

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

TATIANE CARVALHO SILVA

UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO DE
APATITA

CATALÃO / GO

2014

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Tatiane Carvalho Silva		
E-mail:	tatiane_economiaufg@hotmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim	<input type="checkbox"/> Não	
Vínculo empregatício do autor	Universidade Federal de Goiás		
Agência de fomento:	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás	Sigla:	FAPEG
País:	Brasil	UF:	GO
CNPJ:	08.156.102/0001-02		
Título:	Utilização do óleo de pequi como coletor na microflotação de apatita		
Palavras-chave:	Óleo de pequi; coletor; apatita; microflotação		
Título em outra língua:	The use of pequi's oil as collector in apatite's microflotation		
Palavras-chave em outra língua:	Pequi's oil; collector; apatite; microflotation		
Área de concentração:	Gestão Organizacional		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	07/11/2014		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-graduação em Gestão Organizacional		
Orientador (a):	Prof. Dr. André Carlos Silva CPF: 03034806612		
E-mail:	andre@iceb.ufop.br		
Co-orientador (a):*	Prof. ^a Elenice Maria Schons Silva CPF: 04600046625		
E-mail:	elenice.schons@yahoo.com.br		

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Tatiane Carvalho Silva

Assinatura do (a) autor (a)

Data: 05 / 12 / 2014

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

TATIANE CARVALHO SILVA

UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO DE
APATITA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Gestão Organizacional na linha de pesquisa Inovação, Desenvolvimento e Tecnologia.

Orientador: Dr. André Carlos Silva

Coorientadora: MSc. Elenice Maria Schons
Silva

Catalão / GO

2014

Ficha catalográfica elaborada
automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Tatiane Carvalho

Utilização do óleo de pequi como coletor na microflotação de apatita
[manuscrito] / Tatiane Carvalho Silva. - 2014.
xvi, 120 f.

Orientador: Prof. 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.

Inclui siglas, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de
tabelas.

1. óleo de pequi. 2. coletor. 3. apatita. 4. microflotação. I. Silva, André
Carlos, orient. II. Silva, Elenice Maria Schons, co-orient. III. Título.

TATIANE CARVALHO SILVA

**“UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI COMO COLETOR NA
MICROFLOTAÇÃO DE 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 **07 de novembro de 2014.**

BANCA EXAMINADORA



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



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



Prof. Dr. Luis Gustavo Martins Vieira
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



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

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, dirijo meus agradecimentos a Deus. Ele, que me concedeu esta oportunidade, que nos deu saúde para prosseguir, nos abençoou e guiou nessas estradas, nas constantes viagens a Catalão; Ele que nos abençoou em cada momento e nos iluminou na realização e finalização deste projeto. Por todas as bênçãos: meu louvor e meu agradecimento.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. André Carlos Silva e Prof.^a MSc. Elenice Maria Schons Silva, pela oportunidade, apoio, paciência e ensinamentos nessa jornada.

À equipe do Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral por todo apoio. A todos os alunos, tanto da graduação quanto dos cursos técnicos, que me ensinaram e apoiaram nessa caminhada de muito aprendizado. Em especial, agradeço à aluna Bruna Alves, pelo companheirismo e ensinamentos químicos e pela coordenação da caracterização química realizada no laboratório.

Aos meus professores do Programa de Pós-graduação em Gestão Organizacional e à coordenação do programa, na pessoa do Professor André Vasconcelos, por todo apoio durante esse mestrado.

À Universidade Federal de Goiás, na qual tenho orgulho de fazer parte do quadro de servidores, pelo apoio através da concessão do afastamento para pós-graduação *stricto sensu*, possibilitando a realização desta pesquisa na Regional Catalão da citada universidade e o consequente aperfeiçoamento, não apenas profissional como também pessoal.

À minha família querida, por todo apoio, em especial aos meus pais Silvana e Júnior, meu irmão Thiago e meus avós, muito obrigada! O apoio de vocês é e sempre será essencial em qualquer projeto que eu venha desenvolver em minha vida. Agradeço também a todos os meus amigos por compreenderem eu estar longe e por me apoiarem.

Ao meu amor, namorado e futuro marido, Raoni Sousa, pelo apoio de sempre, pela paciência, compreensão e carinho. Obrigada por fazer parte da minha vida e por fazer parte desse momento.

Às minhas companheiras de jornada, Roseane, Fernanda, Elem e Márcia. Muito obrigada pelo carinho, por compartilharem comigo tantos momentos em Catalão, tantas

novidades nesta fase de nossas vidas, e pela amizade, companheirismo e mensagens de apoio.

Às meninas da república, Thais e Débora, pela acolhida e pelo carinho com que sempre me receberam. Em especial, agradeço à Canuele, pelo convite e acolhida em sua casa. Sua amizade foi fundamental nesta fase, obrigada por tudo.

Às instituições Capes e CNPq pelo apoio financeiro através dos recursos para compra de equipamentos e para bolsas aos estudantes que fazem parte da equipe do nosso laboratório.

À FAPEG, pela concessão da bolsa de formação de mestrado, apoio tão importante durante esse período de constantes viagens para a realização dos estudos.

À banca de qualificação e defesa, aos professores Dr. Marcos Barrozo, Dr. Luiz Gustavo Vieira e Dr. Denilson Costa, pela disposição em contribuir com este trabalho.

À Anglo American, na pessoa da engenheira Lorene Fonseca, pela análise química da amostra mineral utilizada neste estudo.

À pesquisadora Lorena Sousa, pelas explicações e ensinamentos químicos, e pela disposição em ajudar. Ao Professor Alexsander Seleguini, da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da UFG, pelos esclarecimentos a respeito da espécie vegetal estudada, por prontamente se dispor a ajudar e sanar possíveis dúvidas.

Por fim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O pequi é um fruto abundante nos estados que possuem as principais áreas de concentração de fosfato no Brasil. Os ácidos graxos são substâncias que atuam como coletores na flotação de fosfato, e estão presentes nos óleos vegetais. Sendo o pequi um fruto oleaginoso, seu potencial como coletor pode ser valorizado e explorado na região. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo aplicar o óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*), extraído das polpas branca e amarela do fruto, no processo de flotação de apatita, verificando seu potencial para ser utilizado como coletor. Este fruto, típico do Cerrado brasileiro, possui alta incidência dos ácidos graxos oleico e palmítico. Para a aplicação da polpa branca (mesocarpo externo), realizaram-se os procedimentos de extração (utilizando extrator Soxhlet) e separação do solvente presente no extrato. O óleo da polpa amarela (mesocarpo interno), produzido por empresa especializada, foi adquirido no Mercado Central de Goiânia. O óleo da polpa amarela do pequi foi submetido à caracterização química, com a determinação dos índices de acidez, saponificação, iodo e determinação da matéria insaponificável. A verificação do desempenho deste óleo como coletor foi realizada através dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, variando-se a concentração do coletor e o pH da solução. A microflotação foi realizada com amostras puras de apatita. O mineral foi submetido à caracterização química e determinação da massa específica através da picnometria. Além do óleo de pequi, foram realizados ensaios com o coletor Flotigam 5806, da empresa Clariant, o qual foi utilizado como parâmetro de comparação. Os coletores foram previamente submetidos à hidrólise alcalina (saponificação) para sua aplicação na flotação. Os resultados de microflotação foram analisados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA), verificando se os fatores concentração e pH influenciaram nas recuperações de mineral. Observou-se que o extrato da polpa branca não foi eficiente na flotação de apatita. Acredita-se que os métodos de extração e separação extrato/solvente não tenham sido eficientes para a obtenção dos ácidos graxos presentes nesta polpa. O óleo de pequi comercializado, extraído da polpa amarela do fruto, obteve altas recuperações de apatita nos testes de microflotação, com resultados similares ao coletor industrial utilizado como parâmetro. Portanto, o óleo de pequi pode constituir uma alternativa de coletor a ser aplicado na flotação de minerais fosfáticos.

Palavras-chave: óleo de pequi; coletor; apatita; microflotação.

ABSTRACT

Pequi is an abundant fruit in the states that have the main phosphate concentration areas in Brazil. Fatty acids are substances that act as collectors in the phosphate flotation, and are present in vegetable oils. Pequi being an oleaginous fruit, its potential as a collector can be valued and explored in the region. In this context, this study aimed to apply the pequi's oil, extracted from white and yellow pulp of the fruit, in apatite's froth flotation, verifying its potential to be used as collector. This Brazilian fruit is rich in fatty acids with predominance of oleic and palmitic acids. For the white pulp (outer mesocarp) application, extraction procedures were performed using Soxhlet extractor, and subsequently was executed the separation of the solvent present in the extract. The yellow pulp (inner mesocarp) oil was obtained at Goiânia's Central Market, and was produced by a specialized company. The pequi's yellow pulp oil was subjected to chemical characterization, with the determination of its acidity, saponification, iodine and determination of unsaponifiable matter. The verification of this oil performance as collector was performed using microflotation in Hallimond tube, by varying the concentration of the collector and the pH of the solution. The microflotation was performed with samples of pure apatite. The mineral was subjected to chemical characterization and determination of density by pycnometry. Besides pequi's oil, tests were performed with Flotigam 5806 collector, from the company Clariant, which was used as a comparative parameter. The collectors were previously submitted to alkaline hydrolysis (saponification) for its application in froth flotation. The microflotation results were statistically analyzed using analysis of variance - ANOVA, checking if the pH and concentration factors influenced mineral recoveries. It was observed that the white pulp extract was not effective in apatite's froth flotation. It is believed that the methods of extraction and refining were not efficient to obtain the fatty acids present in this pulp. Pequi's yellow pulp oil obtained high recoveries of apatite in microflotation tests, similar to the results of the industrial collector used as a parameter. Therefore, saponified pequi's oil can be an alternative collector being applied on the froth flotation of phosphate minerals.

Keywords: pequi's oil; collector; apatite; microflotation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. JUSTIFICATIVA.....	4
4. REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
4.1. Flotação – conceitos e aplicações	5
4.2. Fenômenos interfaciais	7
4.3. Etapas do processo de flotação	9
4.4. Reagentes usados na flotação.....	11
4.4.1. Espumantes.....	12
4.4.2. Modificadores.....	12
4.4.3. Coletores.....	12
4.4.4. Classes de surfatantes que atuam como coletores, espumantes e reguladores	14
4.4.5. Ácidos graxos como coletores.....	17
4.5. O uso de óleos vegetais como coletores na flotação.....	18
4.5.1. Extração de óleos vegetais por solvente.....	22
4.5.2. Caracterização dos óleos	24
4.5.3. Saponificação dos óleos vegetais	29
4.6. Ensaio de microflotação	33
4.7. Pequi (Caryocar brasiliense).....	35
4.7.1. Caracterização química e composição em ácidos graxos.....	39
4.7.2. Características físicas do fruto e potencial de produção do óleo de pequi	42
4.7.3. Fatores que indicam o potencial do pequi como coletor	45
4.8. Rochas fosfáticas	47
4.8.1. Apatita	49

4.8.2.	Potencial zeta da apatita na ausência e presença de coletores aniônicos.....	49
5.	METODOLOGIA	57
5.1.	Preparação das amostras de apatita – cominuição e separação granulométrica	57
5.1.1.	Análise química do mineral.....	59
5.2.	Extração do óleo de pequi por solvente	61
5.2.1.	Procedimento de extração	61
5.2.2.	Filtragem	64
5.2.3.	Separação óleo/solvente	65
5.3.	Aplicação do óleo de pequi comercializado e utilização do coletor Flotigam 5806 como parâmetro na flotação.....	67
5.4.	Caracterização do óleo.....	68
5.5.	Saponificação do óleo de pequi	70
5.6.	Ensaio de microflotação	70
5.6.1.	Testes de arraste.....	71
5.6.2.	Condicionamento e solução coletora.....	72
5.6.3.	Condições de testes e Planejamento Fatorial de Experimentos.....	73
5.6.4.	Cálculo da recuperação.....	75
5.6.5.	Análise estatística dos resultados de microflotação - ANOVA.....	75
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
6.1.	Preparação e análise das amostras minerais	77
6.2.	Extração do óleo de pequi e separação óleo/solvente.....	80
6.2.1.	Extração do óleo da polpa branca de pequi.....	80
6.2.2.	Separação do extrato e do solvente.....	80
6.3.	Estudo exploratório com a polpa branca.....	83
6.4.	Caracterização do óleo de pequi comercializado (OPC)	84
6.5.	Hidrólise alcalina (saponificação) do óleo de pequi e do coletor Flotigam 5806. 88	
6.5.1.	Grau de saponificação	90
6.6.	Ensaio de microflotação	90

6.6.2. Efeitos da interação de fatores na variável resposta dos testes de microflotação	98
6.6.2. Análise de variância (ANOVA) para interpretação dos resultados de microflotação.....	99
6.6.1. Maturação da saponificação: efeitos do grau de saponificação nos resultados	103
6.7. Potencialidade de comercialização desta nova alternativa de coletor	107
7. CONCLUSÕES.....	109
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS	112
TRABALHOS PUBLICADOS	119
PATENTE DEPOSITADA	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% NaOH – concentração de NaOH livre, em percentual

γ_{SA} – energia de superfície entre o sólido e o ar (Pa)

γ_{SW} – tensão superficial na interface sólido-líquido (Pa)

γ_{WA} – energia superficial entre a água e o ar (Pa)

$\rho_{apatita}$ – massa específica da apatita (g/cm^3)

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – do inglês *Analysis of Variance*

AOCS – *American Oil Chemists' Society*

B – resultado do ensaio em branco

CEASA/GO – Centrais de Abastecimento de Goiás S.A.

CFEM – Compensação Financeira por Exploração de Recursos Minerais

C_{NaOH} – concentração (g NaOH/mL de solução) da solução de NaOH usada na saponificação

DIPLAM – Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

$E_{\text{óleo}}$ – estequiometria do óleo

f – fator da solução

F_c – fator de correção

H_0 – hipótese nula

I.A. – Índice de acidez (mg KOH/ g amostra)

I.I. – Índice de iodo (%)

I.S. – Índice de saponificação (mg KOH/ g amostra)

IAL – Instituto Adolfo Lutz

IBGM – Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

M.I. – matéria insaponificável (%)

m_1 – massa do picnômetro vazio e seco (g)

m_2 – massa do picnômetro + amostra (g)

m_3 – massa do picnômetro + amostra + água (g)

m_4 – massa do picnômetro + água (g)

MA – massa de mineral afundado (g)

M_{AG} – massa de ácidos graxos no extrato (g)

$M_{amostra}$ – massa da amostra (g)

MF – massa de mineral flotado (g)

$M_{NaOHreagida}$ – massa de NaOH reagida (g)

$M_{óleo}$ – massa do óleo que foi usado na preparação do sabão (g)

$M_{óleo reagido}$ – Massa de óleo reagido (g)

M_r – massa do resíduo (g)

$M_{sabão}$ – massa do sabão formado (g)

N_i – normalidade da i-ésima solução

OPC – óleo de pequi comercializado

P.A. – Para Análise, indicando alto grau de pureza

p.e. – ponto de ebulição

P_a – probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar

P_c – probabilidade de colisão partícula-bolha

P_f – probabilidade da flotação

pH – potencial hidrogeniônico

PIE – ponto isoelétrico

P_s – probabilidade de formação de um agregado partícula-bolha estável

P_t – probabilidade de transporte

R – Recuperação

rpm – rotações por minuto

$S_{\text{óleo}}$ – grau de saponificação do óleo (%)

V_A – volume da solução usada na determinação da amostra (mL)

V_B – volume da solução usado no ensaio branco (mL)

V_i – volume da i-ésima solução utilizado na titulação (mL)

V_{NaOH} – volume da solução de NaOH adicionada na preparação do sabão (mL)

W_{SA} – força de adesão

θ – ângulo de contato entre a superfície do mineral e a bolha (graus)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ângulo de contato entre bolha e partícula em meio aquoso	8
Figura 2 – Ácidos carboxílicos.....	18
Figura 3 – Reação de saponificação	30
Figura 4 – Tubo de Hallimond	34
Figura 5: – Locais de ocorrência natural do pequizeiro (<i>Caryocar brasiliense</i>).....	37
Figura 6 – Pequizeiro.....	38
Figura 7 – Flor do Pequizeiro	38
Figura 8 – Distribuição média dos componentes do fruto (A) e do caroço (B) em relação à massa total do fruto, em pequizeiros (<i>Caryocar brasiliense</i> Camb.) oriundos de cinco regiões do estado de Goiás (2004).....	44
Figura 9 – Flotação de calcita com óleo de pequi	46
Figura 10 – Produção beneficiada de fosfato no primeiro semestre de 2013.....	48
Figura 11 – Potencial zeta das apatitas em função do pH	51
Figura 12 – Potencial zeta da apatita na presença dos coletores aniônicos em função do pH	51
Figura 13 – Potencial zeta da apatita C1 na presença dos coletores aniônicos em função do pH	52
Figura 14 – Potencial zeta da apatita na ausência e na presença dos coletores amazônicos.....	53
Figura 15 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0 mg/L)	54
Figura 16 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0 mg/L)	54
Figura 17 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0 mg/L).....	55
Figura 18 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0 mg/L).....	55
Figura 19 – Moinho de bolas utilizado na cominuição da apatita.....	57
Figura 20 – Agitador de peneiras suspenso utilizado	58
Figura 21 – Filtragem a vácuo (A) e estufa de secagem (B)	59
Figura 22 – Picnômetro utilizado na determinação da massa específica das amostras de apatita	60

Figura 23 – Partes do Pequi. A: Fruto inteiro; B: Fruto partido, sendo possível verificar o exocarpo (casca) e as polpas; C: Mesocarpo externo (polpa branca); D: Mesocarpo interno (polpa amarela); E: Endocarpo, espinhoso, que protege a amêndoa; F: Amêndoa.....	61
Figura 24 – Processo de maceração da polpa branca do pequi	62
Figura 25 – Dobradura do papel filtro para formação do cartucho	63
Figura 26 – Conjunto usado na extração, formado pelo extrator Soxhlet, condensador e manta aquecedora	64
Figura 27 – Vidraria utilizada para a filtragem do extrato de pequi.....	65
Figura 28 – Funil de decantação.....	66
Figura 29 – Centrífuga utilizada para a separação do extrato de pequi.....	67
Figura 30 – Tubo de Hallimond	71
Figura 31 – Apatita utilizada nos experimentos	77
Figura 32 – Apatita após cominuição e classificação.....	78
Figura 33 – Apatita -212 +180 μm (-65 +80 #).....	79
Figura 34 – Extração do óleo da polpa branca de pequi.....	80
Figura 35 – Resultado da decantação	81
Figura 36 – Resultado da centrifugação	82
Figura 37 – Destilação.....	82
Figura 38 – Ensaio de microflotação com extrato da polpa branca em altas concentrações	84
Figura 39 – Óleo de pequi comercializado, extraído da polpa amarela	85
Figura 40 – Composição em ácidos graxos da polpa amarela do pequi.....	86
Figura 41 – Saponificação do óleo de pequi pelo método Clariant.....	88
Figura 42 – Óleo de pequi saponificado com diferentes quantidades de NaOH 10 %.....	89
Figura 43 – Grau de saponificação do óleo da polpa amarela de pequi em função do tempo	90
Figura 44 – Arraste hidráulico de apatita no tubo de Hallimond em função da granulometria com vazão de ar 40 cm^3/min	91
Figura 45 – Agitação e flotação: coletor Flotigam 5806 (pH 9; 10,0 mg/L).....	92
Figura 46 – Microflotação: apatita sendo carregada pelas bolhas de ar.....	92
Figura 47 – Espuma estável: coletor óleo de pequi (pH 10; concentração 2,5 mg/L).....	93
Figura 48 – Recuperação de apatita em função da concentração do coletor e pH da solução – Flotigam 5806.....	93

Figura 49 – Recuperação de apatita em função da concentração do coletor e pH da solução – Óleo de pequi.....	95
Figura 50 – Microflotação de apatita com sais de ácidos graxos puros em função do pH, na concentração 15,2 mg/L	96
Figura 51 – Recuperação Média do Flotigam 5806	97
Figura 52 – Recuperação Média do OPC	97
Figura 53 – Combinações do planejamento fatorial e seus percentuais de mineral flotado – OPC	99
Figura 54 – Maturação da saponificação e efeitos na recuperação de apatita.....	103
Figura 55 – Recuperação média de apatita em função do tempo de maturação da saponificação (concentração 5,0 mg/L em pH 9).....	104
Figura 56 – Recuperação média de apatita em função do tempo de maturação da saponificação (concentração 2,5 mg/L em pH 9).....	105
Figura 57 – Recuperação média de apatita no pH 9 utilizando óleo de pequi com diferentes tempos de maturação	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grupo de minerais e seus respectivos coletores mais comuns	14
Tabela 2 – Óleos vegetais e seus respectivos ácidos graxos coletores.....	21
Tabela 3 – Métodos de saponificação utilizados na literatura.....	33
Tabela 4 – Condições de microflotação em tubo de Hallimond.....	35
Tabela 5 – Composição centesimal da polpa e amêndoa do pequi em base úmida*	39
Tabela 6 – Composição percentual de ácidos graxos na polpa e amêndoa do pequi	41
Tabela 7 – Composição centesimal da casca de pequi (<i>Caryocar brasiliense</i> Camb.) em base integral (g / 100 g de amostra).....	42
Tabela 8 – Condições dos testes de microflotação de apatita.....	73
Tabela 9 – Matriz de Planejamento – Vazão 40 cm ³ /min, granulometria -212 +180 µm (-65 +80 #).....	74
Tabela 10 – Dados dos testes de picnometria.....	78
Tabela 11 – Análise da amostra de apatita -212 +180 µm (- 65 + 80 #).....	79
Tabela 12 – Caracterização do óleo da polpa amarela de pequi ¹	86
Tabela 13 – Resultados da recuperação de apatita com aplicação do coletor Flotigam 5806 – Média e desvio padrão	94
Tabela 14 – Resultados da recuperação de apatita com aplicação do coletor OPC – Média e desvio padrão	95
Tabela 15 – Resumo dos dados de microflotação sob os fatores concentração e pH – Flotigam 5806.....	100
Tabela 16 – ANOVA – Fator Duplo com Repetição – Flotigam 5806.....	101
Tabela 17 – Resumo dos dados de microflotação sob os fatores concentração e pH – Óleo da polpa amarela de pequi	101
Tabela 18 – ANOVA – Fator Duplo com Repetição – Óleo da polpa amarela de pequi..	102

1. INTRODUÇÃO

A inovação garante inúmeros benefícios para uma empresa ou indústria. Uma organização que inova pode ser beneficiada em vários fatores. Um dos aspectos a serem considerados é o impacto das atividades de pesquisa e inovação na gestão organizacional das empresas, contribuindo para melhorias nos processos produtivos, redução de custos, bem como para uma produção mais sustentável.

Um dos setores de atuação da indústria brasileira é o setor mineral, que apresenta índices de destaque na economia do país. Conforme informativo do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2014), a participação do setor mineral nas exportações brasileiras, no ano de 2013, foi de 23,5 %. Essa informação, dentre outros aspectos, demonstra a relevância da mineração no Brasil. Nesse sentido, pesquisas que tragam inovações aos processos relacionados a esse setor são relevantes e importantes no intuito de promover um desenvolvimento constante de tal atividade.

A mineração engloba diversos processos na sua produção. Um destes processos refere-se à concentração de minérios, chamado flotação. Baltar (2008) define flotação como um processo físico-químico que explora as diferenças de características das superfícies dos minerais, sendo a técnica mais eficiente (e complexa) de processamento mineral.

A flotação ocorre uma vez que os minerais com superfície polar são hidrofílicos (possuem afinidade com a água) e os minerais com superfície apolar são hidrofóbicos. Essa diferenciação possibilita a separação, uma vez que os minerais hidrofóbicos aderem às bolhas de ar, são transportados para a superfície da polpa (sendo esta a mistura heterogênea de partículas suspensas em fase aquosa), e então são removidos do equipamento onde a flotação é realizada.

O sistema de reagentes de flotação é fator determinante na eficiência do processo. O uso de reagentes tem por finalidade aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies dos minerais. Desta maneira, possibilita-se a concentração, uma vez que quanto mais distintas forem as superfícies das espécies a serem separadas, maior a probabilidade de êxito (SAMPAIO e BALTAR, 2007; BALTAR, 2008).

O potencial dos ácidos graxos como reagentes coletores na flotação é reconhecido na literatura. Os coletores aniônicos classificam-se em sulfidrílicos ou oxidrílicos. Dentro do grupo de coletores oxidrílicos destacam-se, dentre outros, os carboxílicos, grupo ao qual

pertencem os ácidos graxos (BALTAR, 2008). Os óleos vegetais, ricos em ácidos graxos, têm sido objeto de estudo de pesquisadores que investigam seu potencial como coletores na flotação.

O pequi, muito encontrado na região do Cerrado brasileiro, é fortemente empregado na culinária da região, fornecendo parte dos aportes energéticos e nutricionais necessários às populações que vivem nas regiões de ocorrência da espécie. O óleo extraído da polpa do fruto, além de utilizado na culinária, é empregado também como produto medicinal, bem como na indústria cosmética e na produção de sabão (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Esse fruto possui vários ácidos graxos em sua composição, com maior incidência dos ácidos oleico e palmítico. Nesse contexto, este trabalho buscou uma nova alternativa de reagente coletor na flotação de apatita, analisando este fruto típico do Cerrado com alto teor de ácidos graxos em sua composição.

Este estudo é de natureza aplicada, visando uma nova alternativa nos processos de flotação na indústria mineral. Trata-se também de uma pesquisa quantitativa e exploratória, conforme Gerhardt e Silveira (2009), uma vez que buscou descobrir possíveis aplicações do óleo extraído do pequi nos processos de flotação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi aplicar o óleo extraído das polpas branca e amarela do pequi no processo de microflotação de apatita, variando a concentração do coletor e o pH da solução, a fim de verificar o potencial dos citados óleos vegetais como reagente coletor deste mineral.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos contemplaram:

- Preparar as amostras de apatita através da cominuição e classificação por peneiramento, bem como realizar análise química de uma amostra do mineral aplicado na microflotação;
- Extrair o óleo da polpa branca de pequi por solvente utilizando o extrator Soxhlet;
- Caracterizar o óleo de pequi, determinando os índices de acidez, saponificação, iodo e determinação da matéria insaponificável;
- Saponificar os coletores para aplicação na flotação;
- Flotar amostras de apatita utilizando os coletores vegetais propostos e o coletor industrial;
- Verificar se os fatores concentração e pH influenciaram na recuperação de apatita, através do teste estatístico ANOVA.

3. JUSTIFICATIVA

No ano de 2013, a produção brasileira de fosfato correspondeu a mais de seis milhões de toneladas. O fosfato, no segundo semestre do supracitado ano, consta também como a sétima substância mineral com maior participação no total da Compensação Financeira por Exploração de Recursos Minerais (CFEM) (DNPM, 2014). Esta pesquisa buscou apresentar uma alternativa de coletor a ser aplicado na flotação dessa classe mineral, podendo gerar vantagens para a indústria através da utilização de um coletor vegetal, sem perda de recuperação mineral, aliada a uma produção mais sustentável.

Dentre as maiores reservas de rochas fosfáticas existentes no Brasil, os estados de Minas Gerais e Goiás se destacam, concentrando, respectivamente, 67,9 % e 13,8 % das reservas nacionais (SOUZA e FONSECA, 2008). O pequi é um fruto abundante nesses estados, que possuem as principais áreas de concentração de fosfato no Brasil, e, sendo este um fruto oleaginoso, seu potencial como coletor pode ser valorizado e explorado na região.

Destaca-se que, de maneira geral, a polpa amarela do pequi, que reveste o endocarpo, é consumida na alimentação, enquanto a chamada polpa branca é descartada como resíduo juntamente com o exocarpo. Desta forma, comprovado o potencial de extração de óleo da polpa branca do pequi e sua capacidade de atuação como reagente na flotação, a pesquisa poderia contribuir com a utilização mais ampla de um material que ainda é usualmente rejeitado quando do consumo alimentar do fruto, dando destinação para esse resíduo.

Buscou-se, portanto, demonstrar cientificamente o potencial do óleo de pequi como coletor na indústria mineral, fomentando a inovação no processo de flotação de apatita, dando destinação industrial para este óleo vegetal, contribuindo com o incentivo à preservação da espécie ou, ainda, à sua produção comercial.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Flotação – conceitos e aplicações

A descoberta do processo de flotação viabilizou o desenvolvimento da indústria mundial no século XX. Este processo possibilitou a escala de produção necessária de metais básicos, tais como chumbo, zinco e níquel, a produção em larga escala de minérios de ferro, como também a produção atual dos metais nobres e do fosfato necessários ao desenvolvimento da agricultura. As primeiras operações de processamento mineral utilizando a flotação datam do início do citado século, e no decorrer dos últimos cem anos investimentos em pesquisas acarretaram no desenvolvimento desta tecnologia (OLIVEIRA, J., 2007).

A flotação consiste em um processo utilizado na indústria mineral para a concentração de minérios. Enquanto as demais técnicas de processamento mineral baseiam-se nas diferenças de propriedades físicas, a flotação é um processo de natureza físico-química que explora as diferenças de características superficiais dos diversos minerais. Teoricamente, a flotação pode ser aplicada em qualquer situação, uma vez que cada mineral possui uma superfície característica. A flotação é a mais versátil e eficiente técnica de beneficiamento de minérios, sendo também a mais complexa (BALTAR, 2008).

A industrialização em escala internacional não teria atingido os níveis de produção atual sem as inovações na flotação. No Brasil, o processo foi fundamental no crescimento da indústria mineral, principalmente para as indústrias de fosfato e minério de ferro. Vê-se, portanto, que a flotação é uma grande e importante inovação tecnológica (OLIVEIRA, J., 2007).

Peres e Araújo (2006) definem a flotação em espuma, como também é chamada, como um processo de concentração mineral aplicado a partículas sólidas, o qual explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies minerais presentes na polpa, sendo esta a mistura heterogênea de partículas suspensas em fase aquosa. Esta técnica utilizada na indústria da mineração conta com a presença das fases sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelos minerais a que se pretende realizar a concentração, os quais podem apresentar superfície polar ou apolar. A fase líquida é representada pela água, líquido com moléculas de natureza polar. Por fim, o ar presente no

processo constitui a fase gasosa e é formado por moléculas apolares de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio.

A seletividade na flotação baseia-se nos distintos graus de hidrofobicidade das superfícies dos diferentes minerais. A hidrofobicidade está associada à umectabilidade (ou molhabilidade) pela água, e está associada à polaridade dos compostos químicos, que se dividem em polares e apolares, em função de apresentarem ou não um dipolo permanente. A afinidade entre substâncias ambas polares ou ambas apolares é aspecto importante no processo de flotação. Define-se uma partícula hidrofóbica como sendo aquela cuja superfície é essencialmente não-polar, e, portanto, possui maior afinidade com o ar do que com a água (PERES e ARAÚJO, 2006).

A superfície de um mineral é formada a partir da ruptura de ligações químicas ocorridas durante o processo de cominuição. A ruptura de ligações fortes gera sítios com energia livre, formando superfícies polares. Por outro lado, a ruptura de ligações frágeis gera sítios pouco energéticos e superfícies apolares (BALTAR, 2008).

Na técnica de flotação, os minerais hidrofóbicos aderem às bolhas de ar, são transportados para a superfície da polpa e são removidos. Os hidrofílicos permanecem em suspensão com a superfície recoberta por moléculas de água (BALTAR, 2008). Essas interações caracterizam a flotação. Entretanto, por ser concebida como uma técnica para a concentração de minerais hidrofóbicos, a flotação teria uma aplicabilidade limitada considerando-se que poucas espécies minerais são naturalmente hidrofóbicas.

Para resolver esse problema, observou-se a possibilidade de manipulação das superfícies, transformando superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas. Essa manipulação ocorre através da adição criteriosa de determinados reagentes, o que possibilita o uso da técnica da flotação para qualquer tipo de mineral. Em 2008, mais de 80% da produção mundial de bens minerais foram concentrados por flotação (BALTAR, 2008).

O sistema de reagentes tem papel fundamental na flotação, uma vez que a probabilidade de êxito é maior quanto mais distintas forem as superfícies das espécies a serem separadas. Assim, o uso de reagentes tem como objetivo viabilizar a operação, atuando no sentido de aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies dos minerais. A dispersão das partículas na polpa, a adsorção seletiva do coletor, a estabilidade das bolhas e a adesão partícula-bolha são eventos essenciais no

processo de flotação e a escolha adequada dos reagentes contribui para o sucesso desses eventos (BALTAR, 2008).

A flotação tem sido utilizada também em outras aplicações, tais como tratamento de efluentes industriais para remoção de metais pesados e outros poluentes; tratamento de água; reciclagem de papel, plástico e metais; e concentração de bactérias (BALTAR, 2008).

4.2. Fenômenos interfaciais

Interface é definida por Peres e Araújo (2006) como uma região espacial que apresenta uma de suas dimensões extremamente reduzida. Ao longo dessa região acontece, de maneira gradual, a transição de propriedades entre duas fases, as quais podem ser sólido, líquido ou gasoso considerando-se os três estados da matéria. Tendo as citadas fases, cinco tipos de interfaces estão presentes em sistemas de flotação: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás.

A química de interfaces desempenha um papel importante na tecnologia mineral. O processo de flotação em espuma é um exemplo de química de superfície aplicada, através da qual os minerais podem ser separados, dispersos em uma solução aquosa, contendo, entre outros, agentes que controlam suas propriedades superficiais para uma concentração efetiva. Tal efeito é conseguido por meio da adição de surfatantes à polpa de minério a ser concentrado. O principal objetivo da adição de surfatantes é o recobrimento da superfície mineral, tornando-a hidrofóbica (MONTE e PERES, 2004).

A adesão das partículas minerais às bolhas de ar ocorrerá se a superfície mineral apresentar hidrofobicidade. Depois de atingir a superfície, as bolhas só continuarão a apoiar as partículas minerais se elas puderem formar uma espuma estável. Caso contrário, elas se romperão e soltarão as partículas minerais. Essas condições podem ser alcançadas com a adição dos surfatantes. A atividade da superfície mineral em relação aos reagentes de flotação na água depende das forças que operam nessa superfície. Essas forças levam ao desenvolvimento de um ângulo entre a superfície do mineral e a superfície da bolha (Figura 1). Em equilíbrio, tem-se a relação mostrada na equação 1 (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SW} + \gamma_{WA} \cos\theta \quad (1)$$

Em que:

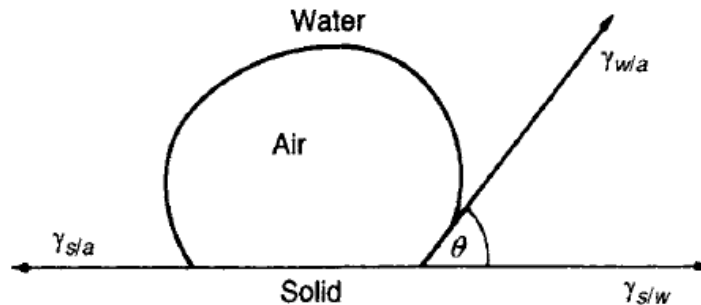
γ_{SA} é a energia de superfície entre o sólido e o ar;

γ_{SW} corresponde à tensão superficial na interface sólido-líquido;

γ_{WA} é a energia superficial entre a água e o ar;

θ é o ângulo de contato entre a superfície do mineral e a bolha.

Figura 1 – Ângulo de contato entre bolha e partícula em meio aquoso



Fonte: Wills e Napier-Munn (2006).

A força necessária para quebrar a interface partícula bolha é chamada força de adesão, W_{SA} , que é igual à força requerida para separar a interface sólido-ar e produzir separadamente as interfaces ar-líquido e sólido-líquido. Essa relação pode ser expressa pela equação (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

$$W_{SA} = \gamma_{WA} + \gamma_{SW} - \gamma_{SA} \quad (2)$$

Uma análise conjunta das duas equações leva à relação apresentada na equação 3:

$$W_{SA} = \gamma_{WA}(1 - \cos\theta) \quad (3)$$

A relação demonstra que quanto maior o ângulo de contato, maior é a força de adesão entre as partículas e as bolhas. Desta forma, a hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada pelo ângulo de contato observado entre as fases sólida, líquida e gasosa existentes no processo. Quando este ângulo, medido por convenção na fase líquida, é estabelecido, admite-se que o equilíbrio foi atingido entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido, estando mutuamente saturadas. Se o ângulo θ apresentar valores

elevados, as bolhas espalham-se sobre a superfície e, portanto, o sólido que não foi molhado pelo líquido é considerado hidrofóbico (MONTE e PERES, 2004). Portanto, conforme a relação anterior, a hidrofobicidade de um mineral aumenta com o ângulo de contato. Minerais com um ângulo de contato elevado possuem maior afinidade com as bolhas de ar do que com a água do processo (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

As equações apresentadas introduzem a ideia de que a flotabilidade de um sólido é controlada pela energia superficial. Portanto, o processo de flotação pode ser visto como o fenômeno de converter os sólidos de alta energia superficial em sólidos hidrofóbicos (isto é, de baixa energia). Assim, as moléculas do surfatante interagem com o sólido, além das interações com as outras interfaces disponíveis, causando uma diminuição da energia superficial do mesmo, valores estes que devem ser bem menores que os obtidos na interface líquido-gás (MONTE e PERES, 2004).

4.3. Etapas do processo de flotação

O processo de recuperação de minerais por flotação a partir da polpa é composto por três mecanismos (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

- Colisão seletiva das partículas com as bolhas de ar;
- Arraste na água, passando através da espuma;
- Agregação partícula-bolha, que ocorre com o aprisionamento físico das partículas na espuma ligada às bolhas de ar. Esse agregado deve ser resistente para permanecer intacto na célula de flotação, até a retirada da espuma.

Esses critérios relacionam-se às três etapas do processo de flotação, que ocorrem em sequência: colisão, adesão e transporte: colisão sob forte agitação (interações hidrodinâmicas); adesão das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar; e transporte em regime laminar, o qual depende da estabilidade da adesão (BALTAR, 2008).

Considerando esses critérios, a probabilidade de flotação pode ser expressa pela equação 4 (BALTAR, 2008):

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \quad (4)$$

Sendo que:

P_f corresponde à probabilidade da flotação;

P_c representa a probabilidade de colisão partícula-bolha;

P_a é a probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar;

P_t é a probabilidade de transporte. No trabalho de Montes e Peres (2004), o último item da equação é definido como P_s , sendo este a probabilidade de formação de um agregado partícula-bolha estável.

Desta maneira, se houver falha em qualquer uma das etapas, a probabilidade de flotação é zero. A flotação só é possível se todas as etapas forem bem sucedidas (BALTAR, 2008). A probabilidade de colisão da partícula mineral com a bolha de ar, P_c , independe da hidrofobicidade da partícula, sendo especialmente influenciada pelo tamanho da partícula, da bolha e, em geral, pelas condições hidrodinâmicas (MONTE e PERES, 2004).

A colisão só é possível de ocorrer a partir de uma determinada quantidade de movimento. São fatores favoráveis à colisão a agitação forte, partículas grossas e partículas com densidade elevada. A probabilidade de colisão aumenta com o aumento da turbulência, o aumento do tamanho das partículas e a diminuição do tamanho das bolhas (BALTAR, 2008).

A ocorrência da colisão não garante a flotação. Apenas as partículas hidrofobizadas conseguem aderir às bolhas de ar. Para que a adesão ocorra, é necessário que o sistema satisfaça requisitos termodinâmicos e cinéticos. O requisito termodinâmico está relacionado à existência de condições favoráveis ao surgimento da interface gás-sólido. O requisito cinético refere-se à necessidade de que o tempo de indução seja menor ou no máximo igual ao tempo de contato entre a partícula e a bolha (BALTAR, 2008).

A probabilidade de adesão, P_a , poderá ser influenciada pela mineralogia, reagentes e condições da polpa, sendo controlada predominantemente pelas forças superficiais. Isso significa que tal probabilidade está diretamente relacionada ao ambiente químico predominante no sistema de flotação. O ângulo de contato poderia caracterizar diretamente os critérios para a flotação de uma partícula, caso não houvesse resistência à adesão por

fatores da cinética ou se estes fatores estivessem sujeitos aos mesmos parâmetros do ângulo de contato (ARAÚJO e PERES, 1995; MONTE e PERES, 2004).

A probabilidade de adesão aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, com o aumento da velocidade de agitação (até um determinado limite), com a hidrofobicidade da superfície mineral e com a diminuição do tamanho da bolha (até um determinado diâmetro) (BALTAR, 2008).

A etapa de transporte da partícula hidrofóbica pela bolha poderá ser completada se não houver ruptura do agregado bolha-partícula. As forças de adesão, que atuam na linha de contato das três fases, devem ser suficientemente fortes para evitar a destruição do agregado pelas condições hidrodinâmicas existentes na flotação. A probabilidade de transporte aumenta com a diminuição da turbulência, a hidrofobicidade da superfície mineral, o aumento do tamanho da bolha e a diminuição do tamanho da partícula (BALTAR, 2008).

Logo, para que ocorra a flotação, três fatores são fundamentais:

- 1 – As interações hidrodinâmicas que promovam a colisão;
- 2 – As forças interfaciais que resultam na agregação na bolha;
- 3 – A intensidade das forças de adesão que asseguram a estabilidade do agregado bolha-partícula na etapa do transporte (BALTAR, 2008).

4.4. Reagentes usados na flotação

Poucos minerais encontrados na natureza são naturalmente hidrofóbicos, e soma-se a isso o fato de que, de forma geral, a mera passagem de um fluxo de ar não é suficiente para carregar as partículas hidrofóbicas (PERES e ARAÚJO, 2006). Neste aspecto, destaca-se a relevância dos reagentes no desempenho da flotação.

Reagentes de flotação são compostos orgânicos e inorgânicos empregados com o objetivo de controlar as características das interfaces produzidas no processo (PERES e ARAÚJO, 2006). Segundo estes autores, qualquer espécie, seja ela orgânica ou inorgânica, que apresente tendência a se concentrar em uma das possíveis interfaces é um agente ativo

na superfície. Os reagentes podem ser classificados conforme sua função específica na flotação.

4.4.1. Espumantes

Os reagentes considerados espumantes são surfatantes capazes de prolongar o “tempo de vida” da bolha na flotação, resultando na formação de uma espuma estável. Essa atuação torna-se indispensável para a terceira etapa da flotação – o transporte. O prolongamento da existência das bolhas é possível uma vez que os espumantes reduzem a tensão superficial na interface água-ar (BALTAR, 2008).

Além de abaixarem a tensão superficial na interface líquido–ar, os espumantes possuem também como importante função atuar na cinética da interação partícula-bolha, ocasionando o afinamento e a ruptura do filme líquido dentro do tempo de colisão (PERES e ARAÚJO, 2006).

4.4.2. Modificadores

A seletividade do processo de flotação requer, ainda, a participação de substâncias orgânicas ou inorgânicas que desempenham diversas ações: ajuste do pH do sistema, controle do estado de dispersão das partículas na polpa, facilitar a ação do coletor, tornando-a também mais seletiva, dentre outras ações. Essas substâncias são os reagentes designados modificadores ou reguladores, que também podem desempenhar uma função conhecida como depressão ao tornar um ou mais minerais hidrofílicos imunes à ação do coletor (PERES e ARAÚJO, 2006).

4.4.3. Coletores

A solução para o pequeno número de minerais naturalmente hidrofóbicos é a atuação de outro grupo de reagentes, os chamados coletores. Os minerais naturalmente hidrofílicos podem ter sua superfície tornada hidrofóbica através da adsorção (concentração na interface) de reagentes coletores. Desta maneira, a propriedade diferenciadora pode ser induzida. A utilização dos coletores, acarretando tal alteração,

proporcionou a vasta aplicação industrial da técnica da flotação (PERES e ARAÚJO, 2006).

Os coletores são surfatantes, caracterizando-se por possuir uma molécula heteropolar, ou seja, uma parte da molécula é inorgânica (polar) e a outra é orgânica (apolar). Assim, a parte polar da molécula é responsável pela seletividade e pela intensidade da ligação com a superfície, além de contribuir para aumentar a solubilidade da molécula em meio aquoso. A parte apolar, aerofílica e hidrofóbica promove a necessária hidrofobicidade da superfície. O coletor adsorvido no mineral forma uma película hidrofóbica, que impede a hidratação da superfície e possibilita a adesão da partícula à bolha de ar. As partículas não hidrofobizadas, cobertas por moléculas de água, permanecem na polpa até a descarga (BALTAR, 2008).

Em geral, os coletores podem ser aniônicos ou catiônicos, conforme a carga elétrica resultante da ionização da molécula. Os coletores catiônicos são representados pelas aminas e seus sais. Os aniônicos podem ser sulfídricos ou oxidrídricos (BALTAR, 2008). Entre os oxidrídricos destacam-se, dentre outros, os carboxílicos (ácidos graxos). Peres e Araújo (2006), ao sumarizar as usinas de flotação em operação no Brasil, apresentam os minerais explorados no país bem como a classe de coletor utilizada no sistema de flotação. Segundo dados do autor, os ácidos graxos constituem classe de coletor dos minerais fosfatos.

Viana (2006) observa que as aminas e os ácidos carboxílicos são usados em diversos sistemas de flotação. Como afirma o autor, o estudo da química desses reagentes em solução é fundamental, uma vez que a natureza e a forma do reagente em solução, em função do pH, podem influenciar diretamente a adsorção do reagente nas superfícies minerais. A Tabela 1 demonstra que os ácidos graxos constituem coletores de diversos minerais, como, por exemplo, a hematita e a apatita.

Tabela 1 – Grupo de minerais e seus respectivos coletores mais comuns

Classificação Mineralógica		Exemplos de Minerais		Exemplos de Reagentes Coletores	
Sulfetos		Calcocita, bornita, galena, esfalerita, calcopirita, pirita, molibdenita, pentlandita		Xantatos, tiofosfatos e tiocarbamatos	
Não Sulfetos	Elementos Nativos	Metálicos	Ouro, prata, platinóides	Ditiofosfatos, monotiofosfatos e xantatos	
		Não Metálicos	Carvão, enxofre, grafita	Cresóis	
	Baixa Solubilidade	Óxidos	Óxidos	Hematita, ilmenita, cromita	Aminas e ácidos carboxílicos
			Hidróxidos	Brucita, goethita	Aminas e ácidos carboxílicos
		Silicatos	Willemita, quartzo, fedspatos, espodumênio	Aminas e ácidos carboxílicos	
	Levemente Solúveis	Carbonatos	Calcita, dolomita, cerussita	Aminas, ácidos carboxílicos e ácido fosfórico (derivados orgânicos)	
		Boratos	Boracita	Ácidos carboxílicos	
		Sulfatos/Cromatos	Anglesita, barita, celestita	Ácidos carboxílicos	
		Tungstatos/Molibdatos	Scheelita, wolframita	Aminas e ácidos carboxílicos	
		Fosfatos/Arseniatos/Vanadatos	Apatita, monazita, vivianita, eritrina	Ácidos carboxílicos, hidroxamatos e sarcosina	
Sais Solúveis	Haletos	Fluorita	Ácidos carboxílicos		
		Silvita	Aminas		
		Halita	Ácidos carboxílicos		

Fonte: Adaptado de Viana (2006).

4.4.4. Classes de surfatantes que atuam como coletores, espumantes e reguladores

Surfatante é um termo genérico, baseado na expressão “*surface-active agents*”, usado para designar um grupo de substâncias cujas moléculas contêm um grupo hidrofílico (polar) em uma extremidade e um lipofílico (apolar) na outra, os quais são ligados entre si. Essas substâncias, quando aplicadas no processo de flotação, interagem nas interfaces do processo. Os surfatantes podem ser classificados de acordo com a sua natureza iônica, como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros (MONTE e PERES, 2004; MANIASSO, 2001).

Os surfatantes que podem ser utilizados no processo de flotação são divididos em dois grupos: os surfatantes monopolares e os multipolares (quando mais de um grupo polar é ligado ao composto, separando átomos de carbono de uma mesma cadeia hidrocarbônica). Cada grupo pode ainda ser subdividido em três classes, representadas pelos tio-compostos, os compostos não-tio, ionizáveis, e os compostos não-iônicos. Esta

separação facilita as discussões sobre suas características e suas propriedades de adsorção nas interfaces (LEJA, 1982 *apud* MONTE e PERES, 2004). Sumariamente, as principais propriedades e representantes dessas classes de surfatantes são apresentadas a seguir.

Tio-compostos

Os coletores empregados na flotação de sulfetos são denominados tio-compostos. Os grupos polares dessa classe de surfatantes contêm pelo menos um átomo de enxofre não ligado a oxigênio. Partindo-se de compostos de origem da química inorgânica, a transição para tio-composto demanda a substituição de um ou mais hidrogênios por radicais de hidrocarboneto. Os grupos apolares dos tio-compostos utilizados em flotação são, de forma geral, hidrocarbonetos de cadeia curta. Os tio-compostos são normalmente comercializados sob a forma de sais de sódio ou potássio (PERES e ARAÚJO, 2006).

As principais propriedades dessas substâncias são: sua baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar (caracterizando ação exclusivamente coletora), sua alta reatividade química em relação a ácidos, agentes oxidantes e de alguns íons metálicos e a diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia hidrocarbônica (PERES e ARAÚJO, 2006). A principal família de tio-compostos empregada como coletores de flotação é a dos xantatos, derivados do composto inorgânico ácido carbônico, H_2CO_3 (MONTE e PERES, 2004).

Compostos Ionizáveis, não-tio

Os surfatantes componentes desta classe, quando empregados na flotação de oximerais, apresentam, em geral, de seis a dezoito átomos de carbono em sua cadeia hidrocarbônica. A solubilidade do surfatante diminui com o comprimento da cadeia hidrocarbônica, fenômeno mais pronunciado em aminas primárias contendo acima de doze átomos de carbono na cadeia. Uma característica importante dessa classe de surfatantes, de cadeia hidrocarbônica longa, é a formação de agregados denominados micelas, quando a concentração da espécie em solução atinge um determinado valor crítico. Os principais representantes dessa classe são os alquil carboxilatos (derivados dos ácidos carboxílicos ou ácidos graxos), alquil sulfonatos e sulfatos, aminas primárias e os sulfossuccinatos e sulfossuccinatos (MONTE e PERES, 2004).

Além da formação de micelas, os compostos ionizáveis não-tio possuem como principais propriedades: a propensão à hidrólise ou dissociação, influenciada pelo pH da solução, afetando a atividade superficial através da predominância da espécie iônica (que atua como coletor) ou da molecular (que atua como espumante) e a diminuição da tensão superficial na interface ar/ solução diluída (PERES e ARAÚJO, 2006).

Compostos não Iônicos

A classe de compostos não iônicos empregados no processo de flotação tem como principais representantes os álcoois e os éteres. Esses compostos adsorvem preferencialmente na interface ar-líquido, proporcionando a estabilidade necessária às bolhas de ar. A habilidade desses compostos em demonstrar propriedades espumantes pode estar associada aos grupos funcionais, tais como, hidroxila (OH⁻), carboxila (COOH), íon carboxilato (COOR⁻) e carbonila (CO⁻) (MONTE e PERES, 2004).

Como afirmam estes autores, as aminas, os sais quaternários de amônio, sulfatos, sulfonatos e os ácidos graxos (geralmente são incluídos em sua composição ácidos oleico, linoleico e linolênico) apresentam uma dupla função, atuando como coletor e espumante.

Agentes Modificadores

Além dos surfatantes que atuam como coletores e/ou espumantes, existe uma variedade de agentes denominados moduladores ou reguladores, utilizados para ativar ou deprimir a ação do coletor na superfície do mineral. Com essa atuação, os moduladores podem proporcionar uma separação mais seletiva dos minerais. Um grande número de reagentes inorgânicos (CaO, NaOH, H₂SO₄, entre outros) servem como agentes reguladores, controlando o valor do pH, e outros que modificam seletivamente a superfície do mineral (NaSH, Na₂S, CuSO₄, CaCN, entre outros), favorecendo a ação do coletor. Por outro lado, os depressores orgânicos são, geralmente, produtos naturais ou modificados de alto peso molecular contendo um grande número de grupos polares hidratados, os quais são a base para sua ação depressora. Os compostos não iônicos orgânicos são divididos em poliglicol éter, polissacarídeos e polifenóis (MONTE e PERES, 2004).

4.4.5. Ácidos graxos como coletores

Lipídeos são biomoléculas orgânicas insolúveis na água. Essas moléculas podem ser classificadas em simples ou complexas, de acordo com as estruturas de seus esqueletos. Os lipídeos complexos contêm caracteristicamente ácidos graxos como componentes. Essa classificação inclui os acilgliceróis, os fosfoglicerídeos, os esfingolipídeos e as ceras, e diferem-se na estrutura dos esqueletos aos quais os ácidos graxos estão covalentemente ligados. São também denominados lipídeos saponificáveis, pois produzem sabões – sais dos ácidos graxos – sob hidrólise alcalina. Os lipídeos simples não possuem ácidos graxos em sua composição. Desta forma, não são saponificáveis (LEHNINGER, 1976).

Os triacilgliceróis, também denominados triglicerídeos, são a família mais abundante dos lipídeos e os principais componentes de armazenamento destes nas células animais e vegetais (LEHNINGER, 1976). Os triacilgliceróis são os óleos de vegetais, como o óleo de amendoim, o óleo de soja e o óleo de milho, ou as gorduras de origem animal. São formados através da reação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos. Portanto, os triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos. A hidrólise de uma gordura ou de um óleo produz mistura de ácidos graxos (SOLOMONS, 1996; SOUZA; NEVES, [s.d.]).

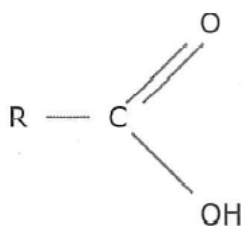
Os ácidos graxos são representados genericamente pela fórmula $R - COOH$, sendo R a representação de uma cadeia hidrocarbonada qualquer (MORETTO e FETT, 1989). A diferenciação entre os ácidos graxos ocorre primariamente com relação ao comprimento da cadeia hidrocarbonada e o número e posição de suas ligações insaturadas. Com relação ao tamanho da cadeia hidrocarbonada, os ácidos graxos mais abundantes, encontrados em animais ou plantas superiores, tem um número par de átomos de carbono com cadeias entre 14 e 22 átomos de carbono de comprimento, mas predominam aqueles com 16 ou 18 carbonos (LEHNINGER, 1976).

Com relação às ligações insaturadas, denominam-se ácidos graxos saturados os que possuem todos os átomos de carbono da cadeia ligados a pelo menos dois átomos de hidrogênio. A existência, por outro lado, de uma ou mais duplas ligações, gerando carbonos ligados a um só átomo de hidrogênio, caracteriza os chamados ácidos graxos insaturados (MORETTO e FETT, 1989). Tem-se entre os ácidos graxos saturados mais comuns o ácido palmítico; dentre os insaturados, o ácido oleico (LEHNINGER, 1976).

Os ácidos graxos pertencem ao grupo dos coletores aniônicos, os quais podem ser sulfidrílicos ou oxidrílicos. Dentro do grupo de coletores oxidrílicos destacam-se, dentre outros, os carboxílicos, grupo ao qual pertencem os ácidos graxos (BALTAR, 2008).

Os ácidos carboxílicos caracterizam-se pelo grupo funcional carbonila (C = O), e sua fórmula geral é representada na Figura 2. A cadeia hidrocarbônica R é responsável pela hidrofobização da superfície mineral. O radical COOH é a parte da molécula responsável pela adsorção no sólido e, portanto, pela seletividade. O grupo carbonila tem características hidrofílicas, o que gera a necessidade da utilização de ácidos carboxílicos de cadeia hidrocarbônica longa como forma de garantir uma eficiente hidrofobização superficial. Esses ácidos de cadeia longa são os ácidos graxos. Os ácidos graxos insaturados são mais utilizados como reagente coletor, destacando-se o ácido oleico, que possui um grau de insaturação e 17 carbonos na cadeia hidrocarbônica (BALTAR, 2008).

Figura 2 – Ácidos carboxílicos



Fonte: Baltar (2008).

Os ácidos graxos são, como visto, componentes dos triacilgliceróis, que constituem os óleos vegetais. Desta maneira, os óleos vegetais – ricos nessas substâncias – chamam a atenção dos cientistas para seu potencial como coletor. Pesquisas sobre a aplicação de óleos vegetais como coletores em flotação têm sido realizadas no intuito de, dentre outros, buscar coletores alternativos aos comumente utilizados, que possuem custo elevado e acarretam na degradação ambiental. Trabalhos com essa abordagem são apresentados na seção 4.5.

4.5. O uso de óleos vegetais como coletores na flotação

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água – portanto hidrofóbicas – de origem animal, vegetal ou microbiana, formadas predominantemente de produtos de

condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1989).

A diferença entre óleos e gorduras reside na sua aparência física. Enquanto as gorduras apresentam aspecto sólido, os óleos são líquidos. A resolução nº 20/77 do Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras. Quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura, classifica-se como óleo (MORETTO e FETT, 1989).

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias denominadas glicerídeos e não-glicerídeos. Os ácidos graxos livres, componentes naturais das gorduras, ocorrem de forma geral em quantidades pequenas. Entretanto, possuem uma participação tão importante na constituição das moléculas dos glicerídeos e de certos não glicerídeos que podem representar até 96 % do peso total dessas moléculas. Desta maneira, contribuem nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras (MORETTO e FETT, 1989).

O uso de óleos vegetais na flotação de minérios é tema de diversas pesquisas. Costa (2012) analisou o uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. Os resultados obtidos no trabalho indicam que é grande a possibilidade de utilização de óleos vegetais amazônicos como coletores na flotação dessa classe de minérios.

O autor destaca que o coletor da semente de maracujá corresponde a uma alternativa aos reagentes atualmente usados na flotação de fosfatos. Salienta-se que a utilização desse reagente coletor em escala industrial, substituindo parcialmente ou totalmente os reagentes então usados, seria uma importante contribuição do setor mineral para a sustentabilidade, pois este óleo é proveniente de um resíduo que é um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias brasileiras de processamento de suco de maracujá (COSTA, 2012).

Vieira *et al.* (2005) realizaram um estudo com o objetivo de verificar o desempenho de óleos vegetais ricos em ácidos graxos como coletores na flotação de calcita. Foram analisados os óleos de mamona, coco, pequi e gergelim. Para tornar o óleo solúvel em água, utilizou-se o processo de hidrólise de ésteres, ou saponificação. O método de flotação empregado foi a microflotação, com a utilização de tubo de Hallimond modificado. Verificou-se que os óleos de pequi e gergelim saponificados apresentaram bom

desempenho como coletor de calcita, produzindo resultados semelhantes à flotação com oleato de sódio puro.

Óleos vegetais de algodão e mamona também foram objetos de estudo em ensaios de flotação. O estudo de Silva *et al.* (2009) foi motivado pela busca de reagentes alternativos para o processo de flotação, devido ao alto custo dos reagentes então utilizados. Neste sentido, o trabalho teve como objetivo utilizar e observar o desempenho de óleos de mamona e algodão como substâncias coletoras em flotação de dolomita.

Os pesquisadores utilizaram o método de microflotação utilizando-se tubo de Hallimond modificado, e o processo para tornar óleo solúvel em água foi a saponificação. Nos estudos de microflotação com amostras de dolomita, verificou-se que o óleo de algodão apresentou uma maior recuperação em relação ao óleo de mamona. Os resultados indicaram que estes óleos vegetais ampliam e reforçam a utilização destes reagentes de flotação frente aos tradicionais (SILVA *et al.*, 2009).

Estudos com o óleo de jojoba foram realizados por Santos e Oliveira (2012) constatando a eficiência do óleo como coletor alternativo para a separação seletiva entre apatita e calcita. A jojoba, que cresce naturalmente nos desertos do noroeste do México e do sudoeste dos Estados Unidos, é um arbusto que tem se tornado mais popular em outras regiões, como a América do Sul. O óleo extraído de sua semente representa 50 % em peso, e seu principal componente é o ácido gadoleico (69,4 %), apresentando também o ácido erúxico (14,3 %) e ácido oleico (12,4 %).

Os estudos de hidrofobicidade mostram que a separação seletiva entre apatita e calcita pode ser obtida utilizando-se o óleo de jojoba em pH inferior a 7,0. Nessa condição, a apatita apresenta-se hidrofílica e a calcita hidrofóbica, possibilitando a separação através da flotação (SANTOS e OLIVEIRA, 2012).

As pesquisas com óleos vegetais aplicados na flotação, como as citadas acima, apresentam a caracterização dos óleos utilizados como coletores, de forma a identificar os ácidos graxos presentes. Desta maneira, é possível analisar o conjunto de ácidos responsáveis pela atuação do óleo como coletor. A Tabela 2 resume os resultados dessas pesquisas, especificando os principais ácidos graxos presentes no óleo coletor e os minerais recuperados nos ensaios de flotação, considerando as condições do sistema no ambiente de testes de cada pesquisa.

Os trabalhos com óleos de jojoba e ácido erúico foram realizados através de estudos do ângulo de contato, analisando aspectos da hidrofobicidade dos minerais sob a influência dos ácidos graxos. Todos os demais resultados apresentados na Tabela 2 referem-se a testes de microflotação em tubo de Hallimond.

Tabela 2 – Óleos vegetais e seus respectivos ácidos graxos coletores

Autoria da Pesquisa	Óleos vegetais	Principais ácidos graxos	Minerais
COSTA, 2012	Polpa de buriti	Oleico (70,55%), palmítico (17,44%)	Apatita
COSTA, 2012	Semente de maracujá	Linoleico (48,82%), oleico (28,94%), palmítico (12,56%)	Apatita e calcita
COSTA, 2012	Polpa de inajá	Oleico (49,90%), palmítico (21,27%), linoleico (9,40%)	Apatita e calcita
COSTA, 2012	Castanha do Pará	Oleico (47,02%), palmítico (18,13%), linoleico (15,20%), esteárico (13,17%)	Apatita e calcita
COSTA, 2012	Semente de andiroba	Oleico (51,47%), palmítico (31,28%), esteárico (10,27%)	Apatita e calcita
COSTA, 2012	Polpa de açai	Oleico (61,55%), palmítico (21,75%), linoleico (7,58%)	Seletividade entre apatita e calcita
ALVES <i>et al.</i> , 2013	Semente de maracujá	Linoleico (48,82%), oleico (28,94%)	Apatita
VIEIRA <i>et al.</i> , 2005	Pequi e gergelim	Oleico e linoleico (gergelim), oleico e palmítico (pequi)	Calcita
SILVA <i>et al.</i> , 2009	Algodão	Linoleico, palmítico, oleico	Dolomita
SANTOS e OLIVEIRA, 2012	Jojoba	Gadoleico (69,4%), erúico (14,3%), oleico (12,4%)	Separação seletiva entre apatita e calcita
SCHROEDER <i>et al.</i> 2010	Sementes colza, de <i>erysimum</i> e de mostarda	Erúico	Separação seletiva entre apatita e calcita

Fonte: Autoria própria.

Os principais ácidos graxos do gergelim foram citados por Vieira *et al.* (2005) com informações da Embrapa. Com relação aos ácidos graxos do pequi, estes não foram especificados pelos autores. A composição apresentada na tabela refere-se ao trabalho de Zuppa (2001). A pesquisa de Silva *et al.* (2009) também não especifica os principais ácidos graxos do algodão. Os dados da tabela para este óleo vegetal são apresentados por Salgado *et al.* (2007) e pelo site da empresa Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA.

Considerando os citados trabalhos da literatura que abordam a utilização de óleos vegetais como coletores na flotação, esta pesquisa retratará a utilização do óleo de pequi. Pesquisas sobre o fruto revelam uma composição rica em óleo, e, portanto, em ácidos graxos, o que reforça a ideia do seu potencial como coletor. Para tanto, o óleo deve ser extraído e submetido a um procedimento de saponificação. Os tópicos seguintes abordam o método de extração de óleos vegetais por solvente, a caracterização desses óleos e a reação de saponificação, que possibilita o uso dos óleos vegetais, insolúveis em água, nos processos de flotação.

4.5.1. Extração de óleos vegetais por solvente

Os métodos de extração a serem aplicados neste experimento baseiam-se na metodologia utilizada na literatura. Trabalhos que tratam da extração de óleos vegetais foram analisados buscando observar as melhores técnicas, de forma a garantir melhores resultados. A seguir são apresentados estudos relacionados à extração e análise de óleos vegetais, incluindo pesquisas realizadas com o pequi.

Costa *et al.* (2013) desenvolveram sua pesquisa com o objetivo de extrair o óleo das sementes da espécie *Bixa orellana* L., popularmente conhecida como urucum, isolar e identificar o tocotrienol do óleo extraído, bem como quantificar seus ácidos graxos. Para tanto, as sementes foram removidas e secas, e após a secagem foram fragmentadas em moinho. Em aparelho Soxhlet, foram extraídas com hexano por seis horas. O processo extrativo foi repetido por três vezes, e o extrato obtido foi colocado em rotoevaporador para eliminação do excesso de solvente. Na sequência, transferiu-se o material para um recipiente que permaneceu em banho-maria até atingir peso constante. Com esse procedimento, obteve-se por fim o óleo fixo da espécie, posteriormente analisado para quantificação de ácidos graxos e identificação do tocotrienol.

A polpa de pequi já fora objeto de estudos relativos à extração e análise do óleo, os quais utilizaram o extrator Soxhlet. Dentre estes estudos, observa-se o de Lopes *et al.* (2012), que realizaram uma pesquisa com o intuito de caracterizar o teor de óleo e o perfil de ésteres metílicos da fração lipídica obtida a frio, a partir da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), bem como de dois outros frutos: araticum (*Annona crassiflora* Mart.) e

coquinho-azedo (*Butia capitata* Mart.), frutos procedentes do norte de Minas Gerais e da região do Distrito Federal.

De acordo com tais autores, os frutos adquiridos em Minas Gerais foram acondicionados em isopor com gelo e transportados diretamente ao laboratório, onde, após triagem e limpeza, foram acondicionados em freezer até o momento da análise. Os frutos adquiridos no mercado, como no caso do pequi, foram imediatamente preparados para as análises químicas. A homogeneização das polpas foi realizada em multiprocessador doméstico. O teor de umidade foi determinado em triplicata por secagem da polpa em estufa ventilada (105 °C) até peso constante. O teor de lipídeos foi determinado na polpa seca através de extração contínua a quente (70 °C) em extrator tipo Soxhlet, com éter de petróleo 40 – 60 °C. O teor de óleo foi determinado por pesagem do resíduo totalmente seco, depois de mantido em uma estufa (100 °C) por 30 min para evaporação total do solvente residual.

Para a análise do perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos, os autores extraíram o óleo a frio seguindo metodologia proposta por Bligh e Dyer. Os óleos foram acondicionados em *vials* de 4 mL e conservados em freezer a -20 °C, para posterior metilação e injeção no cromatógrafo. A transesterificação com metanol foi realizada por catálise alcalina com KOH. Na separação e detecção dos ésteres metílicos utilizou-se um cromatógrafo a gás. Foram realizadas três repetições por amostra e, para verificar se houve diferença entre os níveis dos principais ácidos graxos, óleo e umidade de frutos de araticum, coquinho-azedo e pequi, aplicou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste Tukey, a 5 % de probabilidade (LOPES *et al.*, 2012).

Os resultados do trabalho de Lopes *et al.* (2012) revelam que a polpa de pequi apresentou teor médio de óleo bastante elevado (média de 30,9 %). Por outro lado, as polpas de coquinho-azedo e araticum apresentaram baixos teores de óleo (média de 2,7 % e 2,1 %, respectivamente), valores considerados comuns para polpa de frutas. O perfil dos ésteres dos três frutos analisados apresentou predominância do ácido monoinsaturado oleico, seguido pelo ácido palmítico. O pequi apresentou os mais elevados teores de ácidos graxos saturados, destacando o alto teor de ácido palmítico (média de 39,56 %).

Aquino *et al.* (2009) realizaram um estudo com o pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), com o objetivo de avaliar o efeito do método e tempo de secagem sobre o teor de

óleo extraído e sua qualidade físico-química, que inclui o teor de ácidos graxos livres, além do teor de carotenoides presentes no óleo.

Sua metodologia inclui a utilização do aparelho Soxhlet como extrator. Como matéria-prima do trabalho, foram selecionados frutos não danificados e maduros, provenientes de Minas Gerais. Os frutos, depois de lavados, descascados, despulpados e cortados, foram então congelados até a realização dos experimentos. A polpa de pequi em lascas foi submetida a seis tratamentos de secagem, com seis repetições para cada tratamento. Após a secagem o material foi triturado (AQUINO *et al.*, 2009).

Na extração do óleo do pequi, após os diferentes tipos de secagem e trituração, utilizou-se a metodologia Soxhlet com emprego de hexano como solvente, no período de quatro horas de extração. Expressou-se o rendimento de óleo em porcentagem (g de óleo/100 g de amostra seca). Observou-se que maiores teores de óleo foram obtidos nas condições de maior tempo de secagem para quaisquer temperaturas, devido ao reduzido teor de água, o qual aumenta o poder de extração dos solventes apolares, como o hexano (AQUINO *et al.*, 2009).

Com relação à acidez, verificou-se que o tempo de secagem não influenciou a acidez do óleo para os tratamentos realizados ao sol e a 40 °C. Para a temperatura de 60 °C, houve efeito significativo do tempo. A diferença de ácidos graxos livres para os dois tratamentos pode estar relacionada à exposição do fruto a altas temperaturas por um longo tempo. Desta maneira, os autores concluíram que, de acordo com as condições empregadas no experimento, a secagem da polpa de pequi em estufa a 40 °C foi o melhor método de preservação das características do fruto, uma vez que proporcionou uma maior retenção de carotenoides durante o pré-tratamento da polpa e menor índice de peróxido do óleo extraído com hexano. Destaca-se também que o maior rendimento do óleo se deu com o maior tempo de secagem (AQUINO *et al.*, 2009).

4.5.2. Caracterização dos óleos

A caracterização do óleo vegetal pode ser realizada por diferentes análises. Além do procedimento de cromatografia gasosa, responsável por identificar e medir a quantidade de ácidos graxos presentes na amostra, o óleo pode ser caracterizado por análises de via

úmida, dentre elas o índice de saponificação, a matéria insaponificável, o índice de iodo e o índice de acidez.

O índice de saponificação corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para a saponificação de 1 g de amostra (MORETTO e FETT, 1998). A matéria insaponificável inclui as substâncias que se encontram dissolvidas nos óleos e que não podem ser saponificadas por tratamento usual com hidróxido de sódio, mas são solúveis em solventes normais para gorduras e óleos. Neste grupo de componentes estão inclusos alcoóis alifáticos de alto peso molecular, pigmentos e hidrocarbonetos (IAL, 2008).

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para a neutralização dos ácidos graxos em 1 g de amostra (COSTA, 2012). O índice de iodo corresponde a uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras. O número de gramas de iodo absorvido por 100 g de gordura ou óleo é denominado índice de iodo. Desta maneira, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, portanto, maior será o índice (MORETTO e FETT, 1998).

Os métodos para caracterização dos óleos vegetais são descritos por pesquisadores da área e institutos específicos. Dentre eles, estão o trabalho de Oliveira (2005) e o Instituto Adolfo Lutz – IAL (2008). Este último utiliza como referência as definições da *American Oil Chemists' Society – AOCS*.

A determinação do índice de saponificação descrito na pesquisa de Oliveira (2005) é realizada utilizando-se solução padrão de ácido clorídrico 0,5 N, solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 % e solução de fenolftaleína a 1 % em etanol. Pesam-se 2 g de amostra, à qual se adiciona 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio. Realiza-se um ensaio em branco simultaneamente com a amostra. A solução deve ser mantida em ebulição branda por 1 hora ou até a completa saponificação. A solução de fenolftaleína é adicionada posteriormente, em uma quantidade de 0,5 mL. Após esses procedimentos, realiza-se então a titulação com solução de HCl 0,5 N até que a coloração rósea desapareça. O índice é calculado pela equação 5:

$$I.S. = \frac{56,105 (V_B - V_A) \cdot N_{HCl}}{M_{amostra}} \quad (5)$$

Em que:

V_B corresponde ao volume (mL) da solução de HCl usada no ensaio branco;

V_A é o volume (mL) da solução de HCl usado na determinação da amostra;

N_{HCl} corresponde à normalidade da solução de HCl;

$M_{amostra}$ é a massa da amostra de óleo, em gramas.

A determinação da matéria insaponificável, descrita por Oliveira (2005) e IAL (2008), é realizada com a utilização de etanol, solução de hidróxido de potássio 50 %, éter de petróleo p.e. 40 °C – 60 °C, solução padrão de hidróxido de sódio 0,02 N, solução de fenolftaleína 1 % em etanol, e solução álcool etílico – água (1:9). O procedimento consiste em adicionar cerca de 5 g de amostra a 30 mL de álcool etílico e 5 mL de KOH 50 % em um erlenmeyer. Ferve-se a solução por 1 hora ou até saponificação completa. A mistura deve então ser transferida para o funil de separação.

A partir de então, lava-se o erlenmeyer com 5 mL de álcool etílico, transferindo-o para o funil de separação (o procedimento descrito pelo IAL (2008) adiciona 10 mL de álcool etílico nesta etapa). Realiza-se nova lavagem do recipiente, utilizando 20 mL de água destilada quente e depois com 20 mL de água destilada fria, transferindo as águas de lavagem para o funil de separação. Por fim, o erlenmeyer deve ser lavado com 5 mL de éter de petróleo, transferindo-o para o funil. Deixa-se a mistura em repouso até que atinja temperatura ambiente (20 a 25 °C). Então, adiciona-se 50 mL de éter de petróleo e tampa-se o funil, agitando-o por pelo menos 1 minuto.

Após a agitação, o funil permanece em repouso para que as fases se separem. Recolhe-se a fase aquosa em um béquer e a fase etérea, a mais limpa possível, em outro béquer. A fase aquosa é transferida para o funil de separação e repete-se a extração, pelo menos mais seis vezes. Transferem-se os extratos combinados para um funil de separação, lavando-os com porções de 25 mL de solução álcool-água (1:9) até que a camada aquosa, retirada após cada lavagem, seja neutra à fenolftaleína. Transfere-se o extrato etéreo para um béquer tarado, submetendo-o à evaporação à secura, e completa-se a secagem em uma estufa à temperatura entre 75 e 80 °C. Após a secagem, resfria-se em dessecador e realiza-se a pesagem.

Depois de pesado, o resíduo é dissolvido em 50 mL de álcool etílico 95 % a aproximadamente 50 °C, contendo 1 mL de fenolftaleína 1 % e que tenha sido previamente neutralizado até coloração rosa pálido. Titula-se com solução de NaOH 0,02 N até a mesma coloração. Feita a titulação, pode-se então calcular a matéria insaponificável através das equações 6 e 7 (OLIVEIRA, 2005):

$$M.I. (\%) = \frac{100 \cdot (M_r - M_{AG})}{M_{amostra}} \quad (6)$$

$$M_{AG} = 0,282 \cdot V_{TAG} \cdot N_{NaOH} \quad (7)$$

Sendo:

M_{AG} é a massa (g) de ácidos graxos no extrato;

V_{TAG} corresponde ao volume (mL) de solução de NaOH usado na titulação dos ácidos graxos;

N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH

M_r é a massa (g) de resíduo

$M_{amostra}$ corresponde à massa (g) da amostra de óleo.

A determinação do índice de acidez utiliza os seguintes reagentes: como solvente a solução de éter etílico – álcool etílico (2:1), solução padrão de hidróxido de sódio 0,01 N, solução de fenolftaleína a 1 % em etanol. Inicialmente, pesam-se 5 g de amostra. Separadamente, são adicionados 1,6 mL de solução de fenolftaleína e 100 mL de solvente, neutralizado com a solução de NaOH até coloração rósea pálida permanente. Então, a solução neutralizada de éter etílico – álcool etílico é adicionada ao erlenmeyer que contém a amostra. Após a completa dissolução da amostra, esta é titulada com a solução padrão de hidróxido de sódio, agitando vigorosamente. O cálculo do índice de acidez é realizado com a relação apresentada na equação 8 (OLIVEIRA, 2005):

$$I.A. = \frac{56,105 \cdot V_A \cdot N_{NaOH}}{M_{amostra}} \quad (8)$$

Em que:

V_A é o volume (mL) da solução de NaOH usado na determinação da amostra;

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

$M_{amostra}$ corresponde à massa da amostra de óleo (g).

O índice de iodo do óleo pode ser calculado utilizando-se solução de Wijs. Além desta solução, usa-se também solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N, solução de iodeto de potássio a 15 %, solução de amido a 1 %, tetracloreto de carbono P.A. Para o procedimento, pesa-se uma quantidade de amostra, conforme tabela apresentada por Oliveira (2005). Essa amostra é transferida para um frasco de índice de iodo com auxílio do tetracloreto de carbono (20 mL). Adiciona-se então 25 mL da solução de Wijs, realizando-se a homogeneização da mistura. Ensaio em branco deve ser realizado. Após a adição da solução de Wijs, os frascos devem ser fechados e guardados em lugar escuro por 30 minutos, à temperatura de 25 ± 5 °C.

Passado esse período, adiciona-se 20 mL da solução de KI a 15 % e, então, acrescenta-se 100 mL de água destilada. Então, realiza-se a titulação com a solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N, adicionando-a lentamente e com constante agitação, até uma fraca coloração amarela. Adiciona-se 1 a 2 mL da solução de amido e continua-se a titulação até que a cor azul desapareça. O cálculo do índice pode ser realizado através da equação 9 (OLIVEIRA, 2005):

$$I. I. = \frac{12,691 \cdot (V_B - V_A) \cdot N_{tiosulfato}}{M_{amostra}} \quad (9)$$

Sendo:

V_B refere-se ao volume (mL) da solução de $Na_2S_2O_3$ usado no ensaio branco;

V_A é o volume (mL) da solução de $Na_2S_2O_3$ usado na determinação da amostra;

$N_{tiosulfato}$ corresponde à normalidade da solução de $Na_2S_2O_3$;

$M_{amostra}$ é a massa (g) da amostra de óleo.

Os procedimentos para determinação deste índice apresentado por outras metodologias seguem os mesmos métodos, com variações nas quantidades de reagentes, concentrações e massa da amostra. Rossi (acesso em 2014) determina uma massa de amostra entre 0,25 e 0,35 g. O autor afirma a possibilidade de substituição do tetracloreto por clorofórmio. A concentração de KI neste método é de 20 %; a de amido, 5 %. Por fim, este autor utiliza 50 mL de água destilada. As diferenças do método IAL (2008) com relação a Oliveira (2005) referem-se à massa de amostra, determinada em

aproximadamente 0,25 g; à utilização de 10 mL de tetracloreto (ou ciclohexano); e 10 mL de KI 15 %.

Esses procedimentos de caracterização são relevantes nas pesquisas de flotação, como forma de determinar as propriedades do óleo a ser aplicado como coletor. A saponificação é parte essencial neste processo, tornando possível a atuação do coletor. Este procedimento é descrito no tópico que segue.

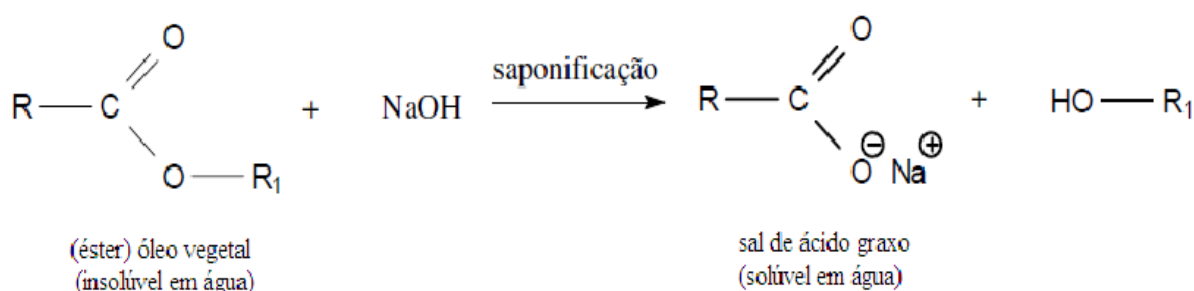
4.5.3. Saponificação dos óleos vegetais

A utilização de óleos vegetais como coletores na flotação de minérios está condicionada à sua transformação em surfatantes. Esta transformação pode ser feita através da saponificação, que consiste em transformar o óleo vegetal, rico em ácidos graxos, em sabão. Costa (2012) explica que, normalmente, converte-se o óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões) através da hidrólise alcalina (saponificação). Em flotação, a hidrólise alcalina de óleos vegetais é necessária para se obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa, uma vez que são insolúveis.

Baltar (2008) também explica que os óleos e gorduras encontrados em vegetais e animais são ésteres, formados a partir da reação entre ácidos carboxílicos e o glicerol (álcool). A hidrólise desses ésteres realizada em meio ácido resulta na produção de ácido carboxílico, glicerina e água. Se, entretanto, for realizada em meio alcalino, resulta em sabão, glicerina e água. Portanto, a saponificação do ácido graxo ocorre a partir da reação com uma base, e utiliza-se em geral o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH).

As características das moléculas dos sais de ácidos graxos, como o número de carbonos, o grau de insaturação, configuração estérica, e também o grau de hidrólise alcalina (saponificação) dos ácidos ou ésteres, influenciam na eficiência dos sais de ácidos graxos como coletores. Tal eficiência é também influenciada pelos fatores inerentes ao sistema de flotação, como o pH da solução, a dosagem do coletor, solubilidade dos minerais, mecanismo de geração de cargas superficiais dos minerais em meio aquoso, grau de liberação, presença de íons na água de processo, dentre outros (CAIRES, 1992 *apud* COSTA, 2012; COSTA, 2012). A Figura 3 apresenta o esquema da reação de saponificação dos ácidos graxos.

Figura 3 – Reação de saponificação



Fonte: COSTA (2012).

Caires (1992) *apud* COSTA (2012) demonstrou a superioridade da capacidade de coleta dos sais de ácidos graxos insaturados (oleato, linoleato e linolenato) em relação aos sais de ácidos saturados (palmitato e estearato) na flotação de fluorita e apatita. O trabalho de Brandão *et al.* (1994) corroborou essa conclusão quando, em estudos de microflotação com pH alcalino de uma amostra de fluorapatita, um maior poder de coleta foi apresentado pelo linoleato, oleato e linolenato. Os sais dos ácidos palmítico e esteárico (palmitato e estearato) não apresentaram bons resultados na flotação. Os autores justificaram esse resultado devido à baixa solubilidade desses sais em água, em temperatura ambiente, em relação aos sais de ácidos insaturados.

Buscando um reagente alternativo para a separação entre os minerais fosfatados e carbonatados, Schroeder *et al.* (2010) desenvolveram uma pesquisa no intuito de avaliar a influência de um ácido graxo sobre a hidrofobicidade da apatita e calcita, como alternativa aos reagentes normalmente usados na flotação. Constatou-se que o ácido erúxico, presente nas sementes de colza, de *erysimum* e de mostarda, aumentou a característica hidrofóbica desses minerais, podendo ser usado como coletor no processo. Para analisar o caráter coletor do ácido, ele foi aplicado no processo após sua saponificação com KOH. O ácido erúxico saponificado apresentou características de um coletor na flotação.

Vieira *et al.* (2005), que desenvolveram um trabalho sobre flotação de calcita com os óleos oriundos de frutos do pequi, mamona, coco e gergelim, utilizaram a saponificação (hidrólise de ésteres) para tornar o óleo solúvel em água. O método consiste em uma hidrólise de ésteres em meio básico, transformando o óleo em um sabão. O óleo é submetido ao aquecimento com hidróxido de potássio (ou hidróxido de sódio), produzindo-se um sal solúvel em água. O procedimento de saponificação foi realizado utilizando-se KOH. O óleo saponificado foi empregado em processo de microflotação em tubo de

Hallimond modificado, com amostras de calcita. Concluiu-se com o trabalho que o óleo saponificado influencia no rendimento da flotação.

Os estudos sobre flotação de Santos e Oliveira (2012) e de Silva *et al.* (2009) também foram realizados através da saponificação dos óleos vegetais. Para a flotação seletiva entre apatita e calcita com o óleo de jojoba, composto principalmente por ácido gadoleico, ácido erúxico e ácido oleico, o óleo foi saponificado com aquecimento, utilizando-se uma solução alcoólica de NaOH (SANTOS e OLIVEIRA, 2012). Nos estudos com óleo de mamona e algodão, a saponificação também foi realizada no intuito de torná-los solúveis em água. Para tanto, o óleo foi submetido ao aquecimento com hidróxido de sódio, produzindo-se um sal de ácidos graxos solúvel (SILVA *et al.*, 2009).

O procedimento para determinação do grau de saponificação foi descrito por Oliveira (2005). O grau de saponificação do óleo é verificado coletando-se uma alíquota de sabão, à qual se adiciona o etanol neutralizado com NaOH 5 %. Após agitação, realiza-se a titulação da solução com HCl. Através desse procedimento, o autor realiza os cálculos para identificação do grau de saponificação. Para tanto, primeiro calcula-se a concentração de NaOH livre (%), através da equação 10:

$$\%NaOH = \frac{0,04 \cdot V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{M_{amostra}} \cdot 100 \quad (10)$$

O resultado da equação revela a quantidade (g) de NaOH para cada 100 g de amostra, sendo:

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

N_{HCl} a normalidade da solução de HCl;

$M_{amostra}$ a massa da amostra, em gramas;

0,04 corresponde ao miliequivalente da soda.

Em seguida, determina-se a massa de NaOH reagida, calculada pela equação 11, adaptada de Oliveira (2005):

$$M_{NaOH \text{ reagida}} = (V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) - (M_{sab\tilde{a}o} \cdot \frac{\%NaOH}{100}) \quad (11)$$

Em que:

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

C_{NaOH} é a concentração (g NaOH / mL de solução) da solução de NaOH usada na saponificação;

$M_{\text{sabão}}$ é a massa, em gramas, do sabão formado;

% NaOH/100 corresponde à massa de NaOH livre para cada grama de amostra, calculada pela equação 11.

Com o valor da massa de NaOH reagida, calcula-se a massa de óleo reagido, pela equação 12:

$$M_{\text{óleoreagido}} = \frac{M_{\text{NaOHreagida}}}{E_{\text{óleo}}} \quad (12)$$

Sendo:

$M_{\text{NaOHreagida}}$ a massa reagida de NaOH, em gramas;

$E_{\text{óleo}}$ a estequiometria do óleo, a qual é calculada pela multiplicação do índice de saponificação do óleo com a relação entre a massa molecular de NaOH pela massa molecular de KOH. O resultado dessa multiplicação é dividido por 1000.

Por fim, calcula-se o grau de saponificação do óleo, através da equação 13:

$$S_{\text{óleo}} = \frac{M_{\text{óleoreagido}}}{M_{\text{óleo}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Em que:

$M_{\text{óleoreagido}}$ é a massa de óleo reagido, em gramas;

$M_{\text{óleo}}$ é a massa, em gramas, do óleo que foi usado na preparação do sabão.

Com estes cálculos, o autor pode constatar a eficiência do procedimento de saponificação realizado, identificando o grau de saponificação da solução.

Pesquisas com a aplicação de ácidos graxos e óleos vegetais na flotação utilizam o método de saponificação como forma de tornar solúvel o material a ser aplicado como coletor. Além do trabalho de Oliveira (2005), outras pesquisas tratam do procedimento,

estabelecendo as condições de testes. A Tabela 3 apresenta os métodos de saponificação realizados por outros pesquisadores com o intuito de saponificar óleos e ácidos graxos.

Percebe-se, portanto, a importância da reação de saponificação dos óleos vegetais para sua aplicação como coletor na flotação. Esse procedimento será também empregado nesta pesquisa, possibilitando os experimentos de microflotação com a utilização do óleo vegetal de pequi. Considerações sobre esses ensaios, utilizando o tubo de Hallimond, são apresentadas na seção que segue.

Tabela 3 – Métodos de saponificação utilizados na literatura

Autor	Material saponificado	Procedimento
Costa 2012	Óleos vegetais de frutos amazônicos	5 g de material vegetal foram saponificados com 100 mL de solução alcoólica de NaOH 2 %, a uma temperatura de 90 °C e tempo de saponificação de 2 horas.
Martins, 2009	Ácido Oleico	2,5 g de ácido foram misturados a 20 mL água deionizada e gotas de NaOH 10 %. Houve posterior adição de água. O pH da solução foi de 11.
Albuquerque, 2010	Líacid 1218 e óleo de soja	20 g de material foram adicionados a 18,2 mL de água e 28,5 mL de solução de NaOH 10 %, mantendo agitação por 15 min. O aquecimento foi à temperatura de 70 °C. Após todo o procedimento, adicionou-se quantidade de água a 50 °C suficiente para completar 1 L de solução.
Santos, 2014	Óleo de soja	5 g de óleo de soja e 7,15 g de solução de NaOH 10%, esta última misturada a 7,85 g de água de processo, foram aquecidos a 65 °C. Com esta temperatura, óleo e solução de hidróxido de potássio foram misturados, aquecidos a 70 °C por 15 min sob agitação constante. Então, adicionou-se 180 g de água para diluição, misturando-se a solução por 10 min.

Fonte: Autoria própria.

4.6. Ensaios de microflotação

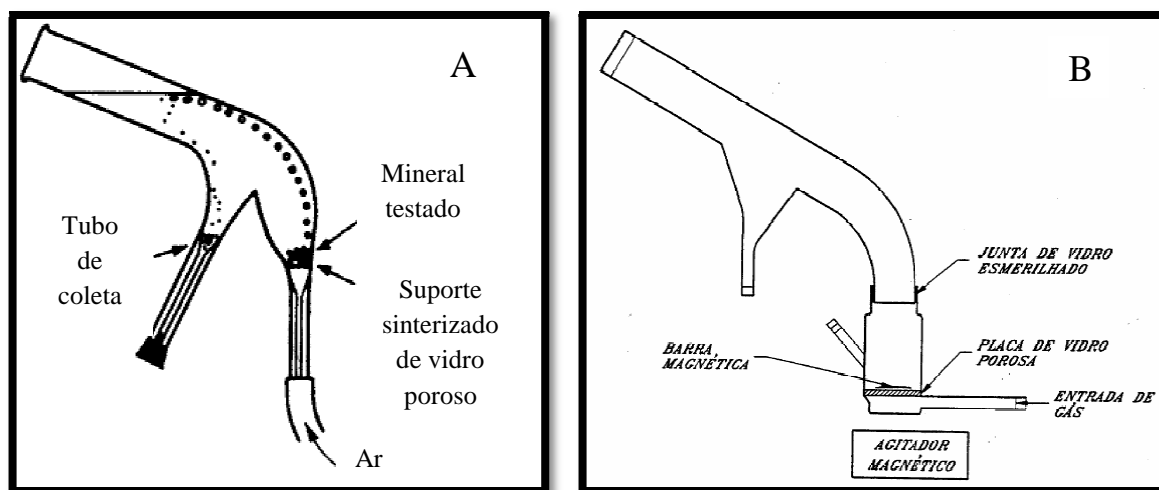
As interações entre reagentes e minerais em operações de flotação são avaliadas através de técnicas conhecidas, de forma geral, como critérios de flotabilidade, que fornecem indicativos da flotabilidade ou hidrofobicidade de um dado mineral. Duas

técnicas bastante utilizadas como critérios de flotabilidade são os testes de microflotação em tubo de Hallimond e medidas de ângulo de contato (RODRIGUES, 2009).

Testes de flotabilidade são realizados nas partículas minerais liberadas como forma de avaliar uma série de coletores e reguladores adequados, e para determinar o pH eficaz para a flotação. Na técnica do tubo de Hallimond, prevalecem as condições dinâmicas. As partículas minerais são confinadas sobre um suporte de vidro sinterizado no interior do tubo contendo a água destilada e o coletor sob teste. Com a injeção de ar, as bolhas são produzidas através da placa de vidro poroso, e quaisquer partículas minerais hidrofóbicas são levantadas pelas bolhas, que rompem com a superfície da água, permitindo que as partículas caiam no tubo de coleta (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

Através do tratamento de uma amostra de mineral puro, ou uma mistura de sais minerais puros (galena, por exemplo, e quartzo), a massa de mineral coletado no tubo pode ser relacionada à flotabilidade. Assim, a flotabilidade é medida em função da massa flotada. O tubo de Hallimond tem como vantagem eliminar o ensaio dispendioso. No entanto, neste teste não são utilizados agentes de espuma (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006). A Figura 4 apresenta a estrutura do tubo de Hallimond.

Figura 4 – Tubo de Hallimond



A) Tubo de Hallimond (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006). B) Tubo de Hallimond modificado (GUIMARÃES, 1997 *apud* OLIVEIRA, M., 2007).

Os trabalhos de Brandão *et al.* (1994), Vieira *et al.* (2005), Costa (2012) e Alves *et al.* (2013) são exemplos de pesquisas que utilizaram o tubo de Hallimond como método para estudos de microflotação. Brandão *et al.* (1994) estudaram a aplicação de coletores

vegetais na flotação de apatita, relacionando os ácidos graxos presentes nos óleos de arroz, soja e linhaça com os resultados encontrados. Vieira *et al.* (2005) utilizaram os testes de microflotação aplicando óleos vegetais de coco, mamona, pequi e gergelim na flotação de calcita. Costa (2012) realizou testes com tubo de Hallimond na flotação de apatita, calcita e quartzo, utilizando óleos vegetais amazônicos como coletores, enquanto Alves *et al.* (2013), com o mesmo método, aplicaram os óleos de semente de maracujá e babaçu.

Analisando os citados trabalhos, é possível perceber algumas condições semelhantes nos testes de microflotação, como os tempos de flotação e peso do mineral puro aplicado, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de microflotação em tubo de Hallimond

Condições	Valores			
	Brandão <i>et al.</i> 1994	Vieira <i>et al.</i> 2005	Costa 2012	Alves <i>et al.</i> 2013
Mineral	Apatita	Calcita	Apatita, calcita e quartzo	Apatita, calcita e quartzo
Vazão de ar	60 mL/min	197 mL/min	40,0 cm ³ /min	40,0 cm ³ /min
Condicionamento (min)	5	3	7	4
Tempo de flotação (min)	1	1	1	1
Massa do mineral (g)	1	2	1	1
Faixa granulométrica (µm)	-210 +75	-115 +60	-300 +106	-300 +106
Solução coletora (mL)	180	100	180	-
pH	Variável	Variável	Variável	9,5 (aprox.)

Fonte: Autoria própria.

A microflotação em tubo de Hallimond é vantajosa em relação ao seu fácil manuseio e boa reprodutibilidade dos resultados (RODRIGUES, 2009). Tendo em vista essas vantagens e baseando-se nas pesquisas observadas com a utilização deste equipamento, o tubo de Hallimond será empregado nos testes de microflotação deste estudo.

4.7. Pequi (*Caryocar brasiliense*)

O pequi, também conhecido como piqui ou piquiá, é um fruto de cheiro forte e característico utilizado na culinária da região Centro-Oeste, Norte e parte do Nordeste do país. O pequizeiro é uma árvore com utilidades variadas, desde sua madeira até o fruto,

com aplicações na indústria artesanal, culinária, na farmácia popular e indústria cosmética. Apresenta também potencial de uso para a produção de combustíveis e lubrificantes. Tendo em vista essa gama de possibilidades de utilização, a planta exerce papel fundamental na socioeconomia nas regiões onde é encontrada (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

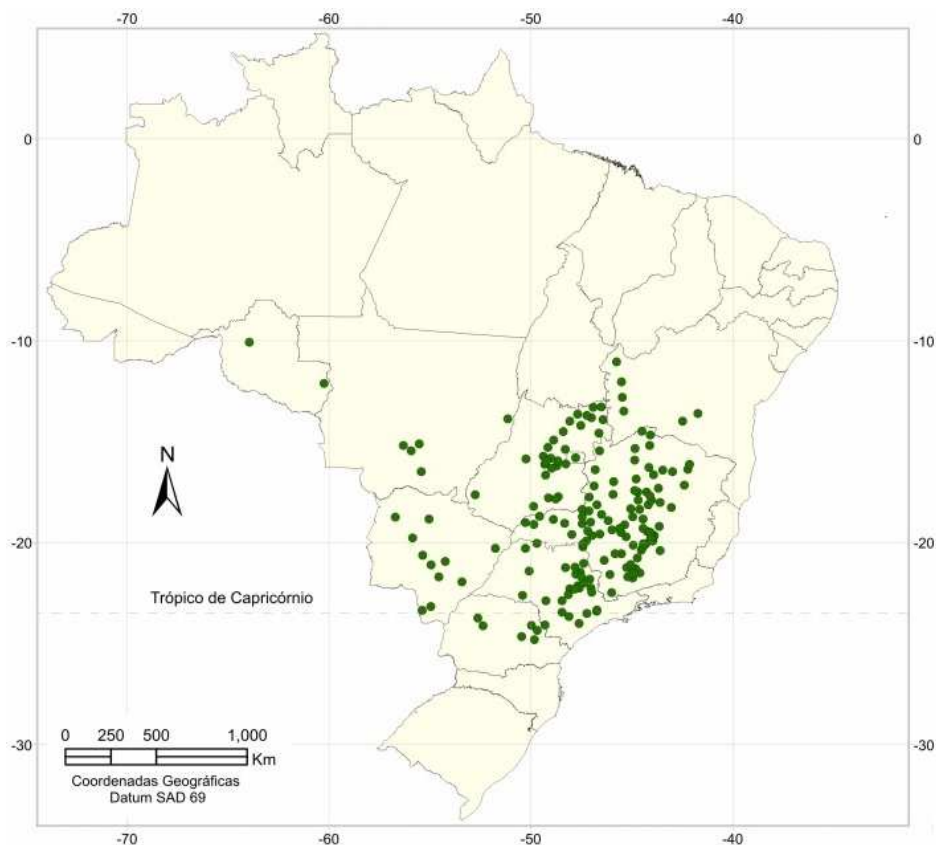
A espécie do pequi pertence à família *Caryocaraceae*, composta de 25 espécies reunidas em dois gêneros, *Caryocar* e *Anthodiscus* (OLIVEIRA *et al.*, 2008). A espécie de maior presença no Cerrado do Planalto Central é o *Caryocar brasiliense* Camb. A espécie *Caryocar brasiliense* se divide em duas subespécies: *Caryocar brasiliense subsp. brasiliense* de porte arbóreo com ampla distribuição, e *C. brasiliense subsp. Intermedium* de porte arbustivo com ocorrência restrita no citado bioma.

O gênero *Caryocar* vem do grego *caryon* (núcleo ou noz) + *kara* (cabeça), fazendo referência à sua forma esférica. O epíteto específico *brasiliense* faz alusão à origem do fruto, que é nativo do Brasil. O nome vulgar pequi tem origem na língua tupi, *py* (pele, casca) + *qui* (espinho), decorrente do caroço espinhoso característico da espécie. Os nomes vulgares do fruto podem variar entre os estados onde a espécie incide, podendo ser chamado de pequiá, pitiá, pequiá-verdadeiro e pequiá-vermelho na Bahia; pequi ou piqui em estados como Mato Grosso, São Paulo e no Distrito Federal; e, em Minas Gerais, pequi, pequi-do-cerrado e saco-de-bode (CARVALHO, 2009).

O *Caryocar brasiliense* ocorre nas seguintes unidades da Federação: Bahia, Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Rondônia, São Paulo e Tocantins. A espécie pode ser encontrada ainda na Bolívia e no Paraguai. Também há ocorrência de pequi na Reserva Florestal de Sacavém, no Maranhão. Entretanto, essa ocorrência pode ser reputada a outra espécie do gênero *Caryocar* (CARVALHO, 2009). A Figura 5 observa-se as regiões de ocorrência natural do *Caryocar brasiliense* no Brasil.

O pequizeiro possui porte arbóreo, podendo atingir uma altura de 8 a 12 m, existindo, entretanto, plantas que atingem 7 e 5 m em determinadas regiões (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Já em Emas (próximo a Pirassununga/SP), a espécie raramente ultrapassa 1,50 m de altura. O tronco é tortuoso, e o fuste – parte que vai do solo até os primeiros ramos – atinge no máximo 5 m de comprimento. A copa é espalhada e arredondada (CARVALHO, 2009).

Figura 5: – Locais de ocorrência natural do pequizeiro (*Caryocar brasiliense*)



Fonte: Carvalho (2009).

Durante a estação seca, ocorre uma redução parcial da folhagem. A floração ocorre logo após a emissão das folhas novas e entre três e quatro meses após a floração os frutos alcançam a maturidade (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Os meses de floração compreendem junho a outubro no Distrito Federal, setembro a novembro em Minas Gerais, e setembro a dezembro no Mato Grosso do Sul e São Paulo. Os frutos maduros ocorrem de outubro a janeiro no DF, de outubro a fevereiro em Mato Grosso do Sul, e de dezembro a maio em São Paulo (CARVALHO, 2009).

A espécie é rústica, sendo aparentemente pouco exigente em relação aos solos, ocorrendo naturalmente em solos de fertilidade química baixa. O pequizeiro se adapta bem às condições naturais dos solos do Cerrado (OLIVEIRA *et al.*, 2008; CARVALHO, 2009). No Cerrado, compreendendo os estados da Bahia, Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso, Minas Gerais, Paraná e São Paulo, o pequizeiro incide com frequência de até 95 indivíduos por hectare. No Pantanal Mato-Grossense, onde também é possível encontrar a espécie, essa incidência é de até 35 indivíduos. O pequizeiro também pode ser encontrado no Bioma Mata Atlântica em regiões de Minas Gerais (CARVALHO, 2009). A Figura 6

apresenta uma árvore da espécie no município de Corumbá, em Goiás, no período de floração.

Figura 6 – Pequizeiro



Fonte: Autoria própria.

Figura 7 – Flor do Pequizeiro



Fonte: Autoria própria.

Lima *et al.* (2007) apresentam, dentre outros aspectos, a caracterização física do fruto. O pequi é constituído pelo exocarpo (casca); pelo mesocarpo externo, que constitui a chamada polpa branca, que possui coloração pardo-acinzentada; o mesocarpo interno, que corresponde à polpa amarela e se refere à parte comestível do fruto; e o endocarpo, espinhoso, que protege a amêndoa. O pequi não presta quando colhido antes do amadurecimento, e não amadurece quando abafado. Portanto, a melhor opção é apanhá-lo após sua queda no chão. Uma árvore de pequizeiro produz de 500 a 2 mil frutos. O peso do pequi varia de 30 a 400 g, contendo geralmente de uma a duas sementes, e raramente três a quatro sementes (LIMA *et al.*, 2007; CARVALHO, 2009).

4.7.1. Caracterização química e composição em ácidos graxos

O pequi é um fruto que apresenta teores de vitaminas, óleo, proteínas, dentre outros componentes, e a presença dessas substâncias o faz útil e importante na alimentação humana, bem como o qualifica para outras atividades. Lima *et al.* (2007) apresentam a composição centesimal do fruto do pequizeiro, conforme descrita na Tabela 5, mostrando a quantidade encontrada de diferentes componentes do fruto.

Tabela 5 – Composição centesimal da polpa e amêndoa do pequi em base úmida*

Constituintes	Polpa	Amêndoa
Umidade (%)	41,50 ± 2,00	8,68 ± 0,08
Cinzas (g)	0,63 ± 0,01	4,01 ± 0,51
Proteínas (g)	3,00 ± 0,13	25,27 ± 0,74
Lipídios (g)	33,40 ± 3,76	51,51 ± 0,35
Carboidratos (g)	11,45	8,33
Fibra alimentar total (g)	10,0 ± 0,2	2,2 ± 0,1
Valor Energético Total (kcal)	358,4	598,3

*Valores expressos como média± desvio-padrão

Fonte: Lima *et al.* (2007).

O pequi é um fruto que possui uma grande quantidade de ácidos graxos, o que levou ao desenvolvimento desta pesquisa, vislumbrando seu potencial como coletor nos processos de flotação. Zuppa (2001), ao realizar a análise de óleos vegetais de frutos do Cerrado, observou que a amêndoa e polpa do pequi apresentaram alta viabilidade de

extração. A extração foi realizada com sementes e polpas trituradas e secas em estufa, sob temperatura de 110 °C por, em média, duas horas. Utilizou-se o extrator Soxhlet, aplicando-se como reagente o hexano. A caracterização dos óleos vegetais foi realizada por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução.

O rendimento de extração foi calculado com base na massa obtida de óleo vegetal em relação à massa de amostra seca de sementes ou polpas utilizadas no processo de extração. O rendimento de extração da amêndoa foi de 58,6 %. A polpa teve um rendimento de 51,9 %. Dentre os diversos frutos analisados, o menor rendimento de extração foi de 0,3 % e o maior atingiu o limite de 59,2 % (ZUPPA, 2001). Desta forma, tem-se o pequi dentre os frutos que apresentam os mais altos potenciais de extração de óleo vegetal. Com relação à composição de ácidos graxos, o fruto apresenta maior concentração de ácido palmítico, representando 35,7 % do total de ácidos graxos da amêndoa e 41,1 % na polpa, e ácido oleico, sendo 49,7 % na amêndoa e 54 % no total de ácidos graxos da polpa.

Lima *et al.* (2007) também realizaram um trabalho de caracterização do óleo vegetal extraído da polpa e da amêndoa do pequi, identificando o perfil em ácidos graxos. O óleo foi extraído de amostras secas do fruto, e a caracterização realizada com cromatógrafo a gás. Constatou-se que a polpa do fruto de pequi é rica em lipídeos, correspondendo a 33,4 % de sua composição. Os resultados indicam que, tanto na polpa quanto na amêndoa, predominam os ácidos graxos insaturados, com 61,35 % e 52,17 %, respectivamente.

A polpa possui maior concentração de ácido oleico (55,87 %), seguido do ácido palmítico (35,17 %). Detectou-se a presença em menor quantidade de outros ácidos, dentre eles o ácido linoleico, com 1,53 %. Na amêndoa, predominam os ácidos palmítico e oleico em quantidades praticamente iguais, sendo, respectivamente, 43,76 % e 43,59 % (LIMA *et al.*, 2007). A Tabela 6 apresenta a composição em ácidos graxos da polpa e amêndoa do pequi.

O trabalho de Lopes *et al.* (2012) apresenta resultados semelhantes às pesquisas de Zuppa (2001) e Lima *et al.* (2007). Os resultados demonstram a predominância dos ácidos oleico e palmítico na polpa do pequi, tendo maior incidência de ácido oleico, o qual representa mais da metade do total de ácidos graxos da polpa do fruto.

Tabela 6 – Composição percentual de ácidos graxos na polpa e amêndoa do pequi

Ácidos graxos		Lima <i>et al.</i> (2007)*		Zuppa (2001)	
		Polpa (%)	Amêndoa (%)	Polpa (%)	Amêndoa (%)
Láurico	C12:0	0,04 ± 0,00	Nd	-	-
Mirístico	C14:0	0,13 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,2	0,4
Palmítico	C16:0	35,17 ± 0,27	43,76 ± 0,04	41,1	37,5
Palmitoleico	C16:1	1,03 ± 0,00	1,23 ± 0,03	0,5	0,8
Estearico	C18:0	2,25 ± 0,04	2,54 ± 0,06	1,9	3,0
Oleico	C18:1 n-9	55,87 ± 0,30	43,59 ± 0,16	54,0	49,7
Vacênico	C18:1	-	-	0,3	0,2
Cis-vacênico	C18:1 n-7	1,90 ± 0,08	1,38 ± 0,01	-	-
Linoleico	C18:2	1,53 ± 0,02	5,51 ± 0,08	0,9	7,0
Linolênico	C18:3	0,45 ± 0,00	0,09 ± 0,00	-	0,1
Araquídico	C20:0	0,23 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,2	0,4
Gadoleico	C20:1	0,27 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,7	0,2
Docosaexaenóico	C22:6	nd	0,19 ± 0,02	-	-
Cis-11-eicosenóico	C20:1 n-9	-	-	0,2	-
Behênico	C22:0	-	-	-	0,3
Lignocérico	C24:0	-	-	-	0,4
Total de saturados		37,97	47,17	43,4	42
Total de insaturados		61,35	52,48	56,6	58
Não identificados		0,68	0,35	-	-

nd = não detectado

* Valores expressos como média ± desvio-padrão

Fonte: Adaptado de Lima *et al.* (2007) e Zuppa (2001).

Monteiro (2013) desenvolveu um estudo da casca do pequi, considerando como casca o conjunto formado pelo epicarpo e o mesocarpo externo. Desta maneira, as análises da autora incluem o mesocarpo externo, que se denominou nesta pesquisa de polpa branca. A Tabela 7 apresenta a composição centesimal deste conjunto.

Tabela 7 – Composição centesimal da casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) em base integral (g / 100 g de amostra)

Constituintes	Casca (g / 100 g de amostra)
Umidade	85,79 ± 0,0046
Cinzas	0,36 ± 0,0004
Proteínas	0,59 ± 0,0203
Lipídios	0,15 ± 0,0190
Fibra alimentar	6,52 ± 0,8093
Fibra solúvel	1,47 ± 0,1585
Fibra insolúvel	5,05 ± 0,8760
Carboidratos não fibrosos	6,59
Valor Energético Total (kcal / 100 g)	30,07

*Valores expressos como média± desvio-padrão, n=3.

Fonte: Monteiro (2013).

Observa-se que o conjunto epicarpo (ou exocarpo) e mesocarpo externo (polpa branca) possui lipídeos em sua composição. Apesar de ser um percentual inferior ao observado na polpa amarela por Lima *et al.* (2007), que é de 33,40 g / 100 g, destaca-se que a polpa branca constitui um dos componentes mais expressivos em relação à massa total do pequi. O valor médio da relação massa da casca sobre massa dos frutos apresentado por Vera *et al.* (2005) foi de 76,72 %, valor que indica uma elevada massa de casca em relação ao fruto inteiro. Salienta-se que a parte referente à casca na pesquisa de Vera *et al.* (2005) engloba o mesocarpo externo, isto é, a polpa branca, e o exocarpo.

Desta maneira, considerando a representatividade deste material em relação à composição do pequi e sendo este um passivo ambiental, acredita-se que a sua utilização industrial deve ser considerada e estudada através da extração e aplicação do óleo na flotação.

4.7.2. Características físicas do fruto e potencial de produção do óleo de pequi

A cultura do pequi ainda se baseia no extrativismo. Entretanto, estudos voltados para a viabilidade de sua produção comercial estão sendo realizados. Buzin (2009), cuja pesquisa analisou a sustentabilidade econômica da produção de pequi no território Kalunga

de Goiás, concluiu que esta produção é viável do ponto de vista ambiental, econômico, bem como social, contribuindo com a comunidade local.

A comercialização de pequi é alta no estado de Goiás nos períodos de safra. No ano de 2012, o CEASA/GO ofertou 1.733,955 toneladas do fruto, sendo deste total 32,826 % produzidos em Goiás e 67,174 % advindos de outros estados. O pequi em conserva teve um volume de uma tonelada, sendo 100 % proveniente do estado de Goiás (GOIÁS, 2012). O beneficiamento do fruto já é atividade recorrente no estado, tendo-se em vista sua comercialização na forma de conservas observada não apenas no CEASA, como também no Mercado Central de Goiânia e outros estabelecimentos comerciais. Empresas especializadas fabricam as conservas e outros produtos derivados, como o óleo de pequi utilizado nesta pesquisa.

As características físicas de frutos oriundos de cinco regiões do estado de Goiás, que apresentam elevada ocorrência natural de pequizeiros, foram avaliadas no trabalho de Vera *et al.* (2005). Observou-se que as médias da massa do fruto, da altura, dos diâmetros do caroço, da massa da polpa e da massa da amêndoa foram significativamente diferentes entre as regiões e entre plantas dentro de áreas e regiões, reforçando a hipótese de que as regiões de produção de pequi em Goiás apresentam épocas distintas de maturação de frutos e caroços, com massas e volumes diferentes (VERA *et al.*, 2005).

Os caroços de pequi apresentaram massa média de 18,10 g com coeficiente de variação de 15,73 %, e altura média de 3,9 cm com coeficiente de variação de 8,76 %. A média da massa da polpa foi de 7,26 g e apresentou um coeficiente de variação de 36,81 %. As amêndoas, por outro lado, apresentaram massa média de 1,75 g e coeficiente de variação de 14,45 %.

A média geral da massa do fruto de pequi foi de 125,06 g. O intervalo de variação geral foi de 31,66 g a 496,13 g. A região em Mambaí, nordeste do estado, apresentou frutos com maior massa. A média da massa da casca, nos frutos do estado de Goiás, foi de 95,40 g.

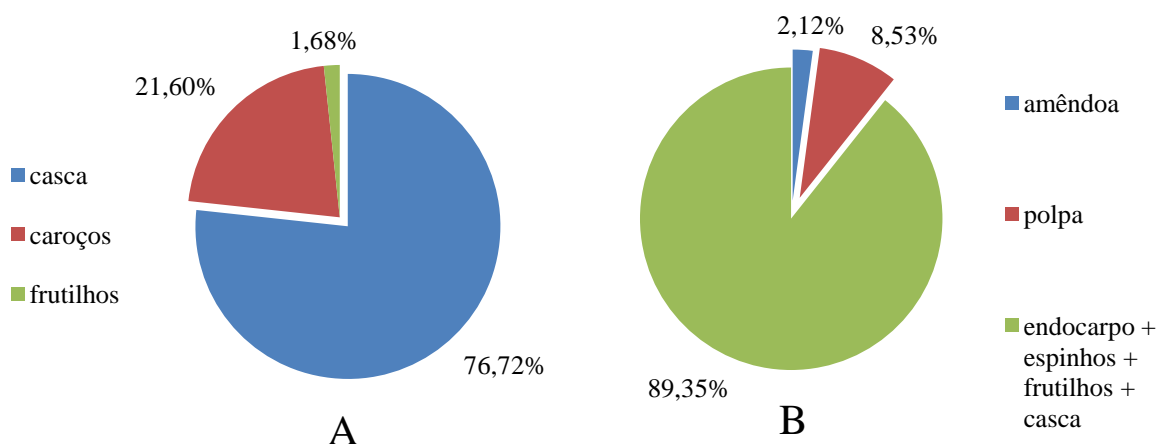
Os valores médios da relação massa da casca sobre massa dos frutos apresentou pequena variação entre as regiões estudadas, e o valor médio encontrado foi de 76,72 %, o que indica uma elevada massa de casca em relação ao fruto inteiro (VERA *et al.*, 2005).

Salienta-se que a parte referente à casca citada pelos autores engloba o que se denominou neste trabalho de polpa branca e o exocarpo.

A relação entre a massa total da polpa e a massa dos frutos para todas as cinco regiões analisadas foi de 8,53 %. Em relação ao caroço, o valor médio indica que a polpa representa 40,74 % da massa do caroço, enquanto a amêndoa representa 10,19 % (VERA *et al.*, 2005).

Dentre as conclusões do trabalho, os autores destacam que aproximadamente um quarto da massa do fruto é constituído por caroços e frutinhos, e cerca de 40 % do caroço é constituído de polpa fresca. O rendimento médio, portanto, é de 8,5 % de polpa em relação à massa total do fruto (VERA *et al.*, 2005).

Figura 8 – Distribuição média dos componentes do fruto (A) e do caroço (B) em relação à massa total do fruto, em pequizeiros (*Caryocar brasiliense* Camb.) oriundos de cinco regiões do estado de Goiás (2004)



Fonte: Vera *et al.* (2005).

Observando os resultados apresentados por Vera *et al.* (2005) e as informações apresentadas por Carvalho (2009), é possível calcular a quantidade de polpa amarela que se pode obter por árvore e por hectare. Considerando a massa média do fruto de 125,06 g (VERA *et al.*, 2005) e o percentual médio da polpa amarela de 8,53 % em relação a massa total, tem-se, em média, 10,67 g de polpa amarela por fruto.

No Cerrado, compreendendo, dentre outros, o estado de Goiás, o pequizeiro incide com frequência de até 95 indivíduos por hectare. Uma árvore de pequizeiro produz de 500 a 2 mil frutos (CARVALHO, 2009). Considerando estes dados, a produção de polpa

amarela por pequiheiro pode variar em média de 5.335 g a 21.340 g. Para uma população de 95 indivíduos por hectare, essa produção pode ser em média de 506.825 g a 2.027.300 g de polpa amarela por hectare, ou seja, de cerca de meia tonelada a duas toneladas de polpa.

Segundo informações da Embrapa, o rendimento de óleo da polpa do pequi é de 30 a 40 % em peso do fruto. Em um hectare, com espaçamento de 10 m x 10 m, tem-se uma produtividade de aproximadamente 1.200 caixas de fruto por ano. Cada hectare de plantação produz até 3.200 litros de óleo (EMBRAPA, acesso em ago. 2014).

Portanto, o pequiheiro, além de ser uma das espécies com maior potencial de extração de óleo através do método Soxhlet em laboratório, conforme já observado por Zuppa (2001), também constitui um grande produtor de óleo por hectare de área com incidência da espécie.

4.7.3. Fatores que indicam o potencial do pequi como coletor

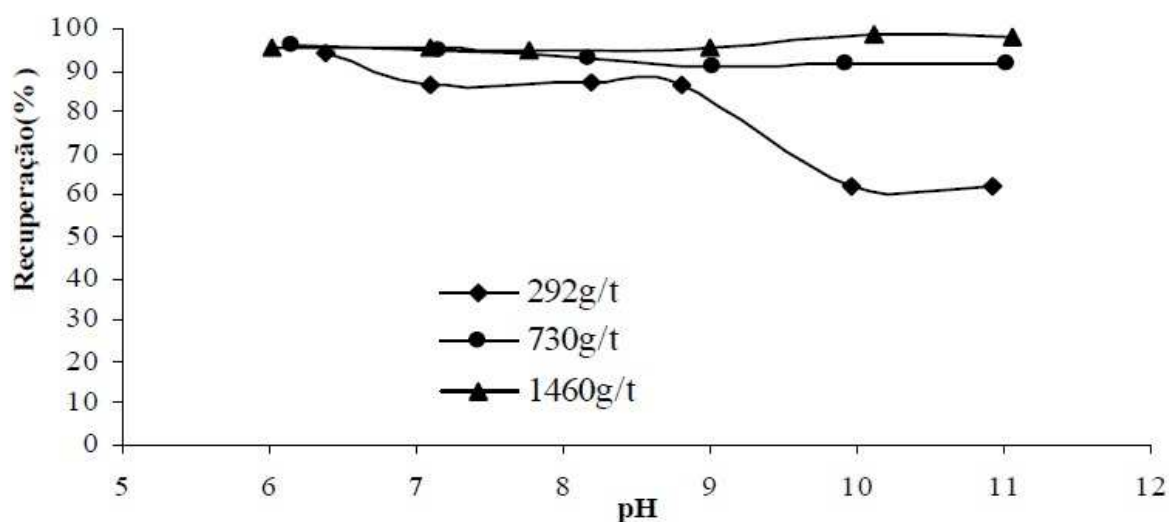
O perfil da composição de ácidos graxos do pequi sugere seu potencial como coletor em flotação por alguns motivos. Brandão *et al.* (1994) realizaram testes de microflotação em tubo de Hallimond com apatita pura, usando como coletores sais de sódio dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico, em função do pH. Os resultados demonstraram que os ácidos graxos insaturados (linoleico, oleico e linolênico) tiveram desempenho superior em relação aos saturados.

Dando continuidade a este estudo de flotação, Ledo *et al.* (2004) e Vieira *et al.* (2005) realizaram testes de microflotação com amostras de calcita, utilizando como reagentes coletores os óleos vegetais de gergelim, coco, pequi e mamona. Os pesquisadores utilizaram no procedimento 2 g de calcita condicionada em 100 mL de solução coletora, tempo de condicionamento de 3 minutos, vazão de ar de 197 mL/min e tempo de flotação de 1 minuto. Foram determinadas as curvas de flotabilidade em função do pH, em três diferentes concentrações. Os resultados revelam o potencial do óleo de pequi como coletor na flotação, e são apresentados na Figura 9.

Como descrito por Lima *et al.* (2007), tanto na polpa amarela quanto na amêndoa do fruto predominam os ácidos graxos insaturados. Dentre os ácidos presentes na polpa, 61,35 % são ácidos insaturados, com predomínio do ácido oleico. Apesar da presença

significativa do ácido palmítico, saturado, a grande composição de ácidos insaturados pode gerar um expressivo poder de coleta. Acredita-se ainda que possa haver uma ação combinada dos sais de ácidos graxos presentes no fruto que ocasione um poder de coleta satisfatório no processo.

Figura 9 – Flotação de calcita com óleo de pequi



Fonte: Vieira *et al.* (2005).

Alves *et al.* (2013) constataram que o coletor do óleo de maracujá apresentou melhor desempenho que o coletor de babaçu, sugerindo que os ácidos graxos insaturados são os responsáveis pelo maior poder de coleta das partículas. Enquanto o coletor de maracujá atingiu a flotabilidade máxima da apatita na concentração de 5 mg/L, o coletor de babaçu atingiu a mesma flotabilidade com o dobro dessa concentração (10 mg/L). Pode-se, segundo os autores, atribuir este resultado ao fato de o óleo de maracujá possuir uma predominância de ácidos graxos insaturados em sua molécula (28 % de ácido oleico e 48% de ácido linoleico). Já o óleo de babaçu possui teores significativos de ácidos graxos saturados (45 % de ácido láurico e 16 % de ácido mirístico).

Analisando-se as informações da Tabela 2, observa-se que os óleos vegetais usados na flotação, com resultados positivos na recuperação dos minerais, são compostos por grande quantidade de ácidos graxos insaturados. O óleo de semente de maracujá, por exemplo, que obteve ótimos resultados nos trabalhos de Costa (2012) e Alves *et al.* (2013), possui mais de 80 % de ácidos insaturados. Da mesma forma, o óleo de jojoba possui, dentre seus ácidos graxos, mais de 90 % de ácidos insaturados. Apesar de o pequi possuir

uma menor porcentagem de ácidos graxos insaturados em relação aos outros óleos citados, a pesquisa de Vieira *et al.* (2005) confirma o potencial coletor do pequi para a calcita.

Além disso, os óleos vegetais utilizados nos estudos que constam na Tabela 2 compõem-se, em grande parte, pelo ácido oleico, havendo também a incidência de ácido palmítico em vários frutos. O pequi possui tais ácidos em quantidade significativa (acima de 90 % do total de ácidos graxos), acentuando a percepção de seu potencial como reagente coletor.

Considerando o trabalho de Brandão *et al.* (1994), os trabalhos de Ledo *et al.* (2004) e Vieira *et al.* (2005), que apresentam bons resultados de desempenho do óleo de pequi como coletor de calcita, bem como os dados da composição em ácidos graxos do óleo de pequi apresentado por Lima *et al.* (2007), este trabalho objetiva a realização de testes para análise do desempenho do óleo extraído deste fruto na flotação de apatita.

4.8. Rochas fosfáticas

O fósforo é um mineral não metálico, contido nas rochas de origem sedimentares, ígneos e bioenergéticos. As jazidas de fosfato de origem geológica sedimentar estão, de forma geral, associadas com materiais derivados da vida animal. As rochas de origem ígnea decorrem da atividade de erupção dos vulcões. Existem ainda os depósitos de origem bioenergética, originados de dejetos de aves. Entretanto, os depósitos sedimentares e de origem ígnea são os mais importantes economicamente (SOUZA e FONSECA, 2008; ALBUQUERQUE, 2010).

No Brasil, cerca de 80 % das jazidas de fosfato são de origem ígnea, com presença acentuada de rocha carbonatítica e minerais micáceos com baixo teor de P_2O_5 . O patrimônio fosfático brasileiro está distribuído nos estados produtores de Minas Gerais (67,9 %), Goiás (13,8 %) e São Paulo (6,1 %), que juntos participam com 87,8 % das reservas do país. O restante está distribuído entre os estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia e Paraíba (SOUZA e FONSECA, 2008).

Os fosfatos são classificados como minerais levemente solúveis, apresentando solubilidade menor que os minerais altamente solúveis, representados pela halita (NaCl) e silvita (KCl), mas superior à maioria dos óxidos e silicatos. Os minerais fosfatados de

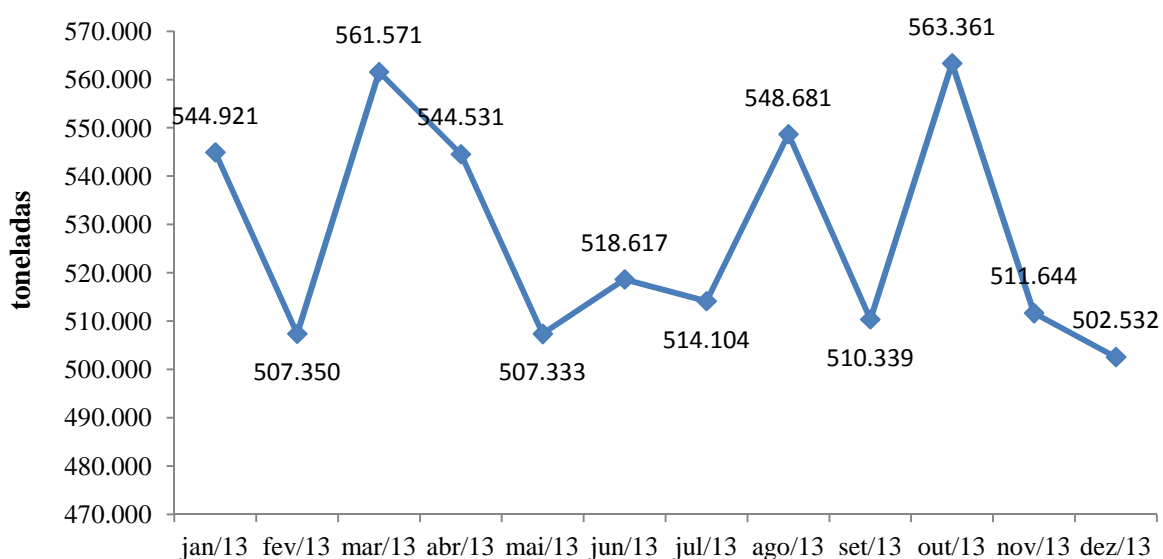
maior importância econômica são a apatita, pirocloro, barita, fluorita, scheelita, magnesita e gipsita (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976 *apud* ALBUQUERQUE, 2010).

As rochas fosfáticas de origem ígnea são normalmente constituídas de apatita, argilo-minerais, magnetita, hematita, minerais hidratados de ferro, barita, quartzo, carbonatos (calcita e dolomita), fosfatos secundários de alumínio e ferro, micas e minerais de titânio (DANA, 1976 *apud* ALBUQUERQUE, 2010).

O setor mineral brasileiro apresenta dados economicamente relevantes. A produção mineral em 2011 foi de US\$ 53 bilhões, representando um crescimento na última década de 550 %, conforme dados do Departamento Nacional de Produção Mineral e do Instituto Brasileiro de Mineração (2012). O setor cresceu consideravelmente, revelando a importância de estudos e inovações para esta indústria. O saldo da balança comercial mineral brasileira superou os 29 bilhões de dólares em 2012.

A produção de fosfato também é significativa, com indicativos de crescimento. Segundo informações do Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM (2012), em 2011 a produção brasileira de fosfato foi de 1,8 milhão de toneladas. No ano de 2013, a produção atingiu mais de 6 milhões de toneladas (DNPM, 2014) como mostra a Figura 10. Portanto, o setor mineral é um setor de grande produção e movimentação monetária, está em expansão e existe potencialidade de aplicação da tecnologia desenvolvida neste trabalho.

Figura 10 – Produção beneficiada de fosfato no primeiro semestre de 2013



Fonte: DNPM / DIPLAM (2014).

4.8.1. Apatita

A maioria dos minérios de fósforo das rochas fosfatadas pertence ao grupo da apatita ($\text{Ca}_5(\text{Cl, F, OH})(\text{PO}_4)_3$), um fosfato cristalino de cálcio com flúor, com teor de P_2O_5 oscilando de 4 a 15 %. Os depósitos de apatita possuem uma complexa mineralogia, contendo impurezas que influenciam na recuperação de fósforo nas usinas de beneficiamento desses minérios. Em virtude disso, pesquisas e melhorias tecnológicas já foram realizadas na tentativa de aproveitamento da apatita (SOUZA e FONSECA, 2008).

A flotação de apatita é objeto de diversos estudos, que buscam, dentre outros objetivos, descobrir novos reagentes coletores para este tipo de mineral, bem como em detectar os fatores que alteram os resultados da flotação. O estudo de técnicas de separação seletiva entre os minerais fosfatados também são encontrados, como o trabalho de Albuquerque (2010), que identificou as rotas de flotação direta de apatita e flotação de calcita seguida da flotação de apatita como duas boas opções para a concentração do minério fósforo-uranífero de Itatiaia.

No setor de beneficiamento de fosfatos, as primeiras colunas de flotação industriais, de grande porte, entraram em operação em 1993, na Bunge Fertilizantes, unidade Araxá. Posteriormente, outras unidades de beneficiamento de fosfato passaram a utilizar a flotação em coluna. Unidades de beneficiamento de apatita operadas pelas empresas Bunge Fertilizantes, Unidade de Araxá (Minas Gerais) e Unidade Cajati (São Paulo), Fertilizantes Fosfatados Fosfértil (Vale Fertilizantes), Complexo Tapira (Minas Gerais) e Complexo Catalão (Goiás), e Galvani Ind. Com. e Serviços, Mina de Lagamar (Minas Gerais), contam com colunas de flotação industriais instaladas (TAKATA, 2006).

4.8.2. Potencial zeta da apatita na ausência e presença de coletores aniônicos

O potencial zeta é um potencial eletrocinético que surge a partir do movimento de cargas elétricas. Uma partícula com excesso de carga em sua superfície movimenta-se, em relação ao líquido, sob a ação de um campo elétrico. Com esse movimento, os íons adsorvidos, juntamente com moléculas de água próximas à superfície da partícula, acompanham o sólido, gerando um potencial eletrocinético, conhecido como potencial zeta (BALTAR, 2008).

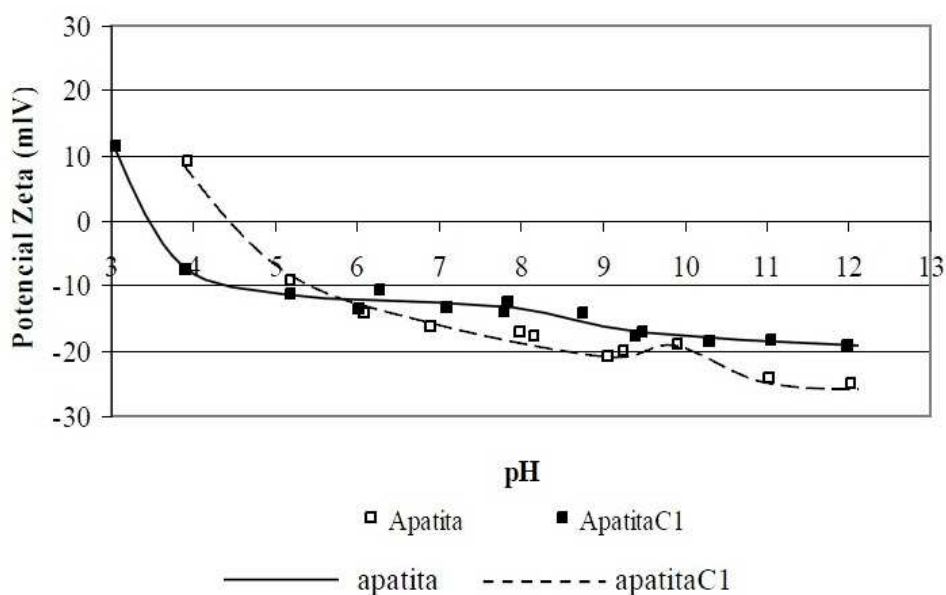
A análise do potencial zeta das partículas minerais é utilizada no estudo da flotação. A identificação dos mecanismos principais de geração de carga na interface mineral-solução aquosa é importante para a obtenção de uma maior seletividade na separação de minerais por flotação. Desta maneira, a determinação do potencial zeta das partículas minerais leva a uma maior compreensão dos mecanismos de adsorção de surfatantes na superfície desses minerais (MONTE e PERES, 2004).

Testes de flotabilidade de apatita e calcita na microflotação com tubo de Hallimond descritos por Mishra (1979 *apud* OLIVEIRA, M., 2007), revelaram que, sob certas condições, ambos os minerais são flotáveis quando cloreto de dodecilamina (amina primária) é empregado como coletor. Observou-se que a recuperação de apatita aumenta com aumento no valor negativo do potencial zeta. Desta maneira, um aumento na carga negativa de superfície da apatita suscita uma maior adsorção dos íons de dodecilamina carregados positivamente.

Observando a literatura sobre o tema, Oliveira, M. (2007) constata que as propriedades eletrocinéticas variam de acordo com o grau de substituição iônica da estrutura cristalina dos minerais. Portanto, a autora conclui que apatitas de diferentes origens podem ter diferentes pontos de carga zero. Neste sentido, seu estudo investigou o potencial zeta de duas amostras distintas de apatita, denominadas Apatita e Apatita C1. O eletrólito utilizado nos ensaios foi o KNO_3 10^{-3}M . O potencial zeta desses minerais em faixa ampla de pH são apresentados na Figura 11.

Diferenças significativas na variação do potencial zeta em função do pH são observadas 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 meio neutro e alcalino a superfície da apatita ficou carregada negativamente (OLIVEIRA, M., 2007).

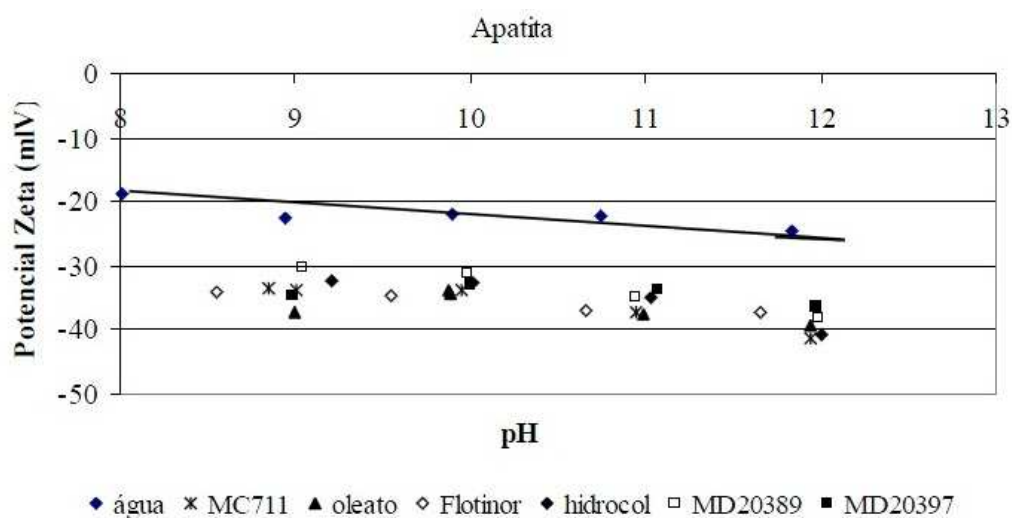
Figura 11 – Potencial zeta das apatitas em função do pH



Fonte: Oliveira, M. (2007).

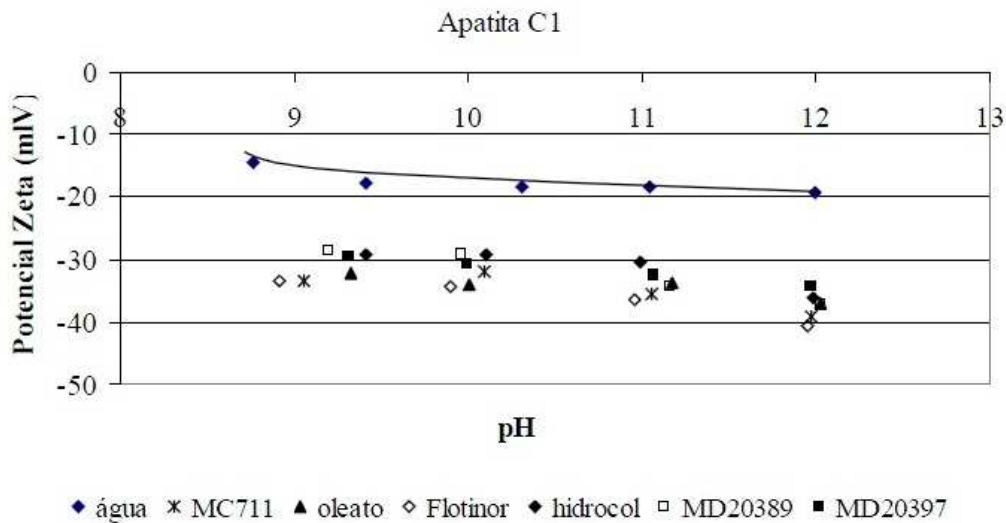
A autora realizou ainda testes para determinação do potencial zeta variando o pH das suspensões na presença de coletores aniônicos, buscando confirmar os mecanismos de interação destes com a superfície dos minerais. A concentração dos coletores foi de 12 mg/L para o MC711, $4 \times 10^{-5} M$ para o oleato de sódio, 8 mg/L para o hidrocol e 3 mg/L para o flotador V3900-1, MD20389 e MD20397. O eletrólito indiferente KNO_3 $10^{-3} M$ foi utilizado em todos os ensaios (OLIVEIRA, M., 2007).

Figura 12 – Potencial zeta da apatita na presença dos coletores aniônicos em função do pH



Fonte: Oliveira, M. (2007).

Figura 13 – Potencial zeta da apatita C1 na presença dos coletores aniônicos em função do pH



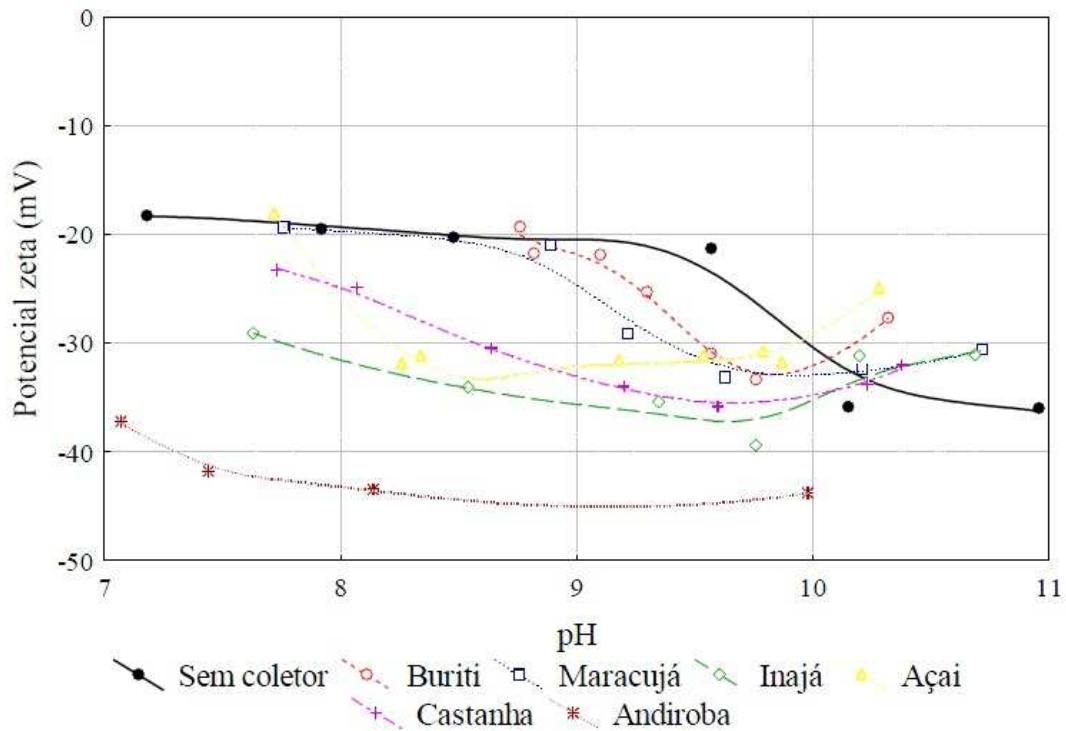
Fonte: Oliveira, M. (2007).

Comparando-se as curvas de potencial zeta dos minerais em água (linha cheia) e na presença dos reagentes, observou-se que o valor absoluto do potencial zeta aumentou quando os minerais de apatita foram adicionados às soluções de coletores. Nessa faixa de pH a superfície da apatita tem carga negativa, e, após o contato com os reagentes, a superfície desses minerais se tornou mais negativa. Portanto, os resultados obtidos comprovam que os coletores aniônicos adsorvem por mecanismo químico na faixa alcalina de pH (OLIVEIRA, M., 2007).

Costa (2012) realizou testes para verificação do potencial zeta da apatita em água destilada (sem coletor usando somente eletrólito indiferente) e na presença de coletores amazônicos. A concentração utilizada foi de 1 mg/L e analisou-se faixa de pH acima de 7,0. O gráfico apresentado na Figura 14 apresenta os resultados, mostrando a variação do potencial zeta em função do pH na ausência e presença dos coletores.

Observou-se que a superfície da apatita se tornou mais negativa após o contato com os coletores (destaca-se o coletor de andiroba), evidenciando a adsorção do coletor na superfície mineral. Como tal adsorção acontece com a carga de superfície da apatita negativa, semelhante à carga do reagente, o autor sugere a ocorrência de adsorção química (COSTA, 2012).

Figura 14 – Potencial zeta da apatita na ausência e na presença dos coletores amazônicos

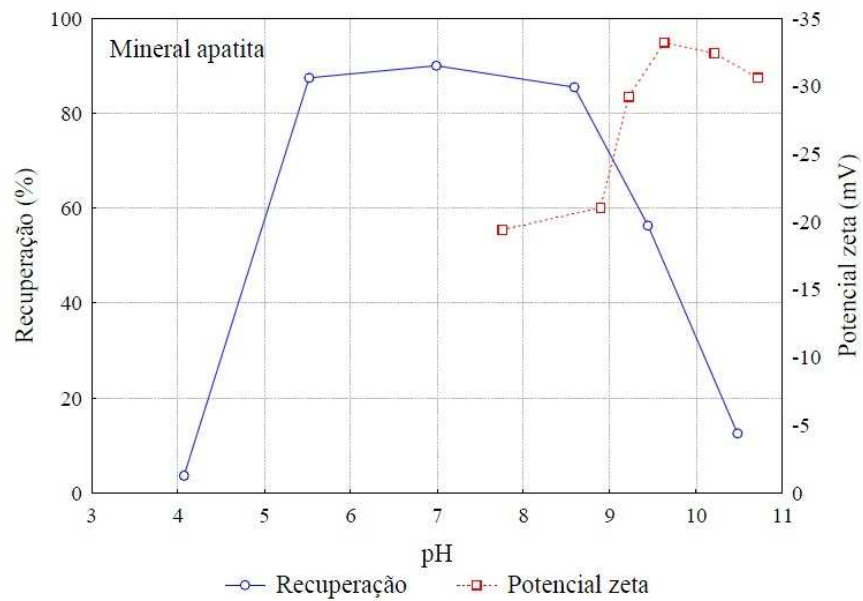


Fonte: Costa (2012).

As figuras a seguir apresentam os gráficos evidenciando a correlação entre a recuperação de apatita e seu potencial zeta na presença do coletor proveniente do óleo vegetal de maracujá (com maiores incidência de ácidos linoleico e oleico), e, em comparação, com os coletores de andiroba, açaí e inajá, que, como o pequi, apresentam maior incidência de ácido palmítico e oleico.

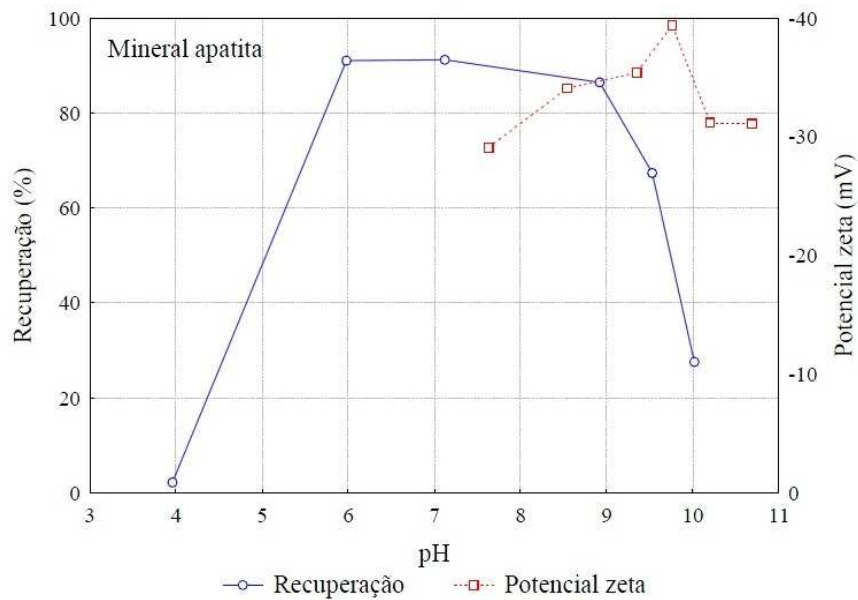
As curvas evidenciam que, a partir do pH 9,5, houve uma tendência dos coletores tornarem o potencial zeta da apatita menos negativo, fator que pode estar relacionado à formação de hidroxicomplexos ou ao aumento da força iônica. O coletor de andiroba apresentou uma faixa mais ampla de máxima recuperação, diminuindo a partir do pH 10 (COSTA, 2012).

Figura 15 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0 mg/L)



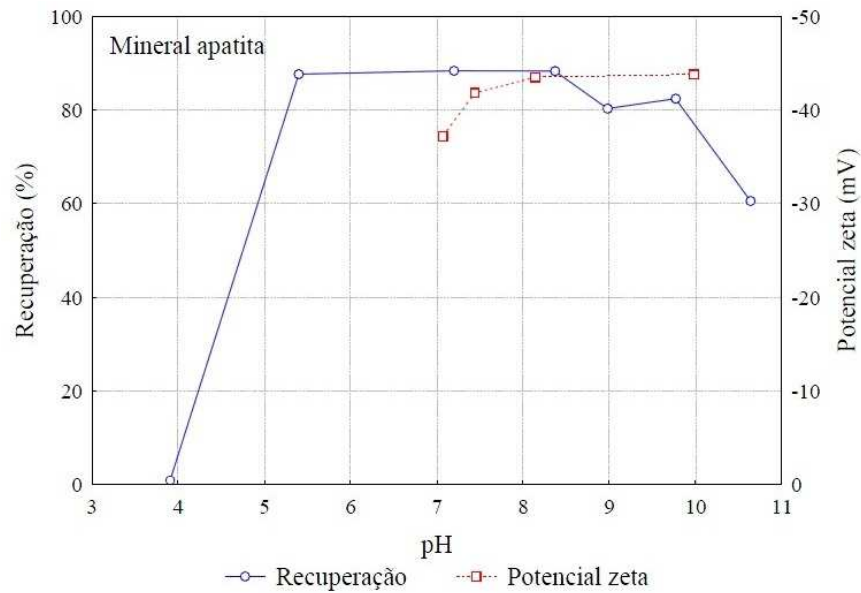
Fonte: Costa (2012).

Figura 16 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0 mg/L)



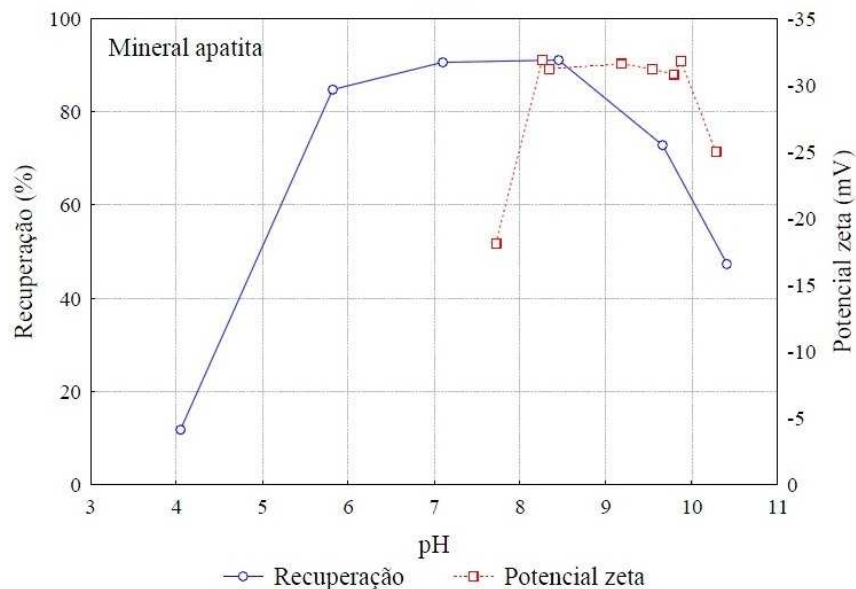
Fonte: Costa (2012).

Figura 17 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0 mg/L)



Fonte: Costa (2012).

Figura 18 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0 mg/L)



Fonte: Costa (2012).

A análise de tais pesquisas indicam as melhores faixas de pH para a flotação de apatita. Este mineral, da classe dos fosfatos, será utilizado nos testes de microflotação deste trabalho, com a utilização do óleo de pequi como coletor. Antes de ser aplicado em escala industrial, o óleo de pequi precisa ser testado em métodos laboratoriais para a verificação de seu potencial como agente coletor na flotação de fosfatos. Desta maneira, este estudo

realizará testes com uso do tubo de Hallimond na flotação de amostras de apatita pura. Esses métodos são descritos de forma mais detalhada no capítulo a seguir.

5. METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os métodos para a realização dos experimentos, contemplando o processo de cominuição, peneiramento e análise química do mineral, a extração do óleo de pequi através do extrator Soxhlet, a caracterização e saponificação do óleo e sua aplicação nos ensaios de microflotação.

5.1. Preparação das amostras de apatita – cominuição e separação granulométrica

O mineral de apatita usado nesta pesquisa foi adquirido de uma empresa situada no estado de Minas Gerais. As amostras passaram pelos procedimentos de moagem, peneiramento e secagem, para sua separação em faixas granulométricas e armazenamento.

O material foi cominuído em moinho de bolas, com diâmetro externo de 32 cm, diâmetro interno de 30,4 cm e comprimento interno de 29 cm. A quantidade de mineral inserido no moinho para a cominuição foi de 2 kg, e o procedimento ocorreu pelo período de 5 min, à rotação de aproximadamente 56 rpm. Foram utilizadas como corpos moedores 184 bolas de aço com massas variando entre aproximadamente 71 e 83 g. A Figura 19 apresenta o moinho e os corpos moedores utilizados.

Figura 19 – Moinho de bolas utilizado na cominuição da apatita



Fonte: Autoria própria.

Após a moagem, o material foi submetido ao peneiramento para a separação da apatita em faixas granulométricas. A etapa de peneiramento foi realizada a úmido, ou seja, com a adição de água, com o intuito de facilitar a passagem dos finos pela tela de peneiramento. O equipamento utilizado foi o agitador de peneirador suspenso, marca

Marconi, e a série empregada foi com abertura de 600 a 45 μm (28 a 325 #). Todo o material retido e passante em 212 μm (65 #) foi separado em diferentes recipientes e seguiram para a secagem em estufa. Por outro lado, minerais abaixo de 65 #, isto é, minerais mais grosseiros, retornavam para o moinho. A Figura 20 apresenta o agitador utilizado no peneiramento.

Figura 20 – Agitador de peneiras suspenso utilizado



Fonte: Autoria própria.

Após o peneiramento, o mineral passou pelo procedimento de filtração a vácuo para então ser inserido nos recipientes para seguirem à etapa de secagem. Para a filtração, usou-se uma bomba a vácuo, funil de Buchner, kitassato e papel filtro de 12,5 cm de diâmetro e espessura de 205 μm . A secagem foi realizada em estufa de secagem marca Odontobrás, Mod. – EL – 1.1, potência 465 W. O equipamento foi mantido à temperatura de 70 °C. A Figura 21 apresenta a imagem do filtro a vácuo e da estufa.

Figura 21 – Filtragem a vácuo (A) e estufa de secagem (B)

A



B



Fonte: Autoria própria.

Após esse procedimento de preparação, as amostras foram submetidas à análise em microscópio. Notou-se a presença de impurezas, ocasionando uma nova etapa de tratamento. O material, de todas as classes granulométricas, passou por um processo de separação magnética manual, com o uso de um ímã. Desta forma, foi possível retirar resquícios de magnetita que se impregnaram no mineral.

Após a separação magnética, as amostras passaram por um processo de purificação lavando-se o material com pisseta para retirada de outras impurezas. Após esses procedimentos, as amostras de apatita, separadas por granulometria, novamente foram colocadas em estufa até a completa secagem do mineral, a uma temperatura de 70 °C. Este valor foi definido para evitar que temperaturas muito elevadas ocasionassem alteração na composição do mineral.

5.1.1. Análise química do mineral

A apatita adquirida para este estudo foi submetida à determinação da massa específica, através da picnometria, com o objetivo de observar se a densidade do mineral condiz com os valores de massa específica de amostras puras apatita, apresentados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral. A Figura 22 apresenta um dos picnômetros utilizados nos ensaios. O teste por picnometria foi realizado em triplicata, com amostras de mineral -300 +212 μm (-48 +65 #). A equação utilizada para cálculo da massa específica é:

$$\rho_{\text{apatita}} = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \quad (14)$$

Sendo:

ρ_{apatita} corresponde à massa específica da apatita (g/cm^3);

m_1 é a massa do picnômetro vazio e seco (g);

m_2 é a massa do picnômetro + amostra (g);

m_3 é a massa do picnômetro + amostra + água (g);

m_4 é a massa do picnômetro + água (g).

Figura 22 – Picnômetro utilizado na determinação da massa específica das amostras de apatita



Fonte: Autoria própria.

Além da determinação da massa específica, uma amostra de apatita passante em $212 \mu\text{m}$ (65 #) e retida em $180 \mu\text{m}$ (80 #) foi submetida à análise química realizada pela empresa Anglo American, situada na cidade de Catalão – Brasil, com o objetivo de identificar os componentes do mineral que foi adquirido e utilizado nos testes de microflotação. O equipamento utilizado para tal análise foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios – X Panalytical, modelo AXIOX MAX série DY n°5001.

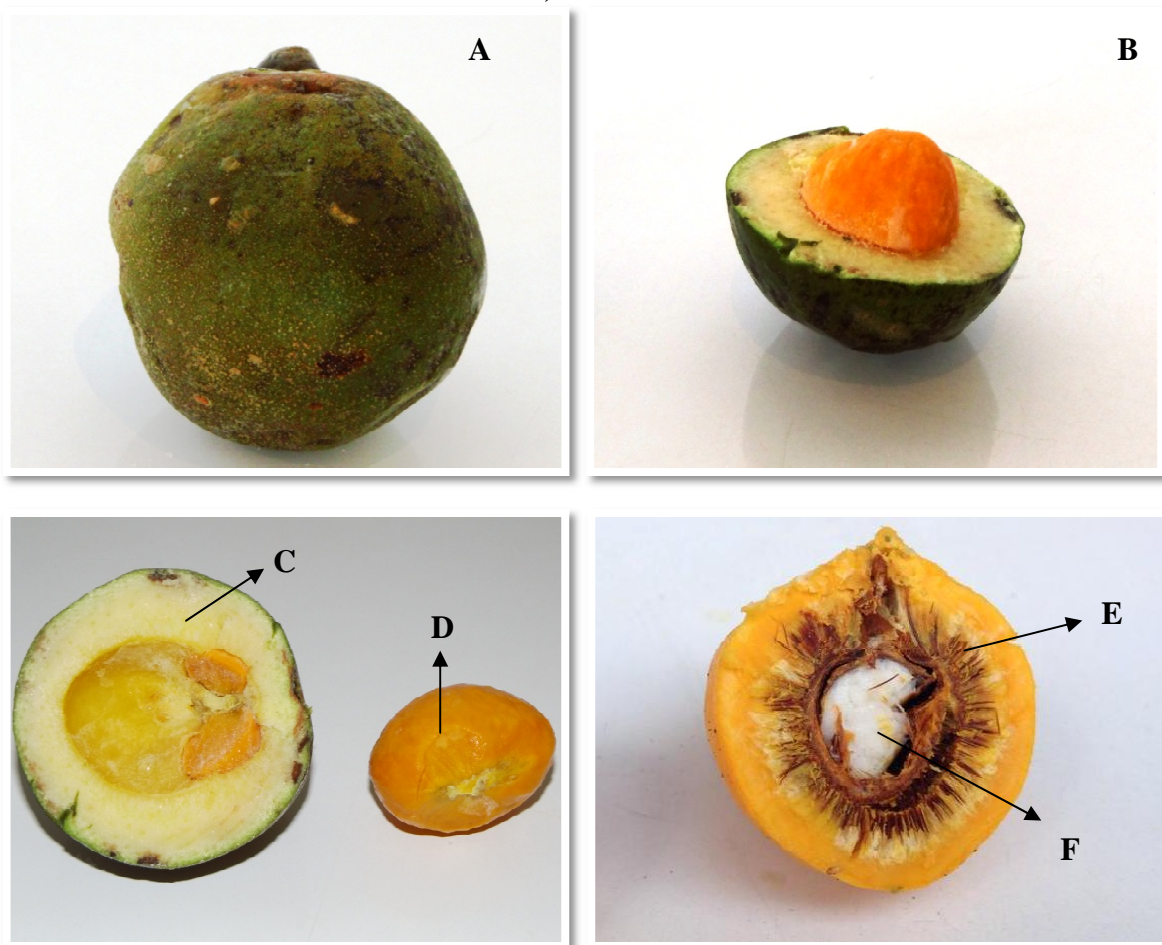
5.2. Extração do óleo de pequi por solvente

Os pequis (*Caryocar brasiliense*) utilizados nos experimentos foram adquiridos em mercado especializado na venda de hortifrutigranjeiros, denominado Centrais de Abastecimento de Goiás S.A. – CEASA, localizado na cidade de Goiânia/GO. Os frutos adquiridos são oriundos do estado de Minas Gerais. O material foi armazenado em freezer para sua conservação até a efetiva utilização.

5.2.1. Procedimento de extração

Para o processo de extração, utilizou-se o mesocarpo externo do fruto, parte do pequi que se denominou de polpa branca. A polpa branca constitui a massa que fica entre o exocarpo e a parte comestível do fruto, denominada polpa amarela. A Figura 23 apresenta essa diferenciação.

Figura 23 – Partes do Pequi. A: Fruto inteiro; B: Fruto partido, sendo possível verificar o exocarpo (casca) e as polpas; C: Mesocarpo externo (polpa branca); D: Mesocarpo interno (polpa amarela); E: Endocarpo, espinhoso, que protege a amêndoa; F: Amêndoa



Fonte: Autoria própria.