UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

GABRIELA BUDEMBERG

Síntese de coletores para flotação de minério de ferro

Lorena
2016

GABRIELA BUDEMBERG

Síntese de coletores para flotação de minério de ferro

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Novos Produtos e Química Fina.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jayne Carlos de Souza Barboza

Versão Reimpressa e Corrigida

Lorena
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Budemberg, Gabriela

Síntese de coletores para flotação de minério de ferro / Gabriela Budemberg; orientadora Jayne Carlos de Souza Barboza - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.

129 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Novos Materiais e Química Fina) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016
Orientadora: Jayne Carlos de Souza Barboza

1. Aminoamidas. 2. Ésteraminas. 3. Flotação. 4. Minério de ferro. I. Título. II. Barboza, Jayne Carlos de Souza, orient.

À minha querida irmã Lilian
Ynoue (*in memoriam*) e ao meu
sobrinho Miguel

AGRADECIMENTOS

À energia que impulsiona e move todo o universo, da qual fazemos parte.

À Prof^a. Dr^a. Jayne Carlos de Souza Barboza, por toda amizade, paciência, dedicação, apoio, orientação e análises de RMN e IR, fundamentais na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Aarão Serra, pela amizade, orientação e pelo conhecimento compartilhado em relação às sínteses das moléculas estudadas.

Ao meu pai Eduardo R. Budenberg, por me ensinar que devo buscar constantemente a evolução pessoal e o conhecimento.

À minha mãe por ser meu maior exemplo de força e vontade, e por todo apoio a mim concedido. Minha ausência é temporária.

Ao meu amor Igor Pereira Anselmo, pela paciência e companheirismo. Para sempre.

À Prof^a Dr^a. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva, pelo auxílio com a análise granulométrica.

À Bárbara Pereira, pela realização de análises em IR.

Ao Gabriel Delaneze Beloque Abib, pela ajuda em relação aos programas utilizados para análises minerais e orgânicas.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e ao técnico Jorge Rosa do DEMAR, pela realização das análises em MEV.

Ao Prof. Dr. Suzuki pelas análises minerais em difratometria de raios X.

Ao Jorge Luiz Berto Davo, em especial, e Dorival de Masi Neto, meus queridos amigos da BASF, por todas as oportunidades concedidas, paciência, apoio e amizade.

Ao Hércules Peloggia, por me ajudar na infraestrutura para a realização das sínteses.

À Luiza Goulart e à Marilda Barrichello por todo auxílio na obtenção de materiais e reagentes para a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas dos laboratórios do Departamento de Eng. Química na Universidade, principalmente Sara, Annie, Mayara e Raquel, por todos os almoços, conversas e conhecimentos compartilhados.

À Maria Fernanda, Maria Renata, Bárbara, Alegria, Heitor e Rafa por me cederem seus lares nas repúblicas quando precisei e me fazerem sentir parte dos mesmos, muito obrigada!

Um agradecimento especial a Edward Zanoello Júnior, Heitor Buzetti, Leticia Caroline Silva e Josiane Mendes por me auxiliarem com as amostras, sem os quais este trabalho não teria acontecido.

À Vale S.A. de Mariana, por conceder o minério utilizado neste estudo.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

"Queremos nos erguer sobre os próprios pés e olhar com justiça e honestidade para o mundo: seus aspectos bons, seus aspectos maus, suas belezas, suas feiúras; ver o mundo como ele é e não ter medo dele; conquistar o mundo com inteligência, e não simplesmente subjugados como escravos pelo terror que emana dele. É necessário nos erguermos e olhar para o mundo com franqueza, de frente. Precisamos fazer com que o mundo seja o melhor possível - e se ele não for tão bom quanto gostaríamos que fosse, no final das contas ainda seria melhor do que aquilo que todos esses outros fizeram dele ao longo de tantas eras. Um mundo bom precisa de conhecimento, gentileza e coragem; não precisa de anseios pesarosos. Precisa de perspectivas desprovidas de medo e de liberdade para a inteligência. Precisa de esperança para o futuro, e não de retrocesso a um passado que já morreu, que, acreditamos, será enormemente superado pelo futuro que a nossa inteligência é capaz de criar." (Bertrand Russel)

RESUMO

BUDEMBERG, G. **Síntese de coletores para flotação de minério de ferro**. 2016. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2016.

O Brasil é um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo, sendo este a principal commodity mineral para a sua economia. O processo de flotação favoreceu a produção mundial do minério de ferro nas últimas décadas, utilizando tensoativos (coletores) para separar o ferro (hematita) de seu principal contaminante, a sílica (quartzo). Os coletores empregados na flotação são as éteraminas, constituídas de um radical com 8-12 carbonos e três carbonos entre os grupos funcionais éter e amina. O estudo da relação estrutura/desempenho, nesta operação, pode contribuir para a utilização de diferentes moléculas com o intuito de melhorar o custo-benefício no processo. Neste trabalho propôs-se sintetizar diferentes estruturas (aminoamidas e ésteraminas) com variações na parte polar do tensoativo para verificar o impacto no processo de flotação. Neste contexto, o trabalho é dividido em duas partes principais: estudo da composição mineral e síntese/aplicação de moléculas. Após análise por FRX, confirmou-se que a amostra é constituída principalmente por 64,49% de hematita, e 30,87% de quartzo, a principal impureza. A estrutura do coletor padrão, isononiléterpropilamina parcialmente neutralizada com ácido acético, e das moléculas sintetizadas, foi verificada por FT-IR e RMN de ^{13}C (apt). As aminoamidas N-(3-(dimetilamino)propil)-dodecanamida **1** e a mistura contendo N-(2-(2-aminoetil-amino)etil)-dodecanamida **2** apresentaram bom desempenho como coletores em relação ao padrão. O teor de quartzo (SiO_2) permitido no concentrado deve ser menor que 2%; os resultados obtidos com os coletores padrão, aminoamida **2** e aminoamida **1** foram, respectivamente, 1,80%, 1,72% e 1,85%. Estes números mostram que as moléculas sintetizadas, sob as condições de estudo em questão, são coletores de sílica eficientes para aplicação na flotação do minério de ferro.

Palavras-chave: Aminoamidas, Ésteraminas, Flotação, Minério de ferro.

ABSTRACT

BUDEMBERG, G. **Collectors synthesis for iron ore flotation**. 2016. 129 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2016.

Brazil is one of the biggest iron ore producer in the world, being this the major mineral commodity for its economy. The flotation process has promoted worldwide iron ore production in the last decades, by using tensoactives (collectors) to separate iron (hematite) from its main contaminant, sílica (quartz). The collectors used in the flotation are etheramines, which contain 8-12 carbon radical and 3 carbons between ether and amine functional groups. The study of the relation structure/performance in this operation can contribute to the use of different molecules with the intention to improve the cost-benefit in the process. This procedure intends to prepare different structures (amido amines and ether amines) with variations on the polar part of the tensoactive to verify the impact on the flotation process. This essay is divided in two main parts: the study of the mineral composition and molecules synthesis/application. After FRX analysis, it has been verified that the sample is mainly constituted by hematite (64,49%) and quartz (30,87%), the main impurity. The standard collector structure isononyletherpropylamine partially neutralised with acetic acid, and the synthesized molecules were verified through FT-IR and ^{13}C NMR (apt). The amido amines N-(3-(dimethylamino)propyl)-dodecanamide **7** and the mixture containing N-(2-(2-aminoetil-amino)etil)-dodecanamida **2** showed good performance as collectors in relation to the standard collector. The permitted quartz content (SiO_2) in the concentrate must be less than 2%; the obtained results with the pattern, amido amine **2** and amido amine **7** collectors were, respectively, 1,80%, 1,72% e 1,85%. These numbers show that the synthesized molecules, under the applied study conditions, are effective quartz collectors for application in the iron ore flotation.

Keywords: Amido amines, Esther amines, Flotation, Iron ore.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fragmento de minério antes e após a cominuição.....	25
Figura 2 – Fluxograma típico de tratamento de minérios	27
Figura 3 – Sequência de um beneficiamento mineral típico.....	27
Figura 4 – Representação da concentração de minérios.....	28
Figura 5 – Mecanismo de concentração de espécies minerais.....	28
Figura 6 –Representação do mecanismo de adsorção depressor-mineral	32
Figura 7 – Imagem do minério de ferro por MEV	35
Figura 8 – Modelo da dupla camada elétrica (DCE)	37
Figura 9 –Representação da unidade estrutural do quartzo	39
Figura 10 – Esquema da hidrólise superficial do quartzo.....	39
Figura 11 – Ângulo de contato entre bolha e mineral em meio aquoso	40
Figura 12 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo	42
Figura 13 - Solvatação de uma molécula de surfatante em água	43
Figura 14 – Processo de formação de micela	45
Figura 15 – Adsorção de aminas - dupla camada elétrica	48
Figura 16 – Hemi-micela com segunda camada	49
Figura 17 – Representação da estrutura da éter monoamina.....	50
Figura 18 – Reação geral de formação da nitrila	51
Figura 19 – Reação de obtenção de aminas primárias.....	51
Figura 20 – Etapas da reação de formação de diaminas.....	52
Figura 21 – Equação geral de formação da éter monoamina	52
Figura 22 – Possíveis carbocátions na hidrogenação da acrilonitrila.....	53
Figura 23 – Reação de formação da éter nitrila	53
Figura 24 – Quebra e formação de ligações na produção de éter nitrila.....	53
Figura 25 – Produção de éteraminas: 2ª etapa - hidrogenação catalítica.....	54
Figura 26 – Representação estrutural: éter monoamina comercial.....	54
Figura 27 – Etapas de produção das éter diaminas.....	55
Figura 28 – Éter diamina comercial.....	55
Figura 29 – Síntese de alguns derivados de amina	56
Figura 30 - Diagrama dos procedimentos e análises	59
Figura 31 – Formação da pilha cônica	60

Figura 32 – Representação esquemática das pilhas cônica e longitudinal.....	61
Figura 33 – Etapas de formação da pilha longitudinal	61
Figura 34 – Reações de formação de amidas	67
Figura 35 – Reações de formação de ésteraminas	71
Figura 36 – MEV da amostra A1 de minério de ferro.....	76
Figura 37 – Imagens em MEV de amostra A2 de minério de ferro	77
Figura 38– Gráficos %Massa Retida das amostras A e B nas peneiras.....	79
Figura 39 – Amostras obtidas na análise granulométrica	79
Figura 40 – Estrutura da isononiléterpropilamina	80
Figura 41 – RMN ^{13}C (apt) da éteramina comercial	81
Figura 42 – Espectro FT-IR da éteramina comercial	82
Figura 43 - Resultados dos testes de flotação com o coletor comercial	83
Figura 44 –RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 1,2-diaminoetano e produtos	86
Figura 45 – Produtos da reação com AGHC e 1,2-diaminoetano.....	86
Figura 46 – Reação de formação do anel.....	87
Figura 47 -FT-IR dos produtos de reação com 1,2-diaminoetano	88
Figura 48– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, bis(2-aminoetil)amina e produtos	89
Figura 49 – Moléculas obtidas da reação com AGHC e bis(2-aminoetil)amina	89
Figura 50 –FT-IR dos produtos de reação combis(2-aminoetil)amina	90
Figura 51 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, N',N'-(etano-1,2-diil)dietano- 1,2-diamina e produtos	91
Figura 52 – Produtos da reação com AGHC e N,N'-(etano-1,2-diil)dietano- 1,2-diamina	92
Figura 53 – FT-IR dos produtos de reação com N',N'-(etano-1,2-diil)dietano- 1,2-diamina	93
Figura 54 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol e produtos .	94
Figura 55 - Produtos da reação com AGHC e 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol	95
Figura 56 – FT-IR dos produtos de reação com 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol ...	96
Figura 57 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol e produtos .	96
Figura 58 – FT-IR dos produtos de reação com 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol sob vácuo.....	97
Figura 59 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 1,6-diaminohexano e produtos.....	98
Figura 60 – Produto da reação entre AGHC e 1,6-diaminohexano	99
Figura 61 – FT-IR dos produtos de reação com 1,6-diaminohexano.....	99

Figura 62–RMN ^{13}C (apt) do AGHC, N,N'-dimetilpropano-1,3-diamina e produtos	100
Figura 63– Produto da reação entre AGHC e N,N'-dimetilpropano-1,3-diamina	101
Figura 64 – FT-IR do produto N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida.....	101
Figura 65– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina e produtos.....	102
Figura 66 – Produto da reação entre AGHC e 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina.....	103
Figura 67– FT-IR do produto de reação com 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina.....	103
Figura 68 –RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-amino-1-etanol e produtos	105
Figura 69 – Produtos da reação entre AGHCe 2-amino-1-etanol	105
Figura 70 – Formação/ressonância do intermediário 9c	106
Figura 71 –FT-IR doproduto de reação com 2-amino-1-etanol	106
Figura 72– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 1-amino-2-propanol e produtos	107
Figura 73 – Produtos da reação entre AGHCe 1-amino-2-propanol	108
Figura 74– FT-IR doproduto de reação com 1-amino-2-propanol	108
Figura 75 – Dodecanoato de 2-(2-aminoetilamino)etila 11	109
Figura 76 – Estrutura do intermediário	109
Figura 77 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol e produtos	110
Figura 78 – Produtos da reação entre AGHC e 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol..	111
Figura 79 – FT-IR doproduto de reação com 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol	111
Figura 80 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2di-(2-hidroxietil)amino-1-etanol e produtos	112
Figura 81– Produtos da reação entre AGHC e 2-di(2-hidroxietil)amino-1-etanol	112
Figura 82 – FT-IR doproduto de reação com 2-di(2-hidroxietil)amino-1-etanol....	113
Figura 83 – Flotação em bancada de minério de ferro.....	115
Figura 84 – Ressonância do grupamento carbonila.....	116
Figura 85 – Difratoograma amostra AM01 de minério de ferro	128
Figura 86 – Difratoograma amostra AM02 de minério de ferro	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Definição dos quatro tipos gerais de tensoativos.....	44
Tabela 2 – Aminas utilizadas nas sínteses	57
Tabela 3 – Informações cedidas pela mineradora	64
Tabela 4 – Dosagem de coletor (g/t SiO ₂)	65
Tabela 5– FRX do minério (%)	75
Tabela 6 – Análise granuloquímica do minério de ferro por FRX	78
Tabela 7 – Resultados dos testes de flotação com o coletor comercial	83
Tabela 8 – Conversão do ácido graxo na reação de amidação.....	85
Tabela 9 – Conversão do ácido graxo na reação de esterificação	104
Tabela 10 – Resultados dos testes de flotação dos produtos de amidação	114
Tabela 11 – Resultados do peneiramento com Amostra A.....	129
Tabela 12 – Resultados do peneiramento com Amostra B.....	129

LISTA DE ABREVIações

AGHC – Ácido graxo hidrogenado de côco

DRX – Difratometria de Raios – X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios – X

FT-IR – Infravermelho com Transformada de Fourier

IEP – Ponto isoelétrico

LOI – Loss on ignition

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Tratamento de minérios	24
3.1.1. Conceitos de tratamento de minérios.....	24
3.1.2. Objetivos do tratamento de minérios.....	28
3.2. Processo de flotação	29
3.2.1. Flotação do minério de ferro	30
3.2.1.1. Ação depressora do amido na flotação	31
3.3. Princípios de propriedades das interfaces	33
3.3.1. Tipos de ligação química e estrutura cristalina	33
3.3.2. Tipos de ligações e sua participação no processo de flotação	34
3.3.2.1. Estrutura cristalina e carga superficial do quartzo.....	38
3.3.3. Termodinâmica da molhabilidade	40
3.4. Coletores.....	41
3.4.1. Surfatantes.....	41
3.4.1.1. Estrutura dos surfatantes	42
3.4.1.2. Agregados de surfatantes em solução.....	44
3.4.2. Coletores catiônicos.....	45
3.4.2.1. Interação com minerais – mecanismos de adsorção em silicatos	47
3.4.2.2. Coletores catiônicos na flotação do minério de ferro	50
3.5. Síntese de coletores	51
3.5.1. Obtenção de aminas primárias e diaminas	51
3.5.2. Obtenção de éter monoaminas	52
3.5.3. Obtenção de éter diaminas	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1. Materiais.....	57
4.2. Métodos	59
4.2.1. Caracterização do minério	59
4.2.1.1. Amostragem.....	60
4.2.1.2. Difratometria de raios-X	61
4.2.1.3. Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).....	62

4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.2.1.5. Análise granulométrica por peneiramento	63
4.2.2. Caracterização do coletor comercial/padrão.....	63
4.2.2.1. Testes de flotação com o coletor comercial/padrão.....	63
4.2.3. Síntese de moléculas.....	66
4.2.3.1.Preparação de aminoamidas	67
4.2.3.2. Preparação de ésteraminas	71
4.2.4. Testes de flotação.....	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1. Caracterização do minério	75
5.1.1. Difractometria de raios-X	75
5.1.2.Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).....	75
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
5.1.4. Análise granulométrica por peneiramento	78
5.2. Caracterização do coletor comercial.....	80
5.2.1. Testes de flotação com a éteramina comercial.....	82
5.3. Síntese de moléculas.....	84
5.3.1. Aminoamidas	84
5.3.2. Ésteraminas.....	104
5.4. Testes de flotação.....	113
6. CONCLUSÃO	118
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	120
REFERÊNCIAS	121
ANEXOS.....	128

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo juntamente com a China e a Austrália, atendendo, com esta última, cerca de 70% da demanda mundial, caracterizada principalmente pela siderurgia. Em 2014, a produção deste bem mineral no Brasil atingiu 400 milhões de toneladas, sendo o principal produto da pauta de exportações minerais (IBRAM, 2014).

Esta demanda é suprida pelas maiores empresas produtoras de minério de ferro no Brasil, que são: Vale, CSN/Namisa, Gerdau e Usiminas; entre estas, destaca-se a Vale. E os principais estados produtores são Minas Gerais (51,6% da produção total) com os itabiritos com 50% de teor de ferro e Pará (32% da produção total). No cenário mundial, o teor de ferro presente no minério brasileiro coloca o país em posição de destaque (IBRAM, 2014).

A previsão do setor brasileiro de mineração, apesar deste ter sofrido uma retração, é de voltar a crescer em 2017. O minério de ferro, principal *commodity* mineral para a economia brasileira, está atraindo investimentos em novos projetos, sendo que existe a previsão de que o mercado transoceânico deste mineral poderá crescer de 6-8% ao ano até 2020, havendo mais aberturas de capacidade para melhorar a qualidade dos produtos e repor as minas atuais (ROSTÁS, 2016).

A manutenção da qualidade do mineral processado, o crescimento e importância da produção mundial deste minério tornou-se tecnicamente possível nas últimas décadas devido ao processo de flotação. As hematitas de altos teores cederam espaço para minérios itabiríticos de baixo teor que requerem concentração para atender a forte demanda mundial (FORTES, 2010; SAHOO et al., 2014).

A flotação é o método de concentração selecionado sempre que se requer um nível muito baixo de sílica no minério, utilizado posteriormente no processo de pelotização para utilização em alto-fornos ou redução direta na indústria siderúrgica.

O constante aprimoramento dos processos de flotação é a alternativa-chave para a solução de problemas previsíveis nas mineradoras, visto que este processo, é o mais comum na separação mineral para recuperar minerais de interesse da ganga (FORTES, 2010; WENG et al., 2013). Estima-se que,

aproximadamente, 2×10^9 t de minérios são processados por flotação a cada ano mundialmente (WENG et al., 2013).

Atualmente, os principais coletores para flotação do minério de ferro são as éteraminas, que adsorvem nos silicatos presentes, separando-os dos óxidos de ferro, caracterizando a flotação catiônica reversa. Entretanto, existem poucos estudos que demonstrem a aplicabilidade de outras moléculas coletoras para a mineração de ferro, que possam desempenhar um papel coletor igual ou superior às éteraminas.

Os estudos que foram realizados neste trabalho buscam sintetizar aminoamidas e ésteraminas, aplicando estas moléculas na flotação do minério de ferro e estabelecendo uma comparação com o coletor comercial utilizado.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é a síntese de coletores e sua aplicação em processos de flotação dos silicatos presentes no minério de ferro.

As principais etapas para alcançar este objetivo são:

- Caracterização do minério;
- Realizar testes de flotação com o coletor comercial;
- Buscar entender a relação coletor comercial-mineral;
- Propor algumas moléculas para síntese em laboratório;
- Fazer as sínteses e caracterizar as moléculas;
- Realizar testes de aplicação comparativos com as moléculas preparadas em relação ao coletor padrão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados alguns tópicos pertinentes ao presente estudo, demonstrando a importância e atividade das mineradoras, detalhando o processo de flotação de minérios, principalmente do minério de ferro (foco deste trabalho), bem como o mecanismo de adsorção de coletores ao mineral de interesse e seus processos de síntese.

3.1. Tratamento de minérios

A atividade das mineradoras engloba a descoberta, a lavra (extração de substâncias minerais do solo) e a concentração de minérios, realizada por atividades que podem ser resumidas em: encontrar os locais que possuem recursos minerais no subsolo; trazer o bem mineral do subsolo até a superfície; e permitir que este possa ser utilizado pelas indústrias química, metalúrgica ou cerâmica (CHAVES, 2002). Isto é alcançado a partir de operações de beneficiamento, que devem ser otimizadas para obter o máximo aproveitamento do minério e insumos utilizados, de acordo com as condições econômicas e de mercado.

3.1.1. Conceitos de tratamento de minérios

O Beneficiamento ou Tratamento de Minérios consiste de um conjunto de operações unitárias que visam modificar primeiramente a granulometria, para, em seguida, modificar a concentração relativa das espécies minerais presentes (LUZ et al., 2010). Estas operações englobam a moagem e cominuição, separação de tamanhos, separação de espécies minerais, e separação de sólidos e líquidos, de modo a obter concentrados, que são processados e transformados em produtos aceitáveis pelo mercado (CHAVES, 2002).

As operações de beneficiamento têm início nas minas ou depósitos minerais, assim denominados quando certo mineral ou grupo de minerais é concentrado o suficiente de maneira que possa ser extraído e utilizado para fins econômicos (ROBB, 2005).

O termo “mineral” pode ser definido como corpo inorgânico encontrado na crosta terrestre, de composição química e de propriedades físicas definidas.

“Minério” é toda rocha constituída de um mineral ou agregado de minerais contendo um ou mais minerais de interesse econômico. Os minerais não aproveitados de um minério são denominados “ganga” (LUZ et al., 2010).

As operações de concentração de minerais englobam três condições básicas: liberabilidade, diferenciabilidade e separabilidade dinâmica.

A liberação dos minerais é obtida por meio de operações unitárias de cominuição, como a britagem e a moagem, intercaladas com etapas de separação por tamanho. Idealmente, uma partícula deveria apresentar uma única espécie mineralógica para permitir um processo de concentração mais eficiente; entretanto, sabe-se que, na prática, há partículas liberadas e intercrescidas; estas últimas representadas na Figura 1 (LUZ et al., 2010); nesta, A representa a impureza presente no minério.

Figura 1 – Fragmento de minério antes e após a cominuição

Fonte: (WILLS; NAPIER-MUNN, 2015)

Existe uma faixa ideal de tamanho de partículas para cada processo de concentração empregado, implicando que a granulometria pode variar de centímetros até micrometros. Como as operações de redução de tamanho são onerosas, deve-se fragmentar somente o necessário para a próxima etapa (LUZ et al., 2010). Para evitar cominuição excessiva, faz-se uso de operações de separação por tamanho, nos circuitos de cominuição, como o peneiramento e a ciclonação. Após submeter o minério à redução de tamanho, promovendo a liberação adequada de seus minerais; o mesmo é encaminhado à operação de separação das espécies minerais, ou concentração, obtendo-se, nos procedimentos mais simples, um concentrado e um rejeito (LUZ et al., 2010; VIEIRA; PERES, 2007).

A separabilidade dinâmica está ligada aos tipos de equipamentos empregados; um exemplo são as máquinas de flotação, que caracterizam-se por manter as partículas em suspensão e possibilitar a aeração da polpa (minério com água) (CHAVES, 2006).

A diferenciabilidade é a base da seletividade do método da operação de concentração, e nela está incluído o conhecimento das propriedades diferenciadoras, entre o mineral de interesse e a ganga, que irão definir o método empregado para concentração. Alguns métodos de separação (e suas propriedades de diferenciação entre os minerais) são: separação magnética (susceptibilidade magnética, ex.: magnetita), hidrometalurgia (reatividade química, ex.: cobre), flotação (reatividade de superfície, ex.: apatita), escolha ótica manual ou automática (cor, brilho, fluorescência, ex.: esmeralda), entre outros (CHAVES, 2006).

Normalmente, as operações de concentração são realizadas a úmido, e antes de ter um produto para ser transportado, ou mesmo adequado para a indústria de transformação, é necessário eliminar parte da água do concentrado, por meio das operações de desaguamento (espessamento e filtração) e secagem (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010). Os rejeitos provenientes das operações de concentração (ganga) são dispostos em barragens, que são estruturas construídas para armazenar os resíduos gerados das operações de beneficiamento e da lavra (D'AGOSTINO, 2008).

A Figura 2 mostra um fluxograma típico de tratamento de minérios, com recirculação de água e a Figura 3 ilustra as etapas deste fluxograma. O minério bruto (ROM, de "run of mine") procedente da lavra de uma mina passa por diversas operações unitárias, que são classificadas da seguinte forma:

- I) Cominuição: britagem e moagem;
- II) Peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonagem, classificação em espiral);
- III) Concentração: eletrostática, flotação, gravítica, magnética, etc;
- IV) Desaguamento: espessamento e filtração;
- V) Secagem: secador rotativo, *spray dryer*, secador de leito fluidizado;
- VI) Disposição de rejeito (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Figura 2 – Fluxograma típico de tratamento de minérios

Fonte: (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010)

Figura 3 – Sequência de um beneficiamento mineral típico

Fonte: (CHAVES, 2002)

3.1.2. Objetivos do tratamento de minérios

Na natureza, as espécies minerais raramente se encontram em estados de elevada pureza, apresentando-se normalmente, como misturas de diferentes minerais. Para aproveitar industrialmente algumas delas, é necessário separá-las das demais por meio das operações de concentração mineral, em que parte-se sempre de uma concentração menor da substância útil presente no minério até uma concentração mais elevada no concentrado (CHAVES, 2002), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação da concentração de minérios

Fonte: (CHAVES, 2002)

O mecanismo de concentração das espécies minerais pode ser representado na Figura 5. As partículas das espécies A e B são dispersas num meio fluido, que, quando colocado em movimento, permite o arraste, das mesmas, de maneira diferenciada, o que permite a concentração da espécie desejada (CHAVES, 2002).

Figura 5 – Mecanismo de concentração de espécies minerais

Fonte: (CHAVES, 2002)

A flotação é o processo mais largamente empregado, no mundo, na operação de concentração mineral.

3.2. Processo de flotação

O papel da operação unitária de flotação é concentrar minerais com base na variação de sua habilidade de se manter em uma fase de interface (GLEMBOTSKII et al., 1972).

A flotação, ou processo de flotação em espuma; é aplicada para separar partículas sólidas, explorando diferenças nas características de superfície entre as espécies presentes, resultando na separação de determinado material na forma de uma espuma composta por gás, sólido e líquido (TAGGART, 1921; CHAVES, 2006). Misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa são tratadas por este método (CHAVES, 2006).

O processo de flotação é seletivo e baseia-se nos distintos graus de hidrofobicidade da superfície das espécies minerais; conceito este, que está ligado à capacidade ou não de uma partícula ser molhada ou umectada pela água (CHAVES, 2006).

Nos sistemas de flotação, a água compõe a fase líquida (espécie hidrofílica) e quase sempre o ar constitui a fase gasosa (espécie hidrofóbica). Neste conjunto, as substâncias hidrofóbicas terão afinidade com o ar e as substâncias hidrofílicas terão afinidade com a água (CHAVES, 2006).

Dentre todos os minerais encontrados na natureza, somente poucos são naturalmente hidrofóbicos, como a grafita, a molibdenita – MoS_2 , o talco – $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, a pirofilita – $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, alguns carvões, e ouro nativo livre de prata (CHAVES, 2006). Teoricamente, seria possível separar partículas naturalmente hidrofóbicas de partículas naturalmente hidrofílicas passando-se um fluxo de ar através de uma polpa em suspensão que contenha essas duas espécies, permitindo que as partículas hidrofóbicas sejam carregadas pelo ar, e as hidrofílicas permaneçam em suspensão (CHAVES, 2006).

Entretanto, a passagem de um fluxo de ar por uma suspensão aquosa não é suficiente para carrear as partículas hidrofóbicas; faz-se necessário a adição de espumantes para formar uma espuma estável, por meio da diminuição

da tensão superficial na interface líquido/ar, bem como para a atuação na cinética da interação partícula-bolha, fazendo com que conforme ocorra a colisão da bolha com a partícula, haja a ruptura do filme líquido para que a colisão seja efetiva (CHAVES, 2006).

Se a flotação mineral dependesse somente da existência dos minerais naturalmente hidrofóbicos, haveria uma gama muito restrita de aplicações desta operação unitária. A vasta aplicação industrial desta técnica se deve à possibilidade de se transformar minerais naturalmente hidrofílicos em minerais hidrofóbicos por meio da adsorção de reagentes coletores em sua superfície (CHAVES, 2006).

Na maioria dos sistemas de flotação é requerida a participação de substâncias para melhorar a seletividade do processo, que são os modificadores ou reguladores. Estas substâncias possuem diversas ações, tais como: ajustar o pH do sistema, controlar a dispersão das partículas na polpa, tornar mais seletiva a ação do coletor (ativação) e tornar minerais imunes à ação do coletor (depressão) (CHAVES, 2006).

3.2.1. Flotação do minério de ferro

O ferro é um dos elementos mais comuns da crosta terrestre, sendo encontrado na forma de óxidos, hidróxidos, e em menor quantidade os carbonatos; exemplos são: magnetita [Fe_3O_4], hematita [Fe_2O_3], goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], limonita [$\text{FeO}(\text{OH}) \times n\text{H}_2\text{O}$] e siderita [FeCO_3], respectivamente (FILIPPOV et al., 2014).

Com a redução de reservas de alto teor de ferro, faz-se indispensável o processo de concentração, usualmente por flotação pelas mineradoras, visando o aumento da qualidade do produto final utilizado para a produção do aço, que requer o minério de ferro com menos do que 2% de SiO_2 (MA, 2012).

O principal mineral de ganga (resíduo mineral ou rejeito) presente em minérios de ferro é o quartzo, para o qual existem diferentes rotas de flotação: a) flotação catiônica reversa de quartzo; b) flotação aniônica direta de óxidos de ferro; e c) flotação aniônica reversa de quartzo ativado. O processo mais

largamente utilizado para separar o quartzo contaminante é a flotação catiônica reversa (CHAVES, 2006; MA et al., 2011).

Nas primeiras aplicações feitas em 1960 utilizavam-se aminas graxas, logo substituídas pelas éteraminas (FILLIPOV et al., 2014). Estas, quando parcialmente neutralizadas com ácido acético, flotam o quartzo na flotação catiônica reversa. O grau de neutralização é um parâmetro extremamente importante; maiores graus de neutralização aumentam a solubilidade, mas prejudicam as habilidades de espumação e hidrofobicidade devido à menor quantidade de espécies moleculares da amina; sendo assim, diminui o desempenho da flotação (ARAUJO et al., 2005; FILLIPOV et al., 2014). A maioria das éteraminas é fornecida com graus de neutralização entre 25% e 30%; entretanto, o grau pode variar de 20% a 50% (CHAVES, 2006; ARAUJO et al., 2005; FILLIPOV et al., 2014). Alguns processos são favorecidos com o uso de éter diaminas em conjunto com éter monoaminas (CHAVES, 2006).

No processo de flotação catiônica, que ocorre em pH acima de 9, a presença de amina provoca a flotação de hematita, além do quartzo (MONTES-SOTOMAYOR et al., 1998). Para conferir seletividade ao processo, é necessária a depressão dos minerais de ferro (proteção do mineral de interesse) por meio do uso de amidos não modificados, que são polímeros de alto peso molecular (> 300.000 Da) encontrados em produtos de origem vegetal (milho, mandioca, entre outros) (MARTINS et al., 2012; PERES; CORREA, 1996). Os amidos de milho são as espécies mais empregadas como depressores devido à disponibilidade (MA, 2012).

3.2.1.1. Ação depressora do amido na flotação

Em sua maior parte, o amido é composto por amilose (cadeia linear formada por unidades de D-glucose unidas por ligações α -1,4) e amilopectina (cadeia ramificada composta por unidades de D-glucose unidas por ligações α -1,4 e α -1,6), em quase 100% em base seca. Além disso, pode conter óleo e proteínas como a zeína, proteína mais abundante no milho, que tem ação depressora sobre a hematita (PERES; CORREA, 1996).

Por possuir elevado peso molecular, o amido deve ser solubilizado em um processo conhecido como gelatinização (rompimento das ligações

intragranulares), que pode ser efetuado com a adição de água quente ou NaOH, sendo este último o mais prático, e portanto, o mais utilizado industrialmente (LACERDA et al., 2014).

Apesar da aplicação do amido e de outros polissacarídeos como depressores em processos de flotação, ainda não foram bem estabelecidos os mecanismos de adsorção polissacarídeo-mineral (PAVLOVIC; BRANDAO, 2003). Liu e Laskowski demonstraram que os polissacarídeos podem ser utilizados como depressores no processo de flotação porque possuem grande número de grupos hidroxila livres, que formam ligações de hidrogênio com o metal presente na superfície mineral, dando origem a complexos metal-polissacarídeo no formato de anel de 5 membros e queda no pH da polpa (Figura 6). Apesar da reação não estar balanceada, acredita-se que possam existir outras reações envolvidas que completam a estequiometria do esquema da Figura 6(LIU et al., 2000).

Figura 6– Representação do mecanismo de adsorção depressor-mineral

Fonte: (LIU et al., 2000)

Neste mecanismo de reação proposto, a superfície mineral doa um grupo $-OH$, e cada uma das hidroxilas no polissacarídeo doa um próton para formar o complexo anelar de 5 membros. Ou seja, as espécies hidroxiladas na superfície mineral se comportariam como uma base de Brönsted nas interações com polissacarídeos. Quanto maior a basicidade, mais forte a interação com os polissacarídeos (LIU et al., 2000).

A interação ácido-base justifica o uso do amido na separação de hematita e quartzo, pois o quartzo tem forte acidez de superfície (ponto isoelétrico “IEP” ao redor de pH 2) que não favorece a adsorção de polissacarídeos. Como a hematita tem IEP ao redor de 6-7, e uma superfície menos ácida que o quartzo, ela pode ser deprimida no processo de flotação (LIU et al., 2000).

3.3. Princípios de propriedades das interfaces

A química de superfície está inserida nos processos de flotação em espuma, sendo que a separação por flotação caracteriza-se pelo envolvimento das fases líquida, sólida e gasosa. Para compreender melhor este processo, busca-se entender as propriedades físico-químicas de superfície, estabelecendo a natureza e a ligação entre as interfaces (LUZ et al., 2010).

3.3.1. Tipos de ligação química e estrutura cristalina

As características das interfaces sólido-líquido e sólido-gás são determinadas e influenciadas pelas propriedades dos minerais. As ligações existentes dentro de cada fase e a estrutura eletrônica dos átomos que participam das interações dão origem às ligações químicas entre as interfaces (LUZ et al., 2010).

A estrutura cristalina e a reatividade dos sólidos dependem da geometria do arranjo dos átomos constituintes; e esta depende do tamanho dos mesmos e da natureza de ligação que os mantém unidos (LUZ et al., 2010).

Há três tipos principais de ligação interatômica: covalente – ligação entre átomos onde os elétrons de valência mais externos são compartilhados (ligação forte e orientada); iônica – resultado da transferência de elétrons entre um átomo e outro da camada de valência (ligação forte e não-orientada); e metálica – ligação entre átomos doadores de elétrons, envolvendo seu compartilhamento (ligação forte, não-orientada) (BRADY; HUMISTON, 1986; SHACKELFORD, 2008).

Além disso, existem ligações secundárias que não envolvem a transferência ou compartilhamento de elétrons, formadas por forças eletrostáticas relativamente fracas, que mantêm as moléculas unidas, mesmo quando as suas ligações primárias entre os átomos estão saturadas, denominadas forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (KLEIN; DUTROW, 2012; VIANA, 2006).

As ligações de van der Waals são decorrentes de cargas residuais e manifestam-se na coesão das moléculas presentes nos líquidos ou em cristais, compondo os tipos de forças, descritas a seguir (KLEIN; DUTROW, 2012).

- Polarização molecular: está presente em arranjos moleculares em que as partículas constituintes possuem um momento de dipolo elétrico permanente (exemplo: HCl).
- Energia de indução: força atrativa que ocorre entre um dipolo permanente e um dipolo induzido.
- Efeitos de dispersão: explica o comportamento dos gases nobres; dipolo instantâneo que pode induzir um outro dipolo instantâneo que flutua em fase com o primeiro, à medida que os elétrons se movem ao redor do núcleo.
- Interação de Born: torna-se efetiva quando duas nuvens eletrônicas de cada átomo ou molécula, que estão interagindo, começam a se interpenetrar, sendo a mesma força que, nos cristais iônicos, contrabalança a atração eletrostática na distância interiônica de equilíbrio (VAN VLACK, 2000; LUZ et al., 2010).

As ligações de hidrogênio são ligações eletrostáticas entre um íon hidrogênio carregado positivamente e um íon carregado negativamente, como O^{2-} ou N^{3-} . Encontram-se na mesma faixa de energia das forças de van der Waals e contrastam-se em relação a estas formando-se em direções preferenciais e exercendo grande força de atração (CALLISTER, 2008).

3.3.2. Tipos de ligações e sua participação no processo de flotação

“Fase” é uma porção química, física e estruturalmente homogênea de um sistema. Esta porção é mecanicamente separável de uma mistura heterogênea. A transição de propriedades entre duas fases ocorre de maneira gradual ao longo da interface (CEMIC, 2005).

Considerando-se os três estados da matéria – sólido, líquido e gasoso – é possível identificar os cinco tipos de interface existentes em sistemas de flotação: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás. Uma interface sólido/sólido é exemplificada por uma partícula mineral recoberta por lamelas de outra espécie por atração eletrostática (Figura 7); uma partícula mineral imersa em meio aquoso caracteriza uma interface sólido/líquido; uma bolha de gás

aderida a uma partícula mineral exemplifica uma interface sólido/gás; alguns reagentes de flotação são imiscíveis em água, caracterizando uma interface líquido/líquido; e o exemplo da interface líquido/gás é a película líquida que envolve uma bolha (CHAVES, 2006).

Figura 7 – Imagem do minério de ferro por MEV

À esquerda: agregado mineral com partículas unidas por interação eletrostática

Fonte: Própria

Os principais tipos de ligações químicas ocorrem na região interfacial e no seio das fases, sendo que um átomo ou íon na superfície mineral pode “reagir” com espécies em solução, porém, não tem a mesma “liberdade” que uma espécie em solução, uma vez que apresenta um grau de “comprometimento químico” com a estrutura do sólido (CHAVES, 2006).

As ligações covalentes estão presentes, bem como as ligações iônicas quando o caráter iônico das ligações covalentes ultrapassa 50% devido à predominância de atração eletrostática entre íons de carga oposta (CHAVES, 2006).

A ligação de hidrogênio exerce importante papel na flotação, estando presente na água utilizada no processo, bem como nos reagentes utilizados, como os depressores e coletores.

As ligações de van der Waals se manifestam de forma aditiva, pois propiciam interações moleculares entre radicais de hidrocarboneto de surfatantes; e na ausência de repulsão eletrostática, causam a agregação de partículas finas por meio de coagulação (CHAVES, 2006).

Deve-se considerar também as interações entre íons ou moléculas polares e superfícies minerais carregadas, cuja importância cresce com a redução na granulometria das partículas (CHAVES, 2006).

Todo conhecimento em relação às interfaces baseia-se em modelos empíricos e em medidas experimentais de três grandezas: adsorção, tensão superficial e potencial zeta (CHAVES, 2006).

Em sistemas de flotação, interações físicas e químicas podem ocorrer entre adsorvato (aquele que se adsorve) e adsorvente (aquele sobre o qual ocorre a adsorção), sendo designadas como fisissorção, podendo apresentar multicamadas ou quimissorção, restringindo-se a monocamadas (CHAVES, 2006; FUERSTENAU; HAN, 2002).

O mecanismo de adsorção de coletores em superfícies minerais é extremamente complexo. Os reagentes que convertem uma superfície hidrofílica em hidrofóbica precisam ser adsorvidos e imobilizados, aumentando a habilidade de movimento da partícula sem que a mesma seja desacoplada do reagente (BULATOVIC, 2007).

Em geral, a adsorção é governada por várias forças como ligação covalente, atração eletrostática, ligações de hidrogênio ou interações apolares entre as espécies adsorvidas, interação associativa lateral, solvatação e dessolvatação. A adsorção total é o resultado cumulativo das forças envolvidas em cada processo (ZHANG; SOMASUNDARAN, 2006).

Outra grandeza interfacial mensurável é a tensão superficial, que geralmente é afetada pela concentração do soluto; a maioria dos surfatantes reduz a tensão superficial. Esta grandeza encontra-se discutida em maiores detalhes no tópico 3.4..

A terceira grandeza interfacial diretamente mensurável é uma propriedade elétrica, conhecida como potencial zeta, que pode ser explicada por meio do

modelo da dupla camada elétrica, que consiste na interação da água, e os íons nela presentes, com os minerais, podendo causar mudanças na composição e no estado elétrico da superfície do mineral (GLEMBOTSKII et al., 1972).

A dupla camada elétrica é formada a partir da imersão de um sólido em uma solução aquosa, produzindo uma região elétrica sem homogeneidade na interface sólido-solução. O excesso de cargas positivas ou negativas na superfície do sólido é balanceada por uma região difusa de carga de igual intensidade, mas oposta conhecida como contra-íons, formando a dupla camada elétrica, conforme Figura 8 (GLEMBOTSKII et al., 1972; FUERSTENAU, 2005).

Figura 8 – Modelo da dupla camada elétrica (DCE)

Fonte: (GLEMBOTSKII et al., 1972)

Conforme Figura 8, assume-se que principalmente cátions passaram à solução, vindos da camada mais externa (entre as linhas 2-2 e 3-3) da superfície cristalina mineral M, fazendo com que a superfície adquira carga negativa. Após o equilíbrio ser estabelecido entre a fase sólida e a solução, ânions minerais predominarão, à direita da linha 1-1 que representa a fronteira entre as camadas alteradas e inalteradas do mineral. Esta parte da dupla camada é a camada interna, e seus íons estão firme e padronizadamente ligados à superfície cristalina mineral (A). A linha 2-2 é a fronteira entre o mineral e a solução, e imediatamente além desta fronteira está a próxima camada de íons, que também é regularmente

ordenada, e carregada positivamente (camada K). Esses íons, juntamente com as moléculas de água que os rodeiam, formam a camada externa da dupla camada elétrica (GLEMBOTSKII et al., 1972).

Os cátions na camada externa são um pequeno número do total que passaram à solução. Os cátions remanescentes estão além da linha 3-3 e não seguem um padrão de regularidade, formando a camada difusa K'; há uma diminuição gradual na concentração iônica com o aumento da distância da linha 3-3. A linha 4-4 é a fronteira entre a camada difusa e o líquido. Os íons que permanecem entre as camadas 2-2 e 4-4 possuem carga oposta aos íons na camada interna da dupla camada, e são chamados contra-íons (GLEMBOTSKII et al., 1972).

Quando há movimentação das partículas minerais no líquido, os contra-íons na camada K se movimentam com o mineral enquanto os contra-íons na camada difusa K' sofrerão um retardo atrás das partículas. Por essa razão, a neutralidade elétrica do sistema é descontrolada, e uma diferença de potencial é estabelecida entre o cristal rodeado pelas camadas iônicas A e K e a parte remanescente da solução (GLEMBOTSKII et al., 1972).

Essa diferença de potencial ocorre somente, e pode ser detectada, quando o mineral com seus íons das camadas A e K se movem relativamente ao líquido. Sua designação convencional é, portanto, potencial eletrocinético (ou potencial zeta). A superfície 3-3 é a superfície que desliza, desde que seja a fronteira que separa o mineral e os íons que se movem com ele dos íons remanescentes, que são retardados em movimento (GLEMBOTSKII et al., 1972; FUERSTENAU; HAN, 2003).

3.3.2.1. Estrutura cristalina e carga superficial do quartzo

Nos silicatos, o silício está em conformação tetraédrica com o oxigênio. No caso do quartzo, o mesmo é formado por uma rede tridimensional de tetraedros (de SiO_4), conforme Figura 9, na qual todos os íons oxigênio de cada tetraedro são oxigênios do tipo “ponte” compartilhados com os tetraedros vizinhos. Isto resulta em uma estrutura estável formada por ligações fortes, na qual a razão Si:O é 1:2 (VIANA, 2006).

Figura 9 – Representação da unidade estrutural do quartzo

Fonte: Própria

Diversos fatores podem contribuir para a geração de carga na superfície de partículas minerais. No caso de óxidos e silicatos de baixa solubilidade, como o quartzo, o mecanismo pode ser visualizado na Figura 10 (CHAVES, 2006).

Figura 10 – Esquema da hidrólise superficial do quartzo

Fonte: (CHAVES, 2006)

A fragmentação leva à ruptura de ligações Si-O, ou seja, a principal causa da geração de carga na superfície do quartzo na interface quartzo-água é devido à dissociação dos grupos silanol na interface. O cátion hidrogênio pode se adsorver em “sítios” oxigênio e o ânion hidroxila em “sítios” silício. Ambas as situações levam a uma condição de hidrólise superficial, em que M representa o mineral, segundo as reações 1 a 4 (CHAVES, 2006; JADA et al., 2006).

O sentido das reações vai depender do pH do sistema, segundo o princípio de Le Chatelier (FUERSTENAU; HAN, 2003).

Os íons determinadores de potencial H^+ e $(OH)^-$ podem penetrar a parte interna da dupla camada elétrica e interagir especificamente com a superfície mineral. Devido ao caráter anfótero dos grupos silanol, a superfície do quartzo pode ganhar ou perder um próton dependendo do valor de pH da fase aquosa. O ponto isoelétrico (IEP) do quartzo ocorre em pH 2,44 (ou valores próximos segundo autores). Abaixo e acima do IEP, as partículas de quartzo são, respectivamente, positivamente e negativamente carregadas (JADA et al., 2006).

3.3.3. Termodinâmica da molhabilidade

O contato da partícula com a bolha é um dos fatores de controle mais importantes no processo de flotação, bem como sua relação com a tensão superficial do meio (CHAU et al., 2009).

A condição termodinâmica geral para o contato superficial entre as três fases (sólido-líquido-gás) é definida pela equação de Young (Equação 1) para o sistema representado na Figura 11, em que são representadas as tensões das interfaces γ_{SG} (sólido-gás), γ_{SL} (sólido-líquido) e γ_{LG} (líquido-gás), e θ é o ângulo de contato (FUERSTENAU, 1976).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1)$$

Figura 11 – Ângulo de contato entre bolha e mineral em meio aquoso

Fonte: (FUERSTENAU; HAN, 2003)

A mudança na energia livre que acompanha a substituição de uma unidade de área da interface sólido-líquido pela interface sólido-gás é dada pela equação de Dupre (Equação 2).

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2)$$

A combinação da Equação 1 com a Equação 2 gera a Equação 3 para variação de energia livre.

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos\theta - 1) \quad (3)$$

Assim, para um valor finito do ângulo de contato, haverá um decréscimo de energia livre sobre a ligação de uma partícula mineral à bolha de ar. Isso significa que quanto maior o ângulo de contato, maior a afinidade entre o coletor e o mineral e elevada aderência à superfície, levando a partícula a permanecer na interface ar-líquido no processo de flotação (ADAMSON, 1990; FUERSTENAU, 1976).

3.4. Coletores

Coletores são substâncias orgânicas, eletricamente carregadas ou neutras que, atuando na interface sólido-líquido, alteram a superfície mineral hidrofílica, tornando-a hidrofóbica, ou reforçam a hidrofobicidade existente de determinado mineral (BULATOVIC, 2007).

3.4.1. Surfatantes

“Surfatante” é uma abreviação para “surface active agent”, agente ativador de superfície, o que caracteriza sua tendência de adsorver em superfícies e interfaces. O termo “interface” denota uma fronteira entre duas fases imiscíveis quaisquer; e o termo “superfície” indica que uma das fases é um gás, frequentemente o ar (HOLMBERG et al., 2003).

A adsorção de um surfatante em uma interface ocorre pelo abaixamento da energia livre da fase de fronteira através de um trabalho requerido para expandir a interface. Quando esta fronteira é coberta por moléculas de surfatantes, a tensão superficial é reduzida (ROSEN, 1978).

Os surfatantes possuem a tendência de acumularem-se nas interfaces; a princípio, quanto mais forte essa tendência, melhor o surfatante (ROSSI et al., 2006). O grau da concentração do surfatante na fronteira depende da estrutura do mesmo e da natureza das duas fases que compõem a interface. Portanto, não há um surfatante universal para todas as utilidades; a escolha dependerá da aplicação (HOLMBERG et al., 2003).

3.4.1.1. Estrutura dos surfatantes

Os tensoativos ou surfatantes são moléculas anfifílicas; ou seja, possuem duas extremidades: a hidrofílica (cabeça polar) e a hidrofóbica (cauda), como representados na Figura 12 (TADROS, 1984; MYERS, 1999).

Figura 12 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo

Fonte: (MYERS, 1999)

A parte apolar de um tensoativo normalmente é composta por uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou cíclica) com ausência de pólos de concentração de carga eletrostática. A parte polar é formada por alguns átomos que apresentam concentração de carga, com formação de um polo negativo (tensoativo aniônico) ou positivo (tensoativo catiônico). Esta parte é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas (DALTIM, 2011).

Devido à estrutura do tensoativo, quando este é dissolvido em água, a presença do grupo hidrofóbico causa uma distorção desfavorável na estrutura do

líquido, aumentando a energia livre do sistema (Figura 13). Esta distorção (neste caso, um ordenamento) da estrutura da água pelo grupo hidrofóbico diminui a entropia total do sistema, que pode ser recuperada quando as moléculas de surfatante são transportadas à uma interface e são desprendidas das moléculas de água associadas (MYERS, 1999). Como todo sistema busca um nível de menor energia, os tensoativos serão adsorvidos, preferencialmente, às interfaces ou passarão por outros processos de redução de energia do sistema, como a formação das micelas.

Figura 13 – Solvatação de uma molécula de surfatante em água

Fonte: (DALTIM, 2011)

Em relação à carga dos tensoativos, como a cabeça polar é dissolvida em água, quanto mais carga o mesmo tiver, mais solúvel será, não importando se as cargas são positivas ou negativas (pois a água apresenta as duas cargas) (DALTIM, 2011).

Além de tensoativos providos de carga positiva ou negativa, existem ainda duas classes de tensoativos, a dos não iônicos e a dos anfóteros. Os não iônicos não possuem cargas verdadeiras, mas apenas concentração de cargas em virtude das ligações polares das moléculas; e os anfóteros, por apresentarem tanto a carga negativa quanto a positiva na mesma molécula, podem se comportar como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH do meio em que se encontram (ROSEN, 1978). Os tipos de tensoativos estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Definição dos quatro tipos gerais de tensoativos

Tipos de tensoativos	Características	Exemplo
Aniônico	O grupo hidrofílico carrega uma carga negativa.	Carboxila (RCOO^-M^+), sulfonato (RSO_3^-M^+), sulfato ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$).
Catiônico	O grupo hidrofílico carrega uma carga positiva.	Haletos de amônio quaternário ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$).
Não iônico	O hidrófilo não possui carga, mas sua solubilidade em água é derivada de grupos altamente polares.	Polioxietileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), açúcares ou grupos similares.
Anfotérico	A molécula tem cargas negativas e positivas na cadeia principal.	Sulfobetaínas ($\text{RN}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$).

Fonte: (MYERS, 1999)

3.4.1.2. Agregados de surfatantes em solução

Além de adsorver nas interfaces, existe um mecanismo alternativo que é a formação de agregados de surfatantes, conhecidos como *micelas*, promovendo a redução da energia livre do sistema. A concentração de monômeros em solução é responsável por contribuir para a redução da tensão superficial e interfacial, e aos fenômenos dinâmicos, como molhabilidade e espuma. As micelas são uma reserva para os monômeros em solução. A taxa de troca de uma molécula de surfatante entre a micela e a massa da solução pode variar dependendo do tamanho e estrutura do surfatante (HOLMBERG et al., 2003).

As micelas são geradas a concentrações muito baixas de surfatantes em água, sendo que a concentração em que iniciam sua formação é conhecida como *concentração micelar crítica* (C.M.C.), e é uma característica importante de um surfatante (Figura 14). Sob determinado valor de C.M.C., por mais que se adicione uma concentração maior de monômero, esse valor não será modificado; ou seja, a tensão superficial terá alcançado o seu valor mínimo. Isso acontece

porque as moléculas terão atingido sua saturação na interface líquido-ar (NEDER; LEAL FILHO, 2006).

Figura 14 – Processo de formação de micela

Fonte: (ROSSI et al., 2006)

3.4.2. Coletores catiônicos

Os coletores catiônicos foram utilizados pela primeira vez no processo de flotação em 1935, e são utilizados até hoje com o objetivo de flotar minerais que apresentam a superfície carregada negativamente (PAPINI et al., 2001).

A maior parte dos coletores catiônicos é derivada de aminas e sais de amônio, sendo que as aminas primárias demonstram maior efetividade como coletores no processo de flotação (GLEMBOTSKII et al., 1972).

De acordo com sua composição química e estrutura, os coletores catiônicos podem ser subdivididos nos seguintes grupos:

- Derivados de aminas primárias, secundárias e terciárias em que o grupamento amino está ligado ao radical hidrofóbico diretamente ou através de outro grupo (éter, amina e assim por diante);
- Bases de amônio, sulfônico e fosfônio, em que o nitrogênio, enxofre ou fósforo, multivalentes se juntam a radicais de hidrocarbonetos para formar o cátion; o ânion é usualmente um haleto;
- Grupo de coletores catiônicos tendo vários tipos de estruturas, como as aldoximas ($R-CH=N-OH$) (GLEMBOTSKII et al., 1972; ROSEN, 1978).

Por dissociarem-se em íons, são sensíveis ao valor de pH do meio. Em meio alcalino, as aminas formam compostos com um grupo hidroxila (RNH_3OH); em meio ácido, os correspondentes sais de amina (RNH_3X) são formados, ou as bases de amônio quaternário (GLEMBOTSKII et al., 1972).

O equilíbrio em solução deve ser considerado (Equações 4 e 5).

Os coletores catiônicos aderem à superfície mineral possuindo reversibilidade, através de interação eletrostática; sendo assim, esta ligação não é tão forte, apesar do sistema exibir alto valor de ângulo de contato (GLEMBOTSKII et al., 1972; FUERSTENAU, 1976).

Para que ocorra adsorção das aminas é necessário que o pH da suspensão seja maior que o pH onde o potencial zeta é zero (PCZ – ponto de carga zero), ou seja, maior que o IEP – ponto isoelétrico, para que as partículas minerais estejam carregadas negativamente (NEDER; LEAL FILHO, 2006).

Define-se:

- Ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH para o qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, sendo determinado por um valor particular de atividade dos íons determinantes de potencial na fase sólida. Neste ponto, o potencial elétrico superficial também é nulo. Quando este ponto é medido eletrocineticamente, é igual ao ponto isoelétrico (FONTES, CAMARGO; SPOSITO, 2001).
- Ponto isoelétrico é o valor de pH no qual o somatório dos produtos das valências dos cátions por suas respectivas atividades na solução é igual ao somatório dos produtos das valências dos ânions pelas respectivas atividades, sendo o ponto que corresponde à condição de solubilidade mínima de um sólido em equilíbrio com a solução (FONTES, CAMARGO; SPOSITO, 2001).

Como regra geral, para os coletores catiônicos o valor de CMC diminui à medida que o tamanho da cadeia carbônica aumenta, sendo que a presença de eletrólitos também faz com que a CMC seja reduzida. Nos processos de flotação, a quantidade de tensoativo a ser utilizado é a chave para o sucesso, pois quando utilizam-se quantidades de coletores muito abaixo da CMC, pode-se esperar uma recuperação muito baixa por não haver tensoativo suficiente para aderir ao mineral e ligar-se à bolha. Um excesso de coletor promove a formação de micelas levando ao aprisionamento dos coletores (NEDER; LEAL FILHO, 2006).

3.4.2.1. Interação com minerais – mecanismos de adsorção em silicatos

O comportamento do coletor catiônico em flotação é devido às propriedades químicas da amina (GLEMBOTSKII et al. , 1972).

Assim sendo, é importante notar que o nitrogênio pentavalente é característico de sais de amônio quaternários e de aminas em geral, que passam à forma correspondente ao estado pentavalente do nitrogênio, em água ou em meio ácido, e ioniza-se como demonstrado na Equação 6.

A solução aquosa de aminas é alcalina, enquanto em meio ácido, as aminas assumem a forma iônica. Devido à essa peculiaridade do nitrogênio e aminas, um cátion complexo com nitrogênio pentavalente no núcleo será sempre formado em solução quando são dissolvidos os coletores catiônicos. Esse cátion é ligado aos radicais hidrocarbonetos por quatro ligações covalentes e uma ligação iônica, como um cátion monovalente (GLEMBOTSKII et al., 1972).

Por serem carregadas positivamente, as aminas e derivados adsorvem sem especificidade nas superfícies negativamente carregadas por meio de atração eletrostática; ademais, existem ligações de van der Waals responsáveis pelas interações entre as cadeias carbônicas. O nitrogênio protonizado é atraído pelos sítios negativos da interface mineral/solução, permitindo sua adsorção como contra-íon na dupla camada elétrica da superfície das partículas negativas, zerando o potencial zeta das partículas e transformando em hidrofóbico o caráter

hidrofílico da superfície. Além disso, as moléculas de amins desprovidas de carga atuam como tensoativos não iônicos através do preenchimento dos espaços vazios, na superfície, gerados pela repulsão das cargas positivas, auxiliando na formação de uma espuma hidrofóbica e compacta (NEDER; LEAL FILHO, 2006).

Fatores a serem levados em conta estão associados à adsorção da amina sobre os minerais, conforme Figura 15.

Figura 15 – Adsorção de amins - dupla camada elétrica

Fonte: (NEDER; LEAL FILHO, 2006)

De acordo com a Figura 15:

- A adsorção é eletrostática por meio dos íons amina (R-NH_3^+);
- Aumentando-se a concentração do coletor, promove-se a formação de hemi-micelas, que são íons associados na interface mineral-solução. Por meio das interações de van der Waals, ocorre um empacotamento das cadeias hidrocarbônicas. As hemi-micelas são cátions polivalentes que estão combinadas com amins neutras (R-NH_2). Essas associações tem a parte polar voltada ao mineral e a apolar voltada para a solução. O início

da formação destas estruturas coincide com o aumento da flotabilidade do mineral.

- c) Aumentando-se a concentração de coletor, a camada de moléculas torna-se cada vez mais compacta até formar um filme densamente empacotado;
- d) Em concentrações iguais à CMC ou maiores do coletor, ocorre a adsorção de uma segunda camada externa, apresentando orientação inversa, prejudicando a flotabilidade do mineral (Figura 16) (NEDER; LEAL FILHO, 2006).

Figura 16 – Hemi-micela com segunda camada

Fonte: (NEDER; LEAL FILHO, 2006)

Alguns pontos cruciais para a utilização de aminas como coletores para flotação estão relacionados a seguir.

- De acordo com o conceito de adsorção através de hemi-micelas, o potencial de superfície do substrato deve ser negativo para que a concentração crítica de hemi-micelas seja alcançada antes da CMC em solução.
- A atividade de coletores catiônicos aumenta em proporção ao tamanho dos radicais hidrocarbonetos, mas somente acima de um certo limite (24-26 átomos), a ação do coletor enfraquece. Os coletores usualmente utilizados tem radicais contendo de 8-18 átomos de carbono. O efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica na adsorção está relacionado ao decréscimo de energia livre na expulsão de cada grupo $-CH_2$ da fase aquosa. Logo, quanto mais longa a cadeia hidrocarbônica, menor a concentração hemi-

micelar crítica e menor a quantidade de coletor requerida na solução para o processo de flotação.

- A ação coletora desses reagentes ocorre numa faixa estreita de valores de pH; nenhuma flotação com coletores catiônicos ocorre em meio extremamente ácido ou alcalino. Os íons H^+ e $(OH)^-$ estabelecem o potencial elétrico de superfície. É importante ressaltar que o pH utilizado na flotação é o ideal para que exista equilíbrio entre moléculas carregadas positivamente e moléculas neutras.
- A interação coletor-mineral é profundamente afetada se houver outros íons em solução, principalmente de mesma carga, e uma característica útil desses reagentes é a insensibilidade aos sais de água dura.
- O efeito das moléculas neutras no processo de adsorção são a diminuição da CMC e o aumento do potencial elétrico negativo da dupla camada. Em geral, moléculas neutras de cadeia longa modificam o ponto de máxima flotação para valores de pH mais baixos (GLEMBOTSKII et al., 1972; FUERSTENAU, 1976; RAO, 2004).

3.4.2.2. Coletores catiônicos na flotação do minério de ferro

A flotação reversa do minério de ferro utilizando amina, como coletor da sílica, iniciou a partir dos anos 60 com as aminas graxas primárias (LIMA; QUIRINO, 2003).

Atualmente, aminas graxas primárias não são mais utilizadas em flotação de minérios de ferro, pois foram modificadas com a inserção do grupo polar $-O-(CH_2)_3$ entre o radical R e a cabeça polar NH_2 da amina (ARAUJO et al., 2005).

Devido à presença da ligação covalente C-O, característica da função orgânica éter, reagentes que pertencem a esta classe são designados éteraminas (Figura 17). A presença do grupo hidrofílico aumenta a solubilidade do reagente, facilitando seu acesso às interfaces sólido-líquido e líquido-gás, aumenta a elasticidade do filme líquido circundante às bolhas e também afeta o momento de dipolo da extremidade polar, aumentando a espumação da amina (ARAUJO et al., 2005).

Figura 17 – Representação da estrutura da éter monoamina

Fonte: (ARAÚJO et al., 2005)

Apesar de o grupamento éter conferir um caráter hidrofílico ao reagente, o mesmo permite que o coletor apresente uma queda no seu poder de coleta (BULATOVIC, 2007).

Além das éter monoaminas, são utilizadas também, as éter diaminas, muitas vezes combinadas, para a flotação de minérios de ferro com uma larga distribuição de partículas (FILIPPOV et al., 2014; RANNEY, 1980).

3.5. Síntese de coletores

3.5.1. Obtenção de aminas primárias e diaminas

As aminas primárias são comumente sintetizadas por hidrogenação catalítica de nitrilas graxas; neste processo, as nitrilas são sintetizadas pela reação de ácidos graxos com amônia gasosa (nucleófilo nitrogênio) em reatores de nitrilação com aumento de temperatura (Figura 18) (NEDER, 2005; CAREY, 2000).

Figura 18 – Reação geral de formação da nitrila

Fonte: (CAREY, 2000)

A partir das nitrilas graxas, obtém-se as aminas primárias pela reação com hidrogênio em alta pressão na presença de catalisador, conforme Figura 19 (CAREY, 2000).

Figura 19 – Reação de obtenção de aminas primárias

Fonte: (CAREY, 2000)

A produção de diaminas envolve a reação das aminas primárias com acrilonitrilas para obter as aminonitrilas intermediárias que, após hidrogenação, são convertidas a diaminas, conforme Figura 20 (GUEDES, 2012).

Figura 20 – Etapas da reação de formação de diaminas

Fonte: (GUEDES, 2012)

3.5.2. Obtenção de éter monoaminas

A N-alkiloxipropilamina ou éter monoamina é obtida a partir de uma reação que envolve duas etapas; primeiramente, um álcool graxo reage com a acrilonitrila produzindo a éter nitrila por meio de uma reação de adição (Figura 21) (NEDER, 2005).

Figura 21 – Equação geral de formação da éter monoamina

Fonte: (NEDER, 2005)

Entretanto, a éter nitrila apresentada não é o composto mais adequado a ser produzido na reação, pois a adição de um hidrogênio a um alqueno assimétrico (acrilonitrila) poderia dar origem a dois carbocátions diferentes (Figura 22) (MCMURRY, 2000).

Figura 22 – Possíveis carbocátions na hidrogenação da acrilonitrila

Fonte: (MCMURRY, 2000)

Como o carbocátion secundário é mais estável do que o carbocátion primário, a tendência é a formação do carbocátion secundário.

De acordo com a regra de Markovnikov, o hidrogênio será adicionado ao carbono mais hidrogenado, formando o carbocátion mais estável e resultando na éternitrila representada na Figura 23 (GUEDES, 2012).

Figura 23 – Reação de formação da éter nitrila

Fonte: (GUEDES, 2012)

A reação de adição provoca a conversão de uma ligação π e uma ligação σ em duas ligações σ (a ligação σ é o resultado da sobreposição de orbitais sp^2 e a ligação π , da superposição lateral de dois orbitais p), conforme Figura 24. Essa modificação é energeticamente favorável, pois o calor desprendido ao estabelecerem duas ligações σ excede o necessário para romper uma ligação π (mais fraca) e uma ligação σ . Esse balanço energético indica que a produção de éter nitrila é exotérmica (GUEDES, 2012).

Figura 24 – Quebra e formação de ligações na produção de éter nitrila

Fonte: (GUEDES, 2012)

A segunda etapa da produção de éter monoamina envolve a hidrogenação catalítica a alta pressão, conforme demonstrado na Figura 25.

Figura 25 – Produção de éteraminas: 2ª etapa - hidrogenação catalítica

Fonte: (GUEDES, 2012)

As duas etapas de reação ocorrem simultaneamente no mesmo reator, ou sucessivamente, sem a separação do produto de condensação (HEISE, 1963).

Comumente, as éter monoaminas comerciais tem o grupo R com 9 ou 10 carbonos, e sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 26.

Figura 26 – Representação estrutural: éter monoamina comercial

Fonte: Própria

É importante ressaltar que as éter monoaminas de estrutura $R-O-(CH_2)_3-NH_2$ provavelmente são sintetizadas por outra rota.

3.5.3. Obtenção de éter diaminas

As éter diaminas são produzidas pela reação das acrilonitrilas com éter monoamina, com a formação de éter nitrila no carbocátion mais estável (Figura 27 – 1ª Etapa) (BULATOVIC, 2007).

Deve-se tomar bastante cuidado com a quantidade adicionada de acrilonitrila, pois um excesso, desse reagente, pode formar polímeros acrílicos difíceis de remover em um processo industrial, prejudicando a eficiência da flotação por meio de alteração nas propriedades tensoativas do reagente (NEDER, 2005). A segunda etapa da reação é a hidrogenação catalítica (Figura 27).

Figura 27 – Etapas de produção das éter diaminas

Fonte: (BULATOVIC, 2007)

As éter diaminas comerciais têm o grupo R com 13 carbonos (Figura 28).

Figura 28 – Éter diamina comercial

Fonte: (GUEDES, 2012)

Atualmente, no Brasil, não são utilizadas as aminas graxas na flotação da sílica presente no minério de ferro; entretanto, são utilizadas as éteraminas (GZOGYAN; GUBIN, 2008).

Outro tipo de estrutura que pode desempenhar um papel importante como coletor de silicatos é a aminoamida, cuja síntese está representada na Figura 29; entretanto, não existem estudos sobre a aplicação desta estrutura na flotação de minério de ferro.

Figura 29 – Síntese de alguns derivados de amina

Fonte: (NEDER, 2005)

O entendimento dos processos de produção de aminas e éteraminas é fundamental para que se possa propor reagentes alternativos à flotação de modo a aumentar o rendimento do processo.

Neste sentido, este trabalho propõe fazer a síntese de aminoamidas e ésteraminas, procurando rota mais simples, para que possa ser produzida em escala industrial. As moléculas sintetizadas foram submetidas a testes de flotação para avaliação de desempenho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Aminas: As aminas utilizadas nas sínteses estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Aminas utilizadas nas sínteses

Amina	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Densidade (g/mL)	Molécula
1,2-diamino-etano	99	60,10	0,909
Bis-(2-aminoetil)-amina	98-99	103,17	0,954
N',N'-(etano-1,2-diil)dietano-1,2-diamina	99	146,24	0,982
1,6-diamino-hexano	99,8	116,21	0,933
3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina	99	170,30	0,922
N,N-dimetilpropano-1,3-diamina	99	102,18	0,812
2-amino-1-etanol	99	61,08	1,017
2-(2-hidroxietil-amino)-1-etanol	98	105,14	1,090
2-di(2-hidroxietil)-amino-1-etanol	98	149,19	1,126
1-amino-2-propanol	98,5	75,11	0,961
2-(2-aminoetil-amino)-1-etanol	99,5	104,15	1,028

Fonte: Própria

Ácido: Ácido graxo hidrogenado de côco (PM = 219,61 g/mol; d = 0,880 g/mL).

Catalisador: Ácido Fosforoso (PM = 82,00 g/mol; d = 1,65 g/mL).

Solvente: Clorofórmio Deuterado 99,8% (PM = 120,38 g/mol; d = 1,500 g/mL a 20°C).

Outros reagentes: Hidróxido de potássio 0,5 M; Hidróxido de potássio 0,05 M; Fenolftaleína; Etanol neutralizado; Xilol P.A.; amido de milho; água destilada; coletor comercial étermonoamina; solução de hidróxido de sódio 5%; solução de HCl 18,75%; Magnafloc[®] 10; iodeto de potássio 99,5%; Tetraborato de lítio – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 100%; mistura tetraborato de lítio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 67% e metaborato de lítio LiBO_2 33%.

Equipamentos

- Agitador magnético
- Agitador mecânico
- Balança semi-analítica (0,01 – 3000 g)
- Balança analítica (0,0001 – 200 g)
- Banho maria (100°C)
- Célula de flotação pneumática
- Controlador de temperatura com termopar para reações
- Difrátômetro de raios-X com filtro de níquel
- Espectrômetro de energia dispersiva (EDS)
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X com tubo de ródio (Rh)
- Espectrômetro de infravermelho 4000-450 cm^{-1}
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) 300 MHz
- Estufa
- Manta de aquecimento
- Mesa vibratória com conjunto de peneiras: 80, 115, 200, 325, 400 meshe fundo
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV)
- Moinho de bolas
- Mufla (25 - 1200°C)
- Peneira de 20 mesh
- Quarteador de bancada

4.2. Métodos

Os procedimentos experimentais foram organizados em quatro partes principais, envolvendo a caracterização mineral, a caracterização do coletor comercial, a síntese de moléculas, e a aplicação em testes de flotação. Os procedimentos seguem os passos indicados no diagrama da Figura 30. Os rendimentos das reações foram calculados a partir do controle do índice de acidez.

Figura 30 - Diagrama dos procedimentos e análises

Fonte: Própria

4.2.1. Caracterização do minério

A caracterização do minério de ferro da alimentação da flotação foi realizada em cinco etapas, a saber: amostragem, difratometria de raios-X,

fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise granulométrica.

4.2.1.1. Amostragem

O minério de ferro da mineradora Vale S.A. de Mariana – MG foi recebido em sacos plásticos totalizando 100 Kg de minério úmido da alimentação da flotação.

Este minério foi depositado em bandejas para secagem em estufa a 100°C por 24 horas.

Após secagem, o minério foi homogeneizado por peneiramento (20 mesh), preparação de uma pilha cônica (Figura 31) e pilha longitudinal para a obtenção de pequenas alíquotas representativas da amostra global.

Figura 31 – Formação da pilha cônica

Fonte: Própria

Após a preparação da pilha, pequenas frações (de 400 g, aproximadamente) foram retiradas com uma pá e distribuídas sobre um plástico, mediante sucessivas passagens por suaves movimentos com o objetivo de formar a pilha longitudinal conforme representado na Figura 32. Após a formação dessa pilha com todo o material do cone, cortou-se as pontas da mesma, e estas frações foram depositadas novamente sobre a pilha, buscando uma melhor homogeneização (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007) (Figura 33). Após este preparo, foram retiradas frações de 500 g e embaladas em sacos plásticos. Essas unidades estão prontas para as análises mineralógicas e para os testes de flotação.

Figura 32 – Representação esquemática das pilhas cônica e longitudinal

Fonte: (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007)

Figura 33 – Etapas de formação da pilha longitudinal

Fonte: (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007)

4.2.1.2. Difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X foi empregada para identificar substâncias inorgânicas e para estudar as estruturas cristalinas; sua vantagem é: requer pequena quantidade de amostra (< 1 g) e é um processo de baixo custo operacional e rápido (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Numa lâmina de vidro, foi adicionada pequena quantidade do minério em pó; a amostra foi submetida à análise, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$; as condições de medida foram: intervalo angular (2θ) de 10° a 90° , o passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo de contagem de 20 segundos. A medida foi realizada em duplicata.

4.2.1.3. Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX)

O método da espectroscopia de fluorescência de raios-X foi utilizado para determinar a concentração de minerais presentes no minério da alimentação da flotação, bem como nas amostras geradas pela análise granulométrica, para avaliar o comportamento das espécies minerais principais presentes na moagem.

As amostras minerais, previamente moídas em moinho de bolas por 5 minutos a 300 rpm, foram levadas à mufla a 600°C por 10 minutos para oxidação total; essa etapa preliminar evita que o cadinho de platina, molde para a pastilha a ser lida no equipamento, sofra redução pelos metais não oxidados. Os metais não oxidados promovem a formação de manchas, as quais se reproduzem nas pastilhas, afetando o resultado da análise.

Após a etapa de oxidação, foi pesado 1,0000 g de amostra oxidada em balança analítica em um cadinho de porcelana. Esta massa deve ser o mais exata possível. Juntamente com a amostra, pesa-se 0,1000 g do desmoldante (iodeto de potássio) e 7,0000 g do fundente (tetraborato de lítio).

Ainda no cadinho de porcelana, toda a amostra pesada foi misturada com o auxílio de um bastão de vidro, e transferida quantitativamente para o cadinho de platina, que foi colocado na mufla a 1150°C. A mistura permaneceu na mufla por 12 minutos, sendo que a cada 3 minutos, a mesma foi homogeneizada. Após este tempo, retirou-se a amostra da mufla para resfriamento natural.

Medida a massa da amostra em formato de pastilha vitrificada, em balança analítica, foi calculado o LOI, ou a perda ao fogo, fator importante na análise por FRX.

4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura das amostras foi realizada visando determinar qualitativa e semiquantitativamente a distribuição dos elementos nas amostras segundo o método de energia dispersiva (EDS) (LUZ, SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

A amostra foi preparada com deposição de ouro, e as medidas foram feitas em triplicata, das amostras como um todo, e em algumas partículas para observar sua composição.

Para a obtenção das imagens utilizou-se detecção de elétrons com tensão de 20,00 kV, com aumento na resolução de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 e 5000 vezes.

4.2.1.5. Análise granulométrica por peneiramento

Os ensaios de análise granulométrica foram realizados com frações amostradas de 500 g. Essa quantidade foi determinada devido à granulometria do minério, que é finamente moído; o ideal seria variar entre 200 e 600 g (SAMPAIO, FRANÇA; BRAGA, 2007).

O peneiramento foi realizado a seco, com 5 peneiras nas seguintes malhas: 425, 180, 150, 125, 45, 38 μm e o fundo, no tempo de 7 minutos para cada amostra.

Após pesagem de cada fração granulométrica em balança analítica, realizou-se o cálculo da distribuição granulométrica.

4.2.2. Caracterização do coletor comercial/padrão

O coletor comercial/padrão foi caracterizado por ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho para verificação de sua estrutura.

4.2.2.1. Testes de flotação com o coletor comercial/padrão

Os testes de flotação que foram realizados em laboratório tiveram o objetivo de avaliar o coletor comercial em relação ao balanço de SiO_2 e Fe_2O_3 no rejeito e no concentrado, buscando compreender a interação coletor-mineral, para propor novas estruturas possíveis com ação coletora.

Foi utilizada uma célula de flotação pneumática com retirada manual do material flotado.

Para o acompanhamento dos testes e a elaboração dos balanços de massa e metalúrgico foram realizadas determinações químicas de SiO_2 e Fe_2O_3 nas frações flotada e não-flotada (KUMAR et al., 2010).

Os testes de flotação com o coletor padrão (éter monoamina) cedido pela empresa Vale S.A. foram realizados de acordo com os parâmetros da Tabela 3 e procedimento descrito a seguir.

Tabela 3– Informações cedidas pela mineradora

Parâmetros	Detalhes
Depressor	Solução de fubá preparada na relação amido/soda = 8/1 (dosagem de 500 a 600 g/t alimentada)
Coletor	Etermonoamina isononiléter propilamina (dosagem média de 180 g/t SiO ₂)
pH da flotação	9,5
Percentual de sólidos da polpa de alimentação	50%
Concentração da solução de depressor e coletor	1%
Tempo de condicionamento do depressor	3 minutos
Tempo de condicionamento do coletor	1 minuto

Fonte: Própria

Preparo do depressor

Para preparar a solução de depressor a 1%, foi medida a massa de 4 g de amido de fubá em um béquer de 400 mL; adicionado 50 g de água e, em seguida, 1,0 g de soda 50%. A mistura foi agitada vigorosamente com bastão de vidro, até apresentar aspecto de gel (cerca de 10 minutos). Foram adicionados 345 g de água e a mistura foi homogeneizada em agitador magnético por 5 minutos.

A quantidade a ser utilizada nos testes foi definida em 600 g/ton de minério, que corresponde a 30 g da solução de depressor a 1%.

Preparo do coletor

O coletor comercial/padrão foi preparado em solução 1% (m/v), 1 g do coletor em 99 g de água.

A dosagem do coletor foi definida em função da quantidade de quartzo presente no minério, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Dosagem de coletor (g/t SiO₂)

Dosagem (g/t SiO ₂)	Massa da solução 1% (g)
100	1,64
200	3,27
300	4,91
400	6,55
500	8,19
600	9,83
700	11,46
800	13,10

Fonte: Própria

Teste de flotação

O minério (500 g) foi colocado na cuba de aço inox de 1,5 L, e adicionados 500 mL de água destilada, formando uma polpa com 50% de sólidos.

Esta polpa foi condicionada com amido pré-gelatinizado por 3 minutos a 1000 rpm, ajustando-se o pH para 9,5 durante o condicionamento com hidróxido de sódio 5%.

O coletor foi adicionado e a polpa foi condicionada por 1 minuto sob a mesma rotação, ajustando-se o pH para 9,5.

Após o condicionamento, o volume da cuba foi preenchido com água destilada sob rotação de 1000 rpm e o pH foi corrigido para 9,5.

Ao final, a aeração foi aberta e a espuma foi retirada em uma cuba de plástico de 2 L até completa exaustão (o volume de espuma início/fim foi medido).

O material que ficou no fundo da cuba (afundado) foi transferido para bandeja após etapa de floculação com solução de HCl 18,75% e Magnafloc® 10.

O material flotado também foi transferido para bandeja. Ambos, material flotado (rejeito) e afundado (concentrado), foram colocados para secar em estufa a 100°C por 24 horas.

Os testes foram realizados em três concentrações de coletor e três variações de pH, de modo que o planejamento e resultado dê origem à superfície de resposta do modelo quadrático.

Os parâmetros de teores de SiO_2 e Fe_2O_3 no concentrado e rejeito são essenciais para, além de compreender melhor o funcionamento do coletor, fazer comparações com os coletores sintetizados.

Após a secagem das amostras, mediu-se a massa das bandejas com e sem amostra para determinar as massas nos concentrados e rejeitos. Foi realizado o quarteamento de cada uma das amostras, para recolher uma pequena parte representativa do todo, e esta pequena quantidade foi moída em moinho de bolas para preparo das mesmas para análise por FRX.

É importante ressaltar que no preparo das amostras, utilizou-se tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) para os concentrados e uma mistura de tetraborato de lítio (67%) com metaborato de lítio LiBO_2 (33%) para os rejeitos.

4.2.3. Síntese de moléculas

Todas as reações tratadas neste estudo foram realizadas, no mínimo, em triplicata. O acompanhamento das reações foi feito por meio da medida do índice de acidez (IA) por titulometria, dissolvendo-se os produtos de reação em álcool neutralizado ou xilol P.A., utilizando como indicador fenolftaleína, e solução padronizada de KOH como titulante. Considerou-se o final da reação quando esta medida (IA) se tornou constante.

Para avaliar o produto das reações, foram realizadas espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C (apt) e espectroscopia por infravermelho.

Os processos de síntese foram organizados em dois tipos de reações, amidação e esterificação. Para ambos os processos, foi utilizado o ácido graxo hidrogenado de côco, que possui uma mescla de tamanho de cadeias, variando de C12 (ácido dodecanóico) a C18 (ácido esteárico). Como a maior parte deste ácido graxo é composto por cadeias C12 (aproximadamente 60%), a nomenclatura considerada foi para o ácido dodecanóico; mas é importante

ressaltar que cadeias C14 (ácido tetradecanóico), C16 (ácido palmítico) e C18 estão presentes nos produtos de reação.

4.2.3.1. Preparação de aminoamidas

Na Figura 34, encontram-se as reações de formação de amidas; entretanto, a preparação de cada uma delas está descrita a seguir, devido às suas particularidades.

Figura 34– Reações de formação de amidas

Fonte: Própria

4.2.3.1.1. N-(2-aminoetil)dodecanamida 1

Em um balão de fundo redondo de 500 mL, colocou-se 0,895 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria. Com o AGHC a 40°C, iniciou-se a adição lenta de 1,343 mol de 1,2-diaminoetano; após 15 minutos, ao final da adição da EDA, aqueceu-se a mistura reacional de 80°C para 100°C, mantendo o sistema sob refluxo e agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 1 hora até 160°C. Durante esta rampa de aquecimento, mudou-se o condensador de posição para recolher o destilado quando a mistura reacional atingiu 140°C. Ao atingir a temperatura de 160°C, a reação foi mantida por 1 hora, e após este tempo, foi aplicado vácuo de -500mmHg por 30 minutos. Ao final, o vácuo foi desligado, e o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.1.2. N-(2-(2-aminoetilamino)etil)dodecanamida 2

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,366 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria. Com o AGHC a 55°C, iniciou-se a adição de 1,366 mol de N-(2-aminoetil)etano-1,2-diamina; após 3 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 77°C para 180°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir a temperatura de 180°C, a reação foi mantida por 1 hora, e após este tempo, foi aplicado vácuo de -600mmHg por 10 minutos. Ao final, o vácuo foi desligado, e o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.1.3. N-(2-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)etil)dodecanamida 3

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,366 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria. Com o AGHC a 40°C, iniciou-se a adição de 1,366 mol de N,N'-(etano-1,2-diil)bis(etano-1,2-diamina); após 4 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 52,3°C para 230°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 230°C, a reação foi mantida por 25 minutos, e após este

tempo, foi aplicado vácuo de -600mmHg por 10 minutos. Ao final, o vácuo foi desligado, e o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.1.4. N-(2-(2-hidroxietilamino)etil)dodecanamida 4 e 2-(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanol 5

Para que o produto de reação seja N-(2-(2-hidroxietilamino)-etil)dodecanamida 4 em maior quantidade, a preparação foi a seguinte: em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,790 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria e 0,199 mol de catalisador ácido fosforoso. Com esta mistura a 55°C sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,790 mol de 2-((2-aminoetil)amino)-1-etanol; após 8 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 87,3°C para 100°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 1 hora até 180°C. Nesta temperatura, a reação foi mantida por 2 horas. Após este tempo, o produto de reação foi resfriado naturalmente.

Para que o produto de reação seja 2-(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanol 5 em maior quantidade, a preparação foi a seguinte: em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,790 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria e 0,199 mol de catalisador ácido fosforoso. Com esta mistura a 47,5°C sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,790 mol de 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol; após 8 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 88,9°C para 100°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 1 hora até 150°C. Nesta temperatura, de 150°C, a reação foi mantida por 1 hora e, após este tempo, baixou-se a temperatura lentamente até 135°C, em aproximadamente 30 minutos. Após esta etapa, aumentou-se a temperatura para 180°C, mantendo-se por 1 hora; a seguir, foi aplicado vácuo de -700 mmHg na reação por mais duas horas, e ao final, o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.1.5. N-(6-aminohexil)dodecanamida 6

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,366 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria. Com o AGHC a 40°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,776 mol de 1,6-diaminohexano; após 5 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 67°C para 100°C, mantendo o sistema sob refluxo e agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 40 minutos até 140°C. Nesta temperatura, de 140°C, a reação foi mantida por 40 minutos, e após este tempo, mudou-se o condensador de posição para destilação da água proveniente da reação, e a temperatura foi mantida por 30 minutos nestas condições. Após este tempo, aumentou-se a temperatura para 150°C, e após 20 minutos, foi aplicado vácuo de -500 mmHg por 1 hora. Ao final, o vácuo foi desligado, e o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.1.6. N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida 7

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,366 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria. Com o AGHC a 40°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,776 mol de N,N-dimetilpropano-1,3-diamina; após 5 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 80°C para 100°C, mantendo o sistema sob refluxo e agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 40 minutos até 120°C. Ao atingir a temperatura de 120°C, a reação foi mantida por 1 hora em refluxo, e após este tempo, mudou-se o condensador de posição para destilar a água e a mistura reacional foi mantida sob essas condições por 50 minutos. Após este tempo, foi feita uma nova rampa de aquecimento por três horas 120°C a 160°C. Após atingir 160°C, a reação permaneceu sob agitação por mais 1 hora, e foi aplicado vácuo de -600 mmHg por 1 hora. Ao final, o vácuo foi desligado, e o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.1.7. N-((5-amino-1,3,3-trimetilciclohexil)metil)dodecanamida **8a** e N-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)dodecanamida **8b**

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,366 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria. Com o AGHC a 40°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,366 mol de 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina; após 5 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional para 100°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 2 horas até 180°C. Nesta temperatura, a reação foi mantida por 2 horas, e após, foi aplicado vácuo de -400 mmHg por 1 hora. Ao final, o vácuo foi desligado, e o produto de reação foi resfriado naturalmente.

4.2.3.2. Preparação de ésteraminas

Na Figura 35, encontram-se as reações de formação de ésteraminas; a preparação de cada uma delas está descrita, devido às suas particularidades.

Figura 35 – Reações de formação de ésteraminas

Fonte: Própria

4.2.3.2.1. Dodecanoato de 2-aminoetila 9

Em um balão de fundo redondo de 500 mL, colocou-se 0,911 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria e 0,101 mol de catalisador ácido fosforoso . Com esta mistura a 40°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 0,911 mol de 2-amino-1-etanol; após 5 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 85°C para 100°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 1 hora até 150°C. Na temperatura de 150°C, a reação foi mantida por 2 horas. Após este tempo, aumentou-se a temperatura da reação para 160°C e a manteve-se a reação, sob agitação, por mais 1,5 hora. Para finalizar, aplicou-se vácuo de -600 mmHg por 30 minutos e, em seguida, o produto de reação dodecanoato de 2-aminoetila 9 foi resfriado naturalmente.

4.2.3.2.2. Dodecanoato de 2-amino-isopropila 10

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,821 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria e 0,202 mol de catalisador ácido fosforoso. Com esta mistura a 40°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,821 mol de 1-amino-2-propanol; após 10 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 82°C para 100°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 1 hora até 150°C. Na temperatura de 150°C, a reação foi mantida por 2 horas. Após este tempo, aumentou-se a temperatura da reação para 160°C e a manteve-se sob agitação por mais 1,5 hora. Para finalizar, aplicou-se vácuo de -600mmHg por 1,5 hora e em seguida, o produto de reação dodecanoato de 2-amino-isopropila 10 foi resfriado naturalmente.

4.2.3.2.3. Dodecanoato de 2-(2-aminoetilamino)etila 11

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,790 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho

maria e 0,199 mol de catalisador ácido fosforoso. Com esta mistura a 55°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,790 mol de 2-aminoetil-2-etanolamina; após 8 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 87,3°C para 100°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 100°C, foi realizada uma rampa de aquecimento durante 1 hora até 180°C. Na temperatura de 180°C, a reação foi mantida por 2 horas. Após este tempo, o produto de reação obtido foi resfriado naturalmente.

4.2.3.2.4. 2-((2-hidroxietil)amino)etildodecanoato 12

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 1,366 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria e 0,068 mol de catalisador ácido fosforoso. Com esta mistura a 40°C, sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 1,366 mol de 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol; após 3 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 73,9°C para 180°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 180°C, a reação foi mantida por 1 hora e, após este tempo, foi aplicado vácuo de -600 mmHg por 35 minutos. Ao final, o produto de reação dodecanoato de 2-(2-hidroxietilamino)etila 12 foi resfriado naturalmente.

4.2.3.2.5. Dodecanoato de 2-di(2-hidroxietilamino)etila 13

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, colocou-se 0,9107 mol de ácido graxo hidrogenado de côco (AGHC) líquido, previamente fundido em banho maria e 0,002 mol de catalisador ácido fosforoso. Com esta mistura a 43°C sob inserção de N₂ gasoso, iniciou-se a adição de 0,9107 mol de 2-di(2-hidroxietil)amino-1-etanol; após 10 minutos, ao final da adição da amina, aqueceu-se a mistura reacional de 52,4°C para 170°C, mantendo o sistema sob agitação de 300 rpm. Ao atingir 170°C, a reação foi mantida por 6 horas. Ao final, o produto de reação dodecanoato de 2-di(2-hidroxietilamino)etila 13 foi resfriado naturalmente.

4.2.4. Testes de flotação

Os testes de flotação com as moléculas sintetizadas foram realizados em pH pré-determinado (9,5), com exceção de **2** e **3**, em que foi utilizado pH 11, em três diferentes dosagens de coletor (300, 400 e 500 g/t) e dosagem de depressor de 600 g/t. Esses testes foram feitos nas mesmas condições utilizadas para testes com o coletor comercial, conforme item **4.2.2.1.**

Para avaliar as amostras minerais geradas pelos testes de flotação, utilizou-se a espectroscopia de FRX, quantificando-se os teores de SiO_2 e Fe_2O_3 nas amostras de concentrado e rejeito. As amostras de concentrado foram preparadas utilizando-se tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e as de rejeito utilizando-se uma mistura de tetraborato de lítio (67%) com metaborato de lítio LiBO_2 (33%).

Por meio da medição da massa das amostras e os teores, pode-se quantificar a recuperação de Fe_2O_3 , e o quanto foi perdido no rejeito. A partir desses valores, foram realizadas comparações de desempenho entre o coletor comercial utilizado e as moléculas sintetizadas. O desempenho dos coletores foi avaliado com o auxílio do programa ChemBio3DUltra por simulação de força iônica das moléculas protonadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do minério

Os resultados das caracterizações granulométrica, química e mineralógica são apresentados a seguir.

5.1.1. Difratometria de raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para identificar a cristalinidade dos minerais que compõem o minério de ferro estudado e submetido aos testes de flotação; neste caso, foram identificados o **quartzo** (SiO_2) e a **hematita** (Fe_2O_3). Os difratogramas obtidos estão em anexo.

5.1.2. Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX)

As análises do minério por FRX foram realizadas em triplicata, os resultados estão compilados na Tabela 5.

Tabela 5– FRX do minério (%)

Amostra	C (Fe_2O_3)	C (SiO_2)	C (P_2O_5)	C (K_2O)	C (MnO)	C (Al_2O_3)	Outros
A.1.	64,698	30,670	0,059	2,366	0,246	0,476	1,485
A.2.	64,634	30,693	0,061	2,376	0,258	0,481	1,497
A.3.	64,141	31,246	0,063	2,389	0,222	0,494	1,445
Média	64,491	30,870	0,061	2,377	0,242	0,484	1,476

Fonte: Própria

A Tabela 5 mostra que o minério é composto por aproximadamente 31% de quartzo contaminante e 64,5% de hematita, representando juntos acima de 95% da composição do minério.

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada, neste trabalho, para ter maiores informações sobre os minerais no sentido de suas interações microscópicas, podendo ser observados aglomerados de metais não oxidados de ferro; constituição variável de partículas; formato das partículas produzido pela

moagem; entre outras informações. Nas Figuras 36 e 37, estão contidas algumas micrografias do minério de ferro obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

Figura 36 – MEV da amostra A1 de minério de ferro

Fonte: Própria

As imagens da Figura 36 foram obtidas a partir da ampliação de um único ponto da amostra A1 para melhor visualizar as partículas/cristais presentes. As imagens A e B são micrografias aumentadas em 100 e 500 vezes do minério como um todo; é possível observar que as partículas possuem granulometria variada dentro da faixa estipulada pela mineradora, com formato

predominantemente prismático, o que mostra que são partículas que podem flotar facilmente através do uso de coletores adequados, pois a força de adesão entre bolhas e partículas é mais forte do que em partículas esféricas (HIÇYILMAZ et al., 2004). As imagens C, D e E (Figura 36), mostram um cristal de quartzo aumentado em 1000, 2000 e 5000 vezes, respectivamente. Este cristal é composto por 89,45% de quartzo e 10,55% de hematita, conforme análise por EDS, indicando ser uma partícula intercrescida. Essa composição pode variar muito de uma partícula para outra, e quando flotadas, as partículas intercrescidas carregam parte do ferro consigo para o rejeito. Na imagem F, observa-se um aglomerado composto por 99,3% de ferro (hematita e ferro não oxidado); as partículas estão unidas por interação eletrostática.

As imagens da Figura 37 foram obtidas a partir da amostra A2, sendo que A e B mostram o minério como um todo, onde pode ser observada a diversidade na granulometria e a presença de aglomerados.

Figura 37 – Imagens em MEV de amostra A2 de minério de ferro

Fonte: Própria

Nas imagens C e D, pode-se observar um cristal de quartzo composto por 89,49% de quartzo e 10,51% de hematita, analisado por EDS. É possível verificar que a superfície deste cristal é áspera, o que aumenta a área superficial do mesmo; quanto maior a aspereza da superfície, mais forte é a ligação partícula-bolha, causando aumento na recuperação no processo de flotação.

5.1.4. Análise granulométrica por peneiramento

A análise granulométrica foi realizada em duplicata. A Tabela 6 mostra as distribuições de massa, bem como os teores de Fe_2O_3 e SiO_2 . A Figura 38 mostra um gráfico que expressa a porcentagem de massa retida nas peneiras e a Figura 39 mostra o aspecto das amostras após peneiramento, com diferentes granulometrias.

Uma avaliação preliminar do ensaio foi feita mediante a diferença entre as massas inicial e final da amostra, com a soma de todas as massas retidas nas peneiras (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007). Essa diferença, para ensaios realizados corretamente, não pode ser superior a dois pontos percentuais. Valores superiores indicam perdas significativas da amostra durante a realização do ensaio (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007). Neste caso, observa-se que os ensaios não produziram perda significativa, pois o percentual de perda da amostra inicial de 500 g foi de 0,30% para a Amostra A, e de 0,17% para a Amostra B, aproximadamente.

Tabela 6– Análise granuloquímica do minério de ferro por FRX

Malha (μm)	% Massa Retida		Análise Química (%)	
	Simplex	Acumulado	Fe_2O_3	SiO_2
425 μm	0,35 $\pm$ 0,02	0,35	44,274 $\pm$ 1,169	47,615 $\pm$ 1,415
180 μm	11,21 $\pm$ 0,33	11,56	11,744 $\pm$ 0,520	85,155 $\pm$ 0,894
150 μm	5,90 $\pm$ 0,09	17,46	33,642 $\pm$ 0,035	61,756 $\pm$ 0,064
125 μm	9,56 $\pm$ 0,40	27,02	43,989 $\pm$ 1,194	51,455 $\pm$ 1,200
45 μm	43,82 $\pm$ 0,43	70,84	69,993 $\pm$ 0,139	25,647 $\pm$ 0,194
38 μm	14,96 $\pm$ 0,80	85,80	89,221 $\pm$ 0,001	6,386 $\pm$ 0,002
0	14,20 $\pm$ 0,57	100,00	91,646 $\pm$ 0,121	3,689 $\pm$ 0,093
Global	100,00		64,698 $\pm$ 0,175	30,990 $\pm$ 0,199

Fonte: Própria

Figura 38– Gráficos % Massa Retida das amostras A e B nas peneiras

Fonte: Própria

Figura 39 – Amostras obtidas na análise granulométrica

a) 80 mesh; b) 100 mesh; c) 115 mesh; d) 325 mesh; e) 400 mesh; e f) fundo

Fonte: Própria

Conforme observado na Tabela 6 e nas Figuras 38 e 39, as partículas de quartzo permanecem nas frações mais grossas do minério, enquanto a hematita permanece em maior quantidade nas frações mais finas; esta diferença de tamanho entre as partículas de SiO_2 e Fe_2O_3 ocorre devido às diferenças nas propriedades mecânicas destes minerais, sendo que o quartzo exibe maior resistência ao impacto do que a hematita. Como consequência, quando o quartzo atinge o tamanho apropriado da faixa granulométrica (210 a 105 μm , aproximadamente) para o processo de flotação, a hematita encontra-se numa granulometria muito mais fina (BRAGA JUNIOR; PERES, 2011; KLEIN; DUTROW, 2012; DANA, 1865). Nos Anexos encontram-se detalhes das amostras analisadas.

É importante destacar que a granulometria do minério é um fator que causa grande impacto no processo de flotação; como este minério possui uma distribuição granulométrica ampla, a recuperação na flotação pode ser menor para partículas maiores, sendo necessário o aumento da dosagem do coletor (MARTINS et al., 2002).

5.2. Caracterização do coletor comercial

O coletor comercial foi caracterizado por meio de RMN ^1H e ^{13}C . Além dessa caracterização, foi recebida uma amostra com o nome da molécula isononiléterpropilamina (Figura 40), que com certeza não é pura, mas está contida em uma formulação coletora.

Figura 40 – Estrutura da isononiléterpropilamina

Fonte: Própria

O espectro de RMN de ^{13}C (apt) da éteramina comercial pode ser observado na Figura 41.

Figura 41 – RMN ^{13}C (apt) da éteramina comercial

Fonte: Própria

No RMN ^{13}C (apt), os picos abaixo da linha de base representam CH_3 e CH , enquanto os picos acima, CH_2 e C quaternário. O pico em 77,23 ppm corresponde ao clorofórmio e é utilizado como referência para fazer a escala.

Na molécula em estudo, há um CH e dois CH_3 , e um CH_3 adicional pertencente ao ácido acético utilizado para neutralizá-la; isso significa que haveriam quatro picos abaixo da linha de base. Ao observar a quantidade de picos existentes no espectro (Figura 41), conclui-se que o produto (coletor comercial) é uma mistura, pois os coletores utilizados para a flotação de minérios são, normalmente, formulações. Assim sendo, além da molécula apresentada, existem outros compostos presentes, cada um adicionado com uma finalidade, dificultando a leitura dos espectros.

O pico em 178,882 ppm representa o carbono quaternário do ácido acético utilizado para neutralizar parte da éteramina.

Analisando o espectro de infravermelho (Figura 42) referente ao coletor comercial, observa-se a presença de uma banda intensa em 1116 cm^{-1} que corresponde à deformação axial assimétrica de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Em 3.400 cm^{-1} , observam-se duas bandas de absorção fracas referentes à ligação $\text{C}-\text{N}$ de

aminas primárias ($3362,9\text{ cm}^{-1}$ e $3285,8\text{ cm}^{-1}$); a largura destes picos, próximos a região de $3300 - 2500\text{ cm}^{-1}$, mostra a presença do ácido acético, formando o íon amônio. Em $1578,2\text{ cm}^{-1}$ é observada a banda correspondente à deformação angular simétrica no plano de N–H e possui intensidade média. Essas bandas auxiliam na comprovação da estrutura da molécula. Além destas, há as bandas de hidrocarbonetos em $2961,6$, $2926,3$ e $2865,3\text{ cm}^{-1}$ que correspondem a deformação axial de C–H. Em $1465,9\text{ cm}^{-1}$ há uma banda de deformação angular simétrica no plano referente a CH_2 que ocorre no espectro de hidrocarbonetos em posição constante (SILVERSTEIN et al., 1994).

A banda em $2181,7\text{ cm}^{-1}$ é característica de sal de amina primária devido às vibrações de deformação axial de N–H. A banda em 1405 cm^{-1} ocorre devido à deformação angular do íon amônio (SILVERSTEIN et al., 1994).

Figura 42 –Espectro FT-IR da éteramina comercial

Fonte: Própria

5.2.1. Testes de flotação com a éteramina comercial

Os testes de flotação com a éteramina comercial foram conduzidos variando o pH e a dosagem de coletor, para melhor compreender o efeito dessas variáveis. A Tabela 7 e a Figura 43 mostram os resultados dos testes de flotação com o coletor comercial.

Tabela 7 – Resultados dos testes de flotação com o coletor comercial

Teste	Massa conc (%)	Teor SiO ₂ conc. (%)	Teor Fe ₂ O ₃ rejeito.(%)	Dosagem (g/ton)	pH
G010	61,76	2,67	16,56	130	8,50
G011	60,90	2,67	19,29	230	8,50
G012	67,20	2,31	6,40	130	10,50
G013	66,56	1,90	10,10	230	10,50
G014	59,06	2,10	18,94	180	9,50
G015	60,61	1,73	21,43	180	9,50
G016	62,50	1,80	19,31	180	9,50
G017	65,37	3,38	15,56	110	9,50
G018	68,62	2,79	7,19	180	10,90
G019	61,82	1,91	17,86	250	9,50
G020	63,30	3,71	17,56	180	8,10

Fonte: Própria

Figura 43 - Resultados dos testes de flotação com o coletor comercial

Fonte: Própria

O gráfico (Figura 43) relaciona o teor de SiO₂ que permanece no concentrado com o teor de Fe₂O₃ que é perdido no rejeito. Neste sentido, o ideal seria o resultado que estivesse mais próximo da interseção entre os dois eixos. Observa-se que o G013 é o que melhor atende ao processo, apesar de exigir

maior pH (maior quantidade de base) e maior dosagem de coletor; entretanto, a mineradora utiliza as condições de G016, que apesar de deixar no rejeito uma maior quantidade de ferro, o processo exige pH menos alcalino (menos base) e menor quantidade de éteramina (coletor).

Baseado neste comportamento, observou-se a necessidade de entender a relação estrutura molecular/pH/efeito de flotação. Neste contexto, a síntese de aminoamidas e ésteraminas, bem como sua aplicação na flotação do minério de ferro, poderia fornecer informações importantes relacionadas ao processo e a oportunidade de preparar outros tipos de moléculas que possam ser utilizadas nesta aplicação.

5.3. Síntese de moléculas

5.3.1. Aminoamidas

A preparação das aminoamidas consistiu do processo de amidação conforme Roe et al. (1949), com algumas modificações. Com o término da reação, a formação do produto foi confirmada por espectrometria de RMN ^{13}C (apt) e FT-IR.

Deste modo, em todos os experimentos, a amina e o ácido graxo hidrogenado de côco foram colocados para reagir. Foram observadas mudanças de cor e de aspecto físico do meio de reação. Dada a reatividade das aminas, as reações foram exotérmicas, com formação de água.

Os produtos obtidos não passaram por purificação, sendo direcionados às análises por RMN ^{13}C (apt) e FT-IR. A conversão do ácido graxo hidrogenado de côco (Tabela 8) foi calculada com base no índice de acidez no início e fim da reação.

Tabela 8– Conversão do ácido graxo na reação de amidação

Produto esperado	%Ácido consumido
Amida <u>1</u>	93,50
Amida <u>2</u>	98,72
Amida <u>3</u>	quantitativo
Amida <u>4</u>	89,00
Amida <u>5</u>	92,00
Amida <u>6</u>	96,14
Amida <u>7</u>	90,78
Amida <u>8</u>	97,30

Fonte: Própria

De modo geral, o processo de amidação apresentou elevada conversão do ácido presente (a partir de 89%). A caracterização das amidas produzidas foram realizada pela análise de seus espectros de RMN de ^{13}C (apt – teste dos hidrogênios ligados, que distingue os grupos CH_3 , CH_2 , CH e C quaternário) e FT-IR, mostrando a presença do grupo amida formado. Os deslocamentos de cada espectro de RMN mostraram-se coerentes com o esperado para cada composto e com as simulações realizadas em software.

Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna de escala para RMN ^{13}C (apt) o clorofórmio deuterado 77,23 ppm.

Para assegurar analiticamente que a reação ocorreu, foram analisados os reagentes de partida (ácido graxo e aminas) e os produtos, comparando os deslocamentos.

5.3.1.1. N-(2-aminoetil)dodecanamida 1

Dos produtos da amidação, foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , TMS, δ , ppm, 75MHz): 180,611 (C quaternário proveniente do ácido graxo); 174,806 e 173,742 (C quaternários dos produtos amida e diamida); 169,074 (C quaternário do produto imidazolina); 48,945 (CH_2 anel imidazólico); 42,050 e 41,602 (CH_2 aminoamida proveniente da amina); 37,084 (CH_2 diamida proveniente da amina); 36,917 (CH_2 próximo do

carbono quaternário do AGHC aminoamida e diamida) 32,114 (CH_2 próximo do carbono quaternário proveniente do AGHC do anel imidazólico); os outros picos são provenientes dos carbonos cedidos pelo ácido graxo (Figura 44).

Figura 44 –RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 1,2-diaminoetano e produtos

Fonte: Própria

A partir dos espectros da Figura 44, é possível observar que os produtos formados na reação proposta foram N-(2-aminoetil) dodecanamida **1a**, a diamida N,N'-(etano-1,2-diil) didodecanamida **1b** e do anel 2-undecil-4,5-dihidroimidazol **1c** (Figura 45).

Figura 45– Produtos da reação com AGHC e 1,2-diaminoetano

R=11 carbonos (podendo variar de 11-17 C)

Fonte: Própria

Esta anelação ocorre principalmente quando se submete a reação ao vácuo, forçando o deslocamento de equilíbrio para a formação de produtos ao retirar o excesso de água formada; com a perda de mais uma molécula de água, ocorre a formação do anel (Figura 46).

Figura 46 – Reação de formação do anel

Fonte: Própria

O sinal em RMN de ^{13}C referente ao carbono quaternário do ácido ($\text{HO}-\text{C}=\text{O}$), em 180,611 ppm, sofre alteração ao formar os produtos em questão ($\text{NC}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{N}$). No ácido há menor densidade eletrônica sobre o carbono que está ligado ao oxigênio e hidrogênio fazendo com que sofra maior efeito do campo magnético. Ao ligar no nitrogênio ($\text{NC}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{N}$), ocorre deslocamento para campo alto porque o carbono fica mais protegido pela nuvem eletrônica, uma vez que o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio, consequentemente, sofre menor efeito do campo magnético.

A maioria dos carbonos provenientes das estruturas dos ácidos graxos, presentes nos produtos, não sofreu variações de deslocamento dos picos; comparando os espectros, observa-se que o sinal dos carbonos do 1,2-diaminoetano, em 44,672 ppm, não está presente no espectro do produto de reação o que permite dizer que não há resíduo desta amina nos produtos, pois é um reagente volátil com ponto de ebulição em 116°C ; e apesar de reagir facilmente e estar em excesso no meio de reação, houve perda deste reagente, fazendo com que parte do ácido inicial permanecesse sem reagir. Portanto, no espectro de RMN ^{13}C (apt) observa-se o sinal do ácido juntamente com os produtos obtidos. Entretanto, no espectro de FT-IR o sinal do ácido não está evidente provavelmente devido à baixa quantidade na mistura (Figura 46).

Figura 47- FT-IR dos produtos de reação com 1,2-diaminoetano

Fonte: Própria

Na Figura 47, observam-se bandas múltiplas em $3295,5\text{ cm}^{-1}$, $3202,4\text{ cm}^{-1}$ e $3086,8\text{ cm}^{-1}$ que correspondem às ligações N–H de amidas e aminas, que formam ligações de hidrogênio. A banda em 1636 cm^{-1} corresponde à absorção da carbonila C=O das amidas. Em $1613,5\text{ cm}^{-1}$ está representada a deformação axial de C=N devido à formação de anel. Em $1552,6\text{ cm}^{-1}$ aparece a banda de deformação axial de C–N no grupo C–N–H. O espectro confirma a formação das estruturas **1a**, **1b** e **1c**.

5.3.1.2. N-(2-(2-aminoetilamino)etil)dodecanamida **2**

Do produto da amidação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 173,882 (C quaternário aminoamida); 173,592 (C quaternário diamida); 167,869 (C quaternário imidazolina).

Nos espectros da Figura 48, é possível observar que os produtos formados na reação proposta não foram somente N-(2-(2-aminoetilamino)etil)-dodecanamida **2a**, mas também ocorreu a formação da diamida **2b**

correspondente e do 2-(2-undecil-,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanamina **2c** (Figura 49).

Figura 48– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, bis(2-aminoetil)amina e produtos

Fonte: Própria

Figura 49– Moléculas obtidas da reação com AGHC e bis(2-aminoetil)amina

R=11 carbonos (podendo variar de 11-17 C)

Fonte: Própria

O espectro de RMN ^{13}C (apt) mostra uma grande quantidade de sinais de CH_2 , devido aos diferentes produtos formados. Quanto ao deslocamento dos

picos de carbono quaternário para campo alto, deve-se à diferença de eletronegatividade entre nitrogênio e oxigênio.

Nesta reação observou-se que não houve resíduo de ácido graxo; ou seja, todo ácido graxo reagiu com a amina em questão, formando produtos. Isso, porque a bis(2-aminoetil)amina não é volátil; logo, toda a amina adicionada permaneceu no meio de reação.

Na mistura obtida foram identificadas três moléculas, a N-(2-(2-aminoetilamino)etil) dodecanamida **2a**, N',N'-(azanediilbis(etano-2,1-diil))didodecanamida **2b**, e 2-(2-undecil-,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanamina **2c**. Essa mistura pode ser confirmada na análise do espectro de infravermelho (Figura 50).

Figura 50—FT-IR dos produtos de reação com bis(2-aminoetil)amina

Fonte: Própria

No espectro na região do infravermelho, o sinal em 3305 cm⁻¹ representa a deformação axial simétrica de N–H. Como esta banda apresenta um formato cheio de curvas, provavelmente as bandas de N–H de amina primária e amida estão presentes uma vez que estes saem na mesma região, sendo difícil diferenciá-los.

O pico em $1642,4\text{ cm}^{-1}$ encontra-se na região característica de amidas no estado sólido, representando a absorção de $\text{C}=\text{O}$ (banda I de amidas); em $1552,6\text{ cm}^{-1}$ há a banda de deformação axial de $\text{C}-\text{N}$ de amidas secundárias.

A banda em $1610,3\text{ cm}^{-1}$ é característica de ligações $\text{C}=\text{N}$, comprovando a presença das imidazolininas.

A banda em destaque, que aparece na região entre 1250 e 1000 cm^{-1} , é decorrente de vibrações de deformação axial de $\text{C}-\text{N}$ de aminas.

5.3.1.3. N-(2-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)etil)dodecanamida 3

Do produto da amidação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 173,486 (C quaternário aminoamida e diamida); 168,096 e 167,026 (C quaternário imidazolininas) (Figura 51).

Figura 51– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, N',N'-(etano-1,2-diil)dietano-1,2-diamina e produtos

Fonte: Própria

As moléculas dos produtos encontrados no término da reação estão esquematizadas na Figura 52.

Figura 52– Produtos da reação com AGHC e N,N'-(etano-1,2-diil)dietano-1,2-diamina

R=11 carbonos (podendo variar de 11-17 C)

Fonte: Própria

Nesta reação observou-se que também não houve resíduo de ácido graxo. A amina utilizada possui alto ponto de ebulição (277,4°C), permanecendo no meio reacional.

Os produtos de reação foram uma mistura de quatro moléculas, a N-(2-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)etil)dodecanamida **3a**, a N',N'-((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(etano-2,1-diil))didodecanamida **3b**, a N¹-(2-(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etil)etano-1,2-diamina **3c** e 1,2-bis(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etano **3d**. Essa mistura pode ser confirmada na análise na região do infravermelho (Figura 53).

Figura 53– FT-IR dos produtos de reação com N',N'-(etano-1,2-diil)dietano-1,2-diamina

Fonte: Própria

Esta reação ocorreu de forma semelhante à reação do item 5.3.1.2..

No espectro de FT-IR, o sinal em 3301,9 cm^{-1} representa a deformação axial simétrica do N–H livre; ao lado esquerdo deste pico principal é possível observar um pico de baixa intensidade que deve corresponder às aminas primárias presentes.

O sinal em 1642,4 cm^{-1} encontra-se na região característica de amidas no estado sólido, representando a absorção de C=O (banda I de amidas); a banda em 1559 cm^{-1} corresponde a amidas secundárias acíclicas no estado sólido, mostrando a interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H.

A banda em 1610,3 cm^{-1} , com alta intensidade, é característica de ligações C=N, comprovando a presença das imidazolininas. Há também entre 1250 e 1020 cm^{-1} , a banda relativa às vibrações de deformação axial de C–N de aminas.

5.3.1.4. N-(2-aminoetil)-N-(2-hidroxietil)dodecanamida **4** e 2-(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanol **5**

Do produto da amidação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 174,016 (C quaternário aminoamida) e 169,299 (C quaternário imidazolina); do grupamento hidroxila ao grupamento amida, seguem os CH_2 : 60,878, 51,228, 48,826 e 39,144; o carbono mais próximo da carbonila proveniente do ácido graxo é representado pelo pico em 36,904 ppm (Figura 54).

Figura 54 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol e produtos

Fonte: Própria

Nesta reação observou-se que também não houve resíduo de ácido graxo (conforme RMN). Os produtos de reação foram uma mistura de duas moléculas, a N-(2-(2-hidroxietilamino)etil)dodecanamida **4**, e 2-(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanol **5** (em pequena quantidade, que nem aparece no espectro de FT-IR).

A reação entre ácido graxo hidrogenado de côco e 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol gera dois produtos principais, a aminoamida 4 e o anel imidazólico 5 conforme mostrado na Figura 55.

Figura 55 - Produtos da reação com AGHC e 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol

R=11 carbonos (podendo variar de 11-17 C)

Fonte: Própria

No espectro de FT-IR (Figura 56), a banda em $3301,9\text{ cm}^{-1}$ representa a deformação axial simétrica do N–H livre.

A banda em $1642,4\text{ cm}^{-1}$ encontra-se na região característica de amidas e corresponde à deformação axial de C=O (banda I de amidas); a banda em 1559 cm^{-1} corresponde a amidas secundárias, mostrando a interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H.

Há também entre 1250 e 1020 cm^{-1} , a banda relativa às vibrações de deformação axial de C–N de amins. A banda característica de estiramento OH de álcool aparece na região de 3400 a 3300 cm^{-1} , isso é na mesma região da banda característica de NH de amida, o que dificulta confirmar sua presença pela análise na região do infravermelho. Entretanto, o espectro de RMN de ^{13}C apt mostrou a presença do C ligado ao OH de álcool exatamente como no reagente de partida.

Figura 56 – FT-IR dos produtos de reação com 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol

Fonte: Própria

Quando esta reação é realizada somente em alta temperatura, o produto obtido em maior quantidade tem cadeia alifática. Quando utiliza-se vácuo durante toda a reação, ocorre a formação do anel imidazólico, conforme pode ser observado no espectro de RMN ^{13}C (Figura 57).

Figura 57– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol e produtos

Comparação das sínteses realizadas com AGHC e sem aplicação de vácuo e com aplicação, respectivamente

Fonte: Própria

Nestes espectros, é possível notar a diferença no tamanho dos picos dos carbonos quaternários. No primeiro espectro, o maior pico encontra-se em 174,016 ppm (mostrando a formação da molécula alifática em maior quantidade); no segundo, o maior pico está em 168,871 ppm, o que comprova a existência do anel imidazólico em maior quantidade no produto obtido. Além disso, os CH₂ presentes no anel imidazólico do sentido da hidroxila para o carbono quaternário comprovam a formação do mesmo (CDCl₃, δ , ppm, 75 MHz): 59,512, 50,131, 50,570 e 49,377 ppm.

É importante ressaltar a diferença nas propriedades dos dois produtos; a N-(2-(2-hidroxiethylamino)etil)dodecanamida **4** consiste em um produto sólido de cor creme, enquanto a 2-(2-undecil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanol **5** mostra-se na forma de um líquido viscoso amarelo-alaranjado, com boa solubilidade em água. A Figura 58 mostra o espectro na região do infravermelho da estrutura com anel imidazólico, indicando que este deve estar em maior quantidade.

Figura 58 – FT-IR dos produtos de reação com 2-(2-aminoetilamino)-1-etanol sob vácuo

Fonte: Própria

Na Figura 58, a banda em 3301,9 cm⁻¹ representa a deformação axial simétrica do N-H livre de amidas e aminas.

A banda em 1648,8 cm⁻¹ encontra-se na região característica de amidas, representando a absorção da deformação axial de C=O (banda I de amidas); em

1559 cm^{-1} corresponde a absorção por amidas secundárias acíclicas, mostrando a interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H.

A banda em 1607,1 cm^{-1} , com alta intensidade, é característica de ligações C=N, comprovando a presença das imidazolininas. Há também entre 1250 e 1020 cm^{-1} , a banda relativa às vibrações de deformação axial de C–N de aminas.

Em 1071 cm^{-1} observa-se a presença de vibrações de deformação axial de C–O de álcoois através de uma banda forte no espectro, principalmente porque o produto não se encontra no estado sólido.

5.3.1.5. N-(6-aminohexil)dodecanamida 6

Do produto da amidação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 173,466 e 173,306 (C quaternários diamida); 42,300, 42,218 e 39,533 (CH_2 provenientes da amina), comprovando que a molécula obtida é simétrica, pois cada dois grupos CH_2 correspondem a um pico no espectro (Figura 59).

Figura 59 – RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 1,6-diaminohexano e produtos

Fonte: Própria

O produto de reação é uma diamida, a N,N'-(hexano-1,6-diil)didodecanamida **6** (Figura 60), que pode ser confirmado na análise na região do infravermelho (Figura 61).

Figura 60 – Produto da reação entre AGHC e 1,6-diaminohexano

R=11 carbonos (podendo variar de 11-17 C)

Fonte: Própria

Figura 61– FT-IR dos produtos de reação com 1,6-diaminohexano

Fonte: Própria

No espectro de infravermelho a banda em 3311,5 cm⁻¹ representa a deformação axial simétrica do N–H da amida. As bandas em 2920 e 2852,5 cm⁻¹ representam a deformação axial de C–H de CH₂.

A banda em 1636 cm⁻¹ corresponde a absorção da deformação axial de C=O da amida;. Em 1546,1 cm⁻¹ encontra-se a banda que corresponde a interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H. Em 1475,5 cm⁻¹ há a banda de deformação angular simetria de CH₂.

No espectro de FT-IR não foi possível verificar a existência de picos referentes à amina primária; pode-se inferir que não houve a formação de monoamidas.

5.3.1.6. N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida 7

Do produto da amidação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 180,218 (C quaternário AGHC); 173,305 (C quaternário aminoamida); 45,305, 45,238 (CH_3 provenientes da amina), 58,296 (CH_2 próximo à amina terciária) (Figura 62).

Figura 62—RMN ^{13}C (apt) do AGHC, N,N'-dimetilpropano-1,3-diamina e produtos

Fonte: Própria

Nesta reação observou-se que houve resíduo de ácido graxo no produto, e a amina utilizada era extremamente volátil com temperatura de ebulição de 135,1°C e ponto de fulgor a 30,5°C.

O produto de reação foi apenas uma molécula, a N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida 7 (Figura 63), a qual pode ser confirmada pela análise na região do infravermelho (Figura 64).

Figura 63—Produto da reação entre AGHC e N,N'-dimetilpropano-1,3-diamina

Fonte: Própria

Figura 64 – FT-IR do produto N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida

Fonte: Própria

No espectro, as bandas em 3292,2 cm⁻¹ e 3083,6 cm⁻¹ representam o pico de deformação axial simétrica do N–H da amida alifática; que, quando sólida e concentrada, apresenta bandas múltiplas na região de 3330-3060 cm⁻¹, devido às ligações hidrogênio intermoleculares. As bandas em 2926,3 e 2855,7 cm⁻¹ representam a deformação axial de C–H de CH₂.

A banda em 1648,8 cm⁻¹ encontra-se na região característica de amidas e corresponde à absorção da deformação axial de C=O (banda I de amidas); em 1559 cm⁻¹, a banda corresponde à interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H. Em 1462,7 cm⁻¹ há a banda de deformação angular simetria de CH₂.

5.3.1.7. N-((5-amino-1,3,3-trimetilciclohexil)metil)dodecanamida **8a** e N-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexil)dodecanamida **8b**

Do produto da amidação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 180,218 (C quaternário AGHC); 173,310 (C quaternário aminoamida) (Figura 65).

Figura 65– RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina e produtos

Fonte: Própria

A amina comercial em questão apresentou impurezas em seu espectro de RMN de ^{13}C , pois apareceram picos em excesso; portanto, no produto (Figura 66), estes picos menores também foram reproduzidos no espectro. A Figura 67 mostra a análise na região do infravermelho.

Figura 66 – Produto da reação entre AGHCe 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina

Fonte: Própria

Figura 67 – FT-IR do produto de reação com 3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-1-ciclohexanamina

Fonte: Própria

No espectro de FT-IR, as bandas em $3295,5\text{ cm}^{-1}$ e 3074 cm^{-1} representam a absorção da deformação axial simétrica do N-H da amida alifática; que, quando concentrada, apresenta bandas múltiplas na região de $3330\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$, devido às ligações de hidrogênio intermoleculares. As bandas em $2926,3$ e $2855,7\text{ cm}^{-1}$ representam a deformação axial de C-H de CH_2 .

A banda em $1648,8\text{ cm}^{-1}$ encontra-se na região característica de amidas, representando a absorção da deformação axial de C=O (banda I de amidas); a banda em $1555,8\text{ cm}^{-1}$ corresponde à interação entre a deformação angular do N-H e a deformação axial de C-N no grupo C-N-H. Em $1462,7\text{ cm}^{-1}$ há a banda de deformação angular simetria de CH_2 .

5.3.2. Ésteraminas

A preparação das ésteraminas consistiu do processo de esterificação conforme Nepras et al. (2012), com algumas modificações. Com o término da reação, a formação do produto foi confirmada por espectrometria de RMN de ^{13}C e FT-IR.

Deste modo, em todos os experimentos, o aminoálcool e o ácido graxo hidrogenado de côco foram colocados para reagir. Foram observadas mudanças de cor e de aspecto físico do meio reacional. Dada à reatividade dos aminoálcoois, as reações foram exotérmicas, com formação de água.

Os produtos obtidos não passaram por purificação, sendo direcionados às análises por RMN de ^{13}C e FT-IR. A conversão de ácido graxo foi calculada com base no índice de acidez no início e fim da reação (Tabela 9).

Tabela 9– Conversão do ácido graxo na reação de esterificação

Produto esperado	%Ácido consumido
Éster <u>9</u>	95,08
Éster <u>10</u>	85,40
Éster <u>11</u>	92,00
Éster <u>12</u>	93,40
Éster <u>13</u>	99,03

Fonte: Própria

5.3.2.1. Dodecanoato de 2-aminoetila 9

Do produto da reação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 174,790 (C quaternário de éster) e 174,260 (C quaternário intermediário); 173,676 (C quaternário amida). A presença destes três sinais de carbono quaternário indica que foi obtida uma mistura de compostos (Figura 68): amida, ésteramina e um intermediário entre estas duas estruturas; os picos referentes à formação de ésteramina são: 63,210 ppm (CH_2) e 39,005 ppm (CH_2 próximo do grupamento amina) e 34,368 ppm (CH_2 proveniente do ácido próximo à carbonila); os picos referentes à formação de

amida são: 62,438 ppm (CH_2 próximo à hidroxila), 42,607 (CH_2 próximo ao nitrogênio) e 36,874 ppm (CH_2 proveniente do ácido próximo à carbonila).

Figura 68 –RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-amino-1-etanol e produtos

Fonte: Própria

A Figura 69 mostra os possíveis produtos de reação, obtidos a partir deste processo de síntese, e a Figura 70, a representação da ressonância intermediário **9c**. A Figura 71 mostra o espectro da análise na região do infravermelho.

Figura 69– Produtos da reação entre AGHCe 2-amino-1-etanol

Fonte: Própria

Figura 70–Formação/ressonância do intermediário **9c**

Fonte: Própria

Figura 71–FT-IR do produto de reação com 2-amino-1-etanol

Fonte: Própria

No espectro de FT-IR a banda em 3312,1 cm^{-1} representa a deformação axial simétrica do N–H da amida alifática; que, quando concentrada, apresenta bandas múltiplas na região de 3330-3060 cm^{-1} , devido às ligações de hidrogênio intermoleculares.

A banda 1641,4 cm^{-1} encontra-se na região característica de amidas, representando a absorção da deformação axial de C=O (banda I de amidas); a banda em 1561,2 cm^{-1} corresponde à absorção da interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H.

A banda em 1737,6 cm^{-1} é característica de ésteres, mostrando que foi formado um pouco do composto pretendido, mas a amida foi formada em maior quantidade.

Do produto obtido, a amida é o produto termodinâmico da reação, e portanto, o mais estável; o éster é o produto cinético.

5.3.2.2. Dodecanoato de 2-amino-isopropila 10

Do produto da reação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 174,667 (C quaternário de éster); 174,265 e 174,031 (C quaternário intermediário); e 173,537 (C quaternário amida). A presença destes sinais (Figura 72), indica que obteve-se uma mistura de dois ou três compostos: amida, ésteramina e um intermediário entre estas estruturas (Figura 73); os picos referentes à formação de ésteramina são: 70,047 ppm (CH) e 44,290 ppm (CH_2 próximo do grupamento amina); 34,732 ppm (CH_2 proveniente do ácido, próximo à carbonila) e 21,103 ppm (CH_3 proveniente da amina); os picos referentes à formação de amida são: 67,721 ppm (CH próximo à hidroxila), 47,254 (CH_2 próximo ao nitrogênio); 36,919 ppm (CH_2 proveniente do ácido próximo à carbonila) e 21,129 ppm (CH_3 proveniente da amina).

É importante ressaltar que ambas as estruturas estão presentes em concentrações desconhecidas; como o éster formado é a estrutura com menor estabilidade, com o passar do tempo, em temperatura ambiente, a concentração de amida aumenta no produto, pois a ligação amida (do nitrogênio no átomo de carbono) é mais efetiva do que a ligação éster (oxigênio no carbono).

Figura 72–RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 1-amino-2-propanol e produtos

Fonte: Própria

Figura 73 – Produtos da reação entre AGHC e 1-amino-2-propanol

Fonte: Própria

No espectro de FT-IR (Figura 74), as bandas em $3308,3\text{ cm}^{-1}$ e $3086,8\text{ cm}^{-1}$ representam a deformação axial simétrica do N–H da amida alifática; que, quando concentrada, apresenta bandas múltiplas na região de $3330\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$, devido às ligações hidrogênio intermoleculares. Nesta mesma região, a banda está larga devido à presença de grupo hidroxila.

Figura 74– FT-IR do produto de reação com 1-amino-2-propanol

Fonte: Própria

A banda em $1642,4\text{ cm}^{-1}$ encontra-se na região característica de amidas, representando a absorção da deformação axial de C=O (banda I de amidas); a banda em $1555,8\text{ cm}^{-1}$ corresponde às amidas secundárias acíclicas, mostrando a interação entre a deformação angular do N–H e a deformação axial de C–N no grupo C–N–H.

A banda em $1738,7\text{ cm}^{-1}$ é característica de ésteres, mostrando que foi formado um pouco do composto pretendido, mas a amida foi formada em maior quantidade.

5.3.2.3. Dodecanoato de 2-(2-aminoetilamino)etila 11

Esta reação é a mesma descrita no item 5.3.1.4, mesmo modificando as condições de reação para aquecimento lento, aplicação de vácuo, entre outras, de maneira alguma foi formado o éster correspondente (Figura 75).

Figura 75– Dodecanoato de 2-(2-aminoetilamino)etila 11

Fonte: Própria

Este éster não foi formado porque a ligação C–N na carbonila é mais efetiva do que a ligação C–O. Isso pode ser explicado pela teoria do orbital molecular, onde ligações covalentes formadas por orbitais de tamanho semelhantes é mais efetiva (FLEMING, 1978).

Além disso, para que houvesse a formação do intermediário de conversão entre amida e éster, seria necessária a formação de um anel de 8 átomos, o que não ocorre porque a distância é grande entre o grupo carbonila e a hidroxila, na molécula (Figura 76).

Figura 76 – Estrutura do intermediário

Fonte: Própria

5.3.2.4. Dodecanoato de 2-(2-hidroxietilamino)etila 12

Do produto da reação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 175,689 (C quaternário de éster); 173,958 e 173,779 (intermediários entre éster e amida), e 173,677 (C quaternário amida). Por meio dos picos de carbono quaternário, observa-se que no produto reacional (Figura 77), obteve-se uma mistura de ésteramina e amida, com seus intermediários (Figura 78). Os picos de CH_2 que indicam a formação de éster são (da hidroxila livre ao grupamento éster): 62,193, 59,424, 56,752 e 62,318. Os picos de CH_2 que indicam a formação de amida são (das hidroxilas ao grupamento amida): 61,767, 61,707; 53,317, 52,881.

Figura 77–RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol e produtos

Fonte: Própria

No espectro de FT-IR (Figura 79), a banda larga em $3401,4\text{ cm}^{-1}$ é característica de O–H, presente quando o álcool envolvido não está dissolvido em solventes. O pico em $1167,4\text{ cm}^{-1}$ representa a vibração de estiramento de C–O de ésteres; ao lado direito, o pico é correspondente à vibração de C–O de álcoois, mais próximo a 1000 cm^{-1} .

O pico em $1648,8\text{ cm}^{-1}$ se encontra na região característica de amidas, representando a absorção de C=O (banda I de amidas).

A banda em $1738,7\text{ cm}^{-1}$ é característica de ésteres, mostrando que foi formado o composto pretendido.

Figura 78– Produtos da reação entre AGHC e 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol

Fonte: Própria

Figura 79–FT-IR do produto de reação com 2-(2-hidroxietilamino)-1-etanol

Fonte: Própria

5.3.2.5. Dodecanoato de 2-di(2-hidroxietil)amino)etila **13**

Do produto da reação foram obtidos os seguintes dados espectroscópicos de RMN ^{13}C apt (CDCl_3 , δ , ppm, 75 MHz): 174,265 ppm (C quaternário de éster); 173,986 ppm (C quaternário amida). Por meio dos picos de carbono quaternário, observa-se que no produto reacional (Figura 80), obteve-se uma mistura de dois

compostos: amida e ésteramina. As moléculas formadas nesta reação se encontram na Figura 80.

Figura 80 –RMN ^{13}C (apt) do AGHC, 2di-(2-hidroxietyl)amino-1-etanol e produtos

Fonte: Própria

Figura 81–Produtos da reação entre AGHC e 2-di(2-hidroxietyl)amino-1-etanol

Fonte: Própria

No espectro de FT-IR (Figura 82), a banda larga entre 3400 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} é característica de O–H, presente quando o álcool envolvido não está

dissolvido em solventes. A banda em $1170,6\text{ cm}^{-1}$ representa a vibração de estiramento de C–O de ésteres; ao lado direito, o pico é correspondente à vibração de C–O de álcoois, mais próximo a 1000 cm^{-1} .

A banda em $1629,6\text{ cm}^{-1}$ se encontra na região característica de amidas, representando a absorção de C=O (banda I de amidas).

A banda dupla em $1077,5\text{ cm}^{-1}$ e $1035,8\text{ cm}^{-1}$ é referente às ligações C–N, de amina terciária e amida.

A banda em $1738,7\text{ cm}^{-1}$ é característica de ésteres, mostrando que foi formado o composto pretendido.

Figura 82 –FT-IR do produto de reação com 2-di(2-hidroxietyl)amino-1-etanol

Fonte: Própria

5.4. Testes de flotação

Os testes de flotação foram realizados com todas as moléculas sintetizadas, seguindo o procedimento disponibilizado pela mineradora; os resultados dos testes de flotação realizados com as moléculas que apresentaram-se coletoras encontram-se na Tabela 10. Os melhores resultados são os que apresentaram-se equivalentes ao coletor comercial padrão, com teor de SiO_2 no concentrado, próximo ou abaixo a 2%, e com teor de Fe_2O_3 no rejeito, abaixo de 20%.

Tabela 10– Resultados dos testes de flotação dos produtos de amidação

Amostra	Teste	Teor SiO ₂ conc. (%)	Qtde. SiO ₂ conc. (%)	Teor Fe ₂ O ₃ rej. (%)	Perda Fe ₂ O ₃ (%)	Dosagem (g/t)	pH
Comercial Padrão	76	3,38	7,41	15,56	8,24	110	9,5
	77	1,80	3,79	19,31	11,02	180	
	78	1,91	3,84	17,86	10,57	250	
Amida 1	70	2,637	5,77	11,267	5,84	300	9,5
	71	2,425	5,42	13,148	6,87	400	
	72	2,162	4,79	15,927	8,72	500	
Amida 2	61	3,683	8,78	5,43	2,52	300	11
	62	2,949	6,89	5,827	2,67	400	
	63	1,72	3,71	11,512	6,19	500	
Amida 3	58	21,318	62,13	10,275	2,09	300	11
	59	10,698	30,14	7,549	2,45	400	
	60	8,818	22,72	9,33	3,62	500	
Amida 4	52	9,193	22,45	13,061	5,55	300	9,5
	53	4,27	8,86	18,804	10,67	400	
	54	2,116	4,54	16,422	9,15	500	
Amida 5	57	4,598	9,30	18,291	10,71	300	9,5
	55	3,729	7,19	23,92	15,09	400	
	56	2,723	5,27	21,504	13,40	500	
Amida 6	73	6,322	20,87	15,357	8,19	300	9,5
	74	2,937	9,51	17,061	9,16	400	
	75	4,375	14,17	20,901	11,13	500	
Amida 7	67	2,262	4,85	14,536	7,96	300	9,5
	68	1,85	3,95	19,454	11,05	400	
	69	1,657	3,45	21,5	12,70	500	

Fonte: Própria

As ésteraminas não se mostraram como coletores, pois nada foi flotado durante o processo (Figura 83). Isso ocorreu porque essas moléculas possuem átomos de oxigênio em excesso, mais eletronegativos que o nitrogênio, prejudicando a protonação quando na presença de água. Essas moléculas tem característica de tensoativos não iônicos, significando que não apresentam cargas verdadeiras (DALVIN, 2011).

Figura 83– Flotação em bancada de minério de ferro

Aminoamida (à esquerda) e ésteramina (à direita)

Fonte: Própria

É importante ressaltar que as moléculas da síntese do item 5.3.1.7., N-((5-amino-1,3,3-trimetilciclohexil)metil)dodecanamida **8a** e N-(3-(aminometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexil)dodecanamida **8b** também não se mostraram boas coletoras, por não possuírem característica de tensoativo; o reagente amínico utilizado é estruturalmente grande, fazendo com que o composto orgânico seja apolar; a molécula apolar não adere suficientemente no mineral polar carregado, comprometendo o processo.

Para explicar o funcionamento das moléculas aplicadas nos testes, foi utilizado o programa ChemBio3D Ultra, e realizada a simulação de carga das moléculas; e em alguns casos, a simulação do tamanho das ligações moleculares envolvidas.

O produto **1** (mistura aminoamida com anel imidazólico) apresentou bom resultado como coletor, deixando uma quantidade maior de sílica (2,16%) no concentrado em relação ao coletor comercial (1,80%); para equiparar este resultado, poderia ser feito novo teste aumentando a dosagem de coletor, ou aumentando um pouco o pH do processo para favorecer a formação de aminoamidas sem carga; isso auxilia a aumentar a seletividade do coletor. Tanto a aminoamida considerada quanto a molécula com a presença de anel, quando protonadas, o nitrogênio apresenta alta carga positiva alta (0,58 Hückel e 0,60 Hückel, respectivamente); o desempenho no processo de flotação pode ser melhorado através de estudo da variação do pH.

O produto **2** (mistura aminoamida com anel imidazólico) apresentou ótimo resultado como coletor, alcançando o teor desejado de SiO₂ no concentrado

(1,72%) com 5% a menos de perda de Fe_2O_3 em relação ao coletor comercial (6,19%). O programa de simulação mostrou que as estruturas protonadas, em questão, apresentam carga positiva alta, em torno de 0,580 Hückel, o que explica um ótimo desempenho na flotação.

O produto **3**, apesar de ter desempenhado a função de coletor, não apresentou um bom resultado porque o grupo polar considerado possui um tamanho muito grande em relação ao tamanho da cadeia carbônica apolar; isso quer dizer que seria necessário aumentar o tamanho da cauda do tensoativo (através do uso de ácido graxo de soja, por exemplo, que possui cadeias C18 em grande quantidade), para que o mesmo possa aderir mais fortemente às bolhas de ar, diminuindo assim, a dosagem do coletor. A simulação no programa mostra que a carga iônica dos nitrogênios protonados varia de 0,580 a 0,630 Hückel, indicando que o grupo polar da molécula é promissor.

O produto **4** (mistura de aminoamida com pequena quantidade de anel imidazólico), teve bom desempenho nos testes, deixando um teor de SiO_2 no concentrado de 2,12%. O produto **5** (mistura de aminoamida com maior quantidade de anel imidazólico) apresentou a função coletora, mas teve um desempenho pior do que o **4**, deixando um teor de SiO_2 no concentrado de 2,72% e flotando maior quantidade de Fe_2O_3 . Na simulação, a aminoamida **4**, quando protonada, apresenta uma carga no grupamento amina de 0,64 Hückel e o nitrogênio do grupamento amida, de 0,24 Hückel. O nitrogênio da amida é mais difícil de protonar devido à ressonância com o grupamento carbonila, conforme mostrado na Figura 84. O produto **5**, com maior quantidade de anel imidazólico, mesmo protonado, possui carga positiva baixa em ambos os nitrogênios presentes. Sendo assim, a molécula com a cadeia aberta possui maior carga positiva, o que explica seu melhor desempenho no processo de flotação. Quando o nitrogênio protonado da estrutura possui carga positiva baixa, a flotação mostrou pouca seletividade, ocorrendo perda de Fe_2O_3 para o rejeito.

Figura 84 – Ressonância do grupamento carbonila

Fonte: Própria

O produto 6 teve um bom desempenho e percebe-se que seu ponto ideal de dosagem foi ultrapassado, pois na dosagem de 400 g/ton a quantidade remanescente de sílica no concentrado é menor do que na dosagem de 500 g/ton. Em relação à esta molécula, o programa mostra um alto valor de carga iônica no nitrogênio protonado, de 0,61 Hückel; este valor mostra que a molécula pode ser mais seletiva ao SiO₂, ao realizar a flotação no pH ideal e na dosagem correta.

O produto 7 (aminoamida) teve um desempenho muito parecido com o coletor comercial; ambas as moléculas (coletor comercial e produto 7) possuem três grupamentos CH₂ entre a amina coletora e o grupo funcional, com tamanhos de ligação muito parecidos entre eles. Provavelmente, esses três grupamentos CH₂ são fundamentais para o desempenho, porque pode existir uma distância ideal entre o grupo éter e amina, bem como um equilíbrio de cargas na molécula, que determina seu desempenho no processo. Além disso, o programa mostrou que a aminoamida sintetizada possui uma carga positiva alta quando protonada (ao redor de 0,71 Hückel); a amina comercial possui carga de 0,58 Hückel. Uma sugestão para aumento de seletividade seria elevar o pH de flotação, para evitar perda de Fe₂O₃. Apesar de haver impedimento estérico, resultante dos grupos metil ligados na amina, isso não demonstrou impacto no processo de flotação.

É importante observar que a dosagem utilizada de coletores sintetizados em relação ao coletor comercial nos testes de flotação é maior; entretanto, as reações de síntese das moléculas estudadas são realizadas em apenas uma etapa, enquanto que o coletor comercial exige o processo de hidrogenação catalítica, ou outros processos que são extremamente onerosos, que impactam no custo do produto. Provavelmente as amidas possuem um custo mais baixo do que as éteraminas, o que justificaria a maior quantidade a ser utilizada. Uma resolução para este caso seria fazer um estudo para diminuição da dosagem de coletor aumentando a cadeia carbônica das moléculas empregadas para C18, aplicando ácido graxo proveniente da soja, por exemplo.

As moléculas sintetizadas mostraram bom desempenho, mas os melhores resultados foram obtidos com os produtos 2 e 7 nas condições estudadas.

6. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar coletores para flotação do quartzo presente no minério de ferro da Vale S.A. de Mariana - MG.

O minério trabalhado foi caracterizado, sendo constituído principalmente por quartzo (30,87%) e hematita (64,49%). É um minério que apresenta partículas de diversos tamanhos. Devido às diferenças das propriedades destes dois minerais principais; por meio da moagem, a hematita apresentou menor granulometria em relação ao quartzo, mostrando que em granulometrias mais finas, seria possível separar a hematita do quartzo sem a necessidade de qualquer reagente químico, somente por meio de moagem e classificação de tamanho das partículas, mesmo havendo uma quantidade maior de sílica; isso é possível se o processo posterior de transformação do ferro não exigir teores muito baixos de sílica.

O coletor comercial foi caracterizado por meio de FT-IR e RMN ^{13}C para análise de sua estrutura. Concluiu-se que a molécula coletora está inserida em uma formulação parcialmente neutralizada com ácido acético.

Foram realizados testes de flotação com o coletor comercial, observando a influência do pH e da dosagem do coletor. Em pH 9,5 e dosagem de 180 g/ton de coletor, alcança-se o teor esperado de SiO_2 no concentrado de Fe_2O_3 e a seletividade do coletor pode ser aumentada, diminuindo a perda de hematita, com aumento do pH para 10,5 e aumento da dosagem para 230 g/ton.

Foram propostas as estruturas moleculares de aminoamidas e ésteraminas para síntese em laboratório, que foram caracterizadas por FT-IR e RMN ^{13}C (apt).

Foram realizados testes preliminares de flotação comparativos com as moléculas sintetizadas em relação ao coletor comercial. Dessas moléculas, as ésteraminas não mostraram-se bons coletores, devido ao seu caráter não iônico. As aminoamidas apresentaram bom desempenho, mostrando-se muito promissoras. As moléculas que apresentaram melhor desempenho foram a N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida **7** e a mistura N-(2-(2-aminoetil-amino)etil)-dodecanamida **2**, diamida e anel imidazólico.

Neste contexto, foi observada a importância do pH de flotação, uma das estruturas com melhor desempenho flota melhor em pH 11,0, enquanto em pH 9,5

obtém-se um péssimo desempenho. Vale ressaltar que quanto maior o número de nitrogênios na molécula, mais básico será o pH ideal de flotação, para que os nitrogênios protonados estejam parcialmente neutralizados. É importante ressaltar que existem outros fatores que podem influenciar no efeito dos coletores na flotação; neste estudo, foi priorizada a análise das cargas, em função da importância do pH, com auxílio do programa ChemBio3D Ultra.

Os objetivos deste trabalho foram alcançados, resultando em novos conhecimentos que poderão contribuir com pesquisas futuras na área da química aplicada à mineração.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de pH ideal para flotação de quartzo com aminoamidas e realização de medidas de potencial zeta;
- Estudo do ângulo de contato de aminoamidas com o quartzo puro;
- Estudo de dosagem no pH ideal de flotação com aminoamidas;
- Síntese de aminoamidas com variação na cadeia carbônica da cauda do tensoativo, empregando diferentes ácidos graxos, para estudo de impacto na dosagem e no desempenho dos coletores.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. 5th ed. New York: John Wiley, 1990.
- ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Miner. Eng.**, v. 18, p. 219-224, 2005.
- BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2^a ed. São Paulo: LTC, 1986, v.1. p. 119; 126.
- BRAGA JUNIOR, M. M.; PERES, A. E. C. Effect of coarse quartz scalping on the reverse cationic flotation of iron ore. **Revista de la Facultad de Ingeniería**. v. 25, p. 1-9, 2011.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice – Flotation of sulfide ores**. Amsterdam: Elsevier, 2007, v. 1, p.36.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CAREY, F.A. **Organic chemistry**. 4 ed. New York: McGraw Hill, 2000.
- CEMIC, L. **Thermodynamics in mineral sciences**. Berlin: Springer, 2005.
- CHAU, T. T.; BRUCKARD, W. J.; KOH, P. T. L.; NGUYEN, A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 150, p. 106-115, 2009.
- CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Editora Signus, v.1, p. 1-8, 2002.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios:flotação: o estado da arte no Brasil.** São Paulo: Editora Signus, 2006, v. 4, p. 1-29; 317-329, 2006.

D'AGOSTINO, L. F. **Praias de barragens de rejeitos de mineração:** características e análise da sedimentação. 2008. 355 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.

DALTIN, D. **Tensoativos:**química, propriedades e aplicações.São Paulo: Blücher, 2011.

DANA, J. D. **Manual of mineralogy, including observation on mines, rocks, reduction of ores, and the applications of the Science to the arts.** New York: John Wiley, 1865, p. 33.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V.; FILIPPOVA, I. V.An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation.**Int. J. Miner. Process.**v. 127, p. 62-69, 2014.

FLEMING, I. **“Frontier Orbital and Organic Chemical Reactions”**, New York: John Willey,1978, p. 33-46.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)**. v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FORTES, F.F. **Aplicabilidade da atrição do minério de ferro na flotação.** 2010. Monografia - Universidade Federal de Ouro Preto.

FUERSTENAU, M. C. **Flotation.** Baltimore: Port City Press, 1976, v.1, p. 26-27.

FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. **Principles of mineral processing.**New York: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2003.

FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. Metal-surfactant precipitation and adsorption in froth flotation. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 256, p. 175-182, 2002.

FUERSTENAU, D. W. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 114-115, p. 9-26, 2005.

GLEMBOTSKII, V. A.; KLASSEN, V. I.; PLAKSIN, I. N. **Flotation**. New York: Primary Sources, 1972, p. 1-2; 27-31.

GUEDES, T. S. **Estudo sobre coletores na flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos**. 2012. Monografia – Universidade Federal de Minas Gerais.

GZOGYAN, T. N.; GUBIN, S. L. Effect of the physical-chemical factors on flotation perfection of magnetite concentrates. **J. Min. Sci.** v. 44, n. 1, p. 108-114, 2008.

HEISE, R. **Process for the production of ether amines**. United States patent 3,076,819. Feb. 5, 1963.

HIÇYILMAZ, C.; ULUSOY, U.; YEKELER, M. Effects of the shape properties of talc and quartz particles on the wettability based separation processes. **Appl. Surf. Sci.**, v. 233, p. 204-212, 2004.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. & LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2003, p. 1-4.

IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração). **Informações sobre a economia mineral brasileira**. 8^a ed. Brasília: 2014.

JADA, A.; AIT AKBOUR, R.; DOUCH, J. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. **Chemosphere**, v. 64, p. 1287-1295, 2006.

KIMSANOV, B. K.; KARIMOV, M. B. Synthesis of ether-amines of propane-1,2-diol and their biological activity. **Chem. Nat. Compd.**, v. 33, n. 5, p. 501-502, 1997.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23 ed. New York: Bookman, 2012, p. 88-89.

KUMAR, T. V. V.; RAO, D. S.; RAO, S. S.; RAJU, S. P.; RAJU, G. B. Reverse flotation studies on an indian low grade iron ore slimes. **Int. J. Eng. Sci. Technol.**,v. 2, n. 4, p. 637-648, 2010.

LACERDA, A. L. S.; REIS, E. L.; BORGES, A. A. Uso do refratômetro óptico portátil para medição da concentração de soluções de amido na flotação reversa de minério de ferro. **Holos**, v. 30, n. 3, p. 239-244, 2014.

LIMA, R. M. F.; QUIRINO, L. Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. **R. Esc. Minas**. v.56, n. 1, p.45-49, 2003.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: na acid/base interaction. **Int. J. Miner. Process.**,v.60, p.229-245, 2000.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5ª ed.Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, p. 3-12; 399-403.

MA, M. Froth flotation of iron ores. **Int. J. Min. Eng. Min. Process**. v. 1, n. 2, p. 56-61, 2012.

MA, X.; MARQUES, M.; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic of Vale iron ore.**Int. J. Miner. Process**.v. 100, p. 179-183, 2011.

MARTINS, M.; LIMA, N. P.; LEAL FILHO, L. S. Depressão de minerais de ferro: influência da mineralogia, morfologia e pH de condicionamento. **R. Esc. Minas**. v. 65, n. 3, p. 393-399, 2012.

MARTINS, J.; SANTOS, A. R.; JUNIOR, G. G. O.; FREITAS, A. P.; PINTO, J. R.; SACRAMENTO, L. C. Efeito da granulometria do mineral na flotação convencional

de quartzo puro. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA (ENTMME), 19, 2002, Recife. **Anais**, Recife: Universidade Federal de Ouro Preto, 2002. p. 291-294.

MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 5th ed. New York: BrooksCole, 2000.

MONTES-SOTOMAYOR, S.; HOUOT, R.; KONGOLO, M. Flotation of silicate gangue iron ores: mechanism and effect of starch. **Min. Eng.**, v. 11, n. 1, p. 71-76, 1998.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids**: principles and applications. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1999, p. 22-25.

NEDER, E. E. **O uso das aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros**. 2005, 91 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **Holos**, v. 22, p. 53-75, 2006.

NEPRAS, M. J.; LUXEM, F. J.; ZAPOROWSKI, L. F.; EISENBERG, D. Catalyst for esteramine production. United States patent 0309993 A1. Dec. 6, 2012.

PAPINI, R. M.; BRANDAO, P. R. G.; PERES, A. E. C. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. **Miner. Metall. Process.**, v. 18, n. 1, p. 5-9, 2001.

PAVLOVIC, S.; BRANDAO, P. R. G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Miner. Eng.**, v. 16, p. 1117-1122, 2003.

PERES, A. E. C.; CORREA, M. I. Depression of iron oxides with corn starches. **Min. Eng.**, v. 9, n. 12, p. 1227-1234, 1996.

RANNEY, M. W. Flotation agents and processes: technology and applications. **Chemical technology review**, n. 172, 1980.

RAO, S. R. **Surface chemistry of froth flotation**. 2nded. New York: Springer, 2004, v. 1.

ROBB, L. Introduction to ore forming processes. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

ROE, E. T.; SCANLAN, J. T. & SWERN, D. Fatty Acid Amides. I. Preparation of Amides of Oleic and the 9,10-Dihydroxystearic Acids. **J. Am. Chem. Soc.**, v.71, n. 6, p. 2215-2218, 1949.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. New York: John Wiley, 1978.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural**, Série Ciências Exatas e da Terra, v. 25, n. 1-2, p. 73-85, 2006.

ROSTÁS, R. Vale: Oferta de minério de ferro subirá até 8% ao ano no curto prazo. Valor econômico, 16 Junho 2016. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/4602815/vale-oferta-de-minerio-de-ferro-subira-ate-8-ao-ano-no-curto-prazo>> Acesso em: 17 Agosto 2016.

SAHOO, H.; KAR, B.; RATH, S. S.; RAO, D. S.; DAS, B. Processing of banded magnetite (BMQ) ore using flotation techniques. **Powder Technol.**, v. 256, p. 285-292, 2014.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM – MCT, 2007, p. 24; 29; 57; 67-69.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; CLAYTON BASSLER, G.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: John Wiley, 1994.

TADROS, T. F. **Surfactants**. Londres: Academic Press, 1984.

TAGGART, A.F. **A Manual of flotation processes**. New York: John Wiley, 1921.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. 13. Reimp. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

VIANA, P. R. M. **Flotação de espodumênio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores**. 2006. 202 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais.

VIEIRA, A. M.; PERES, A. E. C. The effect of amine type, pH and size range in the flotation of quartz. **Miner. Eng.**, v. 20, p. 1008-1013, 2007.

WENG, X.; MEI, G.; ZHAO, T.; ZHU, Y. Utilization of novel ester-containing quaternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation. **Sep. Purif. Technol.**, v. 103, p. 187-194, 2013.

WILLS, B.A.; NAPIER-MUNN, T. **Will's mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. 8th ed. London: Butterworth-Heinemann, 2015, p. 6.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Adv. Coll. Int. Sci.**, v. 123-126, p. 213-229, 2006.

ANEXOS

Difratometria de raios-X

Uma das etapas da caracterização mineral foi realizada por difratometria de raios-X em um difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean com filtro de níquel, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$; as condições de medida foram: intervalo angular (2θ) de 10° a 90° , o passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo de contagem de 20 segundos. Os difratogramas são mostrados nas Figuras 85 e 86.

Figura 85 – Difratograma amostra AM01 de minério de ferro

Fonte: Própria

Figura 86 – Difratograma amostra AM02 de minério de ferro

Fonte: Própria

Análise granulométrica

Tabela 11– Resultados do peneiramento com Amostra A

Malha (μm)	Amostra A (mesh)	Massa (g)	Teor Fe_2O_3 (%)	Contido (g)	Acumulado Fe_2O_3 (g)	Contido Fe_2O_3 (%)	Teor SiO_2 (%)	Contido (g)	Acumulado SiO_2 (g)	Contido SiO_2 (%)
425 μm	35	1,85	43,105	0,80	0,80	0,25	49,030	0,91	0,91	0,58
180 μm	80	57,55	11,224	6,46	7,26	2,01	86,049	49,52	50,43	31,85
150 μm	100	28,95	33,607	9,73	16,99	3,02	61,820	17,90	68,32	11,51
125 μm	115	49,64	45,183	22,43	39,42	6,97	50,255	24,95	93,27	16,04
45 μm	325	216,31	70,131	151,70	191,12	47,16	25,453	55,06	148,33	35,41
38 μm	400	70,55	89,220	62,94	254,06	19,57	6,383	4,50	152,83	2,90
0	fundo	73,65	91,767	67,59	321,65	21,01	3,595	2,65	155,48	1,70
	Total	498,51	64,523	321,65			31,189	155,48		100

Fonte: Própria

Tabela 12– Resultados do peneiramento com Amostra B

Malha (μm)	Amostra B (mesh)	Massa (g)	Teor Fe_2O_3 (%)	Contido (g)	Acumulado Fe_2O_3 (g)	Contido Fe_2O_3 (%)	Teor SiO_2 (%)	Contido (g)	Acumulado SiO_2 (g)	Contido SiO_2 (%)
425 μm	35	1,69	45,443	0,77	0,77	0,24	46,200	0,78	0,78	0,51
180 μm	80	54,29	12,263	6,66	7,42	2,07	84,261	45,75	46,53	29,77
150 μm	100	29,87	33,676	10,06	17,49	3,13	61,691	18,43	64,96	11,99
125 μm	115	45,70	42,795	19,56	37,04	6,08	52,654	24,06	89,02	15,66
45 μm	325	220,84	69,854	154,27	191,31	47,96	25,841	57,07	146,09	37,13
38 μm	400	78,67	89,222	70,19	261,50	21,82	6,388	5,03	151,11	3,27
0	fundo	68,08	91,525	62,31	323,81	19,37	3,782	2,57	153,69	1,68
	Total	499,15	64,873	323,81			30,790	153,69		100

Fonte: Própria