

***Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais***

**Departamento de Engenharia de Minas**

***CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS***

***MINERAIS – CEERMIN***

**MONOGRAFIA**

**SAPONIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E  
TRIACILGLICERÍDEOS:  
AVALIAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE  
INFRAVERMELHO**

**Agosto 2013**

Aluna: Isabel de Sousa Batista Carvalho

Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Isabel de Sousa Batista Carvalho

SAPONIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACILGLICERÍDEOS:  
AVALIAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Engenharia de Recursos Minerais.

Área de concentração: Processamento de minério de ferro

Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2013

# Sumário

1- Introdução	1
2- Objetivo e relevância	5
3- Revisão bibliográfica	6
3.1- Ácidos graxos	8
3.1 1- Ácidos graxos saturados	8
3.1 2- Ácidos graxos insaturados	9
3.2- Espectrometria de infravermelho	12
3.2.1- Preparação de amostras para Espectrometria infravermelho	13
3.2.1.1- Método de transmissão	14
3.2.1.2- Método de reflectância difusa	16
3.2.1.3- Métodos de saponificação.	18
4- Metodologia	27
4.1- Roteiro de análise instrumental	27
4.2- Equipamento	28
4.3- Análise instrumental adotada	28
4.3.1- Material sólido	28
4.3.2- Material líquido e/ou sólido+líquido	29
4.4- Reagentes usados	311
5- Resultados	32
5.1- Formulário de análise	32
5.2- Interpretação dos espectros de infravermelho	33
6- Conclusões	41
7- Sugestões trabalhos futuros	43
8- Referências bibliográficas	44
9- Anexos	46

## Lista de figuras

Figura 1	Reação de saponificação	5
Figura 2	Molécula característica de um sabão	5
Figura 3	Esquema representativo da polaridade da molécula de sabão	6
Figura 4	Fórmula do ácido graxo C18 saturado ou ácido esteárico	7
Figura 5	Fórmula do ácido graxo C18cismonoinsaturado ou ácido oleico	8
Figura 6	Célula desmontável, com janelas e juntas de vedação. Também vê-se gral de ágata e pistilo	13
Figura 7	Acessório de reflectância difusa (drift)	15
Figura E1:	Espectro de infravermelho (transmissão) do óleo de soja (grau culinário) antes da saponificação	32
Figura E2:	Espectro acima, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, janela de KBr. Espectro abaixo, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, janela de Irtran.	32
Figura E3:	Espectro acima, óleo de soja, refluxo, álcool absoluto, seco 70°C. Espectro abaixo, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, seco 70°C	33
Figura E4:	Espectro acima, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, secagem, 100°C, 1h50. Espectro abaixo, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, secagem 70°C, 1h17	33
Figura E5:	Espectro acima, óleo de soja, sólido+líquido (pouco material). Espectro abaixo, óleo de soja, sólido+líquido (muito material), com raiais parcialmente saturadas	34
Figura E6:	Espectro acima, óleo de soja, água, 70°C, 30 dias, secagem, 100°C. Espectro abaixo, óleo de soja, água, temperatura ambiente, 22°C, 30 dias, secagem, 100°C	35
Figura E7:	Espectro acima, óleo de soja, água, 22°C, após 30 dias, secagem 100°C. Espectro abaixo, óleo soja, água, 22°C, após 30 dias, secagem 70.	36
Figura E8:	Óleo de soja, 30°C, água, 2 horas após ensaio, seco a 100°C	37
Figura E9:	Espectro de infravermelho (transmissão) do ácido oleico p.a. antes da saponificação	38
Figura E10:	Espectro após a saponificação à temperatura ambiente, com água	38
Figura A1:	Glicerina p.a (glicerol) – Vetec	43
Figura A2:	Álcool etílico (etanol) comercial	43
Figura A3:	Azeite de oliva 0,2% acidez – Manzanilla	44
Figura A4:	Montagem para saponificação temperatura alta, refluxo.	44
Figura A5:	Amostras saponificadas: refluxo e temperatura ambiente	45

## **Lista de tabelas**

<b>Tabela 1</b>	<b>Composição do óleo de soja, em ácidos graxos.</b>	<b>4</b>
<b>Tabela 2</b>	<b>Condições dos ensaios de saponificação.</b>	<b>30</b>

# Agradecimentos

- Dedico este trabalho a minha família.
- A autora agradece aos Seres de luz, a todas as pessoas que direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho, e em particular:
- Ao Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão, meu orientador, pelas sugestões, disponibilidade e atenção, durante toda preparação deste trabalho.
- Ao Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana e à Prof<sup>a</sup>. Raquel Franco de Souza Lima da UFRN pelo incentivo particular.
- Ao Prof. Wander L. Vasconcelos por permitir a utilização do espectrômetro de infravermelho do seu laboratório.
- Ao pesquisador Eduardo Henrique Martins Nunes do DEMET pela confiança e atenção.
- A minha irmã Ilda pela ajuda e socorro em todo momento de necessidade.
- Aos amigos do DEMIN e colegas de sala pelo incentivo.

# RESUMO

Nos processos industriais de tratamento de minérios, através da flotação, principalmente nos minérios de apatita, têm sido utilizados, largamente, óleos vegetais e minerais provenientes de excedentes ou mesmo rejeitos das indústrias alimentícias, de cosméticos e de celulose.

Estes óleos podem ser utilizados como matérias-primas para produção de coletores, sendo necessário saponificá-los previamente, para que possam ser usados.

Este trabalho foi realizado com a finalidade desenvolver uma metodologia eficaz de saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos, pois no Brasil existe uma grande disponibilidade de matérias renováveis para a fabricação de sabões (óleos vegetais e gorduras animais). A verificação desta eficiência de saponificação foi observada através de metodologia instrumental, a espectrometria de infravermelho (EIV).

Existem basicamente 5 métodos de saponificação de óleos e gorduras, mas neste trabalho foram utilizados três destes, por serem métodos extremos, em escala de laboratório.

No espectrômetro infravermelho (FTIR), foi empregado o método de transmissão com uma variação de preparação tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida.

O método 4, que utiliza solução de NaOH em etanol a quente, sob refluxo, foi totalmente efetivo para a saponificação mais difícil, que é para os triacilglicerídeos (óleo de soja). Outros resultados importantes para este método foram:

1. Uma pequena quantidade de água (cerca de 5%) não tem efeito nocivo na saponificação de triglicerídeos; assim, álcoois comerciais podem ser utilizados.
2. A temperatura de secagem do sabão produzido recomendada para análise por EIV é em torno de 100°C e deve ser rápida.

O método 1, que usa solução aquosa de NaOH à temperatura ambiente, foi eficiente a curto prazo apenas para ácidos graxos (ácido oleico). Para os triglicerídeos, a saponificação foi somente parcial. Contudo, após vários dias, mantendo-se a mesma temperatura, a saponificação torna-se completa. Isto pode ser interessante, pois diminuiria o custo com o aquecimento e o do insumo álcool etílico, desde que o fator tempo não fosse crítico.

O método 2, que é semelhante ao método 1, mas a reação é processada a 70-75°C; os resultados de saponificação foram praticamente os mesmos que os deste método.

# ABSTRACT

Processing by flotation in mineral industry, mainly in the case of apatite phosphate ores, vegetable and mineral oils from surplus or waste from food industry, cosmetics and cellulose, have been used widely.

These oils can be used as raw materials for the production of collectors, but it is necessary for them to be previously saponified.

This work was conducted to develop an effective methodology for the saponification of fatty acids and triacylglycerides, because in Brazil there is a wide availability of renewable materials for the manufacture of soaps (vegetable oils and animal fats). Verification of the saponification efficiency was conducted by an instrumental method, infrared spectrometry (IRS).

There are basically 5 methods of saponification of fats and oils, but in this work three of these were used, because they are extreme methods, in laboratory scale.

Infrared spectrometry (FTIR) was used in the transmission method with a preparation variation using both the liquid and the solid phases.

Method number 4, which utilizes hot NaOH ethanol solution under reflux was fully effective for the more difficult saponification, which it is for triglycerides (soybean oil).

Other important results for this method were:

1. A small amount of water (around 5%) has no adverse effect on triglyceride saponification, so commercial alcohols can be used.
2. The drying temperature recommended for analysis of the produced soap by IRS is around 100°C and must be rapid.

Method number 1, which uses aqueous NaOH solution at room temperature, was effective only for fatty acid (oleic acid) in short-term. For triglycerides, the saponification was only partial. However, after several days, keeping the same temperature, there is complete saponification. This can be interesting because it would reduce the cost of heating and the ethyl alcohol input, provided that the time factor was not critical.

Method number 2 is similar to method 1, but the reaction is processed at 70-75°C; saponification results were practically the same as with this method.



## Introdução

Os óleos provenientes de excedentes das indústrias alimentícias, do subproduto das indústrias de celulose e de indústrias de cosméticos têm sido utilizados como matérias-primas para coletores de minérios de fósforo apatíticos no Brasil e vários outros países, devido a sua abundância, variedade e por serem relativamente baratos.

Os óleos são constituídos principalmente de triésteres de glicerila e ácidos graxos livres. Os triésteres de glicerila são produtos da reação de glicerol com três moléculas de ácidos graxos. Os tipos de ácidos graxos constituintes dos triésteres de glicerila têm importância nos mecanismos de adsorção dos coletores sobre a superfície do mineral durante a flotação.

Através da reação de saponificação obtêm-se os ácidos graxos constituintes do óleo ou gordura na forma de sais, que são os sabões.

Essas reações ocorrem frequentemente na planta de tratamento de minérios, onde são processadas muitas toneladas de minérios, sem que se tenha conhecimento preciso das reações ou mesmo se que se tenha controle sobre elas.

Estudiosos no assunto mencionam a necessidade de temperaturas elevadas, presença de álcool e certo excesso na dosagem de hidróxido de sódio para que a saponificação se processe com eficiência sem, no entanto, fazer uma quantificação ou explicar as causas.

É sabido que tanto a substância saponificável quanto o hidróxido de sódio devem estar concentrados. E que com a técnica de espectrometria de infravermelho (FTIR) é possível identificar raias características do glicerol, dos ácidos graxos, dos triglicerídeos e dos sabões, sendo que a principal raia característica do sabão de sódio ocorre na posição  $1560\text{cm}^{-1}$ .

No laboratório do DEMIN fizeram-se testes de saponificação de ácido oleico, óleo de soja e azeite de oliva com baixo teor de acidez e em seguida análise por espectrometria de infravermelho dos sabões, por diferentes metodologias, a fim de tentar esclarecer possíveis reações.

## **Objetivos**

- 1- Desenvolver uma metodologia ideal e eficiente de saponificação para ácidos graxos e triacilglicerídeos.
- 2- Comparar esta metodologia ideal com outras rotas propostas na literatura técnica ou propostas para uso expedito na indústria mineral.
- 3- Apresentar uma rota de análise para avaliação da eficiência da saponificação por espectrometria de infravermelho.
- 4- Explicar possíveis interferências de análise.

### **Relevância**

A eficiência na saponificação é muito importante para obter-se melhor rendimento metalúrgico e economia no custo operacional de plantas de tratamento de minério.

## Revisão bibliográfica

Na natureza, os lipídios mais abundantes são os óleos e as gorduras. Lipídios, também chamados de gorduras, são biomoléculas orgânicas compostas, principalmente por hidrogênio, oxigênio e carbono. Os lipídios possuem a característica de serem insolúveis em água. Porém são solúveis em solventes orgânicos, tais como éter, álcool, benzina, etc.

Essas substâncias são formadas a partir da associação de uma molécula de glicerol com três unidades de ácidos graxos. É por isto que os óleos e as gorduras são ésteres de glicerol. Eles também são chamados de triglicerídeos, triacilglicerídeos, triglicérides ou ainda de triacilgliceróis.

A distinção entre óleo e gordura é realizada com base apenas no estado físico, ou seja, os triglicerídeos que se apresentam como líquidos, à temperatura ambiente, são conhecidos como óleos e os sólidos são geralmente chamados gorduras (Caires, 1992).

Como os triglicerídeos são formados por ácidos graxos, então o processo inverso, a hidrolise, forma, origina uma mistura de diferentes ácidos graxos com proporções diferentes.

Por exemplo, hidrolise de óleo de soja:

**Tabela 1 – Composição do óleo de soja, em ácidos graxos.**

<b>Ácido graxo</b>	<b>%</b>
ácido linoleico	54,5
ácido oleico	22,3
ácido palmítico	10,5
ácido linolênico	8,3
ácido eicosanóico	0,9
ácido araquídico	0,2
ácido mirístico	0,1

A quebra dos triglicerídeos em ácidos graxos é feita através de tratamento alcalino e a quente. Nesta reação o glicerol é liberado e ocorre a formação de sais de ácidos graxos, que são formados pela incorporação do sódio à molécula de ácido graxo. Denominam-se estes sais de sabões e a reação de saponificação.

Exemplo de saponificação, isto é, hidrólise a partir de um dos constituintes do óleo de soja, o tripalmitil-glicerol.

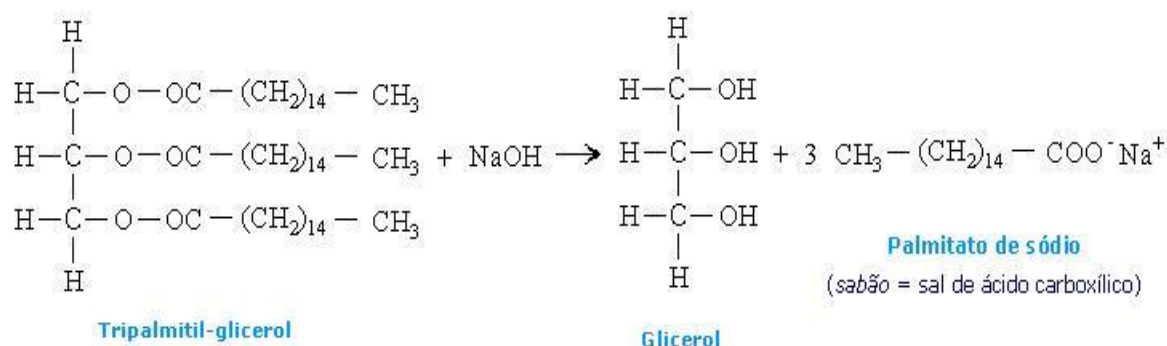


Figura 1: Reação de saponificação.

Os sabões são importantes na flotação por apresentarem duas partes (cabeça polar e cauda de cadeia de hidrocarboneto) com características bem distintas:

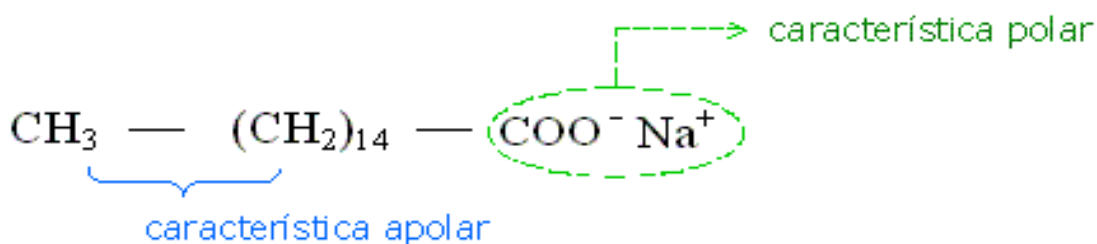


Figura 2: Molécula característica de um sabão.

Devido à formação por íons, a cabeça (carboxílica) do sabão é altamente polar. Por ser polar, esta tende a contribuir para a molécula se dissolver em água (água também é polar). Esta cabeça da molécula possui caráter hidrofílico, que significa afeição por água.

A extremidade, cadeia hidrocarbônica com 14 grupos metileno e 1 grupo metil, é acentuadamente apolar, tem caráter hidrofóbico, isto é, aversão à água.

A molécula pode ser assim representada:

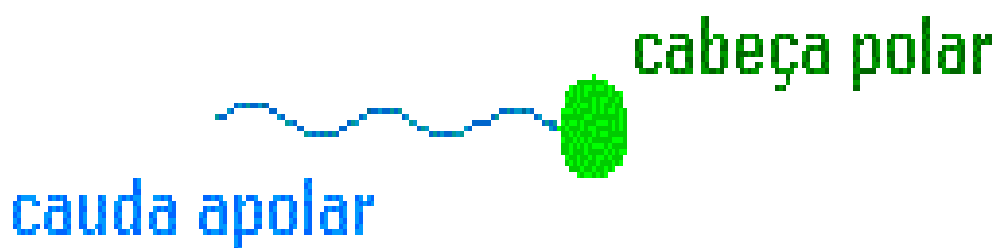


Figura 3: Esquema representativo da polaridade da molécula de sabão.

A cabeça interage com a água e a cauda com óleos e gorduras. Quando o sabão entra em contato com a água, a parte com aversão à água gera uma configuração de micela, que é uma proteção ao contato com a água que é altamente polar.

## Ácidos graxos

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos que apresentam o grupo carboxila (COOH) ligado a uma longa cadeia alifática, saturada ou insaturada. São compostos orgânicos, pois contêm carbono e hidrogênio em suas moléculas. Geralmente, o número de carbono é par, muito raramente é ímpar. Estes ácidos são produzidos quando as gorduras são quebradas, no processo de cisão ou saponificação. Os ácidos graxos são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais. São altamente insolúveis em água.

A maioria dos ácidos graxos tem um nome usual associado a sua origem e/ou função. As cadeias de hidrocarboneto podem ser classificadas de acordo com o tamanho (curta, média, longa) ou com o número de ligações duplas, inclusive zero: saturados, monoinsaturados e poli-insaturados.

## Ácidos graxos saturados

Os lipídios ou ácidos graxos saturados são geralmente encontrados na forma sólida à temperatura ambiente. As gorduras contendo quantidade alta de ácidos graxos saturados são conhecidas como gorduras saturadas. Podem ser encontradas em produtos de origem animal como banha, bacon, toucinho, manteiga, leite integral,

creme de leite, queijos gordurosos (provolone, parmesão, mussarela), ovos, carne vermelha, chocolate, gordura das carnes, pele das aves e dos peixes. Uma exceção é feita para a gordura do coco, que é rica em ácidos graxos saturados, com número de carbono principalmente de 12 e 14, apesar de ser um alimento de origem vegetal.

As cadeias dos ácidos saturados são flexíveis e podem ficar distendidas, podendo associar-se extensamente umas com as outras através de interação hidrofóbica (ligações de van der Waals).

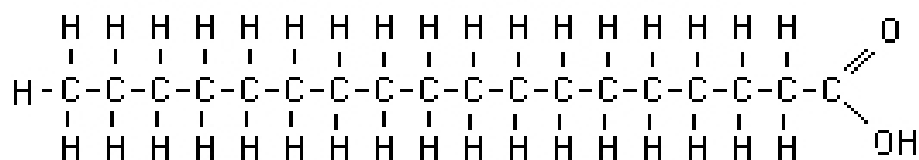


Figura 4: Fórmula do ácido graxo C18 saturado ou ácido esteárico.

## Ácidos graxos insaturados

São normalmente encontrados na forma líquida (óleo) em temperatura ambiente e em produtos de origem vegetal, exceto para os óleos de peixe, que também são ricos em ácidos graxos insaturados, apesar de serem produtos de origem animal.

Estes ácidos graxos contêm uma ou mais ligações duplas na cadeia. Quando os hidrogênios se encontram no mesmo lado do plano, são chamados de cis, se estão em lados opostos, de trans. Os ácidos graxos trans estão presentes em produtos industrializados, como na margarina e na gordura vegetal hidrogenada. Contudo, nas fontes naturais, quase todos os ácidos graxos são cis-isômeros.

Quando o ácido graxo possui uma única dupla ligação, é conhecido como monoinsaturado; se contém duas ou mais ligações duplas, é denominado poliinsaturado. Os monoinsaturados estão presentes em maior quantidade no azeite de

oliva e nos óleos de canola e de amendoim. Já os poli-insaturados são encontrados em vários óleos vegetais (girassol, milho, soja, algodão), óleos de peixe e em oleaginosas (castanha, amêndoa).

O ácido graxo monoinsaturado de configuração cis, de real importância, é o ácido oleico (18 carbonos e uma dupla ligação, 18:1 cis, ou ácido cis-9-octadecenoico). Os lipídios contendo ácido oleico são encontrados no azeite de oliva, nos óleos de canola, amendoim, nozes, amêndoas, castanhas e abacate, principalmente. As gorduras monoinsaturadas são estáveis e podem ser aquecidas.

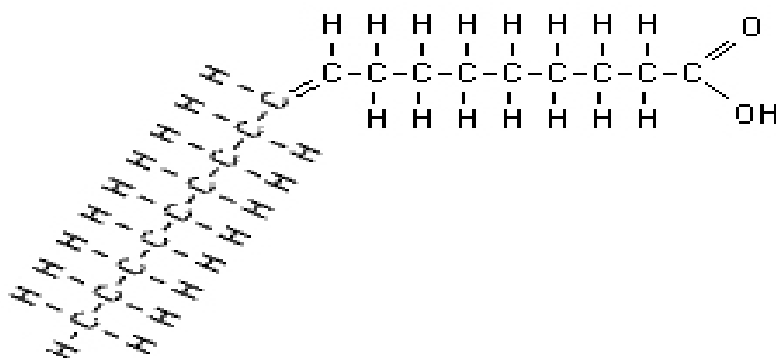


Figura 5: Fórmula do ácido graxo C18 cis-monoinsaturado ou ácido oleico.

Os ácidos graxos poli-insaturados são parte de nutrientes essenciais e são sintetizados somente por plantas e alguns peixes, daí a necessidade de serem incluídos na alimentação humana. Os ácidos graxos poli-insaturados (que têm duas ou mais ligações duplas) podem ser divididos em 2 grandes grupos: os ômega-3 e os ômega-6. Esta nomenclatura se refere à posição da primeira ligação dupla relativa ao radical metil (terminal) do ácido graxo. Os ácidos graxos essenciais para a alimentação humana são o ácido linolênico (ômega-3) e ácido linoleico (ômega-6). O ômega-6 tem, portanto, 18 carbonos com duas ligações duplas cis-cis (18:2); uma está situada entre sexto e o sétimo carbonos, contando a partir do final da cadeia, que corresponde ao grupo metil terminal. A outra ligação situa-se entre os carbonos de número 9 e 10.



O principal ácido graxo ômega-6 é o ácido linoleico, que é encontrado em uma variedade de óleos vegetais derivados do milho, girassol e soja e em semente de abóbora e linhaça, com exceção aos óleos de coco, de cacau e de dendê.

Os ácidos graxos ômega-3 são também compostos com 18 carbonos, com 3 ligações duplas, todas cis, tendo a primeira ligação dupla posicionada entre o 3º. e o 4º carbonos, a contar do grupo metil terminal. As outras ligações duplas situam-se a partir do 6º. e do 9º carbono.

O mais importante dos ômega-3 é o ácido linolênico, que está presente nas gorduras dos peixes de águas profundas e frias como salmão, atum, bacalhau, cavalinha, sardinha truta, arenque; também nas sementes de linhaça(óleo de linhaça extraído a frio),de oleaginosas como amêndoa e castanha, e de abóbora.

As gorduras poli-insaturadas são muito oxidáveis e instáveis.

## Espectrometria de infravermelho (EIV)

A espectrometria de infravermelho (EIV) é um método analítico que tem ampla aplicação na química orgânica e atualmente, com o desenvolvimento dos espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR), também no estudo de minerais e compostos inorgânicos. Ela fornece resultados qualitativos e quantitativos e pode ser utilizada na análise de amostras gasosas, líquidas e sólidas (cristalinas e amorfas) (Brandão et al.,1990).

No caso de espécies mineralógicas, a EIV pode ser uma técnica fundamental, fornecendo a “impressão digital” dos minerais e geralmente pode ser utilizada como técnica complementar a outros métodos analíticos. O espectro de infravermelho de um composto, que é uma propriedade característica, fornece informação básica sobre as ligações interatômicas e também sobre a estrutura do cristal. A EIV permite, em certos casos, melhores identificações de minerais de baixa cristalinidade, com altos índices de substituição no retículo ou materiais amorfos.

A identificação de uma substância através de um espectro infravermelho é feita comparando-se um espectro de uma amostra padrão, geralmente obtidos através das fontes de referência existentes para espectros de infravermelho obtidos na literatura, ou através de fontes comerciais, com o espectro da amostra a ser identificada (Brandão et al., 1990).

A espectrometria no infravermelho é certamente uma das técnicas analíticas mais importantes para o químico moderno. Sua área de aplicação envolve o estudo de polímeros, identificação de compostos inorgânicos e orgânicos, análise de mistura complexas como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de produtos diversos, estudo de semicondutores, transporte de moléculas bioativas em tecidos vivos, mecanismos de catálise, etc. (Barbosa, 2011).

O princípio do método consiste na vibração dos átomos constituintes das moléculas. Esses átomos vibram uns em relação aos outros e as ligações químicas funcionam

como molas que os conectam. Cada molécula possui seu conjunto de frequências vibracionais, porém diferentes moléculas apresentam diferentes conjuntos de vibrações. As frequências de vibração das ligações químicas dos compostos orgânicos e minerais estão na mesma faixa de frequência da região espectral do infravermelho, fazendo com que a EIV tenha grande importância como método analítico. Desse modo, as bandas de absorção que aparecem no espectro IV são produzidas pela interação da radiação IV com as vibrações dos átomos ou rotações do sistema molecular (Chia & Ricketts, 1988). Essas bandas são utilizadas na identificação dos compostos orgânicos, inorgânicos e minerais, especialmente na faixa entre  $4000$  e  $600\text{cm}^{-1}$ .

Os instrumentos de infravermelho medem o espectro de vibração de uma amostra, através da passagem da radiação IV por ela e registram quais os comprimentos de onda que foram absorvidos e qual a extensão desta absorção. Uma vez que a quantidade de energia absorvida também é função do número de moléculas presentes, o instrumento IV fornece informação tanto qualitativa quanto quantitativa. O espectro obtido é uma propriedade fundamental da molécula e pode ser utilizado tanto para caracterizar a amostra como também para determinar sua concentração.

## **Preparação das amostras para a EIV**

A obtenção de um espectro infravermelho de boa qualidade é de suma importância. Esta característica pode ser conseguida aliando o tipo de métodos e as técnicas de preparação das amostras. A escolha do método depende principalmente do estado físico (gasoso, líquido ou sólido) da amostra, sendo mais comum a utilização do método da pastilha de sal (em geral KBr) ou da reflectância difusa, para amostras sólidas particuladas. O preparo correto da amostra é de fundamental importância, principalmente se a amostra estiver úmida e/ou contiver mineral com água na estrutura.

O brometo de potássio (KBr) também tem seu lugar de importância, pois absorve água facilmente, já que é um sal muito higroscópico. Assim, é preciso haver desidratação periodicamente ou sempre que for necessário.

Para amostras líquidas, a principal técnica usada é a da célula desmontável.

A manipulação das amostras e dos solventes usados, a limpeza do gral e das peças e acessórios utilizados para a análise é crucial, pois impacta na qualidade e credibilidade dos resultados.

### **Método de transmissão**

O método mais antigo e clássico para a obtenção de espectros no infravermelho é o de transmissão. Neste caso, a radiação passa através da amostra, sendo parte absorvida e parte transmitida. Este método pode ser utilizado para o estudo de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Em todos os casos, as amostras devem ser colocadas em uma célula, cuja janela seja transparente na região de trabalho do infravermelho (Barbosa, 2011).

### **Amostras sólidas**

No caso do método da pastilha de sal (KBr), a técnica consiste em tomar uma amostra sólida finamente pulverizada e dispersá-la com o haleto alcalino num gral, seguido de sua prensagem, formando uma pastilha transparente (em geral com 13mm de diâmetro e espessura máxima de 1mm). A quantidade de material utilizado é geralmente 2mg de amostra para 300mg de sal. Para preparação das pastilhas utiliza-se um molde evacuável, de aço inoxidável, uma prensa de laboratório de até 12t, uma bomba de vácuo capaz de atingir 1 a 2mm Hg.

### **Amostras líquidas**

O método utilizado neste trabalho é uma variação do método usual, que se fez necessário para obtenção dos objetivos, que é o de células seladas desmontáveis em

conjunto com janelas (Figura 6), escolhidas de acordo com o tipo de análise desejada.

Existem diversos materiais disponíveis comercialmente que são utilizados nas janelas dessas células, sendo a janela de Irtran-4 (ZnSe) a mais comum e de melhor preço no mercado.

A célula consiste de um par de janelas, separadas por um espaçador, amortecidas e vedadas por um par de borrachas (juntas de vedação) ou outro material para evitar que a janela seja danificada (Figura 6).



Figura 6: Célula desmontável, com janelas e juntas de vedação. Também vêm-se gral de ágata e pistilo.

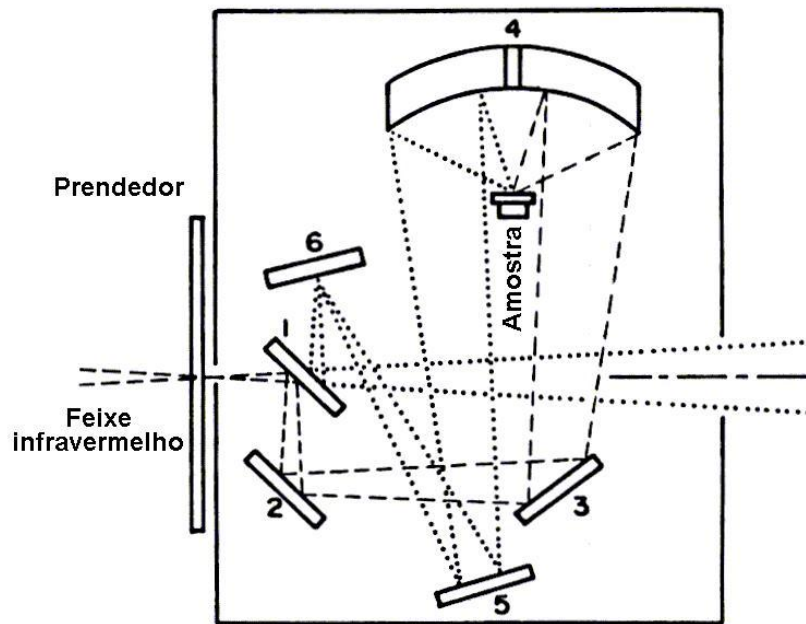
O procedimento é o seguinte: com metade da célula já montada, coloca-se uma gota do líquido sobre uma das janelas e, em seguida, põe-se por cima a outra janela com bastante cuidado, terminando-se a montagem. O tamanho (ou seja, o volume) da gota deve ser variado, dependendo do espectro obtido, tendo em vista que não é usado espaçador.

Não devem ser negligenciadas as propriedades da amostra, quando for feita a escolha da janela, pois ela tem que ser compatível com a amostra e com a análise que se pretende fazer. Um exemplo é quando a amostra contiver água: neste caso, não se deverá usar janela de KBr, que é solúvel, mas sim a de ZnSe, que é insolúvel em água.

### **Método de reflectância difusa (drift)**

O método da reflexão difusa consiste em coletar o feixe da radiação IV que foi refletido difusamente pelas partículas da amostra, não sendo considerados os componentes da radiação transmitido e refletido especularmente.

Um dos acessórios usados está mostrado na figura 7. Este esquema utiliza 6 espelhos planos, onde um deles (1) possui dupla face. O único refletor esférico (4) possui o papel de focar o feixe incidente na amostra e também de coletar o feixe refletido com um poder de condensação de 8x. O ângulo de incidência é de 38°, reduzindo o componente de reflectância especular do KBr (ou KCl) a não mais do que 5%. A preparação da amostra é bastante simples, necessitando-se de quantidades extremamente pequenas do pó da amostra (até alguns  $\mu$ g), que são compactadas sobre um leito de KBr (ou KCl, CsI), sem necessidade de prensa e bomba de vácuo. Caso seja possível, para se reduzir as distorções devido à reflectância especular, a amostra deve ser triturada até um tamanho de partículas próximo ao comprimento de ondas da radiação.



**Diagrama óptico de uma célula de reflectância difusa; os espelhos estão numerados na sequência do feixe.**

Figura 7: Acessório de reflectância difusa (drift).

## Métodos de saponificação

A literatura técnica cita cinco métodos de saponificação, utilizados em laboratórios ou usados tradicionalmente por empresas de mineração, para a produção de coletores para a flotação de oxi-minerais, principalmente apatita, como matéria-prima para fertilizantes fosfatados.

### MÉTODO1

#### Saponificação com água à temperatura ambiente.

##### Reagentes e utensílios:

Substância saponificável: óleo vegetal: triacilglicerídeos; ou ácido graxo ou mistura destes;

NaOH p.a.;

Água à temperatura ambiente;

Becker de 200ml;

Agitador magnético;

Bastão de vidro;

Espátula;

Barra magnética;

Cronômetro;

Balança;

Proveta de 100 ml;

Erlenmeyer de 250ml com rolha de vidro;

Garrafa lavadeira.

##### Procedimento:

- 1- Pesar cerca de 2,0 gramas de hidróxido de sódio p.a. num becker de 200ml e anotar o peso exato.
- 2- Medir 100ml de água de torneira numa proveta e colocar tudo no becker onde foi pesado o hidróxido de sódio.
- 3- Colocar a barra magnética no becker e agitar até completa dissolução do hidróxido de sódio.



- 4- Pesar num erlenmeyer de 250ml(com boca esmerilada e com rolha vidro), cerca de 4,0 gramas do material saponificável; anotar o peso exato.
- 5- Colocar a solução de hidróxido de sódio preparada no erlenmeyer, que contém o saponificável e agitar manualmente algumas vezes; tampar o erlenmeyer e depois colocá-lo no agitador.
- 6- Ligar o agitador, iniciar a agitação já com velocidade forte e ligar o cronômetro; deixar agitando em velocidade alta por uma hora.
- 7- Fazer anotações de qualquer alteração durante o teste (coloração inicial, temperatura exata do ambiente(não esquecer temperatura ambiente x estação do ano, etc).
- 8- Depois de uma hora de teste, desligar o agitador.
- 9- Fazer todas as anotações (peso do saponificável, peso do hidróxido de sódio, água, temperatura de teste, tempo de teste, data do teste) no erlenmeyer e reservar o erlenmeyer tampado (nunca esquecer o erlenmeyer destampado) para análise posterior por EIV.

## MÉTODO 2

### **Saponificação com água à temperatura de aproximadamente 75°C.**

#### Reagentes e utensílios:

Substância saponificável: óleo vegetal: triacilglicerídeos; ou ácido graxo ou mistura destes;

NaOH p.a.;

Água temperatura aquecida em torno de 75°C;

Becker de 200ml;

Agitador magnético com aquecedor;

Bastão de vidro;

Espátula;

Proveta;

Barra magnética;

Cronômetro;

Balança;

Erlenmeyer de 250ml com rolha de vidro;

Garrafa lavadeira.

### Procedimento:

- 1- Calibrar o controlador de temperatura do aquecedor/agitador para a temperatura desejada (75°C).
- 2- Ligar o agitador. Colocar o becker com água de torneira no prato do agitador, ligar o aquecimento e a agitação em velocidade baixa, pendurar o termômetro num suporte e mergulhar com cuidado na água, bem no centro do becker, ter atenção para que a barra magnética não toque no termômetro. Quando atingir a temperatura desejada, marcar o ponto onde se deve deixar o indicador do controlador de temperatura do aquecedor/agitador magnético.
- 3- Colocar 250 ml de água para aquecer até a temperatura de 75°C.
- 4- Pesar cerca de 2,0 gramas de hidróxido de sódio p.a. num becker de 200ml e anotar o peso exato.
- 5- Medir 100 ml de água aquecida numa proveta e colocar tudo no becker, onde foi pesado o hidróxido de sódio.
- 6- Colocar a barra magnética no becker e agitar até completa dissolução do hidróxido de sódio, que demora em torno de 15 minutos.
- 7- Pesar num erlenmeyer cerca de 4,0 gramas do saponificável e anotar o peso exato.
- 8- Colocar a solução de hidróxido de sódio no erlenmeyer, que contém o saponificável e agitar manualmente algumas vezes. Colocar o erlenmeyer no prato do agitador magnético aquecido na temperatura do ensaio, posicionar o termômetro na boca do erlenmeyer, de modo que este toque o líquido dentro do erlenmeyer.
- 9- Ligar a agitação, iniciá-la com rotação de alta e ligar o cronômetro; ficar em constante observação para que a velocidade e a temperatura do ensaio variem o mínimo possível. Agitar em rotação alta por uma hora.
- 10- Fazer anotações de qualquer alteração durante o teste (coloração inicial, coloração final, etc).
- 11- Depois de uma hora de teste, desligar o agitador e o aquecedor e tampar o erlenmeyer.

12- Fazer todas as anotações (peso do saponificável, peso do hidróxido de sódio, solvente, temperatura de teste, tempo de teste, data do teste e possíveis observações durante o ensaio ) no erlenmeyer e conservá-lo tampado para a análise por EIV.

### MÉTODO 3

#### **Saponificação com álcool à temperatura de aproximadamente 75°C.**

##### Reagentes e utensílios:

Substância saponificável: óleo vegetal: triacilglicerídeos; ou ácido graxo ou mistura destes;

NaOH p.a.;

Álcool etílico p.a. ou comercial;

Becker de 200ml;

Agitador magnético com aquecedor;

Bastão de vidro;

Espátula;

Proveta;

Barra magnética;

Cronômetro;

Balança;

Erlenmeyer de 250ml com rolha de vidro;

Garrafa lavadeira.

##### Procedimento:

- 1- Calibrar o controlador de temperatura do agitador para a temperatura desejada (75°C).
- 2- Ligar o agitador. Colocar o becker com água de torneira no prato do agitador, ligar o aquecimento e a agitação em rotação baixa, pendurar o termômetro num suporte e mergulhá-lo com cuidado na água, bem no centro do becker, ter atenção para que a barra magnética não toque no termômetro. Quando a temperatura desejada for atingida, marcar o ponto correspondente no indicador do controlador de temperatura do aquecedor/agitador magnético.

- 3- Pesar cerca de 2,0 gramas de hidróxido de sódio p.a. num becker de 200ml e anotar o peso exato.
- 4- Medir 100 ml de álcool numa proveta e colocar tudo no becker, onde foi pesado o hidróxido de sódio.
- 5- Colocar a barra magnética no becker e agitar até completa dissolução do hidróxido de sódio, que demora em torno de 15 minutos.
- 6- Pesar num erlenmeyer cerca de 4,0 gramas do saponificável e anotar o peso exato.
- 7- Colocar a solução alcoólica de hidróxido de sódio no erlenmeyer, que contém o saponificável e agitar manualmente algumas vezes. Colocar o erlenmeyer no prato do agitador magnético aquecido na temperatura do ensaio, posicionar o termômetro na boca do erlenmeyer, de modo que este toque o líquido dentro do erlenmeyer.
- 8- Ligar a agitação, iniciá-la com velocidade alta e ligar o cronômetro; ficar em constante observação para que a velocidade e a temperatura do ensaio variem o mínimo possível. Deixar agitar em velocidade alta por uma hora.
- 9- Fazer anotações de qualquer alteração durante o teste (coloração inicial, coloração final, etc.).
- 10- Depois de uma hora de teste, desligar o agitador e o aquecedor, tampar o erlenmeyer.
- 11- Fazer todas as anotações (peso do saponificável, peso do hidróxido de sódio, solvente, temperatura de teste, tempo de teste, data do teste e possíveis observações durante o ensaio) no erlenmeyer e conservá-lo tampado para análise posterior por EIV.

## **MÉTODO 4**

### **Saponificação com álcool, com refluxo e à temperatura de aproximadamente 90°C.**

#### Reagentes e utensílios:

Substância saponificável: óleo vegetal: triacilglicerídeos; ou ácido graxo ou mistura destes;

NaOH p.a.;

Álcool etílico p.a. ou comercial;

Condensador com juntas esmerilhadas;  
Balão de vidro de 250ml, fundo chato, gargalo curto, junta esmerilhada (borossilicato);  
Frasco de vidro com tampa;  
Becker de 200ml;  
Agitador magnético com aquecedor;  
Bastão de vidro;  
Espátula;  
Proveta;  
Barra magnética;  
Cronômetro;  
Balança;  
Erlenmeyer de 250ml com rolha de vidro;  
Garrafa lavadeira.

### Procedimento:

1. Calibrar o controlador de temperatura do agitador para a temperatura desejada (90°C).
2. Ligar o agitador. Colocar o becker com água de torneira no prato do agitador, ligar o aquecimento e a agitação em rotação baixa, pendurar o termômetro num suporte e mergulhar com cuidado na água, bem no centro do becker, com atenção para que a barra magnética não toque no termômetro. Quando a temperatura desejada for atingida, marcar o ponto correspondente no indicador do controlador de temperatura do aquecedor/agitador magnético.
3. Pesar cerca de 2,0 gramas de hidróxido de sódio p.a. num becker de 200ml e anotar o peso exato.
4. Medir 100 ml de álcool numa proveta e colocar todo solvente no becker, onde foi pesado o hidróxido de sódio.
5. Colocar a barra magnética no becker e agitar até completa dissolução do hidróxido de sódio, que demora em torno de 15 minutos.
6. Pesar num balão de vidro cerca de 4,0 gramas do material saponificável e anotar o peso exato.

7. Colocar a solução de hidróxido de sódio no balão de vidro, que contém o saponificável e agitar manualmente algumas vezes. Colocar o balão de vidro no prato do agitador magnético aquecido na temperatura do ensaio. Tomar cuidado com o manuseio do agitador. Ajustar a altura do condensador e encaixá-lo na boca do balão de vidro, vedando bem. Observar o posicionamento correto do fundo do balão na base do agitador magnético; o contato deve ser total.
8. Abrir a torneira para que a água circule no condensador todo o teste.  
Fechar somente no momento de retirada do balão de vidro.
9. Ligar o cronômetro; ficar em constante observação para que a temperatura durante o ensaio varie o mínimo possível.
10. Fazer anotações de qualquer alteração durante o teste (coloração inicial, coloração final, etc.).
11. Depois de uma hora de teste, desligar aquecimento. Quando esfriar, desconectar o balão do condensador e transferir imediatamente todo o material para um frasco com tampa.
12. Fazer todas as anotações (peso do saponificável, peso do hidróxido de sódio, solvente, temperatura de teste, tempo de teste, data do teste e possíveis observações durante o ensaio) no frasco e conservá-lo tampado para análise por EIV.

## MÉTODO 5

### **Saponificação com álcool e água, com refluxo e à temperatura de aproximadamente 90°C.**

Substância saponificável: óleo vegetal: triacilglicerídeos; ou ácido graxo ou mistura destes;

NaOH p.a.;

Álcool etílico p.a. ou comercial;

Água de torneira;

Condensador com juntas esmerilhadas;

Balão de vidro 250 ml, fundo chato, gargalo curto, junta esmerilhada (borosilicato);

Frasco de vidro com tampa;

Becker de 200 ml;

Agitador magnético com aquecedor;

Bastão de vidro;  
Espátula;  
Proveta;  
Barra magnética;  
Cronômetro;  
Balança;  
Erlenmeyer de 250 ml com rolha de vidro;  
Garrafa lavadeira.

## Procedimento

- 1- Calibrar o controlador de temperatura do aquecedor/agitador para a temperatura desejada (90°C).
- 2- Ligar o agitador. Colocar o becker com água de torneira no prato do agitador, ligar o aquecimento e a agitação em rotação baixa, pendurar o termômetro num suporte e mergulhá-lo com cuidado na água, bem no centro do becker, com atenção para que a barra magnética não toque no termômetro. Quando a temperatura desejada for atingida, marcar o ponto correspondente no indicador do controlador de temperatura do aquecedor/agitador magnético.
- 3- Pesar cerca de 2,0 gramas de hidróxido de sódio p.a. num becker de 200ml e anotar o peso exato.
- 4- Medir 90ml de álcool numa proveta e colocar todo solvente no becker, onde foi pesado o hidróxido de sódio
- 5- Colocar a barra magnética no becker e agitar até completa dissolução do hidróxido de sódio, o que demora em torno de 15 minutos; adicionar 10ml de água e homogeneizar.
- 6- Pesar num balão de vidro cerca de 4,0 gramas do material saponificável e anotar o peso exato.
- 7- Colocar a solução de hidróxido de sódio no balão de vidro, que contém o saponificável e agitar manualmente algumas vezes. Colocar o balão de vidro no prato do agitador magnético aquecido na temperatura do ensaio. Tomar cuidado com o manuseio do agitador. Ajustar a altura do condensador e encaixá-lo na boca do balão de vidro, vedando bem. Observar o posicionamento correto do fundo do balão na base do agitador magnético; o contato deve ser total.

- 8- Abrir a torneira para que a água circule no condensador todo o teste.  
Fechar somente no momento de retirada do balão de vidro.
- 9- Ligar o cronômetro e ficar em constante observação para que a temperatura durante o ensaio varie o mínimo possível.
- 10- Fazer anotações de qualquer alteração durante o teste (coloração inicial, coloração final, etc.).
- 11- Depois de uma hora de teste, desligar aquecimento. Quando esfriar, desconectar o balão do condensador e transferir imediatamente todo o material para um frasco com tampa.
- 12- Fazer todas as anotações (peso do saponificável, peso do hidróxido de sódio, solvente, temperatura de teste, tempo de teste, data do teste e possíveis observações durante o ensaio) no frasco e conservá-lo tampado para análise por EIV.



## Metodologia

Foram testados neste estudo os métodos 1 e 4, por serem os casos extremos, sendo o primeiro o menos agressivo e o no. 4 o mais enérgico. Alguns poucos ensaios foram executados com o método 3, que é de fato uma variante do método 2, onde a temperatura da solução de NaOH é de cerca de 70°C, ao invés da ambiente. Os demais métodos já tinham sido abordados em estudos anteriores (Costa, 2012; Azevedo et al., 1994; Carvalho, 1993). Além do método 4 clássico, que usa etanol anidro, foi testada uma variante, que consistiu numa pequena quantidade de água, cerca de 5%, contida naturalmente nos álcoois etílicos hidratados; assim, o efeito desta pequena quantidade de água foi também acessado.

## Roteiro da análise instrumental (espectrometria de infravermelho)

### **Materiais analisados e procedimento analítico inicial:**

1. Somente o líquido transparente, ou seja, o sobrenadante resultante da saponificação;
2. Sólido + líquido (pasta);
3. Sólido filtrado e seco na estufa a 110°C (com pastilha KBr);
4. Sólido sem filtrar, depositado diretamente na janela de Irtran-4 (ZnSe) e seco em estufa;
5. Sólido sem filtrar, depositado diretamente na janela de KBr e seco em estufa;
6. Sólido sem filtrar, após extração com salmoura por 3 vezes, depositado diretamente na janela de KBr e/ou na janela de Irtran-4 e seco em estufa;

7. Pode-se usar funil de separação para extração do sólido (por 6 vezes seguidas) e secar em estufa,

### **Decisões posteriores, em função do desenvolvimento das análises:**

1. Descarte dos itens 6 e 7, por serem mais trabalhosos e tendo em vista que os itens 4 e 5 deram resultados satisfatórios.

2. Inclusão de novos roteiros:

- 2.1 Sólido sem filtrar, depositado diretamente na janela de Irtran-4 e secagem em estufa, na temperatura controlada de 70°C.

- 2.2 Sólido sem filtrar, depositado diretamente na janela de Irtran-4 e secagem em estufa, na temperatura controlada de 100°C.

## **Equipamento**

Os espectros de infravermelho foram obtidos no instrumento Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Todos os espectros foram obtidos pela técnica de transmissão, com célula desmontável, utilizando-se janela de Irtran-4 (ZnSe) em quase todas as análises; apenas em um caso, utilizou-se janela de KBr.

## **Análise instrumental adotada**

### **Material sólido:**

1. Calibrar a estufa na temperatura desejada:

Ligar a estufa, colocar o termômetro na parte superior da estufa, num orifício próprio para isto. Caso não seja encontrado, pode ser que ainda não foi utilizado; observe com atenção, pois toda estufa tem este local Ir regulando o indicador de temperatura da estufa até colocar este indicador na posição

correspondente à temperatura desejada. Se for possível, marcar esta posição com caneta.

2. Selecionar os acessórios de espectrometria de infravermelho que serão usados. Limpar bem com acetona e algodão. Entre os acessórios, os mais importantes são as janelas, que podem ser de Irtran-4 (seleneto de zinco) ou KBr (brometo de potássio).
3. Homogeneizar bem o sabão produzido (na saponificação) com auxílio de uma espátula, pegar uma alíquota e depositar na janela (uma porção de cerca de duas gotas no centro da superfície da janela escolhida).
4. Levar para secar na estufa que já deve estar na temperatura desejada.
5. Colocar bem na parte central do interior da estufa calibrada na temperatura desejada e ligar o cronômetro para marcar o tempo de secagem.
6. Terminado o tempo de secagem, tirar da estufa e levar imediatamente para fazer a análise no espectrômetro de infravermelho.
7. No laboratório de EIV, ligar o aparelho, registrar o background, ainda sem colocar a amostra no suporte de leitura, nas mesmas condições em que será feita a análise:
  - a. método de transmissão;
  - b. 16 varreduras.
8. Fazer a montagem dos acessórios de EIV utilizados para análise de sólido particulado fino ou líquido, célula desmontável (Figura 6), colocando a janela contendo o material a ser analisado entre as juntas de vedação (tipo sanduíche) e apertar os parafusos de fechamento em sequência cruzada, com pouca força, devagar, com cuidado para que a janela não trinque.
9. Encaixar a montagem de análise pronta no suporte de leitura do espectrômetro de infravermelho, observando se o laser incide sobre o material a ser analisado. Se não incide, retirar a célula e refazer a correção de montagem até obter-se uma ótima posição de incidência do laser para a melhor condição de leitura possível.
10. Feita a leitura, trabalha-se o espectro registrado, no programa computacional do instrumento de EIV e faz-se a interpretação do espectro gerado.
11. Terminar fazendo a limpeza das janelas com algodão e acetona, o quanto antes, para evitar que o material fique muito aderido e comprometa a qualidade da janela para uso posterior.

**Material líquido e/ou sólido+líquido:**

12. No laboratório de EIV, ligar o aparelho, registrar o background, ainda sem colocar a amostra no suporte de leitura, nas mesmas condições em que será feita a análise:
  - a. método de transmissão;
  - b. 16 varreduras.
13. Fazer a montagem dos acessórios de EIV utilizados para análise de líquido célula desmontável (Figura 6), colocando a janela a ser usada na análise entre as juntas de vedação (tipo sanduíche) e apertar os parafusos de fechamento em sequência cruzada, com pouca força, devagar, com cuidado para que a janela não trinque.
14. Encaixar o porta-amostra para fazer a leitura no espectrômetro de infravermelho; alterar o número de varreduras para 2 e fazer a leitura da superfície da janela. Terminada esta leitura inicial, observar o espectro e tentar identificar raias de possível contaminação, cuidadosamente. Se tudo estiver normal, dar sequência à análise; senão, desmontar e limpar novamente. Fazer isto até provar-se que a janela vazia está criteriosamente limpa. O mesmo procedimento deve ser feito com a outra janela (neste tipo de análise, usar duas janelas).
15. Fazer a montagem para leitura da amostra (sólido+líquido e/ou líquido).
16. Encima da base inferior do porta-amostra, colocar uma das peças metálicas (Figura 6), uma junta de vedação, uma das janelas e sobre essa janela limpa e já passada pelos itens 13 e 14, depositar uma porção do líquido ou sólido+líquido (uma gota ou dois gotas pequenas ); imediatamente colocar a outra janela, sem necessidade de apertar, simplesmente deixar uma janela entrar em contato com a outra (forma-se um sanduíche, o líquido e/ou sólido+líquido entre as janelas ); em seguida colocar outra junta de vedação, a outra peça metálica e finalmente a parte superior do porta-amostra; então encaixar os 4 parafusos e enroscá-los em sequência cruzada, com pouca força, pouco a pouco, com cuidado para que as janelas não trinquem.
17. Encaixar o porta-amostra no suporte de leitura do espectrômetro de infravermelho, alterar o número de varreduras para 16, fazer anotação de identificação da amostra na tela e realizar a leitura da amostra. Terminada a leitura, examinar bem o espectro e observar as raias como um todo e a sua intensidade de absorbância. Se as raias estiverem com intensidade muito alta,

isto é, saturadas, ou pelo contrário, muito baixas, é necessário repetir a análise, usando-se a quantidade correta de amostra.

18. Terminada a primeira análise, desmontar o porta-amostra com cuidado, pois as janelas podem ficar muito grudadas e limpar as janelas com algodão e acetona. Para as análises seguintes, repetir os itens 13 e 14; este procedimento deve ser feito para toda e qualquer análise para amostras que contenham líquido e/ou sejam pastosas.
19. Se tudo estiver normal, isto é, espectro com raias bem definidas, com absorbâncias aceitáveis, comprovando que a análise foi boa, desmontar, fazer limpeza da janela com algodão e acetona, o quanto antes, para evitar que o material fique muito aderido e comprometa a qualidade da janela para uso posterior.
20. Trabalha-se o espectro no programa computacional do instrumento de EIV e faz-se a interpretação do espectro gerado.

### **Reagentes e materiais usados**

- 1) Óleo de soja grau culinário, marca Liza;
- 2) Azeite de oliva com 0,2% acidez, marca Manzanilla;
- 3) Ácido oleico p.a., fornecido pela Sigma Aldrich;
- 4) Álcool etílico (etanol) comercial;
- 5) Etanol 95% ;
- 6) Etanol absoluto;
- 7) Hidróxido de sódio p.a.;
- 8) Água de torneira.

# Resultados

## Condições dos ensaios de saponificação

Teste	Material saponificável	Massa saponificável (g)	Volume (ml)	Massa de NaOH (g)	Solvente	Volume solvente (ml)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	Óleo de soja	4,025	≈ 4,50	2,010	Etanol comercial	100	refluxo	80
2	Óleo de soja	4,000	4,50	2,005	Etanol 95%	100	refluxo	60
3	Óleo de soja	4,003	4,50	2,001	Etanol comercial	100	refluxo	60
4	Óleo de soja	4,002	4,50	2,004	Etanol absoluto	100	refluxo	60
5	Óleo de soja	4,000	4,50	2,002	Água	100	22	60
6	Óleo de soja	4,015	4,55	2,003	Água	100	70	60
7	Azeite de oliva	4,040	4,50	2,000	Etanol comercial	100	refluxo	60
8	Azeite de oliva	4,010	4,60	2,005	Etanol comercial	100	refluxo	60
9	Azeite de oliva	4,011	4,50	2,010	Etanol absoluto	100	refluxo	60
10	Ácido oleico	4,017	4,70	2,010	Etanol comercial	100	refluxo	60
11	Ácido oleico	4,022	-	2,006	Etanol absoluto	100	refluxo	60
12	Ácido oleico	4,007	4,55	2,003	Água	100	75	60
13	Ácido oleico	2,006	2,30	1,001	Água	50	22	60

## **Interpretação dos espectros de infravermelho – correlação com os ensaios de saponificação**

Apresentam-se os espectros de infravermelho obtidos no instrumento FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Todos os espectros foram obtidos pela técnica de transmissão, com célula desmontável, utilizando-se janela de Irtran-4 (ZnSe) em quase todas as análises; apenas em um caso, utilizou-se janela de KBr.

As raias, quase dubleto, ao redor de  $2358\text{cm}^{-1}$  e  $2338\text{cm}^{-1}$  correspondem ao  $\text{CO}_2$  atmosférico e que não foram eliminadas após o registro dos espectros.

### **1- Óleo de soja:**

#### **MÉTODO 4**

1- A figura E1 mostra o espectro do óleo de soja inicial. A pico ou raia mais importante e diagnóstica é aquela a  $1745\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração axial do grupo carbonila (C=O) dos ésteres, característica dos triacilglicerídeos.

A análise de espectrometria de infravermelho (EIV) do sólido+líquido (amostra pastosa), depositada diretamente na janela de Irtran-4 e na janela de KBr, seca em estufa, a  $110^\circ\text{C}$ , é mostrada na figura E2. Não houve diferença entre os espectros obtidos em secagem na estufa, utilizando a janela de Irtran e a janela de KBr. Para preservar a integridade da janela de KBr, pois esta estraga com maior rapidez, decidiu-se dar continuidade às análises utilizando apenas a janela de Irtran-4.

Observou-se no espectro (Figura E2) a raia a  $1561\text{cm}^{-1}$ , que é a banda característica do sabão de sódio, correspondente à vibração axial do grupo carboxilato. Também importante, não se observaram raias residuais dos grupos funcionais do triacilglicerídeo, principalmente a raia diagnóstica a  $1745\text{cm}^{-1}$ . Portanto, a saponificação foi completa e a preparação da amostra e a geração do espectro de infravermelho foram perfeitas.

Os resultados da saponificação para o óleo de soja foram os mesmos para o outro óleo vegetal testado, que foi o azeite de oliva.

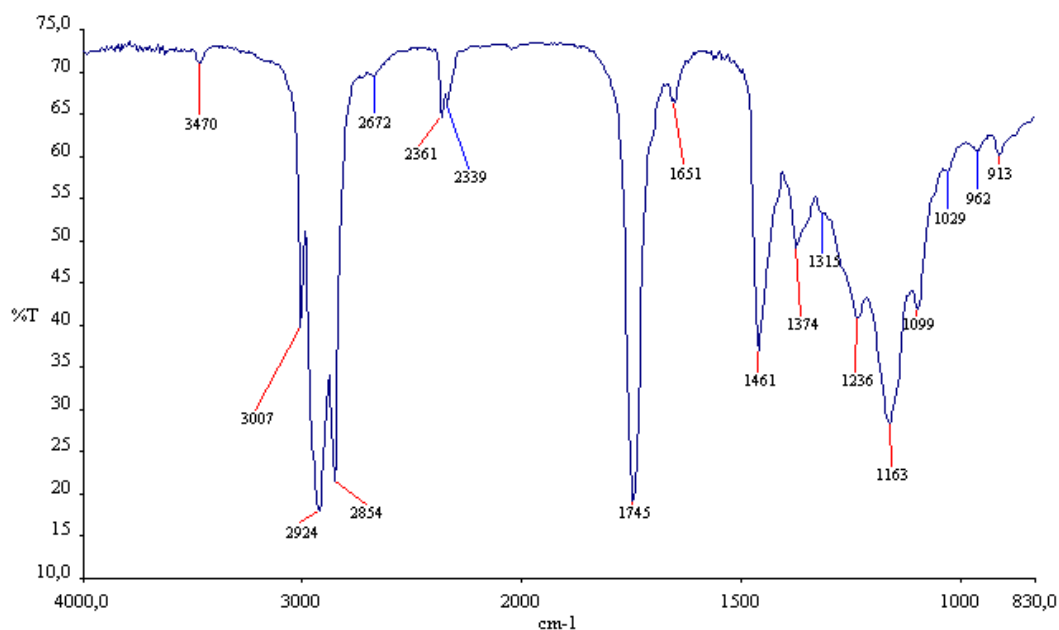


Figura E1: Espectro de infravermelho (transmissão) do óleo de soja (grau culinário) antes da saponificação.

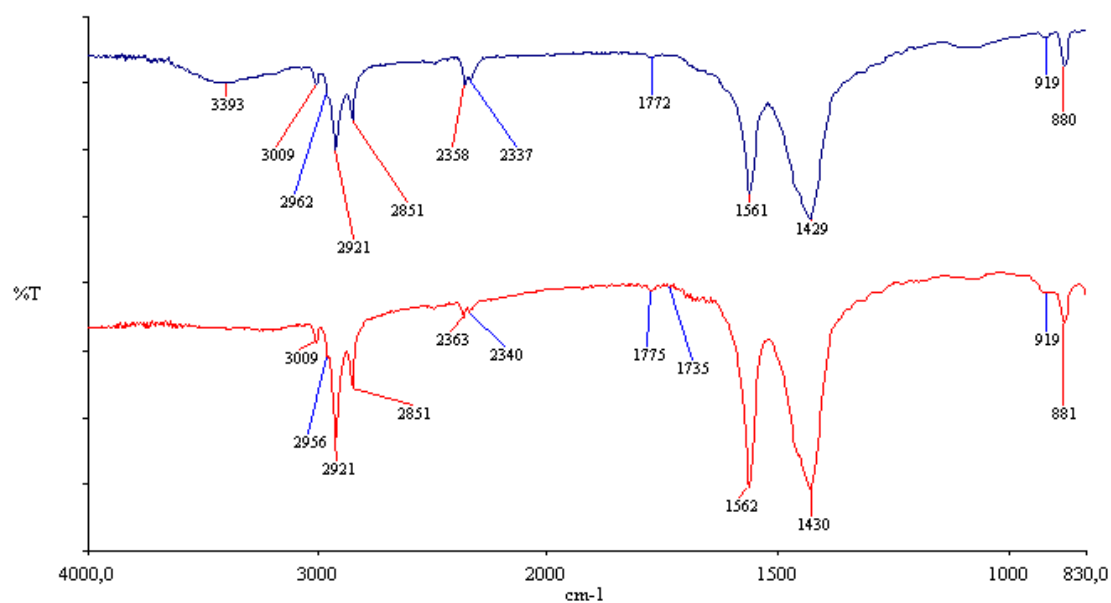


Figura E2: Espectro acima, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, janela de KBr. Espectro abaixo, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, janela de Irtran.

2- Não houve diferença entre os testes feitos com etanol comercial, etanol absoluto e etanol 95% (Figura E3); portanto, a presença de 5% de água não teve efeito negativo.



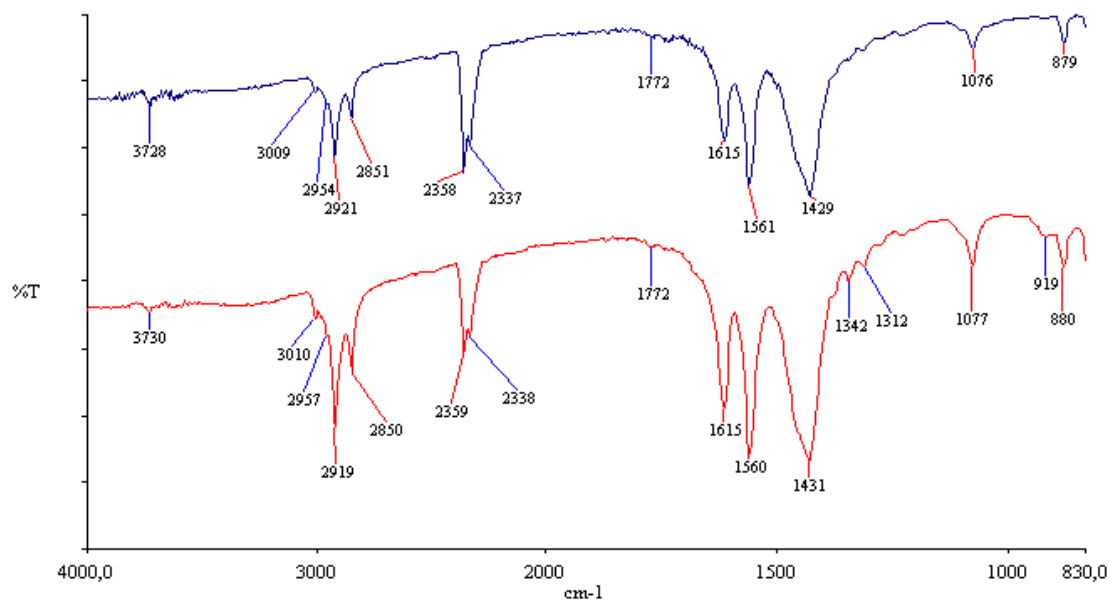


Figura E3: Espectro acima, óleo de soja, refluxo, álcool absoluto, seco 70°C. Espectro abaixo, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, seco 70°C.

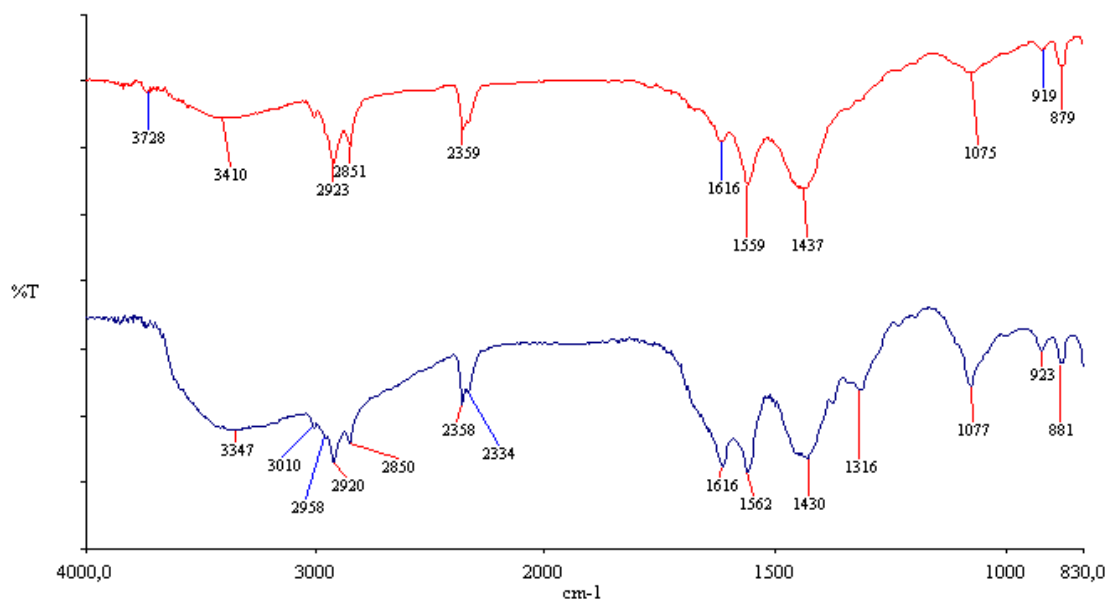


Figura E4: Espectro acima, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, secagem, 100°C, 1h50. Espectro abaixo, óleo de soja, refluxo, álcool comercial, secagem 70°C, 1h17.

3- Espectros obtidos em temperaturas de secagem mais baixas têm raias em  $1616\text{cm}^{-1}$  bem mais acentuadas que em temperaturas maiores. Para confirmar este indício, foi

feito um controle mais rigoroso de secagem, escolhendo as temperaturas de 70°C e 100°C e foi comprovado que na temperatura mais baixa, a banda em  $1616\text{cm}^{-1}$  é muito mais intensa (figuras E3 e E4). Esta raia em  $1616\text{cm}^{-1}$  resulta da formação de um complexo tipo clatrato, entre o sabão e as moléculas de água; em amostras totalmente anidras (figura E2) esta banda não aparece.

4-Houve dificuldade de obtenção de espectro repetitivo com as mesmas intensidades das raias, para análise em sólido+líquido. Essas dificuldades são inerentes ao método, pois não há um controle da quantidade constante de amostra e nem a posição fixa de líquido ou sólido entre as janelas, para formar a quantidade ideal de material para análise. Então, as intensidades relativas das raias podem ficar diferentes, mas todas estão presentes nas frequências corretas. Isto ocorre, por exemplo, na figura E5 com os picos em  $2961\text{cm}^{-1}$ ,  $1653\text{cm}^{-1}$  e  $1559\text{cm}^{-1}$ . Nota-se que na figura E5, o espectro referenciado como espectro abaixo, nesta figura, apresenta raias saturadas, nas frequências logo abaixo de  $3000\text{cm}^{-1}$  e entre  $1500\text{cm}^{-1}$  e  $1300\text{cm}^{-1}$ ; isto se deve ao excesso de material, neste caso.

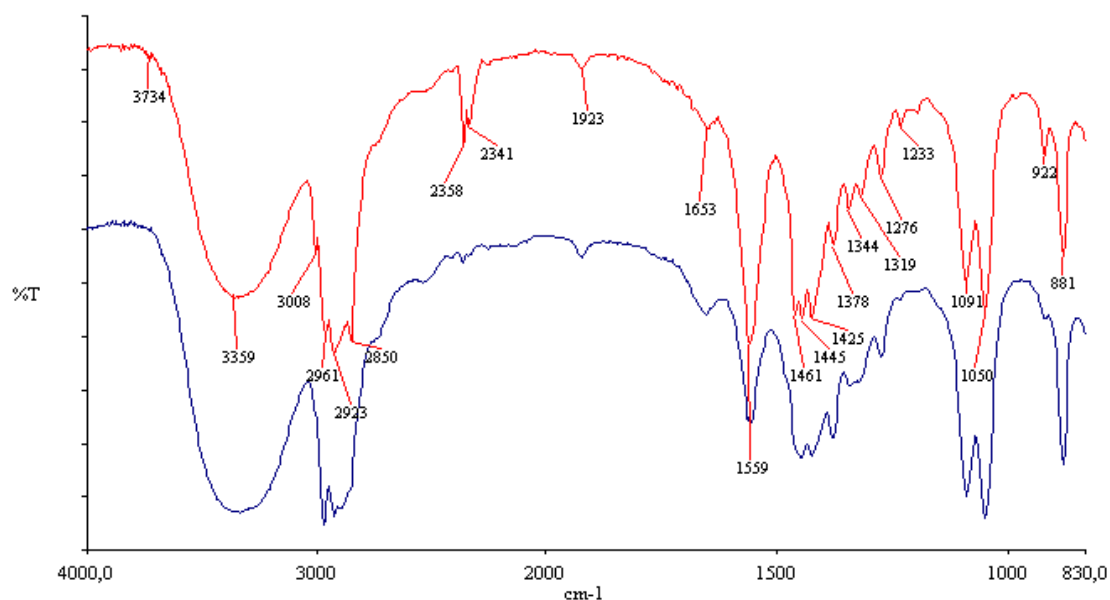


Figura E5: Espectro acima, óleo de soja, sólido+líquido (pouco material). Espectro abaixo, óleo de soja, sólido+líquido (muito material), com raias parcialmente saturadas.

### MÉTODOS 1 e 2:

5- Este método é a situação extrema de saponificação, pois são as piores condições de teste e de resultados também, pois é utilizada água de torneira em temperatura ambiente.

Foram realizadas saponificações na temperatura ambiente e também a 70°C, neste caso tentou-se também o método 2. Em ambos os ensaios, verificou-se que a quantidade de sabão formado foi bem pequena, com aspecto leitoso, bem branco, e o líquido sobrenadante era pouco viscoso e transparente, com gotículas do óleo visíveis; havia quantidade muito maior do líquido do que o sabão formado. Portanto, concluiu-se que a saponificação fora apenas parcial. Logo que este teste foi concluído, o material foi deixado em repouso, tampado.

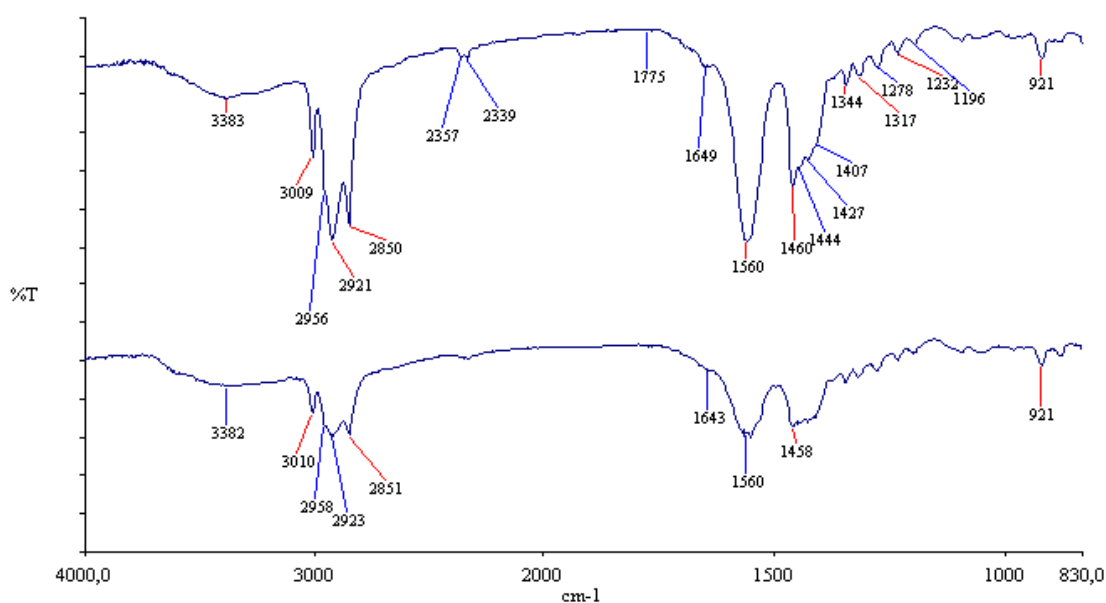


Figura E6: Espectro acima, óleo de soja, água, 70°C, 30 dias, secagem, 100°C. Espectro abaixo, óleo de soja, água, temperatura ambiente, 22°C, 30 dias, secagem, 100°C.

Após 30 dias, foram feitas análises por EIV, sendo analisados o líquido e o sabão seco. Os espectros obtidos mostram claramente uma saponificação completa. A olho nu, era visível a alteração da viscosidade do líquido, que se tornou um gel e as gotículas de óleo não eram mais visíveis. Os espectros da figura E6 mostram claramente a raia característica do sabão sódico: 1560cm<sup>-1</sup>. E não mostram qualquer

banda remanescente do triacilglicerídeo. Portanto, comprovou-se que, após vários dias, a saponificação tornou-se completa, tanto para o ensaio à temperatura ambiente, como para aquele a 70°C.

6-Verificou-se que a temperatura de secagem influi na qualidade do espectro. Neste sentido, foram realizadas análises com amostras saponificadas segundo o método 1, isto é, com solução de NaOH à temperatura ambiente e após 30 dias do ensaio. O espectro da amostra do sabão seca em estufa a 70°C mostra ainda bandas da água (figura E7, abaixo), principalmente aquela em 1642cm<sup>-1</sup> e a outra na região de 3400cm<sup>-1</sup>. No espectro da amostra seca a 100°C, essas raias estão muito menores, mostrando que a secagem foi quase completa (figura E7, acima). No caso, confirma-se que a saponificação foi realmente completa.

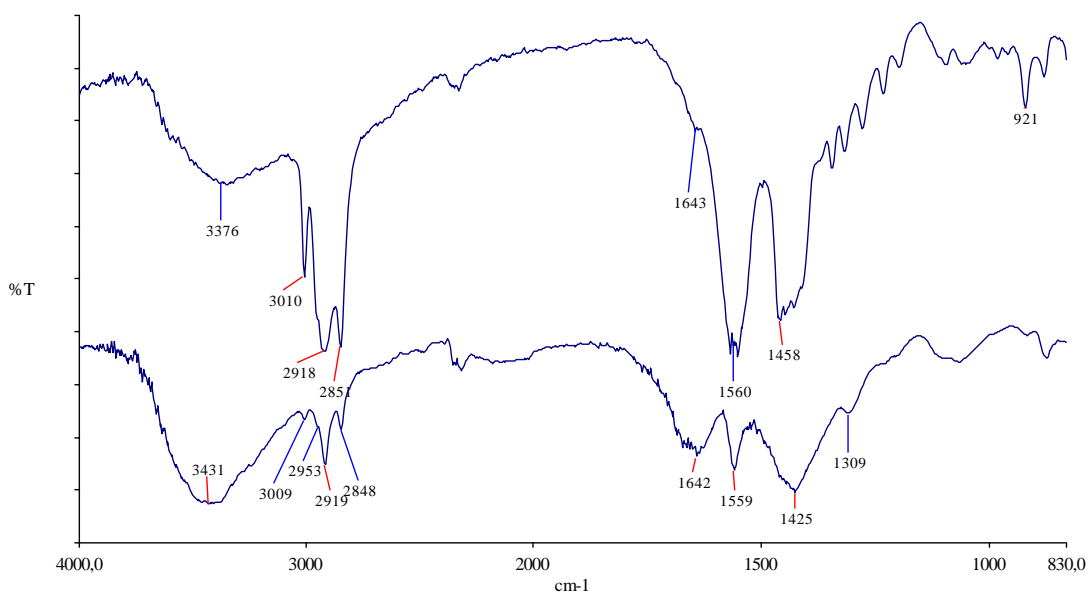


Figura E7: Espectro acima, óleo de soja, água, 22°C, após 30 dias, secagem 100°C. Espectro abaixo, óleo de soja, água, 22°C, após 30 dias, secagem 70°C.

7- Conforme observado anteriormente, segundo os métodos 1 e 2, com soluções de NaOH apenas aquosas, isto é, sem o uso de etanol, a saponificação era aparentemente muito incompleta. Isto foi comprovado com várias análises de EIV. Para isto, nova saponificação foi feita, à temperatura ambiente, para registrar as reações ocorridas logo após o término do teste. A figura E8 mostra o espectro do sabão aparente, indicando a mistura de triacilglicerídeo (fase dominante, com raia

diagnóstica a  $1743\text{cm}^{-1}$ ) e do sabão sódico minoritário (com banda característica a  $1561\text{cm}^{-1}$ ). Assim, comprova-se a saponificação apenas parcial, nas condições do método 1.

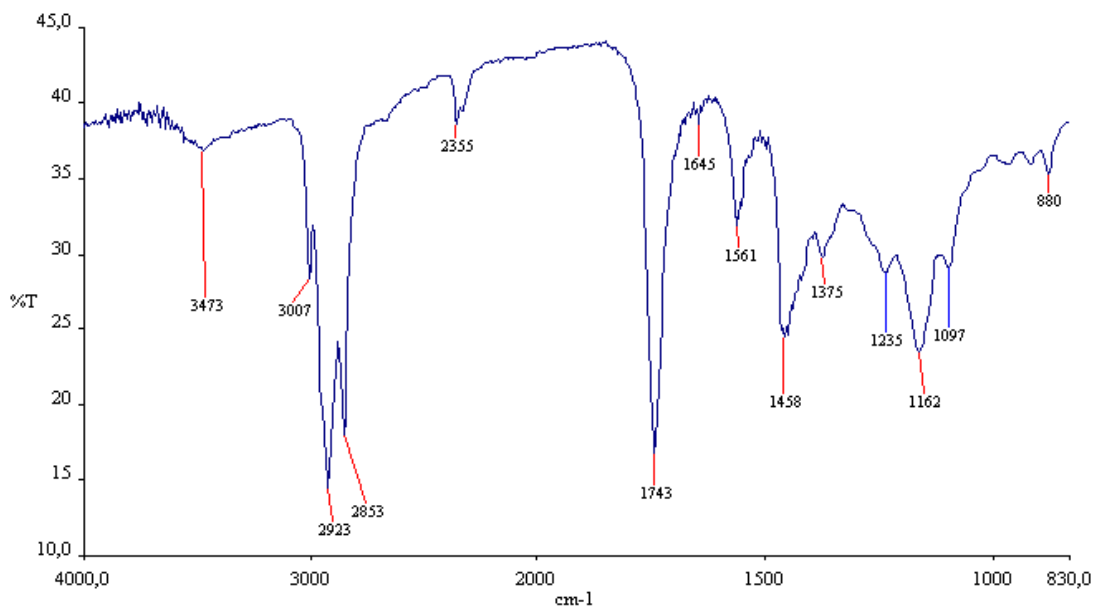


Figura E8: Óleo de soja,  $30^{\circ}\text{C}$ , água, 2 horas após ensaio, seco a  $100^{\circ}\text{C}$ .

8- O método 1 foi testado para uma amostra de ácido oleico p.a. Supõe-se que, neste caso, a saponificação seria mais fácil e poderia ser viável em condições mais brandas, como solução aquosa de NaOH à temperatura ambiente.

O espectro do ácido oleico p.a. está na figura E9. A raia mais importante e diagnóstica é aquela a  $1710\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração axial do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) dos ácidos graxos. Após o ensaio de saponificação, gerou-se o espectro da figura E10, que mostra a raia diagnóstica do oleato de sódio a aproximadamente  $1560\text{cm}^{-1}$  e a total ausência da banda característica do ácido oleico a  $1710\text{cm}^{-1}$ . Desta maneira, comprova-se que a saponificação foi realmente completa.

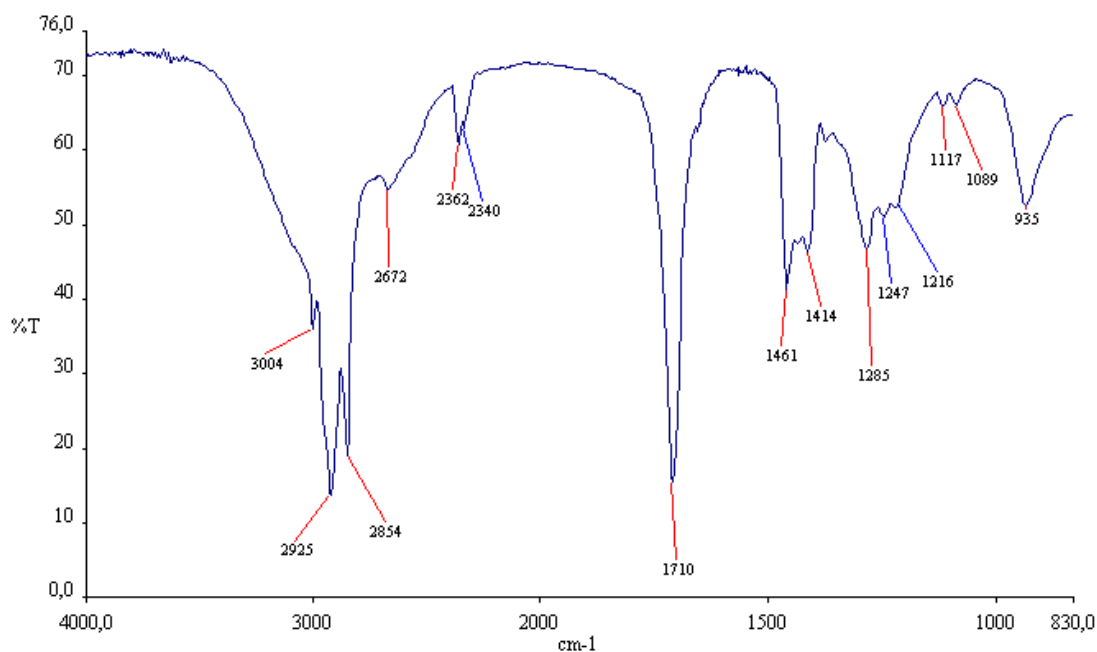


Figura E9: Espectro de infravermelho (transmissão) do ácido oleico p.a. antes da saponificação.

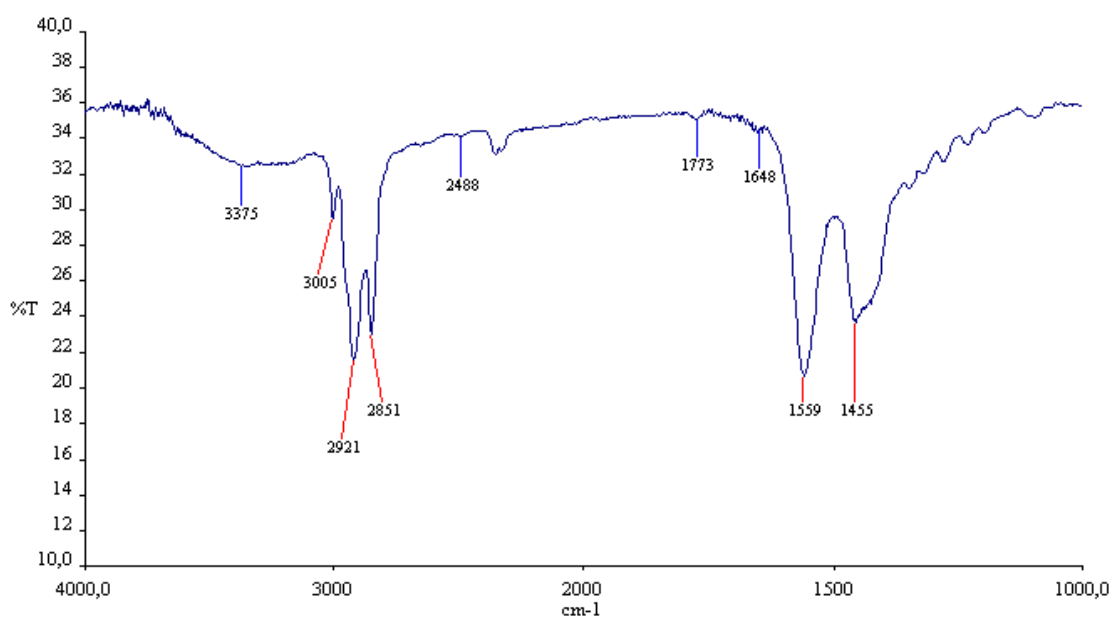


Figura E10: Espectro após a saponificação à temperatura ambiente, com água, a partir do ácido oleico.

9- Alguns espectros de infravermelho que auxiliaram nas interpretações e conclusões estão no anexo. Também mostram-se a montagem para saponificação e os saponificados em temperatura ambiente e refluxo.

## Conclusões

1. O método 4, que é o de refluxo com utilização de etanol, é o mais eficiente, quando se quer saponificação mais rápida e mais eficiente. Isto é particularmente válido para os triacilglicerídeos.
2. Uma pequena quantidade de água presente no etanol não tem importância na saponificação.
3. Quanto à metodologia de análise por espectrometria de infravermelho, a de transmissão, com secagem do sabão, diretamente sobre as janelas, com temperatura controlada é a mais indicada.
4. Em temperaturas mais altas para secagem do sabão (100°C), têm-se espectros melhores, pois assim são observadas apenas as raiais do sabão formado. A banda intensa e aguda a  $1560\text{cm}^{-1}$  é característica dos sabões de sódio e comprova a ocorrência da saponificação. Reciprocamente, a ausência das raiais diagnósticas dos triacilglicerídeos ( $1745\text{cm}^{-1}$ ) e dos ácidos graxos ( $1710\text{cm}^{-1}$ ) mostra que a saponificação foi completa.
5. Em temperaturas de secagem mais baixas, como 70°C, formam-se complexos de hidratação, tipo clatrato, com raiais intensas a  $1615\text{cm}^{-1}$  e outras frequências, que dificultam a observação das bandas diagnósticas.
6. Secagem em janela de Irtran-4 (ZnSe) é mais recomendada, devido à maior resistência destas janelas ao calor e por serem insolúveis em água.
7. A metodologia de análise para as misturas de fases sólida e líquida foi bem satisfatória, respondendo às dúvidas que surgiram durante a análise por espectrometria de infravermelho.
8. O método 1, saponificação com água de torneira em temperatura ambiente, mostrou-se pouco eficiente, no curto prazo, isto é, até algumas horas após o

término do ensaio. Contudo, depois de 30 dias, mantendo a preparação tampada, verificou-se que houve saponificação completa, como comprovado pelos espectros de infravermelho. O método 2, com a única diferença, da temperatura da solução de NaOH ser de 70°C, mostrou os mesmos resultados.

9. O método 1 só mostrou saponificação completa a curto prazo para amostra de ácido graxo, sem a presença de triacilglicerídeos.

## **Sugestões para trabalhos futuros**

- 1- Novos testes de saponificação de óleo de soja, método 1, para acompanhamento do envelhecimento do sabão com detalhes.
- 2- Uso de outros ácidos graxos bem diferentes dos já usados para certificação atuais e de novas comprovações.
- 3- Fazer teste de flotação logo que terminar a saponificação, 15 dias depois e 30 dias depois para verificar a eficiência do coletor (sabão).



## Referências bibliográficas

- 1 AZEVEDO, J. C. S., PALHEIROS, W. S., BRANDÃO, P. R. G. Estudo dos processos de saponificação do óleo de arroz e do óleo de rícino. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia de Minas, 1994, 42p. (Relatório).
- 2 BARBOSA, L.C.A. Espectrometria no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 2011, 189 páginas.
- 3 BRANDÃO, P. R. G., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C.. Espectrometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas. In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENG. E IND. MINERAL, São Paulo. Anais, 1990, p.211-230.
- 4 CAIRES, L. G. Óleos vegetais como matérias-primas para coletores, Belo Horizonte: UFMG, 1992, 251 páginas (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 5 CARVALHO, I.S.B. Saponificação. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia de Minas, dezembro de 1993 (Relatório de estágio supervisionado).
- 6 COSTA, D. S. Uso de óleos vegetais amazônicos, Belo Horizonte: UFMG, 2012, 177 páginas. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 7 GUIMARÃES, G., C., LIMA, R. M. F., OLIVEIRA, M. L. M. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira, MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v.57, p. 2004
- 8 MORETTO, E., ALVES, R. F. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análise. Florianópolis: Editora da UFSC, 1986. 179 páginas.
- 9 RITTNER, H. Sabão: tecnologia e utilização, 1995, 527 páginas.
- 10 SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Campinas, SP: UNICAMP, 2005, 78 páginas (Dissertação, Mestrado em Química Inorgânica).
- 11 SILVERSTEIN, R.M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3° ed. Trad. ALENCASTRO, R. B., FARIA, R. B. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1979, 300 páginas.

- 12 OLIVEIRA, J. A. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico. Ouro Preto: UFOP, 2005, 201 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).
- 13 VALADÃO, G. E. S., ARAUJO, A. C. Introdução ao tratamento de minérios, Belo Horizonte:UFMG, 2007, 234 páginas.
- 14 VIEIRA, M., LÉDO,P. G. S., LIMA, R. F. S., PAULO, J. B. A., BRANDÃO,P. R. G. Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Campinas, SP, 2005.

## Anexos

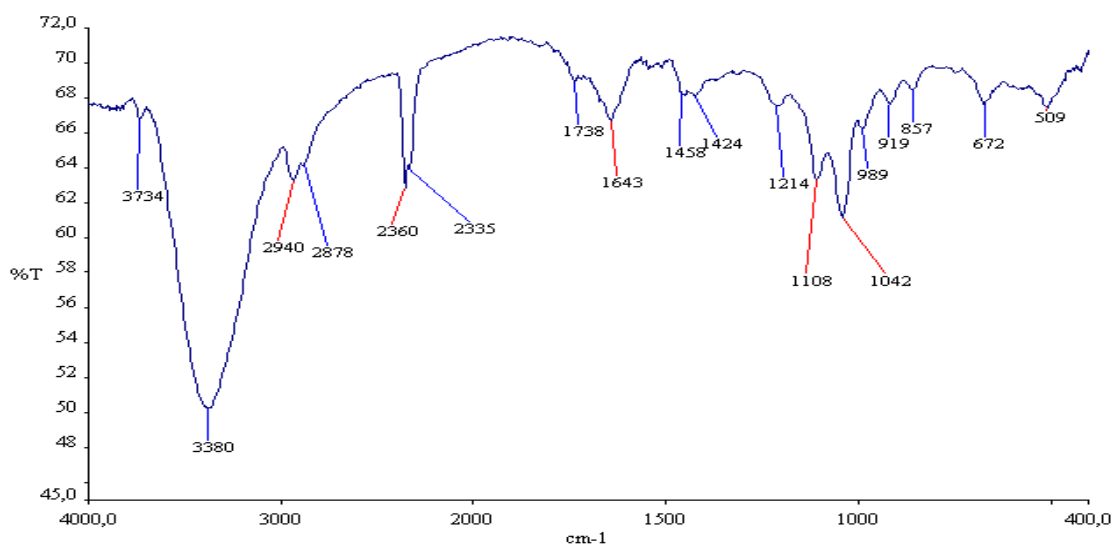


Figura A1: Glicerina p.a. (glicerol) – Vetec.

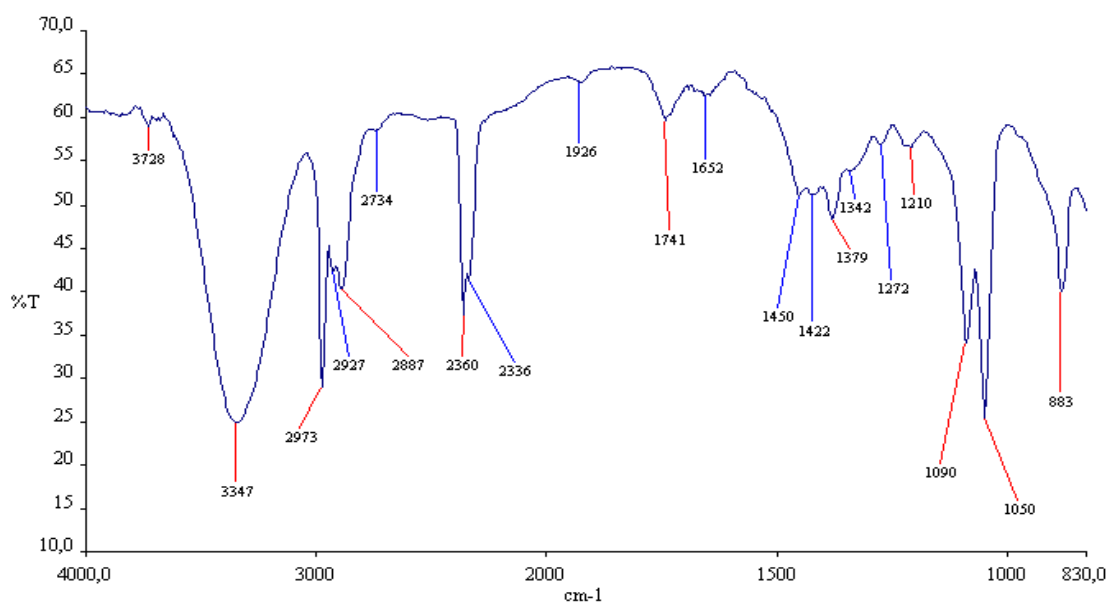


Figura A2: Álcool etílico (etanol) comercial.

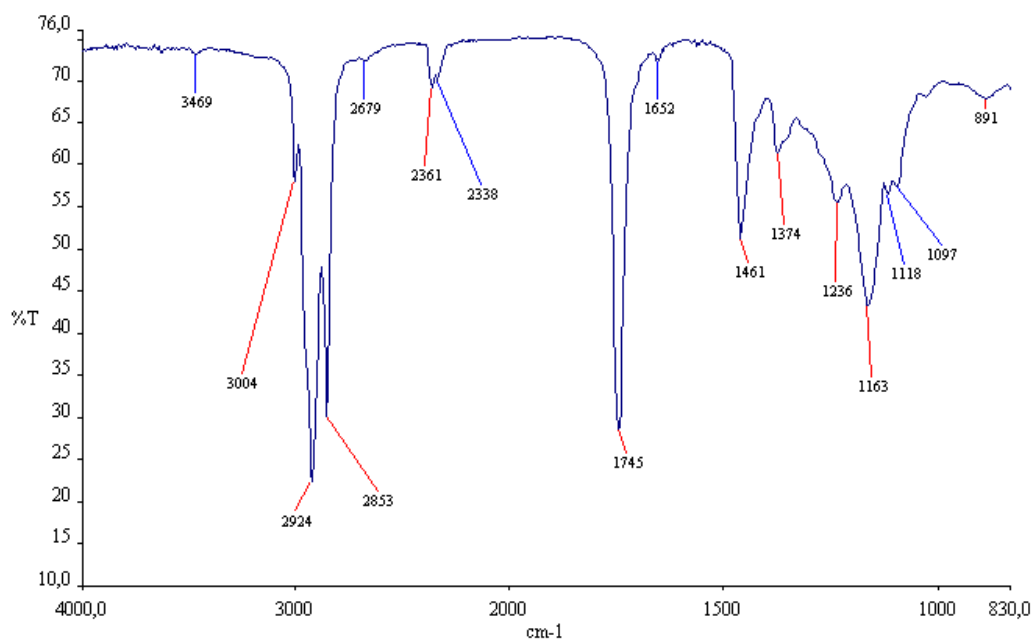


Figura A3: Azeite de oliva 0,2% acidez – Manzanilla.



Figura A4: Montagem para saponificação em temperatura alta, com refluxo.



Figura A5: Amostras saponificadas: temperatura ambiente e refluxo.