

EULER ELIAS NEDER

**O USO DE AMINAS GRAXAS E SEUS DERIVADOS NA
FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS BRASILEIROS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo

2005

OK

EULER ELIAS NEDER

**O USO DE AMINAS GRAXAS E SEUS DERIVADOS NA
FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS BRASILEIROS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Engenharia de Minas e de
Petróleo

Orientador: Prof. Livre-Docente Laurindo de Salles
Leal Filho

São Paulo

2005

DEDICATÓRIA

**Dedico esse trabalho a minha pequena filha Helena.
Seu sorriso diário é o melhor estímulo a qualquer
trabalho e traz a certeza que a felicidade está nas
coisas simples e pequenas.**

Uma prece...

Senhor, proteja as nossas **Dúvidas**. É ela que nos faz crescer, porque nos obriga a olhar sem medo para as muitas respostas de uma mesma pergunta. E para que isso seja possível,

Senhor, proteja nossas **Decisões**. Dai-nos coragem para, depois da dúvida, sermos capazes de escolher entre um caminho e outro. Que nosso Sim, seja sempre um Sim e o nosso Não seja sempre um Não. Que uma vez escolhido o caminho, jamais olhemos para trás, nem deixemos que nossa alma seja roída pelo remorso. E para que isso seja possível,

Senhor, proteja nossas **Ações**. Fazei com que o pão nosso de cada dia seja fruto do melhor que levamos dentro de nós mesmos. Que possamos, através do trabalho e da Ação, compartilhar um pouco do amor que recebemos. E para que isso seja possível,

Senhor, proteja nossos **Sonhos**. Fazei com que, independentemente de nossa idade ou de nossa circunstância, sejamos capazes de manter acesa no coração a chama sagrada da esperança e da perseverança. E para que isso seja possível,

Senhor, dai-nos sempre **Entusiasmo**. É ele que nos liga aos Céus e à Terra, aos homens e às crianças, e nos diz que o desejo é importante e merece todo nosso esforço. É ele que nos afirma que tudo é possível, desde que estejamos totalmente comprometidos com o que fazemos. E para que isso seja possível,

Senhor, proteja-nos, porque a **Vida** é a única maneira de temos para manifestar Teu milagre. Que a terra continue transformando a semente em trigo, que nós continuemos transmutando o trigo em pão. E isto só é possível se tivermos **Amor** – portanto, nunca nos deixe na solidão. Dai-nos sempre a Tua companhia, e a companhia de homens e mulheres que têm dúvidas, agem, sonham, se entusiasmam, e vivem como se cada dia fosse totalmente dedicado à Tua glória.

Amém!

Paulo Coelho, em

Histórias para pais filhos e netos – 2001

AGRADECIMENTOS

À Akzo Nobel Ltda., por incentivar o estudo e o desenvolvimento pessoal e profissional de seus colaboradores e por permitir que eu ajustasse e flexibilizasse meu horário de trabalho tornando viável a conclusão dos créditos e a execução dessa dissertação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho, pela sugestão de iniciar esse trabalho, pelos ensinamentos, supervisão acadêmica e profissionalismo.

À Ivani Villanova, pelos constantes “quebra galhos” e pelo incentivo ao longo dessa empreitada.

Aos colegas da Akzo Nobel: Fábio Borges pela ajuda na revisão dos procedimentos de análise das aminas; Márcio Pierina, pela ajuda na revisão das reações de síntese; Fred Gadbery (Akzo de Dobbs Ferry – NY), pela ajuda nos variados temas que cercam a química orgânica e Cess Van Ginkel, (Akzo de Amersfoort – Holanda), que ajudou na compreensão dos mecanismos de biodegradabilidade.

Aos colegas do LFQI: Marisa, Odair, Henrique e Wendel, que sempre tiveram muita presteza em ajudar e me mostrar alguns caminhos dessa jornada.

À Cristina Bonésio, pela revisão nas referências utilizadas nessa Dissertação.

RESUMO

Os coletores catiônicos têm sido utilizados na flotação de minerais desde o final dos anos 30 e a química desses compostos é baseada nas aminas e seus derivados. No Brasil, esses produtos estão entre os principais reagentes utilizados pela indústria mineral. A utilização dessa classe de produtos como coletores de flotação é mundialmente reconhecida em processos de concentração de sais solúveis e oximinerais. Mesmo assim, apesar de sua grande aplicação, existem poucas publicações em português que reúnem e conectam os conceitos de flotação com as propriedades das aminas. Nessa dissertação, discorreu-se sobre a química desses compostos discutindo e revisando suas rotas de produção industrial, as variáveis que afetam a qualidade, as propriedades das aminas como tensoativos e a sua correlação com os processos de flotação. Além disso, os mecanismos de coleta em sais solúveis e oximinerais foram detalhados. Ao final do trabalho foram apresentadas sugestões de usos de moléculas já existentes bem como de novos produtos que têm potencial aplicação como coletores.

ABSTRACT

Cationic collectors have been utilized in froth flotation since the end of 30's and their chemistry are based on fatty amines and their derivatives. In Brazil, those chemicals are among the most important reagents used by the mineral industry. Their application as collectors are well known and recognized worldwide in flotation processes of soluble salts, silicates and other oxidized ores. Despite of the extensive use, the availability of local publications covering their chemistry and applications are limited. This dissertation primarily reviews the amine based products used as flotation collectors discussing their industrial production routes, variables affecting the quality, the properties of the amines as surfactants and the correlation of those properties with the flotation processes. The interaction mechanisms of amines and minerals (soluble salts, oxides and silicates) were discussed in the light of their chemistry and properties. The reminder of the thesis suggests that some new and existing amines could be exploited by the industry as an option for the collectors presently in use.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. HISTÓRICO, DEFINIÇÕES E TERMINOLOGIA.....	3
3. AS AMINAS E SEUS DERIVADOS USADOS COMO AGENTES DE FLOTAÇÃO E ROTAS DE PRODUÇÃO MAIS COMUNS.....	8
3.1 Aminas primárias (N-alquilaminas).....	14
3.2 Diaminas (N-alquil, 1-3diaminopropano).....	15
3.3 Sais de amônio quaternários (haletos de alquiltrimetil amônio ou haletos de dialquildimetil amônio).....	16
3.4 Éter aminas (N-alquiloxypropil amina) – EA.....	18
3.5 Éter diaminas (N-alquiloxypropil-1,3 diaminopropano) – EDA.....	19
3.6 Amino ácidos (alquil iminopropionato e alquil metilsarcosinato) - anfotéricos....	19
3.7 Outros derivados de aminas.....	21
4. CONTROLE DE QUALIDADE E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS COLETORES CATIONICOS.....	26
4.1 Índice de aminas (IA).....	27
4.2 Índice de neutralização (IN) e Índice de acidez (IAc).....	28
4.3 Ponto de turvação (Cloud Point) e Ponto de claridade (Clear Point).....	29
4.4 Índice de iodo (IV).....	30
4.5 Ponto de fusão, temperatura de amolecimento e “pour point”.....	30
4.6 Temperatura de inflamabilidade (Flash Point).....	32

5. AS AMINAS COMO TENSOATIVOS E SUAS PROPRIEDADES.....	33
5.1 Definições de tensoativos e surfactantes.....	33
5.2 Propriedades dos tensoativos.....	37
5.2.1 Tensão superficial e CMC.....	37
5.2.2 Ponto Kraft e Solubilidade.....	48
5.2.3 HLB.....	51
5.2.4 Biodegradabilidade, toxicidade e manuseio.....	52
6. AS AMINAS COMO COLETORES E SEUS MECANISMOS DE ATUAÇÃO NOS PROCESSOS DE FLOTAÇÃO.....	55
6.1 A solubilidade e a basicidade das aminas.....	55
6.2 Reações de neutralização das aminas.....	60
6.3 Tamanho e quantidade das cadeias carbônicas nos derivados de amina.....	61
6.4 Interação entre as aminas e os minerais.....	63
6.4.1 Flotação de oximinerais com aminas e seus derivados.....	63
6.4.2 Flotação de sais solúveis com aminas graxas.....	71
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
7.1 Potencial de uso de novos coletores no Brasil.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições de cadeias típicas para distintos óleos e gorduras - % peso.....	10
Tabela 2: Métodos de análise de aminas e derivados.....	27
Tabela 3: Valores de tensão superficial γ de diversos líquidos, à temperatura de 25°C, exceto o vidro e os metais fundidos, cuja temperatura foi a de fusão dos mesmos.....	40
Tabela 4: Métodos usados para medir a tensão superficial com suas respectivas vantagens e limitações para líquidos puros e soluções.....	42
Tabela 5: Variações de CMC com distintos contra íons para um sal de amônia quaternária tipo dodecil trimetil amônio.....	48
Tabela 6: Concentração micelar crítica de alguns derivados de aminas.....	49
Tabela 7: Valores de HLB e propriedades esperadas segundo Davies e Griffin.....	53
Tabela 8: Classificação da biodegradação de vários compostos catiônicos com seus respectivos radicais hidrofóbicos e hidrofílicos.....	54
Tabela 9: Constantes de ionização das aminas em água a 25°C.....	58
Tabela 10: Pontos de carga zero (PZC) de alguns óxidos e silicatos.....	67
Tabela 11: Características da hidratação de alguns íons em solução eletrolítica a 26°C.....	74
Tabela 12: Detalhamento das minas e minérios que utilizam coletores amínicos com sua respectiva dosagem.....	78
Tabela 13: Possíveis problemas de qualidade que podem ocorrer com os derivados de aminas e sua esperada interferência na flotação.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um triglicéride.....	9
Figura 2: Fluxograma ilustrativo da produção de ácidos graxos num reator do tipo contínuo.....	11
Figura 3: Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados....	14
Figura 4: Estrutura química de um sarcosinato.....	21
Figura 5: Temperaturas aproximadas de fusão de aminas primárias lineares, (a) pares; (b) ímpares e (c) seus respectivos acetatos.....	33
Figura 6: Esquema de um tensoativo segundo o “Surfactants in Consumers Products” mostrando a parte polar (hidrofílica) e a parte apolar (hidrofóbica).....	35
Figura 7: Estrutura de um tensoativo catiônico.....	36
Figura 8: Estrutura de um tensoativo aniônico.....	36
Figura 9: Estrutura de um tensoativo não iônico.....	37
Figura 10: Estrutura de um tensoativo anfotérico e sua carga iônica de acordo com a variação do pH.....	38
Figura 11: Balanço de forças na interface e no seio de um líquido. A resultante de forças no interior do líquido é zero enquanto que na superfície elas são a metade daquelas no interior da solução.....	39
Figura 12: Posicionamento dos tensoativos na interface de um sistema bifásico (ar-água) e multifásico (ar-água-óleo).....	43
Figura 13: Ilustração do efeito da adição de tensoativos na redução da tensão superficial da água.....	43
Figura 14: Ilustração da estrutura da camada de adsorção mostrando os primeiros átomos da cadeia carbônica. Na situação (a) com pouco tensoativo, esse fenômeno não se evidencia, em (b) e (c), quando existe mais tensoativo formando respectivamente uma mono camada orientada verticalmente e quando a solução se satura, os primeiros átomos da cadeia se comportam como parte da porção polar do tensoativo.....	44

Figura 15: Tensão superficial de N-alkil aminas, com grupos alkil variando de C8 a C22. Dados obtidos a 20 °C.....	45
Figura 16: Possíveis combinações dos tensoativos formando micelas de distintas geometrias (monômeros, ou tensoativos individualizados, micelas formando esferas, cilindros ou combinações de cilindros ou multi camadas).....	47
Figura 17: Curva típica da avaliação da tensão superficial x concentração molar de tensoativo. O ponto de inflexão da curva é definido como o CMC.....	48
Figura 18: Comportamento típico de surfactantes catiônicos e não iônicos mostrando a variação da solubilidade x temperatura. A inflexão da curva é chamada de ponto Kraft.....	50
Figura 19: Comportamento da solubilidade de sais de amina em função da temperatura e do solvente usado.....	51
Figura 20: Concentração molar logarítmica de dodecilamina e suas frações ionizadas em função do pH.....	59
Figura 21: Concentração molar logarítmica de diamina de sebo e suas frações ionizadas em função do pH.....	59
Figura 22: Efeito do tamanho de cadeia de aminas de diferentes comprimentos de cadeia no resultado de flotação de quartzo.....	62
Figura 23: Faixas de pH onde se concentram os pontos de zero carga (PZC) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis.....	66
Figura 24: Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos (aminas) com a dupla camada elétrica até a formação de hemi-micelas.....	68
Figura 25: Variação do ângulo de contato em sílica com coletores amínicos do tipo brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB) e brometo de cetil trimetil amônio (CTAB).....	70
Figura 26: Resultados de flotação de quartzo em pH 6-7 com cloretos e acetatos de aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia em função da concentração.....	71
Figura 27: Resultados de flotação de albita em pH 6-7 com cloretos e acetatos de aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia em função da concentração.....	72

Figura 28: Comparação da estrutura da água interfacial na superfície de KI, KCl e NaCl. Ilustração da força relativa do íon Na^+ em estruturar as moléculas de água NaCl ($\theta = 0^\circ$) comparativamente ao KCl ($\theta = 8^\circ$) e KI ($\theta = 25^\circ$).....	74
Figura 29: Efeito do aumento da temperatura na hidrofobicidade da halita e da silvita.....	76

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Segundo dados do Departamento Nacional de Pesquisa Mineral [1], durante o ano de 2.003 o Brasil produziu uma cesta com 70 substâncias minerais, sendo 20 do grupo dos metálicos, 46 dos não metálicos e 4 energéticos. O total produzido foi pouco maior que 400 milhões de toneladas¹ de minérios na forma bruta. Dos 70 bens minerais reportados, pelo menos 12 deles foram concentrados através do processo de flotação, equivalendo a praticamente 65 % do total produzido.

Dentre os diversos produtos químicos possíveis de serem utilizados no processo de flotação, as aminas e seus derivados são particularmente relevantes porque são responsáveis pela concentração de importantes minérios brasileiros. Estima-se que aproximadamente 5.500 toneladas de derivados de aminas sejam utilizados anualmente no Brasil em processos de concentração dos seguintes bens minerais:

- i. Hematita (ferro) extraída de diversas minas operadas por várias empresas no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais.
- i.i. Willemita e calamina (zinco) na mina de Vazante – MG operada pela CMM.
- i.i.i. Pirocloro (níbio) processado tanto em Araxá – MG pela CBMM, quanto em Catalão – GO pela Anglo American.
- i.v. Calcita (carbonato de cálcio) que é lavrado no Espírito Santo e concentrado em Mogi das Cruzes – SP pela Imerys.
- v. Magnesita (carbonato de magnésio) concentrado em Brumado – BA pela empresa que leva o mesmo nome do minério.
- v.i. Silvita (cloreto de potássio) retirada da única mina desse sal no país e operada pela CVRD em taquari-vassouras – SE.
- v.i.i. Apatita (fosfato) em Cajati – SP.

¹ Nesse valor **não** estão incluídos os agregados da indústria de construção civil, água mineral, petróleo e gás natural.

Além do uso consagrado nos minérios mencionados, as aminas são utilizadas e estudadas mundialmente em processos de flotação de uma grande quantidade de outros minerais como feldspato (tanto albita como ortoclásio) [2;3], caulinita e pirofilita [4], wolastonita [5] e carvão [6]. Ademais desses produtos, existem trabalhos científicos que avaliam a flotação de minérios sulfetados utilizando uma combinação de xantatos com aminas [7;8;9].

Em geral, as ementas dos cursos de Engenharia de Minas tratam superficialmente o assunto de química orgânica e de tensoativos. Como consequência, os engenheiros de processo que atuam na indústria mineira têm limitações para entender a influência dos produtos químicos que são usados na usina de concentração e também não se sentem seguros para questionar os fabricantes de matérias primas sobre as características físico-químicas e de desempenho dos coletores usados. A indústria química, por sua vez, fornece mínimas informações sobre seus produtos a fim de proteger a tecnologia que foi desenvolvida e que deseja manter exclusiva. Como resultado desse distanciamento, os consumidores acabam deixando todo o trabalho de desenvolvimento de novos coletores a cargo dos produtores, havendo pouca interação entre ambos, retardando e dificultando a introdução de novas tecnologias e produtos.

A oportunidade de preencher a lacuna existente entre as indústrias mineira e a química motivou a execução desse trabalho, que define os seguintes objetivos:

- i. Detalhar os diferentes tipos de aminas e seus derivados utilizados nos processos de flotação, discutindo suas principais propriedades e rotas de produção mais usadas comercialmente.
 - i.i. Fazer uma revisão da literatura desses produtos como tensoativos e coletores no processo de flotação.
 - i.i.i. Correlacionar as informações acima com os processos de flotação de minérios e exemplificar os coletores que são mais usados atualmente.
 - i.v. Sugerir que novas moléculas sejam avaliadas pela indústria como parte de um desenvolvimento contínuo de novos produtos.

2. HISTÓRICO, DEFINIÇÕES E TERMINOLOGIA

A história da produção das aminas graxas e seu uso como coletores na flotação de minérios se confunde com a de uma empresa americana chamada Armour & Co. Durante as décadas de 20 e 30, tal empresa era uma bem sucedida companhia do segmento de carnes lotada no meio oeste americano, mais especificamente na cidade de Chicago. Entroncamento principal de toda rede ferroviária do norte dos EUA, a cidade já era um importante centro de abate, industrialização e distribuição de carne e derivados em toda América do Norte. Juntamente com a comercialização do principal produto, sucediam-se negócios paralelos dos subprodutos, notadamente a gordura animal, ou simplesmente sebo. O uso tradicional do sebo se concentrava nas aplicações como combustível, sabões, lubrificantes, e aditivos para couro. A fim de incrementar o uso dos subprodutos da carne, em meados dos anos 20, a Armour montou um centro de pesquisa e desenvolvimento. Na década de 30, especificamente no ano de 1936, Ralph Potts [10], baseado nas técnicas de fracionamento usadas pela indústria de petróleo, desenvolveu o primeiro processo de separação das diferentes frações que compõem os ácidos graxos, o qual tornou possível o uso desses insumos como matérias primas para os processos químicos. A esse trabalho se sucedeu a síntese de derivados nitrogenados via produção de nitrilas graxas e a viabilização da produção de aminas e outros derivados [11-15].

No final do ano de 1939, a Armour & Co. foi uma das pioneiras na introdução de aminas graxas como agentes de flotação de minérios. O primeiro uso de aminas como coletores em escala comercial se deu na mina de Carlsbad, no estado do Novo México – EUA – na separação de silvita (KCl) e halita (NaCl) [16]. O sucesso técnico desse novo coletor se disseminou rapidamente e, em pouco tempo, quase todas as minas de potássio da América do Norte haviam convertido seus processos de concentração para o uso de aminas graxas. Outras minas em todo o mundo seguiram a tendência e novos bens minerais além dos sais de potássio passaram a ser tratados com essa nova classe de produtos.

Diversos autores [17-20] definem as aminas de maneira genérica como sendo uma molécula de amônia, NH_3 , ou derivada dela, onde um, dois, ou os três átomos de hidrogênio são substituídos pôr grupos alifáticos monovalentes. O “Condensed Chemical Dictionary” [21] é mais abrangente, definindo as aminas graxas como sendo um composto derivado da amônia, alifático, cujas matérias primas principais são óleos ou gorduras, saturadas ou não, classificando-se como primárias, secundárias ou terciárias e que possuem cadeia carbônica com um número par de átomos de carbonos variando entre 8 e 22. Essa definição seria perfeita, a não ser pela limitação de não incluir os derivados de aminas geradas a partir de álcoois sintéticos, cuja cadeia não é necessariamente composta por um número par de carbonos. Autores como ASTLE [19], referem-se à possibilidade de substituição do hidrogênio pôr grupos aril, mas esses produtos não serão considerados neste trabalho, visto que não se tem conhecimento de seu uso no tratamento de minérios como agentes de flotação. Da mesma forma, não serão consideradas como insumos de flotação as aminas formadas pôr radicais alquil com comprimento de cadeia inferior a 6 carbonos. Tais aminas “curtas” não são definidas como graxas e apresentam comportamento anfílico limitado não sendo consideradas como bons tensoativos [20].

Quando os grupos alquil têm 6 ou mais carbonos, o termo graxo usado faz alusão a uma molécula onde existe uma parte de origem oleosa, cuja fonte pode ser tanto animal, vegetal ou mesmo mineral. Essa porção oleosa é hidrofóbica e está ligada ao nitrogênio, que tem um par de elétrons não compartilhados em sua camada de valência, apresentando características iônicas e que formam compostos cujas propriedades únicas serão discutidas posteriormente.

Da mesma forma que a amônia, os compostos nitrogenados trivalentes, os quais podem ser definidos como amônias substituídas, são consideradas básicas. Essa definição vem da conceituação de ácido / base de Lewis [22], onde o nitrogênio e seus compostos, pôr serem doadores de elétrons, seriam classificados como bases. Com o par de elétrons não compartilhados, a amônia reage com ácidos como doadoras de

elétrons, ou, como receptores de prótons para formar sais. O assunto de basicidade e solubilidade das aminas será mais explorado no item 6.1, sendo discutido à luz de sua correlação com processos de flotação de minérios.

Existe um grande número de abreviações que são largamente usadas para tornar os nomes dos componentes orgânicos mais simples e de fácil compreensão. Normalmente as abreviações não fazem parte de nenhum sistema formal de nomenclatura e muitos segmentos industriais acabam usando sua própria terminologia. A seguir apresentam-se algumas abreviações que serão utilizadas no decorrer desse trabalho e serão úteis para auxiliar na compreensão das aminas e seus derivados:

R – Nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturados ou insaturados. RNH₂, por exemplo, representa uma amina primária alifática com um grupo alquil desconhecido ou RN(CH₃)₂ que indica uma amina terciária com dois grupos metil e um terceiro grupo alquil não definido.

Pode-se usar aspas entre os termos R para designar diferentes grupos alquil ligados ao nitrogênio, como por exemplo, R R' R''N representa uma amina terciária com 3 diferentes grupos alquil.

GA (grupo alquil) ou RA (radical alquil) – Têm o mesmo significado de R e refere-se a porção graxa do composto orgânico, com mais de 6 carbonos na cadeia.

IPA e EtOH – Definem o tipo de solvente ao qual os compostos amínicos podem estar combinados. O primeiro se refere ao álcool isopropílico e o segundo ao etanol, ou álcool etílico. Geralmente esses solventes são utilizados durante a síntese de sais de amônio quaternário e permanecem como parte da formulação.

D – Normalmente usada depois dos nomes dos ácidos graxos. Geralmente refere-se ao produto destilado, ou que sofreu uma etapa de destilação.

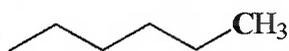
ACN – Abreviação para o composto químico acrilonitrila

EDA / EA – Éter aminas em geral, que são moléculas largamente utilizadas na flotação de silicatos. EDA se refere especificamente a éter diamina enquanto EA diz respeito a éter monomaniá.

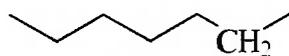
n EO – O valor de n pode ser um número inteiro ou não e serve para designar a quantidade de molas de óxido de etileno (EO) presentes em moléculas de tensoativos não iônicos.

Além das designações acima, existe pelo menos uma área da terminologia das aminas que é importante de ser revisada e que, freqüentemente, causa alguma confusão entre os consumidores desses produtos e se refere aos termos primária, secundária e terciária. Tais termos são relativamente fáceis de ser compreendidos, porém podem fazer alusão tanto ao carbono, no qual o grupo funcional está ligado, como ao nitrogênio.

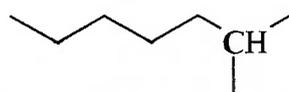
Quando se descreve um grupo alquil, o termo primário se refere a uma cadeia carbônica ligada a um grupo funcional onde um carbono se liga a outro de através de uma ligação covalente. O mesmo raciocínio é válido para o termo secundário, quando uma cadeia carbônica se liga a um grupo funcional com um carbono ligado a outros dois. Exemplos:



(átomo de carbono primário)

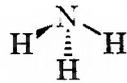


(átomo de carbono secundário)

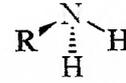


(átomo de carbono terciário)

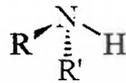
Os termos primário, secundário e terciário também são usados para descrever as aminas e seus derivados, mas com as suas particularidades. Nesse caso, esses termos se referem à quantidade de átomos hidrogênio da amônia que foram substituídos por GA, comumente descritos por R. Os exemplos a seguir ilustram essa definição. A estrutura dos grupos R é irrelevante como parte da exemplificação [18].



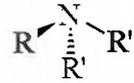
Amônia



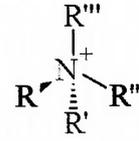
Amina primária



Amina secundária



Amina terciária



Quaternário de amônio

Possíveis confusões podem acontecer quando se combinam os dois tipos de definições para descrever tanto o grupo alquil como o grupo amina. Portanto, deve-se estar atento às nomenclaturas para evitar possíveis problemas.

3. AS AMINAS E SEUS DERIVADOS USADOS COMO AGENTES DE FLOTAÇÃO E ROTAS DE PRODUÇÃO MAIS COMUNS

No capítulo 2, apresentou-se e discutiu-se brevemente a parte graxa das aminas, e como será observado adiante, grande parte de suas propriedades e tipos advém das características de suas cadeias carbônicas. Essas cadeias longas têm origem nos óleos e gorduras respectivamente de origem vegetal e animal. Ambas são encontradas na natureza sob a forma de triglicérides cuja estrutura é mostrada na figura 1.

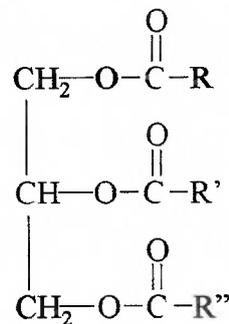


Figura 1: Estrutura de um triglicéride

Nestes compostos, os radicais R, R' e R'' pode denotar cadeias carbônicas de distintos comprimentos e com graus de saturação diferentes, podendo ser uma igual à outra, ou mesmo todas diferentes entre si [23]. Por isso, é importante conhecer, pelo menos de uma forma genérica, as distribuições de cadeias mais comuns encontradas nos ácidos graxos e seus derivados usados na produção das aminas.

A tabela 1 mostra a distribuição típica das cadeias e a nomenclatura comumente usada nos processos de síntese de coletores amínicos.

Por razões econômicas, a classe mais comum de aminas graxas e demais derivados é aquela obtida dos ácidos graxos sintetizados a partir de óleos e gorduras animais e vegetais. No Brasil, o ácido graxo de sebo animal é o mais produzido, e mundialmente produtos à base de soja, palma e "tall oil" também são largamente empregados.

Tabela 1: Composições de cadeias típicas para distintos óleos e gorduras - % peso [24]

Cadeia	Carbonos na cadeia	Duplas Ligações	Coco	Palma	Semente de Palma	Soja	Sebo Animal	“Tall Oil”
Capróico	6	0	0,5	-		-	-	-
Caprílico	8	0	7	-	3,5	-	-	-
Cáprico	10	0	6	-	3,5	-	-	-
Láurico	12	0	48	-	48,8	-	-	-
Mirístico	14	0	19	2	16,6	-	3,5	-
Miristolênico	14	1	-	-	-	-	1	-
Pentadecanóico	15	0	-	-	-	-	0,5	-
Palmítico	16	0	9	42	8,5	11	25,3	1
Palmitoléico	16	1	-	-	-	-	4	0,5
Margárico	17	0	-	-	-	-	2,5	-
Estearico	18	0	3	4	2,5	4	19,4	1,5
Oléico	18	1	6	43	14,6	21	40,8	50,5
Linoléico	18	2	1,5	9	2	55,5	2,5	46,5
Linolênico	18	3	-	-	-	8,5	-	-
Araquídico	20	0	-	-	-	-	0,5	-

Os valores apresentados na tabela 1 são típicos e podem ser influenciados por fatores como a alimentação do gado, no caso do sebo animal, ou mesmo das condições climáticas e geográficas, no caso dos derivados vegetais.

As aminas graxas também podem ser produzidas a partir de álcoois graxos que podem ter as mesmas origens dos ácidos e também estarem suscetíveis às mesmas possibilidades de variações na sua cadeia. As aminas geradas a partir dos álcoois sintéticos apresentam comprimento de cadeia mais definido e as variações encontradas em um mesmo produto ocorrem mais acentuadamente pela variação nos processos de fabricação do que por variações de matéria prima.

Óleos e gorduras podem ser hidrolizados, ou separados de seus componentes básicos utilizando-se diversos métodos. Historicamente, os ácidos graxos eram produzidos por processos em batelada, sendo que o mais conhecido e antigo é o “Twitchell” [24]. Processos contínuos vêm sendo usados desde os anos 50, e o mais usado atualmente é o “Colgate-Emery”. Nesse processo, o ácido graxo e a glicerina são separados de maneira contínua, com água adicionada no topo de um reator com aquecimento e pressão, conforme a figura 2. Os óleos são alimentados na coluna pela parte inferior e reagem com a água num fluxo em contra corrente [25].

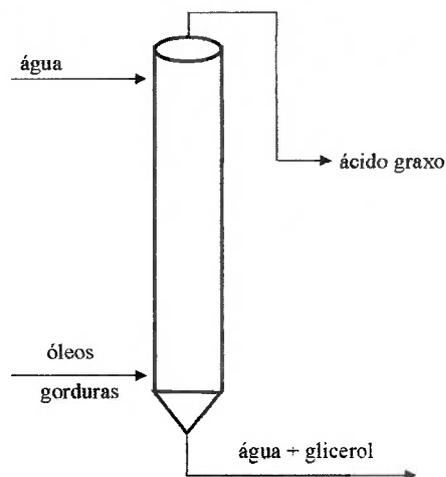
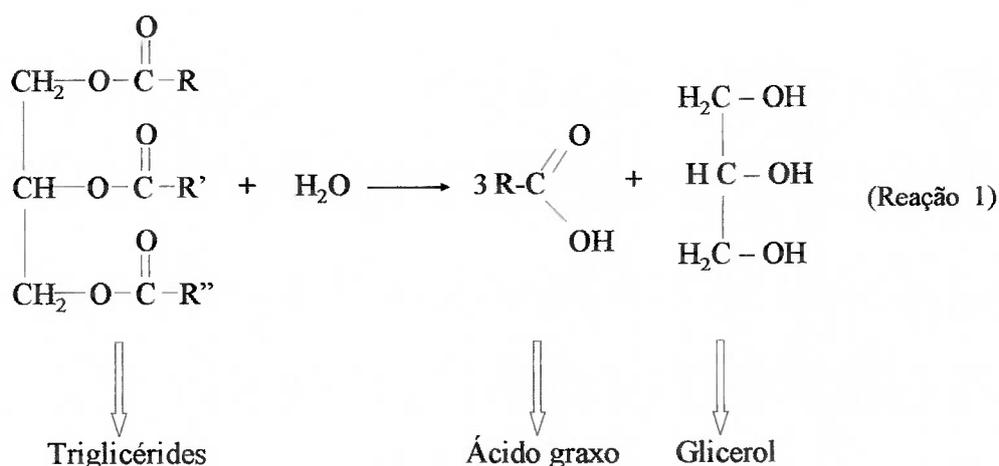


Figura 2: Fluxograma ilustrativo da produção de ácidos graxos num reator do tipo contínuo

A cisão entre o ácido e a glicerina é uma reação de hidrólise e pode ser ilustrada na reação química 1. O grupo RCOOH representa o ácido graxo final liberado pela

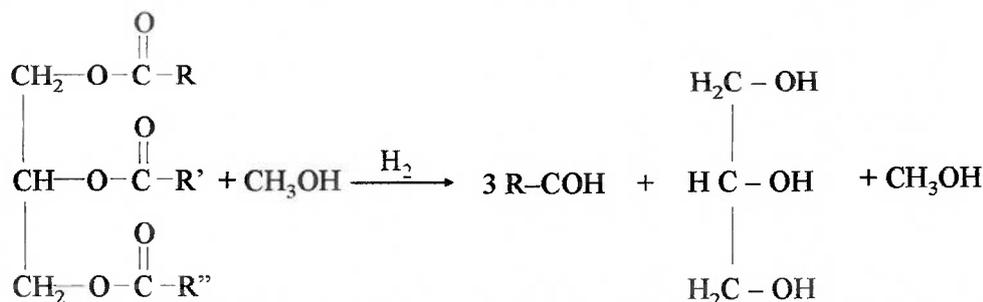
hidrólise. Como comentado anteriormente, os ácidos graxos presentes em combinação com a glicerina podem ou não ter a mesma composição química. Os triglicérides dos óleos e gorduras compõe-se de misturas, algumas contendo três ácidos graxos iguais, e outras contendo um ácido de uma composição e outros dois de outras composições. Pode-se encontrar triglicérides onde os três grupos ácidos (R, R' e R'') são distintos entre si.



As propriedades das aminas graxas variam muito em função do comprimento das cadeias ligadas ao nitrogênio e, muitas vezes, é necessário separá-las para que se obtenha as propriedades desejadas. A separação dos distintos ácidos graxos que foram obtidos durante a hidrólise se dá pelo processo de destilação fracionada, ou simplesmente fracionamento. Os ácidos graxos puros ou fracionados encontram grande campo de aplicação na mineração. Um exemplo clássico é o óleo de soja e o "tall oil", que são ricos nas frações C18, respectivamente oléico e linoléico, cujos ácidos graxos são largamente usados no Brasil e no mundo como coletores na flotação de fosfatos [26- 27].

Os álcoois graxos também são produzidos por um processo de cisão mas que utiliza metanol (CH₃OH) ou soda (NaOH) ao invés de água. A reação é denominada intertroca de ésteres. Como resultado desse processo, se obtém um éster metílico do

ácido graxo correspondente e glicerina. Posteriormente o éster será hidrogenado para a obtenção final do álcool de acordo com a reação 2 [25].



(reação 2)

Os álcoois graxos também podem ser obtidos através de reações com alfa olefinas² e quando se deseja cadeias ímpares, normalmente essa é a matéria prima utilizada. Como mostrado na tabela 1, os óleos naturais apresentam uma insignificante quantidade de cadeias ímpares em sua composição e sua separação dos demais componentes torna-se bastante ineficiente, fazendo com que seu custo seja elevado com relação ao similar sintético.

A partir da obtenção dos ácidos e álcoois graxos, torna-se possível à produção de vários tipos de aminas, que, por sua vez, também poderão tomar parte em processos de obtenção de outros derivados nitrogenados.

Com o breve conhecimento da origem da parte graxa que compõe as aminas, pode-se agora detalhar os principais produtos e suas rotas industriais de obtenção. As propriedades das aminas como tensoativos e coletores serão discutidas nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

Apesar da reconhecida importância dos ácidos graxos como insumos de flotação, o foco desse trabalho é comentar essas matérias primas somente como

² Alfa olefinas são hidrocarbonetos insaturados de fórmula genérica C_nH_{2n} . O nome alfa se refere à posição da insaturação

intermediários para síntese de derivados nitrogenados e esse assunto ficará restrito ao que foi discutido anteriormente.

A figura 3 sintetiza as possíveis rotas de produção das aminas e seus derivados que serão discutidas em detalhes entre os itens 3.1 a 3.7.

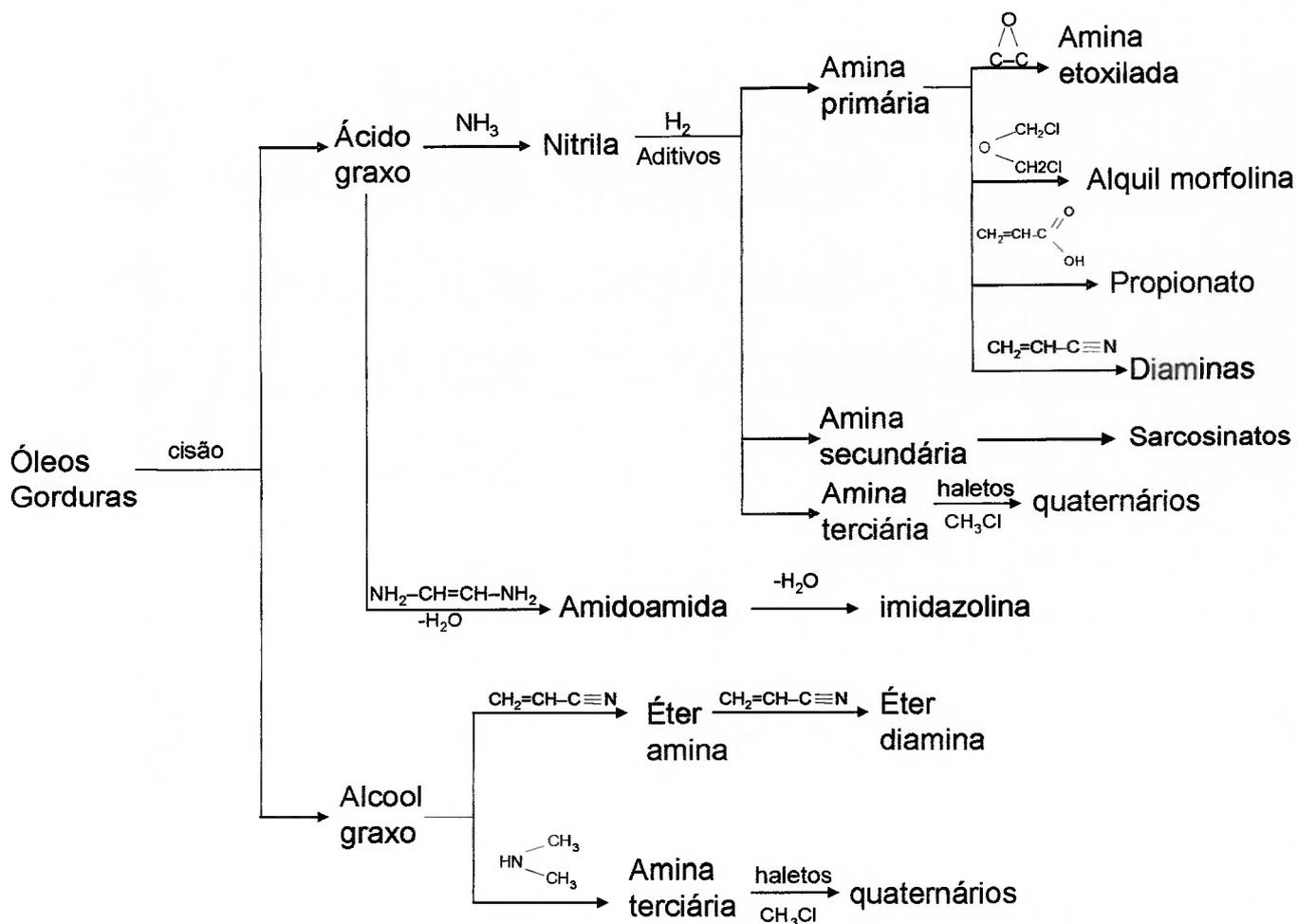


Figura 3: Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados

3.1 Aminas primárias (N-alquilaminas)

As aminas primárias são produzidas a partir de hidrogenação catalítica de nitrilas graxas, que são compostos com uma tripla ligação entre o carbono e o nitrogênio (R-CN). Os ácidos graxos, como o de sebo ou coco, são convertidos em nitrilas a partir da reação com amônia gasosa. O reator de nitrilação pode ser do tipo contínuo ou em bateladas. O processo contínuo é mais produtivo e confere ao produto final maior constância de qualidade. Os processos em batelada apresentam a vantagem de serem mais flexíveis, uma vez que se pode variar mais facilmente o tipo de nitrila que se deseja obter e também produzir quantidades menores do que nos reatores tipo contínuo.

As principais reações que ocorrem no reator durante o tempo da síntese da nitrila são todas reversíveis e o cuidado com a temperatura é crucial para o sucesso de formação desse produto. A reação pode ser simplesmente descrita por:



Apesar da reação 3 parecer muito simples existem uma série de outras reações intermediárias que ocorrem durante o processo e evoluem com o aumento da temperatura até a total formação da nitrila.



É importante comentar que a produção de nitrilas graxas nada mais é do que a extensão da produção de amidas cujo aumento da temperatura e adição de amônia, elimina moléculas de água e dirige a reação para as etapas posteriores até a conversão das amidas em nitrilas.

A partir das nitrilas graxas, obtém-se as aminas primárias através da reação com hidrogênio em alta pressão e com presença de catalisador, normalmente tipo Ni-Raney para processos em batelada. A reação que se processa é a seguinte:



Essa reação é bastante exotérmica e amônia é usada para ajudar a suprimir a formação de aminas secundárias, que nesse caso podem ser removidas do produto principal por um processo adicional chamado de destilação.

O grau de saturação da cadeia carbônica poderá ser controlado pela pressão e pelo tempo da etapa de hidrogenação. Se o ácido graxo precursor for rico em duplas ou triplas ligações elas poderão ser saturadas com a adição de mais H_2 e com tempo de reação mais longo. Como será observado no capítulo 6.4.2, o grau de saturação das aminas primárias é particularmente relevante nos processos de concentração de silvita.

3.2 Diaminas (N-alkil 1-3diaminopropano)

Conforme descrito nas reações 5 e 6, a seguir, as diaminas são obtidas a partir das aminas primárias que irão reagir com ACN formando inicialmente uma aminonitrila e posteriormente, após hidrogenação, fornecerão o produto final.



Outras poliaminas podem ser produzidas reagindo sucessivamente o produto da reação 6 com mais ACN e assim sucessivamente. Um cuidado adicional deve ser tomado quando se deseja produzir poliaminas, pois, à medida que se adiciona mais ACN maior será a tendência de formação de polímeros acrílicos que são difíceis de remover no processo industrial e prejudicam seriamente a performance de flotação.

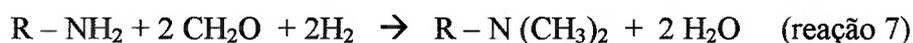
Entre as poliaminas, as diaminas são aquelas que apresentam maior uso como agentes de flotação no Brasil. Concentrados de pirocloro são obtidos com o uso desses compostos.

3.3 Sais de amônio quaternários (haletos de alquiltrimetilamônio ou haletos de dialquildimetilamônio)

Os elétrons desemparelhados do nitrogênio conferem comportamento básico aos compostos amínicos e, como comentado por SOLOMONS [22], devido a essa moderada basicidade, o nitrogênio é capaz de aceitar um próton ou um radical orgânico advindo de haletos reativos tipo R-X ou Ar-X³ formando compostos quaternários que exibem geometria tetraédrica.

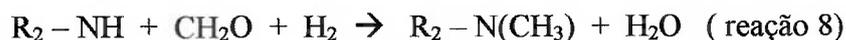
Os processos de quaternização mais comuns consistem da reação de uma amina terciária, tipo R₃ – N, onde R pode ser composto de um GA e dois grupos metil, ou mesmo dois GA e um grupo metil, com um haleto de alquil ou aril. Não se tem conhecimento do uso de haletos de trialquilmetilamônio como agentes de flotação, mas esses compostos são empregados em processos de obtenção de terras raras pelo método de extração por solventes, mais especificamente no beneficiamento de urânio. Essa aplicação não será tratada no decorrer dessa dissertação, pois este processo está no limite entre a mineração e a metalurgia, não sendo, portanto, foco desse trabalho.

As aminas terciárias podem ser obtidas por diversas rotas de produção. As alquildimetilaminas podem ser sintetizadas como apresentado na seção 3.1, a partir de ácidos graxos, formando nitrilas e posteriormente aminas primárias, que seriam as matérias primas para a síntese de seus parentes terciários. A reação 7 envolve uma grande quantidade de formol que é o agente doador dos grupos metil que se ligarão ao nitrogênio.

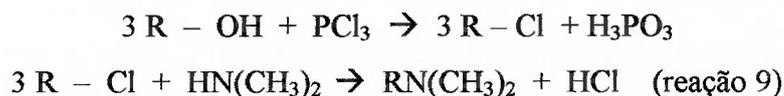


³ X poderá ser o cloro, bromo ou sulfato, o que fornecerá respectivamente os haletos cloreto e brometo de metila e o dimetil sulfato.

Para se obter os produtos terciários tipo dialquilmetilaminas, procede-se da forma descrita no capítulo 3.1, reação 4, porém sem a adição de amônia, o que gera uma grande quantidade de amina secundária tipo $R_2 - NH$. Essa amina secundária dialquílica, reagirá com formol dando a amina terciária conforme descrito a seguir.



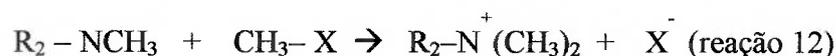
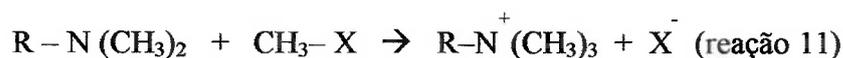
Um outro processo bastante eficiente de obtenção de aminas terciárias consiste em uma alternativa à rota de nitrila proposta por POTTS, RALSTON E POOL [13-15] e é ilustrada na reações 9 e 10. O produto terciário pode ser obtido através da reação de álcool com tricloreto de fósforo e posteriormente com dimetilamina fornecendo uma amina terciária da seguinte forma :



Outra opção para obtenção desses compostos pode se dar através da reação do álcool graxo com dimetilamina na presença de hidrogênio e um catalisador de cobre (reação 10). Essa seria a rota mais curta para obtenção das aminas terciárias sendo aquela que é mais usada industrialmente.



As aminas terciárias, independentemente do seu processo de obtenção e de serem mono ou dialquílicas podem ser quaternizadas pela reação com os haletos de alquila, CH_3X ou $(CH_3)_2X$ conforme a reação 11 e 12.

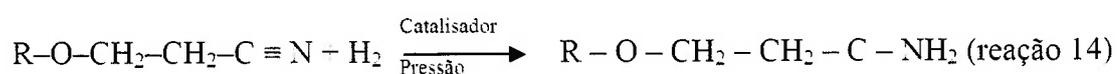


Após essas reações, as aminas resultantes passam a ser genericamente chamadas de sais quaternários de amônio. Esses produtos são sempre comercializados em solução hidro-alcoólica onde EtOH e IPA são os solventes mais usados. Os produtos dessa classe têm encontrado aplicação em processos de flotação de calcita e magnesita quando se deseja separá-los de minerais de ganga da família dos silicatos.

3.4 Éter aminas (N-alquiloxipropilamina) - EA

Devido ao seu elevado valor agregado e ao volume utilizado, esta é a classe de produtos dentre os derivados de aminas que apresenta a maior relevância entre todos os diferentes tipos de coletores catiônicos usados em mineração. Estima-se que 4.000 toneladas desse produto sejam consumidas anualmente no Brasil, gerando uma receita líquida aos fabricantes de mais de R\$ 25 milhões / ano⁴. Atualmente, todos os processos de flotação de silicatos presentes nos itabiritos de Minas Gerais são feitos com EA, volume esse que deve corresponder a mais de 95 % do total consumido desse reagente.

As EA são obtidas em duas etapas a partir da reação de um álcool graxo com ACN segundo a reação 13, também chamada de "Michael Addition" ou reação de adição [28]. Posteriormente o produto dessa reação, chamado de éter nitrila, será hidrogenado cataliticamente a alta pressão, conforme a reação 14.

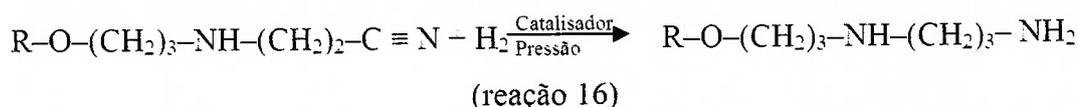
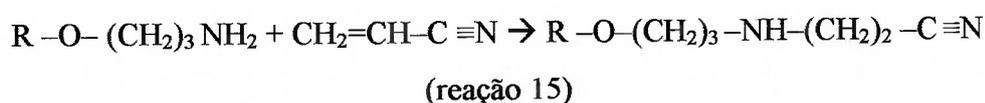


A fonte do álcool graxo pode ser tanto sintética (mineral) ou natural derivada de óleos, sendo que os mais comuns são os derivados de cadeias C10 como o iso-decanol de origem sintética e o n-decanol de origem vegetal.

⁴ Valor obtido estimando-se um preço de mercado de US\$ 2,20 / kg e considerando uma taxa de câmbio (US\$ → R\$) de 2,90.

3.5 Éter diaminas (N-alkiloxipropil-1,3 diaminopropano) - EDA

Da mesma forma que as diaminas e poliaminas descritas na seção 3.2, as éter diaminas e demais éter poliaminas, são fruto da reação das éter aminas mencionadas no capítulo anterior com ACN formando uma éter nitrila (reação 15), seguidas de hidrogenação e a final formação da éter diamina (reação 16). Da mesma forma que descrito no capítulo 3.2, também aqui se evidenciam as propriedades de formação de polímeros acrílicos advindos da ACN, cuja presença impede a completa hidrogenação das aminas e sua ocorrência no produto final influencia negativamente as características tensoativas desses produtos.



Existe uma patente [29] depositada no INPI⁵ que descreve as vantagens de se combinar as EA com EDA em processos de concentração de hematita. Essa combinação é usada comercialmente com sucesso pela empresa Samarco no processamento do itabirito da Mina de Germano em Mariana – MG.

3.6 Amino ácidos (alquiliminopropionato e alquilmetilsarcosinato) - anfotéricos

Até agora tratamos os reagentes de flotação contendo somente grupos funcionais nitrogenados. Os amino ácidos, entretanto, contêm dois grupos funcionais na mesma cadeia hidrocarbônica, sendo um grupo amina e um grupo carboxílico.

Existem diversos nomes que podem ser atribuídos à classe de produtos que designam os amino ácidos. Os mais comuns são os sarcosinatos, propionatos e

⁵ INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, órgão ligado ao MIC - Ministério da Indústria e Comércio que regula e fiscaliza os assuntos referentes a marcas e patentes no Brasil

glicinatos. Dentre esses, os de maior interesse e importância para a mineração são os sarcosinatos e propionatos. Os primeiros têm sua estrutura molecular descrita na figura 4 e são produzidos através da reação de haletos de alquila ou ácido cloroacético com metilalquilaminas.

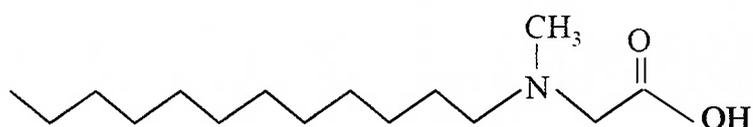
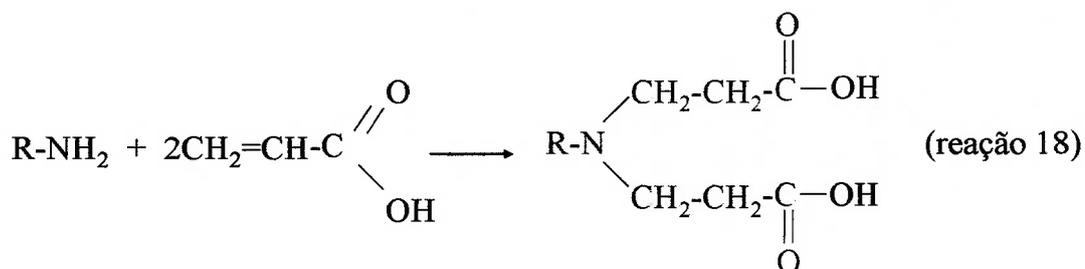
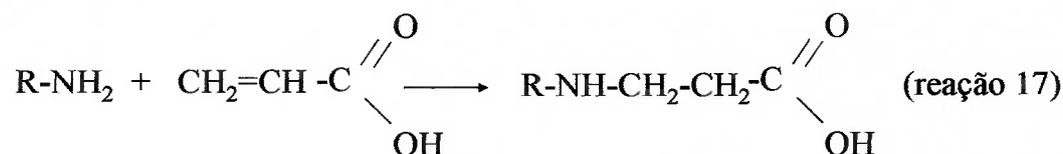


Figura 4: Estrutura química de um sarcosinato

Os propionatos são sintetizados a partir de aminas primárias ou secundárias que reagem com ácido acrílico de acordo com as reações 17 ou 18 que dependendo da relação molar entre a amina e o ácido fornecerá moléculas com um ou dois grupos carboxílicos.

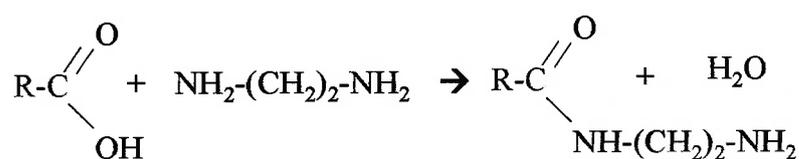


Os produtos anfotéricos encontram aplicação em processos de flotação de fosfatos do tipo encontrado em Cajati-SP, onde a apatita se encontra associada a carbonatos. O INPI tem registro de uma patente [30] que descreve o uso desses produtos nos processos de flotação de fosfatos carbonatíficos. A literatura também faz referência ao uso de anfotéricos tipo propionatos na flotação de fosfatos no oriente médio [31].

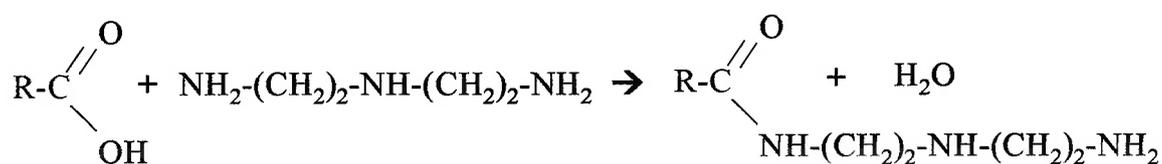
3.7 Outros Derivados de Aminas

Os derivados nitrogenados descritos até agora são aqueles que vêm sendo efetivamente usados pelas mineradoras no Brasil. Entretanto, existem outros produtos com potencial chance de uso e que, se não estão sendo investigados, deveriam ser objeto de uma avaliação mais cuidadosa por parte da indústria. Esses reagentes são:

i. Amidoaminas (alquilamidoetilamina ou alquilamidopropilamina): Caracterizam-se por ter um grupo amida e um grupo amina combinados em uma mesma molécula. Normalmente esses produtos são sintetizados a partir de uma reação de ácidos graxos com poliaminas (etilenoaminas) de cadeias curtas e/ou derivados de ACN. Na síntese desses compostos, ocorre liberação de água que é posteriormente retirada do processo através de vácuo sendo condensada em equipamentos próprios. Por isso, esse grupo de produtos também é conhecido por “fatty amine condensate” sendo largamente utilizadas em processos de flotação de duplo estágio dos fosfatos na Flórida – EUA [32]. Tais produtos são sintetizados através de uma reação onde o ácido graxo reage com as etilenoaminas [33]. A reação 19 mostra uma reação realizada com a EDA (etilendiamina) enquanto a reação 20 mostra a reação com a DETA (dietilenotriamina).



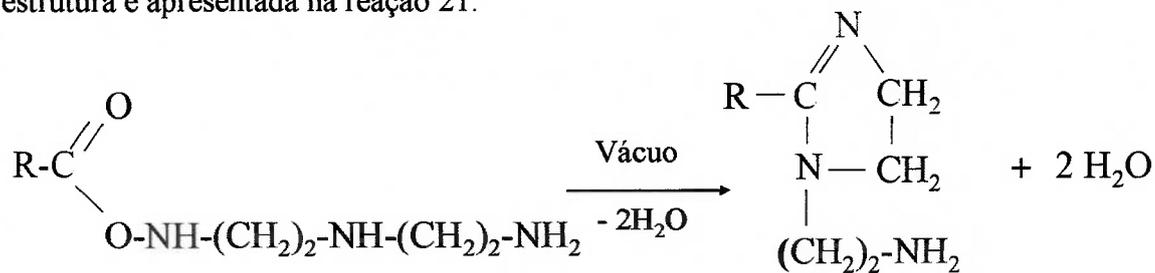
(reação 19)



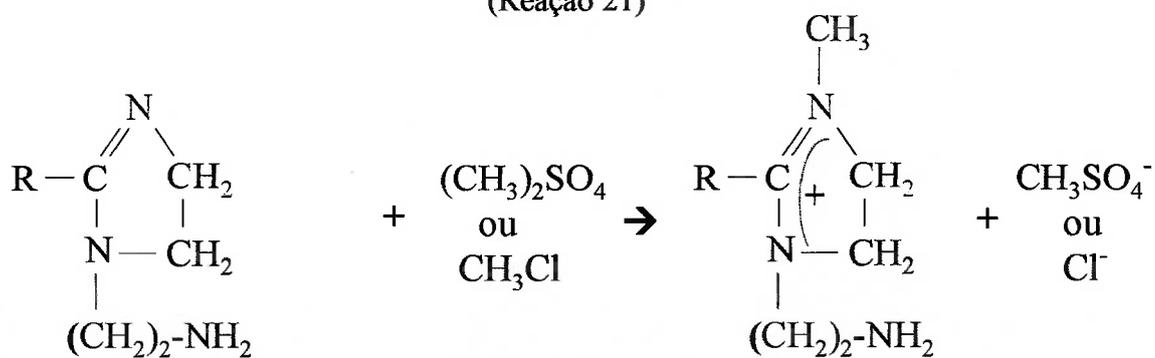
(reação 20)

É importante comentar que a produção das amidoaminas, apesar de serem descritas de maneira muito simples, são bastante difíceis de serem produzidas quando se deseja um satisfatório grau de pureza ($> 80\%$). Ocorre que o ácido graxo “não enxerga” diferença entre os dois nitrogênios existentes na extremidade das etilenoaminas. Por conta disso existe uma forte tendência de formação de bis-amidas que não apresentam serventia alguma como coletores de flotação. Dessa maneira, o controle de processo, os aditivos e catalisadores usados são de fundamental importância para a correta produção desses insumos.

i.i. Imidazolininas (4,5 dihidro, 2alquil, imidazol, 1 etanolamina): Sua síntese é uma extensão da produção das amidoaminas, mas a estequiometria e o tipo da amina usada conjuntamente com o ácido graxo é que determinarão a formação desse produto. O resultado da reação 20 será a matéria prima básica para a fabricação desses compostos. Através de um grande vácuo, a amidoamina obtida nessa reação perderá mais uma molécula de água, fechando-se o anel e finalmente formando a imidazolinina, cuja estrutura é apresentada na reação 21.



(Reação 21)

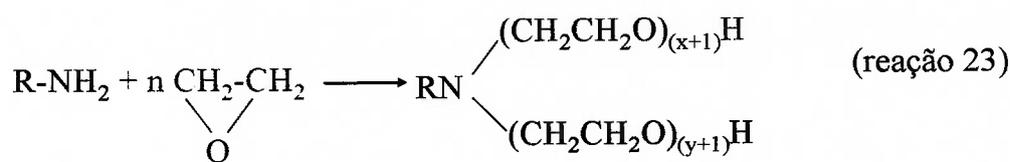


(Reação 22)

Posteriormente esse produto poderá ser quaternarizado (reação 22) gerando um novo derivado nitrogenado chamado imidazolinium. Na reação descrita, o haleto reativo usado foi o dimetilsulfato, mas outros haletos de alquila também podem ser utilizados sem dificuldades.

As imidazolininas foram, por algum tempo, usadas como coletores de nióbio na CBMM em Araxá [34] e apresentam potencial uso na flotação reversa de silicatos em minérios calcíticos.

i.i.i. Aminas Alcoxiladas (polioxietileno (n) alquilamina): O óxido de etileno ou de propileno, também chamados de óxidos de alquilenos, reagem com as aminas primárias e secundárias numa reação chamada alcoxilação, substituindo o hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio como descrito na reação 23 a seguir:



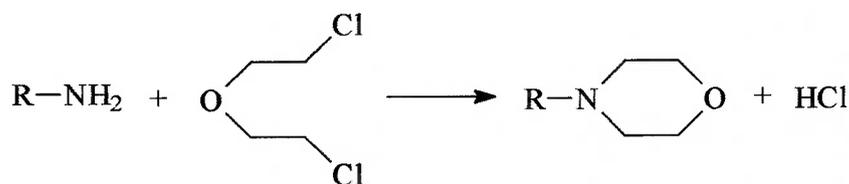
As aminas graxas etoxiladas se ionizam em água em alguma extensão e os produtos com 2 a 4 moles de óxido de etileno são moléculas tensoativas ainda com algum caráter catiônico. À medida que a quantidade de óxido de etileno aumenta, as propriedades catiônicas da molécula se reduzem até que essa função passa a ser residual e as características do tensoativo passam a ser majoritariamente não iônicas [35].

Esses tipos de aminas não são usadas atualmente em processos de flotação no Brasil, mas existem patentes internacionais [36] que descrevem a possibilidade de uso de aminas com 5 a 10 moles de óxido de etileno como agentes de flotação de minérios de zinco. Além disso, o uso dessas aminas deveria ser mais investigado principalmente em processos onde ácidos graxos etoxilados são usados como agentes espumantes. Geralmente esses produtos, incluindo os ácidos, apresentam uma distribuição tipo não normal ao redor do valor nominal de moles de óxido de etileno. Dependendo do grau de

etoxilação pode existir uma significativa quantidade de ácidos graxos não etoxilados que estariam atuando como coletores ao invés de serem simples espumantes. Esse fenômeno é observado na flotação de nióbio em Araxá, onde ácido graxo etoxilado é usado como auxiliar de espumação. Nesse caso, frações de ácidos não etoxilados podem interferir de maneira negativa no processo e flotar a barita que se deseja remover do pirocloro.

i.v. Alquil Morfolinas (tetrahidro, alquil, 1,4 oxazina): Esses produtos são fruto da reação de aminas primárias com eterdicloroetileno, formando HCl como subproduto. A reação 24 é descrita a seguir e resulta em um produto cíclico cujo radical alquil – R – pode variar de 12 a 18 carbonos.

Alquil morfollinas de sebo, coco ou mesmo misturas, são reportadas [37] como sendo passíveis de serem usadas em processos de flotação de halita quando se deseja separar esse sal de outros como silvita e carnalita. Ainda se tem pouca experiência com o uso desse composto no Brasil, mas seu uso está sendo bastante investigado nos processos de flotação de sais encontrados na região dos “salares”⁶ do deserto de Atacama no Chile.



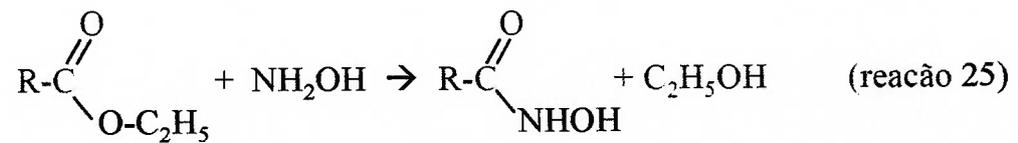
(reação 24)

v. Alquil Hidroxamatos (alquilhidroxilamida): O uso dessas moléculas tem sido bastante investigado pelo “Florida Institute of Phosphate Research” que recentemente publicou um relatório completo [38] a respeito do uso desse produto na flotação de

⁶ Salar é um termo Espanhol que serve para designar um depósito de sais. Os salares do Chile encontram-se em um platô entre o oceano pacífico e a cordilheira andina e faz parte da região do deserto de Atacama, considerado o mais seco do mundo. São ricos em KCl, NaCl, KNO₃, dentre outros. Boa parte dos sais disponíveis nessa região são separados por flotação.

fosfatos sedimentares do sul da Flórida – EUA. Soluções alcoólicas contendo alquil hidroxamatos teriam uma funcionalidade semelhante aos coletores à base ácidos graxos e óleo, mas com a vantagem de terem uma maior seletividade.

A obtenção desse composto se dá através da reação de um éster com uma hidroxilamina como descrito na reação 25.



4. CONTROLE DE QUALIDADE E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS COLETORES CATIONICOS

No capítulo 3, foram apresentadas as rotas de produção e a estrutura química dos principais coletores derivados de aminas usados na flotação de minérios brasileiros. Problemas na composição ou na qualidade dos coletores apresentados são, na maioria das vezes, gerados por falhas nos processos de produção ou na matéria prima que os origina. O engenheiro tratamentista não possui, via de regra, controle algum sobre os processos de fabricação dos produtos químicos consumidos na usina de concentração, mas pode fazer uso de procedimentos e dados analíticos para certificar-se de que os coletores que utiliza estão dentro de certas especificações que asseguram sua composição, qualidade e desempenho. O objetivo desse capítulo é discutir os parâmetros analíticos mais importantes e que geralmente fazem parte dos certificados de análise dos derivados nitrogenados. A metodologia dos testes foi cedida pela empresa Akzo Nobel [39] e confirmadas pela literatura [40, 41]. Existem duas organizações que tem aprimorado os testes das aminas e seus derivados. Os métodos de análise propostos pela ASTM⁷ e AOCS⁸ são mundialmente aceitos para determinação de uma série de propriedades desses produtos e são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Métodos de análise de aminas e derivados [40;41]

Método	AOCS	ASTM
Índice de amina	Tf 1A / 1B-64	D 2073 e D 2074
Índice de Iodo	Tg 2A-64 para aminas e Tg 3A para quaternários	D 2075 D 2078
Índice de neutralização e de acidez	Te 1A-64	D 1980
Ponto de fusão	Cc 3B-92	-
Ponto de turvação	Cc 6-25	-
Inflamabilidade (flash point)	Tn 1A	D 92

⁷ ASTM é a sigla para “American Society for Testing Materials”.

⁸ AOCS é a sigla para “American Oil Chemists Society”.

4.1 Índice de amina (IA)

Levando-se em conta que as aminas apresentam característica básica, a determinação do IA é uma forma de expressar o teor desse composto presente em uma certa amostra. O valor de IA é obtido através da titulação de uma massa definida do derivado de amina com uma solução de um ácido forte (ácido clorídrico ou perclórico). Nessa operação determina-se a quantidade de ácido necessária para neutralizar um grama do derivados de amina, cuja grandeza é expressa em mg KOH/g. Para exemplificar suponha uma amostra de amina de 1,0 grama que foi titulada com solução de ácido clorídrico 0,2 M. O volume de ácido gasto foi de 19,15 ml.

$$IA = \left(\frac{V_{(ml)} \cdot M}{m_{(g)}} \right) \cdot \text{MOL KOH}$$

(equação 1)

$$IA = \left(\frac{19,15 \cdot 0,2}{1,0} \right) \cdot 56,1$$

$$IA = 214,9 \text{ mgKOH/g}$$

Portanto, dependendo da origem da amina, podem ser estabelecidas faixas de especificação para o IA. Isso posto, algumas interpretações em relação aos valores de IA podem ser assumidas. Um valor de IA muito baixo indicará a presença de outros produtos que não as aminas e que podem ser subprodutos gerados em alguma etapa durante o processo de síntese. Valores de IA baixos para aminas primárias ou EA, podem indicar a presença de nitrilas não hidrogenadas no caso do primeiro, ou eternitrilas ou álcool graxo e ACN livres, quando se tratar de EA.

De qualquer maneira, valores de IA abaixo do especificado sempre indicarão a presença de fases ou compostos que podem, na melhor das hipóteses, não atrapalhar eficiência da flotação, mas certamente ocasionarão alguma espécie de perda.

4.2 Índice de neutralização (IN) e Índice de acidez (IAc)

As aminas e seus derivados são, em geral, insolúveis em água suas propriedades catiônicas somente se expressarão quando esses compostos puderem se ionizar em meio aquoso. Por isso, as aminas são geralmente comercializadas na forma de sais. Após reagirem com um ácido fraco, o grau de neutralização dependerá da aplicação final, podendo resultar em sais de amina 100% neutralizados ou mesmo frações.

Assim como o IA, o IAc, é uma forma de expressar o teor de ácido presente na amostra de derivado de amina, após sua neutralização. Sua determinação acontece de forma análoga ao IA. A diferença é que a amostra de derivado de amina neutralizada, é titulada com uma solução de base forte, como o hidróxido de sódio ou de potássio, onde se determina a quantidade de base necessária para neutralizar o ácido presente em um grama de amostra, cuja grandeza também é expressa em mg KOH/g. A mesma exemplificação feita em 4.1 também pode ser realizada no IAc e os cálculos são realizados da mesma maneira. Portanto, a amostra de 1,0 grama de amina neutralizada, titulada com solução de hidróxido de sódio 0,2 M, cujo volume gasto da solução de ácido clorídrico foi de 15,33 ml, fornece um IAc de 172 mgKOH/g.

Também para o IAc, faixas de especificação e controle são estabelecidas e pré definidas pelos fabricantes e usuários. Quanto mais alto for o número de acidez, maior a quantidade de ácido e menor a disponibilidade do derivado de amina presente na forma não ionizada.

O índice de neutralização é expresso através da relação entre o índice acidez dividido pelo índice de aminas, como indicado na equação 2, e fornece um número que multiplicado por 100 indicará a porcentagem de neutralização da amostra.

$$IN = \frac{IAc}{IA} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Considerando os exemplos anteriores utilizados na determinação do IA e IAc, o IN é ilustrado a seguir:

$$IN = \frac{172,0}{214,9} \cdot 100 = 80,0 \%$$

Industrialmente se usam produtos com graus de neutralização que variam entre 30% e 100%. O conhecimento desses valores é particularmente importante porque as frações que não estiverem na forma de sais tenderão a se comportar como tensoativos não iônicos tendo uma enorme influência na formação do filme hidrofóbico que se forma na superfície das partículas de minério. Esse efeito será mais discutido no capítulo 6.

4.3. Ponto de turvação (Cloud Point) e Ponto de claridade (Clear Point)

O ponto de turvação é a temperatura na qual um líquido começa a exibir sinais de turvação, ou precipitação visível durante o resfriamento.

Em geral, o ponto de turvação é determinado pelo resfriamento de uma dada amostra fazendo-se a observação da temperatura na qual surgem os primeiros sinais de turvação ou precipitação. Essa determinação é normalmente feita com o produto tal qual, podendo também ser feita com uma diluição aquosa ou em um solvente específico. Alguns surfactantes não iônicos podem ter mais de um ponto de turvação e suas propriedades podem ser bastante exploradas trabalhando-se em diferentes temperaturas. Em geral essas características não são usadas em flotação, pois a temperatura de trabalho dos coletores é praticamente a mesma ao longo de todo processo.

O ponto de Claridade refere-se à situação oposta a ponto de turvação, sendo a temperatura na qual um produto turvo se torna claro, ou quando desaparece a turvação. Idealmente os pontos de claridade e turvação para um produto devem ser os mesmos,

porém devido a pequenas diferenças entre a cinética e a físico-química do aquecimento e resfriamento, alguma diferença pode ser observada.

Esses dois parâmetros são importantes de serem avaliados pelo engenheiro tratamentista porque a turvação de uma solução contendo um coletor ou qualquer outro reagente mostra a existência de duas fases, caracterizando que não existe uma completa dissolução do composto químico no meio aquoso.

4.4. Índice de iodo (IV)

O índice de iodo é usado para expressar o grau de insaturação de uma variedade de produtos. Ele é definido como a quantidade de iodo consumido, em gramas, na titulação de 100 gramas de uma dada amostra. Cada dupla ligação contida na cadeia do hidrocarboneto irá reagir com um mol de iodo. Para determinar o IV, uma amostra padrão de material é reagida com excesso de iodo sendo que esse excesso é medido por titulação com tiosulfato de sódio. Quanto maior o índice de iodo maior será o grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica do coletor.

Uma amina oléica, por exemplo, tem um IV ~ 90 cg I / grama enquanto que uma amina esteárica, tipo octadecilamina, esse valor é < 3 cg I / g [42]. Observando-se a tabela 1 pode-se notar que o ácido oléico apresenta uma insaturação enquanto a esteárica é totalmente saturada⁹, comprovando a diferença entre esses valores.

4.5 Ponto de fusão, temperatura de amolecimento e “Pour Point”

O ponto de fusão é simplesmente interpretado como a temperatura na qual um sólido funde. É muito comum que os derivados nitrogenados não tenham um ponto de fusão definido, mas sim uma faixa de temperatura na qual isso ocorra. Esse efeito acontece porque quase sempre existem misturas de cadeias carbônicas presentes em um mesmo produto. Como cada cadeia tem seu ponto de fusão definido, em geral diferente das demais, passa a fazer sentido o conceito de faixa de fusão. À medida que a

⁹ Se as aminas fossem 100% saturadas o IV seria zero e não < 3 como citado. Acontece que industrialmente não se consegue obter produtos com pureza de 100 % gerando essa pequena discrepância entre os valores teóricos e os reais.

temperatura aumenta o sólido exibe sinais de amolecimento formando uma pasta cuja viscosidade vai decrescendo à medida que a temperatura aumenta até que todo sólido tenha se transformado em um líquido.

A figura 5, apresentada a seguir, descreve o comportamento do ponto de fusão de aminas primárias de cadeias pares e ímpares e também dos seus respectivos sais na forma de acetatos. Interessante notar que o ponto de fusão dos sais são bastante mais elevados que das aminas não neutralizadas [18].

As aminas mais usadas em processos de flotação (EA e EDA) são líquidas à temperatura ambiente, mas existem outros coletores, como as aminas primárias e diaminas, que podem ser sólidas dependendo do GA.

O “pour point” ou ponto de escoamento é definido como sendo a menor temperatura na qual um líquido deverá escoar ou fluir. Para o engenheiro tratamentista essa propriedade estará relacionada ao conceito de manuseabilidade do produto. Se o ponto de escoamento for alto, o derivado de amina será encarado como um sólido e por outro lado, se o valor for baixo, ele poderá ser tratado como um líquido de alta viscosidade.

A determinação dessas propriedades é de grande relevância àqueles que manuseiam produtos químicos. Dependendo da região no Brasil as amplitudes térmicas podem ser significativas e problemas como a solidificação de reagentes pode se tornar uma realidade em certas épocas do ano.

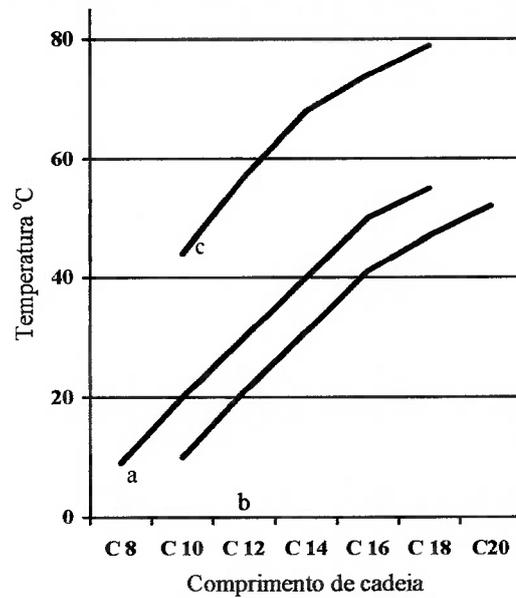


Figura 5: Temperaturas aproximadas de fusão de aminas primárias lineares: (a) pares; (b) ímpares e (c) seus respectivos acetatos [18].

4.6 Temperatura de inflamabilidade (flash point)

Trata-se de um valor de temperatura em que um composto líquido ou sólido volátil desprende vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar próximo à superfície do composto ou dentro da embalagem que o encerra [43].

Essa medida é de particular importância quando se trabalha com sais de amônio quaternário que podem conter IPA ou EtOH como solventes.

O conhecimento do "flash point" é acima de tudo uma condição de segurança para aqueles que trabalham com produtos químicos em qualquer segmento industrial e nunca deve ser desprezado.

5. AS AMINAS COMO TENSOATIVOS E SUAS PROPRIEDADES

5.1 Definições de tensoativos e surfactantes

Existe uma área confusa envolvendo as definições de tensoativos e surfactantes. Em inglês existe somente o termo “Surfactant”, que é a contração das palavras “Surface Active Agents”, e são definidos pelo “Condensed Chemical Dictionary” [21] e pelo “Compendium of Chemical Terminology” [44] como sendo qualquer composto que afeta a tensão superficial quando dissolvido em água ou como sendo aquele composto que modifica a tensão interfacial de dois meios. Em português existe tanto o termo surfactante como o termo tensoativo, sendo que, pelas definições, tensoativo é aquele que reduz a tensão superficial tendo o termo inglês “surfactant” como sua tradução literal. Já a palavra surfactante pode ser compreendida como sendo um agente orgânico de superfície, ou seja, algum composto que altera as propriedades superficiais de um certo meio não necessariamente reduzindo sua tensão superficial [44]. Isso posto, pode-se concluir que todo tensoativo é um surfactante, mas o oposto nem sempre é verdadeiro.

Outra definição de tensoativos extraída do “Surfactants in consumer products” [45] é mais abrangente e não pressupõe o conhecimento do conceito de tensão superficial, que será discutido no capítulo 5.2. Ela descreve esses produtos como substâncias com estrutura molecular que possuem uma parte hidrofílica (afinidade com água) e uma porção hidrofóbica (aversão à água), sendo que a primeira é normalmente composta por um hidrocarboneto e a segunda por uma parte iônica ou polar, classicamente descrita pela figura 6. Como ilustração pode-se imaginar uma molécula de sabão, que segundo a literatura [46] é o mais antigo dos tensoativos utilizados pelo homem, o qual se notícia como sendo produzido pelos antigos Sumérios no ano 2.500 AC.

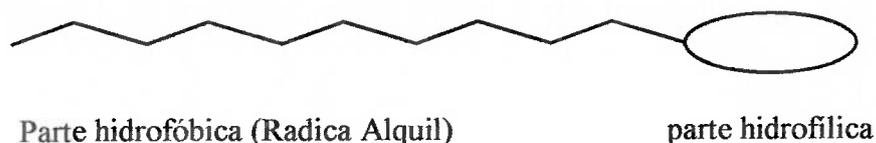


Figura 6: Esquema de um tensoativo segundo o “Surfactants in Consumers Products” mostrando a parte polar (hidrofílica) e a parte apolar (hidrofóbica) [46].

A carga elétrica que compõe a parte hidrofílica e as inúmeras variações dos tipos de cadeias carbônicas que podem compor a parte hidrofóbica, permitem que se tenham um grande número de combinações gerando produtos distintos e com propriedades únicas. Por conta dessas inúmeras possibilidades, os tensoativos podem ser classificados de diversas formas. A mais usual e clássica agrupa os produtos enquanto sua carga iônica, dividindo-os em catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfotéricos.

Em “Surface Chemistry of Froth Flotation”, LEJA [47] classifica os reagentes usados em flotação simplesmente como sendo monopolar ou multipolares. Nessa publicação, para melhor discutir o comportamento em meio aquoso e a adsorção nas superfícies, ele define 3 classes de coletores:

- i. Tiocompostos (usados para sulfetos metálicos),
- i.i. Não-tiocompostos ionizáveis (usados como coletores e espumantes),
- i.i.i. Compostos não iônicos.

Pela visão de Leja, os derivados de aminas estariam classificados no grupo dos coletores monopulares dentro do subgrupo de não-tiocompostos ionizáveis. Essa classificação é limitada e não inclui as poliaminas que seriam multipolares porque tem mais de um grupo ionizável.

Para efeito desse trabalho é mais conveniente utilizar a classificação tradicional dos tensoativos, que considera a carga da porção polar. A seguir apresentam-se as

formas ilustrativas que designam os diferentes tipos de surfactantes com suas respectivas cargas iônicas.

Catiônicos: Tensoativo cuja porção polar é carregada positivamente quando em solução aquosa e cuja estrutura está exemplificada na figura 7.



Figura 7: Estrutura de um tensoativo catiônico

Os sais de aminas primárias e secundárias, os sais de amônio quaternário, e os acetatos de EA e EDA estão incluídos nessa classe de tensoativos.

Além das aminas, existem outros catiônicos que não são derivados nitrogenados e cujas moléculas foram estudadas em processos de flotação. Publicações recentes avaliam outros tensoativos catiônicos onde carga positiva advém de átomos de enxofre, sendo chamados de íons sulfonium. Industrialmente não se tem conhecimento de seu uso [48, 49].

i.i. Aniônicos: Tensoativo cuja porção polar é carregada negativamente quando em solução aquosa e cuja estrutura está exemplificada na figura 8.

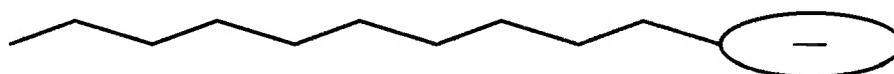


Figura 8: Estrutura de um tensoativo aniônico

Existem inúmeros tipos de tensoativos que apresentam essa característica. No que tange ao uso desses produtos como agentes de flotação os mais importantes são aqueles do grupo dos xantatos e os sais derivados de ácidos graxos.

i.i.i. Não Iônicos: Tensoativos cuja porção polar não tem carga quando em solução aquosa e cuja estrutura está exemplificada na figura 9.



Figura 9: Estrutura de um tensoativo não iônico

Em geral os produtos mais representativos dos tensoativos não iônicos, são aqueles que sofreram reações de alcoxilação¹⁰. Nessa classe estão os produtos etoxilados, sendo os alquil fenóis, álcoois, ácidos graxos e as aminas, os mais importantes. O uso desses reagentes é ainda incipiente na indústria de flotação, mas suas propriedades deveriam ser mais bem exploradas. No Brasil só se conhece o uso do “tall oil” etoxilado. Ele é utilizado como auxiliar de flotação, sendo um adjuvante de espuma na concentração de pirocloro em Araxá – MG.

i.v. Anfotéricos: São tensoativos que se caracterizam por possuir dois grupos funcionais na mesma molécula, podendo ser tanto negativos quanto positivos. A prevalência de uma das cargas dependerá do pH do meio, sendo considerado catiônico em pH ácido e aniônico em alcalino. Em pH neutro, ou próximo a sete, os tensoativos se comportarão como não iônicos e nessa condição podem também ser conhecidos como Zwitteriônicos [50].

¹⁰ Alcoxilação é também sinônimo de alquilação, cujas reações foram descritas no capítulo 3, i.i.i. - Aminas Etoxiladas

Eles funcionam de maneira distinta dependendo do pH ao qual estiverem expostos sendo que, próximos ao ponto isoelétrico, exibem um comportamento de mínima solubilidade, espumação e molhabilidade [50]. Sua estrutura está exemplificada na figura 10.

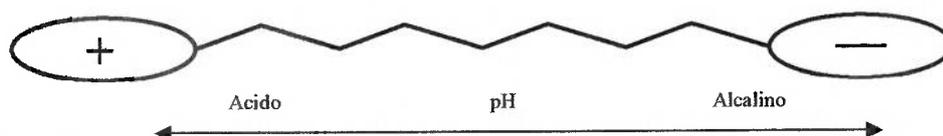


Figura 10: Estrutura de um tensoativo anfotérico e sua carga iônica de acordo com a variação do pH.

Alguns tipos de amino ácidos como os propionatos e sarcosinatos são os produtos que melhor representam os anfotéricos em processos de flotação.

5.2 Propriedades dos Tensoativos

5.2.1 - Tensão Superficial e CMC

Os usuários dos coletores de flotação muitas vezes não se dão conta que diariamente utilizam o conceito de tensão superficial, sendo seu entendimento fundamental para que se possa maximizar o desempenho desses reagentes.

Para definir o conceito de tensão superficial considere-se um líquido em equilíbrio com seu vapor conforme ilustrado na figura 11. Uma molécula no interior do líquido é solicitada radialmente pelas forças de atração das moléculas vizinhas de modo que estas forças estejam perfeitamente balanceadas e cujo somatório seja zero. Na superfície, entretanto, a atração intermolecular gera uma resultante não nula porque que o hemisfério inferior está preenchido totalmente com moléculas que a atraem, e o

hemisfério superior, por se estender além da superfície do líquido, está preenchido apenas parcialmente com moléculas que a atraem .

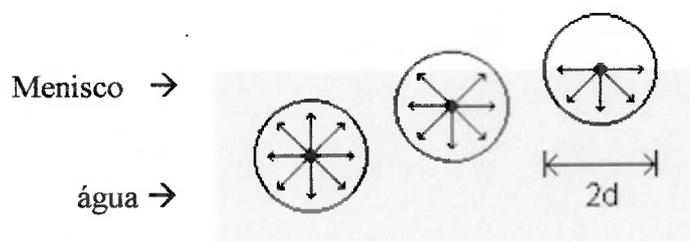


Figura 11: Balanço de forças na interface e no seio de um líquido. A resultante de forças no interior do líquido é zero enquanto que na superfície elas são a metade daquelas no interior da solução.

Na fronteira líquido - ar, o desbalanceamento das forças é máximo. Assim, existe uma forte tendência das moléculas que se encontram dentro de uma camada superficial de espessura finita serem puxadas para o interior do líquido havendo uma contração espontânea da superfície nesta direção. Por outro lado, as moléculas da camada superficial estarão se movendo também para o interior do líquido, aumentando a superfície à medida que um trabalho positivo é realizado.

Dessa forma, a superfície de um líquido pode ser aumentada ou diminuída à medida que se realiza trabalho e um certo número de moléculas passa do interior do líquido para a camada superficial.

Sendo dA uma variação infinitesimal da área da superfície de um líquido, o trabalho da força dirigida para o interior pode ser descrito pela equação 3 cuja interpretação fornece o valor de γ , coeficiente de tensão superficial ou, simplesmente, a tensão superficial do líquido.

$$dW = \gamma dA \quad (\text{equação 3})$$

As moléculas da camada superficial do líquido apresentam energia potencial maior do que as moléculas do interior, energia esta que resulta do trabalho realizado

pelas forças de atração exercidas pelas moléculas do interior do líquido sobre as que se deslocam para a superfície. Como qualquer sistema em equilíbrio se encontra no estado no qual a sua energia é mínima, um líquido em equilíbrio com seu vapor deve ter a menor área superficial possível, ou seja, devem existir forças agindo no sentido de reduzir esta área ou impedir seu acréscimo.

Um líquido se comporta, portanto, como se existissem forças tangentes à superfície, chamadas forças de tensão superficial, e o coeficiente γ pode ser pensado como a força de tensão superficial por unidade de comprimento.

Por outro lado, com raras exceções, a tensão superficial decresce com o aumento da temperatura. Com maior energia cinética, as moléculas passam menos tempo próximas umas das outras e a magnitude das forças intermoleculares diminuem de intensidade.

Tabela 3: Valores de tensão superficial γ de diversos líquidos, à temperatura de 25°C, exceto o vidro e os metais fundidos, cuja temperatura foi a de fusão dos mesmos [51].

Tipo do líquido	Tensão Superficial dynas / cm
Água	72,6
Fluorcarbonos	8 – 15
Hidrocarbonetos	18 – 30
Orgânicos polares	22 – 50
Soluções detergentes	24 – 40
Vidro fundido	200 – 400
Metais fundidos	350 – 1800

A partir do conhecimento desses conceitos e mecanismos, é possível definir a tensão superficial como sendo o trabalho necessário para aumentar a área de uma

superfície de maneira reversível em condições de temperatura e pressão constantes. A tensão superficial é uma grandeza de força por unidade de comprimento podendo ser expressa, por exemplo, em Newton por metro (N/m), dynas por centímetro (dyn/cm) ou mesmo como uma unidade de energia por área (J / m^2 ou erg / cm^2). A tensão superficial de diversos tipos de líquidos é expressa na tabela 3.

Os valores de tensão superficial podem ser medidos por uma série de métodos. Todas as técnicas descritas na tabela 4 podem fornecer valores de tensão superficial com uma boa precisão, mas cada uma delas tem suas limitações.

Quando novas superfícies são criadas o equilíbrio é atingido somente depois de algum tempo, principalmente quando se trabalha com tensoativos de cadeias longas como é o caso das aminas. Portanto, as medidas em qualquer dos métodos devem levar em conta o fator tempo como mais uma variável para que se tenha maior precisão na leitura [52].

Conforme apresentado na tabela 3, a tensão superficial da água é de aproximadamente 72 dyn/cm, sendo que esse valor é reduzido quando se introduz algum tensoativo. A razão desse efeito é mais bem visualizado na figuras 12 e 13 que ilustram a orientação dos tensoativos na interface de sistemas bifásicos, água – gás e polifásicos, ar – água – óleo. Devido à natureza química das moléculas dos tensoativos, nos sistemas mencionados, a porção hidrofóbica terá a afinidade de se combinar com outras substâncias também oleosas ou pelo menos não estar em contato com a água. Em contrapartida a parte hidrofílica tenderá permanecer em meio aquoso. Estando as partes polar e apolar da molécula firmemente ligadas, o ponto de estabilidade do sistema é atingido quando a molécula se posiciona na interface de duas fases, assim demonstrado na figura 12.

Tabela 4: Métodos usados para medir a tensão superficial com suas respectivas vantagens e limitações para líquidos puros e soluções. [52]

Método	Líquidos puros	Soluções
Perfil de gota séssil	Muito Satisfatório	Muito apropriado quando ocorre envelhecimento ¹¹
Tensiômetro de gota em rotação	Muito satisfatório para tensões superficiais ultrabaixas	Muito apropriado quando ocorre envelhecimento
Perfil de gota pendente	Muito satisfatório, mas limitado experimentalmente	Não aplicado
Altura do capilar	Muito satisfatório	Não apropriado se o ângulo de contato for diferente de zero
Placa de Wilhelmy	Muito rápido e fácil de operar; suscetível a contaminação atmosférica	Boa precisão; apropriado quando ocorre envelhecimento
Anel de Nu Nouy	Satisfatório	Não apropriado
Peso da gota	Muito apropriado quando existe suspeita de contaminação atmosférica	Limitado quando existe suspeita de envelhecimento
Pressão máxima de bolha	Difícil operação	Limitado quando existe suspeita de envelhecimento

¹¹ O termo envelhecimento se refere ao tempo necessário para que ocorra equilíbrio entre as espécies adsorvidas e em solução. Algumas técnicas são suficientemente rápidas e outras não.

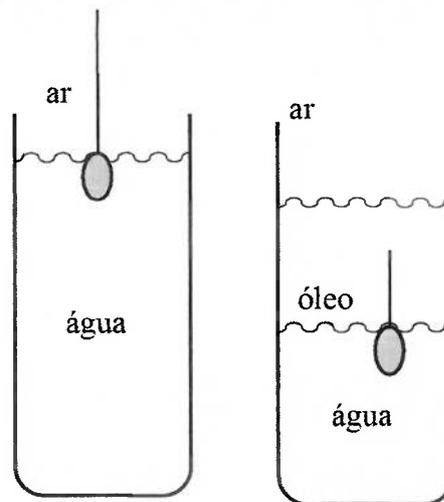


Figura 12: Posicionamento dos tensoativos na interface de um sistema bifásico (ar-água) e multifásico (ar-água-óleo).

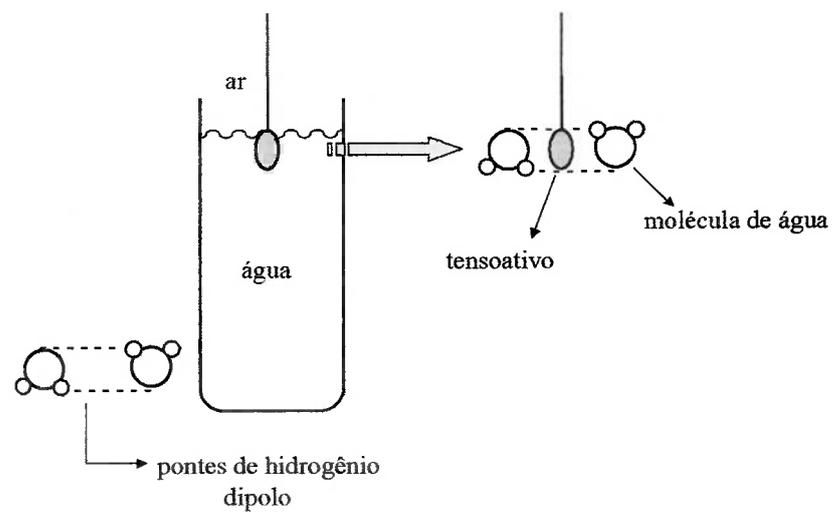


Figura 13: Ilustração do efeito da adição de tensoativos na redução da tensão superficial da água.

A influência do grupo polar se estende aos átomos adjacentes da cadeia carbônica ao ponto que os primeiros grupos metila tem um caráter polar mais pronunciado que seus congêneres mais distantes. Quando se introduz um tensoativo em um sistema aquoso, as moléculas se posicionarão na interface e a medida que mais produto é adicionado passará a existir um filme onde os primeiros 4 ou 5 carbonos que compõem o RA tendem a ficar submersos na fase aquosa enquanto o restante da cadeia se estende à fase vapor ou a fase não aquosa [53]. As moléculas do tensoativo tenderão a se posicionar de maneira descrita na figura 14.

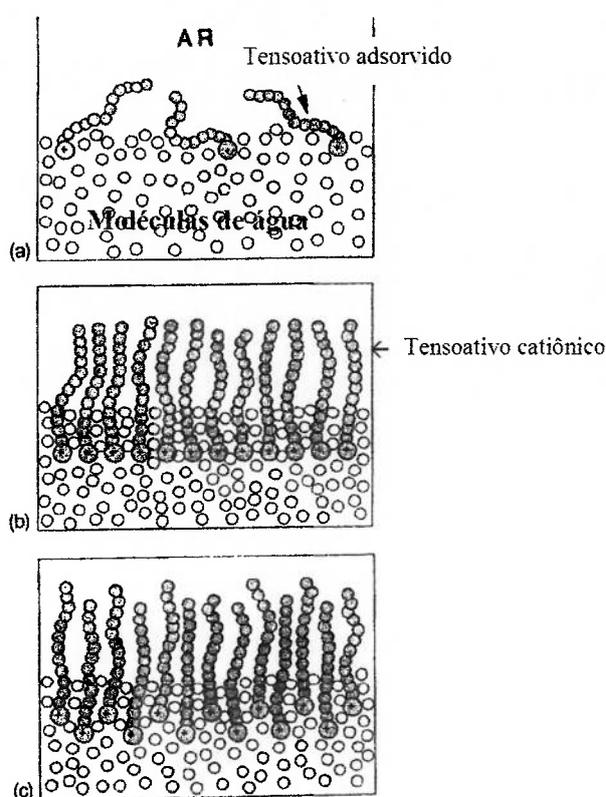


Figura 14: Ilustração da estrutura da camada de adsorção mostrando os primeiros átomos da cadeia carbônica. Na situação (a) com pouco tensoativo, esse fenômeno não se evidencia, em (b) e (c), quando existe mais tensoativo formando respectivamente uma monocamada orientada verticalmente e quando a solução se satura, os primeiros átomos da cadeia se comportam como parte da porção polar do tensoativo [53].

Devido ao fenômeno mencionado anteriormente, as forças de atração entre as moléculas de água que estão na interface serão reduzidas e por isso a tensão superficial diminui.

O efeito da redução da tensão superficial que ocorre com as aminas é semelhante ao de outras classes de tensoativos. A “American Chemical Association” [54] tem vários ábacos com os valores de γ para diferentes tipos de n-alkilaminas. Esses valores estão ilustrados na figura 15.

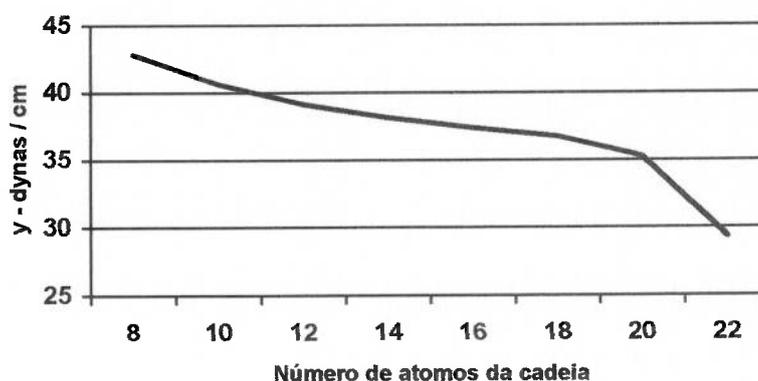


Figura 15: Tensão superficial de N-alkil aminas, com grupos alquil variando de C8 a C22. Dados obtidos a 20 °C [54].

Uma das características comuns a todos os surfactantes, incluindo os catiônicos, é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas. A concentração onde inicia o processo de formação dessas estruturas (micelização) é chamada de concentração micelar crítica, ou simplesmente CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica de cada surfactante.

Quando tensoativos são adicionados à água, percebe-se que as propriedades de redução de tensão superficial atingem um valor mínimo a partir do qual se estabiliza mesmo quando mais tensoativo é adicionado. Esse efeito ocorre porque as moléculas terão atingido sua saturação na interface líquido – ar. Outra razão que leva os

monômeros a se associarem sob a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do surfactante e a água [55].

A formação do agregado, porém, leva o tensoativo a uma situação onde os grupos hidrofílicos estão muito próximos, gerando uma repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização. Nessa situação os contra-íons, que tem carga oposta à carga do tensoativo, desempenham um papel fundamental e quando em concentração suficiente (proveniente da própria ionização do surfactante ou, ainda, como aditivos à solução), blindam a carga do agregado, diminuindo o potencial elétrico e a repulsão entre as partes polares dos surfactantes.

Os tensoativos iônicos se dissociam, em solução aquosa, resultando em duas espécies hidratadas sendo um cátion e um ânion, ou seja, o monômero do surfactante e seu respectivo contra íon. O acetato de laurilamina, por exemplo, é um agente catiônico, e seu contra íon é o ânion CH_3COO^- cuja blindagem tornará possível à formação das micelas.

A geometria das micelas pode variar de acordo com os tipos de tensoativos e de acordo com o meio no qual estão solubilizados. Como regra geral os surfactantes formam micelas quase esféricas de raio praticamente equivalente ao do comprimento do radical hidrocarbônico [56].

Micelas de geometria cilíndrica também são passíveis de ser formadas e normalmente estão correlacionadas a meios aquosos onde existe grande presença de sais dissolvidos [57]. A geometria das micelas pode ser mais bem visualizada observando-se a figura 16.

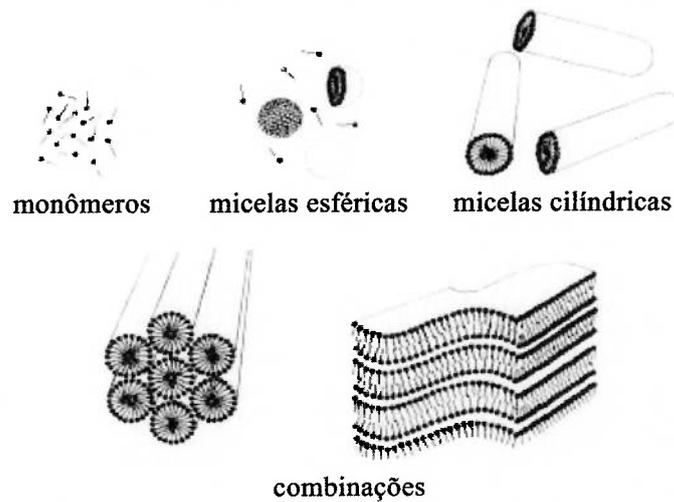


Figura 16: Possíveis combinações dos tensoativos formando micelas de distintas geometrias (monômeros, ou tensoativos individualizados, micelas formando esferas, cilindros ou combinações de cilindros ou multicamadas).

A figura 17 mostra o comportamento do efeito da redução da tensão superficial versus a quantidade de tensoativos. O ponto de inflexão da curva é denominado de CMC.

É importante comentar que as micelas são formadas e desfeitas em frações de segundo. Modernas técnicas de medição dão conta de valores da ordem de $10 \mu\text{s}$ como sendo o tempo entre um monômero de tensoativo estar na fase “bulk” e penetrar em uma micela [58]. Diante disso é sempre possível encontrar monômeros de surfactantes livres na solução migrando para a superfície e outros tomando lugar daqueles que por sua vez estarão formando micelas num verdadeiro movimento browniano que é afetado pela temperatura e agitação do meio.

A CMC varia de acordo com cada substância e como regra geral pode-se dizer que para os sais de aminas graxas seu valor diminui à medida que aumenta o tamanho da cadeia carbônica. A presença de eletrólitos também faz com que a CMC seja

reduzida. Os surfactantes não iônicos têm em geral menor CMC que seus congêneres iônicos, sendo da ordem de 10 a 100 vezes menor [57, 58].

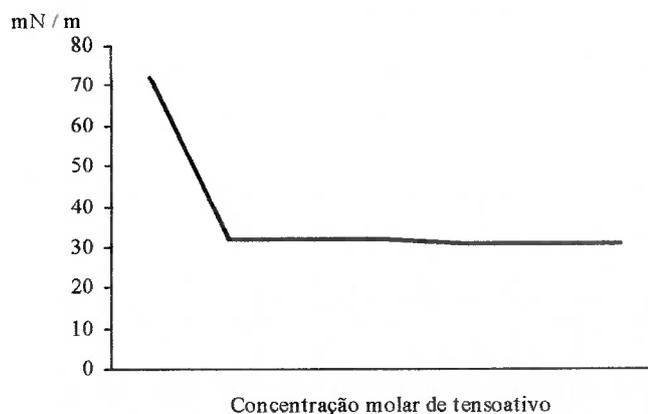


Figura 17: Curva típica da avaliação da tensão superficial x quantidade de tensoativo. O ponto de inflexão da curva é definido como o CMC.

Os contra-íons dos sais de aminas também desempenham um papel fundamental nessa propriedade. A tabela 5 mostra valores de CMC para um quaternário de amônio com diferentes contra-íons. Nota-se que a CMC aumenta relativamente ao aumento da eletronegatividade de cada íon [57].

Tabela 5: Variações de CMC com distintos contra-íons para um sal de amônio quaternário tipo dodeciltrimetilamônio [57].

Contra íon	CMC (31-32 °C – 0,5M)
CHO ₂ ⁻	6,0
BrO ₃ ⁻	3,3
F ⁻	8,4
Cl ⁻	3,8
Br ⁻	1,9

O conceito de CMC é dos mais importantes para os processos de flotação. Quando se utilizam quantidades de coletores muito abaixo da CMC pode-se esperar um fraco resultado de recuperação por não haver tensoativo suficiente para aderir na superfície do mineral e ligar-se à bolha. Por outro lado um excesso de coletor, além de ser um adicional de custo, pode induzir à formação de micelas aprisionando os tensoativos que estariam disponíveis para fazer o trabalho. Na tabela 6 são fornecidos alguns valores de CMC para vários tipos de aminas primárias.

Tabela 6: Concentração micelar crítica de alguns derivados de aminas [57;59]

Tipos de aminas	CMC - mol / l	Tipos de aminas	CMC - mol / l
Decilamina	$3,2 \times 10^{-2}$	Octadecilamina	$1,9 \times 10^{-3}$
Dodecilamina	$1,3 \times 10^{-2}$	Brometo de dimetil di-dodecil amônio	$1,8 \times 10^{-4}$
Tetradecilamina	$4,1 \times 10^{-3}$	Brometo de trimetil dodecil amônio	$1,75 \times 10^{-2}$
Hexadecilamina	$0,8 \times 10^{-3}$	Propionato de dodecilamina	$1,65 \times 10^{-3}$

WALTON e MANSER [60] observaram que próximas a CMC as aminas primárias, tipo dodecilamina, simplesmente perdem suas propriedades de flotar silicatos devido aos fatores comentados há pouco. Portanto, a otimização da quantidade de tensoativos é uma das chaves para o sucesso do processo de flotação e o conhecimento da CMC do coletor torna-se uma necessidade.

5.2.2 - Ponto Kraft (PK) e Solubilidade

A solubilidade dos compostos amínicos e seus derivados está intimamente relacionada ao tamanho, tipo de grupo funcional, número e saturação de cadeias carbônicas. Como regra geral, pode-se dizer que os compostos de cadeia linear são

menos solúveis em água que seus pares ramificados com equivalente número de carbonos na cadeia. A solubilidade aumenta com o aumento de grupos funcionais, hidroxilas, por exemplo, e com as insaturações. Também como regra geral, quanto mais longo é o grupo lipofílico, ou quanto mais lipofílica for a molécula, menor será a solubilidade em água.

O ponto Kraft (PK), é definido como sendo a temperatura acima da qual ocorre uma abrupta mudança na solubilidade de um tensoativo. Como mostrado na figura 18, essa solubilidade se comporta de maneira anômala com relação ao aumento da temperatura e é válida para ilustrar o comportamento típico tanto para os surfactantes catiônicos como para os aniônicos [61].

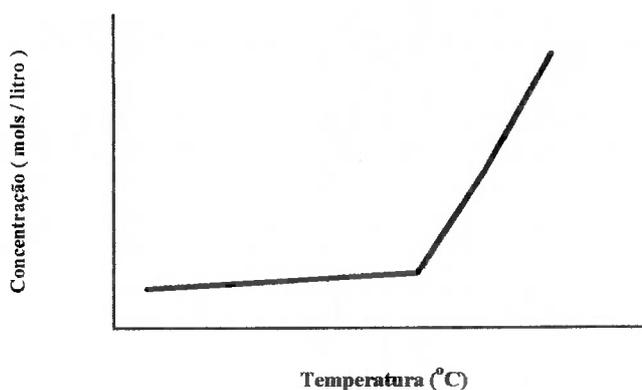


Figura 18: Comportamento típico de surfactantes catiônicos e não iônicos mostrando a variação da solubilidade x temperatura. A inflexão da curva é chamada de ponto Kraft.

A formação de micelas ocorre somente em temperaturas mais altas que do PK. Abaixo disso cristais hidratados dos tensoativos estarão presentes no sistema.

Como a solubilidade dos coletores sofre tamanha variação em uma faixa de temperatura tão estreita (menor que 5°), deve-se sugerir que os engenheiros tratamentistas busquem informações sobre tal propriedade com relação ao coletor que está sendo usado e tenham o cuidado de avaliar a temperatura de seu processo de flotação ao longo do tempo, visando compreender as possíveis variações na temperatura da polpa e sua influência no desempenho dos reagentes de flotação. Além

disso, existem compostos cujo PK não é claramente definido, sendo influenciado pelo tipo do solvente no qual o coletor estiver solubilizado. Os compostos derivados de sais de amônio quaternário, por exemplo, apresentam comportamentos de solubilidade bastante distintos dependendo do solvente a que estiverem misturados. Em geral eles são insolúveis em água abaixo de uma dada temperatura, que uma vez atingida, salta de próximo do zero para seu máximo de forma exponencial [35]. Em outras palavras, um sal de amina será insolúvel até uma certa temperatura a partir da qual sua solubilidade atinge um máximo e posteriores incrementos na temperatura não aumentarão a solubilidade de maneira significativa, e nessa situação o ponto Kraft é bastante definido.

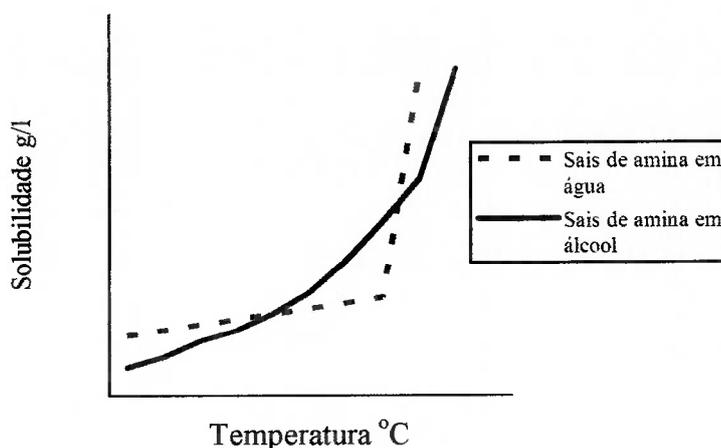


Figura 19: Comportamento da solubilidade de sais de amina em função da temperatura e do solvente usado [35].

Entretanto, no caso dos quaternários, como mostrado na figura 19, quando o solvente for um álcool, EtOH ou IPA, a solubilidade aumenta de maneira exponencial com o aumento da temperatura sem uma clara definição do PK.

O conhecimento das propriedades de solubilização dos derivados de amina é importante porque grande parte dos coletores catiônicos usados apresenta seu ponto Kraft próximo à temperatura ambiente, ou seja entre 25° e 30°. Nas minas de silvita localizadas no Canadá, é comum que se use um tipo de coletor no verão, normalmente

de cadeia C18/C22 enquanto que no inverno, é muito usual utilizar uma amina de sebo, que tem cadeias mais curtas. Esse é um bom exemplo de como utilizar a informação do ponto Kraft.

5.2.3 - HLB

HLB é a sigla das palavras inglesas “Hydrophilic – Lipophilic – Balance” ou seja, é a designação entre o balanço hidrofílico e lipofílico dos tensoativos. É de se esperar que em um tensoativo uma das partes descritas acima seja mais preponderante em relação a outra, sendo esse um valor que pode ser medido matematicamente por diferentes métodos. SHINODA e FRIBERG [62], descrevem diversos autores que matematicamente determinaram esses índices, sendo que os valores obtidos por Griffin, Davies, Moore & Bell e Greenwald são aqueles mais usados.

Independentemente da metodologia utilizada, um valor de HLB baixo indica que a parte hidrofóbica está dominando enquanto que o HLB alto indica que a parte hidrofílica é dominante.

Tanto Griffin como Davies desenvolveram métodos distintos para expressar a mesma grandeza [62]. A metodologia descrita pelo primeiro é a mais comum, mas é usada com limitação, pois se aplica somente a surfactantes não iônicos e etoxilados. Por esse método, calcula-se a % de óxido de etileno da molécula e o número final é obtido dividindo-se a % de EO por 5.

Segundo a metodologia de Davies cada grupo funcional da molécula receberia um valor específico sendo que o HLB final seria o somatório dos valores de cada grupo multiplicados pela quantidade de vezes que o grupo aparece na molécula.

Como as metodologias não convergem para valores iguais, toda vez que se mencionar o valor de HLB, é importante comentar por qual dos métodos ela foi obtida. Como resultado final, existem tabelas genéricas (tabela 7) que permitem predizer quais são as propriedades esperadas de acordo com o resultado obtido.

Tabela 7: Valores de HLB e propriedades esperadas segundo Davies e Griffin [62]

Valor de HLB Davies	Propriedades Esperadas	Valor de HLB Griffin	Propriedades Esperadas
1 – 4	sem dispersão	3 – 7	emulsificante água / óleo
3 – 6	alguma dispersão	7 – 10	Agente de umectação
6 – 8	dispersão leitosa – instável	12 – 15	Detergentes
8 – 10	dispersão leitosa – estável	15 – 18	agentes dispersantes
10 – 13	dispersão translúcida	10 – 18	emulsificante óleo / água
> 13	dispersão clara – solúvel		

5.2.4 – Biodegradabilidade, Toxicidade e Manuseio.

A preocupação com o impacto ambiental das atividades de mineração sempre foi um tema bastante debatido pela indústria. O uso de produtos químicos em processos de flotação se insere nesse contexto porque a maior parte dos compostos usados na etapa de concentração acaba, de alguma forma, sendo carregados para uma unidade de tratamento ou para as barragens de rejeitos.

Existe uma grande gama de testes que podem ser usados para determinar a biodegradabilidade de produtos químicos sendo que se pode dividi-los em 3 níveis de testes:

- i. Biodegradabilidade imediata ou rápida (readly)
 - i.i. Biodegradabilidade natural (inherently)
 - i.i.i. Testes de simulação (simulation tests)

A biodegradabilidade rápida é comumente usada para fins regulatórios porque ela define com clareza os riscos de uma substância. Nesse teste a biodegradação é monitorada através da medição do consumo de oxigênio ou pela produção de dióxido de carbono durante um período de 28 dias em um teste chamado garrafa fechada (closed bottle test). O produto que se deseja avaliar é fechado em uma garrafa com uma

solução de água e microorganismos onde são monitorados constantemente o oxigênio e/ou o dióxido de carbono. O resultado da avaliação é expresso como a % de CO₂ formado em relação ao teórico ou pela relação entre o consumo biológico de O₂ versus a demanda teórica desse composto. Um resultado positivo nesse teste indica que a substância é degradada rapidamente. Entretanto, os resultados de biodegradabilidade imediata tendem a subestimar o potencial de biodegradação com relação ao ambiente. Quando o resultado desse teste é negativo ou dúbio, a avaliação da biodegradabilidade natural ou os testes de simulação são usados como uma certificação [63].

Praticamente todas aminas podem ser consideradas rapidamente biodegradáveis. Os dados apresentados na tabela 8 mostram uma série de derivados nitrogenados e suas respectivas classificações com relação a biodegradação.

Tabela 8: Classificação da biodegradação de vários compostos catiônicos com seus respectivos radicais hidrofóbicos e hidrofílicos [63].

Composto Catiônico	Cadeia carbônica (Radical Alquil)	“Moieties”
Sal de alquil trimetil amônio (C ₁₀ -C ₁₈)	Rapidamente	Rapidamente
Sal de dialquil dimetil amônio (C ₁₀ -C ₁₂)	Rapidamente	Rapidamente
Polioxietileno alquil amina 4EO (C ₁₂)	Rapidamente	Natural
Alquil dimetil aminas (C ₁₂ – C ₁₈)	Rapidamente	Rapidamente
Sal de alcoxi propano amina (C ₁₀ -C ₁₃)	Rapidamente	Rapidamente
Acetato de alquil amina primária (C ₁₂ -C ₁₈)	Rapidamente	Rapidamente
Acetato de alquil, 1-3 propano amina (C ₁₂ -C ₁₈)	Rapidamente	Rapidamente

É importante comentar que os sais de amônio quaternário com cadeias longas (acima de C₁₆) não são classificados como rapidamente degradáveis por causa de sua baixa biodisponibilidade, que é definida como a fração da substância que está facilmente acessível aos microrganismos e existe em um equilíbrio dinâmico entre a fase aquosa e sólida.

Os compostos orgânicos estarão, possivelmente, biodisponíveis somente quando solúveis na fase aquosa. Devido à pouca solubilidade e à grande capacidade em adsorver na maioria das superfícies, as amins de cadeias longas e com pronunciada carga positiva, como os sais de amônio quaternário mono e dialquílicos, não são classificados como facilmente biodegradáveis. Em testes da garrafa fechada com tempos prolongados além dos 28 dias, apresentam uma curva linear de decomposição mostrando que o composto não está disponível para os microorganismos atuarem [63].

Praticamente todos os derivados de amins são classificados como perigosos e seu manuseio deve ser feito com toda a segurança possível. Em geral eles são irritantes aos olhos e à pele. Emitem vapores amoniacais e se inalados, podem causar náusea ou vômitos e cuidados específicos devem ser tomados em caso de ingestão acidental. Sempre se recomenda que os usuários de produtos químicos leiam as informações contidas nas FISPQ¹² que por força de lei devem acompanhar os produtos desde sua origem até seu destino.

Todo e qualquer manuseio de produtos químicos deve ser feito com o uso dos EPI¹³ apropriados.

¹² FISPQ – Ficha de informação de segurança de produtos químicos. De acordo com as normas do programa de atuação responsável da Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM, esse documento deve sempre acompanhar os produtos químicos e têm que conter todas as informações sobre procedimentos de emergência em caso de incidentes.

¹³ EPI – Equipamento de proteção individual

6. AS AMINAS COMO COLETORES E SEUS MECANISMOS DE ATUAÇÃO NOS PROCESSOS DE FLOTAÇÃO

Os minerais, com algumas exceções¹⁴, são facilmente molháveis pela água, sendo, portanto hidrofílicos por natureza. Os óxidos e silicatos são, em geral, mais hidrofílicos que os sulfetos e como consequência, para processos de flotação, requerem coletores que sejam ionicamente fortes e que tenham grandes grupos hidrofóbicos (baixo HLB). Esses dois requisitos são atingidos quando se usa um tipo de coletor que tenha em sua estrutura uma cadeia carbônica proporcionalmente mais longa que a do grupo iônico e, ademais desse fator, a molécula deve se ionizar com facilidade. As aminas graxas e seus derivados preenchem totalmente esses requisitos e por isso seu uso é tão difundido em processos de flotação de óxidos, particularmente silicatos e outros minerais hidrofílicos.

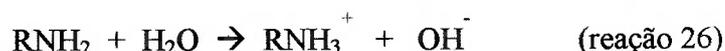
6.1 – A solubilidade e a basicidade das aminas

Devido a sua estrutura atômica com cinco elétrons na camada de valência, é possível ao nitrogênio fazer três ligações compartilhando elétrons com outras substâncias e ainda restar um par deles que poderá ligar-se com outros átomos que tenham deficiência de elétrons ou íons. Tomando a estrutura da amônia como exemplo, a existência dos elétrons desemparelhados será responsável pela função catiônica, porque o átomo de nitrogênio será capaz de “aceitar” um próton ou um grupo alquil, atingindo a configuração de máxima de 4 ligações e tornar-se-á carregado positivamente.

Como já discutido no capítulo 2, as aminas são consideradas bases fracas. Elas são mais fortes que a água, mas bastante mais fracas que as bases de íons hidroxiladas [20]. Uma maneira conveniente de avaliar a basicidade das aminas é calculando-se a constante de dissociação ou ionização.

¹⁴ Algumas das exceções são o talco, grafite, carvão, pirofilita, enxofre, molibdenita dentre outros.

Hipoteticamente, considere-se uma amina genérica RNH_2 , que será ionizada em água como descrito pela reação.



A reação 26 descreve um equilíbrio e pode ser escrita em termos da constante K_{eq} :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{RNH}_3^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2] + [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{equação 4})$$

Para soluções diluídas, a concentração molar da água pode ser considerada constante e a equação pode ser redefinida e chamada de constante de ionização (K_b).

$$K_b = K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{RNH}_3^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad (\text{equação 5})$$

Como os valores de K_b são sempre extremos, maiores que 10^4 ou muito pequenos na ordem de 10^{-4} , convencionou-se expressar essa grandeza pelo seu logaritmo negativo, ou $\text{p}K_b$.

A substituição de átomos de hidrogênio da amônia por radicais alquila torna a amina mais básica. ASTLE [19] definiu esse comportamento devido à liberação do par de elétrons ocorrer com a reação de substituição do hidrogênio pelo radical alquil. O par de elétrons liberado pelo radical alquil estabiliza o íon alquilamínium resultante da reação ácido base pela dispersão da carga positiva. Dados apresentados na tabela 9 mostram que as aminas com 1, 2 ou três carbonos são muito mais básicas que suas parentes graxas de cadeias mais longas. Isso ocorre porque os compostos graxos tendem a ser mais insolúveis devido ao aumento do comprimento da cadeia.

Tabela 9: Constantes de ionização das aminas em água a 25°C [19,22;64]

Tipo da Amina	Estrutura molecular	pK _b (10 ⁻⁴)
Metil amina	CH ₃ NH ₂	10,64
Butil amina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	10,61
Trimetil amina	(CH ₃) ₃ N	9,7
Octil amina	CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂	4,5
Dodecil amina	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	4,3
N-metil dodecil amina	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NHCH ₃	1,2
Dimetil dodecil amina	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₂	0,55
Octadecil amina	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₂	4,0
Cloreto de trimetildodecil amônio	(CH ₃) ₄ (CH ₂) ₁₁ N ⁺ Cl ⁻	10,0

Aminas com radicais carbônicos mais curtos, de até cinco carbonos, são totalmente solúveis em água, enquanto aquelas de cadeia superior a oito carbonos podem ser consideradas insolúveis. Em virtude de seu comportamento básico, à medida que o pH decresce, aumenta a solubilidade das aminas. SMITH E AKHATAR [64] avaliaram a ionização da 1-dodecanoamina, ou dodecilamina, em diversas faixas de pH. Como resultado, a figura 20 demonstra que para valores de pH baixos a concentração das frações protonizadas são bastante mais altas que aquelas não ionizadas, valores esses que se invertem à medida que o pH aumenta.

ARI [65], fez trabalho semelhante àquele apresentado na figura 20, mas utilizando o N-sebo-1,3 diaminopropano, ou simplesmente diamina de sebo, cujo resultado está ilustrado na figura 21. Nessa situação, a existência de frações ionizadas começa a diminuir em uma faixa de pH 6, enquanto que na situação estudada por SMITH E AKHATAR [64] as frações ionizadas começam a diminuir em pH 10.

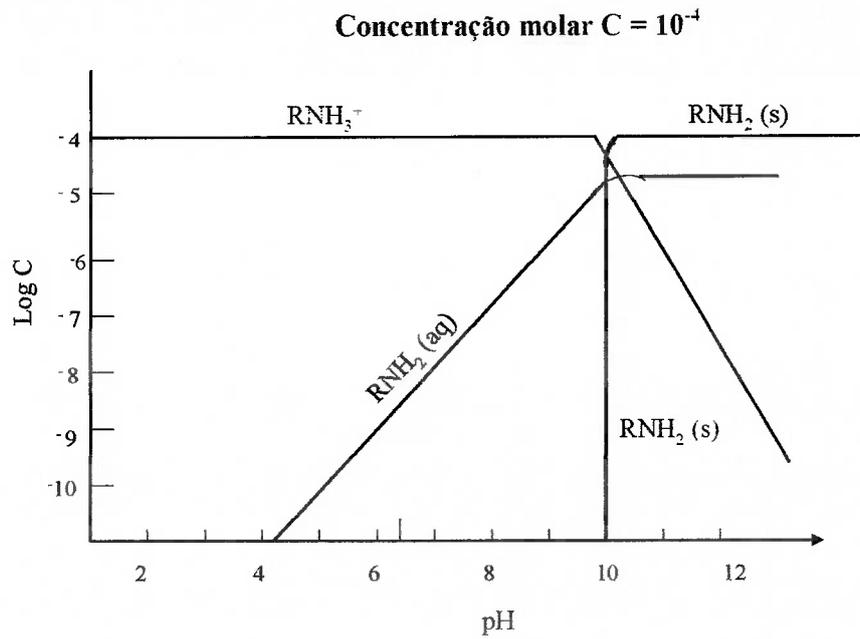


Figura 20: Concentração molar logarítmica de dodecilamina e suas frações ionizadas em função do pH [64].

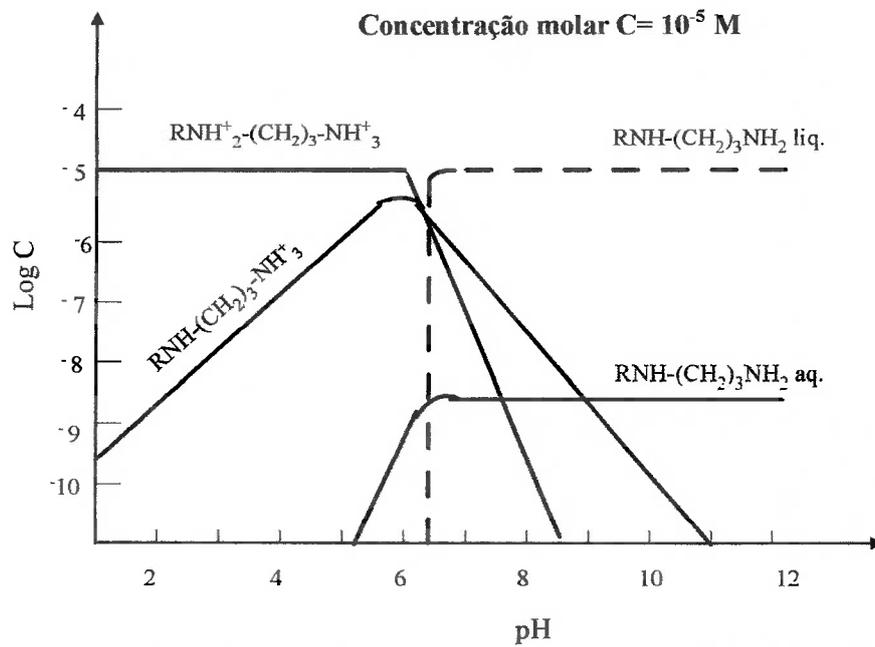


Figura 21: Concentração molar logarítmica de diamina de sebo e suas frações ionizadas em função do pH [65].

A basicidade dos derivados nitrogenados é diminuída ou mesmo ausente quando o par de elétrons está envolvido em compostos que apresentam múltiplas ligações e deslocadas em relação à sua estrutura [19]. A formação de sais de aminas e sua ionização é prejudicada em várias situações [35]:

i. Quando o nitrogênio estiver ligado com duplas ou triplas ligações com o oxigênio ou com outro nitrogênio,

i.i. Quando o nitrogênio estiver ligado por dupla ligação ao carbono e ao oxigênio ou a outro composto eletronegativo,

i.i.i. Quando o nitrogênio estiver ligado a mais de um grupo C=O

i.v. Ou, finalmente, quando o nitrogênio estiver com uma ligação tripla

Uma vez que grande parte das aminas graxas é insolúvel em água, o conhecimento de seu comportamento com relação ao pH é fundamental para definir a melhor maneira de utilizá-las como coletores de flotação. As propriedades catiônicas e de adsorção nas superfícies minerais somente ocorrerão se as aminas estiverem na forma ionizada. Praticamente todas aminas apresentadas no capítulo 3 são utilizadas em sua forma ionizada que se dá através da formação de sais obtidos pela reação das aminas com ácidos ou haletos. Em algumas usinas as aminas são usadas tal qual produzidas, mas nesses casos o condicionamento da polpa que vai alimentar a flotação é feito em pH ácido, que dispensaria o uso de aminas já neutralizadas.

Essa prática não é recomendada, pois, normalmente, o ácido usado para ajustar o pH da polpa é o HCl, que por ser um ácido forte reagirá velozmente e de forma exotérmica com as aminas, podendo, catalisar a formação de compostos indesejados como as amidas. Além disso, essa prática pode neutralizar 100 % das aminas e, como será discutido no item 6.4.1, a presença de frações não ionizadas é benéfica ao processo de flotação.

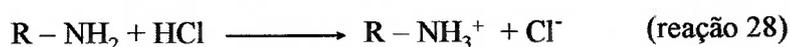
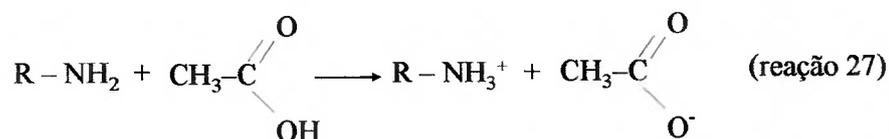
De acordo com a experiência do autor e de informações coletadas junto aos usuários das aminas, estas são freqüentemente usadas em graus de neutralização que variam entre 30 e 70 %, sendo que não se têm notícia do uso a 100 %. Essa prática é

corroborada pela literatura. Segundo LEAL FILHO [66;67], a presença de frações não ionizadas dos derivados de aminas seriam fundamentais para a bom desempenho da flotação, pois ajudariam na formação de um filme hidrofóbico mais compacto. Essas espécies não iônicas preencheriam os espaços deixados na superfície das partículas como consequência da repulsão dos prótons das aminas adsorvidas na superfície. Esse efeito será ilustrado e discutido no item 6.4.1.

6.2 – Reações de neutralização das aminas

No capítulo anterior discutiu-se que as aminas apresentam suas propriedades tensoativas somente quando estiverem ionizadas. Como a constante de ionização desses compostos é baixa, sua solubilidade também é muito pequena, daí a necessidade de formar um sal que seja solúvel em alguma extensão.

No capítulo 2 e 3 as aminas foram apresentadas como compostos que são doadores de elétrons ou receptores de prótons podendo facilmente reagir com haletos ou ácidos formando sais solúveis. As reações de neutralização das aminas e derivados são bastante simples e serão apresentadas a seguir:



A reação 27 é de uma amina primária com ácido acético (ácido fraco) enquanto a reação 28 é de uma amina primária com ácido clorídrico (ácido forte). Em ambas reações foi usada uma relação molar de 1:1, ou seja cada mol de amina é neutralizada com um mol de ácido. Nessa situação o sal formado estaria 100% neutralizado. Quando se deseja obter neutralizações menores que 100% a estequiometria de 1:1 deve ser abandonada e deve-se utilizar uma quantidade menor de ácido. O mesmo tipo de reação é obtida quando se neutraliza uma EA ou EDA.

Como ilustrado nessas reações (27, 28), o contra-íon cloro é bastante menor que o acetato e deve-se esperar alguma diferença no comportamento de flotação quando se utilizam aminas neutralizadas com um ou outro reagente. No item 6.4.1, serão apresentados resultados de flotação realizados com um mesmo tipo de amina neutralizada com os dois tipos de ácidos. Como esperado, para algumas espécies minerais existe diferença no resultado da flotação indicando claramente que essa é mais uma variável que deve ser investigada por usuários e pesquisadores.

6.3 – Tamanho e quantidade das cadeias carbônicas nos derivados de aminas

O tamanho e a quantidade das cadeias graxas também é outra variável muito importante no resultado de um processo de flotação. SOMASUNDARAN [68], apresentou dados referentes à flotação de sílica utilizando-se aminas primárias em pH neutro e com distintos tamanhos de cadeia. Como se observa na figura 22, quanto maior a cadeia carbônica menor é a concentração da espécie química requerida para se obter 100 % de recuperação. De acordo com a figura 22, a hidrofobização da superfície é mais eficiente quanto mais longo for o radical graxo.

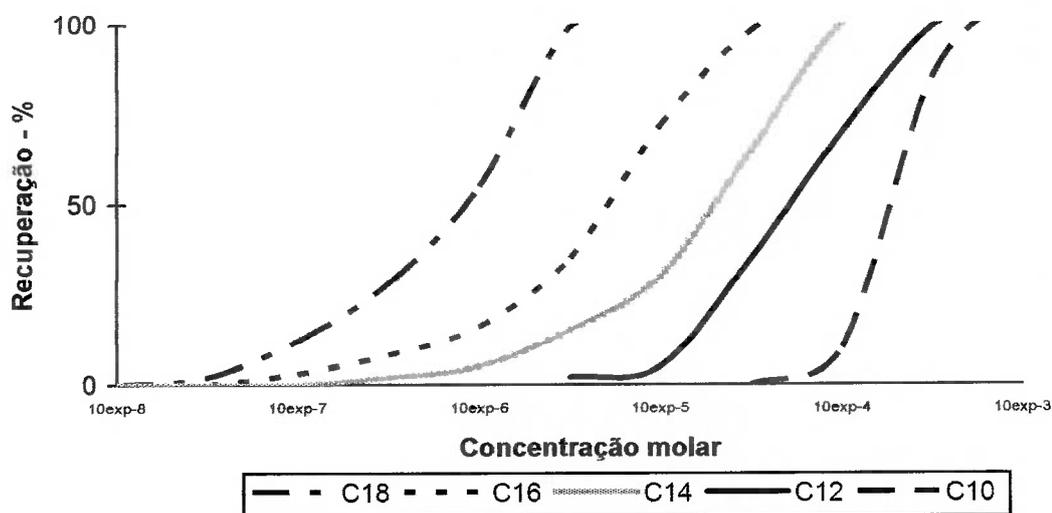
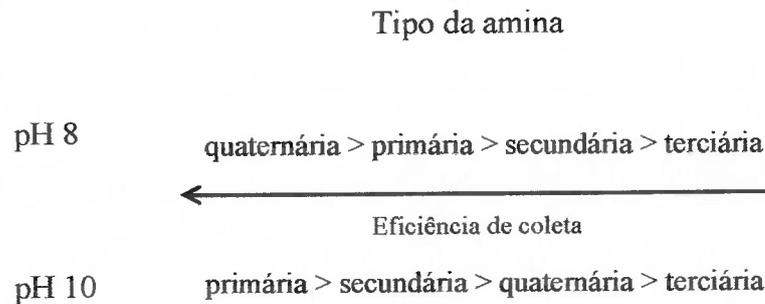
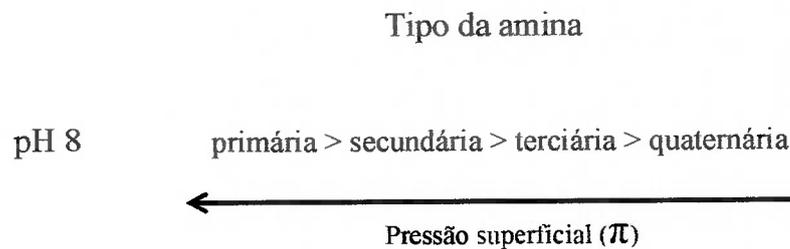


Figura 22: Efeito do tamanho de cadeia de aminas de diferentes comprimentos de cadeia no resultado de flotação de quartzo [68].

A influência da estrutura dos coletores amínicos também foi analisada por outros pesquisadores [69], cujas análises na flotação de quartzo, utilizando-se n-dodecilamina, mostraram que existe uma maior efetividade de coleta para as aminas primárias e cuja ordem de eficiência é assim definida:



Esses mesmos autores [69] ainda avaliaram a pressão superficial (π), que pode ser interpretada como sendo a intensidade de compactação do filme hidrofóbico na superfície da partícula, cujos resultados são expressos a seguir:



Uma avaliação adicional e importante a esse trabalho seria a investigação da recuperação não somente como função do tamanho de cadeia, mas também em relação ao tipo da amina, grau de neutralização, ramificação e saturação das cadeias e da quantidade de radicais hidrofóbicos ligados ao nitrogênio. Algumas informações a respeito dessas avaliações existem de forma não condensada e incompleta.

6.4 – Interação entre as aminas e os minerais

Sendo a flotação um processo de separação que ocorre em meio aquoso e que explora as diferenças entre a hidrofiliabilidade e hidrofobicidade das partículas minerais, é necessário que o coletor transforme o caráter naturalmente hidrofílico das partículas, reduzindo sua energia livre interfacial e formando um ângulo de contato maior que zero. Para que as aminas e outros derivados nitrogenados exerçam tal papel, é necessário que as mesmas se concentrem na interface mineral/solução (adsorção positiva). Como decorrência desse fenômeno, tem-se que o ângulo de contato (θ) será favorável a flotação ($\theta > 0$).

A natureza do adsorvente, ou seja, o tipo de mineral que será o adsorvato para as aminas, determinará o mecanismo pelo qual essas espécies químicas irão se adsorver na interface mineral/solução:

i. Quando os minerais forem da família dos óxidos, silicatos (oximinerais) e sais semi-solúveis, a literatura [70] indica que as propriedades elétricas interfaciais, como o potencial zeta (PZ), dos minerais governam o processo de adsorção. Esse mecanismo será apresentado e discutido no capítulo 6.4.1

i.i. quando os minerais pertencem à família dos sais solúveis¹⁵, a natureza da água interfacial, assim como a capacidade dos derivados de aminas de formar pontes de hidrogênio com sítios da interface, controlam o mecanismo de adsorção [71], assunto este que estará sendo discutido no capítulo 6.4.2.

6.4.1 – Flotação de oximinerais com aminas e seus derivados

A literatura [70;72] fornece evidências que as aminas e seus derivados adsorvem na interface mineral/solução através de dois mecanismos:

i. Atração eletrostática entre a superfície negativa do mineral e o grupo funcional positivo. Dessa forma, as moléculas deverão atuar como contra-íons na interface. Para que seja possível um arranjo molecular bidimensional compacto, é

¹⁵ Silvita (KCl), carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O), schoenita (K₂SO₄.MgSO₄.6H₂O), etc.

necessário que existam amins na sua forma neutra, que estarão se posicionando entre as espécies carregadas formando um arranjo tipo “sanduíche”.

i.i. Interações intermoleculares laterais entre as cadeias hidrocarbônicas e que são governadas por forças de Van der Waals. Tais interações visam compactar ainda mais o filme hidrofóbico que será formado na interface da partícula do mineral.

Para que ocorra a adsorção das amins por atração eletrostática é necessário que o pH da suspensão seja maior que o pH onde o PZ é zero ($> \text{IEP}$).

A tabela 10 indica o pH onde ocorre o PZC (ponto de zero carga) de diversos oximinerais. Assumindo que o PZC e o IEP são valores muito próximos, a interpretação dos dados dessa tabela, indicam que para valores de pH menores que do PZC, a carga superficial será positiva enquanto para valores de pH maiores a carga será negativa. Faz sentido, portanto, utilizar essa regra para selecionar que tipo de coletor poderá ser usado em uma dada faixa de pH, mas alguns cuidados devem ser tomados na generalização do conceito.

Ainda considerando os dados da tabela 10, observa-se que alguns valores de pH são expressos como uma faixa e não um valor determinado. Isso ocorre porque as medidas são normalmente realizadas em uma situação ideal. A história do beneficiamento do mineral ou mesmo a presença de mínimos contaminantes na água seriam suficientes para alterar o valor obtido. Portanto, a regra de que coletores aniônicos serão adsorvidos em valores de pH abaixo do PZC e que catiônicos serão adsorvidos em pH acima dele, deve ser usada com cuidado, porque pode, nem sempre, ser verdadeira [72].

LEAL FILHO [66], resumiu o PZC em faixas de variação para grupos de minerais como silicatos, óxidos e sais semi-solúveis, com algumas poucas exceções como o quartzo. O resultado é ilustrado na figura 23.

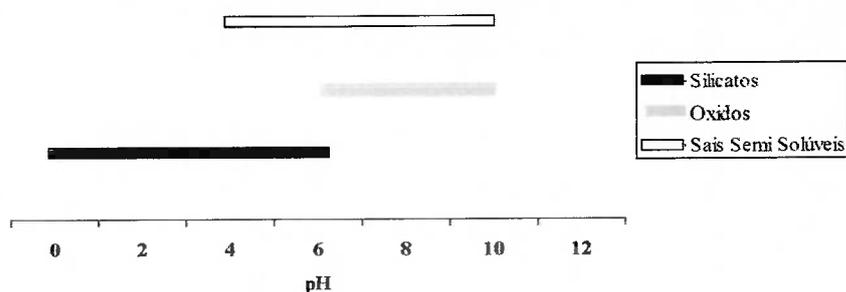


Figura 23: Faixas de pH onde se concentram os pontos de zero carga (PZC) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis [66].

As aminas e seus derivados adsorvem não especificamente e positivamente nas superfícies sendo que o mecanismo de adsorção é governado basicamente pela atração eletrostática entre a superfície do mineral e a carga positiva do grupo funcional.

Segundo LEAL FILHO [67], além da atração eletrostática existirão também atrações de Van der Waals que seriam responsáveis pelas interações laterais entre as cadeias carbônicas. O nitrogênio protonizado ou quaternarizado seria atraído pelos sítios negativos da interface mineral/solução. Portanto, os íons positivamente carregados se adsorvem como contra-íons na dupla camada elétrica da superfície das partículas negativas, diminuindo a magnitude do potencial zeta das partículas (apenas zerando, sem reversão do seu sinal) e transformando o caráter hidrofílico da superfície em hidrofóbico. Além disso moléculas de derivados de aminas não ionizadas atuam como tensoativos não iônicos preenchendo o espaço deixado na superfície devido a repulsão lateral das cargas positivas, auxiliando na formação de um filme compacto e hidrofóbico.

Tabela 10: Pontos de carga zero (PZC) de alguns óxidos e silicatos [70;72;73]

Óxidos e silicatos	pH – IEP	Referência
Quartzo – SiO ₂	2 – 3	70
Quartzo – SiO ₂	2,3 – 3,7	72
Cassiterita – SnO ₂	4,5	72
Hematita – Fe ₂ O ₃	4,8 – 6,7	70;72
Esodumenio – LiAl(SiO ₃) ₂	2,6	70
Talco – Mg ₆ (Si ₈ O ₂₀)(OH) ₄	3,6	72
Ortoclásio – K(AlSi ₃ O ₈)	1,7	73
Mica – K ₂ Al ₄ (Al ₂ Si ₆ O ₂₀)(OH,F) ₄	1	73
Caulinita – Al ₂ O ₃ SiO ₂	5 – 7	72;73
Zircônio	4	72
Cromita	5,6 – 7,2	72
Feldspato	1,4 – 1,6	73

Alguns fatores muito importantes estão associados ao tipo de adsorção que a amina realiza sobre os oximinerais e estão ilustrados na figura 24, cujas explicações são apresentadas a seguir [74]:

a – A adsorção é do tipo eletrostática e ocorre individualmente através de íons amina (R-NH₃⁺);

b – Com o aumento da concentração do coletor, inicia-se a formação de hemi-micelas ou íons associados na interface mineral/solução. Neste caso ocorrem interações entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores por forças laterais de Van der Waals. Tais hemi-micelas podem ser entendidas como cátions polivalentes podendo estar combinados com moléculas de aminas livres, isto é, neutras (R-NH₂). Estas associações moleculares na interface mineral/solução teriam sua parte polar voltada para o mineral

O processo de adsorção das aminas pode ser facilmente revertido através de mudanças no pH do sistema. Em meio ácido, a espécie H^+ será responsável pela redução dos sítios negativos existentes na superfície do quartzo podendo resultar na dessorção desses compostos. Devido ao alto custo das aminas em relação aos demais insumos usados na flotação, o processo de dessorção vem sendo estudado por alguns grupos [75,76], cujos objetivos são de avaliar a possibilidade de recuperar uma parte do coletor que está adsorvido nos silicatos e que é perdido nas barragens de rejeito. Até o momento não se tem notícia que alguma empresa de mineração esteja utilizando dessa tecnologia.

A adsorção dos coletores catiônicos na superfície dos minerais estará sempre acompanhada de um aumento no ângulo de contato. A adesão de bolhas de ar aos sistemas aminas/partículas, mesmo com ângulos de contato menores que 90° , são suficientemente fortes para favorecer a flotação. GINN [77] ilustra que o ângulo de contato bolha/partícula aumenta muito rapidamente com uma pequena adição de coletores como os sais de amônio quaternário (figura 25). Esse incremento segue até um valor máximo a partir do qual o aumento da quantidade de coletor não afeta mais o ângulo de contato que começa a cair. Essa relação tem a ver com as propriedades de concentração micelar crítica (CMC) que foram discutidas no capítulo 5.2.1, mas com algumas particularidades que serão descritas a seguir.

A razão para o aumento do ângulo em função de pequenas adições de tensoativos se deve a adsorção de cátions com os grupos polares anexados à superfície carregada negativamente com as respectivas cadeias hidrofóbicas orientadas na direção do interior da bolha e segue o mesmo conceito apresentado na figura 24. À medida que a quantidade de coletor aumenta se inicia a formação de uma segunda camada com a parte polar (hidrofilica) orientada para o “bulk”, reduzindo o ângulo de contato. Em paralelo a esse efeito, ocorre a redução da tensão superficial [77].

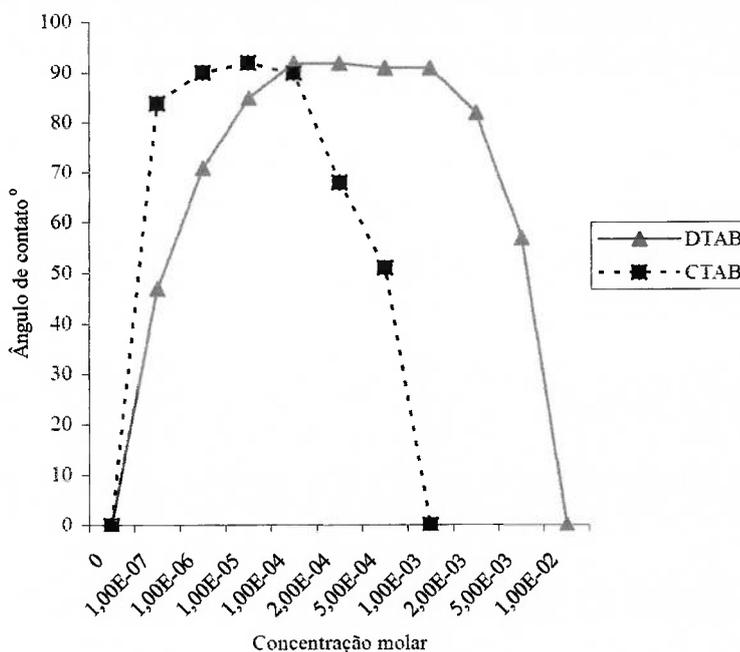


Figura 25: Variação do ângulo de contato em sílica com coletores amínicos do tipo brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) [77].

Em seu trabalho com derivados de aminas (cloreto de dodecil amônio) em experimentos de flotação de quartzo, GAUDIN [78], aponta algumas conclusões relacionadas ao ângulo de contato:

i. Os melhores resultados de flotação foram obtidos com ângulos de contato entre 40° e 70° .

i.i. Os resultados de recuperação são extremamente influenciados pelo pH. Quando se usam coletores catiônicos os melhores resultados são obtidos em faixas de pH onde se observam a presença de íons amínicos combinados com moléculas de aminas não solubilizadas (fração não iônica) e em igual quantidade.

i.i.i. A recuperação de uma espécie mineral pode ser completa mesmo quando se obtém uma camada hidrofóbica parcial (apenas 4-5%). O aumento de moléculas

adsorvidas na superfície ainda aumenta o ângulo de contato e reduz o trabalho de adesão, mas os requisitos mínimos para se ter um bom resultado já foram atingidos.

Na tabela 5, foi apresentada que a CMC para um sal de amônia quaternária varia de acordo com o tipo do contra-íon e por conta disso seria intuitivo imaginar que o resultado de um processo de flotação também fosse influenciado pela mesma variável. Em um trabalho recente, ARI [65] comparou a recuperação de sílica e albita em função de aminas com diferentes comprimentos de cadeia e em função de seu contra-íon, sendo acetatos ou cloretos. Os resultados apresentados nas figuras 26 e 27 demonstram que para a sílica não existe diferença significativa em relação ao tipo de contra-íon mas para a albita essa diferença é mais relevante. Por outro lado, a influência do tamanho da cadeia na recuperação foi aquela já esperada e descrita pela literatura [79]. Infelizmente as causas dos resultados obtidos não foram concluídas pela literatura e podem ser um interessante tema de investigação futura.

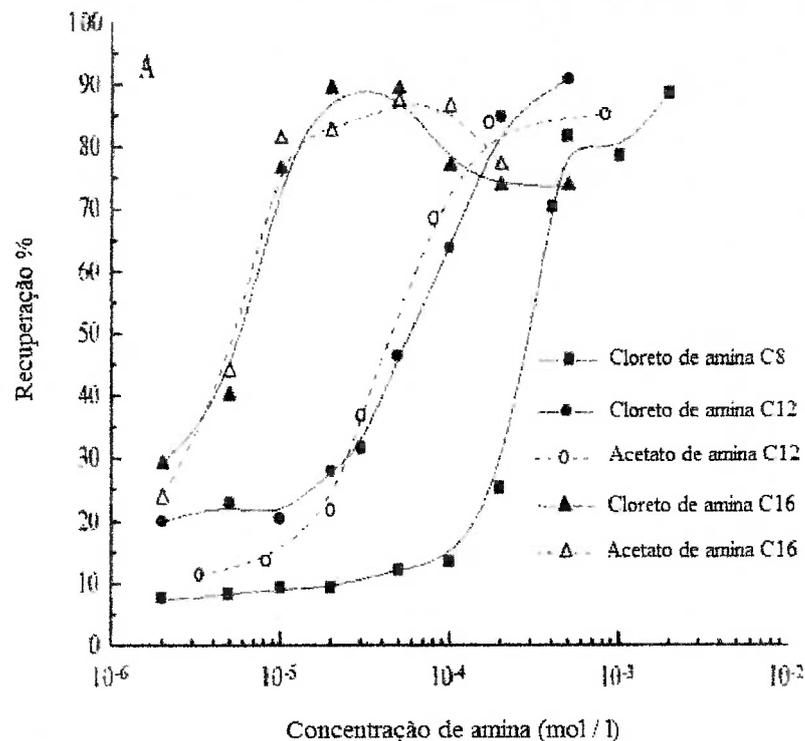


Figura 26: Resultados de flotação de quartzo em pH 6-7 com cloretos e acetatos de aminas primárias de diferentes cadeias em função da concentração [65].

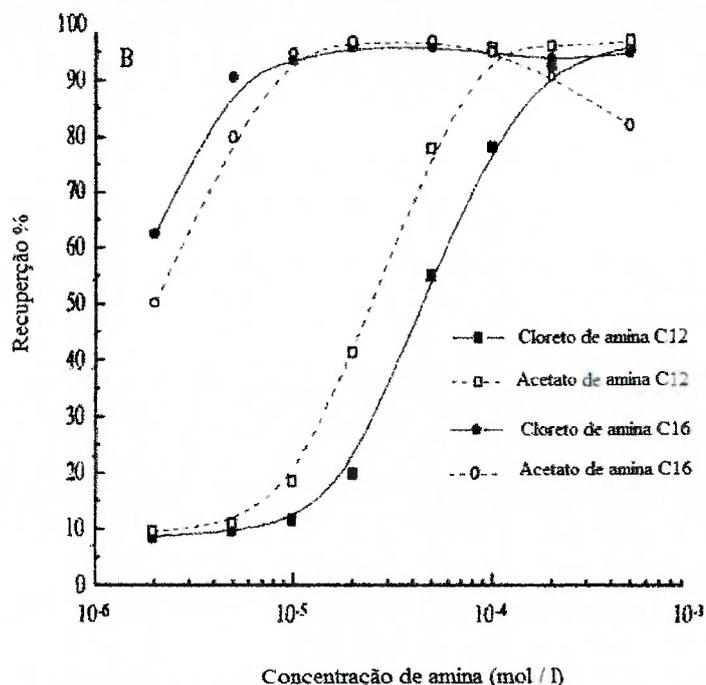


Figura 27: Resultados de flotação de albita em pH 6-7 com cloretos e acetatos de aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia em função da concentração [65].

6.4.2 – Flotação de sais solúveis com aminas graxas

Apesar das aminas serem largamente utilizadas há mais de 60 anos, os mecanismos pelos quais esses compostos adsorvem nas partículas de sais, como a silvita (KCl), ainda não são satisfatoriamente explicados.

Existem diversos autores que têm estudado o assunto [71;80–82] mas parece que ainda existe um grande hiato na compreensão exata desse mecanismo. Devido ao processo de flotação ocorrer em salmouras saturadas com concentração de eletrólitos ao redor de 6 mol / l (KCl / NaCl a 20°C), as propriedades de um sistema aquoso como esse são muito diferentes daqueles observados em processos convencionais. Um exemplo disso é que na flotação tradicional, a recuperação cai muito rapidamente

quando a quantidade de coletor atinge e ultrapassa a CMC, enquanto que a silvita só é flotada a partir da precipitação de amina na solução salina [83].

A teoria mais atual que busca explicar o fenômeno [71;82], sugere que a estrutura da água interfacial e os diferentes estados de hidratação dos sais solúveis seriam os parâmetros mais importantes a serem considerados e as propriedades eletrostáticas da superfície não estariam governando o mecanismo de adsorção. Com o objetivo de determinar a força relativa da superfície de hidratação, HANCER ET AL [71], avaliaram o ângulo de contato (θ) de haletos de sódio e potássio em salmouras saturadas na ausência de coletores. O resultado de θ é apresentado juntamente com a figura 28. Segundo a literatura [71], os íons presentes nos sais, atuam de maneira distinta quanto à formação da estrutura da água interfacial. Na halita (NaCl), os íons Na^+ seriam responsáveis pela formação de um leito de hidratação mais compacto e estruturado, que impediria a aproximação da amina na superfície. Por outro lado, existem sais cujos íons (K^+) são capazes de tornar essa barreira menos densa, facilitando a quebra da estrutura de hidratação e permitindo a formação de pontes de hidrogênio entre o coletor e o mineral e a conseqüente adsorção.

De acordo com os conceitos ilustrados na figura 28, as camadas de água na interface mineral/solução são menos ordenadas e compactas no KCl do que aquelas presentes no NaCl. Devido a esse fator, a amina teria capacidade de romper esse leito de hidratação e adsorver na silvita preferencialmente à halita.

A importância da formação das pontes de hidrogênio entre coletor e mineral salino também seriam confirmadas quando se tenta flotar KCl com aminas secundárias ou terciárias. Esses compostos são menos capazes de formar ligações de hidrogênio, e, por isso, são péssimos agentes de flotação para a silvita.

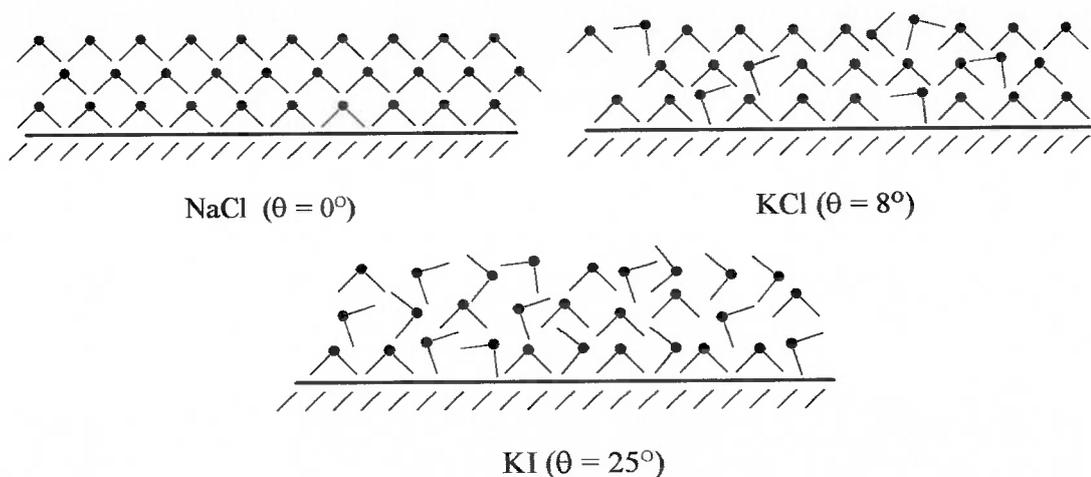


Figura 28: Comparação da estrutura da água interfacial na superfície de KI, KCl e NaCl. Ilustração da força relativa do íon Na^+ em estruturar as moléculas de água NaCl ($\theta = 0^\circ$) comparativamente ao KCl ($\theta = 8^\circ$) e KI ($\theta = 25^\circ$) [71].

Essa teoria também é complementada por TITKOV [82], que postula que os íons Na^+ reduzem a mobilidade da fase aquosa no leito de hidratação enquanto que os íons K^+ apresentam um efeito contrario. Também por isso as aminas teriam facilidade de adsorver na superfície da silvita preferencialmente à halita. A principal causa desse efeito advém do sódio ter um tamanho iônico menor que do potássio e a energia de hidratação do primeiro ser também maior que do segundo. A tabela 11 mostra os raios iônicos e as energias de hidratação para vários íons.

Tabela 11: Características da hidratação de alguns íons em solução eletrolítica a 26°C [82].

Íon	Raio iônico ($10^{-3} \mu\text{m}$)	Energia de hidratação (kJ/g-íon)
Na^+	0,95	422,9
K^+	1,33	339,1
Mg^{2+}	0,65	1943,9
Cl^-	1,81	351,7

É praticamente um consenso entre os usuários e pesquisadores, que as aminas primárias de cadeias longas (> 16 carbonos) são os melhores produtos para flotar a silvita, entretanto podem existir muitas variações dentro dessa família de aminas.

As minas de KCl do hemisfério norte estão sujeitas a grandes amplitudes térmicas entre o inverno e verão e é muito comum que diferentes tipos de aminas primárias sejam usadas. O aumento da temperatura da salmoura sempre prejudica a flotação [82;83]. Duas explicações podem ser atribuídas a esse fenômeno:

i. A primeira decorre do fato de que as aminas têm sua solubilidade aumentada com o aumento da temperatura, e no processo de flotação da silvita, é necessário que existam aminas não solubilizadas para que os resultados sejam otimizados [83]. Por isso, no verão, algumas minas do Canadá utilizam coletores com cadeias carbônicas mais longas que do usual sebo. As aminas araquídicas (C20) e eurúgicas (C22) são as preferidas. No Brasil, a única mina de KCl (taquari-vassouras) está localizada próximo à linha do equador e as amplitudes térmicas são pequenas e talvez esses tipos de aminas não tragam nenhum benefício adicional,

i.i. A segunda explicação atribuí que com o aumento da temperatura, haveria uma redução no ângulo de contato medido na superfície do KCl devido à extensão do leito de hidratação dos íons Cl^- . O aumento da hidratação da silvita reduz a adsorção das aminas e recuperação como consequência. A figura 29 mostra a diminuição do ângulo de contato da silvita e da halita em função do aumento da temperatura, corroborando com essa teoria [82].

Outro fator importante que diz respeito às características da amina é o seu grau de saturação, ou índice de iodo (IV). Como já discutido em 4.4, quanto menor o IV menor será o grau de saturação do derivado nitrogenado e quanto maior o IV pior será o resultado da flotação para esses sais solúveis. Aminas insaturadas são mais facilmente solubilizadas que suas congêneres saturadas o que dificulta a flotação [80].

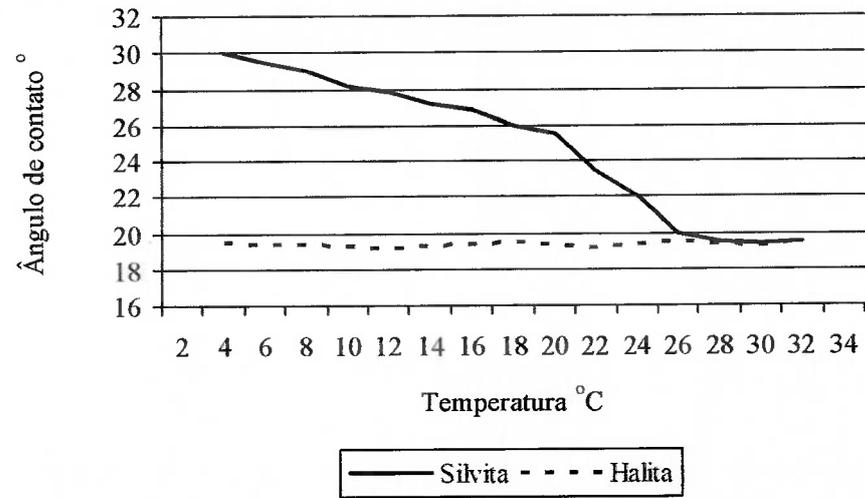


Figura 29: Efeito do aumento da temperatura na hidrofiliçidade da halita e da silvita [82].

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No capítulo 1 foi apresentada uma relação de minérios que são beneficiados com o uso de derivados de aminas graxas como agentes coletores. A literatura [84], aliada às informações obtidas juntamente às empresas de mineração, permite agora que se detalhem os produtos utilizados em cada uma das usinas de concentração. A tabela 12 mostra os diferentes minérios e as minas que utilizam as aminas no processo de flotação, destacando o tipo do coletor utilizado e sua respectiva dosagem.

A qualidade do minério que alimenta as usinas de concentração varia com o avanço da lavra. À medida que novas frentes são exploradas, pode-se esperar que o teor de contaminantes se altere, causando variações na operação da usina e modificando a qualidade do concentrado. Além dessa natural variação, outros problemas operacionais são freqüentemente observados e sua solução depende basicamente da ação dos engenheiros e operadores da usina de concentração nas etapas anteriores à flotação. Mais raros, mas igualmente importantes, são os problemas que podem estar associados à qualidade do coletor utilizado. Diante da grande diversidade de variáveis inerentes ao tratamento de minerais, o diagnóstico de um problema associado ao coletor é geralmente difícil de ser detectado e requer uma grande dose de experiência do usuário. A seguir apresentam-se informações sobre as variações de qualidade mais comuns de serem observadas nos derivados de aminas e seu possível impacto no processo de flotação (tabela 13).

Tabela 12: Detalhamento das minas e minérios que utilizam coletores amínicos com sua respectiva dosagem.

Minério	Mina	Usina	Tipo de Coletor	Dosagem g/t
Hematita	Alegria	CVRD	Eteramina	100 ¹⁶
	Conceição	CVRD	Eteramina	44
	Timbopeba	CVRD	Eteramina	40
	Capitão do Mato	MBR	Eteramina	44
	Casa da Pedra	CSN	Eteramina	55
	Cauê	CVRD	Eteramina	44
	Germano	Samarco	Eteramina e eterdiamina	100 ¹⁶
Willemita	Vazante	CMM	Aminas primárias	130
Calamina	Vazante	CMM	Aminas primárias	350
Pirocloro	Araxá	CBMM	Diamina	140
	Catalão	Anglo American	Eteramina e diamina	150 (finos) e 300 (grossos)
Calcita	Mogi da Cruzes	Imerys	Mistura de polietileno aminas com sais de amônio quaternário	180
Magnesita	Brumado	Magnesita	Mistura de polietileno aminas com sais de amônio quaternário	80
Apatita	Cajati	Bunge	Alquil Sarcosinato	200 (finos) e 50 (grossos)
Silvita	taquari-vassouras	CVRD	Amina primária	200-220

Não é esperado e nem desejado que os usuários de aminas tenham laboratórios químicos para avaliar a qualidade do coletor que esteja sendo utilizado. Assim sendo, é fundamental que exista uma real parceria entre consumidor e produtor de maneira que seja assegurada a qualidade do que está sendo comercializado. As informações que

¹⁶ Com base em tonelada de SiO₂ alimentado

geralmente acompanham os certificados de análise devem ser suficientes para que os engenheiros tratamentistas possam avaliar, com melhor grau de segurança, qual o impacto esperado caso algum item de controle esteja no seu limite superior ou inferior.

Tabela 13: Possíveis problemas de qualidade que podem ocorrer com os derivados de aminas e sua esperada interferência na flotação

Compostos	Possíveis problemas de fabricação	Como controlar a ocorrência dos problemas	Possíveis problemas no desempenho da flotação
Aminas primárias	Alto teor de aminas secundárias e alto índice de iodo	IA total e IA aminas secundárias IV	Alteração na solubilidade e queda na recuperação
Diaminas	Índice de iodo baixo	IV, IA	Alteração na solubilidade e queda na recuperação
Eteraminas e eterdiaminas	Alto teor de amina secundária, presença de álcool livre e presença de ACN	IA total e IA aminas secundárias	Maior estabilidade da espuma (ACN), queda na recuperação
Sais quaternários de amônio	Alto teor de sais de sódio, aumento do pH e amina livre alta	IA	Possível variação de pH no condicionador
Alquil sarcosinato	Presença indesejada de aminas primárias e secundárias dialquílicas	IA, IN	Perda de seletividade

7.1 Potencial de uso de novos coletores no Brasil

Ao longo do capítulo 3 apresentaram-se diversas rotas de produção de derivados de aminas que são atualmente utilizadas pela indústria. Além disso, foram introduzidas algumas idéias de novas moléculas cuja literatura noticia como sendo possíveis de serem utilizadas ou que já estão sendo consumidas em algum país do mundo. Como trabalho complementar a essa revisão teórica e de literatura, sugere-se que algumas dessas novas moléculas sejam avaliadas à luz da realidade brasileira. As aminas condensadas, por exemplo, são largamente empregadas na flotação de silicatos dos fosfatos da Flórida e não são utilizadas no Brasil. As alquil morfolininas são utilizadas na flotação de sais no Chile bem como aminas primárias de cadeias carbônicas com mais de 18 carbonos são utilizadas no Canadá e Rússia quando existe variação significativa na temperatura da salmoura. Ambos produtos também poderiam ser avaliados pela indústria local. Ainda na flotação de sais, a literatura sugere [83] que misturas contendo cadeias mais curtas também sejam avaliadas.

Eventualmente esses produtos já podem ter sido avaliados em algum momento pela indústria, mas considerando-se que a alimentação das usinas muda ao longo dos anos, uma constante avaliação de novos produtos pode ajudar a melhorar o desempenho das usinas de flotação.

Além das moléculas descritas, outra sugestão que pode ser avaliada por outros pesquisadores, é o desempenho de outros tipos de aminas que não os quaternários de amônio (tipo brometo de cetil trimetil amônio ou brometo de dodecil dimetil amônio) e as aminas primárias tipo dodecilamina. Com poucas exceções, quase toda literatura disponível baseou seus estudos e conclusões na avaliação desses produtos. Atualmente existem ácidos graxos ramificados, que podem ser usados na síntese de derivados de aminas também ramificados e cujo desempenho na flotação é imprevisível e uma incógnita. Além do mais, o tema de saturação das cadeias é praticamente inexplorado pela literatura. Na flotação sais semi-solúveis, como a apatita, a saturação das cadeias dos ácidos graxos utilizados na flotação exerce um papel fundamental na qualidade

final do concentrado e na recuperação obtida pelas usinas. É de se esperar, portanto, que algo semelhante ocorra com as aminas derivadas de ácidos graxos insaturados.

Em um recente trabalho, HERRERA URBINA [85], faz uma boa análise das tendências de desenvolvimentos de coletores e demais produtos químicos utilizados em flotação. No que tange as aminas, ele identifica uma tendência de que cada vez mais os fabricantes de coletores buscam desenvolver produtos específicos para cada tipo de mina e de minério. Segundo essa referência as moléculas de coletores devem ser desenhadas de acordo com dois critérios:

i. Identificação e seleção de um grupo polar específico capaz de adsorver em um sítio particular.

i.i. A utilização de um grupo não polar suficientemente hidrofóbico que permita que a partícula se junte com a bolha fortemente superando as forças hidrodinâmicas que podem desestabilizar esse sistema.

Portanto, o trabalho de desenvolvimento de novas moléculas deve estar “amarrado” ao conhecimento das propriedades hidrodinâmicas do processo de flotação.

O tema das aminas utilizadas em flotação, apesar de ter mais de 60 anos, ainda pode ser considerado bastante vasto e longe de estar esgotado. Espera-se que esse texto auxilie para melhor compreender esses compostos químicos e ajude a aproximar ainda mais os usuários e produtores para o constante desenvolvimento de novos produtos.

REFERÊNCIAS

- 1 – **RESERVA e produção mineral 2002**. Brasília, v.23, p. XIII-XV, 2003. Disponível em www.dnpm.gov.br acesso em 01 mar. 2005.
- 2 – DEMIR, C; ABRAMOV, A.A.; CELIK, M.S. Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts. **Minerals engineering**, Oxford, v.14 p.733-740, 2001.
- 3 – VIDYADHAR, A.; HANUMANTHA RAO, K.; FORSSBERG, K.S.E. Role of mixed cationic / anionic collector systems in selective feldspar flotation from quartz. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MINERAL PROCESSING TECHNOLOGY, [s.l.], 2001. **Proceedings**, [s.l.:s.n.] 2001, p. 183-191.
- 4 – ZHAO, S.M.; WANG, D.Z.; HU, Y.H.; LIU, B.D.; XU, J.. The Flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecamide on three aluminosilicates. **Minerals engineering**, 2003, v.16, p.1391-1395.
- 5 – PRABHAKAR, K.; HANUMANTHA, R.; FORSLING, W. **Flotation and surface interactions of wollastonite-dodecilamine systems**. Luleå: Agricola Research Centre, Luleå University of Technology, 2003./abstract/. Disponível em www.km.luth.se/agricola/projects, acesso em Março 2004.
- 6 – PENHA, F.G.; OLIVEIRA, M.P.; DEBACHER, A.N.; ARAUJO, J.G; FARIAS, J.B.; DEBACHER, N.A. Coal and clay flotation using dodeciltrimethylammonium bromide (C12TAB) and sodium dodecylsulphate (SDS). In: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY, 8., Águas de Lindoia, 2004; **Applied mineralogy: developments in science and technology**. São Paulo: ICAM, 2004. v.2, p.1025-1028.

-
- 7 – LASKOWSKI, J.S.; YUAN, X.M. Flotation of sulfide minerals with the use of cationic collectors. **Canadian metallurgical quarterly**, v.41, p. 381 – 390, 2001.
- 8 – MARABINI, A.M.; CIRIACHI, M. BARBARO, M. Thermodynamic selection of reagents capable of improving selectivity in sulphide flotation with xantate, **Mineral processing and extractive metallurgy: IMM Transactions**, v.110, p.79-88, 2001.
- 9 – MARABINI, A.M.; ALESSE, V.; GARBASSI, F. Role of sodium sulphide, xanthate and amine in flotation of lead zinc oxidized ores. **Rassegna Chimica**, v.5, p.9-10, 1986.
- 10 – ARMOUR & Co. POTS, R.H.; McKEE, J.E. **Fatty acid distillation**. U.S. patent number 2,224,840, application August 1936.
- 11 – ARMOUR & Co. POOL, W.; POTS, R.H. **Preparation of amines**. U.S. patent number 2,358,030, application June 1941.
- 12 – ARMOUR & Co. HOBART Jr., Y. **Preparation of amines**. U.S. patent number 2,355,356 application May 1941.
- 13 – ARMOUR & Co. RALSTON, A.; POOL, W.; HARWOOD, J. **Process of preparing nitriles**. U.S. patent number 2,033,537, application March 1935.
- 14 – ARMOUR & Co. POTS, R.H.; GRANGE, L.; CHRISTENSEN, C. **Process of preparing nitriles**. U.S. patent number 2,314,894, application October 1940.
- 15 – ARMOUR & Co. RALSTON, A.; POOL, W.; HARWOOD, J. **Process of preparing nitriles**. U.S. patent number 2,033,536, application March 1935.
- 16 – ZACHWIEJA, J.B. Overview of cationic reagents in mineral processing. In: P.S. MULUKUTLA, P.S. (Ed.). **Reagents for better metallurgy**, [s.l.: s.n.] 1994. p. 191 – 202.

-
- 17 – LUCAS, J. **Organic Chemistry**. 2.ed. New York: American book company, 1983, cap. 21, p. 349-366.
- 18 – BATHINA, H.B.; RECK, R.A. Fatty Amines. In: **Kirk Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology**, 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1978 v.2, p.283 – 293.
- 19 – ASTLE, M.J. **Industrial organic nitrogen compounds**. New York: Reinhold Publishing Company, 1961, cap. 1, p. 1-75.
- 20 – SIDGWICK, N.V. **The Organic chemistry of nitrogen**. 3.ed, Oxford: Oxford University Press, 1966, cap. 4, p.95-138.
- 21 – ROSE, A.; ROSE, E. **The condensed chemical dictionary**. 5.ed. New York: Reinhold Publishing Company, 1957.
- 22 – SOLOMONS, G.T.W. **Organic chemistry**. 6.ed. New York: John Wiley & Sons 1996, p.899 – 962.
- 23 – PEL, A. **Versatile and sustainable source of raw materials for the surfactants industry**. Gouda: Uniquema, 1999.
- 24 – POTTS, R.H.; MUCKRHEIDE, V.J. Fatty acids production. In: PATTISSON E.S. (Ed) **Fatty acids and their industrial applications**. New York: Marcel Dekker, 1968, p.21-44.
- 25 – WITTCOFF, H.A.; REUBEN, B.G. **Industrial organic chemicals**. New York: John Wiley & Sons, cap.13, p.359-379.
- 26 – ZACHARY, L.G. (ORG.) **Tall oil and its uses**. New York: Pulp chemicals association, 1965, p.81-83.

-
- 27 – LEAL FILHO, L.S.; ASSIS, S.M.; BARROS, L.A.F.; PERES, A.E.C. **Activation and depression of silicates during the anionic flotation of igneous apatites**. Society for mining, metallurgy and exploration, cap. 6, p.55-65, 2002.
- 28 – SHAPIRO, S.H. Commercial nitrogen derivatives of fatty acids. In: PATISSON, E.S. (Ed.) **Fatty acids and their industrial application**, New York: Marcel Dekker, 1968, p.77-154.
- 29 – BEROL NOBEL. GUSTAFSSON, J.O. **Processo para flotação de espuma de minério de ferro contendo silicatos**. Patente Brasileira PI nº 9.802.339, depositada em 02 de Julho de 1998.
- 30 – BEROL AB. MARTIN, K.; HELLSTEN, E.; KLINGBERG, A.W., **Processo para flotação com espuma de polpa de minérios contendo fosfato de cálcio**. Patente Brasileira nº 78.0242.70, 1983.
- 31 – CLERICI, C.; MORANDINI, A.F.; MANCINI, A. Flotation of a phosphate rock with carbonate-quartz gangue. In: **Reagents in the mineral industry**, [s.l.:s.n], 1980, p. 221-225.
- 32 – ZHANG, J.P.; SOTILLO, F. SNOW, R. Updating the knowledge of amine flotation in phosphate processing. In: ZHANG, J.P. (Ed) **Beneficiation of phosphates: fundamentals and technology**. Littleton: Society for mining, metallurgy and exploration (SME), 2002, cap. 8, p.79-91 .
- 33 – FRIEDLI, F. E. Amidoamine Surfactants. In: RICHMOND, J.M. (Ed.) **Cationic Surfactants**, New York: Marcel Dekker, 1990, cap. 2, p.51-62.
- 34 – CLARIANT LTD, **Mining chemicals catalog - functional chemicals division**. 2000. Disponível em www.clariant-surfactants.com, acesso em Junho Dezembro 2003.

-
- 35 – BERGER, D.R., **Akzo nitrogen chemistry training manual**. Chicago: Akzo Nobel LLC, 1992.*
- 36 – SOCIÉTÉ MINIÈRE ET MÉTALLURGIQUE DE PENARROYA. REY, M.; FORMANEK, V. **Perfectionnement à la flottation des minerais de zinc**. French Patent 1.122.432, Setembro de 1956.
- 37 – NOYES, R., **Potash and Potassium Fertilizers**. New Jersey: Noyes Development Corporation, 1966. p.80-103.
- 38 – MILLER, J.D.; WANG, X.; LI, M. A Selective collector for phosphate flotation. In: STEWART, K.J. (Ed.) [s.n.], Florida: Florida Institute of Phosphate Research, 2002, p. 5, 57-58.
- 39 – AKZO NOBEL LTDA. **Procedimentos de análise - laboratório de controle de qualidade – surface chemistry**. Itupeva: Akzo Nobel, 2004.*
- 40 – METCALF, L.D. **Traditional analytical chemistry of fatty acids and their derivatives**. Journal of American Oil Chemists Society, 1979. vol. 56, p.786-789.
- 41 – METCALF, L.D. **Recent advances in the analytical chemistry of fatty acids and derivatives**. Journal of American Oil Chemists Society, 1979, vol. 56, p. 819-822.
- 42 – AKZO NOBEL LTDA. **Surface chemistry – general catalog of nitrogen derivatives**. Dobbs Ferry: Akzo Nobel LLC, 2002, Publication SC02-11. Disponível em www.surface.akzonobe.usa.com. Acesso em 10 de Janeiro de 2005.*
- 43 – NOSTRAND, V.; **The condensed chemical dictionary**. 9ed, New York: McGraw Hill, 1977.

-
- 44 – Mc NAUGHT, A.; WILKINSON, A. (ORG.) **Compendium of chemical terminology - IUPAC recommendations**. 2ed. London: Blackwell Science, 1997.
- 45 – PIORR, R., Structure and application of surfactants. In: FALBE, J. **Surfactants in consumer products**. Berlin: Springer-Verlag, 1987, p.19-21
- 46 – VERBEEK, H., Historical Review, In: FALBE, J. **Surfactants in consumer products**, Berlin: Springer-Verlag, 1987, p.1-4.
- 47 – LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York: Plenum Press, 1982, p.206-214.
- 48 – GADBERRY, J.F. Miscellaneous non nitrogen containing cationic surfactants, In: RICHMOND, J.M. **Cationic Surfactants**, New York: Marcel Dekker, 1990, cap. 6, p.221-236.
- 49 – PUTLITZ, B.Z., HENTZE, P.H., LANDFESTER, K., ANTONIETTI, M., New cationic surfactants with sulfonium head group. **Langmuir**, 2000, v.16, p. 3214-3220.
- 50 – ELLIS, P.R.; DERJAN, P.J.; VUKOV, R. **Amphoteric surfactants – The next generation**. Euro Cosmetics, v.7, p.14-16, 1994.
- 51 – OSIPOW, L.I. **Surface Chemistry – Theory and Industrial Applications**. New York: American Chemical Society / Reinhold Publishing, 1963.
- 52 – HUNTER, J.R. **Foundations of colloid science**. Oxford: Clarendon press, 1987, v.1.
- 53 – INGRAM & OTTEWILL, Adsorption at interfaces. In: RUBINGH, D.N.; HOLLAND P. **Cationic surfactants**. New York: Marcel Dekker, 1990, Surfactants science series v.37, p.89-95.

-
- 54 – GOULD, R.F. **Advances in Chemistry Series**. [s.l.]: American Chemical Society Applied publications, 1961. p. 296-311.
- 55 – ATTWOOD, D.; FLORENCE A.T. **Surfactants systems, their chemistry, pharmacy and biology**. London: Chapman & Hall, 1983, cap.3.7.
- 56 – SCHWARTZ, A.M.; PERRY, J.W.; BERCH, J. **Surface active agents and detergents**. New York: Interscience Publishers, 1958. v.II, p.255-269.
- 57 – MOILLIET, J.L.; COLLIE, B.; BLACK, W. **Surface activity – the physical chemistry, technical applications and chemical constitution of synthetic surface active agents**. 2ed. London: E.&F.N.Spon , 1961. p. 56-61.
- 58 –SCHAMBIL, F; SCHWUGER, M.J. Interfacial and colloidal properties, In: FALBE, J. (Ed.) **Surfactants in consumer products**. Berlin: Springer Verlag, 1987. p.139, 163-180.
- 59 – ROBBINS, M.L. **Micellization, solubilization and microemulsions**. ed. MITTAL, K.L. New York: Plenum press, 1977.
- 60 – WALSTON, D.; MANSER, R.M. Some factors affecting the limitations conditions in cationic flotation of silicates. **Transactions AIME**, 1968, 77: C57.
- 61 – SMITH, R.W. **Reagents in mineral technology**. New York: Marcel Dekker, 1988, surfactants science series v.28, p.223, 236-237.
- 62 – SHINODA, K.; FRIBERG, S. **Emulsions and solubilization**. New York: John Wiley & Sons, 1986, p. 55-71.
- 63 – VAN GINKEL, C.G. Biodegradation of cationic surfactants – an environmental perspective. In: **Handbook of detergents**, New York: Marcel Dekker, 2004, part B, cap.25, p.523 – 549.

-
- 64 – SMITH, R.W.; AKHTAR, S. Cationic flotation of oxides and silicates. In: FUESRTENAU, M.C. (Ed.) **Flotation – A.M. Gaudin memorial volume**, New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, 1976, v.1, p.87-116.
- 65 – ARI, V. **Flotation of silicate minerals: Physical-chemical studies in the presence of alkyl amines and mixed (cationic / anionic / non-ionic) collectors**. 2001. 59p. Doctoral Thesis – Luleå University of Technology, Luleå 2001.
- 66 – LEAL FILHO, L.S. **A seletividade na separação apatite/silicates por flotação: Subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros**. 1999, 180p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- 67 – LEAL FILHO, L.S. **Flotação de oximinerais: teoria e prática voltada à solução de problemas brasileiros**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000. p. 152-154. Fundamentação teórica utilizada para a prova pública oral de erudição, nos termos do edital 310/99. Concurso para Professor Titular da Área de Tratamento de Minérios.
- 68 – SOMASUNDARAN, P. **The effect of Van der Waals interactions between hydrocarbon chains on solid-liquid interfacial properties**. 1964. (não paginado), Ph.D. (Dissertation), University of California, Berkeley, 1964.
- 69 – BLEIER, A.; GODDARD, E.D.; KULKARNI, R.D. The structural effects of amine collectors on the flotation of quartz. In: FUERSTENAU, M.C (Ed.). **Flotation – A.M. Gaudin memorial volume**, New York: American Institute of Mining, 1976, v.1 p.117–147.

70 – FUERSTENAU, D.W.; HERRERA-URBINA, R. Adsorption of cationic surfactants and the flotation of minerals. In: RUBINGH, D. N. **Cationic surfactants: physical chemistry-surfactants series**, New York: Marcel Dekker, 1991, v.37 p.407-447.

71 – HANCER, M.; CELIK, M.S.; MILLER J.D. The significance of interfacial water structure in soluble salt formation systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.235, p. 150-161, 2001.

72 – SOMASUNDARAN, P; RAMACHANDRAN, R. Surfactants in flotation. In: **Surfactants in Chemicals**, New York: Marcel Dekker, 1988. v.28 p.195-235.

73 – MANSER, R.M. **Handbook of silicate flotation**. Stevenage: Warren Spring, 1973. p.37-179.

74 – FUESTENAU, M.C. Oxide and silicate flotation, In: MATIS, K.A. **Flotation science and engineering**. New York: Marcel Dekker, 1995. p.89-126.

75 – BALTAR, C.; A.M.; ARAÚJO, J.M.M.; CUNHA, A.S.F. Estudos das condições para dessorção e reutilização de coletor na flotação de quartzo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19, Recife, 2000. **Anais**. Recife: UFPE / CETEM, 2002. v.1. p.241-246.

76 – STAPELFELD, F.; CARVALHO, C.F.; REIS, O.B. Quantificação, decomposição e reciclagem das aminas nos resíduos de flotação reversa de minério de ferro. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19, Recife, 2000. **Anais**. Recife: UFPE / CETEM, 2002. v.1, p.228-233.

-
- 77 – GINN, M.E., Adsorption of cationic surfactants on mineral substrates. In: JUNGERMAN, E. (Ed.) **Cationic surfactants**, New York: Marcel Dekker, 1970, surfactants science series, p.354-355.
- 78 – GAUDIN, A.M. **Flotation**. 2.ed., New York: McGraw Hill, 1957. p.259-277.
- 79 – FUERSTENAU, D.W.; HEALTY, T.W.; SOMASUNDARAN, P. The role of hydrocarbon chains of alkyl collectors in flotation. **Transactions / AIME**. v. 229, p.321-324, 1964.
- 80 – LEJA, J. Action of long chain amines in potash flotation. In: McKERCHER, R.M. (Ed.) **Potash Technology**, Toronto: Pergamon Press, 1983, p. 623-629.
- 81 – LASKOWSKI, J.S. The colloid chemistry and flotation properties of primary aliphatic amines. In: SASTRY, K.S.V. / FUERSTENAU, M.C. (Ed.) **Challenges in Mineral Processing**. Littleton: SME, 1989. p.15-34.
- 82 – TITKOV, S. **Flotation of water-soluble mineral resources**. International Journal of Mineral Processing, v. 74, p.107-113, 2004.
- 83 – LASKOWSKI, J.S. Flotation of potash ores. In: MULUKUTLA, P.S. (Ed.) **Reagents for better metallurgy**, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1994. p.225-243.
- 84 - SAMPAIO, J.A.; DA LUZ, A.B.; LINS, F.F., **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

85 - HERRERA URBINA, R. Recent developmens and advances in formulations and applications of chemical reagents used in froth flotation. **Mineral processing & extractive metallurgical review**, v. 24, p. 139-182, 2003..

* Material disponível mediante consulta junto à empresa.