

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Luciene Paiva Moreira da Silva

**ÉTER-AMINAS: agentes de flotação na indústria de mineração. Degradação após
exposição à radiação UVC em meio aquoso**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ. 1554^a

D. 845^a

Luciene Paiva Moreira da Silva

**ÉTER-AMINAS: agentes de flotação na indústria de mineração. degradação após
exposição à radiação uvc em meio aquoso**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o Dr. Rodinei Augusti

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

S586e Silva, Luciene Paiva Moreira da.
2023 Éter-aminas [manuscrito] : agentes de flotação na indústria de mineração.
D Degradação após exposição à radiação UVC em meio aquoso / Luciene Paiva Moreira da Silva. 2023.
64 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rodinei Augusti.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 63-64.

1. Química analítica – Teses. 2. Aminas – Teses. 3. Flotação – Teses. 4. Beneficiamento de minério – Teses. 5. Biodegradação – Teses. 6. Proteção ambiental – Teses. 7. Cromatografia líquida de alta eficiência – Teses. 8. Espectrometria de massa – Teses. I. Augusti, Rodinei, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX

"Éter-aminas: Agentes de Flotação na Indústria de Mineração. Degradação após Exposição à Radiação UVC em Meio Aquoso"

Luciene Paiva Moreira da Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodinei Augusti - Orientador
UFMG

Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins
UFMG

Profa. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Belo Horizonte, 11 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Dayse Carvalho da Silva Martins, Professora do Magistério Superior**, em 11/07/2023, às 16:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodinei Augusti, Professor do Magistério Superior**, em 11/07/2023, às 16:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clesia Cristina Nascentes, Membro de comissão**, em 11/07/2023, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2451798** e o código CRC **4AA677B2**.

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por todas as graças que me concedeu e pelas pessoas que colocou em minha vida durante este percurso.

De um modo muito especial agradeço ao meu orientador professor Rodinei Augusti e à professora Adriana Nori de Macedo, pessoas luminosas que estiveram ao meu lado nessa pesquisa. Sem eles esse trabalho não teria sido executado.

Ao colega Lucas Pinto, que foi mais que um colaborador durante meu mestrado, mesmo de longe continuou me auxiliando em tudo que o pedi.

À toda equipe do grupo de pesquisa em espectrometria de massas.

Ao meu psicanalista João Henrique. “Desistir não é uma opção”.

Aos anjos, professoras Maria Helena e Dayse, que me incentivaram a voltar ao mestrado quando eu tinha desistido.

Aos novos colegas de trabalho da Faculdade de Farmácia que dividiram o fardo comigo neste final infundável.

À representante discente do colegiado, Ana Simões.

À minha querida irmã Val, ao meu companheiro e grande amor, André e à razão do meu viver, Melissa.

Foram muitas as pessoas que de alguma forma me ajudaram e foram parcerias importantes nesses últimos anos e espero não ter esquecido de nenhum nome. Se seu nome não está aqui, mas você fez parte, obrigada.

Resumo

A indústria de mineração do Brasil depende muito da aplicação de éter-aminas como agentes de flotação para separar o quartzo do minério de ferro. No entanto, o descarte desses compostos em barragens de rejeitos representa riscos potenciais de contaminação para corpos d'água e solos da região. Estudos têm mostrado os efeitos toxicológicos das éter-aminas para a saúde humana, como a redução de glóbulos brancos. Além disso, um dos produtos de degradação dessas substâncias, a amônia, pode causar irritação nos olhos e na pele. Apesar desses riscos, não há pesquisas sobre os subprodutos resultantes da degradação natural das éter-aminas em água. O presente estudo utiliza cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução para monitorar a degradação das éter-aminas em meio aquoso e identificar os subprodutos resultantes. Inicialmente, misturas comerciais de éter-aminas disponíveis no mercado (*Flotigam EDA 3B*[®] e *Flotigam 2835*[®]) foram analisadas para determinar sua composição química. O *Flotigam EDA 3B*[®] consiste principalmente de éter monoaminas com fórmula geral $R-O(CH_2)_3NH_2$, em que R representa uma cadeia alquílica composta por 10 (principalmente) a 13 átomos de carbono. O *Flotigam 2835*[®] é uma mistura de éter-diaminas com a fórmula geral $R-O(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$, em que R representa uma cadeia alquílica linear com números de átomos de carbono variando de 10 a 14. Estudos de degradação foram realizados com o único padrão comercialmente disponível de éter-amina, ou seja, $CH_3-(CH_2)_{11}-O-(CH_2)_3-NH_2$ (3-dodecil-oxi-propilamina). Observou-se uma diminuição na concentração desta éter-amina ao longo do tempo, por meio de sua degradação. Estruturas químicas para os produtos de degradação foram propostas usando o *software Compound Discoverer*, e verificou-se que tais produtos são formados por processos de oxidação.

Palavras chave: éter-aminas; agente de flotação; degradação; preservação ambiental.

Abstract

Brazil's mining industry relies heavily on applying ether-amines as flotation agents to separate quartz from iron ore. However, the disposal of these compounds in tailings dams poses potential risks of contamination to nearby water bodies and soil. Studies have shown the toxicological effects of ether-amines on the body, such as reduced white blood cells. Moreover, one of their degradation products, ammonia, can cause eye and skin irritation. Despite these risks, there has been no research on the by-products resulting from the natural degradation of ether-amines in water. This study uses liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry to monitor the natural degradation of ether-amines in an aqueous medium and identify the resulting by-products. First, commercially available ether-amine mixtures (*Flotigam EDA 3B*[®] and *Flotigam 2835*[®]) were analyzed to determine their chemical composition. The results revealed that *Flotigam EDA 3B*[®] primarily consists of ether monoamines with the general formula $R-O(CH_2)_3NH_2$, where R represents a linear alkyl chain composed of 10 (mainly) to 13 carbon atoms. *Flotigam 2835*[®] is a mixture of ether diamines with the general formula $R-O(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$, where R represents a linear alkyl chain with 10 to 14 carbon atoms. Degradation studies were conducted with the only commercially available ether-amine standard, i.e., $CH_3-(CH_2)_{11}-O-(CH_2)_3-NH_2$ (3-dodecyl-oxy-propylamine). The results indicated a decrease in concentration over time, suggesting degradation. Tentative structures for the degradation products were proposed using the Compound Discoverer[®] software, being verified that they are formed via oxidation processes.

Keywords: ether amines; flotation agent; degradation; environment preservation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de estruturas de uma éter-amina e uma éter-diamina presentes nos produtos Flotigam EDA 3B® e Flotigam 2835®.....	17
Figura 2: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massas.....	23
Figura 3: Analisador orbitrap: (1) padrão; (2) de alto campo.....	24
Figura 4: Injeção de íons em um analisador de massas <i>orbitrap</i>	25
Figura 6: Câmara de madeira com as cubetas de quartzo contendo as amostras de éter-aminas.	30
Figura 7: Cromatogramas obtidos da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B® nos seguintes modos de varredura: (a) TIC; (b) SIM (m/z 216); (c) SIM (m/z 230); (d) SIM (m/z 244); (e) SIM (m/z 258); (f) SIM (m/z 272).....	33
Figura 8: a) Cromatogramas obtidos da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®: (a) TIC; (b) SIM (m/z 208, 3-nonil-oxi-propilamina protonada); (c) SIM (m/z 286; 3-pentadecil-oxi-propilamina protonada).	35
Figura 8: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 216 (forma protonada da éter-amina 3-decil-oxi-propilamina, A1C10) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 216 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{13}H_{30}NO$ (éter-amina A1C10 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 216 (forma protonada da éter-amina A1C10) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	36
Figura 9: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 230 (forma protonada da éter-amina 3-undecil-oxi-propilamina, A1C11) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 230 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{14}H_{32}NO$ (éter-amina A1C11 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 230 (forma protonada da éter-amina A1C11) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	37
Figura 10: a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina 3-dodecil-oxi-propilamina, A1C12) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 244 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{34}NO$ (éter-amina A1C12 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina A1C12) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	38

Figura 11: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 258 (forma protonada da éter-amina 3-tridecil-oxi-propilamina, A1C13) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 258 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{16}H_{36}NO$ (éter-amina A1C13 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 258 (forma protonada da éter-amina A1C13) e possíveis estruturas para os fragmentos observados. 39

Figura 12: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 272 (forma protonada da éter-amina 3-tetradecil-oxi-propilamina, A1C14) obtido para a mistura Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 272 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{17}H_{38}NO$ (éter-amina A1C14 protonada). 40

Figura 13: Cromatogramas obtidos da análise da mistura comercial *Flotigam EDA 3B®* nos seguintes modos de varredura: (a) TIC; (b) SIM (m/z 273); (c) SIM (m/z 287); (d) SIM (m/z 301); (e) SIM (m/z 315); (e) SIM (m/z 329). 42

Figura 14: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 273 (forma protonada da éter-diamina A2C10) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 273 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{16}H_{36}N_2O$ (éter-diamina A2C10 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 273 (forma protonada da éter-diamina A2C10) e possíveis estruturas para os fragmentos observados. 43

Figura 15: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 287 (forma protonada da éter-diamina A2C11) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 287 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{17}H_{38}N_2O$ (éter-diamina A2C11 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 287 (forma protonada da éter-diamina A2C11) e possíveis estruturas para os fragmentos observados. 44

Figura 16: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 301 (forma protonada da éter-diamina A2C12) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 301 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{18}H_{40}N_2O$ (éter-diamina A2C12 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 301 (forma protonada da éter-diamina A2C12) e possíveis estruturas para os fragmentos observados. 45

Figura 17: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 315 (forma protonada da éter-diamina A2C13) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 315 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a

fórmula molecular $C_{19}H_{42}N_2O$ (éter-diamina A2C13 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 315 (forma protonada da éter-diamina A2C13) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	46
Figura 18: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 329 (forma protonada da éter-diamina A2C14) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 329 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{20}H_{44}N_2O$ (éter-diamina A2C14 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 329 (forma protonada da éter-diamina A2C14) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	47
Figura 19: Área do pico cromatográfico da 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12) em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a 3-dodecil-oxi-propilamina em sua forma protonada (m/z 244).	48
Figura 20: Área do pico cromatográfico da 3-decil-oxi-propilamina (A1C10) presente na mistura comercial <i>Flotigam EDA 3B</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-amina A1C10 em sua forma protonada (m/z 216).	49
Figura 21: Área do pico cromatográfico da 3-undecil-oxi-propilamina (A1C11) presente na mistura comercial <i>Flotigam EDA 3B</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-amina A1C11 em sua forma protonada (m/z 230).	49
Figura 22: Área do pico cromatográfico da 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12) presente na mistura comercial <i>Flotigam EDA 3B</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-amina A1C12 em sua forma protonada (m/z 244).	50
Figura 23: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C10 presente na mistura comercial <i>Flotigam 2835</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C10 em sua forma protonada (m/z 273).	50
Figura 24: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C11 presente na mistura comercial <i>Flotigam 2835</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C11 em sua forma protonada (m/z 285).	51

Figura 25: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C12 presente na mistura comercial <i>Flotigam 2835</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C12 em sua forma protonada (m/z 299).	51
Figura 26: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C13 presente na mistura comercial <i>Flotigam 2835</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C13 em sua forma protonada (m/z 313).	52
Figura 27: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C14 presente na mistura comercial <i>Flotigam 2835</i> ® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C14 em sua forma protonada (m/z 327).	52
Figura 28: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina 3-dodecil-oxi-propilamina, A1C12 obtido pela análise da solução padrão de A1C12; (b) Espectro de massas na região de m/z 244 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{34}NO$ (éter-amina A1C12 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina A1C12) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	55
Figura 29: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 242 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 242 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{32}NO$ (produto de degradação 1 em sua forma protonada).	56
Figura 30: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 260 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 260 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{34}NO_2$ (produto de degradação 2 em sua forma protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 260 (forma protonada do produto de degradação 2) e possíveis estruturas para os fragmentos observados	57
Figura 31: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 265 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 265 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{30}O_2Na$ (produto de degradação 3 em sua forma	

protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 265 (forma protonada do produto de degradação 3) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	58
Figura 32: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 258 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 258 e 280 e as distribuições isotópicas calculadas (em vermelho) para as fórmulas moleculares $C_{15}H_{32}NO_2$ e $C_{15}H_{31}NO_2Na$ (produto de degradação 4 em sua forma protonada e sodiada, respectivamente).	59
Figura 33: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 239 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 239 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{12}H_{24}O_3Na$ (produto de degradação 5 em sua forma protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 239 (forma protonada do produto de degradação 5) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.	60
Figura 34: Possíveis rotas de degradação para a éter-amina A1C!2 exposta à radiação UVC meio aquoso. Além das estruturas mostradas, outros isômeros são também possíveis de terem se formado nessas condições. Os produtos 1 e 2 foram detectados em suas formas protonadas. Os produtos 3 e 5 foram detectados como adutos de sódio. O produto 4 foi detectado nas formas protonada e sodiada.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições cromatográficas otimizadas empregadas nas análises das misturas de Flotigam e das reações de degradação da 3-dodecil-oxi-propilamina.....	31
Tabela 2: Condições otimizadas do espectrômetro de massas empregadas nas análises das misturas de Flotigam e das reações de degradação da 3-dodecil-oxi-propilamina.	31
Tabela 3: Valores de m/z teóricos e experimentais e o erro de massa para as éter-aminas presentes na mistura comercial Flotigam EDA 3B®.	34
Tabela 4: Valores de m/z teóricos e experimentais e o erro de massa para as éter-diaminas presentes na mistura comercial Flotigam 2835®.	41
Tabela 5: Valores de m/z teóricos e experimentais e o erro de massa para as fórmulas moleculares propostas para os produtos de degradação da éter-diamina A1C12 em meio aquoso e após exposição à radiação UVC por 4 horas.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DD – *DATA DEPENDENT*

HRMS – *HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY*

LC - *LIQUID CHROMATOGRAPHY*

LTQ – *LINEAR TRAP QUADRUPOLE*

MS – *MASS SPECTROMETRY*

SIM – *SINGLE ION MONITORATION*

TIC – *TOTAL ION CHROMATOGRAM*

TOF – *TIME OF FLIGHT*

UHPLC – *ULTRA HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY*

UV – *ULTRA VIOLETA*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1.	<i>Beneficiamento de minério de ferro e o processo de flotação catiônica reversa</i>	20
2.2.	<i>Éter-aminas e os processos de degradação em condições ambiente</i>	21
2.3.	<i>Técnicas de separação e caracterização de substâncias: UHPLC-HRMS</i>	22
2.3.1.	<i>Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance (UHPLC)</i>	22
2.3.2.	<i>Espectrometria de Massas de Alta Resolução</i>	23
2.4.	<i>Softwares de aquisição e processamento de dados</i>	25
2.4.1.	<i>Software FreeStyle versão 1.4</i>	25
2.4.2.	<i>Software TraceFinder</i>	26
2.4.3.	<i>Software Compound Discoverer</i>	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1.	<i>Equipamentos</i>	27
3.2.	<i>Insumos</i>	27
3.3.	<i>Soluções</i>	28
3.4.	<i>Método</i>	29
3.4.1.	<i>Otimização das condições cromatográficas e espectrométricas</i>	30
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	32
4.1.	<i>Caracterização das amostras de Flotigam</i>	32
4.1.1.	<i>Flotigam EDA 3B®</i>	32
4.1.2.	<i>Flotigam 2835®</i>	41
4.2.	<i>Estudo da degradação de 3-dodecil-oxi-propilamina em meio aquoso e exposta à radiação UVC</i>	48
4.2.1.	<i>Identificação dos produtos de degradação</i>	48
4.2.2.	<i>Possíveis rotas para a formação dos produtos de degradação</i>	61
5.	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

A mineração de ferro, uma das principais atividades mineradoras do Brasil, utiliza o processo de flotação catiônica reversa como sendo a principal forma de concentração do minério. Enquanto nos Estados Unidos da América o processo de flotação teve início em 1911, no Brasil se deu nos anos 50 (SILVA, 2013). As primeiras substâncias utilizadas nessa época eram óleo e água quente. A primeira vez que se utilizou a flotação catiônica foi em 1935 (PAPINI *et al.*, 2001). Desde então o processo foi sendo aperfeiçoado até que as substâncias mais utilizadas no processo passaram a ser as aminas graxas, obtidas a partir de álcoois graxos (FERREIRA, 2012). À medida que a cadeia das aminas aumenta em quantidade de átomos de carbono, aumenta também a parte apolar de sua estrutura (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). O fato de ter uma extremidade polar e uma cadeia carbônica apolar, é a característica que fez com que, durante muitos anos, as aminas fossem utilizadas como coletores catiônicos na separação de quartzo do minério de ferro. A entrada de um grupo polar $-O-(CH_2)_3$ entre a cadeia carbônica apolar e o grupo amino, produz uma classe de substâncias denominadas de éter-aminas (Figura 1), mais eficientes no processo de flotação do minério do que as aminas graxas. A entrada desse grupo torna tais substâncias mais solúveis, o que facilita o acesso às interfaces minério de ferro-solução catiônica e ar-solução catiônica. O momento dipolar da extremidade da amina também é afetado, melhorando sua capacidade de formar espuma e interferindo positivamente na cinética do fenômeno de flotação (ARAÚJO *et al.*, 2005).

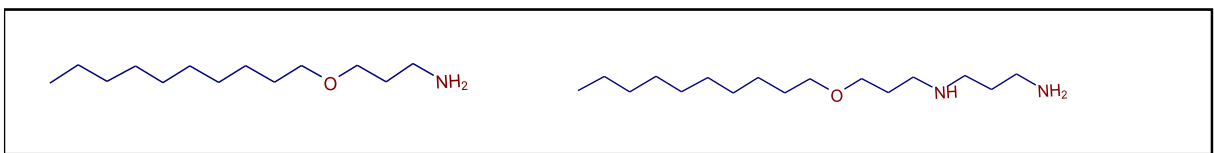


Figura 1: Exemplos de estruturas de uma éter-amina e uma éter-diamina presentes nos produtos *Flotigam* EDA 3B® e *Flotigam* 2835®.

A flotação catiônica reversa utilizando éter-aminas para separar o minério de ferro do quartzo é uma das principais maneiras de beneficiar o minério e substituiu o uso das aminas graxas. A quantidade de éter-aminas utilizada no processo de flotação nas mineradoras é da ordem de toneladas. Essas substâncias são descartadas, juntamente com outros rejeitos da mineração, e chegam até as barragens (ARAÚJO *et al.*, 2009). Éter-aminas já foram encontradas e quantificadas em rejeitos sólidos e efluentes de mineração de ferro em estudos anteriores (SILVA, 2009). Uma busca nas principais plataformas de artigos científicos mostrou que não há muita informação na literatura sobre a degradação dessas substâncias ou sobre os produtos

formados nesse processo. Por exemplo, Silva (2009) relata que baixos níveis de nitrito, nitrato e amônia foram encontrados em amostras de rejeito contendo éter-aminas, o que indica que provavelmente outros produtos nitrogenados são formados durante a degradação. Um estudo reportado por Araújo *et al.* (2010) indica que a degradação das éter-aminas em barragens de rejeitos ocorre naturalmente, em decorrência da ação de bactérias. Entretanto, nesse estudo os produtos de degradação formados foram caracterizados apenas por espectroscopia no infravermelho, onde observou-se o desaparecimento de uma banda atribuída à ligação N-H e o surgimento de bandas características do grupamento carbonila, atribuídas à formação de ácidos carboxílicos, ésteres ou aldeídos. Como destacado por Calgaroto *et al.* (2016), até o momento não há legislação específica sobre a emissão ambiental de éter-aminas e os principais problemas de seus resíduos ainda não foram suficientemente estudados, incluindo, entre outros, a geração de produtos de degradação com estruturas e toxicidades desconhecidas. Destaca-se também que no caso de vazamentos de rejeitos ou rompimento de barragens, como os ocorridos nas cidades de Mariana e Brumadinho, pode ocorrer exposição ambiental direta de corpos d'água a éter-aminas em altas concentrações, as quais ainda não estão biodegradadas. Dessa forma, justifica-se o interesse em caracterizar os produtos de degradação de éter-aminas em meio aquático, e não apenas no resíduo de mineração, como feito em estudos anteriores.

A espectrometria de massas tem sido muito utilizada em estudos envolvendo a caracterização de diversos tipos de compostos, incluindo produtos de degradação. Os métodos de varredura ou triagem não direcionada, aliados a *softwares* de tratamento de dados, permitem descobrir a estrutura de substâncias desconhecidas, através da razão massa/carga, da distribuição isotópica e da análise de espectros de fragmentação. A triagem sem utilizar padrões tem sido uma importante ferramenta de análise na detecção de substâncias nocivas ao ambiente. Como é difícil de se estabelecer bibliotecas com base em dados adquiridos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), é essencial o uso de ferramentas de processamento de dados (ZHANG *et al.*, 2020). *Softwares* como *TraceFinder™* e *Compound Discoverer™* (*ThermoScientific*) foram utilizados nesse projeto e serão melhor descritos mais adiante. Pode-se citar, como exemplo, González-Mariño *et al.* (2016), que descobriram 35 novas substâncias psicoativas analisando amostras de águas residuais na Itália utilizando cromatografia líquida de ultra alta performance, UHPLC, acoplada a espectrometria de massas de alta resolução (HRMS, equipamento modelo LTQ-Orbitrap da *ThermoScientific*) com o auxílio do *software TraceFinder™* 3.1 (*ThermoScientific*) no tratamento de dados. Em outro estudo, Harir *et al.* (2013) utilizaram UHPLC-UV acoplado a um espectrômetro de massas do

tipo quadrupolo com tempo de voo (Q-TOF) para identificar os principais produtos de degradação do pesticida amidossulfurano.

O objetivo da presente pesquisa é estudar a degradação de éter-aminas e éter-diaminas, presentes em produtos comerciais comumente utilizados na flotação de minérios de ferro, a fim de identificar produtos e rotas de degradação desses compostos em água em condições ambiente, utilizando UHPLC-HRMS (*High-Resolution Mass Spectrometry*). A composição dos principais reagentes usados na flotação catiônica reversa, de nomes comerciais *Flotigam EDA 3B*® e *Flotigam 2835*®, não é totalmente declarada. Sabe-se que esses produtos são compostos por uma mistura de éter-aminas primárias e éter-diaminas, respectivamente, contendo um grupo hidrocarbônico que pode variar de 10 a 14 átomos de carbono. Não há relatos sobre ramificações ou presença de insaturações. Por se tratar de mistura comercial sem composição bem descrita, a primeira parte do projeto foi dedicada à caracterização de tais produtos comerciais. Posteriormente, estudos de degradação foram realizados com o único padrão comercialmente disponível de uma éter-amina, ou seja, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$ (3-dodecil-oxi-propilamina).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Beneficiamento de minério de ferro e o processo de flotação catiônica reversa

A mineração é uma das principais atividades de geração de renda para o Brasil. Somente em 2021, a indústria mineradora faturou cerca de 330 bilhões de reais. A mineração de ferro correspondeu, no mesmo ano, a 66% de todo o tipo de atividades minerais no Brasil, tais como mineração de calcário, granito, ouro dentre outras (IBRAM, 2021). O minério de ferro está sempre acompanhado de impurezas, sendo o quartzo a principal dentre elas (FERREIRA, 2015). Para se separar o minério de ferro de suas impurezas, podem ser aplicados métodos físicos e químicos, envolvendo principalmente propriedades tais como tamanho, densidade, comportamento magnético e interações intermoleculares. Os principais métodos utilizados para o beneficiamento do minério de ferro são separação por gravidade, separação magnética, lixiviação e flotação. (BACH *et al.*, 2016). No presente trabalho, o método de interesse é o de flotação catiônica reversa. Segundo Filippov *et al.* (2014), a flotação é a melhor técnica utilizada no beneficiamento do minério de ferro, tanto economicamente como tecnologicamente.

O processo de flotação como método de separação de misturas tem como base princípios de interações intermoleculares considerando a hidrofília e hidrofobia dos minerais. A técnica consiste na inserção de bolhas de ar em uma suspensão permitindo a aderência das partículas suspensas às bolhas, de modo a formar uma espuma que é então removida levando consigo o material hidrofóbico (MASSI *et al.*, 2008). No caso da flotação reversa, a diferença é que as partículas a serem arrastadas pela espuma serão de impurezas e não do minério que está sendo beneficiado. Bach *et al.* (2016) relata que na indústria mineradora, bolhas de ar fino são introduzidas em uma lama contendo minério, agentes químicos de flotação e água. Na mineração de ferro, os agentes de flotação utilizados são: coletores, que interagem com o quartzo que então é arrastado pela espuma, depressores e reguladores, os quais fazem o controle do pH do meio e aumentam a hidrofília do minério de ferro.

Os coletores são substâncias que aumentam a hidrofobicidade do mineral promovendo a fixação destes às bolhas de ar. Em geral esses coletores possuem um grupo apolar e um grupo não polar em suas moléculas, de modo que o grupo polar se orienta para a fase aquosa enquanto o grupo apolar se orienta para a espuma. De acordo com Araújo *et al.* (2004), os coletores mais usados na mineração de ferro atualmente são uma mistura de éter-aminas e éter-diaminas que, além da

função de coletores, atuam como espumantes nesse processo de flotação. Já os depressores atuam evitando a adsorção do coletor sobre o minério de ferro, ao mesmo tempo que contribuem para uma maior interação entre este e a fase aquosa (SILVA, 2013). Como agente depressor, na mineração de ferro, usa-se principalmente o amido de milho devido sua alta disponibilidade. Os amidos, que são polissacarídeos, são capazes de aumentar a hidrofiliabilidade do minério de ferro e interagem melhor com este do que com o quartzo, contribuindo para a separação das duas espécies. Os amidos de mandioca têm ação mais efetiva como depressores do minério de ferro devido ao fato de oferecerem gomas de maior viscosidade, além de possuírem um menor teor de óleo do que os amidos de milho. Entretanto, o cultivo da mandioca é melhor em países tropicais com clima quente, fazendo com que a falta de grande produção dificulte seu uso (ARAÚJO *et al.* 2004).

2.2. Éter-aminas e os processos de degradação em condições ambiente

Os primeiros coletores utilizados na mineração para separação do quartzo do minério de ferro, por volta de 1911, eram óleo e água quente. Com o passar do tempo, outros coletores começaram a ser utilizados, como xantatos e ácidos graxos. (PAPINI *et al.*, 2001). Com o aperfeiçoamento do processo, passou-se a utilizar aminas graxas (FERREIRA, 2012) e, por fim, as éter-aminas, como relatado por vários autores, dentre eles Araújo, Yoshida e Carvalho (2009). As éter-aminas substituíram as aminas graxas pelo fato de que a inclusão de um átomo de oxigênio, torna maior a polaridade das moléculas, aumentando a interação com o quartzo. Além disso, Liu *et al.* (2000) menciona que as éter-aminas apresentam melhor seletividade e contribuem para a formação de bolhas, evitando a necessidade de incluir no processo um agente espumante.

As éter-aminas sintetizadas e patenteadas para a utilização na separação do quartzo do minério de ferro são: alquil éter-aminas de fórmula geral $R^1-O-R^2-NH_2$, em que R^1 é uma cadeia contendo de 4 a 22 átomos de carbono (preferencialmente de 8 a 14 átomos de carbono) e R^2 um grupo C_2H_4 ou C_3H_6 . (PEDAIN, RAU; 2012). Pedain e Rau (2012) ainda descrevem em sua patente que as éter-diaminas utilizadas com a mesma finalidade têm fórmula geral $R^3-O-R^4-NH-R^5-NH_2$ em que R^3 é uma cadeia alifática com, preferencialmente, 8 a 32 átomos de carbono e R^4 e R^5 são grupos contendo, preferencialmente, de 2 a 4 átomos de carbono. Segundo o fabricante (Clariant), os produtos comercializados e estudados nesse projeto possuem fórmula geral $R-O-(CH_2)_3-NH_2$ (*Flotigam EDA 3B*®) e $R-O-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$ (*Flotigam 2835*®), em que R é uma cadeia carbônica alifática que varia de 10 a 14 átomos de carbono.

Segundo Araújo *et al.* (2010), o comportamento das éter-aminas nas barragens de rejeito não é completamente compreendido. A degradação dessas éter-aminas seria um importante método de remoção dessas substâncias dos efluentes. No trabalho citado, os autores identificaram microrganismos presentes nos efluentes da flotação de minério de ferro e as condições para a degradação das aminas na presença desses microrganismos. Os processos de degradação das aminas descritos na literatura se limitam à degradação por microrganismos e na presença da lama contida na barragem de rejeito. Não há relatos dessa degradação em corpos d'água.

2.3. Técnicas de separação e caracterização de substâncias: UHPLC-HRMS

2.3.1. Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance (UHPLC)

Segundo Skoog *et al.* (2013), a cromatografia é uma poderosa técnica de separação, de uso amplo e generalizado, que permite a separação e identificação dos componentes de misturas complexas. Pode ser definida como a técnica que separa os componentes de uma mistura, tendo como base as interações entre estes e as fases, móvel ou estacionária. As diferentes velocidades em que estes são transportados, através de uma fase fixa, imobilizada por uma coluna ou superfície plana, pela fase móvel, que pode ser um líquido ou gás, está relacionada com essas interações. Espécies que estejam mais atraídas pela fase estacionária se deslocarão mais lentamente, enquanto aquelas com mais atração pela fase líquida se deslocam mais rapidamente pela fase estacionária. Na cromatografia em coluna, a fase estacionária está contida dentro de um tubo estreito, retida por um sólido inerte. Neste tubo (coluna), a fase móvel se desloca pela aplicação de uma pressão ou pela ação da gravidade, ocupando os espaços entre as partículas do recheio. Na cromatografia de superfície plana, a fase estacionária é colocada sobre uma placa plana ou sobre os poros de um papel e o solvente se desloca por capilaridade.

A cromatografia líquida, do inglês *Liquid Chromatography* (LC), pode ter vários tipos de fases estacionárias, como um líquido adsorvido ou ligado à superfície de um sólido, um sólido, uma resina trocadora de íons, um líquido nos interstícios de um polímero ou um líquido específico para um determinado grupo de substâncias ligado a uma superfície sólida. Em todos os casos a fase móvel será um líquido (HARRIS, 2012). Maldaner e Jardim, (2009) mencionam que a cromatografia líquida sofreu grandes avanços nas últimas quatro décadas, se tornando uma técnica analítica muito difundida e empregada na separação, caracterização e quantificação de materiais. Um dos principais fatores responsáveis para esse avanço foi o desenvolvimento de novas partículas de fases estacionárias (MALDANER e JARDIM, 2009).

Os fundamentos da cromatografia líquida de ultra alta eficiência, do inglês, *ultra-high performance liquid chromatography* (UHPLC), são os mesmos da cromatografia líquida de alta eficiência, tendo as diferenças das colunas empregadas como principal diferencial. Na UHPLC as colunas têm dimensões reduzidas e são recheadas com as partículas de fase estacionária < 2µm. Além do menor tamanho das partículas do recheio, nesta técnica a velocidade linear da fase móvel é aumentada, o que leva a um aumento da resolução e detecção. Para que um máximo desempenho dessa técnica seja obtido, os equipamentos adequados são capazes de operar a altas pressões, acima de 1000 bar (MALDANER e JARDIM, 2009).

2.3.2. Espectrometria de Massas de Alta Resolução

A espectrometria de massas tem sido uma técnica de grande importância na caracterização de materiais em diversas áreas da ciência como química ambiental, química forense, metabolômica, indústria farmacêutica, análises clínicas e ainda uma dezena de outras áreas. Uma busca nas principais bases de dados de conteúdo científico tais como *Web of Science Elsevier Science Direct Journal*, *PubMed e PubMed Central*, utilizando o termo “mass spectrometry” e limitando a artigos publicados entre 2018 e 2023, encontramos cerca de 200.000 artigos publicados.

A espectrometria de massas é uma técnica analítica que se destaca entre as demais por sua alta sensibilidade, rapidez na realização de análises e ótimo limite de detecção. É uma técnica que teve grande progresso nos últimos anos, com aperfeiçoamento de instrumentos híbridos e analisadores combinados. O princípio da análise da espectrometria de massas se baseia na determinação da relação massa-carga, m/z , a partir da produção de íons do analito na fase gasosa. Esses íons são produzidos, separados e detectados (MALDANER e JARDIM, 2009). A seguir um esquema dos componentes de um espectrômetro de massas.

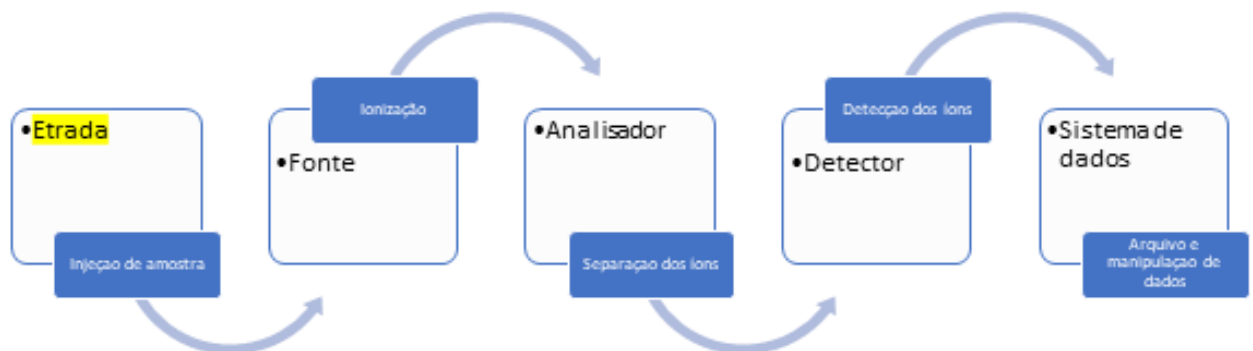


Figura 2: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massas.

Uma amostra é injetada a partir de um cromatógrafo ou injeção direta, entre outras técnicas. Em seguida é ionizada e segue para os analisadores de massas onde os íons são separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) e então quantificados no detector. A ionização dá origem a uma espécie carregada (cátion ou ânion) que muitas vezes sofrerá fragmentação, cujos fragmentos podem ser importantes na identificação da espécie em análise.

Depois que os íons são produzidos, eles são separados de acordo com sua relação massa-carga (m/z). Essa etapa acontece nos analisadores de massas que utilizam campos elétricos e/ou campos magnéticos. Os analisadores podem ser do tipo quadrupolo, *ion trap*, *orbitrap*, tempo de voo (*time-of-flight*), magnéticos e eletromagnéticos e os instrumentos híbridos. (HOFFMAN; STROOBANT, 2008). Neste trabalho será dada uma atenção especial ao analisador do tipo *orbitrap* pelo fato de ser o analisador mais recente no mercado, ser preciso, compacto e utilizado na presente pesquisa.

A tecnologia necessária para que o analisador *orbitrap* fosse desenvolvido teve como base os analisadores com transformada de *Fourier*, em inglês, *Fourier Transform Mass Spectrometry*, FTMS. O primeiro equipamento comercializado com analisador do tipo *orbitrap* data de 2005 pela empresa *ThermoScientific*. Depois disso, extensões importantes foram acrescentadas como uma célula de colisão denominada *C-trap*, que abriu espaço para utilização de colisões de alta energia (*Higher Collision Energy*, HCD). São as combinações entre analisadores e detectores que determinam a confiabilidade e qualidade das análises. O analisador *orbitrap* é compacto como pode ser visto na imagem da Figura 3, sendo, além disso, muito preciso (MAKAROV; ZUBAREV, 2013).

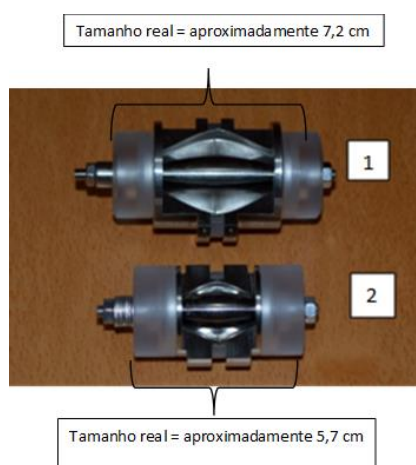


Figura 3: Analisador orbitrap: (1) padrão; (2) de alto campo. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbitrap_Mass_Analyzers.jpg#/media/File:Orbitrap_Mass_Analyzers.jpg. Acesso em: 25 abr. 2023.

No analisador *orbitrap*, os íons são aprisionados em um campo eletrostático (Figura 4) e oscilam em diferentes frequências. Essas frequências únicas são convertidas em m/z utilizando transformadas de *Fourier* e permitem a separação dos íons com alta precisão e exatidão de massas. O *orbitrap* atua como analisador e detector simultaneamente.

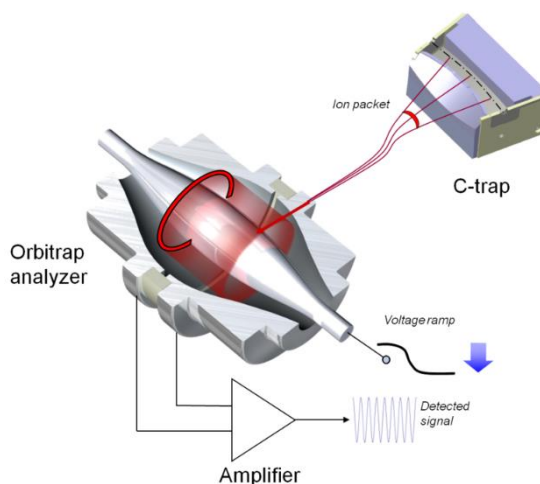


Figura 4: Injeção de íons em um analisador de massas orbitrap, mostrando a armadilha de íons do injetor de radiofrequência e o C-trap. O caminho dos íons é simbolizado por linhas vermelhas.

2.4. Softwares de aquisição e processamento de dados

Os dados obtidos, cromatogramas e espectros de massas, são tratados com os *softwares* *FreeStyle*, *Trace Finder* e *Compound Discoverer*, os quais não são de uso livre, sendo comercializados pela empresa TM.

2.4.1. Software FreeStyle versão 1.4

O *software FreeStyle* é um aplicativo de aquisição de dados que permite visualizar e analisar qualitativamente os dados obtidos pelo cromatógrafo e espectrômetro de massas. Com ele é possível observar cromatogramas e espectros de massas, pesquisar bibliotecas, simular espectros de massas, integrar áreas de picos cromatográficos entre outras ações que contribuem para a identificação de compostos desconhecidos. Ele se utiliza de informações precisas de padrão isotópico e de massa, o que permite calcular a composição elementar de compostos desconhecidos. Com os dados obtidos no modo de monitoramento de íons, do inglês *single ion monitoring*, SIM, pode-se gerar cromatogramas de massas dos valores de m/z que se quer monitorar. Ainda é possível selecionar íons específicos para produzir fragmentação, descartando as massas que não são necessárias para aquela análise específica. Muitas vezes esse

tipo de análise faz uma consulta às bibliotecas de espectros de massas (*THERMOSCIENTIFIC*, 2018).

2.4.2. Software TraceFinder

O *software TraceFinder* permite o controle de sistemas LC-MS de alta resolução, como o sistema usado neste trabalho. É uma importante ferramenta de aquisição e processamento de dados que fornece acesso rápido aos resultados. O *software TraceFinder* é totalmente integrado à biblioteca *ThermoScientific mzVault*, o que contribui para a identificação de compostos desconhecidos ou confirmação de compostos esperados. Isso se dá, não só pela correspondência de padrões isotópicos, mas, também, pela avaliação de precisão de massas e confirmação de fragmentos. A correspondência da biblioteca de MS² pode ser realizada contra qualquer biblioteca *mzVault* (*THERMOSCIENTIFIC*, 2016).

2.4.3. Software Compound Discoverer

O *software Compound Discoverer* é um aplicativo de processamento de dados qualitativos que contribui imensamente para a identificação de estruturas, utilizando dados de massas exatas, correspondência de padrões isotópicos e pesquisas em bibliotecas. Ele pode processar os espectros de massas obtidos por instrumentos de alta resolução, bem como exibir os dados gráficos adquiridos de uma variedade de detectores. Além disso, traz a opção de vários *workflows* de áreas como química ambiental, degradação de substâncias, metabolômica, dentre outras, os quais trabalham propondo reações, estruturas, possíveis produtos de reação e uma gama de informações acerca das moléculas e dos processos ocorridos. Em se tratando de química ambiental e degradação de produtos, há especialmente dois *workflows* indicados: *Targeted Environmental Research Workflow with Fish Scoring*, que permite a detecção e identificação de compostos esperados e produtos de transformação, com correspondência de padrão isotópico, além de mostrar estruturas possíveis de fragmentos previstas pelo banco de dados *HighChem Fragmentation Library*, entre outras importantes informações para a identificação de analitos. O outro *software* é o *Related And Unknown Degradant ID Workflow Without Statistics* que permite a detecção e identificação de compostos oriundos da degradação de analitos (*THERMOSCIENTIFIC*, 2019).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de degradação foram realizados no Laboratório 300 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gérias (UFMG).

3.1. Equipamentos

Os experimentos de degradação foram realizados em uma câmara de madeira, fechada, forrada com papel alumínio, contendo no teto duas lâmpadas de ultravioleta, UVC, PHILIPS TUVW/G15T8. A temperatura da câmara foi monitorada por um termômetro digital IPROLAB. A câmara consiste em um armário de madeira de dimensões aproximadas 1,20 m de largura por 1,00 m de altura, contendo um suporte para que as amostras fiquem mais próximas das lâmpadas e portas que podem ser abertas para coleta das alíquotas e checagem da temperatura quando necessário.

A caracterização dos materiais de partida e dos produtos formados pela degradação foi realizada utilizando um cromatógrafo líquido de ultra alta eficiência do fabricante *ThermoScientific*, modelo *Vanquish Horizon*, acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução, também da *ThermoScientific*, com analisador do tipo *orbitrap*, modelo *Q-Exactive Plus*.

3.2. Insumos

Reagentes

- Água ultrapura produzida com um sistema Mili-Q (*Millipore*);
- Ácido fórmico 98% P.A., Merck (Darmstadt, Alemanha);
- Metanol grau HPLC, Merck (Darmstadt, Alemanha);
- 3-dodecil-oxi-propilamina, Sigma-Aldrich;
- Mistura de éter-aminas utilizadas, *Flotigam EDA 3B®* e *Flotigam 2835®*, cedidos pela empresa Clariant;
- Detergente *Extran 5 % v/v*

Materiais

- Micropipetas com capacidade de 20 a 10000 μL , Gilson (Middleton, USA);
- Balões volumétricos de 10,00 e 25,00 mL;
- Papel alumínio;

- Filme de parafina, Parafilm®;
- Frascos de vidro de 10 mL com tampa;
- Cubetas em quartzo com as duas faces polidas, volume 3,5 mL.
- Coluna cromatográfica com recheio em C18, da marca *Agilent*, modelo *Zorbax RRHD* e dimensões 50mm x 2.1mm x 1.8µm
- *Vials* de vidro 2,0 mL;
- *Micro-inserts* de 250 µL modelo número IPB250.

3.3. Soluções

Solução padrão de 3-dodecil-oxi-propilamina

A solução padrão estoque de 3-dodecil-oxi-propilamina foi preparada por diluição do padrão no estado líquido. A primeira diluição foi realizada pipetando 10 µL de 3-dodecil-oxi-propilamina para um volume de 10 mL de solução utilizando metanol como solvente, obtendo uma solução estoque de concentração 1000 mg L⁻¹. As demais diluições foram feitas em água ultrapura de modo a obter as concentrações desejadas.

Soluções estoque das misturas Flotigam EDA 3B® e Flotigam 2835®

As soluções para análise foram preparadas a partir da diluição das amostras de éter-aminas recebidas da empresa Clariant. A primeira diluição foi feita em metanol, do mesmo modo que a solução padrão, obtendo uma mistura de concentração de 1000 mg L⁻¹ e as demais diluições realizadas com água ultrapura.

Soluções de eluição

As soluções utilizadas como fase móvel na cromatografia foram: água ultrapura acidificada com ácido fórmico 0,5 % v/v e metanol acidificado com ácido fórmico 0,5 % v/v. As soluções padrão e estoque foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas à temperatura de aproximadamente 4 °C. Os frascos de vidro foram previamente lavados com *Extran* 5 % v/v e enxaguados com água comum e água ultrapura na sequência. As soluções foram manipuladas em temperatura ambiente.

3.4. Método

A primeira etapa do trabalho foi a análise dos materiais comerciais, *Flotigam EDA 3B*® e *Flotigam 2835*®, mistura de éter-aminas e éter-diaminas, respectivamente. Eles foram analisados por UHPLC-HRMS segundo as condições que foram otimizadas. Em seguida iniciou-se o primeiro processo de degradação em condições ambiente. Inicialmente, 10 mL de solução aquosa de concentração 0,1 mg L⁻¹ das amostras comerciais de éter-aminas, em triplicata, foram vertidos em frascos de vidro transparente de 15mL, os quais foram tampados. Estes foram expostos à luz solar indireta e temperatura ambiente por 21 dias sobre bancada de laboratório. Alíquotas foram colhidas a cada 72 horas e submetidas a análise por UHPLC-HRMS.

Como não foi possível observar mudanças significativas nas amostras foi feito novo experimento expondo as amostras à luz emitindo radiação ultravioleta nas faixas de UVA. Nesta etapa as amostras, em frascos de vidro transparente tampados, foram submetidas à radiação ultravioleta A, UVA, que emite ondas com comprimentos na faixa de 315 a 400 nm, em uma câmara de madeira fechada, forrada com papel alumínio. Como os resultados ainda não estavam satisfatórios, partimos para uma degradação mais agressiva com radiação ultravioleta C, UVC, faixa de comprimento de onda na faixa de 100 a 200nm. Nessa etapa, trocamos os frascos de vidro por cubetas de quartzo por ser um material transparente à radiação UVC. Segundo Pavia *et al.* (2010), o vidro ou plástico absorvem nesta região e não são, portanto, indicados para o experimento. Também em triplicata, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo, tampadas e vedadas com filme de parafina, coberto com papel alumínio. As cubetas foram então colocadas na câmara fechada de madeira, forrada com papel alumínio (Figura 5), à temperatura ambiente e expostas à radiação UVC, por cerca de 5 horas. Nessa etapa, a cada hora, uma alíquota de 150 µL de cada amostra foi pipetada e colocada em *vial* para posterior análise. O mesmo procedimento foi realizado com uma amostra do padrão de c. Ao final das cinco horas, as alíquotas foram submetidas à análise por UHPLC-HRMS. Nessa etapa, primeiramente foram utilizadas amostras em concentração de 0,1 mg L⁻¹ e, posteriormente, todo o procedimento repetido com concentração de 0,05 mg L⁻¹ para as amostras e 0,01 mg L⁻¹ para o padrão.

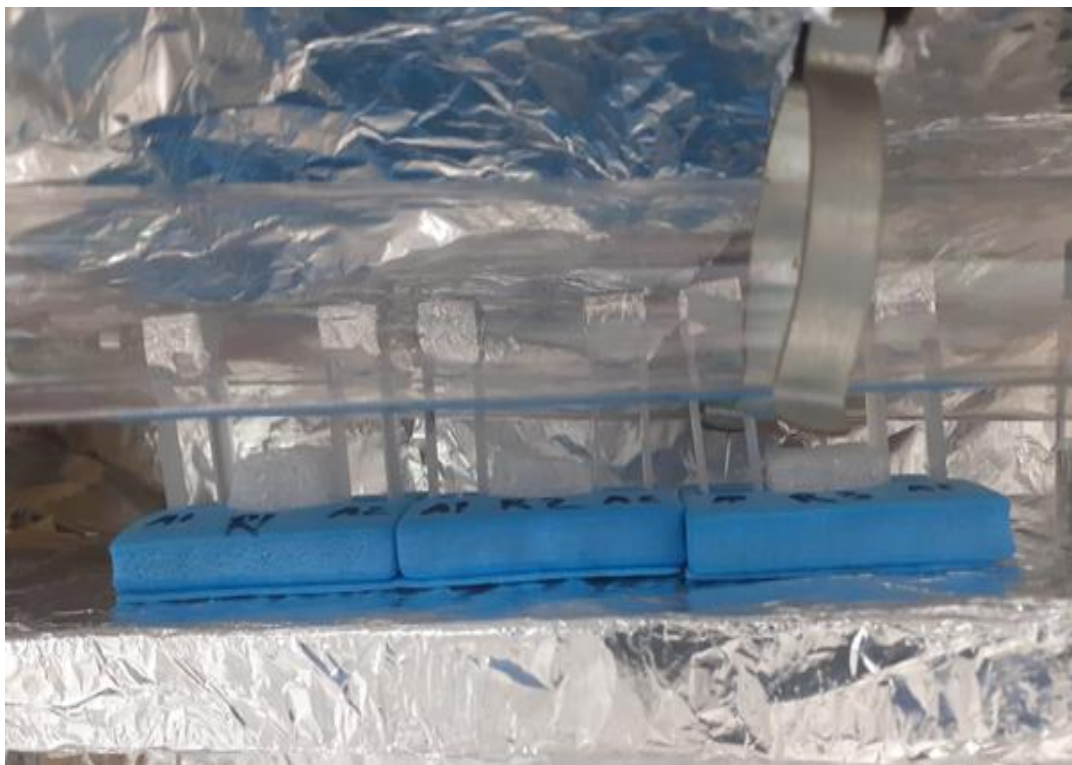


Figura 5: Câmara de madeira com as cubetas de quartzo contendo as amostras de éter-aminas.

Por fim, os resultados (cromatogramas e espectros de massas) foram analisados utilizando-se os *softwares* específicos para tal, i.e., *Freestyle*, *Trace Finder* e *Compound Discoverer*, todos da empresa *ThermoScientific*.

3.4.1. Otimização das condições cromatográficas e espectrométricas

As amostras foram injetadas de modo automático no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas. Para isso elas são inseridas em um auto mostrador com capacidade para 45 *vials*. Foi feita otimização univariada das condições cromatográficas e espectrométricas. Os parâmetros otimizados foram: fluxo da fase móvel, tempo de corrida e fluxo de injeção das amostras. Para a seleção da condição otimizada foram levados em conta resolução cromatográfica, simetria de pico e reprodutibilidade. As condições otimizadas da análise cromatográfica estão mostradas na Tabela 1. A Tabela 2 mostra as condições otimizadas do espectrômetro de massas, o qual operou nos modos *full scan* e *dd-ms²*.

Tabela 1: Condições cromatográficas otimizadas empregadas nas análises das misturas de Flotigam e das reações de degradação da 3-dodecil-oxi-propilamina.

Parâmetros/ condições otimizadas		
<ul style="list-style-type: none"> • Coluna cromatográfica analítica com recheio C18, da marca Agilent, modelo Zorbax RRHD e dimensões 50 mm x 2.1 mm x 1.8 μm • Gradiente: 5% da fase B de 0 a 3 min, 95% de B de 3 a 6 min, voltando para 5% de B a partir de 6,1 min até o final da corrida. • Temperatura da coluna analítica: 50 °C • Volume de injeção: 5 μL • Fluxo: 0,350 mL min^{-1} • Tempo de corrida analítica: 8 min 		
Tempo/ min	Fluxo/ mL min^{-1}	% B (metanol acidificado com ácido fórmico)
0,000	0,350	5,0
3,000	0,350	95,0
6,000	0,350	95,0
6,100	0,350	5,0
8,000	0,350	5,0
8,000	Fim da corrida	

Tabela 2: Condições otimizadas do espectrômetro de massas empregadas nas análises das misturas de Flotigam e das reações de degradação da 3-dodecil-oxi-propilamina.

Modo Full Scan

- Voltagem do *spray* = 4000 V;
- Modo de aquisição = positivo;
- Temperatura do capilar = 320 °C; *sheath gas* = 30; gás auxiliar = 10; *spare gas* = 1;
- *Probe heater temperature* = 350 °C; *S-leans RF level* = 50; e faixa de varredura = 50 a 700 *m/z*; Resolução = 70,000 (FWHM), AGC *target* de 3×10^6 e máximo IT = 200 ms.

Modo dd-MS²

Resolução de 17,500, AGC *target* de 1×10^6 , máximo IT de 150 ms e energia de colisão normalizada de 20, 40 e 60.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Caracterização das amostras de Flotigam

Na primeira etapa do trabalho foi feita a caracterização das misturas comerciais de éter-aminas e éter-diaminas, *Flotigam EDA 3B*® e *Flotigam 2835*®, respectivamente, fornecidas pela empresa Clariant®. Os dados obtidos pelas análises por UHPLC-HRMS, i.e. cromatogramas e espectros de massas, mostraram-se compatíveis com uma mistura de éter-aminas contendo R-O-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ para o *Flotigam EDA 3B*®, e R-O-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂, para o *Flotigam 2835*®, com R sendo uma cadeia alquílica linear variando de 10 a 14 átomos de carbono. Para simplificar, ao longo desse texto as éter-aminas serão chamadas de A1C10 a A1C14 e as éter-diaminas A2C10 a A2C14.

4.1.1. Flotigam EDA 3B®

A Figura 6a mostra o cromatograma no modo de varredura TIC (*Total Ion Chromatogram*) para a mistura comercial *Flotigam EDA 3B*®. Em sequência, as Figuras 6b-6f mostram os cromatogramas de íon extraído (modo de varredura SIM, *Single Ion Monitoring*), para algumas massas selecionadas.

T : 0.00-8.00

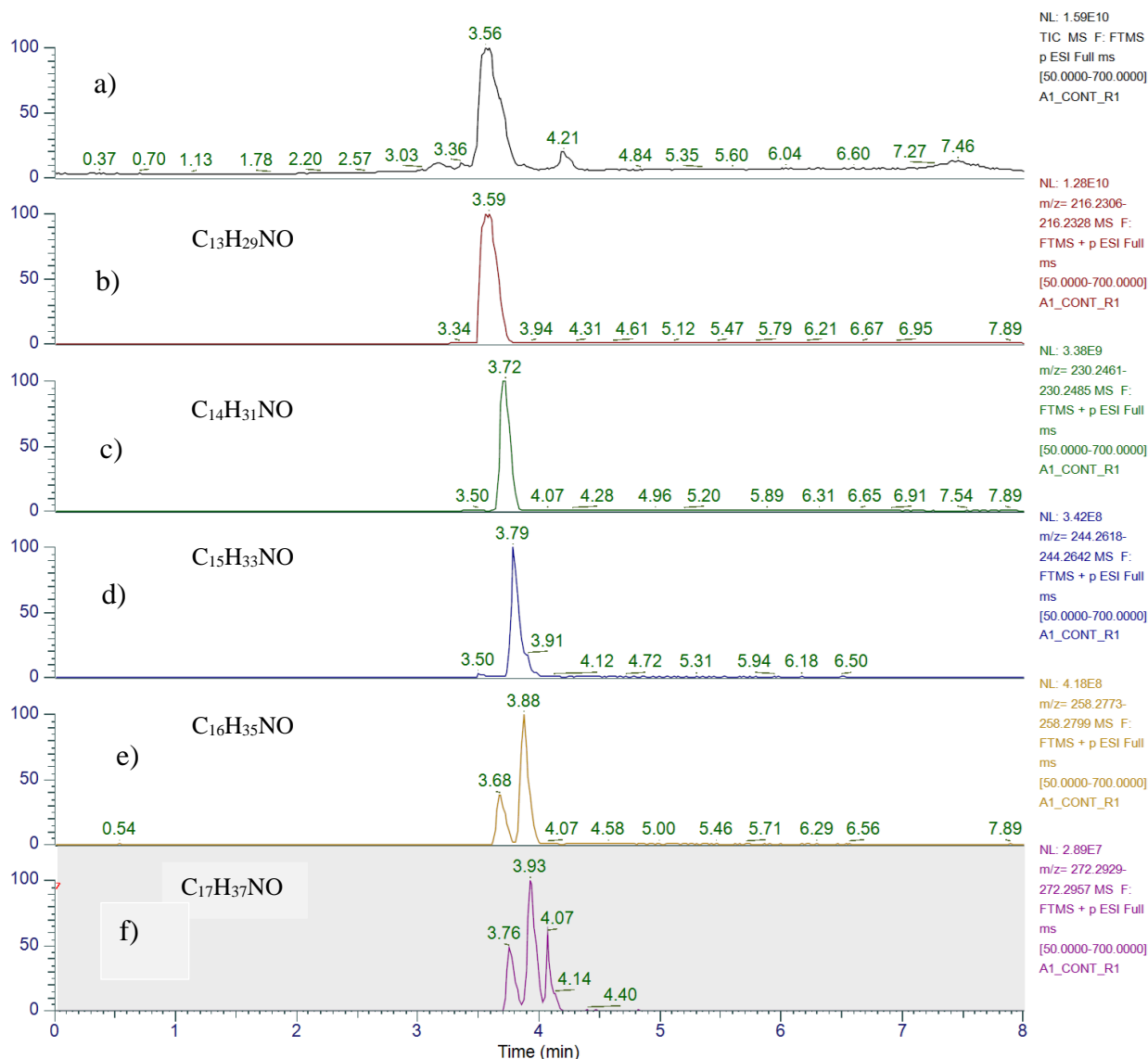


Figura 6: Cromatogramas obtidos da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B® nos seguintes modos de varredura: (a) TIC; (b) SIM (m/z 216); (c) SIM (m/z 230); (d) SIM (m/z 244); (e) SIM (m/z 258); (f) SIM (m/z 272).

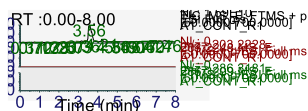
Os resultados mostram que as éter-aminas que constituem o produto *Flotigam EDA 3B*® foram detectadas nas suas formas protonadas, cujos valores de m/z são apresentados na Tabela 3. Na Tabela 3 também são apresentados os seguintes dados: a fórmula molecular da éter-amina, o valor teórico de m/z da éter-amina protonada, o valor experimental desse m/z e o erro (em ppm) entre os valores experimentais e teóricos de m/z .

Tabela 3: Valores de m/z teóricos e experimentais e o erro de massa para as éter-aminas presentes na mistura comercial Flotigam EDA 3B®.

Éter-amina	Fórmula Molecular ^a	m/z Calculado ^b	m/z Experimental	Erro (ppm)
A1C10	C ₁₃ H ₃₀ NO	216.2327	216.2306	-9,71
A1C11	C ₁₄ H ₃₂ NO	230.2484	230.2461	-9,99
A1C12	C ₁₅ H ₃₄ NO	244.2640	244.2618	-9,01
A1C13	C ₁₆ H ₃₆ NO	258.2797	258.2786	-4,14
A1C14	C ₁₇ H ₃₈ NO	272.2953	272.2929	-8,81

^a fórmula molecular para as éter-aminas protonadas; ^b m/z calculado para as éter-aminas protonadas.

A integração dos picos cromatográficos nos cromatogramas de íon-extraído (Figura 6b -f) indicou que a éter-amina 3-decil-oxi-propilamina, A1C10, com uma cadeia lateral (R) contendo 10 átomos de carbono, apresenta a maior concentração na mistura *Flotigam EDA 3B*®. Isso está consistente com os dados relatados na referência makarov, muito embora as análises mencionadas nesta referência tenham sido feitas em equipamentos mais antigos, com tecnologia inferior aos equipamentos utilizados na presente pesquisa. À medida que a cadeia carbônica aumenta, a área do pico cromatográfico diminui. Quando se tem éter-aminas com massas mais elevadas, de cadeias carbônicas com 13 e 14 átomos de carbono, os cromatogramas já não apresentam um único pico cromatográfico (Figuras 6e-f). Isto é devido, provavelmente, à presença de isômeros que eluem em tempos de retenção diferentes. Por causa disso, o presente trabalho se concentra nas análises das éter-aminas 3-decil-oxi-propilamina (A1C10), 3-undecil-oxi-propilamina (A1C11) e 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12), que apresentaram picos cromatográficos bem definidos, como mostrado nas Figura 6b, 6c e 6d, respectivamente. Esse tema será retomado adiante nesta dissertação, quando estudos sobre a degradação de éter-aminas e éter-diaminas forem apresentados. Para éter-aminas com massas maiores, por exemplo com cadeias laterais contendo mais do que 14 átomos de carbono, não se observou a formação de picos cromatográficos. O mesmo acontece com as éter-aminas contendo cadeias com 9 átomos de carbono ou menos. Isto pode ser claramente observado nas Figuras 6b e 6c que mostram os cromatogramas de íon-extraído para os valores de m/z 208 (3-nonil-oxi-propilamina protonada) e m/z 286 (3-pentadecil-oxi-propilamina protonada).



a)

b)

c)

Figura 6: a) Cromatogramas obtidos da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®: (a) TIC; (b) SIM (m/z 208, 3-nonil-oxi-propilamina protonada); (c) SIM (m/z 286; 3-pentadecil-oxi-propilamina protonada).

Em conjunto com os dados de erro de massa (Tabela 3), os quais foram menores que 10 ppm, outras informações foram utilizadas para a identificação das éter-aminas 3-decil-oxi-propilamina (A1C10), 3-undecil-oxi-propilamina (A1C11), 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12), 3-tridecil-oxi-propilamina (A1C13), 3-tetradecil-oxi-propilamina (A1C14), como mostrado nas Figuras 9, 10, 11, 12 e 13 respectivamente. Tais dados envolvem: (a) a comparação da distribuição isotópica calculada para a fórmula molecular proposta para as espécies protonadas com a distribuição isotópica experimental e (b) os perfis de fragmentação das espécies protonadas. As distribuições isotópicas teóricas foram obtidas utilizando-se o algoritmo disponível no site <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>. Os dados experimentais estão consistentes com as estruturas propostas para as éter-aminas que fazem parte da composição da mistura comercial *Flotigam EDA 3B*®.

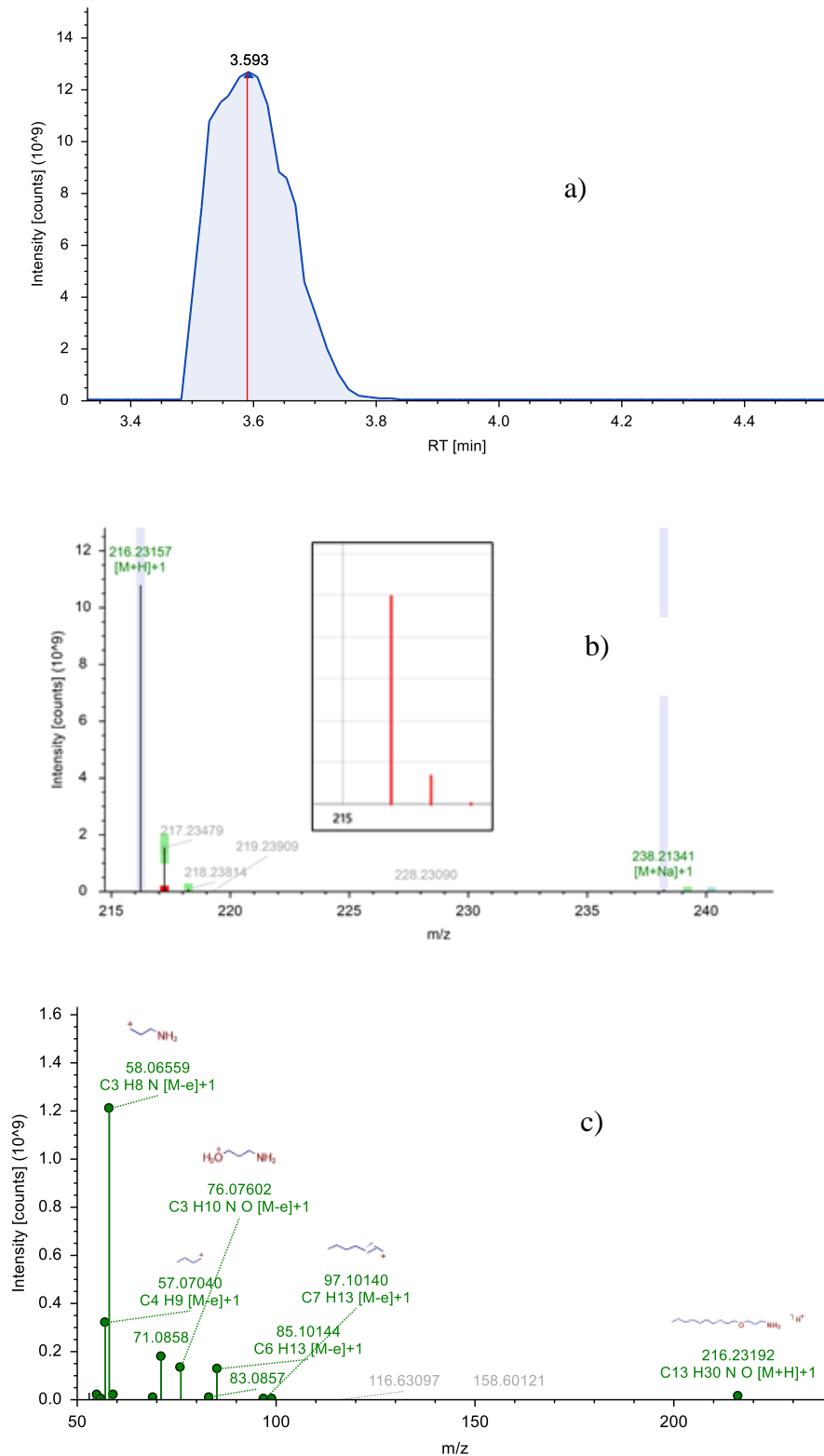


Figura 7: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 216 (forma protonada da éter-amina 3-decil-oxi-propilamina, A1C10) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 216 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{13}H_{30}NO$ (éter-amina A1C10 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 216 (forma protonada da éter-amina A1C10) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

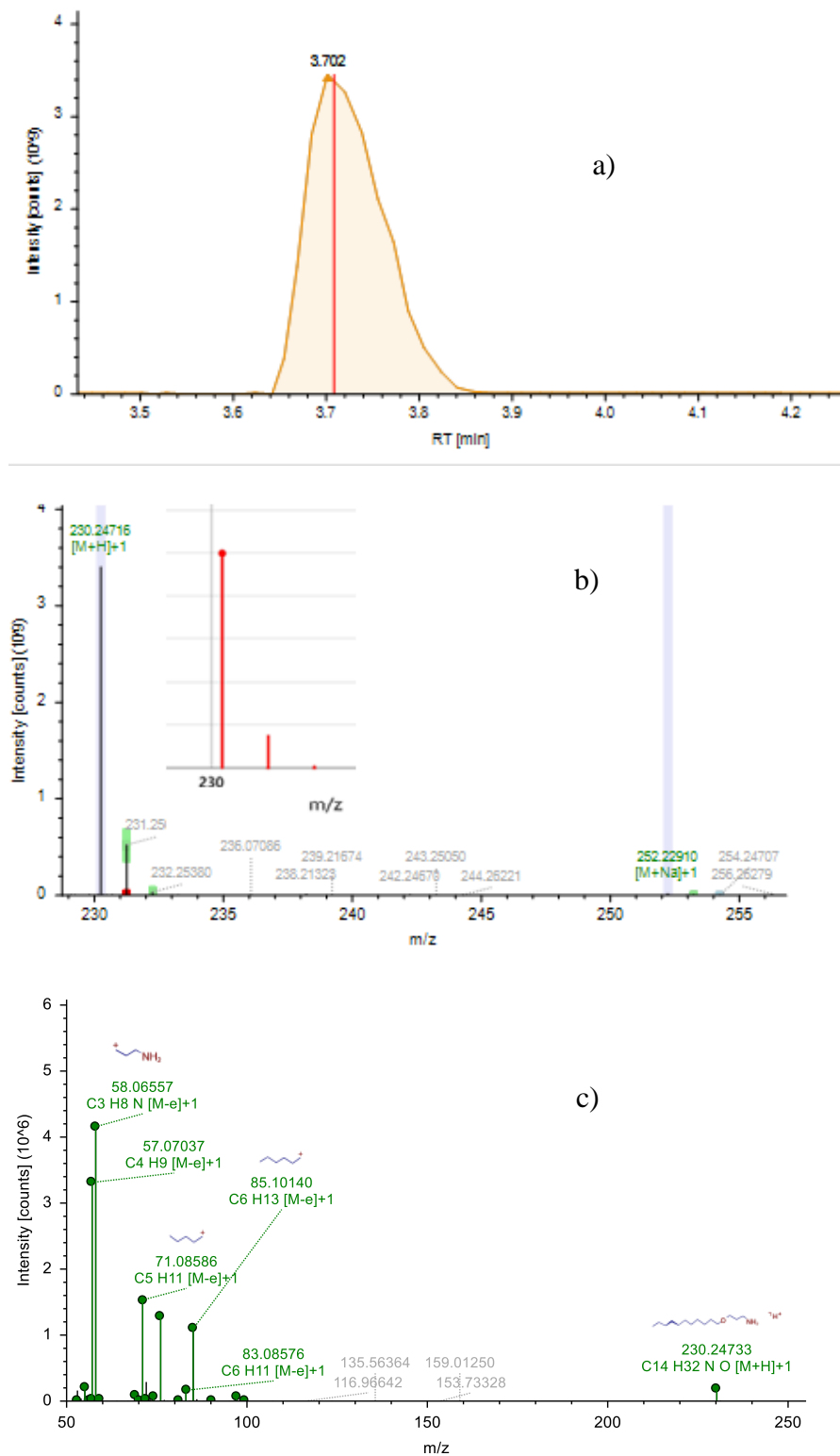


Figura 8: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 230 (forma protonada da éter-amina 3-undecil-oxi-propilamina, A1C11) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 230 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{14}H_{32}NO$ (éter-amina A1C11 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 230 (forma protonada da éter-amina A1C11) e possíveis estruturas para os fragmentos observados

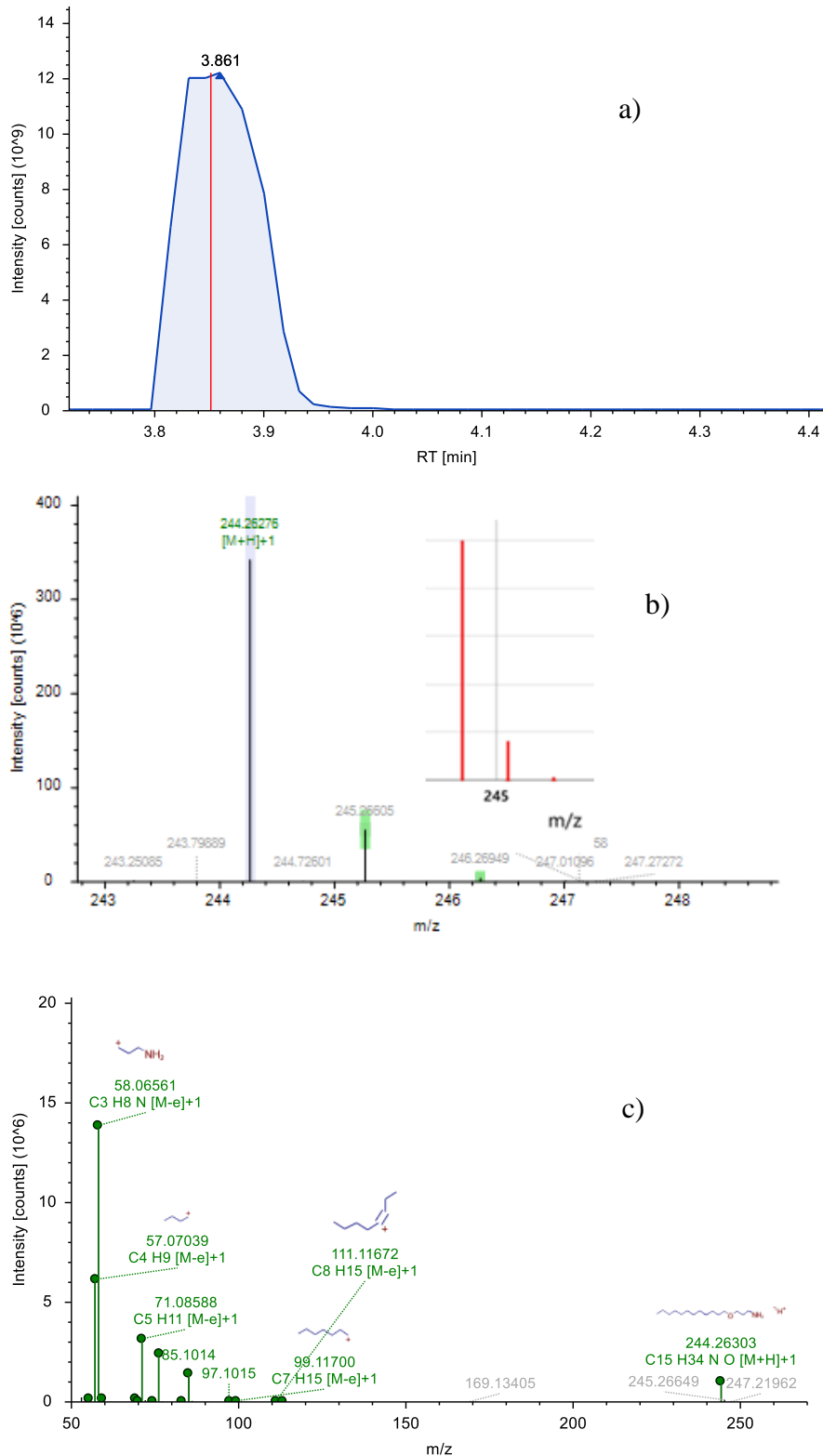


Figura 9: a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina 3-dodecil-oxi-propilamina, A1C12) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 244 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{34}NO$ (éter-amina A1C12 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina A1C12) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

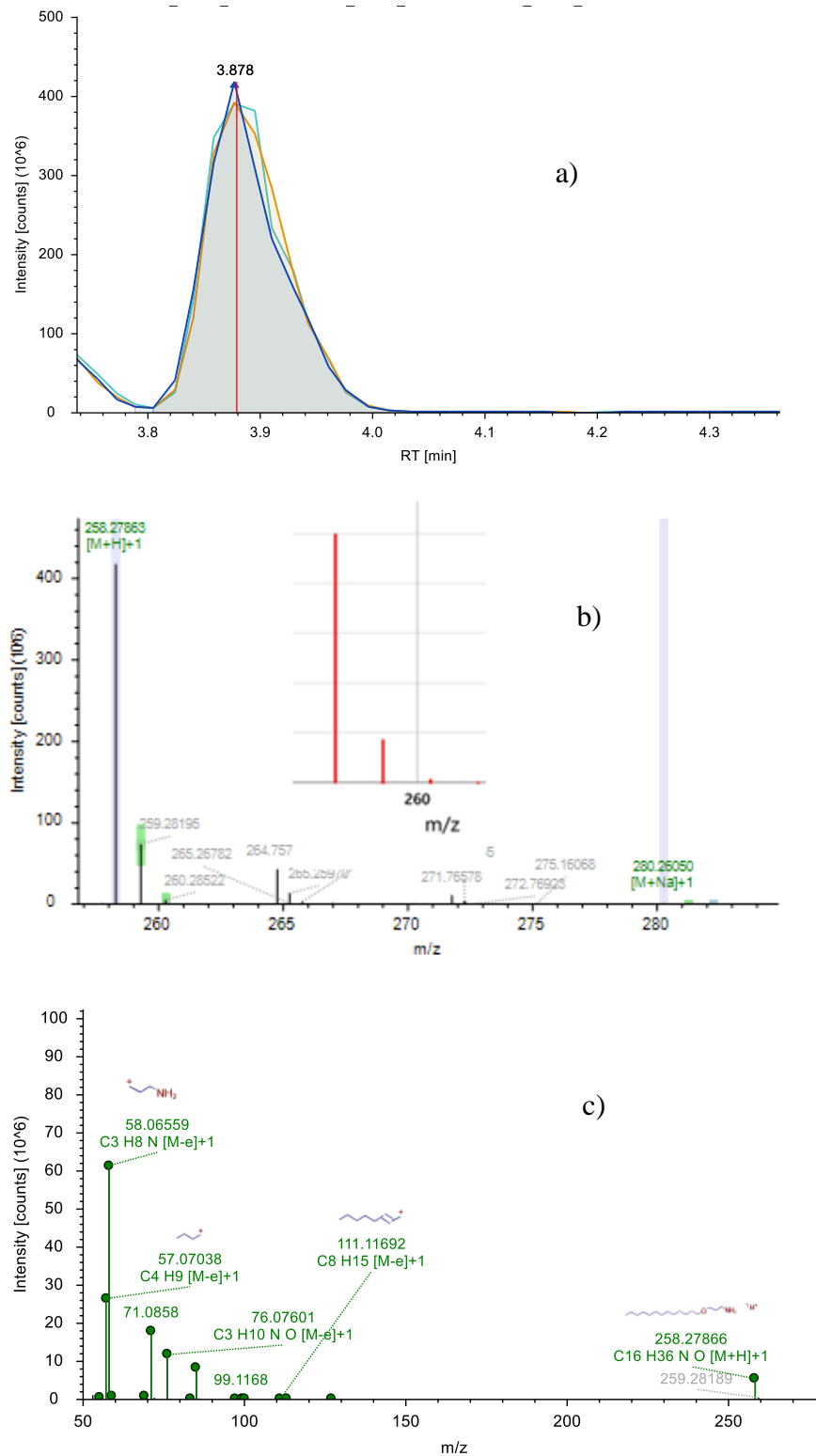


Figura 10: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 258 (forma protonada da éter-amina 3-tridecil-oxi-propilamina, A1C13) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 258 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular C₁₆H₃₆NO (éter-amina A1C13 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 258 (forma protonada da éter-amina A1C13) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

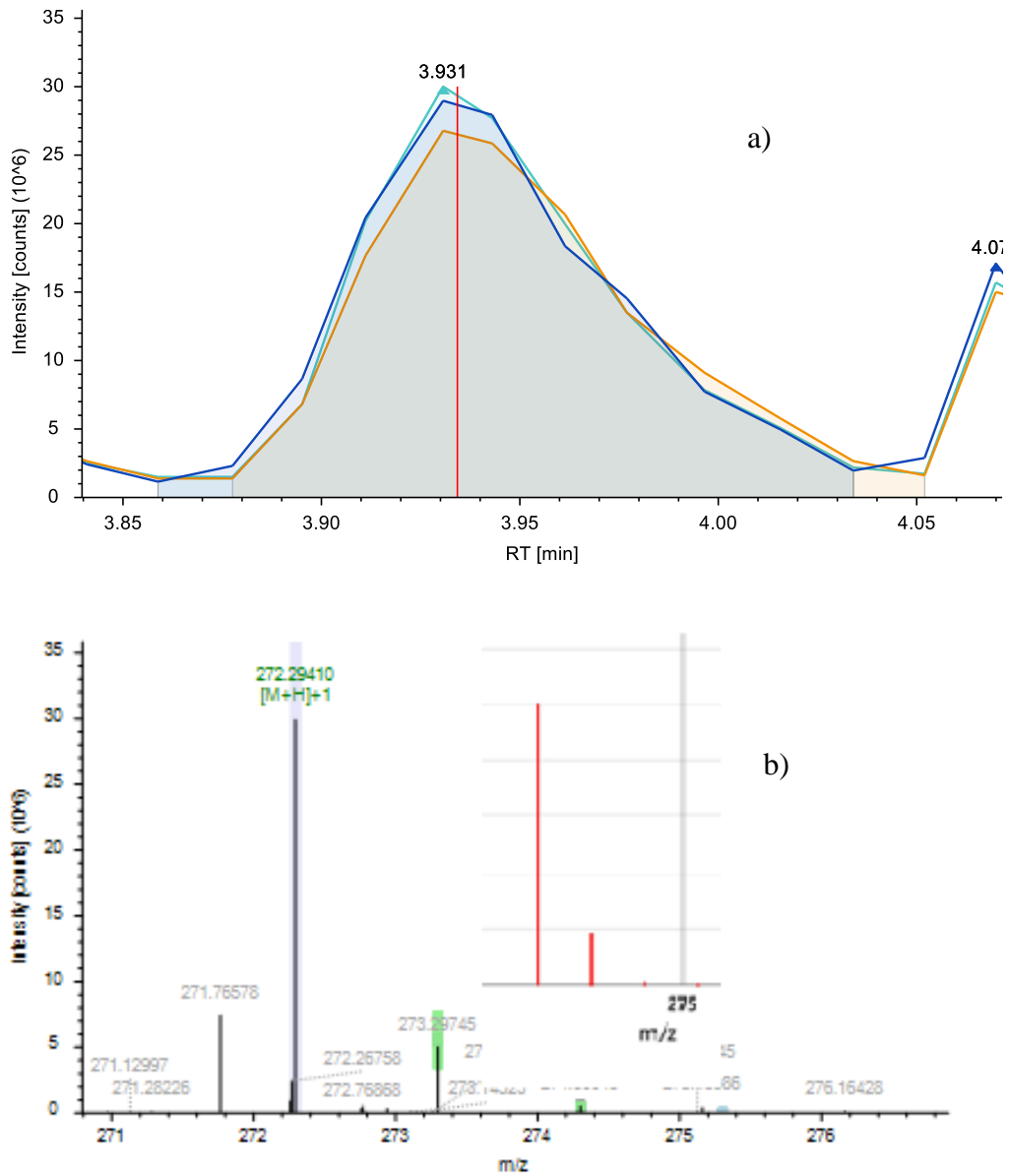


Figura 11: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 272 (forma protonada da éter-amina 3-tetradecil-oxi-propilamina, A1C14) obtido para a mistura Flotigam EDA 3B®; (b) Espectro de massas na região de m/z 272 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{17}H_{38}NO$ (éter-amina A1C14 protonada).

4.1.2. Flotigam 2835®

Todo o procedimento realizado com a mistura comercial *Flotigam EDA 3B*® foi repetido com a amostra *Flotigam 2835*®. Como dito anteriormente, a empresa Clariant informa que a produto comercial *Flotigam 2835*® é composto por uma mistura de éter-diaminas de fórmula R–O–CH₂–CH₂–CH₂–NH–CH₂–CH₂–CH₂–NH₂, onde R é uma cadeia alquílica linear com um número de átomos de carbono variando de 10 a 14. Os resultados mostram que as éter-diaminas que constituem o produto *Flotigam 2835*® foram detectadas nas suas formas protonadas, cujos valores de *m/z* são apresentados na Tabela 4. Na Tabela 4 também são apresentados os seguintes dados: a fórmula molecular da éter-diamina, o valor teórico de *m/z* da éter-diamina protonada, o valor experimental desse *m/z* e o erro (em ppm) entre os valores experimentais e teóricos de *m/z*.

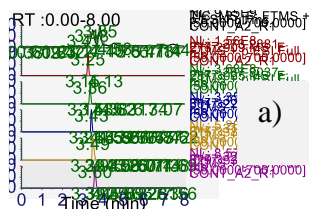
Tabela 4: Valores de *m/z* teóricos e experimentais e o erro de massa para as éter-diaminas presentes na mistura comercial *Flotigam 2835*®.

Eter-diamina	Fórmula Molecular ^a	<i>m/z</i> Calculado ^b	<i>m/z</i> Experimental	Erro (ppm)
A2C10	C ₁₆ H ₃₇ N ₂ O	273.2906	273.2881	-9.15
A2C11	C ₁₇ H ₃₉ N ₂ O	287.3062	287.3037	-8.70
A2C12	C ₁₈ H ₄₁ N ₂ O	301.3219	301.3193	-8.63
A2C13	C ₁₉ H ₄₃ N ₂ O	315.3375	315.3343	-10.15
A2C14	C ₂₀ H ₄₅ N ₂ O	329.3532	329.3537	1.52

^a fórmula molecular para as éter-diaminas protonadas; ^b *m/z* calculado para as éter-diaminas protonadas.

A Figura 14a mostra o cromatograma no modo de varredura TIC (*Total Ion Chromatogram*) para a mistura comercial *Flotigam 2835*®. As Figuras 14b-14f mostram os cromatogramas de íon extraído (modo de varredura SIM, *Single Ion Monitoring*), para algumas massas selecionadas. A integração dos picos cromatográficos nos cromatogramas de íon-extraído (Figuras 13b -f) indicou que as éter-diaminas A2C11, A2C12 e A2C13, com cadeias laterais (R) contendo 11, 12, 13 átomos de carbono, respectivamente, apresentam as maiores concentrações na mistura comercial *Flotigam 2835*®. Os cromatogramas de íon-extraído não

apresentaram picos cromatográficos para éter-diaminas com cadeia carbônica contendo um número de átomos de carbono menor que 10 (A2C9, por exemplo) ou maior que 14 (A2C15, por exemplo).



b)

c)

d)

e)

f)

Figura 12: Cromatogramas obtidos da análise da mistura comercial *Flotigam EDA 3B*® nos seguintes modos de varredura: (a) TIC; (b) SIM (m/z 273); (c) SIM (m/z 287); (d) SIM (m/z 301); (e) SIM (m/z 315); (e) SIM (m/z 329).

As seguintes informações foram extraídas dos espectros de massas e utilizadas para a identificação das éter-diaminas A2C10, A2C11, A2C12, A2C13 e A2C14: (a) erro de massa (Tabela 4); (b) comparação da distribuição isotópica calculada para a fórmula molecular proposta para as espécies protonadas (Tabela 4) com a distribuição isotópica experimental; (c) perfis de fragmentação das espécies protonadas. Tais resultados estão mostrados nas Figuras 15 a 19. As distribuições isotópicas teóricas foram obtidas utilizando-se o algoritmo disponível no site <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>. Os dados experimentais estão

consistentes com as estruturas propostas para as éter-diaminas que fazem parte da composição da mistura comercial *Flotigam 2835*®.

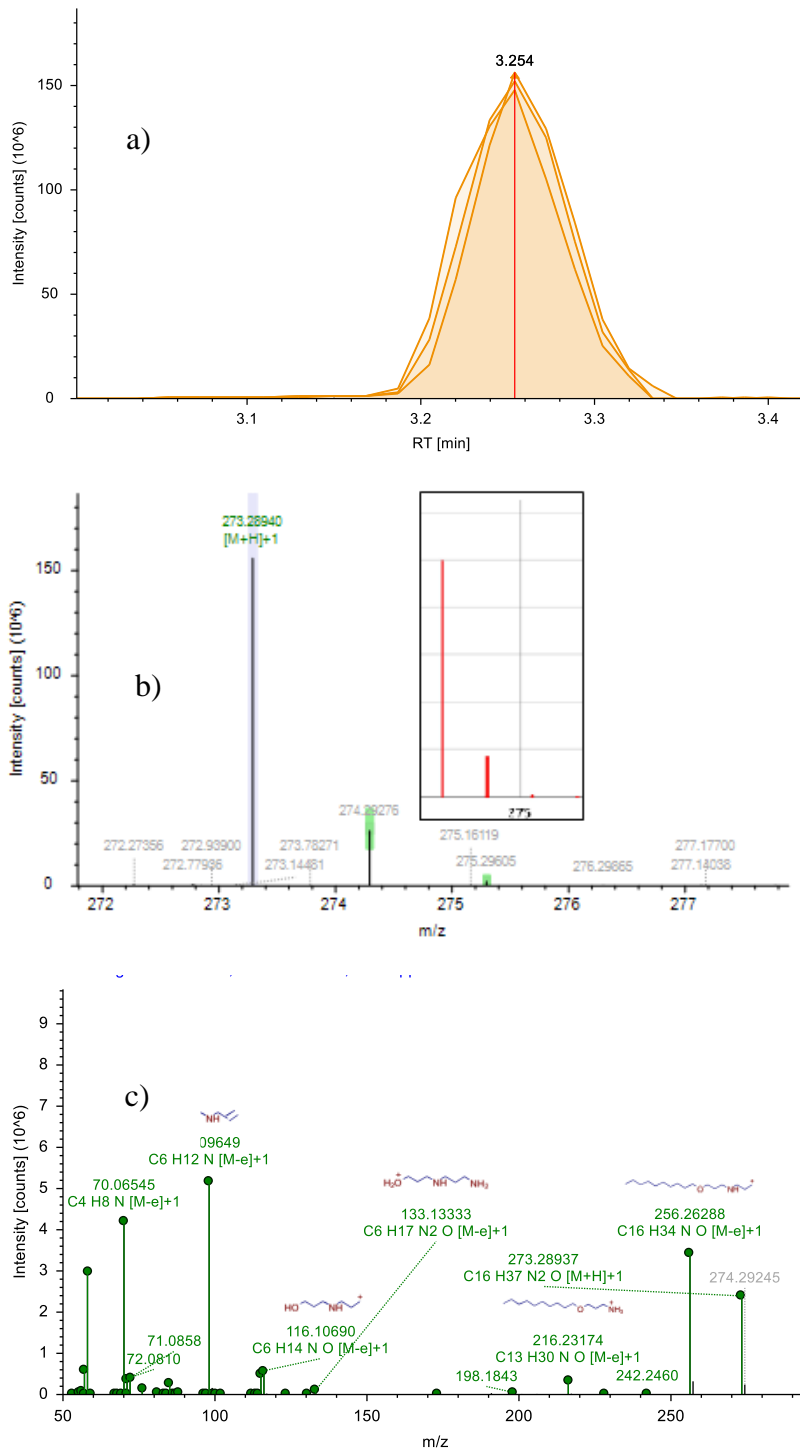


Figura 13: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 273 (forma protonada da éter-diamina A2C10) oriundo da análise da mistura comercial *Flotigam 2835*®; (b) Espectro de massas na região de m/z 273 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{16}H_{36}N_2O$ (éter-diamina A2C10 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 273 (forma protonada da éter-diamina A2C10) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

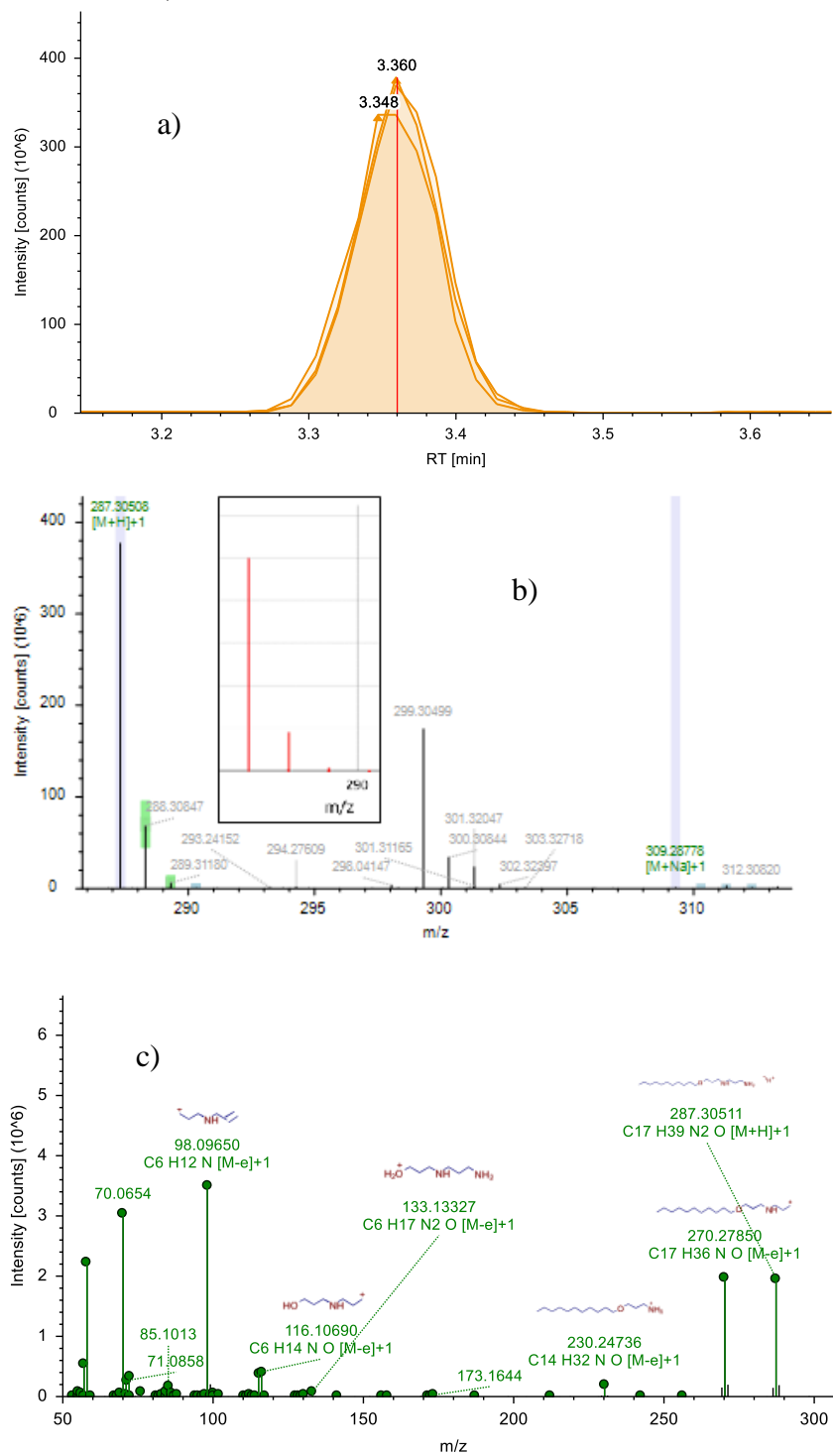


Figura 14: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 287 (forma protonada da éter-diamina A2C11) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 287 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{17}H_{38}N_2O$ (éter-diamina A2C11 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 287 (forma protonada da éter-diamina A2C11) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

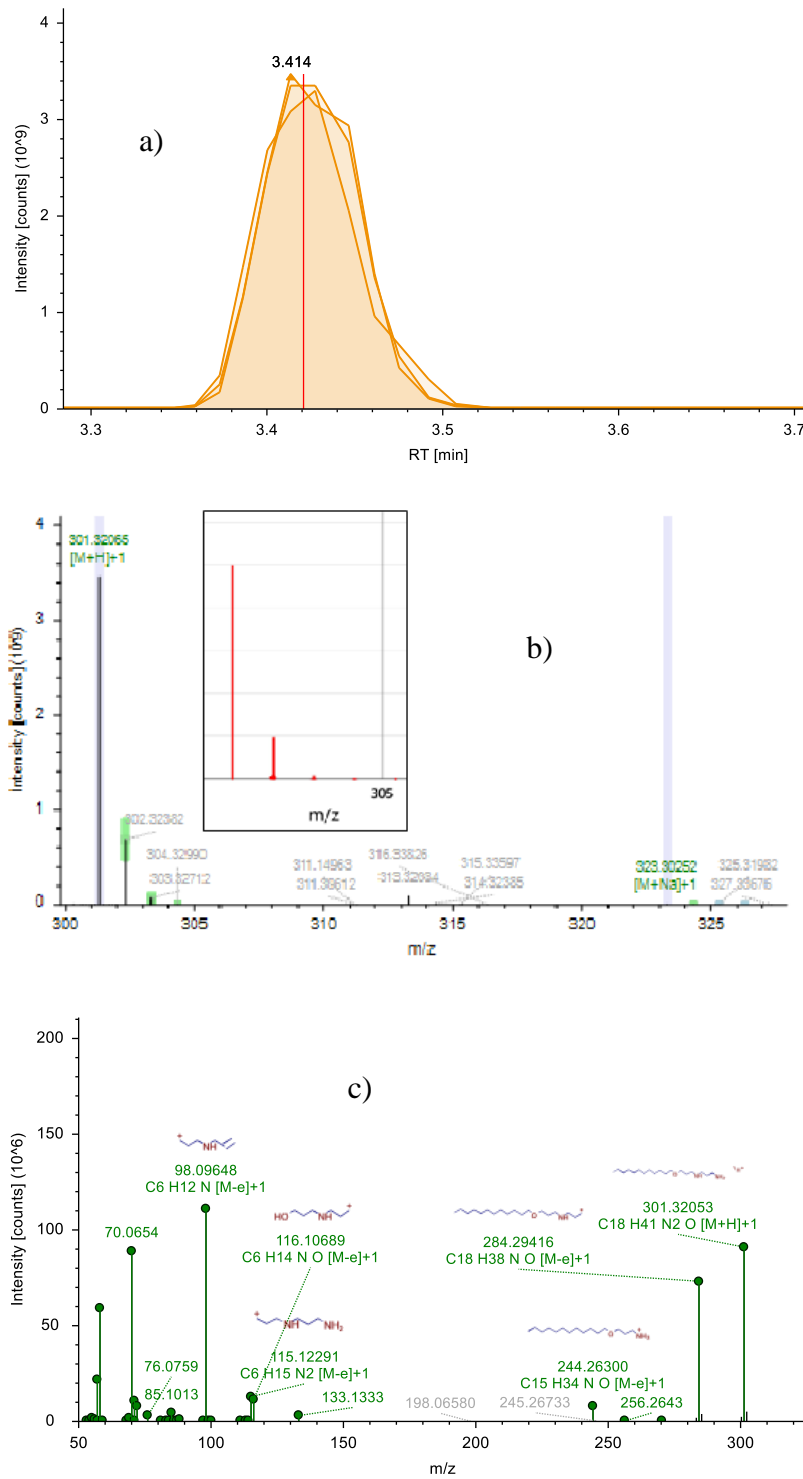


Figura 15: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 301 (forma protonada da éter-diamina A2C12) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 301 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{18}H_{40}N_2O$ (éter-diamina A2C12 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 301 (forma protonada da éter-diamina A2C12) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

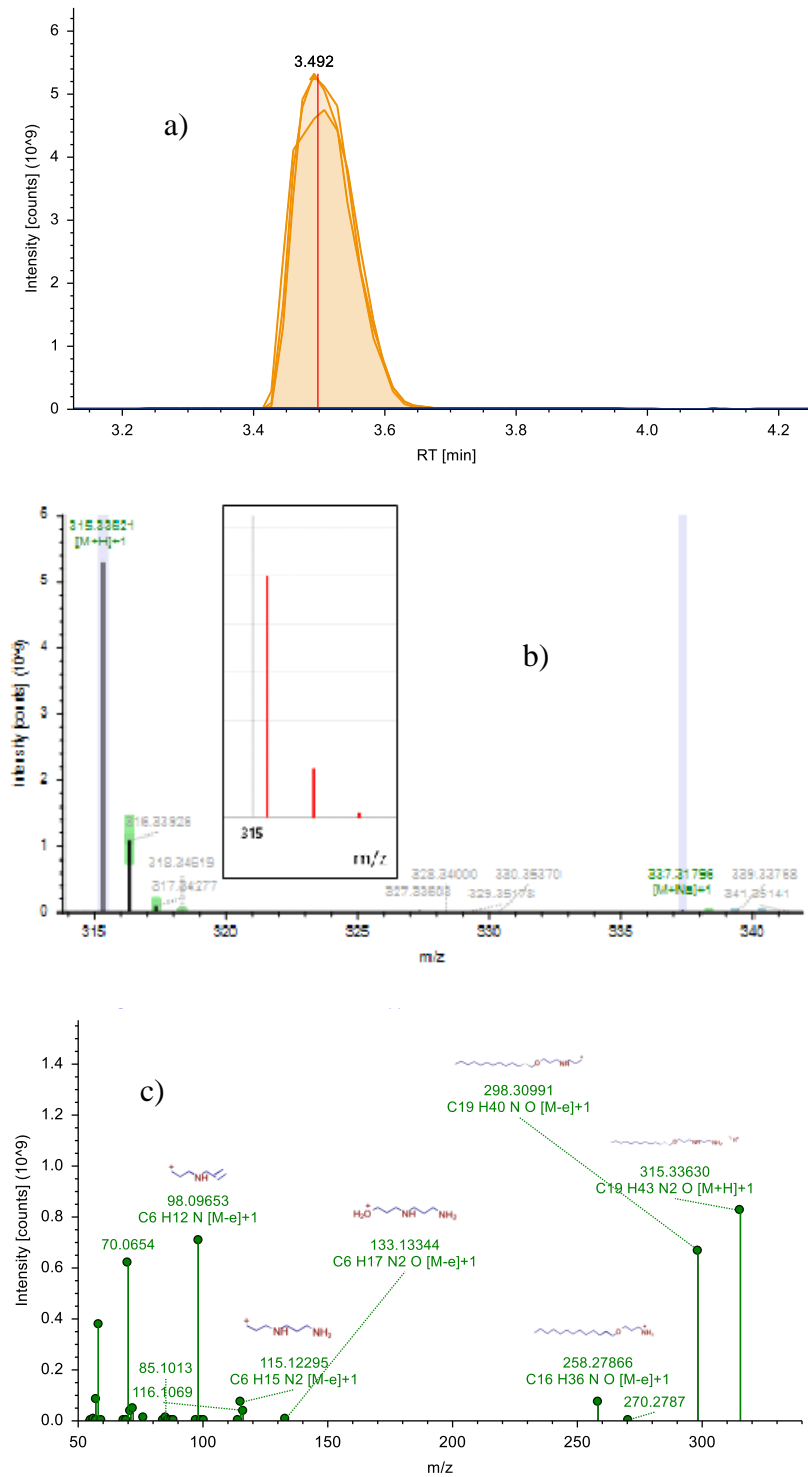


Figura 16: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 315 (forma protonada da éter-diamina A2C13) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 315 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{19}H_{42}N_2O$ (éter-diamina A2C13 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 315 (forma protonada da éter-diamina A2C13) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

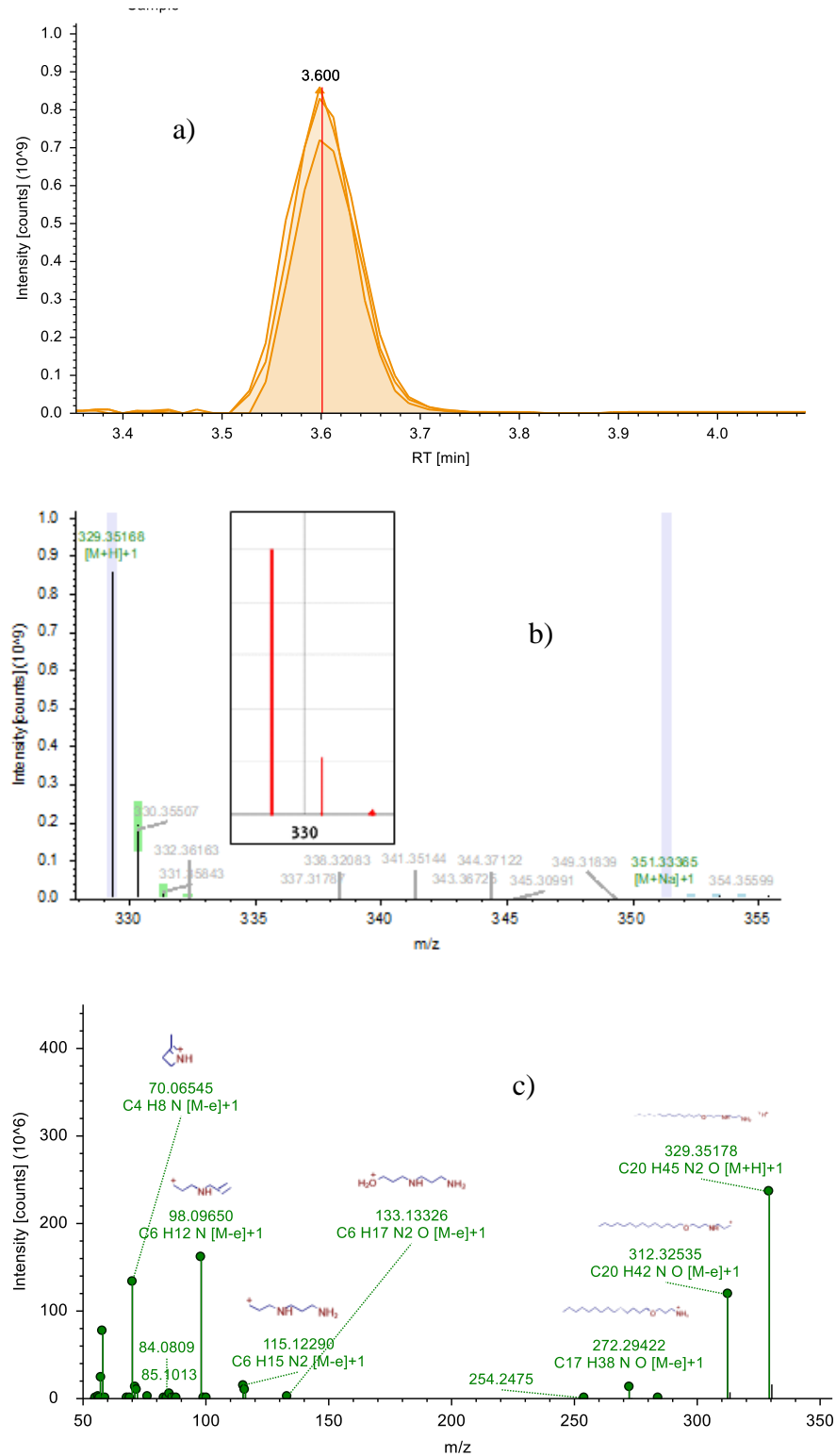


Figura 17: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 329 (forma protonada da éter-diamina A2C14) oriundo da análise da mistura comercial Flotigam 2835®; (b) Espectro de massas na região de m/z 329 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{20}H_{44}N_2O$ (éter-diamina A2C14 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 329 (forma protonada da éter-diamina A2C14) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

4.2. Estudo da degradação de 3-dodecil-oxi-propilamina em meio aquoso e exposta à radiação UVC

4.2.1. Identificação dos produtos de degradação

Na segunda parte do trabalho, deu-se início às pesquisas visando se determinar o comportamento de éter-aminas e éter-diaminas sob condições de degradação. Inicialmente, tentou-se analisar a degradação das misturas comerciais *Flotigam EDA 3B®* e *Flotigam 2835®*. No entanto, à medida que as éter-aminas e éter-diaminas destas misturas, respectivamente, começavam a se degradar e gerar sub-produtos, o sistema tornava-se altamente complexo. A partir dos resultados dessas análises preliminares, decidiu-se trabalhar com uma substância padrão para representar todas as éter-aminas e éter-diaminas. Apenas um padrão estava disponível comercialmente, a éter-amina 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12, $C_{15}H_{33}NO$), com cadeia alquílica contendo 12 átomos de carbono. Deste modo, todos os estudos de degradação foram realizados baseados nessa molécula e os resultados extrapolados para as demais éter-aminas e éter-diaminas. A Figura 20 mostra a variação da área do pico cromatográfico dessa éter-amina, durante um período de cinco horas de exposição à radiação UVC. A análise dos cromatogramas indicou que a concentração de 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12) diminuiu em função do tempo.

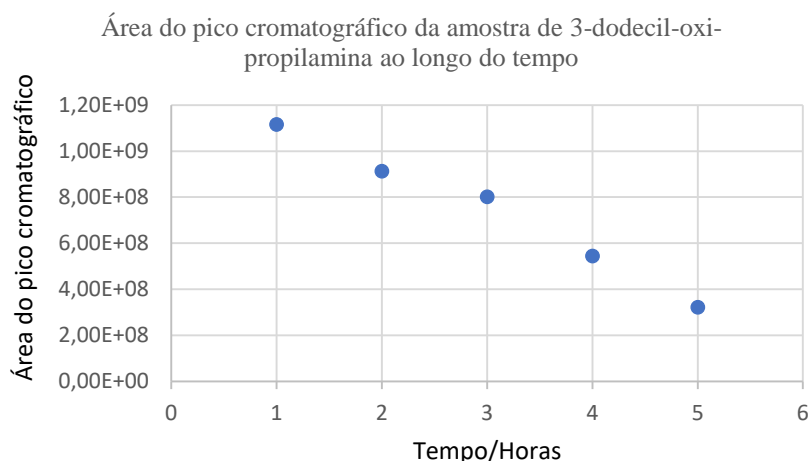


Figura 18: Área do pico cromatográfico da 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12) em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraído para a 3-dodecil-oxi-propilamina em sua forma protonada (m/z 244).

O mesmo comportamento pode ser observado quando se obteve os picos cromatográficos dos cromatogramas de íon-extraído de cada uma das principais éter-aminas e éter-diaminas presentes nas misturas comerciais de *Flotigam EDA 3B®* e *Flotigam 2835®*, respectivamente.

Como dito anteriormente, apenas as éter-aminas 3-decil-oxi-propilamina (A1C10), 3-undecil-oxi-propilamina (A1C11) e 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12) da mistura comercial *Flotigam EDA 3B*® apresentaram picos cromatográficos bem definidos, como mostrado nas Figura 6b, 6c e 6d, respectivamente. Já para as éter-aminas A1C13 e A1C14, com cadeias alquílicas contendo 13 e 14 átomos de carbono, respectivamente, os picos cromatográficos não apresentaram uma ótima resolução (Figuras 6e e 6f, respectivamente). Por essa razão, as análises foram concentradas nas éter-aminas A1C10, A1C11 e A1C12 presentes na mistura comercial *Flotigam EDA 3B*®. As amostras foram analisadas em triplicata e o desvio padrão relativo para as áreas dos picos cromatográficos pode ser observado nos gráficos.

A próxima sequência de gráficos (Figuras 21 a 23) refere-se à degradação das éter-aminas A1C10, A1C11 e A1C12 presentes na amostra de *Flotigam EDA 3B*®.

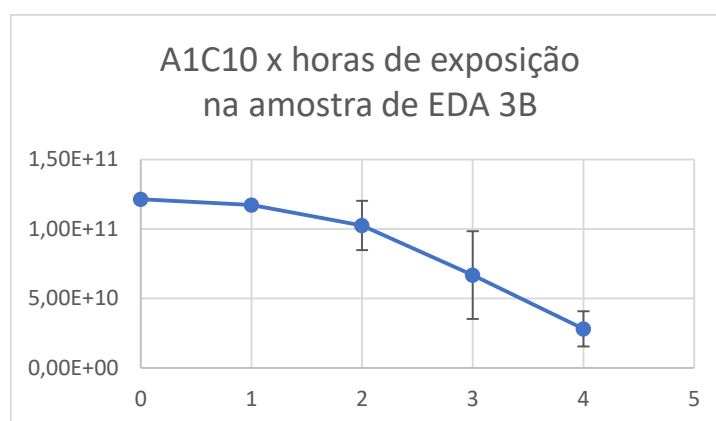


Figura 19: Área do pico cromatográfico da 3-decil-oxi-propilamina (A1C10) presente na mistura comercial *Flotigam EDA 3B*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-amina A1C10 em sua forma protonada (m/z 216).

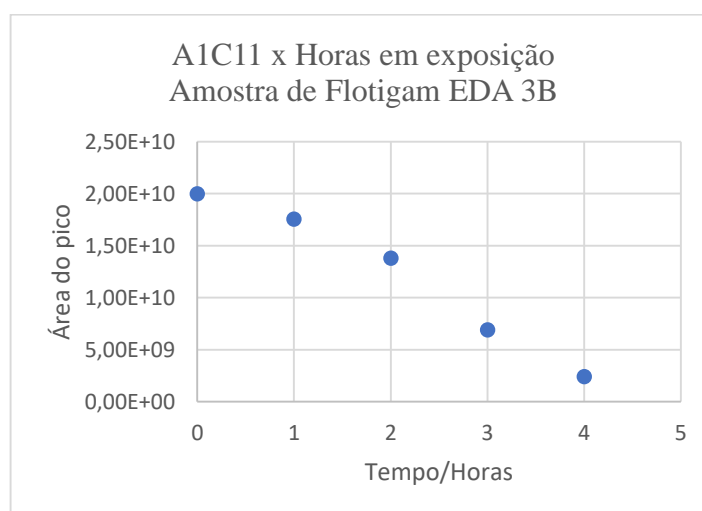


Figura 20: Área do pico cromatográfico da 3-undecil-oxi-propilamina (A1C11) presente na mistura comercial *Flotigam EDA 3B*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-amina A1C11 em sua forma protonada (m/z 230).

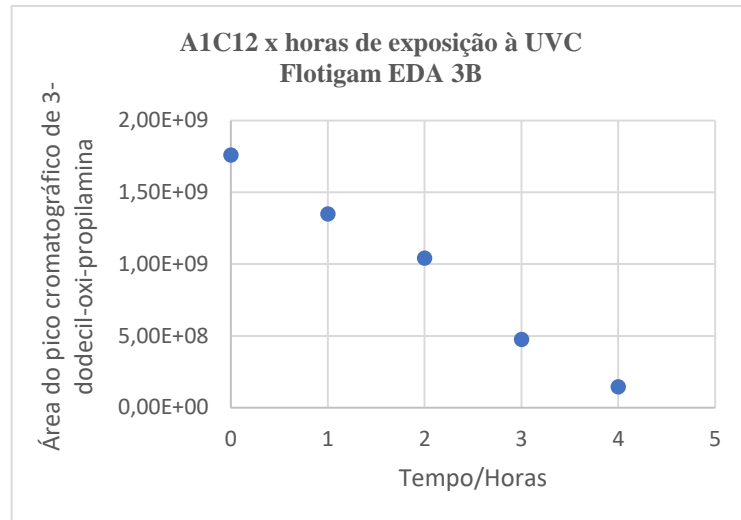


Figura 21: Área do pico cromatográfico da 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12) presente na mistura comercial *Flotigam EDA 3B*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-amina A1C12 em sua forma protonada (m/z 244).

A próxima sequência de gráficos (Figuras 24 a 28) refere-se ao comportamento das éter-diaminas da mistura comercial *Flotigam 2835*® expostas à radiação UVC.

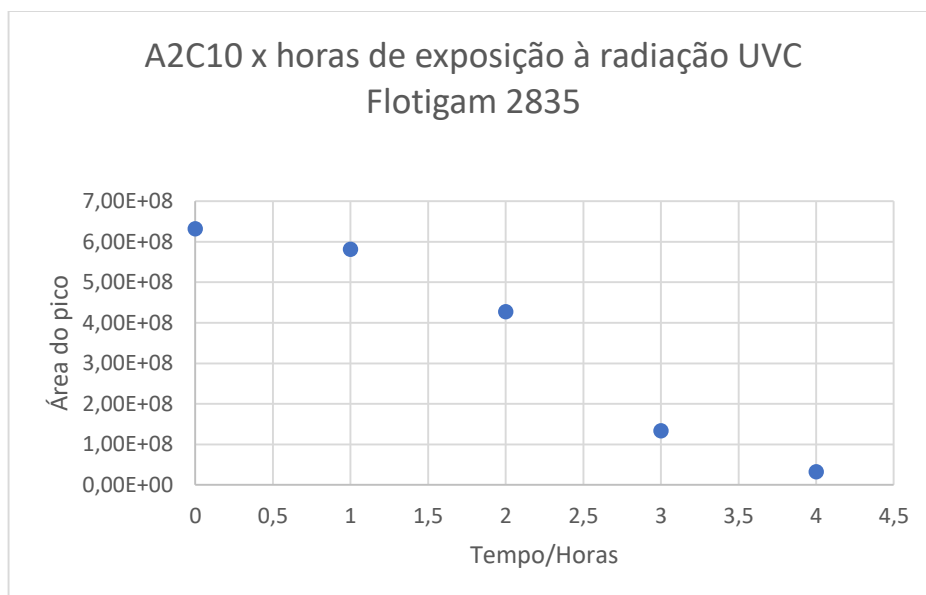


Figura 22: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C10 presente na mistura comercial *Flotigam 2835*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C10 em sua forma protonada (m/z 273).

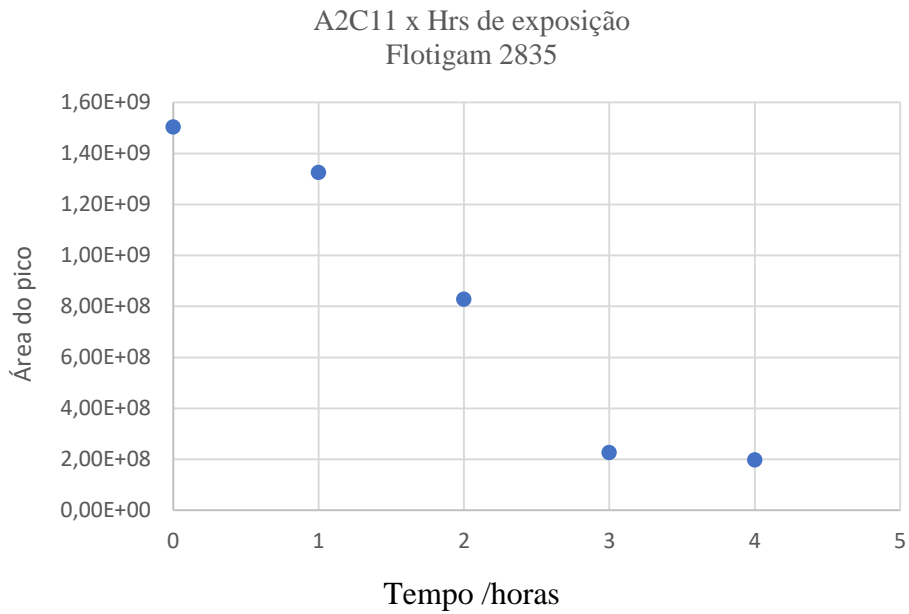


Figura 23: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C11 presente na mistura comercial *Flotigam 2835*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C11 em sua forma protonada (m/z 285).

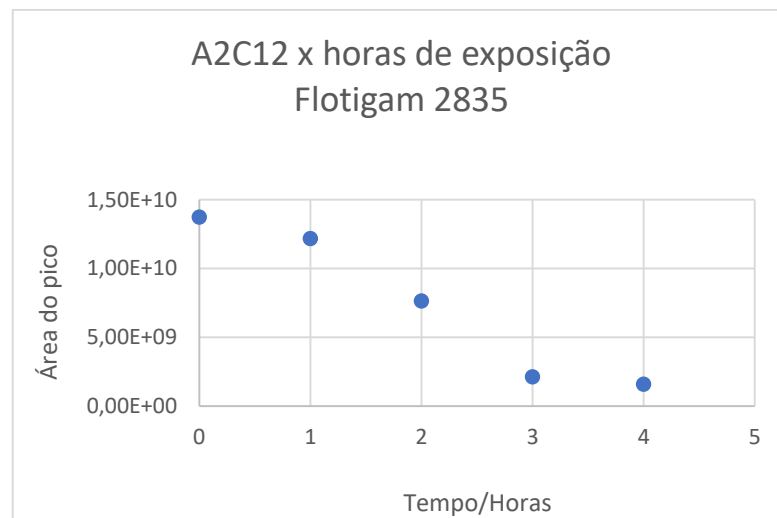


Figura 24: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C12 presente na mistura comercial *Flotigam 2835*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C12 em sua forma protonada (m/z 299).

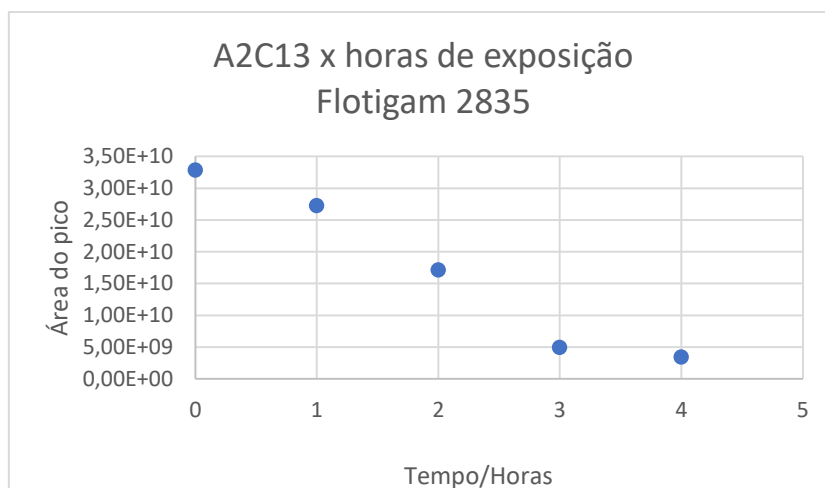


Figura 25: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C13 presente na mistura comercial *Flotigam 2835*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C13 em sua forma protonada (m/z 313).

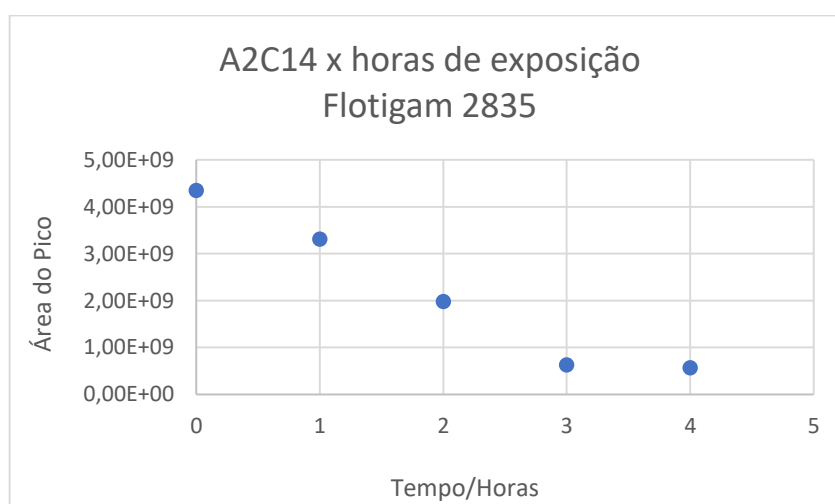


Figura 26: Área do pico cromatográfico da éter-diamina A2C14 presente na mistura comercial *Flotigam 2835*® em função do tempo de exposição à radiação UV. Os picos cromatográficos foram integrados a partir dos cromatogramas de íon-extraídos para a éter-diamina A2C14 em sua forma protonada (m/z 327).

Após a análise desses resultados, e a observação de que a concentração das éter-aminas e éter-diaminas diminui com o passar do tempo, indicando suas degradações, os estudos foram concentrados na tentativa de identificação dos produtos oriundos da degradação de tais substâncias em meio aquoso, quando expostas à radiação UVC. Para a realização de tais ensaios utilizou-se, como molécula modelo, a éter-amina 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12), pois, como explicado anteriormente, esse foi o único padrão dessa classe de substâncias disponível comercialmente.

Os resultados obtidos a partir da aplicação do *software Compound Discoverer* sobre os dados de espectrometria de massas dos produtos reacionais, indicaram que eles são oriundos de processos de oxidação (incorporação de oxigênio na estrutura), formação de insaturações, perda de amônia e de grupo alquila ligado ao nitrogênio. As Figuras 29 a 33 mostram o conjunto de dados que foi obtido para a análise da alíquota coletada do meio reacional após exposição de 4 horas à radiação UVC. Os dados experimentais constituem-se nos cromatogramas de íon-extraído, nos espectros de massas na região das espécies protonadas e nos espectros de fragmentação. Para se propor uma estrutura para um produto de degradação, as seguintes etapas foram seguidas: (a) observou-se se a distribuição isotópica das espécies protonadas nos espectros de massas eram similares àquelas calculadas (teóricas) para as fórmulas moleculares propostas (as distribuições isotópicas teóricas foram obtidas utilizando-se o algoritmo disponível no site <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>); (b) avaliou-se as massas exatas das espécies protonadas comparando-as com os valores calculados para a fórmula molecular proposta; (c) finalmente, verificou-se se os padrões de fragmentação observados estavam consistentes com a estrutura proposta.

Com os parâmetros de identificação definidos realizou-se, inicialmente, a caracterização do padrão 3-dodecil-oxi-propilamina (A1C12). O cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 244 (forma protonada da A1C12), o espectro de massas na região da espécie protonada (m/z 244) com a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{34}NO$ (A1C12 protonada) e o espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina A1C12) são mostrados na Figura 28. Todos os parâmetros mostraram-se consistentes com a estrutura da éter-amina A1C12, quais sejam: erro de massa, distribuição isotópica e padrão de fragmentação. Desse modo, o erro de massa calculado para a molécula A1C12 foi abaixo de 10 ppm) (Tabela 5), a distribuição isotópica se mostrou consistente com aquela calculada para a fórmula $C_{15}H_{34}NO$ (Figura 28b) e o espectro de fragmentação mostrou fragmentos cujas estruturas estão consistentes com aquilo esperado para a éter-amina A1C12 protonada (Figura 28c). O mesmo procedimento foi adotado para a caracterização dos produtos de degradação desta éter-amina exposta à radiação UVC em meio aquoso. Os resultados experimentais estão expostos na Tabela 5 (massas exatas e erros de massa para as fórmulas propostas) e nas Figuras 29 a 32 (cromatogramas de íon-extraído, espectro de massas de alta resolução na região da espécie protonada e espectros de fragmentação). Desse modo, as estruturas propostas para os produtos de degradação (**1** a **5**) da éter-amina A1C12 produzidos em meio aquoso e após quatro horas de exposição à radiação UVC, apresentaram massas exatas

coincidentes com valores teóricos esperados (Tabela 5), suas distribuições isotópicas mostraram-se consistentes com aquelas calculadas para as fórmulas propostas e os padrões de fragmentação mostraram-se coerentes com as estruturas indicadas (Figuras 29 a 32). Para alguns produtos de degradação observou-se o aduto com sódio (Na^+) além da espécie protonada. Esse é o caso, por exemplo, do produto de degradação **3**, como exposto na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de m/z teóricos e experimentais e o erro de massa para as fórmulas moleculares propostas para os produtos de degradação da éter-diamina A1C12 em meio aquoso e após exposição à radiação UVC por 4 horas.

A1C12 e produtos de degradação	fórmula molecular^a	m/z calculado^b	m/z experimental	erro
A1C12	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NO}$	244.2640	244.2618	-9.01
1	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}$	242.2484	242.2471	-5.37
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NO}_2$	260.2590	260.2580	-3.67
3	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$	265.2144	265.2131	-4,90
4	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_2$	258.2433	258.2433	0
4	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Na}$	280.2253	280.2240	-4.64
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}$	239.1623	239.1613	-4.18

^a fórmula molecular para as espécies protonadas; ^b m/z calculado para os produtos de degradação em suas formas protonadas.

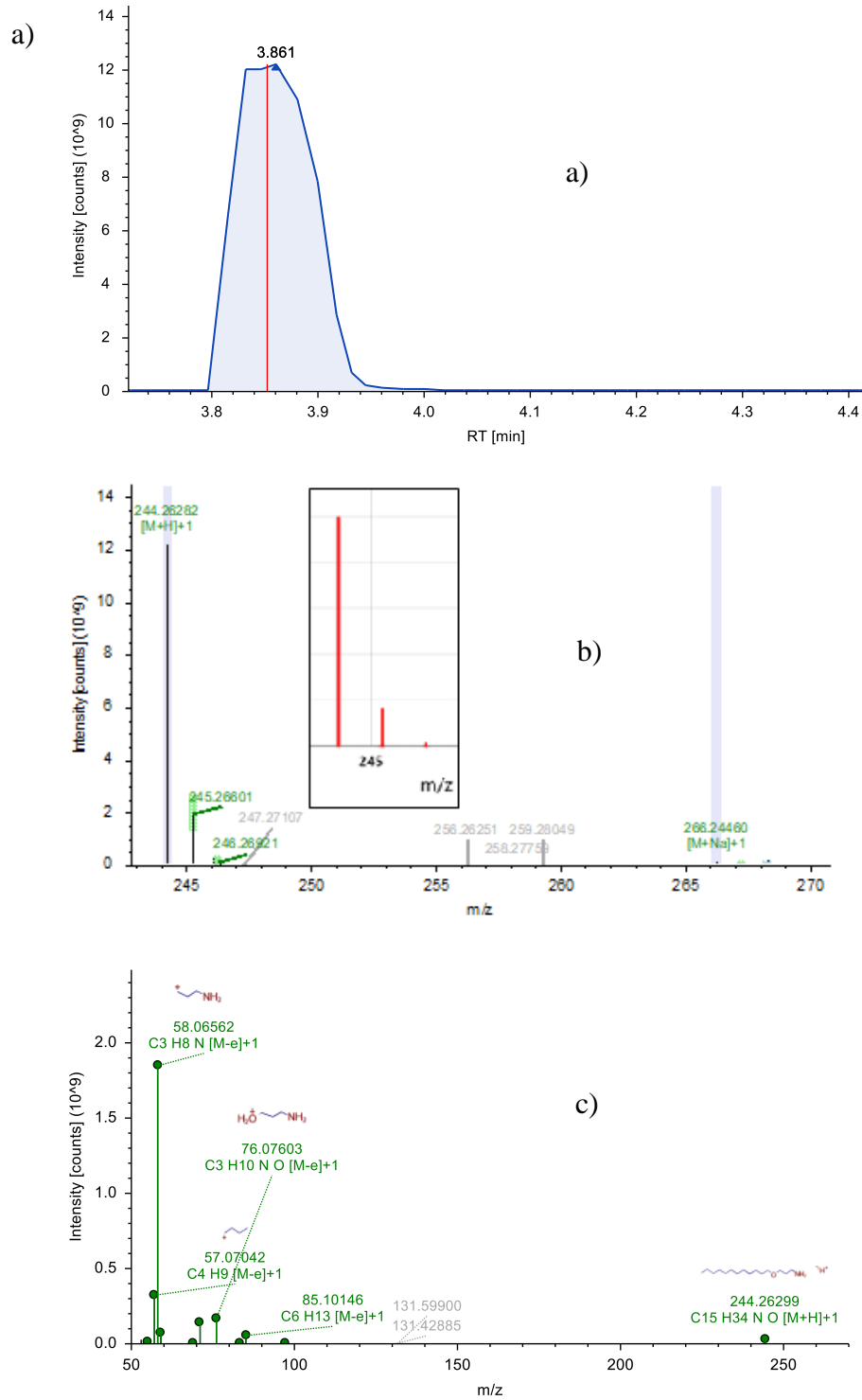


Figura 27: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina 3-dodecil-oxi-propilamina, A1C12) obtido pela análise da solução padrão de A1C12; (b) Espectro de massas na região de m/z 244 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NO}$ (éter-amina A1C12 protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 244 (forma protonada da éter-amina A1C12) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

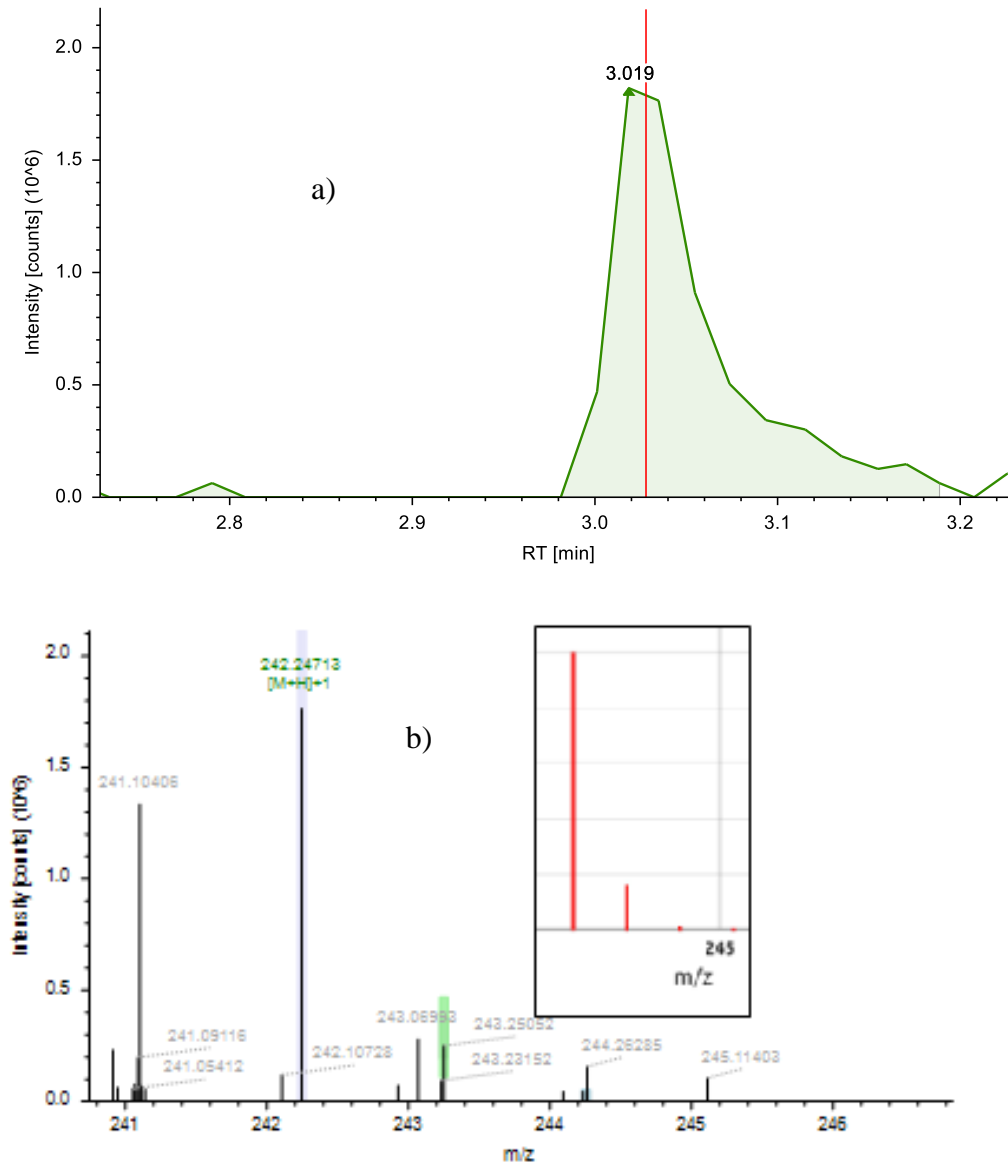


Figura 28: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 242 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 242 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{32}NO$ (produto de degradação **1** em sua forma protonada).

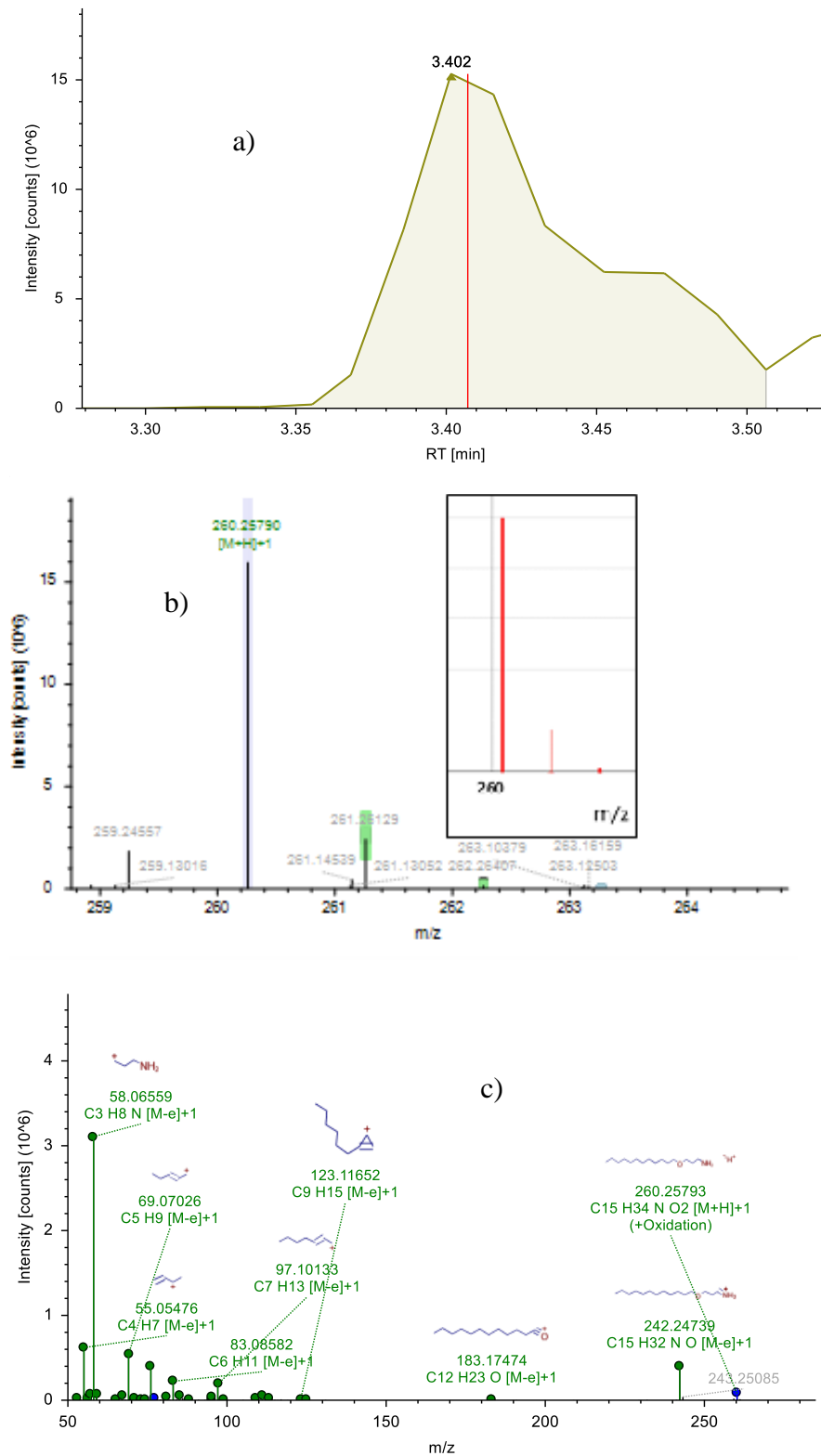


Figura 29: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 260 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 260 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular C₁₅H₃₄NO₂ (produto de degradação **2** em sua forma protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 260 (forma protonada do produto de degradação **2**) e possíveis estruturas para os fragmentos observados

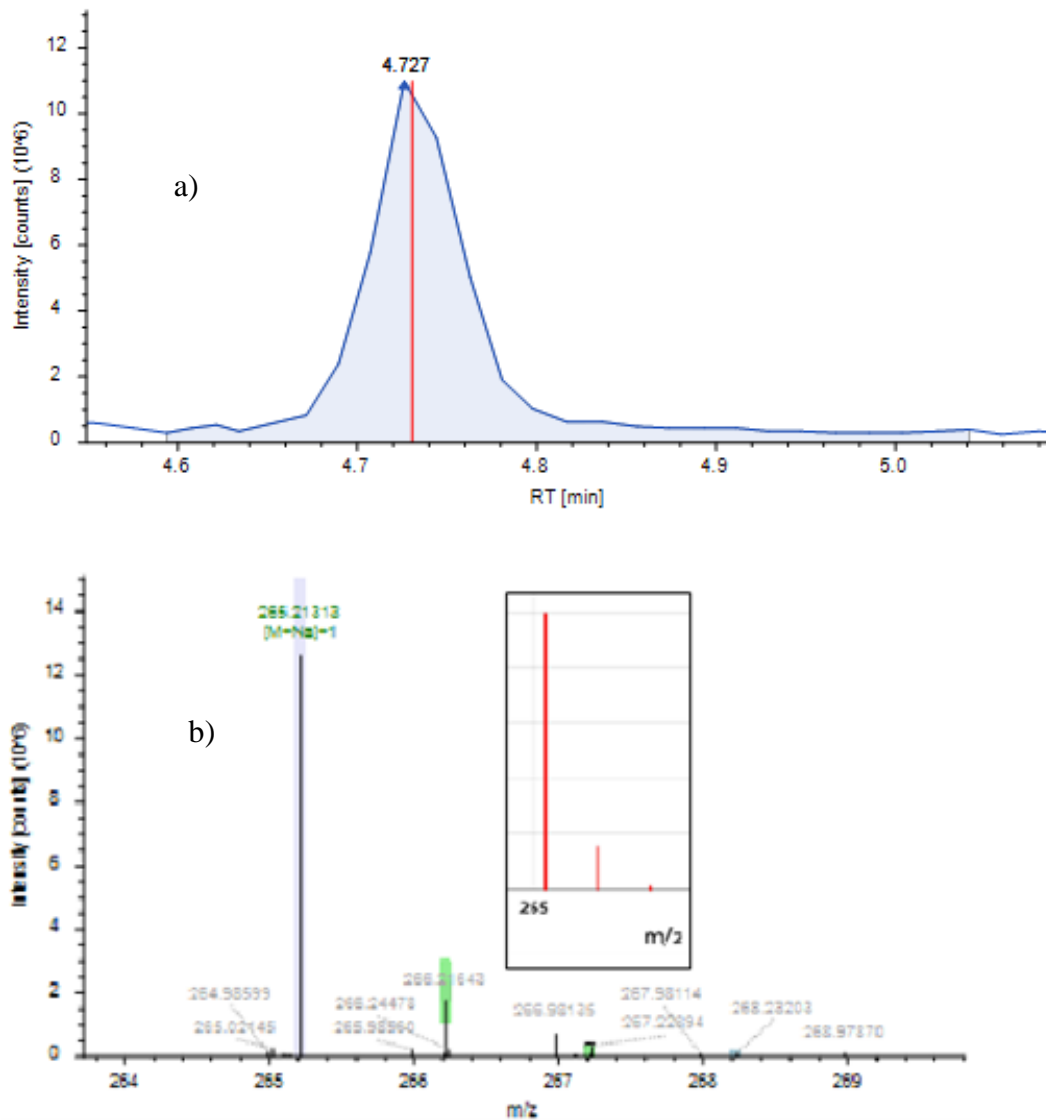


Figura 30: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 265 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 265 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{15}H_{30}O_2Na$ (produto de degradação **3** em sua forma protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 265 (forma protonada do produto de degradação **3**) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

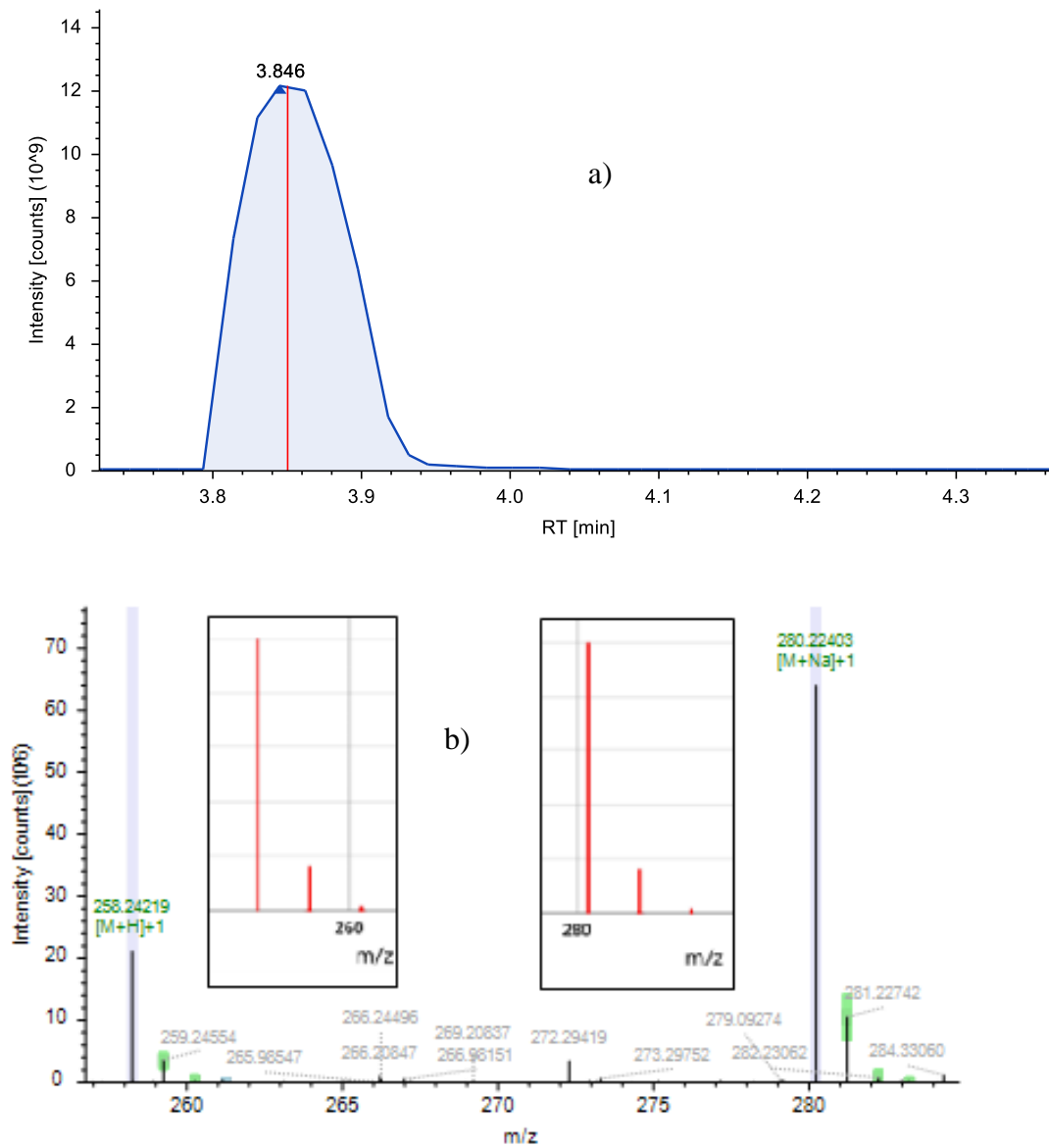


Figura 31: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 258 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 258 e 280 e as distribuições isotópicas calculadas (em vermelho) para as fórmulas moleculares $C_{15}H_{32}NO_2$ e $C_{15}H_{31}NO_2Na$ (produto de degradação **4** em sua forma protonada e sodiada, respectivamente).

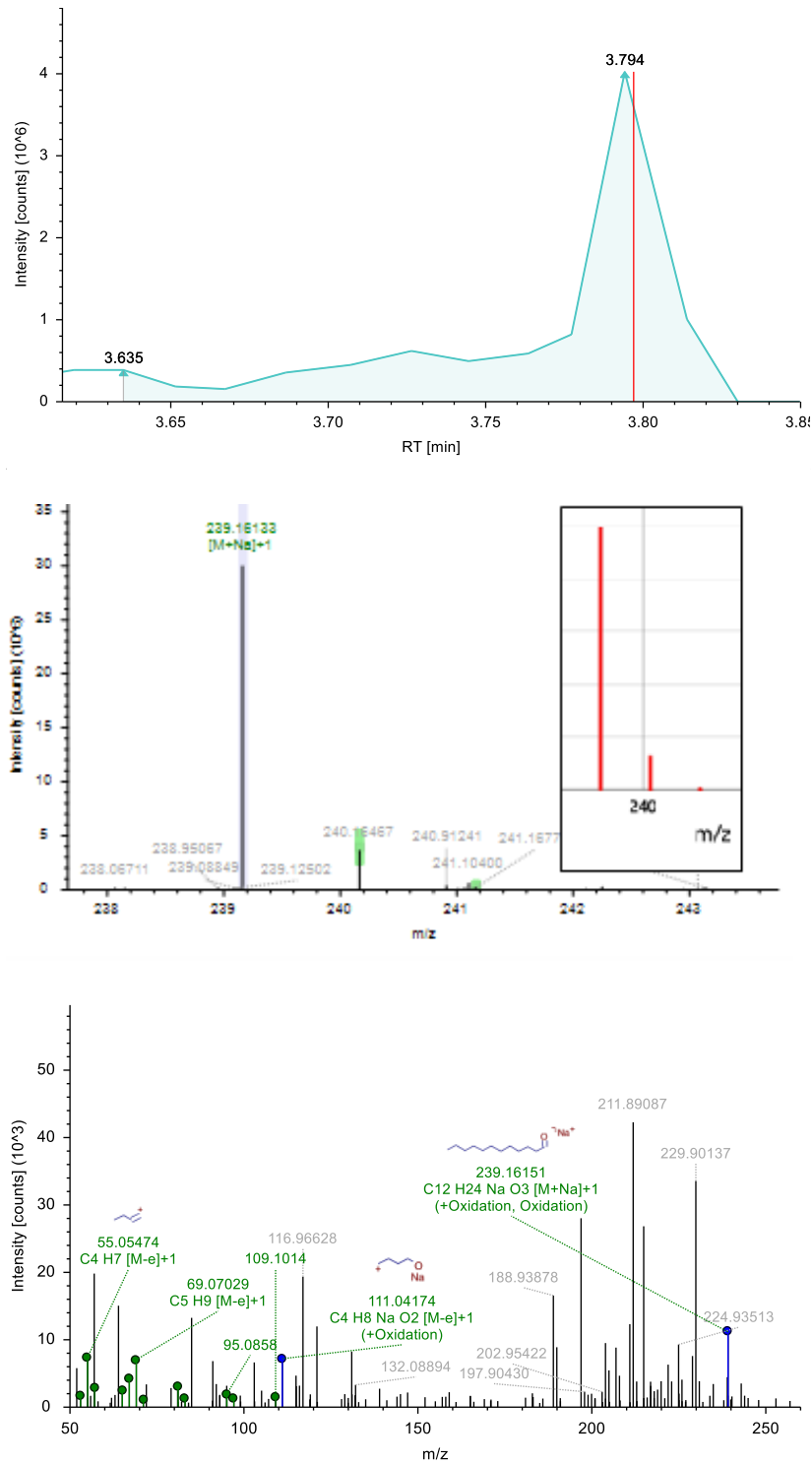


Figura 33: (a) Cromatograma de íon-extraído para o íon de m/z 239 obtido da análise de uma alíquota da solução aquosa da éter-amina A1C12 após exposição por 4 horas à radiação UVC; (b) Espectro de massas na região de m/z 239 e a distribuição isotópica calculada (em vermelho) para a fórmula molecular $C_{12}H_{24}O_3Na$ (produto de degradação **5** em sua forma protonada); (c) Espectro de massas de fragmentação do íon de m/z 239 (forma protonada do produto de degradação **5**) e possíveis estruturas para os fragmentos observados.

4.2.2. Possíveis rotas para a formação dos produtos de degradação

Com base nos resultados obtidos, possíveis rotas de degradação da éter-amina A1C12 em meio aquoso após exposição à radiação UVC são mostradas na Figura 34. É importante ressaltar que outras estruturas isoméricas para os produtos de degradação **1** – **5** são também possíveis. Acredita-se que no meio reacional haja uma mistura desses isômeros, os quais, provavelmente, co-eluem na coluna cromatográfica e, portanto, não podem ser detectados separadamente. Todos os produtos observados (**1** a **5**) são formados a partir de processos de oxidação, seja pela inserção de átomos de oxigênio na estrutura, geração de insaturações ou combinação entre os dois processos, como pode ser observado na figura 34. Deve-se dizer, também, que não há relatos na literatura sobre a toxicidade dos subprodutos formados nestas condições (**1** a **5**),

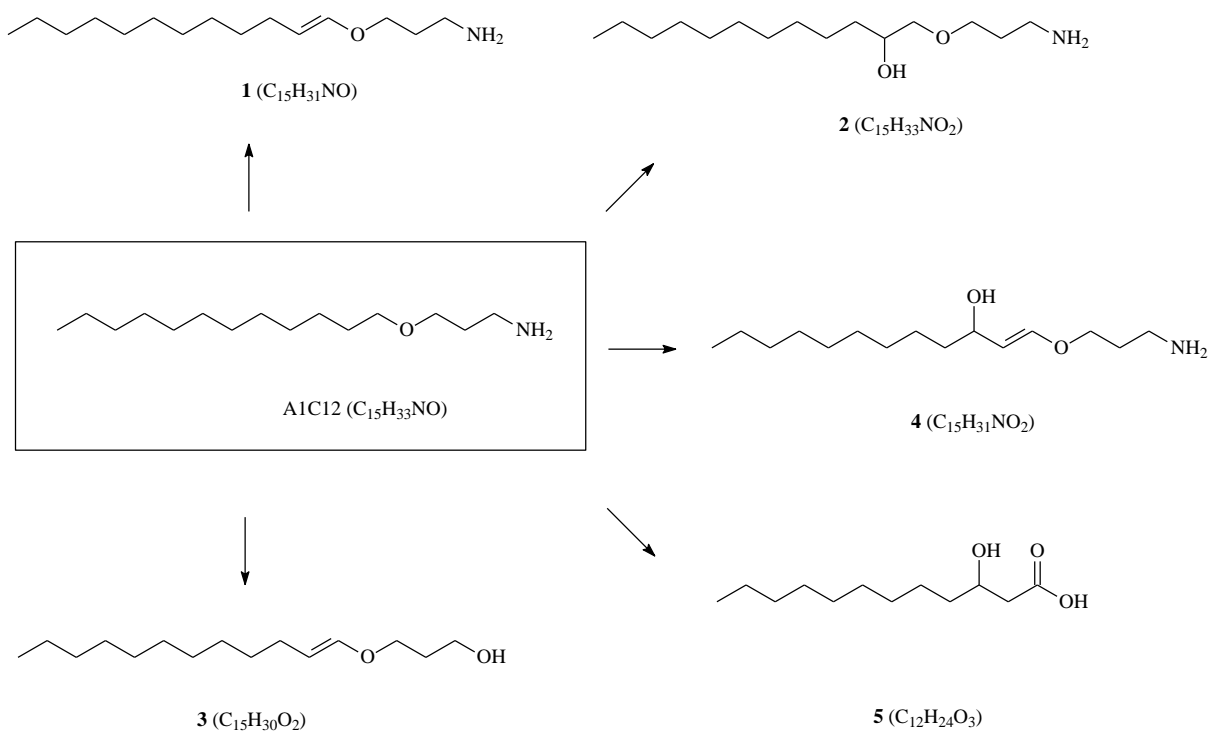


Figura 34: Possíveis rotas de degradação para a éter-amina A1C12 exposta à radiação UVC meio aquoso. Além das estruturas mostradas, outros isômeros são também possíveis de terem se formado nessas condições. Os produtos **1** e **2** foram detectados em suas formas protonadas. Os produtos **3** e **5** foram detectados como adutos de sódio. O produto **4** foi detectado nas formas protonada e sodiada.

5. CONCLUSÃO

A indústria de mineração desempenha um papel fundamental na economia brasileira, e as éter-aminas são amplamente utilizadas como agentes de flotação catiônica reversa na separação de quartzo de minério de ferro. No entanto, o descarte inadequado desses compostos em barragens de rejeitos representa um risco significativo de contaminação ambiental. Este estudo buscou preencher a lacuna de conhecimento sobre a degradação das éter-aminas em meio aquoso e os possíveis subprodutos gerados. Utilizando técnicas avançadas de cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de alta resolução, foi possível monitorar a degradação das éter-aminas e identificar os produtos resultantes. Os experimentos revelaram a diminuição da concentração de éter-amina ao longo do tempo, além da identificação de alguns produtos de degradação. A análise dos produtos comerciais utilizados na indústria de mineração proporcionou *insights* valiosos sobre sua composição. A utilização da tecnologia UHPLC-HRMS mostrou-se uma abordagem eficaz para elucidar os produtos decorrentes da degradação das éter-aminas. Esses resultados têm implicações importantes para as mineradoras, fornecendo informações cruciais sobre os impactos ambientais das éter-aminas e sugerindo possíveis estratégias de remediação em casos de acidentes. Portanto, este estudo contribui para o avanço do conhecimento científico na área e pode orientar a adoção de práticas mais sustentáveis na indústria de mineração, promovendo a preservação do meio ambiente e da saúde humana.

Perspectivas Futuras

O presente trabalho contribui significativamente para o conhecimento sobre a degradação das éter-aminas utilizadas na indústria de mineração, fornecendo subsídios para a adoção de medidas de proteção ambiental e saúde humana. Recomenda-se que futuras pesquisas explorem mais a fundo os riscos associados aos subprodutos de degradação e desenvolvam estratégias eficazes de remediação para minimizar os impactos negativos desses compostos no meio ambiente.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 219–224. Aug. 2005.
- ARAÚJO, D. M., YOSHIDA, M. I., CARVALHO, C.F. Colorimetric Determination of Ether Amine Greases Utilized In the Flotation of Iron Ore. **Journal Analytic Chemistry**. v. 64. n. 4, p. 390 – 392, may. 2009.
- ARAUJO, D. M., YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal of Analytical Chemistry**. v. 64, n. 4, p. 390–392. 2009.
- ARAÚJO, D.M. *et al.* Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p. 151 – 155, jan. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/journal/international-biodeterioration-and-biodegradation>>. Acesso em: 10 set. 2022.
- BACH, L. Review on environmental risk assessment of mining chemicals used for mineral separation in the mineral resources industry and recommendations for Greenland. **Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy**. n. 203, set. 2016.
- BATTISTELI, Geraldo Magela Braga. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 118 f. Dissertação. Escola de engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- CALGAROTO, A., AZEVEDO, A., RÚBIO, J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles. **Minerals Engineering**. v.89, p. 24-29, jan. 2016.
- CAVALIERI, H. C. F. **Estudo da biodegradação de éter-aminas utilizadas na flotação de minério de ferro**. 2011. 179 f. Dissertação – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- FERREIRA, Cassio Roberto Nunes. **Métodos de Flotação de Minérios de Ferro**. 2015. 52 f. Monografia. Escola de Engenharia. Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- GONZÁLEZ-MARIÑO, I. Ara. Screening new psychoactive substances in urban wastewater using high resolution mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n. 408. v. 16, p. 4297–4309. 2016.
- HARIR, M.; et al. Chromatography and high-resolution mass spectrometry for the characterization of the degradation products of the photodegradation of amidosulfuron: An analytical approach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. n. 61. v. 22, p. 5271–5278. 2013.
- HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry – Principles and Applications**. 3. ed. John Wiley & Sons Ltda, 2007. 489 p.

MASSI, L. *et al.* Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas. **Química nova na escola**. São Paulo, 2008

PAPINI, R. M.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. (2001). Cationic flotation of iron ores: Amine characterization and performance. **Minerals and Metallurgical Processing**, n. 18. v.1, p. 5–9. 2013.

PEDAIN, Klauss-Ulrich. *et al.* Flotation Reagents Silicates. Depositantes: Dietzenbach-Steinberg; Dortmund. US PI 8205753. Depósito: 09 mar. 2006. Concessão: 22 jun. 2012.

RODRIGUES, O.; ARAÚJO, A. PERES A. Kaolinite microflotation using amines. 2010. **Revista Escola de Minas**, n. 63. v. 4, p. 661 -666. 2010.

SILVA, C. A. **Aminas na Flotação de Minério de Ferro**. 2013. Monografia. (Especialização em Engenharia de Recursos Minerais). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SILVA, F. M. F. **Quantificação de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulometria**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

SOLOMONS, T.W. ; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. 9 .ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

THERMOSCIENTIFIC. Compound Discoverer – User Guide. Software version 3.1. jul. 2019

THERMOSCIENTIFIC. Free Style – User Guide – Software version 1.4. feb. 2018

THERMOSCIENTIFIC. Trace Finder - User Guide – Software version 4.1. may. 2016

ZHANG, M.; *et al.* Sensitive Untargeted Screening of Nerve Agents and Their Degradation Products Using Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, n. 92. v. 15, p. 10578–10587. 2020.

ZUBAREV, R. A.; MAKAROV, A. Orbitrap Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**. v. 85, p. 5288 – 5296, may. 2013.