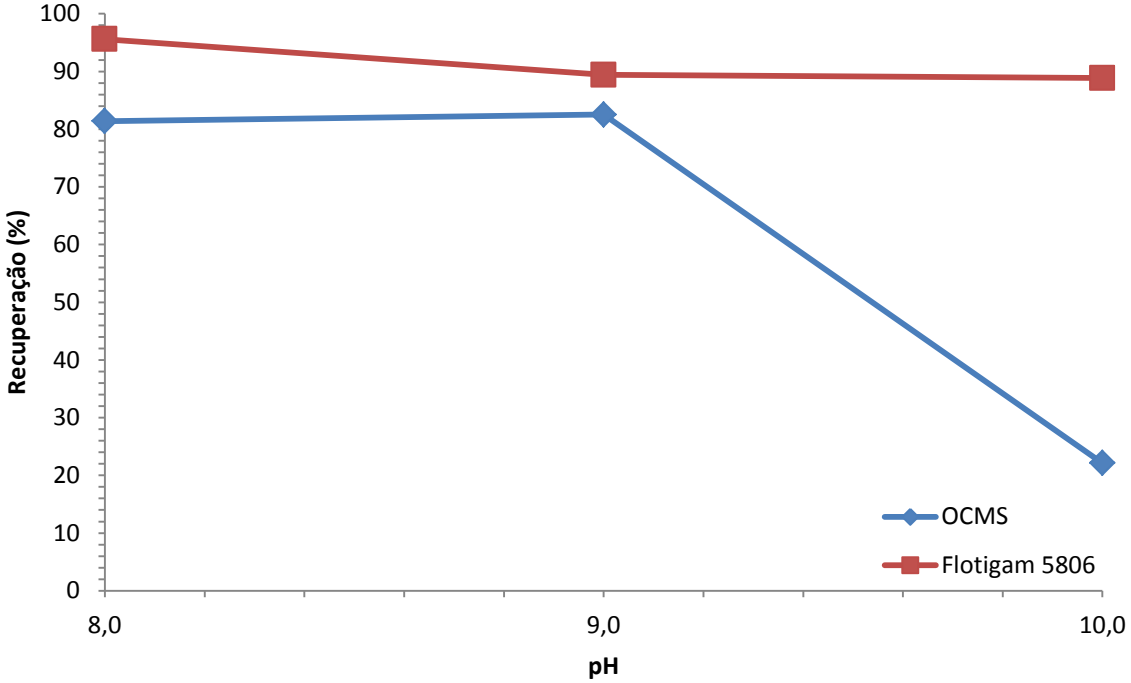
Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Recuperação da apatita na concentração 5,0 mg/L



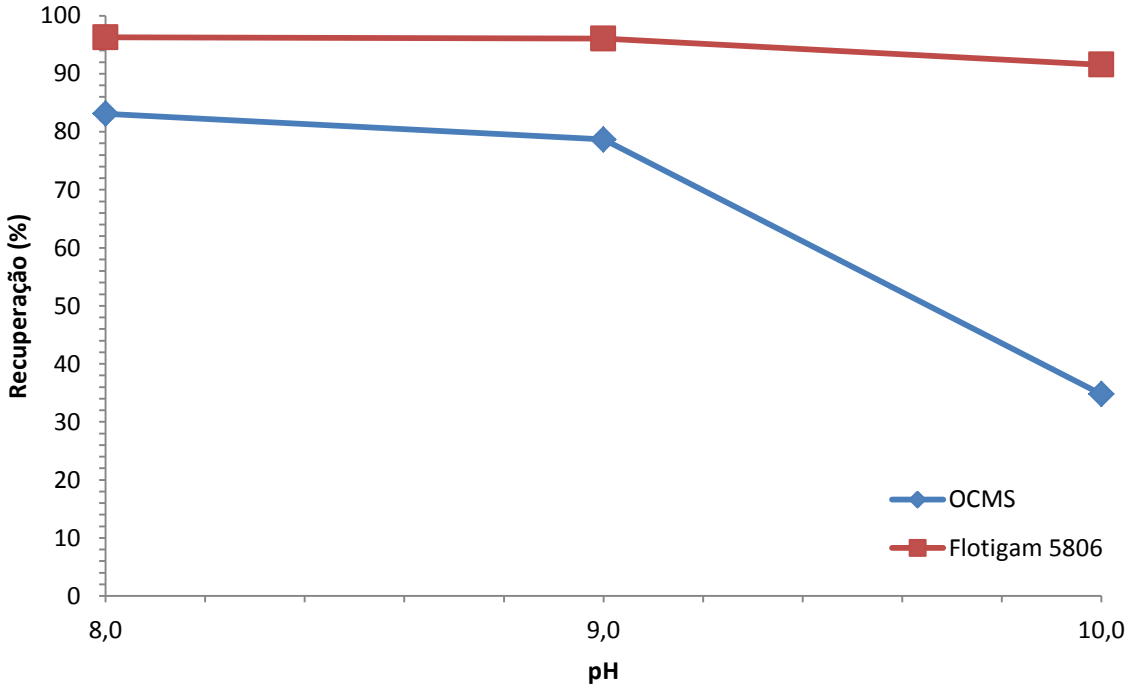
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Recuperação da apatita na concentração 7,5 mg/L



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Recuperação da apatita na concentração 10,0 mg/L



Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados por ambos os coletores evidenciam superioridade do Flotigam 5806 frente ao OCMS em todas as concentrações e pHs. O OCMS apresentou seus principais resultados nos pHs 8 e 9, sobretudo nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L. O pH 10, por seu lado, proporcionou baixa recuperação em todos os pHs e concentrações para o OCMS.

6.4.4. Influência do pH e concentração do coletor na recuperação da apatita

As tabelas 10 e 11 apresentam os resultados correlatos ao OCMS, enquanto que as tabelas 12 e 13 discriminam os resultados do Flotigam 5806.

Tabela 10 – Resumo dos dados de microflotação sob os fatores concentração do coletor (OCMS) e pH

RESUMO	**2,5**	**5**	**7,5**	**10**	**Total**
pH 8					
Contagem	3	3	3	3	12
Soma	104,73	178,32	244,19	249,36	776,60
Média	34,91	59,44	81,40	83,12	64,72
Variância	56,72	10,83	18,34	29,97	439,20
pH 9					
Contagem	3	3	3	3	12
Soma	91,86	183,08	247,60	236,04	758,57
Média	30,62	61,03	82,53	78,68	63,21
Variância	3,14	227,55	19,36	117,05	524,85
pH 10					
Contagem	3	3	3	3	12
Soma	7,89	17,89	66,45	104,33	196,56
Média	2,63	5,96	22,15	34,78	16,38
Variância	1,16	4,95	111,29	17,86	207,14
Total					
Contagem	9	9	9	9	
Soma	204,47	379,29	558,24	589,73	
Média	22,72	42,14	62,03	65,53	
Variância	245,75	797,58	931,97	576,73	

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Análise de Variância (ANOVA) para o OCMS

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	18128,66	2	9064,33	175,95	4,59E-15	3,40
Colunas	10595,56	3	3531,86	68,56	6,49E-12	3,01
Interações	1051,09	6	175,18	3,40	0,01	2,51
Dentro	1236,42	24	51,52			
Total	**31011,74**	**35**				

Fonte: Autoria própria.

Observando os dados dispostos nas tabelas 10 e 11, verifica-se que os resultados confirmam a hipótese alternativa (H_1), rejeitando, por conseguinte, a hipótese nula (H_0). Isto é, a concentração do coletor OCMS e o pH influenciam a recuperação da apatita, para um nível de confiança de 95% (nível de significância 0,05). Esta afirmação pode ser comprovada de duas maneiras a partir da análise dos dados: a) os valores expostos para o *valor-P* são consideravelmente menores que 0,05 (5%), indicando que os efeitos possuem probabilidade menor que 5% de significar apenas ruído; b) os valores expostos para *F* são maiores que o *F crítico*.

Analisando a influência de cada fator separadamente, constata-se que ambos - pH (exposto na linha denominada "Amostra") e concentração (disponível na linha denominada "Colunas") - apresentaram valores extremamente baixos para o *valor-P* e uma diferença demasiadamente alta entre o *F* e o *F crítico*, sugerindo que estes fatores exercem elevada influência sobre a recuperação da apatita.

No que se refere à análise da variância entre e intra grupos, a linha "Interações" evidencia que os dois fatores supracitados exercem influência mútua (entre grupos), o que também pode ser determinado pela averiguação do *valor-P* e a diferença percebida entre o *F* e o *F crítico*, enquanto que a linha "Dentro" demonstra que há uma alta variância dentro destes grupos.

Tabela 12 – Resumo dos dados de microflotação sob os fatores concentração do coletor (Flotigam 5806) e pH

RESUMO	2,5	5	7,5	10	Total
pH 8					
Contagem	3	3	3	3	12
Soma	274,99	287,34	286,77	288,81	1137,91
Média	91,66	95,78	95,59	96,27	94,83
Variância	63,32	3,04	2,33	0,54	16,29
pH 9					
Contagem	3	3	3	3	12
Soma	245,53	280,70	268,21	288,16	1082,61
Média	81,84	93,57	89,40	96,05	90,22
Variância	0,823	2,19	14,45	0,06	34,84
pH 10					
Contagem	3	3	3	3	12
Soma	237,84	270,78	266,56	274,65	1049,82
Média	79,28	90,26	88,85	91,55	87,49
Variância	33,86	4,85	54,55	7,87	43,86
Total					
Contagem	9	9	9	9	
Soma	758,36	838,82	821,53	851,62	
Média	84,26	93,20	91,28	94,62	
Variância	56,54	8,31	28,32	7,45	

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 – Análise de Variância (ANOVA) para o Flotigam 5806

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostra	330,36	2	165,18	10,55	0,00	3,40
Colunas	570,36	3	190,12	12,14	4,94E-05	3,01
Interações	98,83	6	16,47	1,052	0,42	2,51
Dentro	375,76	24	15,66			
Total	**1375,31**	**35**				

Fonte: Autoria própria.

No que tange a análise das tabelas 12 e 13, que dispõem sobre a análise de variância dos resultados apresentados pelo Flotigam 5806, os dados, a exemplo do ocorrido com o OCMS, também confirmam a hipótese alternativa (H_1) e rejeitam a hipótese nula

(H_0), tanto pela análise dos valores expostos para o *valor-P*, quanto aqueles revelados para *F*, que são maiores que os do *F crítico*.

A influência de cada fator, analisados separadamente, também indica que ambos - pH (linha "Amostra") e concentração (linha "Colunas") - ofereceram valores menores que 0,05 (5%) para o *valor-P* e valores de *F* superiores aos demonstrados pelo *F crítico*, sugerindo, dessa forma, que estes fatores exercem influência sobre a recuperação da apatita.

Em relação à análise da variância entre e intra grupos, a linha "Interações" demonstra que os dois fatores supracitados não exercem influência mútua (entre grupos), informação que também pode ser apurada pela verificação do *valor-P* e a diferença percebida entre o *F* e o *F crítico*, o que se mostra discrepante ao relatado para o coletor OCMS. A linha "Dentro" demonstra que há uma alta variância dentro destes grupos.

Comparando-se os resultados entre os dois coletores avaliados, infere-se que os fatores pH e concentração do coletor exercem maior influência sobre OCMS do que em relação ao Flotigam 5806, no que diz respeito à recuperação da apatita.

7. CONCLUSÕES

O presente estudo foi realizado com vistas a avaliar a viabilidade técnica da utilização do OCMS como coletor no processo de flotação da apatita. Com exceção do pH 10, este coletor apresentou boa recuperação nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L para os pHs 8 e 9. Entretanto, quando comparado ao Flotigam 5806, que se caracteriza por ser um coletor comumente utilizado para a flotação de rocha fosfática, o OCMS não se mostrou competitivo nesse aspecto (recuperação da apatita), apresentando valores menores em todos os pHs e concentrações.

A discrepância geral entre os resultados observados entre os dois coletores pode decorrer da composição de suas respectivas concentrações em ácidos graxos. A literatura ressalta o desempenho superior dos ácidos graxos insaturados sobre os saturados, no que tange à seletividade. Brandão *et al.* (1994), que também realizaram testes de microflotação em tubo de Hallimond com amostras de apatita, demonstraram que os ácidos graxos insaturados apresentaram melhores resultados em detrimento aos saturados.

O OCMS apresenta maiores concentrações de ácido láurico (saturado) e oleico (insaturado). A ação conjunta destes ácidos, assim como dos outros ácidos com teores menores na composição do óleo, pode ter influenciado para que estes resultados ficassem relativamente abaixo de outros estudos, como o de Costa (2012), por exemplo, que, embora tenha verificado a ação de frutos amazônicos com valores de pH ligeiramente diferentes, obteve altas taxas de recuperação da apatita a partir da concentração 2,5 mg/L para a maioria dos coletores testados.

Os resultados entre os dois coletores avaliados conduzem a inferência de que os fatores pH e concentração do coletor exercem maior influência sobre o OCMS em comparação ao Flotigam 5806, no que diz respeito à recuperação da apatita.

Os resultados da análise de matéria insaponificável encontrada para o OCM (1,61%) apontaram que, além da presença dos ácidos graxos, o mesmo também apresenta outra(s) substância(s), sendo que esta(s) não pode(m) ser saponificada(s) por tratamento usual. O valor do índice de acidez apresentado pelo OCM foi de 16,72 mg de KOH por g de óleo, indicando que este óleo possui pequena quantidade de ácidos graxos livres em sua composição. O índice de iodo apresentou valor relativamente baixo (39,44 cg de I por

grama de óleo), o que pode estar relacionado à composição do OCM, que apresenta altas concentrações de ácidos graxos saturados.

Haja vista que a macaúba se apresenta como um fruto de reconhecido potencial para extração de óleo vegetal, constituindo-se como uma das principais fontes disponíveis para tal finalidade em solo brasileiro, espera-se que o presente trabalho sirva de estímulo a outros estudos que abordem o fruto sob a ótica da inovação sustentável em escala industrial.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS

- Aplicação do OCMS na flotação de outros minerais, como a calcita, por exemplo;
- Investigação do potencial coletor do OCMS em escala de bancada em células de flotação;
- Verificação de possíveis alterações nos resultados da recuperação da apatita em função do tempo de maturação do OCMS;
- Viabilidade econômica da utilização do OCMS na flotação da apatita e de outros minerais.

9. REFERÊNCIAS

ALVES, A; COSTA, D.; MEIRELES, A.; QUEIROZ, R.; PERES, A. Aplicabilidade dos óleos de maracujá (*passiflora edulis*) e babaçu (*orbignya phalerata*) na flotação de apatita, calcita e quartzo. In: **XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology**. Goiânia, 2013.

AMARAL, F. P.; BROETTO, F.; BATISTELLA, C. B.; JORGE, S. M. A. **Extração e caracterização qualitativa de óleo de polpa e amêndoas de frutos de macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq) Lodd. Ex Mart] coletada na região de Botucatu, SP**. Revista Energia na Agricultura, Botucatu, v.26, n.1, p.12-20, 2011.

ANGLO AMERICAN. **Caracterização da amostra de apatita**. Catalão-Ouvidor, 2014.

BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. 1. ed. Recife, BRASIL: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2008.

BARROS, L. A. F. de. Concentração de minérios fosfáticos. In: **Flotação: o estado da arte no Brasil**, vol. 4, Editor Arthur Pinto Chaves, São Paulo, Signus Editora, 2006.

BRAGA, L. P. V. **Compreendendo a probabilidade e estatística**. Rio de Janeiro: E-papers, 2010.

BRANDÃO, P. R. G., CAIRES, L. G., QUEIROZ, D. S. B. Vegetable Lipid Oil-Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores. Minerals Engineering, v. 7, p. 917-925, 1994.

BULATOVIC, S. M. *Handbook of Flotation Reagents: chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores*. Elsevier Science & Technology Books. Volume 1, 2007.

CARGNIN, A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; FOGAÇA, C. M.; COSTA, C. J.; AGUIAR, J. L. P. de. Potencial da macaubeira como fonte de matéria prima para produção de biodiesel. In: **Simpósio Nacional do Cerrado, 9.; Simpósio Internacional de Savanas Tropicais**, **2**., 2008, Brasília. Anais... Desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2008.

CARVALHO, M. R. **Interferência de cátions ca^{2+} nas etapas de deslamagem e flotação de minério de Ferro**. 2003. 67 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - CETEC. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 1983.

CHAVES, A. P. Máquinas de flotação. In: **Flotação: o estado da arte no Brasil**, vol. 4, Editor Arthur Pinto Chaves, São Paulo, Signus Editora, 2006.

CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2002.

CHAVES, A. P.; L. FILHO, L. de S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, Adão Benvindo da.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

CHULA, A.M.D. **Caracterização mineralógica do minério fosfático da Mina de Tapira-MG**. 2004. 378 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

CICONINI, G. **Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, MS.

CLARIANT. ***New Flotigam 5806 collector developed for froth flotation of Brazilian phosphate rock***. Muttenz, Suíça, 2014. Disponível em: <http://www.oms.clariant.com/en-us/mining/Pages/New-Flotigam-5806-collector-developed-for-froth-flotation-of-Brazilian-phosphate-rock.aspx>. Acesso em 30 ago. 2014.

COSTA, D. S. **Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minérios Fosfáticos**. 2012. 191 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

COSTA, J. L. **Seletividade na flotação de minérios ferríferos dolomíticos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

DESSIMONI-PINTO, N. A. V.; SILVA, V. M.; BATISTA, A. G.; VIEIRA, G.; SOUZA, C. R.; DUMONT, P. V.; SANTOS, G. K. M. Características físico-químicas da amêndoa de macaúba e seu aproveitamento na elaboração de barras de cereais. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 21, n. 1, p. 79-86, jan./mar 2010. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/1392/914?. Acesso em 20 ago. 2014.

DOANE, D. P.; SEWARD, L. E. **Estatística Aplicada à Administração e à Economia**. Tradução de Elisabeti Kira. Porto Alegre: AMGH, 2011.

FONSECA, D. S.; SILVA, T. H. C. da. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PROUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral Brasileiro - Fosfato**. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Brasília, p. 148, 2013. Disponível em:

<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8987>. Acessoem 28 fev. 2014.

GUIMARÃES JÚNIOR, P. **Influência da granulometria no arraste hidráulico em tubo de Hallimond**. Catalão, 2014, 76 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Minas). Universidade Federal de Goiás, Catalão.

GUPTA, A; YAN, D. S. **Mineral Processing Design an Operation:** an introduction. First edition. Elsevier Science, 2006.

HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. **Bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils:** Characterization and fatty acid composition. *Brazilian Journal of food technology*. 8, 256-259, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020.

KULAIF, Y. **Perfil do fosfato** (Relatório Técnico nº 53 do Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia – Projeto Estatal). Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM. Ministério de Minas e Energia – MME, Brasília, p. 55, 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P29_RT53_Perfil_do_Fosfato.pdf>. Acesso em 28 fev. 2014.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, Adão Benvindo da.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MELO, P. G. de. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*acrocomia aculeata*)**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MINERAÇÃO ZÉ DA ESTRADA. **Apatita azul**. Araçuaí-MG, 2014. Disponível em: <http://zapfig.com/pedras/pages/020_apatita_azul_5764.html>. Acesso em 22 out. 2014.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO - MDA. **Fruto da macaúba é incluído na Política de Garantia de Preço Mínimo**. Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2014. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/noticias/fruto-da-maca%C3%BAba-%C3%A9-inclu%C3%ADdo-na-pol%C3%ADtica-de-garantia-de-pre%C3%A7o-m%C3%ADnimo>. Acessoem 25 out. 2014.

MISHRA, S. K. **The Electrokinetics of Apatite and Calcite in Inorganic Electrolyte Environment.** International Journal of Mineral Processing, v. 5, p. 69-83, 1978.

MONTE, M. B. de M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, Adão Benvindo da.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MOREIRA, J. M. M. A. P.; SOUSA, T. C. R. de. **Macaúba:** oportunidades e desafios. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009. Disponível em: <http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/163/>. Acesso em: 18 jan. 2010.

MUNIZ, C. S. FILHO, J. B.; DANTAS, T. N.; LIMA, R. F. Estudo da microflotação de feldspato potássico e quartzo utilizando aminas sintetizadas a partir de ácidos graxos. In: **XLVII Congresso Brasileiro de Química**. Natal - RN, 2007.

NUCCI, S. M. **Desenvolvimento, caracterização e análise da utilidade de marcadores microssatélites em genética de população de macaúba.** 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical – Instituto Agronômico, Campinas.

OLIVEIRA, J**. Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico**. 2005. 187 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

OLIVEIRA, M. S. **Minério fosfático sílico-carbonatado:.estudo fundamental**. 2007. 223 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PARKS, G.A. **Adsorption in the Marine Environment**. *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, p. 241-308, 1975.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: **Flotação: o estado da arte no Brasil**, vol. 4, Editor Arthur Pinto Chaves, São Paulo, Signus Editora, 2006.

PUGH, R.; STENIUS, P. **Solution Chemistry Studies and Flotation Behaviour of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector**. International Journal of Mineral Processing, v. 15, p. 193-218, 1985.

SANTANA, R. C. de. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna**. 2007. 166 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SANTOS, E.; OLIVEIRA, J. **Utilização de óleo de jojoba como coletor alternativo na flotação seletiva entre apatita e calcita**. PEMM/ COPPE/ UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.

SCHROEDER, P.; SANTOS, E. P. dos; OLIVEIRA, J. F. de. **Utilização de ácido erúcico como reagente alternativo na flotação de apatita**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, L. P. G. da.; SILVA, E. E. P. da.; BRITO, V. V.; DUDU; R. E. S.; SOUZA, J. M. A. Caracterização físico-química dos óleos de mamona e algodão na flotabilidade da dolomita como agentes coletores. In: **XLIX Congresso Brasileiro de Química**. Porto Alegre-RS, 2009.

SOUZA, A. **Balanço Mineral Brasileiro - Fosfato**. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Brasília, 2001. Disponível em:< http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/fosfato.pdf>. Acesso em 04 ago. 2014.

SOUZA, A.; FONSECA, D. **Economia Mineral do Brasil - Fosfato**. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Brasília, 2009. Disponível em:<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4003>. Acesso em 04 ago. 2014.

VIEIRA, M., LEDO, P. G. S., LIMA, R. F. S., PAULO, J. B. A., BRANDAO, P. R. G. Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores. In: **VI Congresso Brasileiro De Engenharia Química em Iniciação Científica**. Campinas- SP, 2005.

WILLS, B. A; NAPIER-MUNN, T. J. **Wills' Mineral Processing Technology:** an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Seventh edition. Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2006.

ZUPPA, T. de O. **Avaliação das Potencialidades de Plantas Nativas e Introduzidas no Cerrado na Obtenção de Óleos e Gorduras Vegetais**. 2001. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO.

APÊNDICE

TESTES DE MICROFLOTAÇÃO

Microflotação em tubo de Hallimond variando o pH e a concentração do coletor (OCMS)

pH 8				pH 9				pH 10			
Concentração 2,5 mg/L				**Concentração 2,5 mg/L**				**Concentração 2,5 mg/L**			
Teste	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**
1	1,000	0,982	39,71	1	1,000	0,974	32,03	1	1,000	0,988	3,85
2	1,000	0,999	26,23	2	1,000	0,964	28,63	2	1,000	0,997	1,81
3	1,000	0,977	38,79	3	1,000	0,965	31,19	3	1,000	0,985	2,23
Média			**34,91**	**Média**			**30,62**	**Média**			**2,63**
Desvio-padrão			**6,15**	**Desvio-padrão**			**1,45**	**Desvio-padrão**			**0,88**
Concentração 5,0 mg/L				**Concentração 5,0 mg/L**				**Concentração 5,0 mg/L**			
Teste	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**
1	1,000	0,977	55,68	1	1,000	0,956	44,67	1	1,000	0,994	8,45
2	1,000	0,979	61,80	2	1,000	0,973	64,03	2	1,000	0,985	4,16
3	1,000	0,978	60,84	3	1,000	0,972	74,38	3	1,000	0,985	5,28
Média			**59,44**	**Média**			**61,03**	**Média**			**5,96**
Desvio-padrão			**2,69**	**Desvio-padrão**			**12,32**	**Desvio-padrão**			**1,82**
Concentração 7,5 mg/L				**Concentração 7,5 mg/L**				**Concentração 7,5 mg/L**			
Teste	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**
1	1,000	0,990	85,96	1	1,000	0,977	77,79	1	1,000	0,983	12,00
2	1,000	0,994	77,46	2	1,000	0,990	83,33	2	1,000	0,980	33,06
3	1,000	0,988	80,77	3	1,000	0,991	86,48	3	1,000	0,982	21,38
Média			**81,40**	**Média**			**82,53**	**Média**			**22,15**
Desvio-padrão			**3,50**	**Desvio-padrão**			**3,59**	**Desvio-padrão**			**8,61**
Concentração 10,0 mg/L				**Concentração 10,0 mg/L**				**Concentração 10,0 mg/L**			
Teste	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**	**Teste**	**Peso inicial (g)**	**Peso final - Após secagem (g)**	**Recuperação (%)**
1	1,000	0,987	76,80	1	1,000	0,989	66,23	1	1,000	0,969	37,25
2	1,000	0,990	86,16	2	1,000	0,985	85,79	2	1,000	0,971	37,18
3	1,000	0,985	86,40	3	1,000	0,989	84,02	3	1,000	0,980	29,90
Média			**83,12**	**Média**			**78,68**	**Média**			**34,78**
Desvio-padrão			**4,47**	**Desvio-padrão**			**8,83**	**Desvio-padrão**			**3,45**

Microflotação em tubo de Hallimond variando o pH e a concentração do coletor (Flotigam 5806)

pH 8				pH 9				pH 10			
Concentração 2,5 mg/L				Concentração 2,5 mg/L				Concentração 2,5 mg/L			
Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)
1	1,000	0,970	82,47	1	1,000	0,982	81,06	1	1,000	1,001	74,23
2	1,000	1,014	96,15	2	1,000	1,002	81,64	2	1,000	0,982	85,64
3	1,000	0,961	96,36	3	1,000	1,008	82,84	3	1,000	0,976	77,97
Média			91,66	Média			81,84	Média			79,28
Desvio-padrão			6,50	Desvio-padrão			0,74	Desvio-padrão			4,75
Concentração 5,0 mg/L				Concentração 5,0 mg/L				Concentração 5,0 mg/L			
Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)
1	1,000	0,969	97,73	1	1,000	1,007	91,86	1	1,000	0,988	88,66
2	1,000	1,010	95,25	2	1,000	0,980	94,39	2	1,000	1,004	89,34
3	1,000	1,012	94,37	3	1,000	0,992	94,46	3	1,000	0,996	92,77
Média			95,78	Média			93,57	Média			90,26
Desvio-padrão			1,42	Desvio-padrão			1,21	Desvio-padrão			1,80
Concentração 7,5 mg/L				Concentração 7,5 mg/L				Concentração 7,5 mg/L			
Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)
1	1,000	0,968	95,45	1	1,000	0,984	87,40	1	1,000	0,981	91,44
2	1,000	1,040	94,13	2	1,000	1,002	87,03	2	1,000	0,981	94,60
3	1,000	1,027	97,18	3	1,000	0,982	93,79	3	1,000	0,960	80,52
Média			95,59	Média			89,40	Média			88,85
Desvio-padrão			1,25	Desvio-padrão			3,10	Desvio-padrão			6,03
Concentração 10,0 mg/L				Concentração 10,0 mg/L				Concentração 10,0 mg/L			
Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)	Teste	Peso inicial (g)	Peso final - Após secagem (g)	Recuperação (%)
1	1,000	0,971	97,12	1	1,000	0,998	96,09	1	1,000	0,822	88,32
2	1,000	1,025	95,90	2	1,000	0,999	95,80	2	1,000	1,256	93,39
3	1,000	0,975	95,79	3	1,000	0,993	96,27	3	1,000	0,991	92,94
Média			96,27	Média			96,05	Média			91,55
Desvio-padrão			0,60	Desvio-padrão			0,20	Desvio-padrão			2,29

ANEXO 1

PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE QUÍMICA DE VIA ÚMIDA DOS ÓLEOS VEGETAIS

Índice de Saponificação

Reagentes:

- Solução de ácido clorídrico 0,5 M;
- Hidróxido de potássio;
- Solução de fenolftaleína;
- Álcool;
- Solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v.

Material:

Frascos Erlenmeyer de 250 mL, condensador de água e banho-maria ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

Procedimento:

Fundir a amostra, se não estiver completamente líquida. Filtrar em papel de filtro para remover impurezas e traços de umidade. A amostra deve estar completamente seca. Pesar uma quantidade de amostra, de tal modo que sua titulação corresponda de 45 a 55% da titulação do branco. Esta massa normalmente é de 4 a 5 g. Adicionar 50 mL da solução alcoólica de KOH. Preparar um branco e proceder ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Conectar o condensador e deixar ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora, para amostras normais). Após o resfriamento do frasco, lavar a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectar do condensador, adicionar 1 mL do indicador e titular com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

Cálculo:

$$IS = \frac{28{,}06.\, f.\, (B - A)}{P}$$

Onde:

A é o volume gasto na titulação da amostra;

B é o volume gasto na titulação do branco;

f é o fator da solução de HCl 0,5 M;

P é o nº de g da amostra.

Matéria Insaponificável

Reagentes:

- Álcool a 95% v/v;

- Álcool a 10% v/v;

- Solução de hidróxido de potássio a 50% m/v;

- Éter de petróleo;

- Solução de hidróxido de sódio 0,02 M;

- Solução de fenolftaleína.

Material:

Extrator de gordura de capacidade de 200 mL com tampa de vidro, frascos Erlenmeyer ou Soxhlet de 100 a 200 mL, funil de separação de 500 mL, sifão de vidro e balança analítica.

Procedimento:

Pesar cerca de 5 g de amostra bem misturada em um frasco Erlenmeyer ou Soxhlet. Adicionar 30 mL de álcool a 95% e 5mL de KOH a 50%. Aquecer e deixar em refluxo por 1 hora ou até completa saponificação. Transferir para o funil de separação ainda quente, usando um total de 40 mL de álcool 95%. Completar a transferência com água quente e depois fria até um volume total de 80 mL. Lavar ainda o frasco com um volume de 5 mL de éter de petróleo e transferir para o funil. Esfriar até a temperatura ambiente e adicionar 50 mL de éter de petróleo. Inserir a tampa e agitar vigorosamente por um minuto até o total clareamento das duas camadas. Usar sifão de vidro para remover completamente a camada superior sem incluir qualquer porção da camada inferior. Receber as frações de éter de petróleo em um funil de separação de 500 mL. Repetir a extração pelo menos seis vezes, usando porções de 50 mL de éter de petróleo, agitando vigorosamente em cada extração. Lavar os extratos combinados no funil de separação três vezes, usando 25 mL de álcool a 10%, agitando vigorosamente e retirando a camada alcoólica depois de cada extração. Evitar remover qualquer parte da camada de éter de petróleo. Transferir o extrato de éter de petróleo para um béquer tarado e evapore até a secagem em banho de água. Depois de todo

o solvente ter sido evaporado, completar a secagem em estufa a vácuo a temperatura de 75 a 80°C e pressão interna de 200 mm de Hg. Esfriar em dessecador e pesar. Depois da pesagem, dissolver o resíduo em 50 mL de álcool a 95% a 50°C previamente neutralizado contendo fenolftaleína como indicador. Titular com NaOH 0,02 M até o ponto de viragem. Corrigir a massa do resíduo para ácidos graxos livres contidos, usando a seguinte relação: 1 mL de 0,02 M de NaOH é equivalente a 0,0056 g de ácido oleico. Fazer um branco sem a presença de óleo ou gordura e proceder da mesma maneira que a amostra.

Cálculo:

$$MI = \frac{100.[A - (B + C)]}{P}$$

Onde:

A é a massa do resíduo obtido após secagem a vácuo;

B é a massa de ácido graxo determinado por titulação;

C é a massa do branco;

P é o nº de gramas da amostra.

Índice de Acidez

Reagentes:

- Solução de éter-álcool (2:1) neutra;

- Solução fenolftaleína;

- Solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M.

Material:

Balança analítica, frasco Erlenmeyer de 125 mL, proveta de 50 mL e bureta de 10 mL.

Procedimento:

As amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Pesar 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicionar duas gotas do indicador fenolftaleína. Titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos.

Cálculo:

$$IA = \frac{5{,}61.\, v.\, f}{P}$$

Onde:

v é o nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação;

f é o fator da solução de hidróxido de sódio;

P é o nº de g da amostra.

Índice de Iodo - Método de Wijs

Reagentes:

- Ácido clorídrico;
- Iodo;
- Tetracloreto de carbono;
- Tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3.5H_2O$);
- Amido solúvel;
- Iodeto de potássio;
- Solução de Wijs;
- Solução de iodeto de potássio a 15% m/v;
- Solução de indicador de amido a 1% m/v;
- Solução de tiossulfato de sódio a 0,1 M.

Material:

Balança analítica, agitador magnético, estufa, cronometro, papel de filtro qualitativo, frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa esmerilhada, proveta de 50 mL, pipetas volumétricas de 2, 5, 20 e 25 mL e bureta de 50 mL.

Procedimento:

Fundir a amostra, caso não esteja no estado líquido (a temperatura da fusão não deverá exceder o ponto de fusão da amostra em 10°C). Filtrar através de papel filtro para remover algumas impurezas sólidas e traços de umidade. Pesar aproximadamente 0,25 g em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicionar 10 mL de tetracloreto de carbono. Transferir com auxílio de bureta, 25 mL de solução de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra. Tampar e agitar cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando perfeita homogeneização. Deixar em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos. Adicionar 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100

mL de água recentemente fervida e fria. Titular com solução tiossulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionar 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e continuar a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Preparar uma determinação em branco e proceder da mesma maneira que a amostra.

Cálculo:

$$II = \frac{12{,}89.M.(V_B - V_A)}{P}$$

Onde:

M é a molaridade da solução de $Na_2S_2O_{3;}$

V_B é o mL gasto na titulação do branco;

V_A é o mL gasto na titulação da amostra;

P é a massa em g da amostra.

ANEXO 2

PROCEDIMENTOS DE SAPONIFICAÇÃO

Saponificação

Procedimento (Método Clariant):

Pesar aproximadamente 5 g de coletor em um béquer de 150 mL, previamente tarado contendo um bastão de agitação magnética. Adicionar aproximadamente 20 g de água e dispor o conjunto em um agitador magnético. Ligar a agitação cuidando para que a velocidade não projete a solução para fora do béquer. Adicionar 7,5 mL de hidróxido de sódio a 10%, para saponificar a solução. Retornar para a balança e adicionar água destilada até atingir 100 g. Dispor o conjunto novamente no agitador magnético e fazer a homogeneização.

Após isto, verificar a extensão da reação por via úmida, mediante a determinação do grau de saponificação (ou grau de conversão):

Procedimento Para Determinação do Grau de Saponificação (Oliveira, 2005):

Coletar uma alíquota de sabão (aproximadamente 5 g), pesar a amostra e anotar o valor. Em seguida, adicionar 200 mL de álcool etílico 95 % v/v, em início de fervura e neutralizar com NaOH 5 % m/v até cor levemente rosada de indicador de fenolftaleína, pouco antes de sua utilização. Agitar até dissolução completa do sabão. Adicionar 0,5 mL de solução de indicador de fenolftaleína (1 % m/v, em álcool etílico a95 % v/v) e deixar sob agitação com bastão magnético. Titular com solução de HCl de normalidade conhecida (0,1 N).

Cálculo da concentração de NaOH livre (%)

$$\%NaOH = \frac{0{,}04.V_{HCL}.N_{HCL}}{M_{amostra}}.100 = (g\ NaOH/100g\ de\ amostra)$$

Onde:

V_{HCl} é o volume, em mL, da solução de HCl gasto na titulação;

N_{HCl} é a normalidade da solução de HCl;

$M_{amostra}$ é amassa da amostra, em gramas;

0,04 é o miliequivalente da soda.

Cálculo da massa de NaOH reagida:

$$M_{NaOHreag} = (V_{NaOH}.C_{NaOH}) - (M_{sabão}.\%NaOH)$$

Onde:

V_{NaOH} é o volume, em mL, da solução de NaOH adicionada na preparação do sabão;

C_{NaOH} é a concentração, em % m/v (g NaOH / 100 mL de solução), da solução de NaOH utilizada na preparação do sabão;

$M_{sabão}$ é a massa do sabão formado, em gramas: ($M_{óleo}$) + ($M_{água}$) + (V_{NaOH} x C_{NaOH});

%NaOH é a concentração de $NaOH_{livre}$, em g NaOH / 100 g de amostra.

Cálculo da massa de óleo reagida:

$$M_{óleoreag} = \frac{M_{NaOHreag}}{E_{óleo}}$$

Onde:

$M_{NaOHreag}$ é a massa reagida de NaOH, em gramas;

$E_{óleo}$ é a estequiometria do óleo (ver nota).

Nota:

Calcular a estequiometria do óleo (g NaOH / g óleo) da seguinte maneira:

$$E_{óleo} = \frac{IS.(^{MM_{NaOH}}/_{MM_{KOH}})}{1000}$$

Onde:

IS é o índice de saponificação do óleo (mg KOH / g óleo);

MM_{NaOH} é a massa molecular do NaOH (40 g/mol);

MM_{KOH} é a massa molecular do KOH (56,1 g/mol).

Cálculo do grau de saponificação (conversão) do óleo:

$$S_{óleo} = \frac{M_{óleoreag}}{M_{óleo}}.100$$

Onde:

$M_{óleoreag}$ é a massa de óleo reagida, em gramas;

$M_{óleo}$ é a massa do reagente óleo adicionada na preparação do sabão, em gramas.