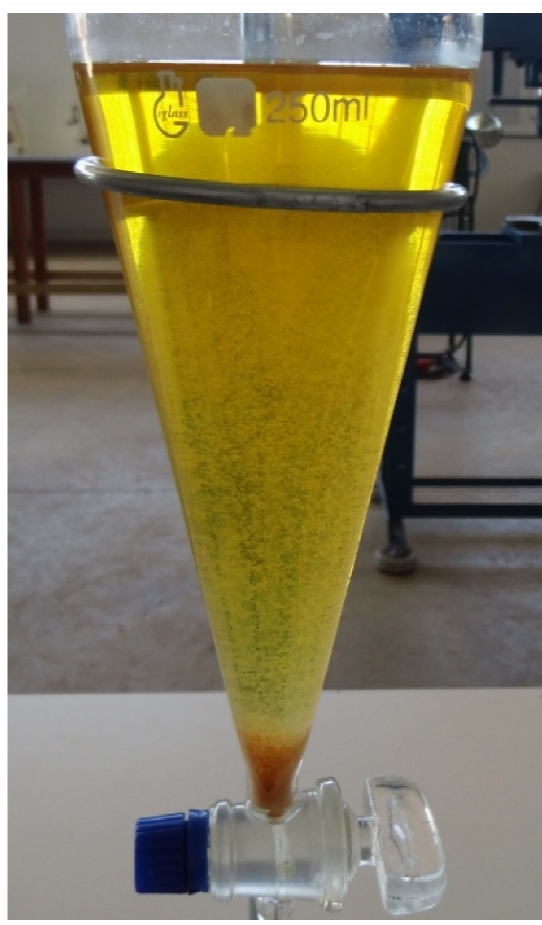


6.2.2.1. Decantação

A decantação foi realizada em um funil de decantação por um período de 24 h. Após esse período, persistiu a mistura extrato/solvente, formando-se apenas um pequeno precipitado ao fundo de resíduos que tenham passado no processo de extração. Portanto, a decantação não foi eficaz no processo de separação, não obtendo os resultados almejados. A Figura 35 demonstra esse resultado.

Figura 35 – Resultado da decantação



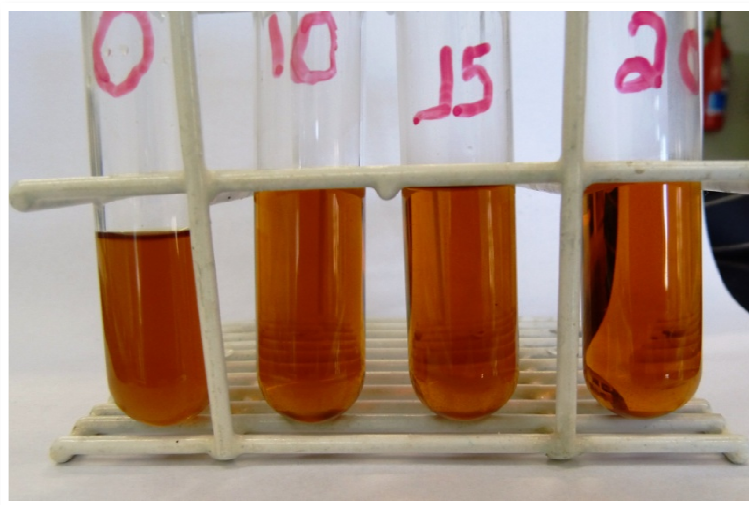
Fonte: Autoria própria.

6.2.2.2. Centrifugação

Após o procedimento de centrifugação, as amostras foram comparadas. Como na decantação, foi possível perceber a formação de uma fase de aparência sólida em pequena quantidade. Contudo, a centrifugação não atingiu os objetivos. O extrato permaneceu semelhante ao grupo de controle, não havendo separação do etanol e do óleo de pequi. A Figura 36 apresenta os resultados das amostras centrifugadas e sua comparação com as

amostras de controle. Os frascos estão identificados pelo tempo de centrifugação (10, 15 e 20 min), e o frasco com indicação 0 é a amostra de controle, não centrifugada.

Figura 36 – Resultado da centrifugação



Fonte: Autoria própria.

6.2.2.3. Destilação

A destilação foi o procedimento utilizado para a separação do solvente do extrato de pequi. Este método se mostrou mais eficiente que os demais que também foram aplicados. A Figura 37 apresenta o procedimento de destilação realizado no laboratório.

Figura 37 – Destilação



Fonte: Autoria própria.

6.3. Estudo exploratório com a polpa branca

Após a extração e destilação do extrato de polpa branca do pequi, testes de microflotação foram realizados no intuito de verificar o potencial do óleo extraído como coletor na flotação. Estes testes antecederam as etapas de caracterização e de flotação em diferentes concentrações e pHs, para que primeiramente se descobrisse se o produto utilizado na pesquisa é tecnicamente viável como agente coletor. Em caso afirmativo, as etapas de caracterização e os ensaios de microflotação seriam realizados.

Anteriormente aos testes em tubo de Hallimond, o óleo extraído da polpa branca foi submetido ao procedimento de saponificação. Observou-se visualmente a formação de espuma. O extrato da polpa branca de pequi foi submetido à microflotação em altas concentrações, uma vez que as concentrações observadas na literatura, como no trabalho de Costa (2012), entre 1 e 10 mg/L não apresentaram resultados.

Concentrações na faixa de 500 mg/L foram testadas e, por fim, a concentração 1.000 mg/L também foi utilizada, no intuito de se observar algum resultado positivo. Entretanto, o extrato da polpa branca não foi eficiente como coletor de apatita nos testes de microflotação, pois não houve flotação na aplicação deste material como coletor. A Figura 38 apresenta o tubo de Hallimond modificado com o extrato da polpa branca de pequi na tentativa de microflotação de apatita.

O insucesso observado com a polpa branca pode estar relacionado à baixa quantidade de lipídeos observada na caracterização de Monteiro (2013). Apesar do baixo percentual de ácidos graxos, a proposta deste estudo foi motivada uma vez que tal parte do fruto corresponde a mais de 76 % de sua composição, de forma que a baixa quantidade de óleo pudesse ser compensada pela representatividade de sua massa em relação ao fruto como um todo. Além disso, por se tratar de um passivo ambiental, esperava-se que essa parte pudesse ser estudada e explorada industrialmente.

Acredita-se que o método de extração utilizado não apresentou a eficiência de extração necessária para a retirada dos lipídeos presentes na polpa branca de pequi. Desta maneira, apesar do resultado encontrado, não é descartada a possibilidade de utilização deste material na indústria mineral.

Figura 38 – Ensaio de microflotação com extrato da polpa branca em altas concentrações



Fonte: Autoria própria.

Em virtude do resultado na flotação, iniciou-se a utilização do óleo de pequi comercializado (OPC), extraído e vendido por empresa especializada. Este óleo apresentou eficiente recuperação de apatita, indicando seu potencial como coletor. Iniciou-se então uma nova etapa da metodologia, voltada ao óleo da polpa amarela do pequi.

6.4. Caracterização do óleo de pequi comercializado (OPC)

O OPC passou a ser o novo coletor a ser aplicado nos testes de microflotação. Assim, buscou-se averiguar se o pequi possuía potencial para ser usado como coletor de apatita. A Figura 39 apresenta o óleo de pequi utilizado nos testes.

Figura 39 – Óleo de pequi comercializado, extraído da polpa amarela

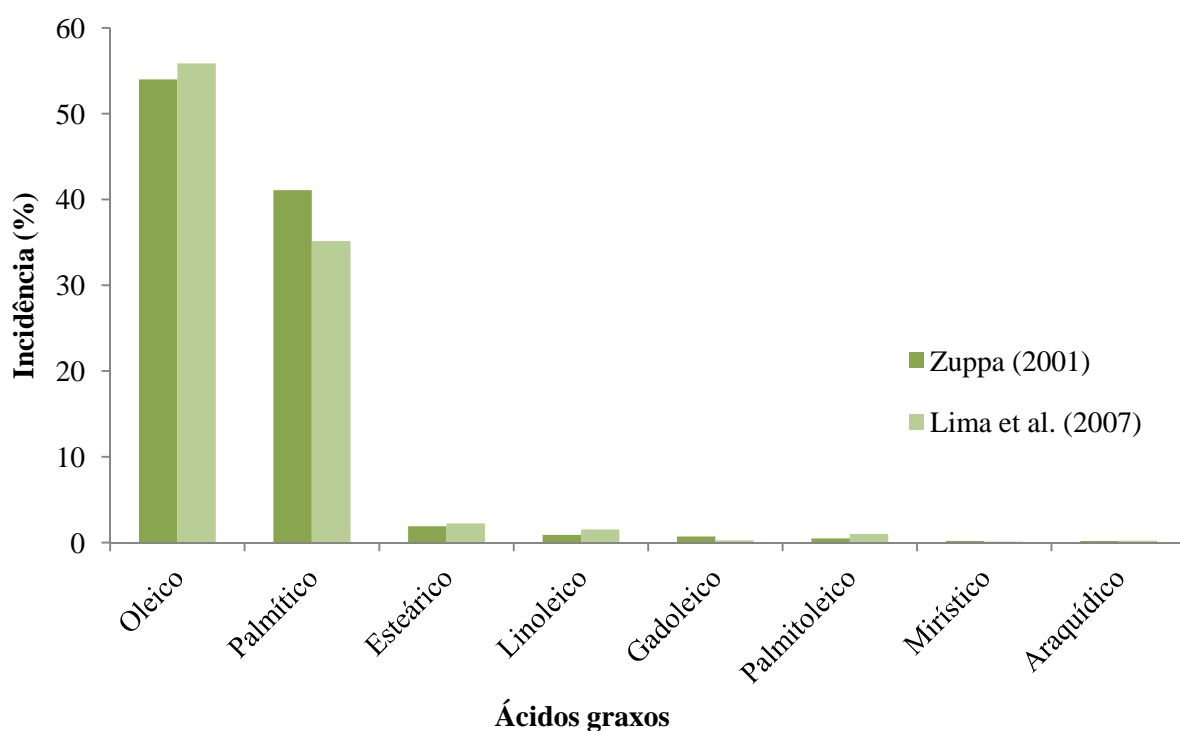


Fonte: Conservas de Pequi Rio Claro.

A caracterização deste óleo foi realizada com o intuito de relacionar suas características com seu desempenho na flotação. Assim, foram realizadas as análises de índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e matéria insaponificável.

Primeiramente, analisou-se o perfil de ácidos graxos presentes no óleo da polpa amarela do pequi, considerando os resultados apresentados nos trabalhos de Zuppa (2001) e Lima *et al.* (2007). A Figura 40 apresenta os principais ácidos graxos e os percentuais de incidência no fruto. Percebe-se que o ácido graxo com maior percentual de incidência é o ácido oleico, seguido do ácido palmítico.

Figura 40 – Composição em ácidos graxos da polpa amarela do pequi



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

Os ensaios de caracterização do óleo da polpa amarela de pequi foram realizados considerando os métodos de Oliveira (2005), Rossi (acesso em 2014) e IAL (2008). Os resultados da caracterização do óleo, em valores médios, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização do óleo da polpa amarela de pequi ¹

Índice	Valores
Acidez (mg KOH/ g óleo)	0,03 ± 0,00
Saponificação (mg KOH/ g óleo)	191,99 ± 3,56
Matéria Insaponificável (%)	0,36 ± 0,27
Iodo – Wijs (g iodo / 100 g óleo) ²	50,67 ± 0,55
Iodo – Wijs (g iodo / 100 g óleo) ³	49,04 ± 0,25
Iodo – Cálculo ⁴	53,07
Iodo – Cálculo ⁵	49,02
Éster (%)	99,97

1- Valores apresentados em média e desvio-padrão. 2- método de Rossi (2014); 3- método IAL (2008); 4- baseado no perfil de ácidos graxos de Lima *et al.*(2007); 5- baseado no perfil de ácidos graxos de Zuppa (2001). Fonte: Autoria própria.

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessários para a neutralização dos ácidos graxos em 1 g de amostra (COSTA, 2012). Portanto, quanto maior o índice de acidez, maior a quantidade de ácidos graxos livres. O óleo da polpa amarela do pequi apresentou índice de acidez de aproximadamente 0,03 mg KOH / g de óleo. O baixo índice de acidez do pequi sugere que neste óleo grande parte dos ácidos graxos está esterificada ao glicerol. Portanto, a reação de saponificação é necessária.

O índice de saponificação encontrado para o óleo da polpa amarela de pequi foi de $191,99 \pm 3,56$. Este resultado condiz com outros valores encontrados na literatura para o óleo deste fruto, como o apresentado por Deus (2008) que foi de 194,29 mg KOH /g. O índice de iodo apresenta o percentual de iodo absorvido no procedimento. Os resultados obtidos demonstram que esse índice foi cerca de 50 g de iodo/ 100 g de óleo, para o óleo da polpa amarela do pequi. Este valor pode estar relacionado à quantidade de ácidos graxos saturados presentes neste fruto.

A determinação do índice de iodo por cálculo, utilizando os dados de cromatografia gasosa dos trabalhos de Lima *et al.* (2007) e Zuppa (2001), revelaram, respectivamente, um índice de 53,0658 e 49,0233 g iodo/100g óleo. Portanto, observa-se que este método revelou valores aproximados aos encontrados pelas análises realizadas em laboratório. Este resultado revela também que o óleo da polpa amarela do pequi, utilizado na flotação de apatita, possui um perfil de ácidos graxos insaturados semelhante aos perfis dos óleos estudados pelos citados autores.

Com relação à matéria insaponificável, o valor médio encontrado na triplicata foi de 0,36 %. Observa-se então que a matéria insaponificável presente neste óleo é inferior a 1 % de seus componentes. Isto significa que o óleo tem grande potencial de saponificação, visto que a quantidade de matéria que não pode ser saponificada por tratamento usual com hidróxido de sódio é bem pequena – por exemplo, pigmentos.

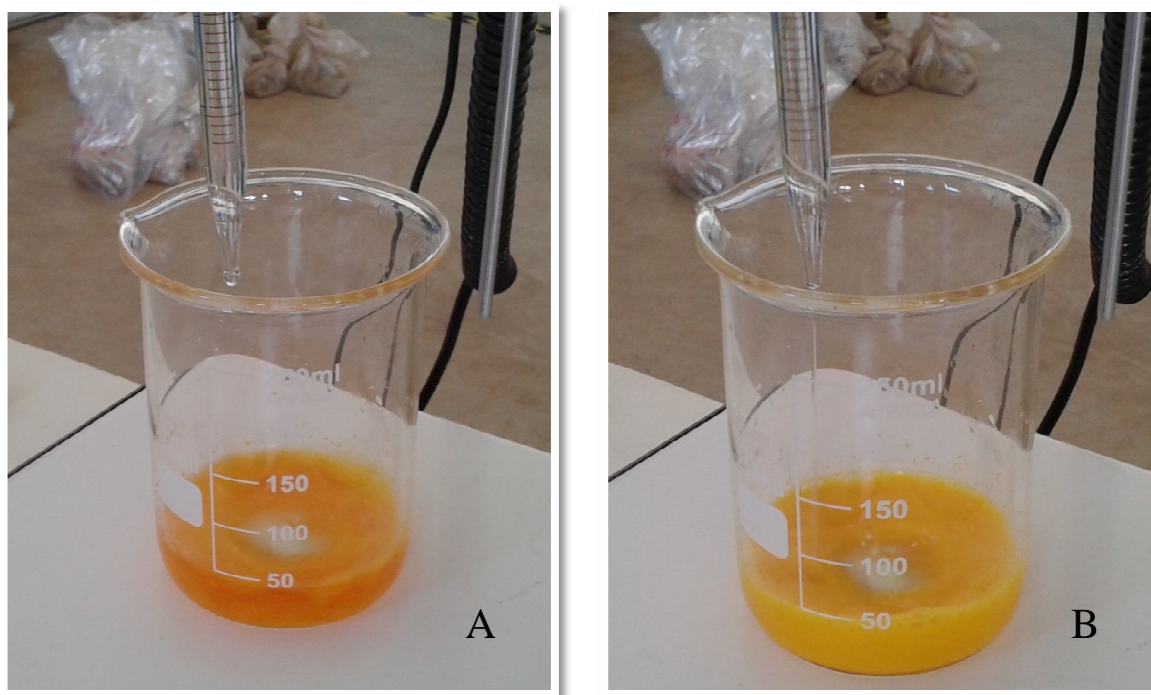
Comparando-se o alto valor do índice de saponificação do pequi em relação ao índice de acidez, bem menor, conclui-se que o óleo de pequi comercializado possui grande quantidade de ésteres. Utilizando o cálculo apresentado por Costa (2012), o índice de éster apresenta a quantidade de triglicerídeos presentes na amostra e é calculado pela diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez. Fazendo-se o cálculo, tem-se para o pequi um índice de éster de aproximadamente 99,97 %. Esse valor indica que o óleo

utilizado é formado quase que integralmente por ácidos graxos ligados ao glicerol, assemelhando-se a outros óleos vegetais eficientes na flotação de apatita, como o óleo de maracujá, com um índice de éster de 99 %, segundo o mesmo autor.

6.5. Hidrólise alcalina (saponificação) do óleo de pequi e do coletor Flotigam 5806

A hidrólise alcalina, também chamada saponificação, permitiu que o óleo de pequi se tornasse solúvel em água, para então ser aplicado na microflotação. O método escolhido para saponificação foi o método descrito pela Clariant para saponificação do coletor Flotigam 5806. Sendo este o procedimento descrito pela fabricante, o coletor Flotigam 5806 obteve imediata saponificação com este método. O óleo de pequi, por outro lado, foi submetido a este mesmo processo como forma de comparar seu desempenho ao coletor industrial. A Figura 41 apresenta a saponificação do óleo de pequi.

Figura 41 – Saponificação do óleo de pequi pelo método Clariant
A: antes da adição de hidróxido de sódio; B: após a adição de hidróxido de sódio; C:
adição de água para finalizar o experimento

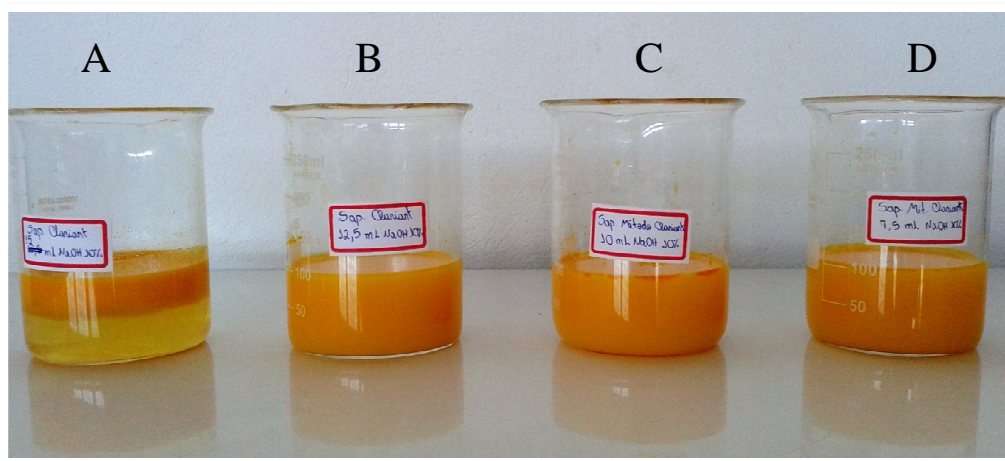




Fonte: Autoria própria.

Foram realizados ainda testes de saponificação com diferentes quantidades de NaOH. Constatou-se, entretanto, que o método original, que aplica 7,5 mL de hidróxido de sódio, foi eficiente. A quantidade 10 mL apresentou maior quantidade de óleo na superfície da solução que a utilização da quantidade sugerida pela empresa. Utilizando-se 12,5 mL, obteve-se um resultado semelhante à utilização de 7,5 mL. Esta última, de imediato, não obteve completa saponificação, mas com um período de maturação se tornou eficiente. A quantidade de 15 mL acarretou a separação da solução, como apresenta a Figura 42. Com estes resultados, optou-se pela utilização da quantidade apresentada pela empresa, com a aplicação de 7,5 mL de solução de hidróxido de sódio. A utilização de métodos iguais possui também como vantagem manter-se o parâmetro de comparação.

Figura 42 – Óleo de pequi saponificado com diferentes quantidades de NaOH 10 %
A: 15,0 mL; B: 12,5 mL; C: 10,0 mL; D: 7,5 mL

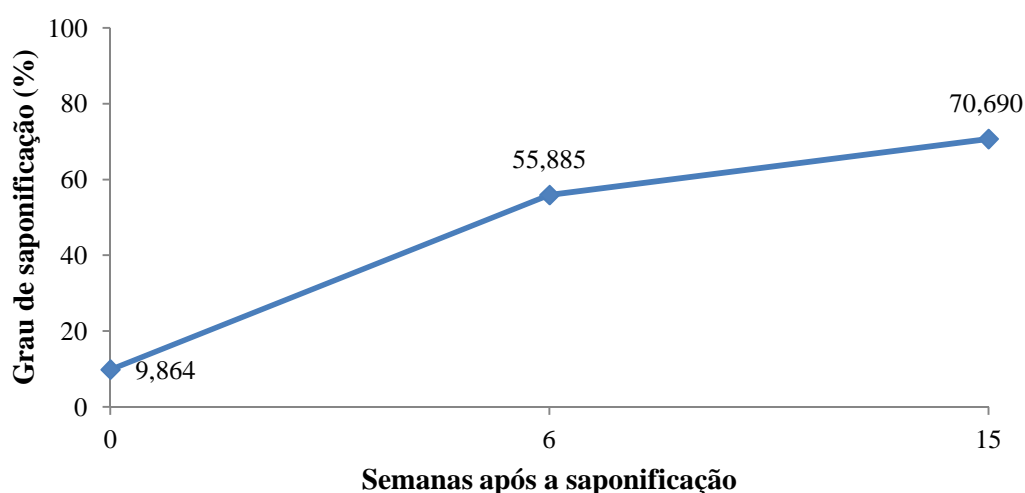


Fonte: Autoria própria.

6.5.1. Grau de saponificação

O grau de saponificação do óleo de pequi foi calculado de acordo com o método descrito por Oliveira (2005). Utilizaram-se três amostras saponificadas em diferentes datas. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 43.

Figura 43 – Grau de saponificação do óleo da polpa amarela de pequi em função do tempo



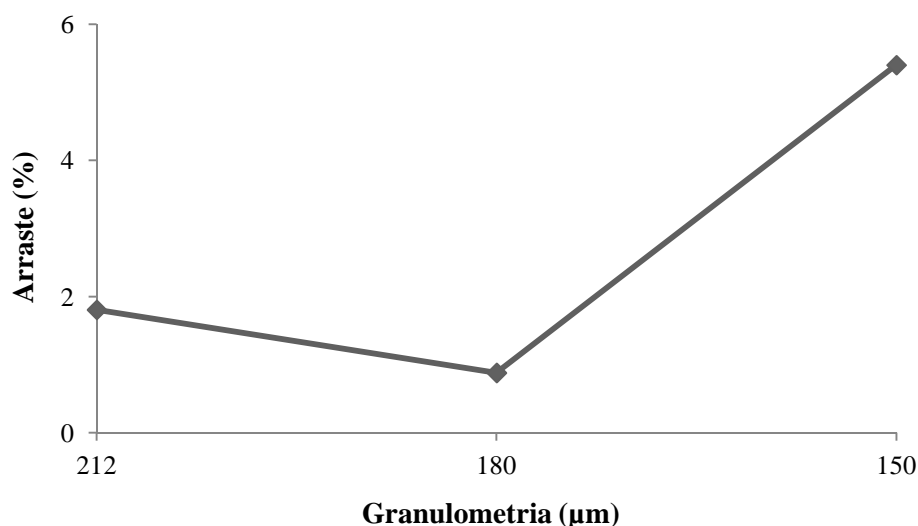
Observa-se que o grau de saponificação se alterou com o tempo de saponificação do óleo. Para a amostra saponificada no dia de realização do teste, o grau observado foi de apenas 9,864 %. O teste realizado com uma amostra com seis semanas de saponificação apresentou um grau de 55,885 %. Por fim, realizou-se o teste com uma amostra de quinze semanas, que revelou um grau de saponificação de 70,690 %. Conclui-se então que o grau de saponificação aumentou em função do tempo.

6.6. Ensaio de microflotação

Inicialmente, testes de arraste foram realizados para definição da quantidade de material arrastado, bem como para definição da granulometria, baseada no arraste. Dentre as faixas granulométricas testadas, as amostras retidas em 180 μm (80 #) obtiveram os menores percentuais de arraste na vazão de ar 40 cm^3/min . Utilizando-se mineral retido em 212 μm (65 #), os ensaios em branco obtiveram em média 1,806 % de mineral arrastado. Para 150 μm (100 #), a média foi de aproximadamente 5,4 %. Os testes com amostras de minerais retidos em 180 μm (80 #), por outro lado, obtiveram uma média de arraste inferior a 1 %. Optou-se, desta maneira, por trabalhar com essa granulometria. Em virtude

do baixo percentual de arraste observado, os resultados de microflotação são apresentados desconsiderando o arraste. A Figura 44 apresenta estes resultados de arraste.

Figura 44 – Arraste hidráulico de apatita no tubo de Hallimond em função da granulometria com vazão de ar 40 cm³/min



Fonte: Autoria própria.

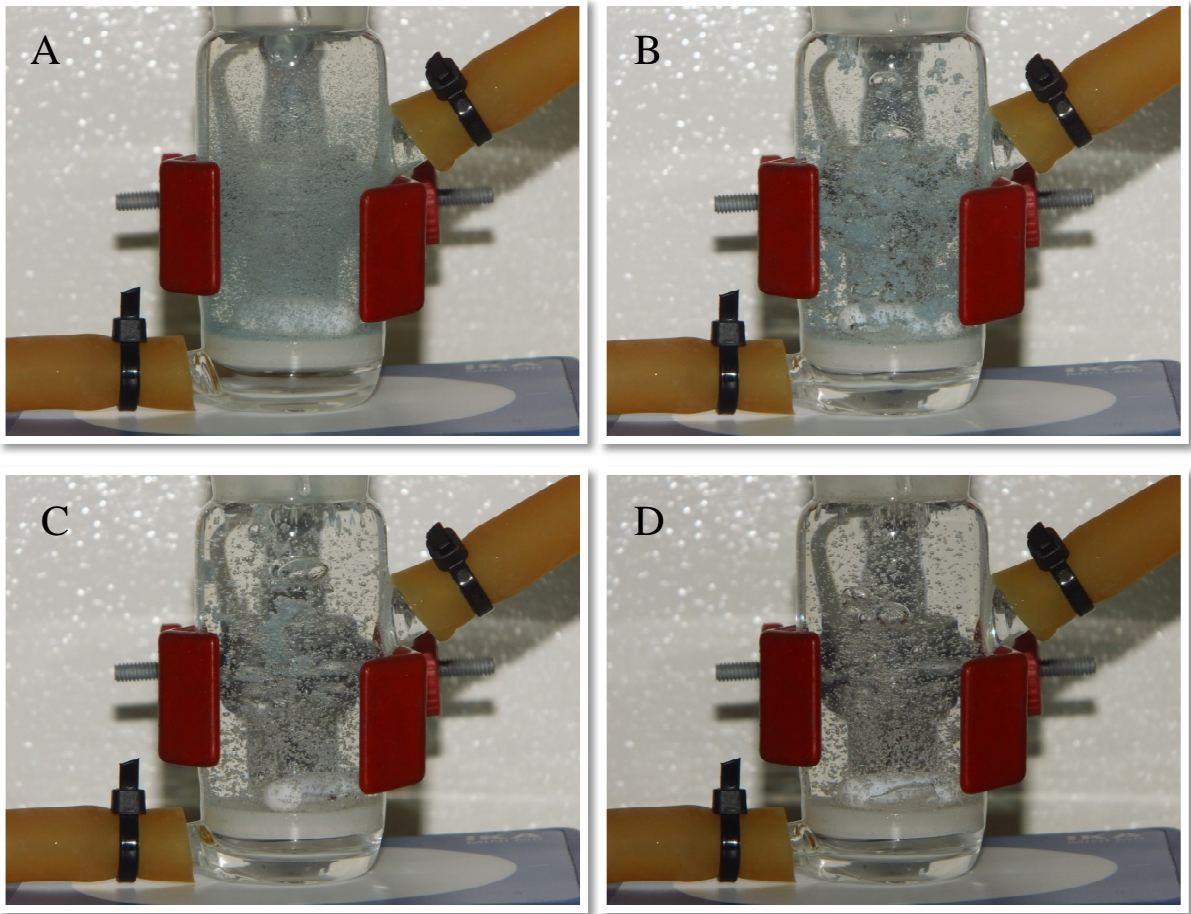
O método de condicionamento concentrado foi o utilizado nesta pesquisa. Esse procedimento foi realizado para que o contato mineral / coletor fosse mais intenso. Ensaios preliminares revelaram que a flotação foi mais efetiva quando o condicionamento foi realizado de forma mais concentrada, e, portanto, adotou-se essa metodologia.

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond. As figuras que seguem mostram, em detalhes, aspectos da microflotação. A Figura 45 apresenta quatro imagens sequenciais mostrando a agitação e o processo de flotação das partículas minerais.

A Figura 45-A apresenta a etapa de condicionamento, com a agitação das partículas para maior contato com o reagente coletor. A Figura 45-B mostra o início da flotação, logo após a abertura da vazão de ar de 40 cm³/min. A 45-C apresenta as últimas partículas sendo carregadas pelas bolhas de ar e a Figura 45-D revela que o procedimento foi eficiente na flotação da apatita, gerando uma quantidade de material afundado imperceptível através da imagem.

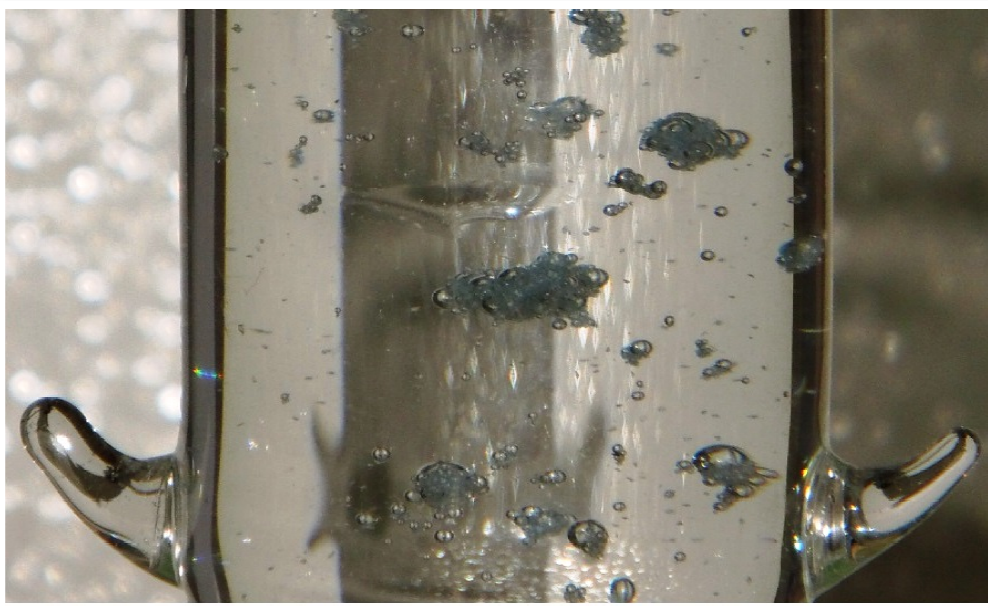
A Figura 46 apresenta partículas de apatita sendo transportadas pelas bolhas de ar após a atuação do coletor e hidrofobização de sua superfície. Já a Figura 47 apresenta a espuma estável formada na flotação com o coletor óleo de pequi.

Figura 45 – Agitação e flotação: coletor Flotigam 5806 (pH 9; 10,0 mg/L)



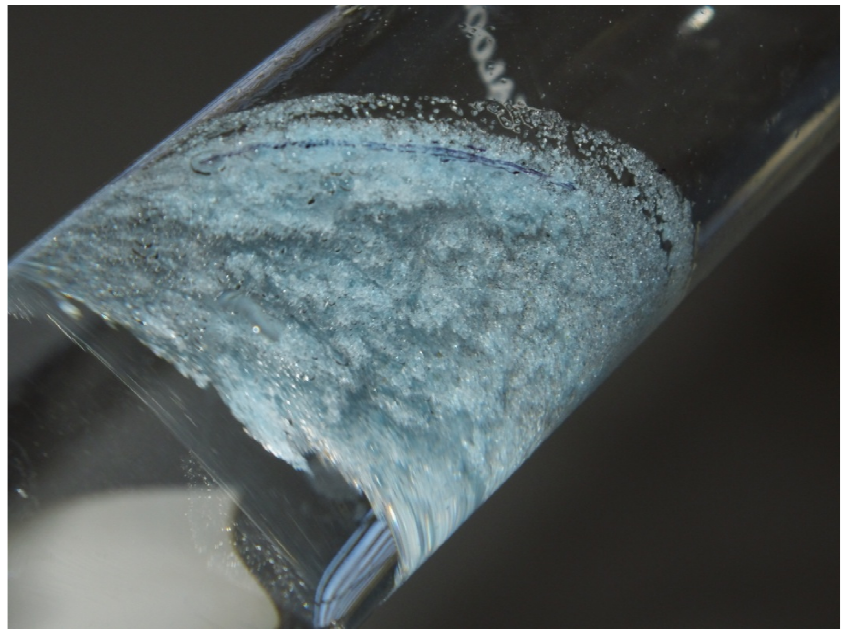
Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Microflotação: apatita sendo carregada pelas bolhas de ar



Fonte: Autoria própria.

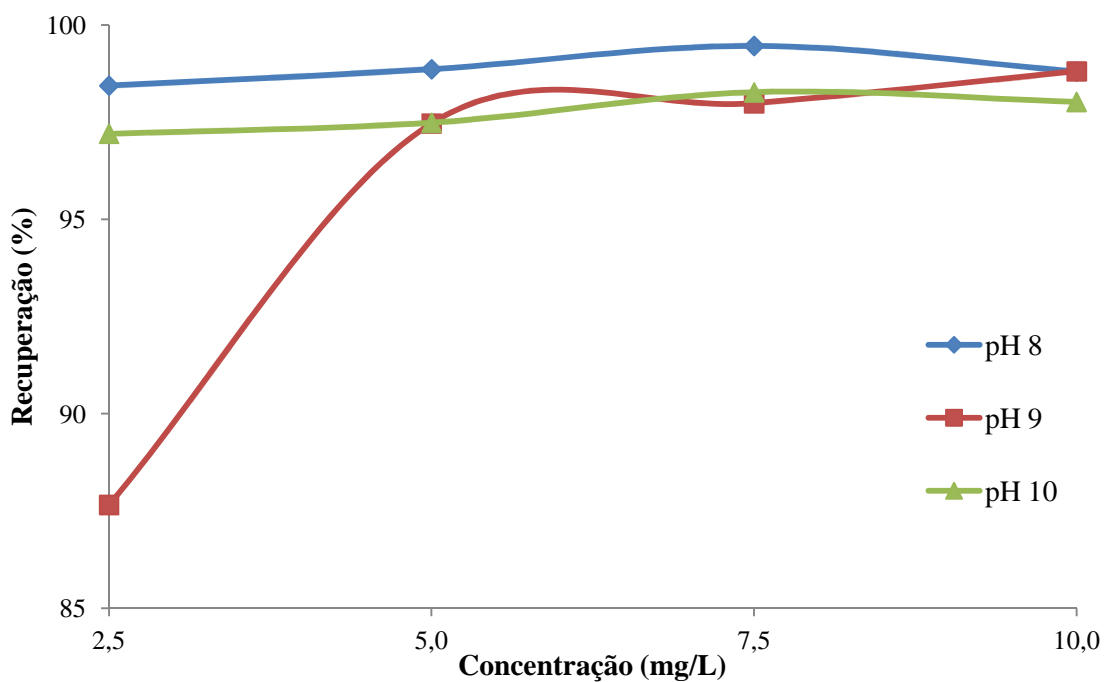
Figura 47 – Espuma estável: coletor óleo de pequi (pH 10; concentração 2,5 mg/L)



Fonte: Autoria própria.

Os resultados dos testes de microflotação utilizando o coletor Flotigam 5806 estão apresentados na Figura 48, que apresenta o gráfico relacionando o desempenho do coletor em função da concentração e do pH de teste.

Figura 48 – Recuperação de apatita em função da concentração do coletor e pH da solução – Flotigam 5806



Fonte: Autoria própria.

O Flotigam 5806 exibiu melhores resultados no pH 8. Para a concentração 2,5 mg/L, este foi o pH em que o coletor apresentou a maior recuperação, que foi suficiente para a obtenção de recuperações próximas a 100 %. Isso implica que este coletor pode ser eficiente em baixas concentrações. Esta mesma concentração no pH 9 não obteve os mesmos resultados, atingindo uma recuperação de aproximadamente 88 %. Neste pH, o melhor resultado foi na concentração 10,0 mg/L.

O pH 10 obteve percentuais de recuperação abaixo do observado no pH 8 em todas as concentrações testadas. Observa-se que, a partir de 5,0 mg/L, os resultados em todos os pHs foram superiores a 95 % de recuperação. A Tabela 13 apresenta os resultados destes testes em média e desvio padrão.

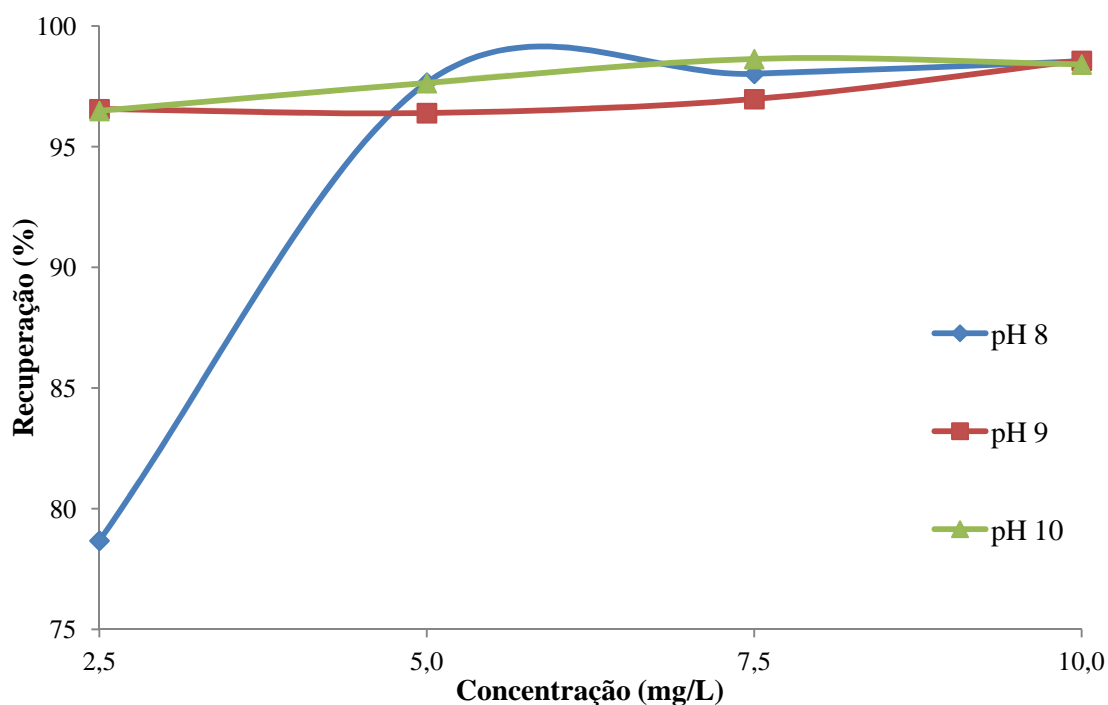
Tabela 13 – Resultados da recuperação de apatita com aplicação do coletor Flotigam 5806 – Média e desvio padrão

Concentração	pH		
	8	9	10
2,5	98,438 ± 0,388	87,659 ± 2,221	97,201 ± 0,199
5,0	98,861 ± 0,457	97,466 ± 0,300	97,487 ± 0,447
7,5	99,462 ± 0,308	97,985 ± 1,250	98,268 ± 0,372
10,0	98,801 ± 0,100	98,806 ± 0,262	98,020 ± 0,528

Fonte: Aatoria própria.

A Figura 49 apresenta os resultados de microflotação com a utilização do óleo da polpa amarela de pequi como coletor.

Figura 49 – Recuperação de apatita em função da concentração do coletor e pH da solução – Óleo de pequi



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o óleo de pequi obteve recuperações acima de 95 % em todas as concentrações testadas no pH 9 e pH 10. No pH 8, a recuperação foi inferior na concentração 2,5 mg/L, com uma média de 78,676 %. Para as demais concentrações, a recuperação se assemelha às obtidas nos demais pHs. A Tabela 14 apresenta os resultados de recuperação deste coletor em média e desvio padrão.

Tabela 14 – Resultados da recuperação de apatita com aplicação do coletor OPC – Média e desvio padrão

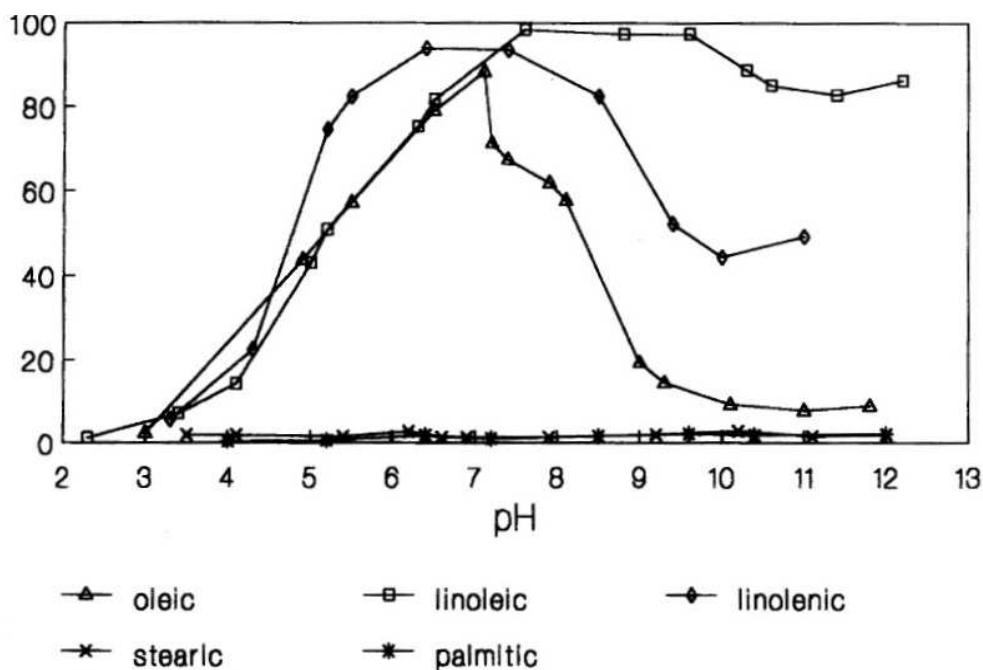
Concentração	pH		
	8	9	10
2,5	78,676 ± 3,389	96,566 ± 0,336	96,487 ± 0,257
5,0	97,658 ± 0,785	96,398 ± 1,336	97,642 ± 0,425
7,5	98,024 ± 0,349	96,976 ± 0,198	98,639 ± 0,204
10,0	98,543 ± 0,247	98,568 ± 1,200	98,415 ± 0,553

Fonte: Autoria própria.

Portanto, os resultados apresentados revelam que o óleo de pequi saponificado constitui uma alternativa de coletor na flotação de apatita. Os resultados encontrados para o óleo de pequi se equiparam ao desempenho do coletor já utilizado industrialmente, atingindo altas recuperações mesmo na concentração mais baixa testada. Desta maneira, o óleo de pequi foi eficaz na microflotação de apatita.

Analisando os resultados do trabalho de Brandão *et al.* (1994), descritos na Figura 50, observa-se que os ácidos graxos insaturados obtiveram superior desempenho em relação aos ácidos saturados na microflotação de apatita. Este resultado condiz com o encontrado neste trabalho, considerando o perfil de ácidos graxos presentes no óleo de pequi, composto em grande parte, por ácidos insaturados.

Figura 50 – Microflotação de apatita com sais de ácidos graxos puros em função do pH, na concentração 15,2 mg/L



Fonte: Brandão *et al.* (1994).

Percebe-se que o ácido oleico puro obteve melhor desempenho em uma estreita faixa de pH, em torno do pH 7. Entretanto, os resultados com o óleo de pequi indicam bom desempenho nos pHs 9 e 10. Acredita-se que a mistura de ácidos graxos existente no óleo tenha influenciado esse resultado.

As figuras 51 e 52 apresentam, em formato 3D, os resultados de recuperação de apatita com a atuação do coletor vegetal e do coletor industrial em função dos fatores concentração e pH.

No gráfico com as recuperações médias para o coletor Flotigam 5806, percebe-se uma queda para a concentração 2,5 mg/L no pH 9. Para o pequi, como apresentado na Figura 52, a queda nos resultados de recuperação média acontece na concentração 2,5 mg/L no pH 8. Por outro lado, os demais pontos de recuperação para os dois coletores testados apresentaram resultados semelhantes e próximos a 100 % de recuperação.

Resultados dos testes de microflotação de apatita realizados por Costa (2012), com pH 9,5, mostram que os óleos vegetais amazônicos apresentaram recuperações próximas a 100 % nas concentrações 2,5 mg/L (para os óleos de buriti, inajá, andiroba e açaí) e 5 mg/L (para os óleos citados óleos e também os derivados de maracujá e castanha do Pará).

A recuperação de apatita com a atuação do óleo de pequi em pH 9 foi de 96,566 %, e na concentração 5,0 mg/L o resultado foi 96,398 %. Considerando as diferenças entre os testes e comparando os resultados em pH 9,5 dos óleos amazônicos com o pH 9 do óleo de pequi, observa-se que este último obteve, em média, maior recuperação de mineral na concentração 2,5 mg/L comparado aos resultados dos óleos de maracujá (77,26 %), inajá (93,30 %), castanha (81,11 %) e andiroba (94,84 %). Na concentração 5,0 mg/L, o pequi obteve maior recuperação média em relação ao buriti (93,12 %), maracujá (94,90 %) e inajá (95,51 %).

Portanto, o óleo extraído deste fruto do Cerrado apresentou resultados médios semelhantes (e por vezes superiores) aos testes de microflotação de apatita com óleos vegetais amazônicos. Esta constatação salienta seu potencial como coletor.

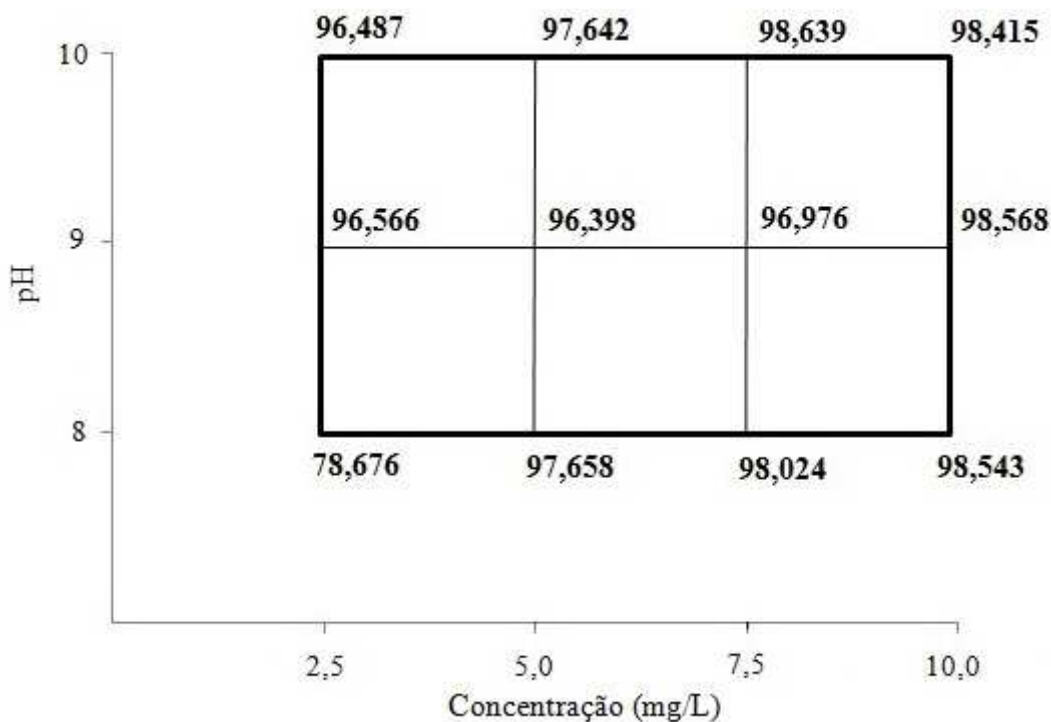
6.6.2. Efeitos da interação de fatores na variável resposta dos testes de microflotação

A variável resposta aqui analisada constitui a recuperação de apatita no processo de microflotação, isto é, o percentual de mineral flotado na presença do coletor óleo de pequi saponificado. Observou-se que as médias de recuperação foram aproximadas nos testes com diferentes concentrações e pH.

Analisando-se o percentual de mineral flotado com o óleo de pequi e considerando os fatores e seus níveis apresentados na Tabela 9 – sendo os níveis 1, 2, 3 e 4 para as concentrações 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L, respectivamente; e os níveis 1, 2 e 3 para os valores de pH 8, 9 e 10, respectivamente – a Figura 53 apresenta os resultados da variável

resposta para cada uma das possíveis interações de fatores na flotação de apatita no tubo de Hallimond. Os valores constantes na figura são apresentados no valor médio observado na triplicata e estão em percentual.

Figura 53 – Combinações do planejamento fatorial e seus percentuais de mineral flotado – OPC



Fonte: Autoria própria.

Percebe-se que os resultados de flotação, com exceção do obtido para o pH 8 na concentração 2,5 mg/L, foram superiores a 95 % de recuperação, indicando que o óleo de pequi nas combinações testadas, de forma geral, foi eficiente como reagente coletor, com resultados semelhantes para as combinações de fatores. Para verificar se há diferença significativa entre os resultados de recuperação, a análise ANOVA foi realizada. Tais análises são apresentadas no próximo tópico.

6.6.2. Análise de variância (ANOVA) para interpretação dos resultados de microflotação

Os resultados dos testes de microflotação revelaram resultados de recuperação aproximados, tanto para o óleo de pequi quanto para o coletor Flotigam 5806. Entretanto, para avaliar estatisticamente o efeito da interação dos fatores, realizou-se o teste ANOVA, com o intuito de constatar se variações no pH e na concentração do coletor geram