

## GRAU DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS NA FLOTAÇÃO DE APATITA

J. A. Oliveira<sup>1</sup>, J. A. M. Luz<sup>2</sup>, E. E. Ferreira<sup>3</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – Universidade Federal de Ouro Preto, Campus  
Universitário, s/n. CEP 35.400-000 – Ouro Preto-MG  
E-mail: [jardelalves@yahoo.com.br](mailto:jardelalves@yahoo.com.br)

2 – Departamento de Engenharia de Minas – Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário, s/n.  
CEP 35.400-000 – Ouro Preto-MG  
E-mail: [jaurelio@demin.ufop.br](mailto:jaurelio@demin.ufop.br)

3 – Centro de Desenvolvimento Mineral - CVRD  
Rodovia BR 262 km 296 – Caixa Postal 09 – Santa Luzia – MG  
E-mail: [eliomar.ferreira@cverd.com.br](mailto:eliomar.ferreira@cverd.com.br)

### RESUMO

Os ácidos graxos são as principais matérias-primas utilizadas na flotação aniônica de apatita. Duas amostras de reagentes obtidos a partir da borra de óleo de soja, denominados “Hidrocol parcialmente hidrogenado” e “Hidrocol sem hidrogenação”, uma amostra de óleo de babaçu refinado, além de uma amostra de ácido oléico, foram caracterizados quimicamente através de análises por via úmida, por cromatografia gasosa e por espectrometria infravermelha. Os dois reagentes, Hidrocol parcialmente hidrogenados e Hidrocol sem hidrogenação analisados apresentaram, aproximadamente, as mesmas composições em ácidos graxos, o que indica que o processo de hidrogenação não foi efetivo, seus espectros infravermelhos foram bastante similares e o índice de acidez da amostra sem hidrogenação foi superior ao da amostra hidrogenada 152,48 e 134,67 mg KOH / g de amostra, respectivamente, indicando maior quantidade de ácidos graxos livres. Ensaio de microflotação foram realizados com uma amostra de fluorapatita procedente de Monteiro-PB, utilizando os sabões dos óleos acima listados, nos graus de saponificação de aproximadamente 40, 55, 70, 85 e 100 % e em pH 10,4. O sabão do Hidrocol “parcialmente hidrogenado” apresentou maior eficiência como coletor e alcançou maior flotabilidade com o grau de saponificação de aproximadamente 70 %. Foram realizados ensaios de flotação em bancada com amostras de minério fosfático granulado e friável, procedentes de Tapira-MG, variando-se igualmente o grau de saponificação dos coletores e em pH 9,5. O Hidrocol “parcialmente hidrogenado” com grau de saponificação de 55 % também apresentou os melhores resultados, levando-se em conta o teor e a recuperação de  $P_2O_5$ , a relação  $CaO/P_2O_5$  e o teor de MgO.

**PALAVRAS-CHAVE:** rochas fosfáticas, saponificação, ácidos graxos, flotação de apatita.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais, na indústria mineral, são utilizados como matérias-primas para coletores de minerais não-sulfetados, principalmente de oxi-minerais. Esses óleos são constituídos, essencialmente, por triglicerídios (triacilgliceróis) ou ésteres de ácidos graxos. Os triglicerídios são formados por uma molécula de glicerol esterificada a três ácidos graxos e são classificados como simples quando os ácidos graxos são iguais e como mistos quando formados por três ácidos graxos diferentes.

Os óleos constituídos por ácidos graxos com uma ou mais duplas ligações em suas cadeias hidrocarbônicas, ao contrário dos seus homólogos saturados, podem sofrer oxidação pelo oxigênio atmosférico (auto-oxidação). Por sua vez, a hidrogenação é um procedimento que consiste na adição de hidrogênio às cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos insaturados, na presença de um catalisador (Ni finamente dividido, por exemplo), sob certa pressão e temperatura. Como os sítios de reação são as duplas ligações existentes na porção hidrocarbônica da molécula do ácido graxo, os átomos de hidrogênio são incorporados, ocorrendo saturação da cadeia, com eliminação das duplas ligações envolvidas. (Solomons, 1996).

Saponificação ou hidrólise alcalina é uma reação que ocorre entre óleos e álcalis, sob aquecimento. Os produtos de tal reação são moléculas de glicerol, além de ácidos graxos na forma de sabões (sais alcalinos). Essa mistura de sais de ácidos graxos constitui o coletor aniônico mais empregado na concentração, por flotação, de oxi-minerais. A composição das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos que formam os triglicerídios interfere nas propriedades coletoras dos seus sabões (os sabões de ácidos graxos insaturados são melhores coletores porque, entre outros motivos, apresentam maior solubilidade em água). Sendo assim, torna-se primordial conhecer a composição química dos óleos utilizados como matérias-primas para coletores. (Caires, 1992).

O depósito de fosfato mais importante encontrado no Brasil está localizado em Tapira, Minas Gerais, onde a Fosfertil - Fertilizantes Fosfatados S/A realiza a exploração de um minério de fosfato de origem ígnea. (Barros e Peres, 2001). A concentração desse oxi-mineral, exceto para os denominados ultrafinos, é desenvolvida em célula convencional de flotação, empregando-se uma mistura de sais de ácidos graxos obtida através da saponificação, com hidróxido de sódio (NaOH) e sob aquecimento, de um reagente obtido a partir da borra de óleo de soja, parcialmente hidrogenado, chamado Hidrocol. No processamento do minério fosfático, efetua-se a separação magnética a fim de minimizar a quantidade de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) presente na ganga (conjunto de minerais presentes no minério, excetuando-se o mineral a ser concentrado); emprega-se amido de milho (ou fubá de milho), previamente gelatinizado com hidróxido de sódio, como depressor dos minerais de ferro, além de auxiliar na depressão de oxi-minerais de ganga, na concentração por flotação.

O procedimento de saponificação, que produz o coletor para a etapa de flotação do minério fosfatado, acontece de forma contínua, dentro de reatores cilíndricos apropriados à operação. A alimentação dos reagentes (água, Hidrocol e hidróxido de sódio) é feita ininterruptamente. A concentração da soda cáustica é ajustada em aproximadamente 10 % m/v (10 g de NaOH para 100 ml de solução aquosa) para ser utilizada na saponificação do Hidrocol e no controle do pH. O óleo de soja parcialmente hidrogenado, cuja vazão representa cerca de 22 % a 30 % da vazão mássica total dos reagentes, chega aos reatores de saponificação a uma temperatura de aproximadamente 35 °C e é mantido sob aquecimento para evitar solidificação, o que prejudicaria seu bombeamento. Adiciona-se água para auxiliar na formação de uma mistura homogênea. A agitação é feita por pás e os reatores são mantidos sob aquecimento. O sabão formado ainda sofre diluição, a fim de facilitar seu bombeamento para os condicionadores da usina.

O grau de saponificação (conversão) dos óleos vegetais é um dos parâmetros monitorados durante o processo de transformação do óleo vegetal em uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos. Esse parâmetro é expresso percentualmente e indica a fração de ácidos graxos que se converteu em sabão, seja através da neutralização dos ácidos graxos livres ou pela hidrólise alcalina (saponificação) dos ácidos graxos esterificados ao glicerol.

O largo emprego dos óleos vegetais, sob a forma de sabões, como coletores na concentração de oxi-minerais, incentivou vários trabalhos verificando o potencial de uma variedade desses óleos como matérias-primas para coletores, com base nos seus ácidos graxos constituintes (Brandão et al., 1994; Guimarães et al. 2005). Entretanto, são escassas as pesquisas sobre os efeitos do grau de saponificação dos óleos vegetais na flotação de oxi-minerais.

Esse trabalho visa avaliar o efeito do grau de saponificação de diferentes reagentes à base de ácidos graxos na flotação da apatita, através de ensaios de microfotação e flotação em bancada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de minérios foram provenientes do Complexo Carbonatítico Alcalino de Tapira, as quais foram coletadas na usina de beneficiamento de minério da Fosfértil, após as etapas de moagem, separação magnética de baixa intensidade e deslamagens, nos dois circuitos de beneficiamento (granulado e friável). Na Tabela I são apresentados os teores de  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  e  $CaO$ , do minério fosfático granulado e do friável, obtidos através de análises químicas via úmida.

**Tabela I.** Composição química dos minérios fosfáticos de Tapira-MG.

Minério fosfático	Teores (%)			
	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$CaO$
Granulado	9,23	15,25	1,94	13,83
Friável	11,86	24,25	2,31	17,77

Para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado foi utilizado o mineral fluorapatita, procedente de Monteiro-PB, a qual foi cominuída em gral de ágata, utilizando a fração granulométrica (-149+74 $\mu$ m).

Como coletores utilizou-se o ácido oléico, óleo de babaçu refinado e os óleos vegetais Hidrocol parcialmente hidrogenado e Hidrocol sem hidrogenação; como reguladores de pH utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl), ambos a 5 % e todos com grau de pureza analítica (PA).

Os óleos vegetais foram saponificados com NaOH a aproximadamente 11,5 % m/v. Os graus de saponificação adotados foram de aproximadamente 40, 55, 70, 85 e 100 %, o pH de flotação foi 10,4, a concentração do coletor foi de  $5 \times 10^{-5}$  M, a massa de mineral foi de 1 g e a vazão de nitrogênio foi de 60 mL/min.

O procedimento adotado na determinação do grau de saponificação dos óleos vegetais foi baseado no método titulométrico AOCS Db-3-48 de determinação de álcali livre em sabões.

As amostras dos coletores foram caracterizadas através das seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho, utilizando o equipamento Perkin-Elmer, modelo 1760X; cromatografia gasosa, utilizando o Cromatógrafo GC9001 – Finnigan e determinações dos índices de acidez (IA), de iodo (II), de saponificação (IS) e os teores de matéria insaponificável (MI)

Os ensaios de flotação em escala de bancada consistiram de uma etapa *rougher* de flotação aniónica direta da apatita, utilizando-se os mesmos coletores (sabões dos óleos vegetais) empregados nos ensaios de microflotação, saponificados sob as mesmas condições, com a adoção dos mesmos graus de saponificação e na dosagem de 400 g/t. O depressor utilizado foi o amido de milho gelatinizado com hidróxido de sódio na dosagem de 500 g/t. Soluções de NaOH e HCl a 5 % foram utilizadas no ajuste do pH em 9,5. A célula de flotação utilizada foi a CIMAQ, modelo CFB 1000.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II as composições dos óleos vegetais, determinadas através da cromatografia gasosa. Observa-se que a composição do Hidrocol parcialmente hidrogenado é bastante similar com a composição do Hidrocol sem hidrogenação, com um percentual de ácido linoléico acima de 50%, seguido de ácido oléico, com valor um valor próximo a 18%; o percentual de ácido palmítico foi superior para o óleo sem hidrogenação, atingindo um valor na ordem de 20%, contra 16% desse ácido no óleo parcialmente hidrogenado. Também se percebe que os teores de ácidos graxos insaturados presentes no Hidrocol parcialmente hidrogenado são ligeiramente superiores aos teores encontrados para o Hidrocol sem hidrogenação, confirmando as análises de índice de iodo (tabela III).

Por sua vez, o óleo denominado como ácido oléico apresentou 58,70% desse ácido, com um percentual de 14% de linoléico. Nota-se que a soma de todos os componentes apresentados na tabela II atingiu somente 85%, o que mostra que além desses ácidos citados nessa tabela, há também a presença de outros compostos. Isso mostra que esse óleo trata-se de uma oleína.

O óleo de babaçu apresentou uma composição bastante característica desse óleo, sendo constituído principalmente por ácido láurico (44%), seguido de ácido mirístico (17,6%), ácido oléico (15,8%) e ácido palmítico (10,5%). Esses valores encontram-se próximos aos valores citados por Padley et al. (1986).

**Tabela II** – Composição dos óleos vegetais determinada através de cromatografia gasosa.

Óleo	Ácidos graxos (%)					
	láurico C12:0	mirístico C14:0	palmitico C16:0	oléico C18:1(9)	linoléico C18:2(9,12)	linolênico C18:3(9,12,15)
Ácido oléico	-	2,66	7,30	58,70	14,22	1,90
Hidrocol parcialmente hidrogenado	0,42	0,39	16,43	18,37	52,80	4,33
Hidrocol sem hidrogenação	0,30	0,46	20,28	17,56	51,06	3,87
Óleo de babaçu refinado	44,31	17,62	10,48	15,87	0,11	-

**Tabela III** Análise química via úmida dos óleos vegetais.

Óleo	IA (mg KOH / g)	II (cg I / g)	IS (mg KOH / g)	MI (%)
Ácido oléico	201,49	97,04	201,61	0,44
Hidrocol parcialmente hidrogenado	134,67	115,58	191,16	3,31
Hidrocol sem hidrogenação	152,48	111,78	190,38	4,32
Óleo de babaçu refinado	1,05	17,59	246,91	0,23

As análises por via úmida para determinação dos índices de acidez (IA), de iodo (II), de saponificação (IS) e os teores de matéria insaponificável (MI) dos óleos vegetais são apresentadas na tabela III. Nota-se que o valor de índice de iodo do Hidrocol parcialmente hidrogenado apresenta-se ligeiramente superior ao valor encontrado para o Hidrocol sem hidrogenação, ao contrário do que se esperava, uma vez que a hidrogenação reduz a quantidade de duplas ligações (insaturações) das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos. Entre esses dois reagentes, o valor de índice de acidez foi maior para o reagente Hidrocol sem hidrogenação, mostrando assim uma presença maior de ácidos graxos livres. E, por sua vez, os valores de índice de saponificação (IS) e matérias insaponificáveis foram bastante similares.

No caso da amostra de ácido oléico, o elevado valor do índice de acidez está relacionado à presença de ácidos graxos livres, nesse caso, o ácido oléico; os valores de índice de iodo refletem a presença de duplas ligações entre as moléculas de carbono (C=C) no componente ácido oléico. Quando comparado seu valor com os valores obtidos para as amostras de Hidrocol parcialmente hidrogenado e sem hidrogenação, nota-se que há coerência nesse valor, pois, para os óleos da família Hidrocol, a maior quantidade do ácido linoléico implicará numa maior quantidade de duplas ligações entre as moléculas de carbono (C=C), ou seja, numa maior quantidade de insaturações.

A amostra óleo de babaçu refinado apresentou os menores valores para os índices de iodo (II) e de acidez (IA), respectivamente, 17,6 e 1,0. O baixo valor para o índice de iodo reflete a pequena presença de compostos insaturados, 15,8 % de ácido oléico. Esse óleo é formado, em sua maior parte, por ácidos graxos saturados.

A Figura 1 apresenta o espectro infravermelho do Hidrocol parcialmente hidrogenado e do Hidrocol sem hidrogenação, que apresentaram grandes semelhanças quando comparados. Não foi percebida a presença de banda em  $965\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza a hidrogenação. Pereira e Brandão (1992). Portanto, o óleo dito parcialmente hidrogenado não apresentou as características de um produto que passou pela reação de hidrogenação, o que indica que, caso a reação tenha ocorrido, não foi completa.

A Figura 2 apresenta o gráfico de flotabilidade da fluorapatita *versus* grau de saponificação dos óleos vegetais, em pH 10,4 para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado. O óleo de babaçu refinado, quando utilizado como matéria-prima para coletor de apatita não apresentou saponificação acima de 40 %, sendo que este demonstrou flotabilidade de fluorapatita abaixo de 10,0 % e não foi representado no gráfico da Figura 2. Esse resultado retrata a sua composição em ácidos graxos (tabela II), a qual possui um baixo percentual de ácido linoléico, linolênico e oléico. Estudos de microflotação realizados por Brandão et al. (1994) com apatita, para diferentes sais de ácidos graxos puros, mostraram que os melhores resultados de flotabilidade foram encontrados para os sais de sódio produzidos com o ácido linoléico, seguido pelo ácido linolênico e oléico. Note-se que, nos ensaios de microflotação, evita-se deliberadamente o uso de dosagem elevada do coletor, o que poderia mascarar a variabilidade de sua eficiência com a mudança da abscissa (aqui no caso o grau de saponificação).

As Figuras 3 e 4, referentes aos testes de flotação aniônica direta de apatita, em escala de bancada, apresentam os gráficos de recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  *versus* grau de saponificação dos óleos vegetais, para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente. O grau de saponificação de 55 %, para os óleos vegetais, apresentou os melhores resultados de recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  para os minérios granulado e friável. Para o minério granulado, as recuperações obtidas foram 78,82 % com ácido oléico, 87,75 % com Hidrocol sem hidrogenação e 88,31 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado. Para o minério friável, as recuperações obtidas foram: 57,19 % com ácido oléico, 86,87 % com Hidrocol

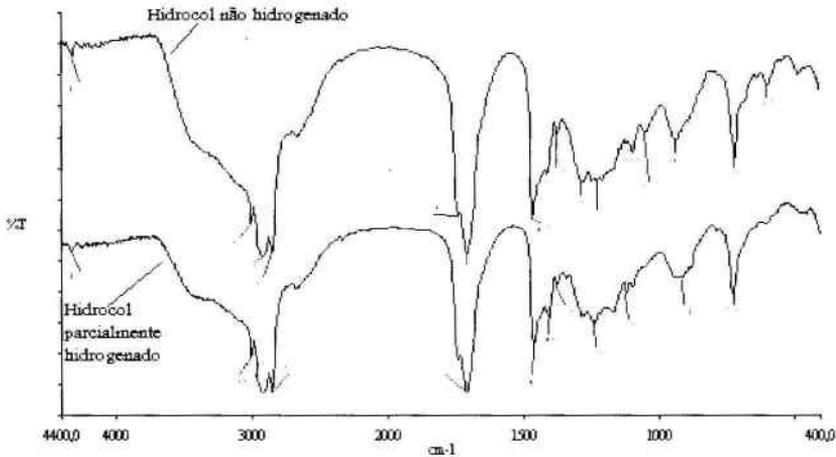


Figura 1. Espectro infravermelho do óleo vegetal Hidrocol parcialmente hidrogenado.

#### Flotabilidade da fluorapatita em pH 10,4

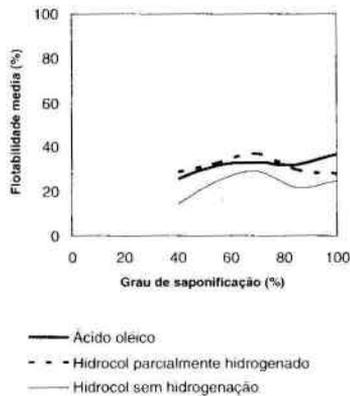
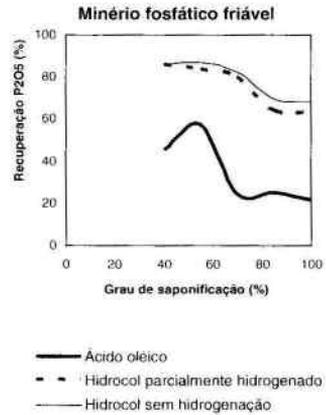
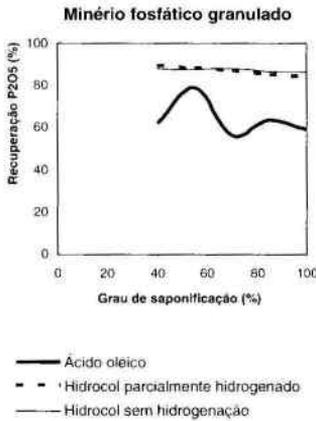


Figura 2. Flotabilidade de fluorapatita *versus* grau de saponificação do óleo vegetal, em pH 10,4. Concentração do coletor:  $5 \times 10^{-5}$  M.

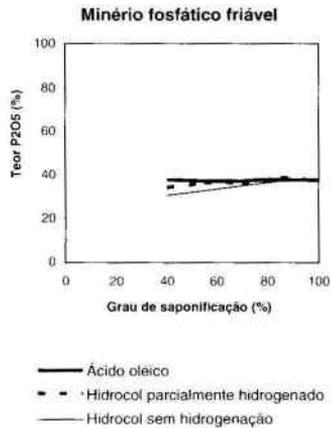
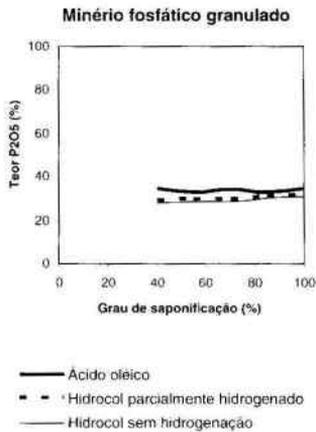
sem hidrogenação e 83,47 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado. Nota-se comportamentos muito parecidos dos dois óleos de soja utilizados, na recuperação de  $P_2O_5$ .

As Figuras 5 e 6 apresentam os gráficos de teor de  $P_2O_5$  *versus* grau de saponificação dos óleos vegetais, para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente. O grau de saponificação de 55 %, para os óleos vegetais, apresentou os melhores resultados de teor de  $P_2O_5$  para os minérios granulado e friável. Para o minério granulado, os teores obtidos foram: 32,87 % com ácido oléico, 28,40 % com Hidrocol sem hidrogenação e 29,60 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado. Para o minério friável, os teores obtidos foram: 37,15 % com ácido oléico, 32,62 % com Hidrocol sem hidrogenação e 35,83 % com Hidrocol parcialmente hidrogenado.

As Figuras 7 e 8 apresentam os gráficos de teor de  $Fe_2O_3$  *versus* grau de saponificação dos óleos vegetais, para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente. Para os óleos de soja utilizados, o teor de  $Fe_2O_3$  sempre diminuiu com o aumento do grau de saponificação, para ambos os tipos de minérios, atingindo teores próximos a 3,50 % para o granulado e 1,50 % para o friável, com 100 % de saponificação dos óleos. Os teores de  $MgO$ , sempre abaixo de 1 % e os resultados de relação  $(CaO/P_2O_5)$ , com valor médio de 1,41, não apresentaram variações consideráveis.



**Figuras 3 e 4.** Recuperação de  $P_2O_5$  versus grau de saponificação dos óleos vegetais para os minérios fosfáticos granulado e friável.



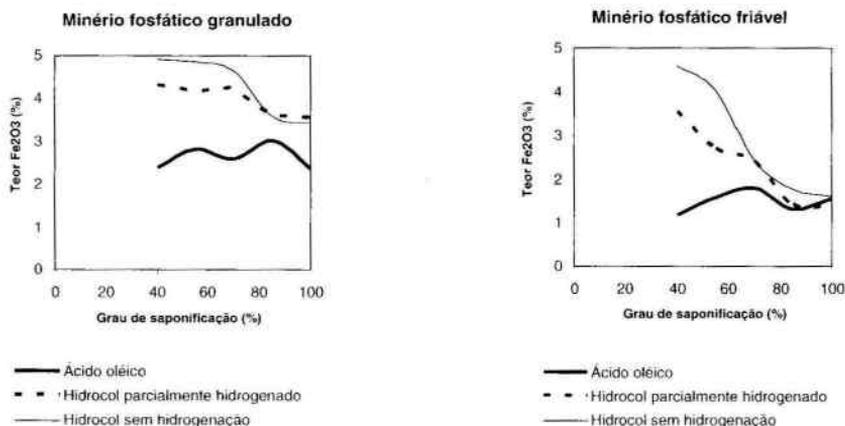
**Figuras 5 e 6.** Teor de  $P_2O_5$  versus grau de saponificação dos óleos vegetais para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente.

Na prática industrial, procura-se trabalhar com um grau de saponificação entre 55% e 75%. De acordo com Leja (1982), a fração ionizada desses sais de ácido graxos atua no sentido de estabilizar a espuma formada durante o processo de flotação e, portanto, a fração não saponificada desses óleos atuam como um anti-espumante, o que pode estar auxiliando a recuperação da apatita.

#### 4. CONCLUSÕES

Os dois óleos de soja rotulados pelo fabricante como Hidrocol parcialmente hidrogenado e Hidrocol sem hidrogenação possuem composições muito parecidas, diferindo-se pelo índice de acidez mais elevado do último, 134,67 mg e 152,48 mg de KOH por grama de amostra, respectivamente, evidenciando a presença de maior quantidade de ácidos graxos livres. Pela análise química por espectrometria infravermelha, nota-se que nenhum dos dois óleos de soja apresenta hidrogenação.

A análise por cromatografia gasosa mostra que o ácido oléico possui 58,70 % de ácido oléico em sua composição, caracterizando-se como uma oleína. O óleo de babaçu refinado, que possui os índices de referência informados pelo fabricante, foi utilizado para avaliar a confiabilidade das análises químicas.



**Figuras 7 e 8.** Teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus grau de saponificação dos óleos vegetais para os minérios fosfáticos granulado e friável, respectivamente.

Os melhores resultados de flotabilidade de fluorapatita foram: 29,0 % para o sabão do Hidrocol sem hidrogenação com grau de saponificação de 70 %, 36,7 % para o sabão do ácido oléico com grau de saponificação de 100 %, sendo encontrada maior flotabilidade, 36,9 %, para o sabão do Hidrocol parcialmente hidrogenado com grau de saponificação de 70 %.

Quanto aos resultados dos testes de flotação em bancada, etapa *rougher*, o Hidrocol parcialmente hidrogenado com grau de saponificação de 55 % apresentou melhores resultados, levando-se em conta o teor e a recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a relação (CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e o teor de MgO. Para o minério fosfático granulado: 29,61 %, 88,31 %, 1,45, 0,78 %, respectivamente. E para o minério fosfático friável: 35,83 %, 83,47 %, 1,40, 0,35 %, respectivamente.

A indústria de fertilizantes fosfatados exige um concentrado fosfático com razão (CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) menor que 1,65, além de um conteúdo de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acima de 30 % e conteúdo de MgO abaixo de 1 %. Considerando que os testes consistiram de apenas uma etapa *rougher* de flotação aniônica direta de apatita, que os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos apresentaram-se próximos ou acima de 30 %, que as razões (CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) estiveram sempre abaixo de 1,65 e que os teores de MgO ficaram abaixo de 1 %, os resultados obtidos foram satisfatórios.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS, L.A.F., FILHO, L.S.L., PERES, A.E.C. (2001). Technical note: Plant practice innovations in a phosphate concentrator. Minerals Engineering, v.14, n.1, p.117.
- BRANDÃO, P.R.G., CAIRES, L.G., QUEIROZ, D.S.B. (1994). Vegetable lipid oil-based collectors in the flotation of apatite ores. Minerals Engineering, v.7, n.7, Printed in Great Britain, p.917-925.
- CAIRES, L.G. (1992). Óleos vegetais como matérias-primas para coletores. Belo Horizonte: UFMG, setembro de 1992. 251p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais).
- GUIMARÃES, R. C., ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C. (2005) Reagents in igneous phosphate ores flotation. Minerals Engineering, v. 18, p.199-204.
- LEJA, J.(1982). Surface chemistry of froth flotation. Plenum, New York, -p.758.
- PEREIRA, A.M.T. BRANDÃO, P.R.G. Ácidos graxos insaturados (isômeros cis/trans) e saturados na flotação seletiva de minerais levemente solúveis. Anais: XV Enc. Nac. Trat. Minérios Hidromet., Flotação, p.19-38. São Lourenço, MG, 1992.
- SOLOMONS, T.W.G. Química orgânica. 6ª. Ed. Tradução: Macedo, H.. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996. v.1,2 e 3.