

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS**  
**Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais**

**MONOGRAFIA**

**Aminas na Flotação de Minério de Ferro**

**Aluno: Cynthia Assis Silva**

**Orientador: Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana**

**Agosto 2013**

**Cynthia Assis Silva**

**Aminas na Flotação de Minério de Ferro**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Minerais.

Área de Concentração: Processamento de Minério de Ferro.

Professor Orientador: Paulo Roberto de Magalhães Viana.

**Agosto/13**

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho  
a todos os meus familiares, amigos  
e companheiros de trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Paulo Viana, meu orientador, pela sua atenção e paciência comigo durante a preparação do trabalho.
- Aos meus familiares pelo apoio nos momentos difíceis, em especial ao meu sobrinho Saint-Clair Luiz por me ajudar sempre que possível durante toda a realização do meu curso.
- Aos meus companheiros de trabalho pelo incentivo e orientação em alguns momentos.
- Aos amigos e amigas que não foram citados e que sempre estiveram comigo me auxiliando.
- Aos membros da Banca Examinadora, pela leitura do texto e pelas sugestões oferecidas ao trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO E RELEVÂNCIA .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>DESENVOLVIMENTO.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Concentração de Minério de Ferro por Flotação .....</b>	<b>14</b>
3.1.1	Princípios das Propriedades das Interfaces.....	15
3.1.1.1	A Dupla Camada Elétrica .....	18
<b>3.2</b>	<b>Reagentes na Flotação .....</b>	<b>23</b>
3.2.1	Surfatantes .....	24
3.2.1.1	Tio-Compostos .....	24
3.2.1.2	Compostos Ionizáveis (Não-Tio) .....	25
3.2.1.3	Compostos Não-iônicos.....	28
3.2.2	Coletores na Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro .....	29
3.2.3	Depressores.....	31
3.2.4	Espumantes.....	34
<b>3.3</b>	<b>Amina.....</b>	<b>36</b>
3.3.1	Classificação das Aminas .....	37
3.3.2	Processo de Fabricação.....	38
3.3.3	Propriedades Físico-Químicas.....	41
3.3.3.1	Propriedades Físicas .....	41
3.3.3.2	Neutralização de Aminas.....	42
3.3.3.3	Equilíbrio e Solubilidade das Aminas .....	43
3.3.3.4	Efeito do Comprimento da Cadeia Carbônica na Flotação .....	44
3.3.3.5	Efeito das ramificações e insaturações na cadeia hidrocarbônica para a flotação .....	46
3.3.3.6	Ponto Krafft .....	47
3.3.4	Caracterização de Aminas .....	48
3.3.4.1	Espectroscopia de Infravermelho .....	48
3.3.4.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	49
3.3.5	Métodos Analíticos para Controle de Qualidade das Aminas.....	51
3.3.5.1	Índice de Amina (IA).....	51

3.3.5.2	Índice de Neutralização (IN) e Índice de Acidez (IAc).....	51
3.3.5.3	Ponto de Turvação e Ponto de Claridade.....	52
3.3.5.4	Índice de Iodo (IV) .....	52
3.3.5.5	Ponto de Fusão, Temperatura de Escorrimento.....	53
3.3.5.6	Temperatura de Inflamabilidade.....	53
3.3.5.7	Normas para Métodos de Análises de Aminas e Derivados.....	53
3.3.6	Fabricantes de Reagentes.....	54
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Variação da tensão superficial da solução em função da concentração do soluto (esquemático – sem escala) (PERES et al., 2012). .....	17
Figura 3.2 – Estrutura da dupla camada elétrica (PERES et al., 2012). .....	19
Figura 3.3 – Potencial zeta em função do pH (PERES et al., 2012). .....	20
Figura 3.4 – Potencial zeta do quartzo e da hematita em função do pH (VIEIRA apud BATISTELI, 2007). .....	21
Figura 3.5 – Diagrama de concentração logarítmica para o $[Pb^{+2}] = 1 \times 10^{-4}$ molar (PERES et al., 2012). .....	22
Figura 3.6 – Potencial zeta do quartzo em função do pH para $[PbCl_2] = 1 \times 10^{-4}$ molar (PERES et al., 2012). .....	22
Figura 3.7 – Alguns surfatantes da classe dos tio-compostos (MONTE; PERES, 2010). .....	25
Figura 3.8 – Alguns surfatantes da classe de não-tio, ionizáveis (MONTE; PERES, 2010). .....	26
Figura 3.9 – Curvas de dissociação (esquemáticas) para amina e ácidos graxos (PERES et al., 2012). .....	27
Figura 3.10 – Representação esquemática da dupla camada elétrica para adsorção de um coletor aniônico (PERES et al., 2012). .....	28
Figura 3.11 – Alguns surfatantes da classe dos não iônicos (MONTE; PERES, 2010). .....	29
Figura 3.12 – Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos na superfície de um mineral (Adaptado de SMITH; AKHTAR apud GUEDES, 2012). ....	31
Figura 3.13 – Estrutura da molécula de amilose (TURRER apud GUEDES, 2012). ....	33
Figura 3.14 – Estrutura da molécula de amilopectina (TURRER apud GUEDES, 2012). .....	33
Figura 3.15 – Tensão superficial versus concentração (SCHLITT apud SILVA, 2008). .....	35
Figura 3.16 – Características de solução de dodecilamina, $5 \times 10^{-5}$ M (LEJA; RAMACHANDRA apud VIANA, 2006). .....	37
Figura 3.17 – Classificação das Aminas (NEDER; FILHO, 2006). .....	38
Figura 3.18 – Estrutura de um triglicéride (NEDER; FILHO, 2006). .....	38
Figura 3.19 – Reação de Hidrólise do Triglicéride para produção de ácido graxo e glicerina (GUEDES, 2012). .....	39

Figura 3.20 – Reação de produção de álcool graxo a partir de triglicéride, metanol e hidrogênio (GUEDES, 2012). .....	40
Figura 3.21 – Fluxograma com resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados (NEDER; FILHO, 2006).....	41
Figura 3.22 – Reação de Neutralização de Amina com Ácido Acético (GUEDES, 2012). .....	42
Figura 3.23 – Diagrama de composições fracionárias para o ácido acético e uma amina primária (GUEDES, 2012). .....	43
Figura 3.24 – O efeito do comprimento da cadeia carbônica na recuperação de quartzo na flotação na presença de soluções de acetato de aquil amônio (FUERSTENAU et al. apud GUEDES, 2012). .....	45
Figura 3.25 – Dependência do ponto isoelétrico do precipitado de amina no comprimento da cadeia da molécula de amina alifática (LASKOWSKI apud GUEDES, 2012).....	46
Figura 3.26 – Diagrama de fase para um surfactante iônico próximo a temperatura de Krafft (SMITH apud GUEDES, 2012).....	47
Figura 3.27 – Espectro de IV, anotado, de 4-metilanilina (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).....	49
Figura 3.28 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter monoamina. Extraído de Araújo et al. (apud Guedes, 2012). .....	50
Figura 3.29 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter diamina. Extraído de Araújo et al. (apud Guedes, 2012). .....	50



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição de cadeias para distintos óleos e gorduras - % peso (POTTS; MUCKRHEIDE apud NEDER; FILHO, 2006). .....	39
Tabela 3.2 – Propriedades Físicas das Aminas (SOLOMONS; FRYHLE, 2011). .....	42
Tabela 3.3 – Normas para os métodos de análise de aminas e derivados (NEDER; FILHO, 2006) .....	53
Tabela 3.4 – Possíveis problemas de qualidade que podem ocorrer com os derivados de aminas e sua esperada interferência na flotação (NEDER; FILHO, 2006). .....	54
Tabela 3.5 – Minas e minérios que utilizam coletores amínicos e sua respectiva dosagem (NEDER; FILHO, 2006). .....	55
Tabela 3.6 – Características dos coletores Clariant para flotação de silicatos (CASSOLA; BARTALINI, 2010).....	56

## **RESUMO**

Os principais coletores utilizados na flotação catiônica reversa dos minérios de ferro pertencem ao grupo das aminas, mais especificadamente das eteraminas. Adicionalmente são empregados depressores (amido), dispersantes, reguladores de pH etc. O custo desses reagentes responde pela maior parte do custo do processo de flotação, sendo o custo com o coletor (eteramina) o maior. Logo, a busca de coletores ou combinações de coletores que possam reduzir os custos com reagentes é prática constante nas pesquisas realizadas.

Nesse trabalho, foi feita uma simples revisão bibliográfica sobre os diferentes tipos de reagentes usados no processo de flotação e, de forma detalhada, uma revisão sobre as aminas. As características orgânicas das aminas, suas rotas de produção industrial, as variáveis que afetam a qualidade, as propriedades das aminas como tensoativos e a sua correlação com os processos de flotação foram discriminados.

Existe também uma série de métodos analíticos para controle de qualidade das aminas que são úteis para que as especificações fornecidas pelos fabricantes sejam verificadas.

## **ABSTRACT**

The main collectors utilized in the reverse cationic flotation of iron ores belong to the amines group, more specifically the etheramines. In addition, depressants (starches), dispersants, pH modulators, etc. are also employed. The cost of these reagents represents the major expense of the flotation process, the collector (amine) cost being the major item. Therefore, the search for less expensive collectors or collector combinations is a common practice of investigations.

This work primarily reviews the different types of reagents used in the flotation process and, in detail, a review of the amines. The characteristics of organic amines, their industrial production routes, variables affecting the quality, the properties of the amines as surfactants and the correlation of those properties with the flotation processes were discriminated.

There is also a series of analytical methods for quality control of the amines, useful to check the specifications of the products supplied by the manufacturers.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento do mercado mundial em produção e comercialização de minério de ferro aumentou drasticamente nos últimos 10 anos. Existem cada vez mais estudos com o objetivo de melhorar o processo produtivo de forma a se obter teores elevados de Fe no concentrado com a maior produtividade possível e menor custo.

A flotação é um dos métodos mais usuais de concentração de minério de ferro que leva em consideração as diferenças de características entre as superfícies dos minerais para promover a separação dos mesmos. Como a flotação se baseia no controle das propriedades das interfaces e reagentes são utilizados a fim de facilitar a separação dos minerais, a aplicabilidade dos mesmos em dosagens e tipos corretos é de suma importância durante o processo.

A flotação catiônica reversa é o método mais empregado atualmente no processo de concentração de minério de ferro. O único coletor utilizado na flotação de minério de ferro são as aminas. Justifica-se assim o presente trabalho como uma fonte de consulta sobre as principais características das aminas que são utilizadas no processo de flotação de minério de ferro.

## **2 OBJETIVO E RELEVÂNCIA**

O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão bibliográfica sobre os reagentes na flotação com ênfase especial nas aminas, que constituem no principal grupo de reagentes utilizado na flotação de minério de ferro.

### **3 DESENVOLVIMENTO**

#### **3.1 Concentração de Minério de Ferro por Flotação**

O método de concentração de minério de ferro utilizado por uma empresa varia em função das características físicas, químicas e mineralógicas do minério.

Para minérios com alto teor de ferro utiliza-se essencialmente a classificação por tamanho, mas para minérios com teores baixos de ferro faz-se necessário a utilização de um método de concentração, dentre eles a flotação que promove o aumento do teor de ferro e a redução nos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Vários estudos sobre a importância da mineralogia dos minérios de ferro brasileiros para a indicação do melhor método de concentração a ser utilizado foram realizados por Araújo et al. (2003). De acordo com estes estudos a flotação foi o método mais indicado considerando a presença de quartzo como mineral de ganga.

A concentração de minérios de ferro de baixo teor iniciou-se com a flotação aniônica direta dos minerais de ferro. Esse método é pouco utilizado atualmente, tendo sido substituído, com sucesso, pela flotação catiônica reversa, a partir dos anos sessenta (HOUOT apud BATISTELI, 2007).

A flotação é um processo de separação que utiliza as diferentes características de superfície dos minerais. A seletividade do processo de flotação se baseia no fato de que interface sólido/líquido de diferentes espécies minerais pode apresentar diferentes graus de hidrofobicidade, ou seja, partículas mais hidrofóbicas serão menos ávidas por água.

A separação entre partículas naturalmente hidrofóbicas e partículas naturalmente hidrofílicas é teoricamente possível fazendo-se passar um fluxo de ar através de uma suspensão aquosa contendo as duas espécies. As partículas hidrofóbicas seriam carregadas pelo ar e aquelas hidrofílicas permaneceriam em suspensão. Esse fenômeno só é possível graças à diferença de polaridade existente entre água e ar. A água apresenta caráter polar e o ar caráter apolar. Sendo assim, as partículas hidrofóbicas seriam aquelas cuja superfície possui caráter apolar e as partículas hidrofílicas apresentam superfície com caráter polar.

Uma vez que são poucos os minerais que possuem características naturalmente hidrofílicas ou hidrofóbicas, o processo de flotação requer a participação de substâncias (orgânicas e inorgânicas) denominadas de modificadores ou reguladores. Essas substâncias adsorvem na superfície dos minerais transformando os hidrofílicos em hidrofóbicos ou vice-versa, possibilitando o processo de concentração por flotação. Essas substâncias orgânicas e inorgânicas são mais comumente conhecidas como reagentes de flotação (PERES et al., 2012).

### 3.1.1 Princípios das Propriedades das Interfaces

A separação por flotação é caracterizada pelo envolvimento das fases sólida, líquida e gasosa. Desse modo, para a compreensão desse processo, é necessário estudar as propriedades físico-químicas de superfície, estabelecendo a natureza e a ligação entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido (MONTE; PERES, 2010).

As características das interfaces (sólido-líquido e sólido-gás) são determinadas pelas propriedades das interfaces. As ligações químicas entre as interfaces são uma consequência direta das ligações existentes dentro de cada fase e da estrutura eletrônica dos átomos que participam dessas interações (MONTE; PERES, 2010).

A relação entre hidrofobicidade e o tipo de ligação Gaudin et al. (apud Monte e Peres, 2010) classificou os sólidos cristalinos de acordo com a sua ligação dominante. Eles propuseram que a ausência de flotabilidade natural de um sólido é decorrente da formação de fraturas ou superfícies de clivagem formadas com base no rompimento das ligações primárias interatômicas. Quando, em um sólido, as ligações residuais são dominantes, a quebra desta partícula gera uma superfície não-iônica, praticamente indiferente ao contato com água. Isto é, os átomos nos planos com ligações residuais dominantes (ex: cristais moleculares de parafina) não reagem com a água e são completamente apolares.

Para as ligações predominantemente covalentes é atribuído um caráter hidrofóbico em comparação aos minerais unidos por ligações não covalentes. Um sólido unido por este tipo de ligação (dominante), mesmo após sua quebra, é menos polarizável que um

sólido iônico. Segundo Gaudin et al. (apud Monte e Peres, 2010) somente os compostos iônicos são definitivamente hidrofílicos.

A interface é uma região especial que apresenta dimensões extremamente reduzidas e na qual há uma transição de propriedades entre duas fases, em que ocorre variação da composição química e das propriedades físicas e mecânicas. A pequena espessura das interfaces inviabiliza qualquer tentativa de observação "in situ" de fenômenos interfaciais, mesmo com o auxílio das mais sofisticadas técnicas da microscopia eletrônica. Todo o conhecimento acumulado se baseia em modelos empíricos e em medidas experimentais de três grandezas: adsorção, tensão superficial e potencial zeta (PERES et al., 2012 e ARAÚJO et al., 2006).

A adsorção representa a concentração na interface. Matematicamente falando, como a interface é considerada bi-dimensional, a adsorção é quantificada em termos de massa/área (por exemplo:  $g/cm^2$  ou  $moles/cm^2$ ). A adsorção pode ser classificada, adaptada aos sistemas de flotação, como:

- (i) Interações envolvendo ligações de *van der Waals* e forças coulômbicas entre adsorvato (aquele que se adsorve) e adsorvente (aquele sobre o qual ocorre a adsorção) são designadas como físicas (fisissorção).
- (ii) A quimissorção se caracteriza por ligações dos tipos iônica, covalente (normalmente o caráter da ligação é covalente parcialmente iônico) e ponte de hidrogênio (PERES et al., 2012 e ARAÚJO et al., 2006).

Segundo Peres et al. (2012) e Araújo et al. (2006), a adsorção química se restringe a monocamadas, já que seu mecanismo básico envolve transferência ou compartilhamento de elétrons. A fisissorção pode apresentar (e geralmente apresenta) multicamadas.

Outra grandeza interfacial é a tensão superficial, que se manifesta na interface líquido-gás nos sistemas de flotação (PERES et al., 2012). A tensão superficial é um efeito físico que ocorre na camada superficial de um líquido que leva a sua superfície a se comportar como uma membrana elástica. As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior. Esta força



para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que faz a mesma comportar-se como uma película elástica (WIKIPÉDIA, 2013).

A tensão superficial de uma solução é, em geral, afetada pela concentração do soluto. A presença de sais e bases (com exceção do hidróxido de amônio) elevam a tensão superficial em relação à da água. A maioria dos surfactantes (alcoóis, carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, aminas e sais quaternários de amônio etc.) reduzem a tensão superficial. Os tio-compostos provocam um decréscimo desprezível na tensão superficial. A Figura 3.1 ilustra a variação da tensão superficial em função da concentração do soluto para sais inorgânicos, tio-composto e álcoois (PERES et al., 2012).

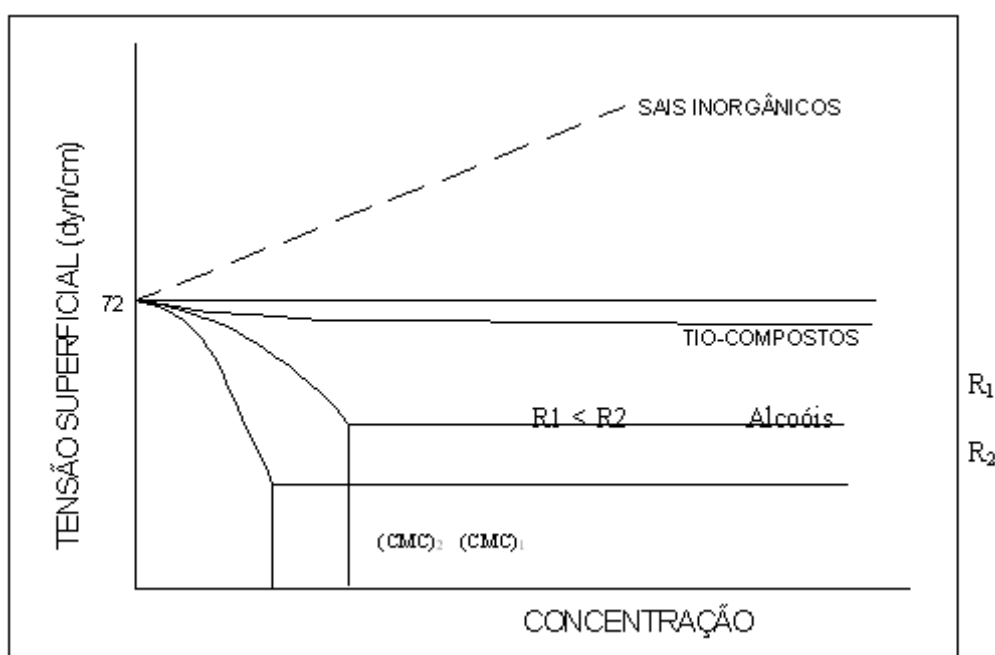


Figura 3.1 – Variação da tensão superficial da solução em função da concentração do soluto (esquemático – sem escala) (PERES et al., 2012).

A terceira grandeza interfacial diretamente mensurável é a propriedade elétrica, conhecida como potencial zeta. As propriedades elétricas das interfaces são estudadas através do modelo da dupla camada elétrica – DCE (PERES et al., 2012).

Na DCE, o potencial que é usualmente medido experimentalmente é o potencial zeta ( $\zeta$ ), isto é, o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico. Este

deslocamento diferencial das partes da DCE leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético, podendo ser medido por meio dos quatro fenômenos ou efeitos eletrocinéticos (HUNTER apud MONTE; PERES, 2010): eletroforese, eletrosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação. O plano de Stern é considerado por alguns autores como o plano de cisalhamento onde são efetuadas as determinações eletrocinéticas do potencial zeta (FUERSTENAU apud MONTE; PERES, 2010).

O potencial zeta ( $\zeta$ ) é um importante parâmetro a ser medido com auxílio da eletrocinética. As técnicas mais usadas na determinação do potencial  $\zeta$  são a eletroforese e o potencial de escoamento. A técnica de eletroforese consiste em medir a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa (as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado) (MONTE; PERES, 2010).

#### 3.1.1.1 A Dupla Camada Elétrica

Dupla camada elétrica, Figura 3.2, é uma região formada pela carga de superfície do sólido e a carga oposta da atmosfera, além disto, a dupla camada elétrica descreve o arranjo das cargas e a orientação dos dipolos que constituem a interface na fronteira.

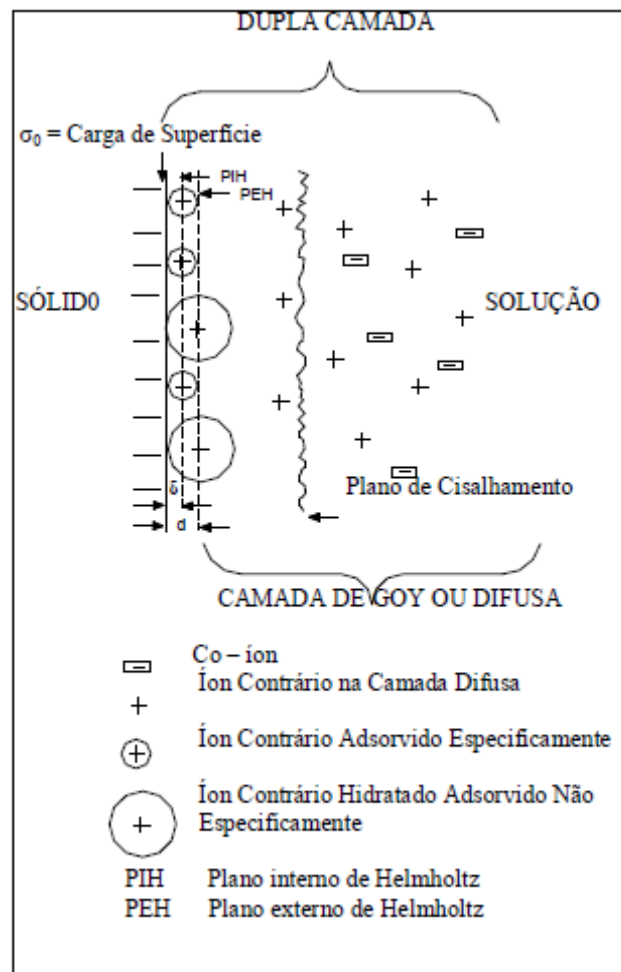


Figura 3.2 – Estrutura da dupla camada elétrica (PERES et al., 2012).

Há diversas teorias que tentaram descrever a estrutura da dupla camada elétrica. Segundo van Hal et al. (apud Monte e Peres, 2010), as principais características das teorias mais recentes, entre outras, para descrever o mecanismo de geração de carga são:

- (i) a interação ocorre em sítios específicos;
- (ii) as interações podem ser equacionadas através da lei de conservação de massa;
- (iii) a carga da superfície resulta dessas interações;
- (iv) o efeito das interações na carga superficial das partículas pode ser interpretado à luz da teoria da dupla camada elétrica.

Para uma maior seletividade na separação por flotação de minerais, é importante identificar os mecanismos principais de geração de carga na interface sólido-líquido (MONTE; PERES, 2010).

Segundo Peres et al. (2012), diversos fatores podem contribuir para a geração de carga na superfície das partículas minerais.

A carga na superfície de um sólido é sensível à composição da fase aquosa e freqüentemente é possível identificar certos solutos iônicos como determinadores de potencial. Os íons determinantes do potencial (IDP) são aqueles que exercem um controle significativo sobre a carga da superfície e a carga da superfície da fase dispersa (MONTE; PERES, 2010 e PERES et al., 2012).

O ponto correspondente à atividade dos íons determinantes do potencial (IDP) em que a carga superficial é zero é denominado ponto de carga zero (PCZ), que é um dos parâmetros importantes no estudo da flotação dos minerais, pois indica, entre outros, o tipo de surfatante que deverá ser usado no processo bem como as condições químicas de dispersão da polpa. O PCZ é determinado experimentalmente pela determinação dos valores do Potencial Zeta em função da concentração de IDP (NASCIMENTO, 2010).

O ponto isoelétrico de carga (PIE) é a carga elétrica das partículas que depende do valor de pH da solução, que possa anular o potencial zeta (Figura 3.3) (NASCIMENTO, 2010).

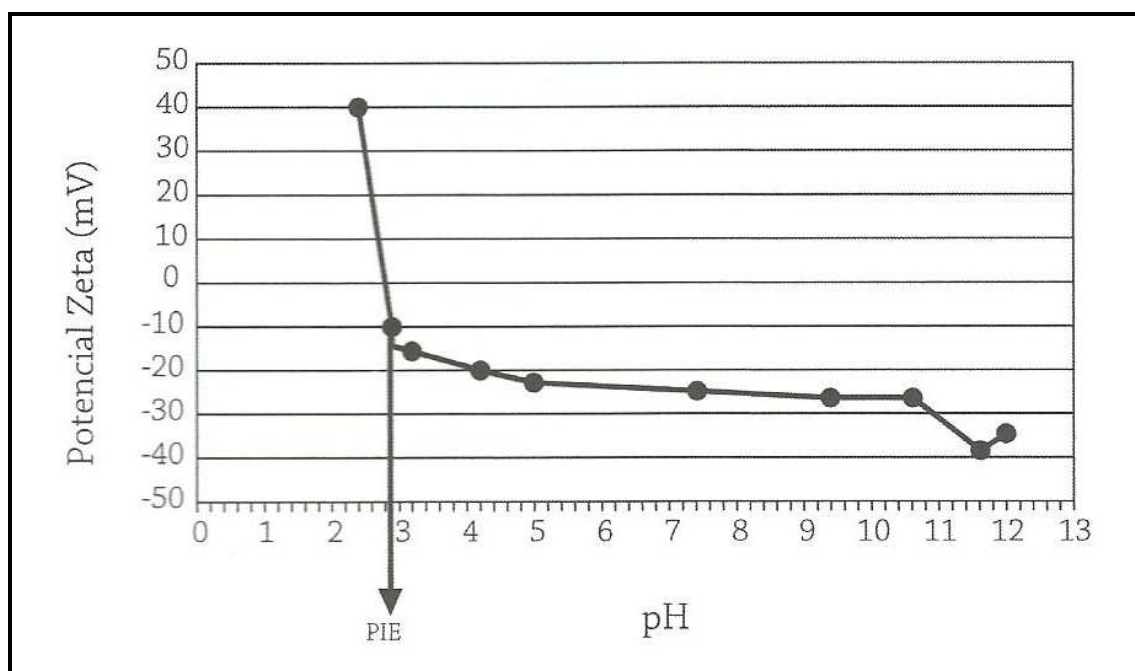


Figura 3.3 – Potencial zeta em função do pH (PERES et al., 2012).

O pH ótimo para o processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro está na faixa de 9,5 a 10,5, em que a superfície do quartzo é altamente negativa e incide a maior diferença das cargas superficiais entre a hematita e o quartzo (NUMELA E IWASAKI apud BATISTELI, 2007). Na Figura 3.4 pode-se visualizar o potencial zeta da hematita e do quartzo em diferentes valores de pH.

Como pôde ser visto na Figura 3.4, na faixa de pH de 9,5 a 10,5 incide a maior diferença entre as cargas superficiais da hematita e do quartzo. Entretanto, essas diferenças não são suficientes para uma flotação seletiva, tornando-se necessária a adição de reagentes.

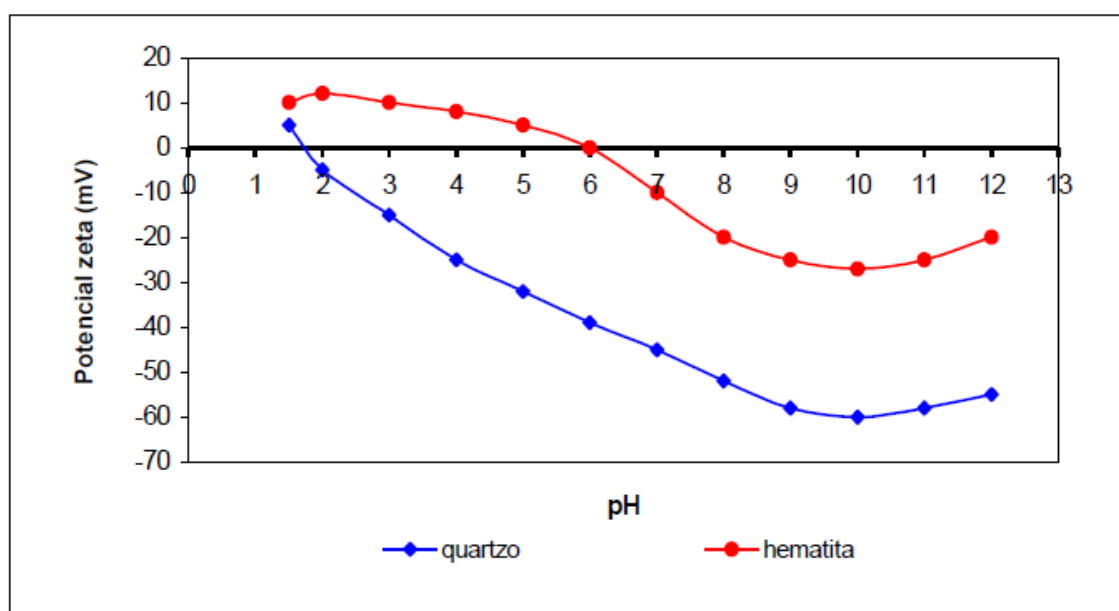


Figura 3.4 – Potencial zeta do quartzo e da hematita em função do pH (VIEIRA apud BATISTELI, 2007).

Os íons determinadores de potencial (IDP) de segunda ordem são aqueles que reagem com os íons determinadores de potencial (IDP) de primeira ordem, alterando a carga da superfície do sólido. Um exemplo de reversão de carga por IDP de segunda ordem é a adsorção do hidroxocomplexo de chumbo ( $PbOH^+$ ) sobre o quartzo, através de ponte de hidrogênio (PERES et al., 2012).

Na faixa de pH de predominância do hidroxocomplexo (Figura 3.5) a presença de cátions chumbo reverte o potencial zeta do quartzo (Figura 3.6).

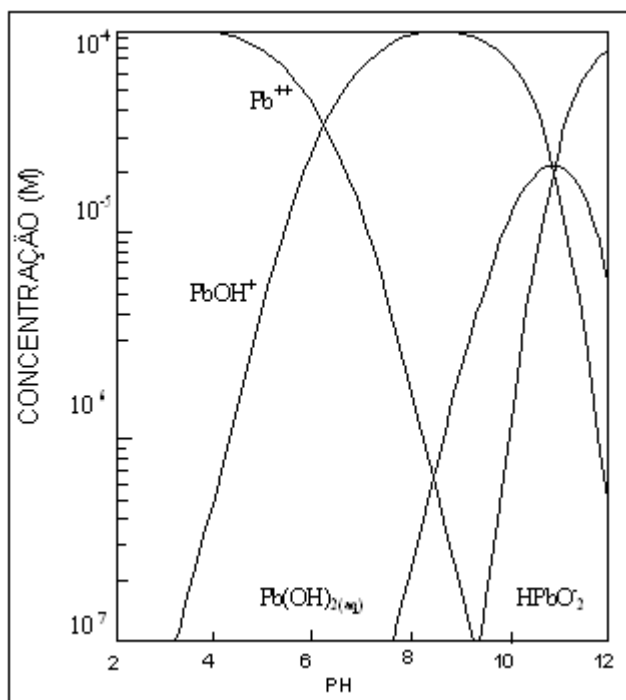


Figura 3.5 – Diagrama de concentração logarítmica para o  $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$  molar (PERES et al., 2012).

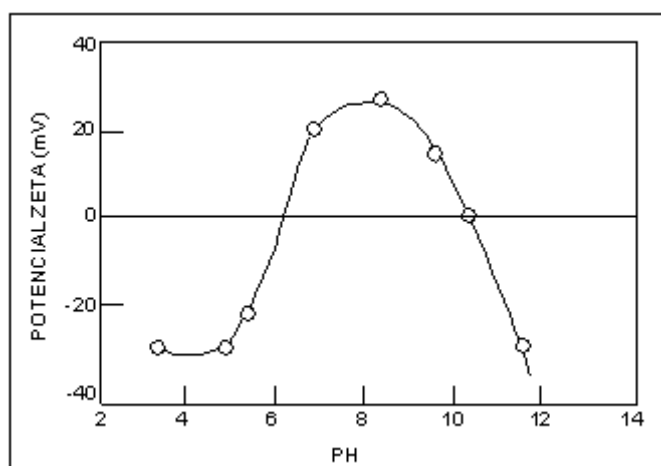


Figura 3.6 – Potencial zeta do quartzo em função do pH para  $[PbCl_2] = 1 \times 10^{-4}$  molar (PERES et al., 2012).

A concentração de reversão de carga (CRC) é a concentração da espécie correspondente ao potencial zeta nulo, em situação que a carga é determinada por um íon determinador de potencial de segunda ordem (PERES et al., 2012).

Diante do exposto, sob condições controladas de pH e de concentração do IDP de segunda ordem pode-se melhorar consideravelmente o processo de depressão de um minério.

### **3.2 Reagentes na Flotação**

Os reagentes podem ser divididos em coletores, espumantes e modificadores ou reguladores de acordo com a sua função em um sistema de flotação.

Coletores e espumantes são substâncias orgânicas quimicamente classificadas como surfatantes. A palavra surfatante é um neologismo, a partir do inglês “surfactant”, e designa uma molécula de caráter duplo (anfipática) do tipo R-Z. O grupo polar Z consiste em associações de dois ou mais átomos com ligações covalentes; este grupo possui um momento de dipolo permanente o que atribui a este grupo um caráter hidrofílico. O grupo apolar R é representado pelos hidrocarbonetos; não possuem dipolo permanente e representam a parte hidrofóbica da molécula anfipática (PERES et al., 2012).

Os surfatantes são utilizados na flotação com o objetivo de interagir com a superfície mineral, podendo se adsorver nas interfaces sólido-líquido (atuando como coletores) e/ou ar-líquido (como espumantes), influenciando as propriedades de superfície, tais como, ângulo de contato e tensão superficial. A adsorção de surfatantes na interface sólido/líquido também afeta as propriedades elétricas nas interfaces e, por conseguinte, as interações entre as partículas (MONTE; PERES, 2010).

Os modificadores são substâncias inorgânicas ou orgânicas e ao contrário das funções bem definidas dos coletores e dos espumantes, as ações dos modificadores são distintas:

1. modulação do pH, de extrema importância prática. É efetuada a adição de ácidos e de bases;
2. modulação do Eh, potencial eletroquímico do sistema, importante na flotação de sulfetos, envolvendo a adição de redutores e oxidantes e o emprego de nitrogênio como fase gasosa;
3. controle do estado de agregação da polpa através da adição de dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes). Os dispersantes, em geral, exercem também o

papel de depressores de ganga. As ações de dispersão e agregação estão intimamente relacionadas com a modulação do pH;

4. ativação, através da adição de reagentes capazes de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores;
5. depressão, através da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado. Entre os depressores inorgânicos destacam-se: CaO, ZnO<sub>4</sub>, NaCN ou Ca(CN)<sub>2</sub>, ferrocianato e ferrocianeto, HF, reagente de Noke's, dicromato e permanganato. Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho (PERES et al., 2012).

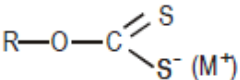
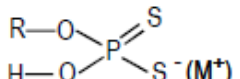
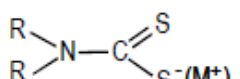
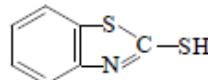
### 3.2.1 Surfatantes

Segundo Monte e Peres (2010), os surfatantes de interesse ao processo de flotação podem ser agrupados em: grupo A, monopolar e grupo B, multipolar (quando mais de um grupo polar é ligado ao composto, separando átomos de carbono de uma mesma cadeia hidrocarbônica). Cada grupo pode ser dividido em três classes: I – tio-compostos; II – compostos não-tio, ionizáveis e III – compostos não-iônicos (LEJA, apud MONTE; PERES, 2010).

#### 3.2.1.1 Tio-Compostos

Os tio-compostos ou compostos sulfídricos são coletores utilizados na flotação de compostos de sulfetos. Os grupos polares dos tio-compostos possuem pelo menos um enxofre ligado ao carbono ou ao átomo de fósforo, mas não ao oxigênio. São usualmente derivados de um “composto de origem oxigenado”, pela substituição de um ou mais átomos de oxigênio pelo enxofre. A grande maioria dos tio-coletores são derivados do ácido carbônico, ácido carbâmico, ácido fosfórico, ureia e alcoóis (Figura 3.7).



Designação	Fórmula Estrutural
Ditiocarbonatos (Xantatos)	
Mono alquil ditiofosfatos	
Dialquil ditiocarbamato	
Mercaptanas	RSH
Mercaptobenzotiazol	

onde,  $M^+$  é usualmente um sal metálico, tais como  $Na^+$  e  $K^+$  e R é o grupo apolar do surfatante (alquil, aril ou cíclico).

Figura 3.7 – Alguns surfatantes da classe dos tio-compostos (MONTE; PERES, 2010).

Segundo Monte e Peres (2010), as principais propriedades dos tio-compostos são:

- (i) baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar (caracterizando ação exclusivamente coletora);
- (ii) reatividade química alta em relação a ácidos, agentes oxidantes e de alguns íons metálicos;
- (iii) diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia hidrocarbônica.

### 3.2.1.2 Compostos Ionizáveis (Não-Tio)

Os principais representantes da classe de coletores designados como compostos ionizáveis não-tio são: aquil carboxilatos, aquil sulfonatos e sulfatos, aminas primárias, e os sulfossuccinamatos e sulfossuccinatos (Figura 3.8). Estes coletores ao serem ionizados podem apresentar caráter aniônico ou catiônico.

Designação	Fórmula Estrutural
Ácidos carboxílicos / Alquil carboxilatos	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}^+ / \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil sulfato	$\text{R}-\text{O}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil sulfonato	$\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Dialquil fosfatos	$\text{R}_1-\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{H}^+ / \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil hidroxamatos	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{O}^- \end{array} \text{O} \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Sais de alquil amônio quaternário	$[\text{R}(\text{C} \text{H}_2)_3 \text{N}]^+ \text{C} \text{I}^-$
Aminas	$\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

Onde, R e R<sub>1</sub> são os grupos apolares do surfatante (alquil, aril, ou alquil-aril).

Figura 3.8 – Alguns surfatantes da classe de não-tio, ionizáveis (MONTE; PERES, 2010).

Este tipo de surfatante apresentam cadeias hidrocarbônicas longas, da ordem de seis a dezoito átomos de carbono, e, como se tem conhecimento, a solubilidade diminui com o aumento da cadeia. As aminas primárias contendo mais que doze átomos de carbono na cadeia apresentam o efeito da diminuição da solubilidade de forma mais acentuada. Uma característica importante dessa classe de surfatantes, de cadeia hidrocarbônica longa, é a formação de agregados denominados micelas, quando a concentração da espécie em solução atinge um determinado valor crítico (MONTE; PERES, 2010).

A distribuição das espécies em solução dessa classe de surfatante é muito influenciada pelo valor de pH, dando origem às reações de hidrólise ou dissociação. Dessa forma, as características de solubilidade desses compostos são decorrentes, também, da predominância da espécie iônica em relação à espécie molecular. Além disso, a diminuição da tensão superficial é mais pronunciada com o aumento da concentração da espécie molecular em solução (MONTE; PERES, 2010).

Segundo Peres et al. (2012), as principais propriedades dos compostos ionizáveis não são:

(i) propensão a hidrólise ou dissociação, governada pelo pH da solução afetando fortemente a atividade superficial através da predominância da espécie iônica ou da molecular. Como regra geral simplificada a forma iônica atua como coletor e a molecular como espumante (curvas esquemáticas de dissociação são apresentadas na Figura 3.9 para ácidos graxos e aminas primárias);

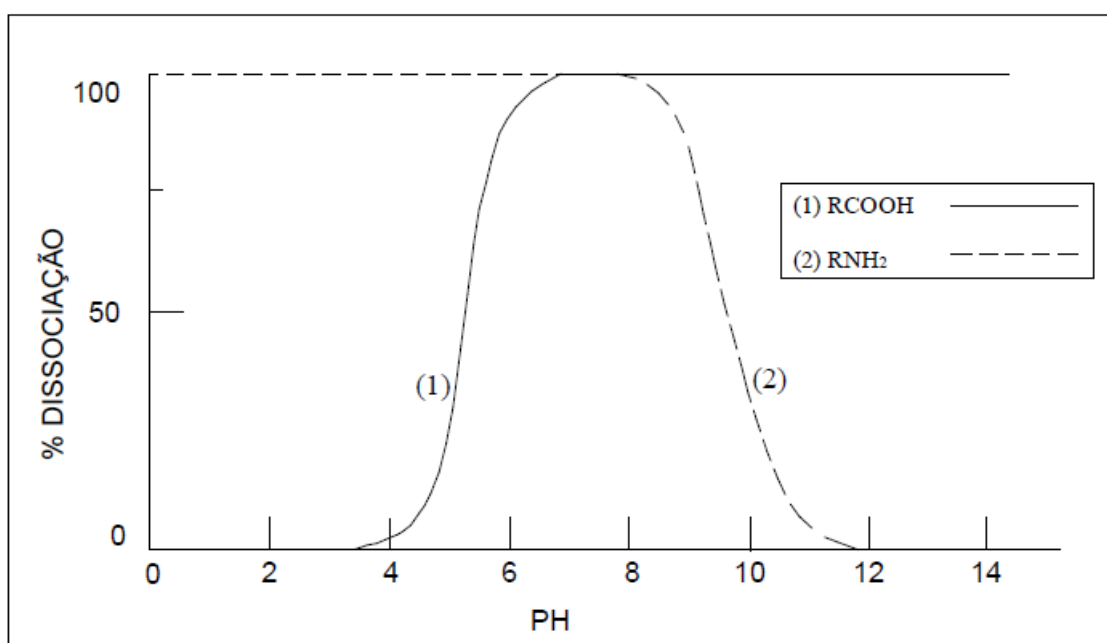


Figura 3.9 – Curvas de dissociação (esquemáticas) para amina e ácidos graxos (PERES et al., 2012).

(ii) diminuição da tensão interfacial na interface ar/solução, quando presentes em solução diluída;

(iii) tendência a formar micelas, no caso de homólogos de cadeia longa.

Os tipos de mecanismos de adsorção observados pelos coletores do tipo ionizáveis (não-tio) em oximinerais são:

(i) atração eletrostática inicial entre a cabeça polar ionizada do coletor e a superfície mineral com carga oposta, seguida da formação de hemimicelas por ligações de *van der Waals* entre os radicais do coletor (Figura 3.10);

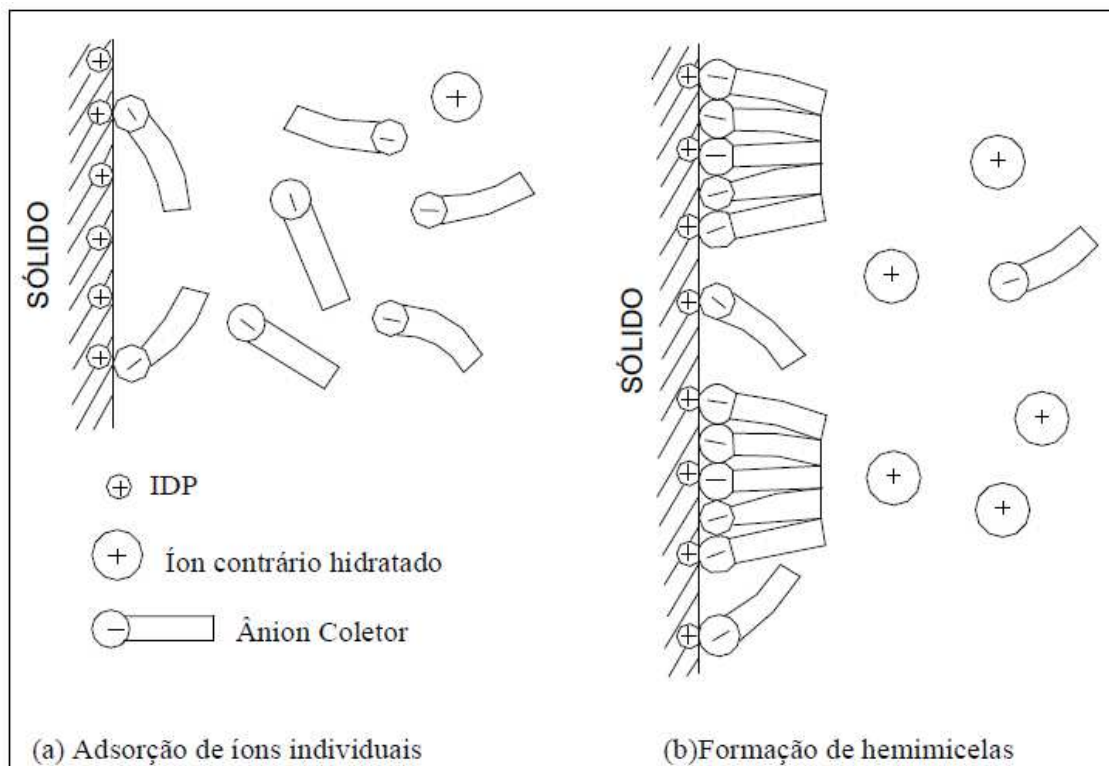


Figura 3.10 – Representação esquemática da dupla camada elétrica para adsorção de um coletor aniônico (PERES et al., 2012).

(ii) adsorção química do coletor, independentemente de atração ou repulsão eletrostática, seguida pela imobilização por forças de *van der Waals* entre os radicais (PERES et al., 2012).

### 3.2.1.3 Compostos Não-iônicos

Os principais representantes da classe de coletores não-iônicos utilizados na flotação são os álcoois e os éteres (Figura 3.11). Esses compostos adsorvem na interface ar-líquido, o que propicia uma estabilidade às bolhas de ar e, ao mesmo tempo, propiciam que as bolhas ao se romperem desprendam as partículas (MONTE; PERES, 2010).

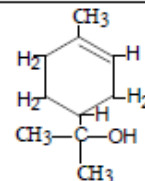
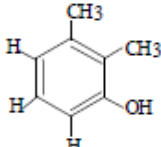
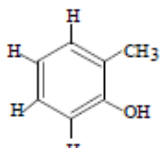
Designação	Fórmula Estrutural
Metil - isobutil - carbinol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \text{OH} \end{array}$
2-etil - hexanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}$
$\alpha$ - terpineol	
1,1,3 - tri-etóxido - butano	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
2,3 - xilenol	
O-cresol	
Óxido de polietileno	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$
Poliglicol éter Onde, R=H ou $\text{CH}_3$ n = 3 a 7	$\text{R} (\text{O} \text{C}_3\text{H}_6)_n \text{OH}$

Figura 3.11 – Alguns surfatantes da classe dos não iônicos (MONTE; PERES, 2010).

A habilidade desses compostos em demonstrar propriedades espumantes pode estar associada aos grupos funcionais, tais como, hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), carboxila ( $\text{COOH}^-$ ), íon carboxilato ( $^- \text{COOR}$ ) e carbonila ( $\text{CO}^-$ ). As aminas, os sais quaternários de amônio, sulfatos, sulfonatos e os ácidos graxos (geralmente são incluídos em sua composição ácidos oléico, linoléico e linolênico) apresentam uma dupla função (coletor e espumante), pois formam espumas estáveis e muitas vezes persistentes, se usados em concentrações muito altas (MONTE; PERES, 2010).

### 3.2.2 Coletores na Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro

Na flotação de minérios de ferro os coletores mais empregados são as eteraminas e eterdiaminas que são coletores catiônicos e apresentam o grupo polar com átomos que fazem ligação covalente, possuindo um momento de dipolo permanente (cabeça). O grupo apolar é desprovido de dipolo permanente e constitui a porção hidrofóbica da espécie (cauda) (GUEDES, 2012).

Na flotação catiônica reversa de minério de ferro as aminas utilizadas devem ser parcialmente neutralizadas com ácido acético. O grau de neutralização é um parâmetro de grande importância. Altos graus de neutralização aumentam a solubilidade do coletor, mas impacta diretamente no desempenho da flotação. O grau de neutralização, que leva a um melhor desempenho, situa-se entre 25% e 30%. O desempenho da flotação de certos minérios de ferro é melhorado com a utilização de uma combinação entre eteraminas e eterdiaminas (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005).

A introdução do grupo  $O(CH_2)_3$  entre o radical e o nitrogênio, ou seja, utilização de eteramina e eterdiamina, melhora a solubilidade do coletor, facilitando o acesso do mesmo às interfaces sólido-líquido e líquido-ar, aumentando a elasticidade do filme em torno da espuma e também afeta o momento de dipolo da parte polar, reduzindo o tempo de reorientação dos dipolos (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005).

O mecanismo de adsorção das aminas na superfície do quartzo é o mesmo apresentado no item 3.2.1.2, II – Compostos Ionizáveis (Não-tio), atração eletrostática inicial entre a cabeça polar ionizada do coletor e a superfície mineral com carga oposta, seguida da formação de hemimicelas por ligações de *van der Waals* entre os radicais do coletor.

A Figura 3.12 apresenta de forma esquemática o mecanismo de adsorção de aminas na superfície do quartzo. Na figura (a) a cabeça polar da amina começa a adsorver na superfície do quartzo. Na figura (b) a amina ionizada aumenta a concentração na dupla camada elétrica e a amina molecular (não ionizada) também adsorve na superfície do quartzo, com papel importante de reduzir a repulsão eletrostática entre as cabeças polares da amina. Na figura (c) a amina adsorve completamente na superfície do quartzo. Na figura (d) as cadeias hidrocarbônicas da amina adsorvida com as da não adsorvida interagem através da atração das ligações de *van der Waals* entre elas, o que reduz a eficiência da flotação (formação de micelas).

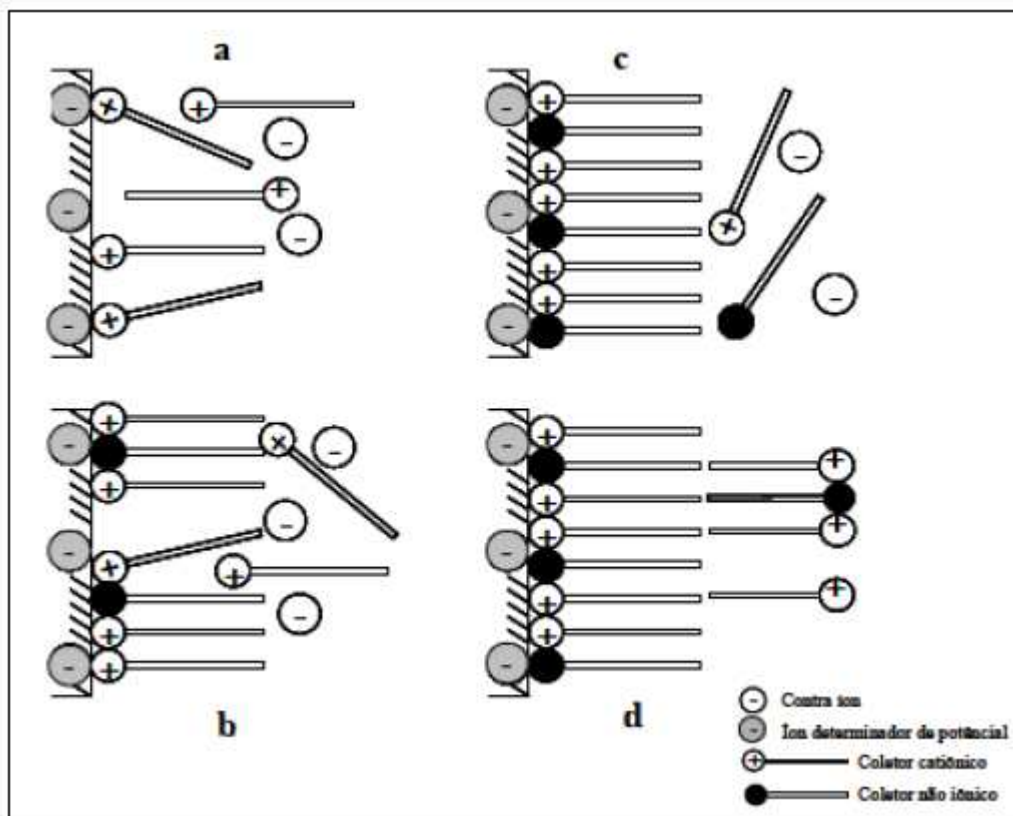


Figura 3.12 – Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos na superfície de um mineral (Adaptado de SMITH; AKHTAR apud GUEDES, 2012).

A concentração micelar crítica (CMC) é aquela na qual os surfatantes formam micelas, isto é, a adsorção é então via associação das cadeias hidrocarbônicas. Segundo Leja (apud GUEDES, 2012), a CMC é a concentração do surfatante na qual a tensão superficial da solução não se altera com o aumento da concentração do reagente, ou seja, nenhuma adsorção adicional da espécie surfatante ocorre na interface ar-água com a contínua adição do surfatante na solução, ao invés disso são formados agregados coloidais no seio da solução. Normalmente, quanto maior o comprimento da cadeia hidrocarbônica menor será o valor da CMC. Por outro lado, os grupos polares, ligações duplas e ramificações, presentes em sua estrutura, tendem a aumentar o valor da CMC.

### 3.2.3 Depressores

Os depressores são compostos que melhoram a interação entre a superfície do mineral e moléculas de água, além de evitar a adsorção do coletor sobre o mesmo. Os depressores podem ser do tipo orgânico e inorgânico (PRASAD apud NASCIMENTO, 2010).

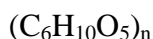
Alguns tipos de depressores inorgânicos são: NaSH, Na<sub>2</sub>S, CuSO<sub>4</sub>, CaCN etc. Já os depressores orgânicos podem pertencer a três grupos: poliglicol éter, polissacarídeos e polifenóis (MONTE; PERES, 2010).

O amido é o depressor universal utilizado na flotação de minério de ferro. O amido pode ser extraído de várias espécies vegetais como milho, mandioca, arroz, batata, trigo etc. Na indústria mineral o amido mais utilizado é o amido de milho. O amido de milho é utilizado na flotação de minério de ferro no Brasil desde 1978 (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005).

Segundo Monte e Peres (2010), o amido de milho é um agente modificador industrialmente empregado na flotação no Brasil como: depressor de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa (aminas como coletores) de minérios itabiríticos; depressor de ganga (carbonatos e minerais portadores de ferro) na flotação direta de rochas fosfáticas com ácidos graxos, para produção de concentrados de apatita; depressor de ganga (hiperstênio - um silicato de ferro e magnésio) na flotação direta de minério sulfetado de cobre com tiocoletores. As duas primeiras aplicações são clássicas. O emprego de amido de milho na depressão de ganga silicatada na flotação de sulfetos trata-se de uma inovação desenvolvida no Brasil.

O amido se adsorve nos minerais de ferro através de ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio nas moléculas de amido e os átomos de oxigênio na superfície dos minerais e através de interações eletrostáticas entre a superfície do mineral e as moléculas de amido (BULAJEE; IWASAKI apud GUEDES, 2012).

O amido de milho é uma reserva energética vegetal formada, basicamente, pela condensação de moléculas de glicose geradas por do processo fotossintético, tendo como fórmula aproximada:



onde n, o número de unidades D-glicose que compõem o amido, é grande. A maior parte dos amidos constitui-se, basicamente, de dois compostos de composição química semelhante (dada pela fórmula aproximada do amido) e estruturas de cadeia distintas: amilose e amilopectina (MONTE; PERES, 2010).



A amilose é um polímero linear no qual as unidades D-glucose se unem por meio de ligações  $\alpha$ -1,4 glicosídicas, conforme apresentado na Figura 3.13. A amilopectina é um polímero ramificado no qual as ramificações se unem à cadeia principal por meio de ligações  $\alpha$ -1,6 glicosídicas, conforme apresentado na Figura 3.14.

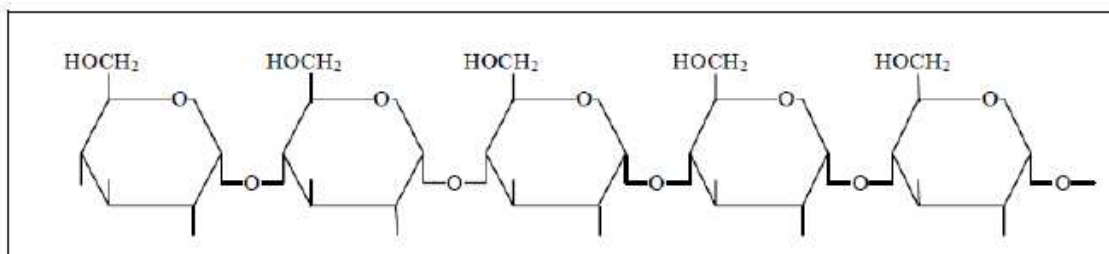


Figura 3.13 – Estrutura da molécula de amilose (TURRER apud GUEDES, 2012).

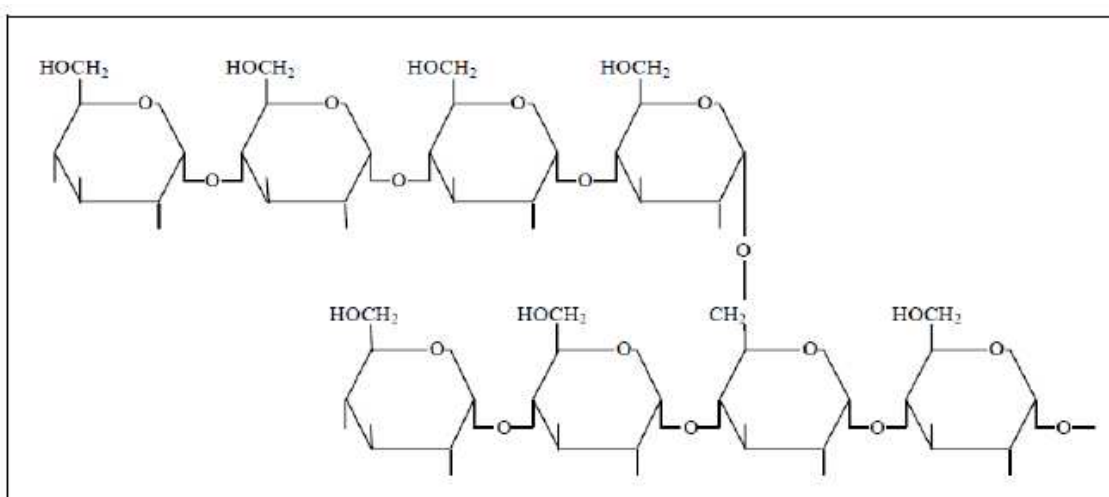


Figura 3.14 – Estrutura da molécula de amilopectina (TURRER apud GUEDES, 2012).

Segundo Brandão (apud GUEDES, 2012), a amilose tem a propriedade de bloquear a adsorção da amina nos minerais de ferro e a amilopectina tem a característica de flocular seletivamente os minerais de ferro e não o quartzo na flotação dos minérios de ferro.

A proporção amilopectina/amilose na fração amilácea das diversas substâncias vegetais, ou mesmo em caso de variedades de um mesmo vegetal, pode diferir bastante. No caso do amido de milho, a relação de 3/1 prevalece para as modalidades comuns do milho amarelo (MONTE; PERES, 2010).

Os amidos não-modificados são insolúveis em água fria e seu emprego como reagente de flotação depende do processo de gelatinização. A gelatinização se baseia na

capacidade que os grânulos de amido têm de absorver água, quando molhados ou expostos à umidade, e expandir de forma reversível. Os principais processos de gelatinização de amidos de milho são por efeito térmico e por adição de soda cáustica (MONTE; PERES, 2010).

#### 3.2.4 Espumantes

Segundo Bulatovic (apud GUEDES, 2012), espumantes são compostos tensoativos heteropolares contendo um grupo polar e um radical hidrocarbônico, capazes de adsorver na interface ar-água. As moléculas do espumante se arranjam na interface ar-água de tal forma que o grupo polar ou hidrofílico é orientado na fase aquosa, e o grupo hidrofóbico ou a cadeia de hidrocarboneto não polar na fase ar.

Os espumantes devem ser solúveis o suficiente para manter uma distribuição uniforme e boas propriedades de ativação de superfície. Como regra geral, a presença de um ou dois grupos polares na molécula dará propriedades melhores à espuma. Um aumento no número de grupos polares com o mesmo radical não beneficia a espuma. A força de um espumante também está ligada a estrutura e o comprimento do grupo não polar. Para ser um espumante efetivo um mínimo de seis átomos de carbono é necessário no grupo não polar. Se o grupo não polar torna-se muito longo o poder espumante diminui devido ao decréscimo da solubilidade (SILVA, 2008).

O aumento na concentração dos espumantes provoca uma diminuição da tensão superficial da interface ar-água, formando um envelope em volta das bolhas, o que aumenta a estabilidade e, com isso, melhora as condições para a coleta das partículas do mineral hidrofobizado (BULATOVIC; CHAVES et al. apud GUEDES, 2012). A Figura 3.15 indica a variação da tensão superficial com a adição de um espumante.

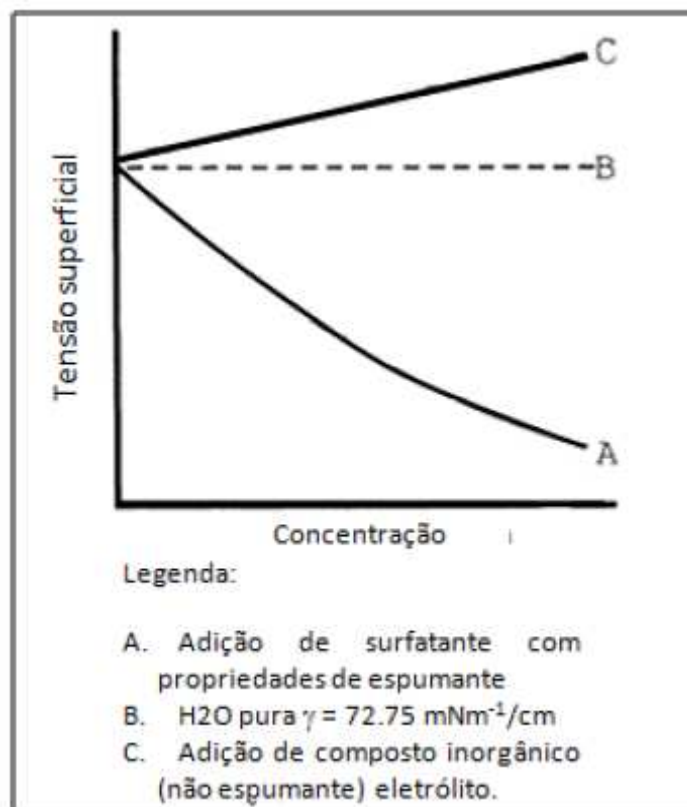


Figura 3.15 – Tensão superficial versus concentração (SCHLITT apud SILVA, 2008).

Espumantes com o grupo polar hidroxil (-OH) não tem propriedades de coletor, desta forma se destacam sobre os outros espumantes. Espumantes com o radical carboxílico (COOH) apresentam-se com propriedades de espumante quanto de coletor (SILVA, 2008).

Os espumantes são utilizados atualmente na flotação de minério de ferro em muitos poucos casos porque a faixa de pH na qual ocorre a flotação estabiliza tanto a espécie catiônica quanto a molecular da amina, a catiônica atua como coletor e a molecular como espumante (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005).

Existem estudos que avaliam a substituição de parte da amina utilizada como reagente por um espumante específico. Espumantes sintéticos do tipo poliglicol, substituindo cerca de 20% da dosagem de amina, aumentaram tanto a recuperação quanto a seletividade. Resultados ainda melhores foram obtidos através a substituição parcial de amina por espumantes da classe dos alcoóis alifáticos. O óleo de pinho também apresentou bom desempenho. Por outro lado, alcoóis ramificados não apresentam

vantagem de comparado com a amina usada individualmente (SILVA apud ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005 e ARAÚJO et al., 2006).

Estudos sobre a interação entre coletores da flotação de minérios de ferro (éter aminas) e diversos espumantes foram realizados por SILVA (2004) e SILVA (2008) e mostraram que a interação pode ser tanto positiva para a flotação quanto negativa, dependendo do espumante utilizado. Esses resultados indicam a possibilidade de substituição de parte do coletor por espumantes, que são compostos, geralmente, com menor custo.

### **3.3 Amina**

As aminas, na indústria mineral brasileira, são mais comumente utilizadas na flotação de catiônica reversa de minério de ferro, e também na flotação de Willemita e Calamina (zinco), Pirocloro (nióbio), Calcita (carbonato de cálcio), Magnesita (carbonato de magnésio), Silvita (cloreto de potássio) e Apatita (fosfato). Além do uso consagrado nos minérios mencionados acima, existem estudos a nível mundial para a viabilização de sua utilização para outros minerais tais como: feldspato (albita e ortoclásio), caulinita, pirofilita, wolastonita e carvão (NEDER apud SILVA, 2008).

Amina graxa é definida por Nostrand (apud BATISTELI, 2007) como sendo um composto derivado da amônia, de cadeia linear, sendo constituída por um número par de carbonos, variando de 8 a 22 átomos de carbono, sendo que as matérias-primas principais são óleos ou gorduras.

Devido à dupla natureza em sua constituição, ou seja, possuir um grupo polar e outro apolar, a amina possui o caráter de ambas as espécies (caráter anfipático). O grupo apolar não possui um dipolo permanente e representa a porção hidrofóbica da molécula, constituída geralmente por hidrocarbonetos. O grupo polar possui um momento de dipolo permanente e representa a porção hidrofílica da molécula (PERES apud BATISTELI, 2007).

Devido a seu caráter anfipático (grupo polar e outro grupo apolar) as aminas apresentam dois papéis principais na flotação: primeiro, ao se adsorverem na interface sólido/líquido, tornam hidrofóbica a superfície de certos minerais, agindo assim como

coletores e, o segundo, é influir na cinética da ligação bolha/mineral, agindo como espumante.

Segundo Viana (2006), as aminas também apresentam propriedades de eletrólitos fracos dissociando-se em solução aquosa com a predominância da forma molecular ou iônica em função do pH da solução. Em faixa de pH ácida ou pouco alcalina predomina a espécie iônica enquanto que em faixa de pH mais alcalina predomina a espécie molecular como mostra a Figura 3.16.

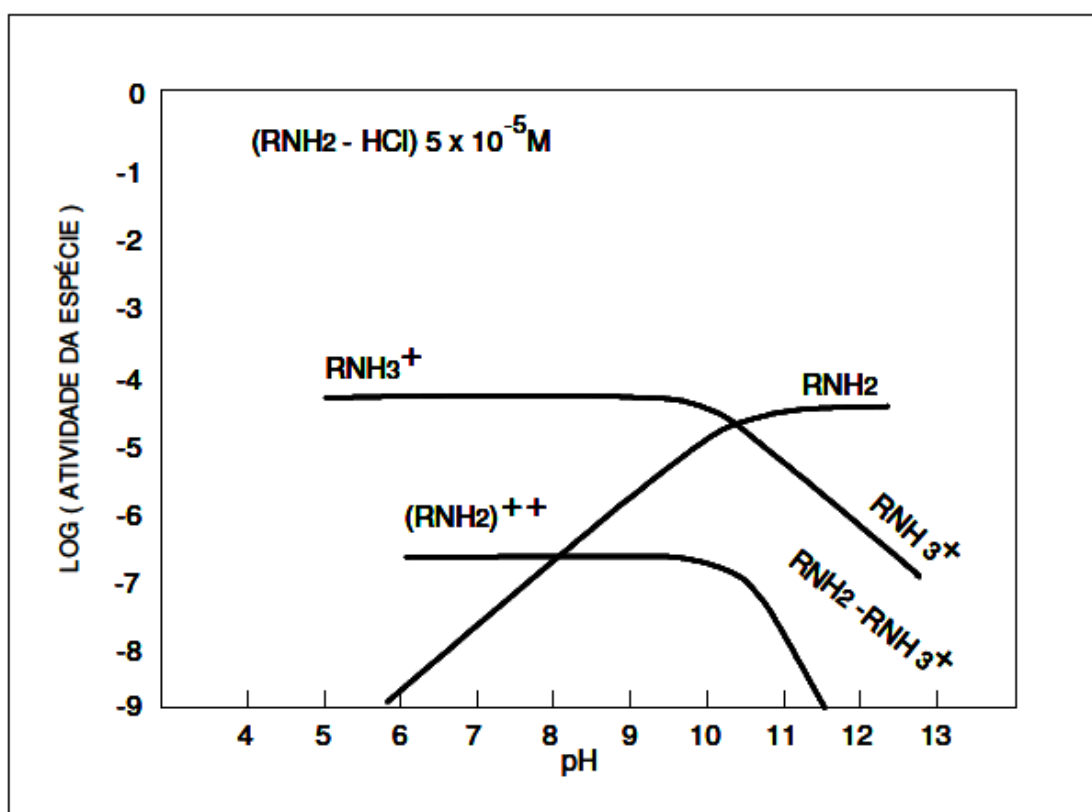


Figura 3.16 – Características de solução de dodecilamina,  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  (LEJA; RAMACHANDRA apud VIANA, 2006).

### 3.3.1 Classificação das Aminas

As aminas classificam-se em primárias, secundárias ou terciárias. Essa classificação se baseia na quantidade de átomos de hidrogênio da amônia que foram substituídos por grupos aquir (GA ou R). Na Figura 3.17, o R é um nome genérico dado a qualquer grupo de cadeias carbônicas de distintos comprimentos e com graus de saturação

diferentes, podendo ser uma igual à outra, ou mesmo todas diferentes entre si (NEDER; FILHO, 2006).

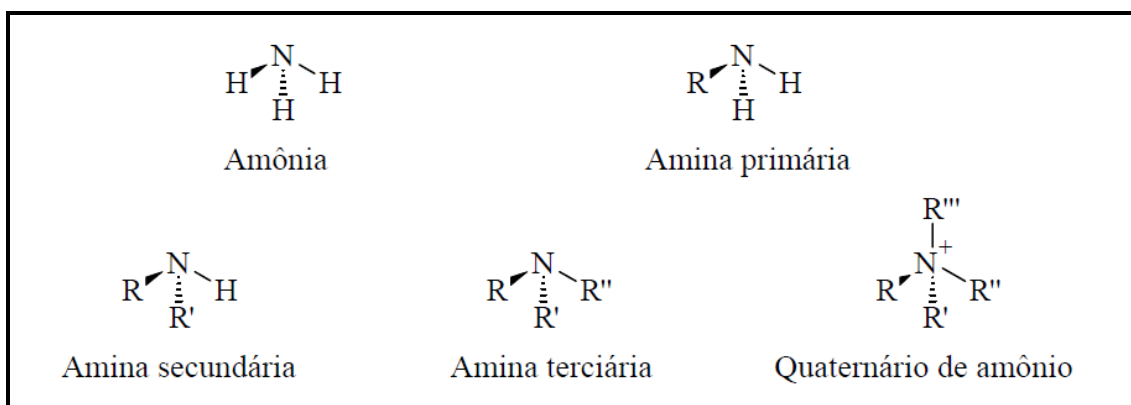


Figura 3.17 – Classificação das Aminas (NEDER; FILHO, 2006).

### 3.3.2 Processo de Fabricação

Para a produção de aminas graxas são necessários compostos precursores, que são ácidos graxos (produção de aminas primárias) e álcoois graxos (produção de éter aminas). Os ácidos e álcoois graxos, por sua vez, são produzidos a partir de triglicérides (óleos e gorduras) que possuem a função éster, conforme pode ser observado na Figura 3.18 (GUEDES, 2012).

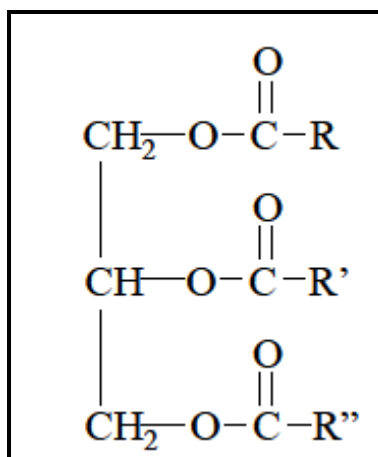


Figura 3.18 – Estrutura de um triglicéride (NEDER; FILHO, 2006).

A Tabela 3.1 mostra a distribuição típica das cadeias e a nomenclatura comumente usada nos processos de síntese de coletores amínicos.

Tabela 3.1 – Composição de cadeias para distintos óleos e gorduras - % peso (POTTS; MUCKRHEIDE apud NEDER; FILHO, 2006).

Nome da cadeia	Número de carbonos na cadeia	Duplas ligações	Coco	Palma	Semente de palma	Soja	Sebo animal	"Tall oil"
Caproico	6	0	0,5	-	-	-	-	-
Caprílico	8	0	7	-	4	-	-	-
Cáprico	10	0	6	-	4	-	-	-
Láurico	12	0	48	-	49	-	-	-
Mirístico	14	0	19	2	15	-	4	-
Miristolênico	14	1	-	-	-	-	1	-
Pentadecanoico	15	0	-	-	-	-	0,5	-
Palmitico	16	0	9	42	9	11	25	1
Palmitoleico	16	1	-	-	-	-	4	0,5
Margárico	17	0	-	-	-	-	2,5	-
Esteárico	18	0	3	4	2	4	19	1,5
Oleico	18	1	6	43	15	21	40	50,5
Linoleico	18	2	1,5	9	2	55,5	3,5	46,5
Linolênico	18	3	-	-	-	8,5	-	-
Araquídico	20	0	-	-	-	-	0,5	-

Os ácidos graxos são obtidos por processos contínuos denominados “Colgate-Emery”. Nesse processo o ácido graxo e a glicerina são separados de maneira contínua, com água adicionada no topo de um reator com aquecimento e pressão. O óleo é alimentado pela parte inferior e reage com a água num fluxo em contra corrente (WITTCOFF; REUBEN apud NEDER; FILHO, 2006). A cisão entre o ácido e a glicerina é uma reação de hidrólise e pode ser ilustrada na equação da Figura 3.19. O grupo RCOOH representa o ácido graxo final liberado pela hidrólise (NEDER; FILHO, 2006).

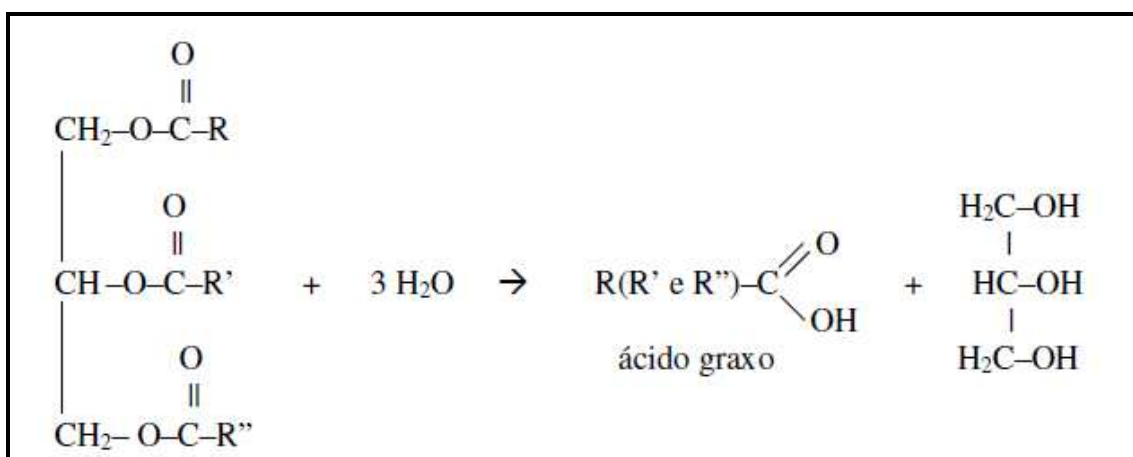


Figura 3.19 – Reação de Hidrólise do Triglicéride para produção de ácido graxo e glicerina (GUEDES, 2012).

Os álcoois graxos podem ser produzidos por um processo de cisão semelhante àquele utilizado na obtenção de ácidos graxos, porém utilizando metanol (CH<sub>3</sub>OH) ou soda (NaOH) ao invés de água. A reação é denominada intertroca de ésteres (Figura 3.20) e cujo resultado é um éster metílico do ácido graxo correspondente e glicerina. Posteriormente o éster é hidrogenado para a obtenção final do álcool (NEDER; FILHO, 2006).

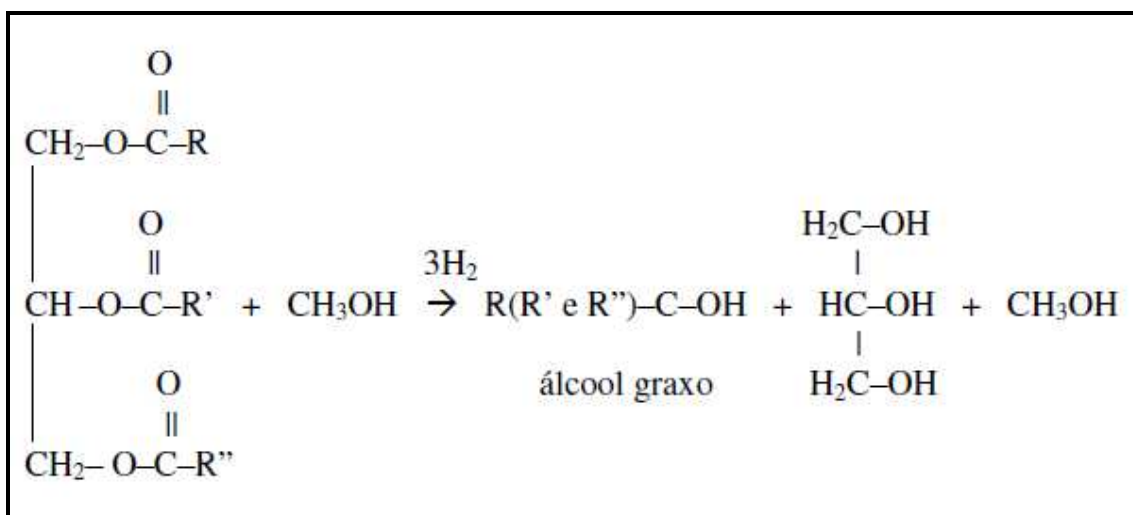


Figura 3.20 – Reação de produção de álcool graxo a partir de triglicéride, metanol e hidrogênio (GUEDES, 2012).

Através dos ácidos e álcoois graxos é possível obter vários tipos de aminas e a Figura 3.21 mostra de forma resumida as principais rotas de obtenção das mesmas e seus derivados.



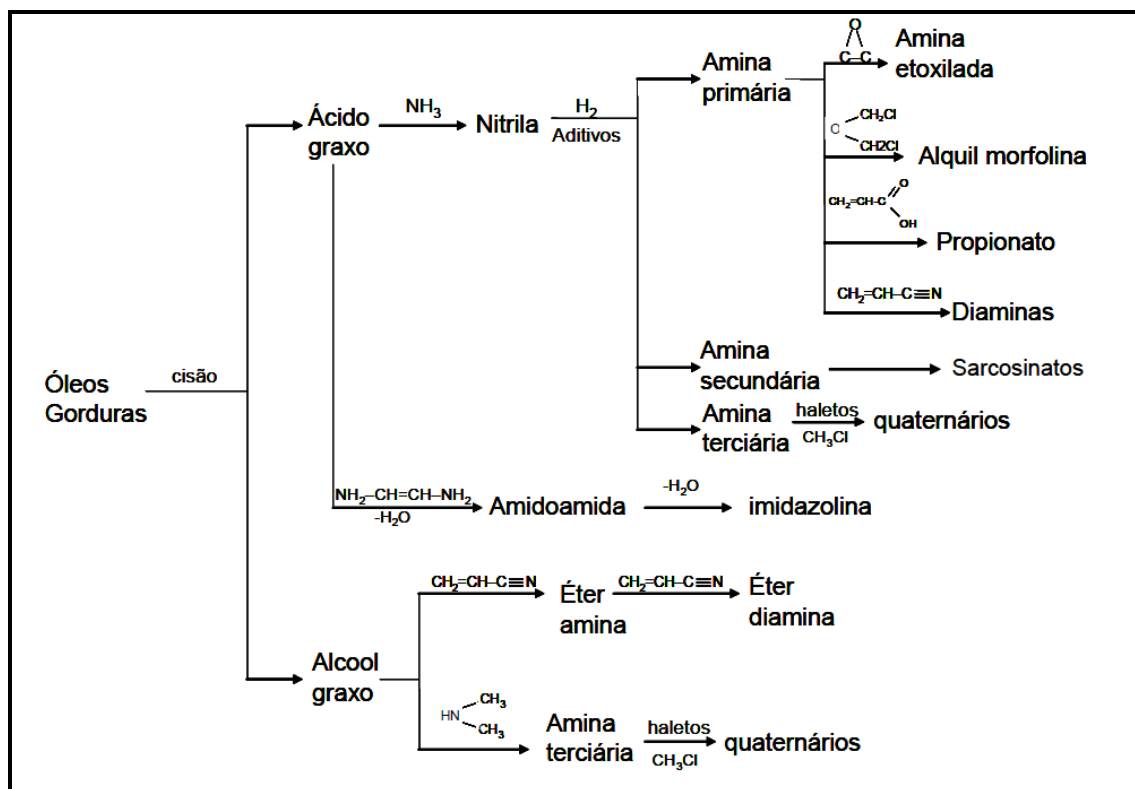


Figura 3.21 – Fluxograma com resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados (NEDER; FILHO, 2006).

### 3.3.3 Propriedades Físico-Químicas

#### 3.3.3.1 Propriedades Físicas

As aminas são compostos moderadamente polares, com pontos de ebulição mais altos que os dos compostos apolares de mesmo peso molecular, mas geralmente menores do que de álcoois e ácidos carboxílicos de peso molecular comparável (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).

Moléculas de aminas primárias e secundárias podem formar fortes ligações de hidrogênio entre si e com a água. Moléculas de aminas terciárias não podem formar ligações de hidrogênio entre si, mas podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água ou de outros solventes hidroxilados. Como resultado, aminas terciárias geralmente entram em ebulição em temperaturas mais baixas do que aminas primária e secundária de peso molecular comparável, mas todas as aminas de peso molecular baixo são muito solúveis em água (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).

A Tabela 3.2 lista as propriedades físicas de algumas aminas comuns.

Tabela 3.2 – Propriedades Físicas das Aminas (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).

NOME	ESTRUTURA	P.F. (°C)	P.E. (°C)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (25°C) (g 100 mL <sup>-1</sup> )	pKa (íon amínio)
<b>Aminas Primárias</b>					
Metilamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-94	-6	Muito solúvel	10,64
Etilamina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-81	17	Muito solúvel	10,75
Isopropilamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	-101	33	Muito solúvel	10,73
Cicloexilamina	Cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	-18	134	Pouco solúvel	10,64
Benzilamina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	10	185	Pouco solúvel	9,30
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-6	184	3,7	4,58
4-Metilnilina	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	44	200	Pouco solúvel	5,08
4-Nitroanilina	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	148	332	Insolúvel	1,00
<b>Aminas Secundárias</b>					
Dimetilamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-92	7	Muito solúvel	10,72
Dietilamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	-48	56	Muito solúvel	10,98
Difenilamina	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	53	302	Insolúvel	0,80
<b>Aminas Terciárias</b>					
Trimetilamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-117	2,9	Muito solúvel	9,70
Trietilamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	-115	90	14	10,76
N,N-Dimetilanilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	194	Pouco solúvel	5,06

### 3.3.3.2 Neutralização de Aminas

Como dito no item 3.2.2, as aminas utilizadas como coletores na flotação catiônica reversa de minério de ferro devem ser parcialmente neutralizadas com ácido acético. O intuito desse procedimento é permitir uma melhor adsorção da amina na superfície do quartzo.

As aminas são comumente neutralizadas com ácido acético conforme a equação representada na Figura 3.22 (em solução aquosa).

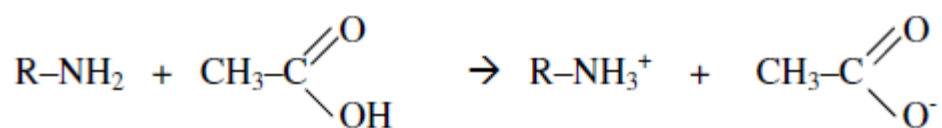


Figura 3.22 – Reação de Neutralização de Amina com Ácido Acético (GUEDES, 2012).

Na prática industrial a neutralização nas aminas não atinge 100%. O grau de neutralização, que leva a um melhor desempenho, situa-se entre 25% e 30% (PERES et al., 2012). Valores baixos de neutralização não ionizam cátions do grupo amina o suficiente para os requerimentos da flotação e valores altos de neutralização impedem a presença de aminas não ionizadas, que são importantes para diminuir a repulsão eletrostática que ocorre na superfície do quartzo devido aos cátions adsorvidos, além de atuarem como espumante (GUEDES, 2012).

### 3.3.3.3 Equilíbrio e Solubilidade das Aminas

Como descrito no item 3.1.1.1, o pH ótimo para o processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro está na faixa de 9,5 a 10,5. A adsorção das aminas na superfície do quartzo depende do reagente estar como espécie ionizada, o estudo do equilíbrio químico das espécies em pH próximo a 10,5 se faz necessário para se ter uma perfeita compreensão do processo de adsorção das aminas.

Através dos dados de equilíbrio, é possível obter o diagrama de composições fracionárias para o ácido acético e a amina, conforme apresentado na Figura 3.23.

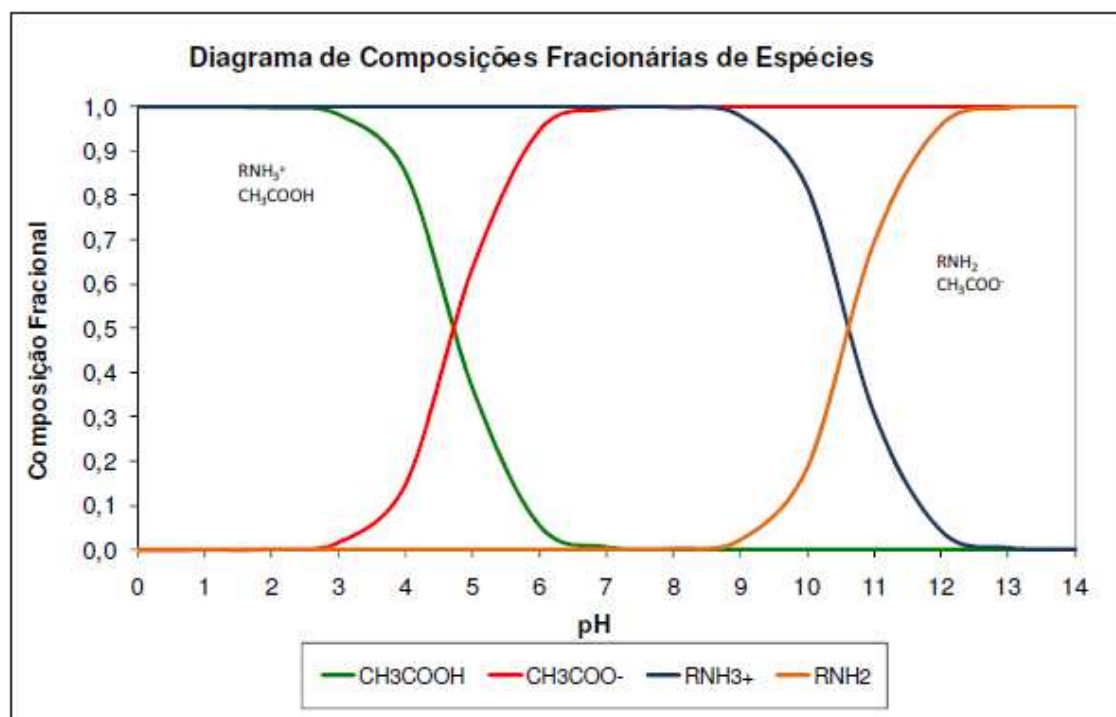


Figura 3.23 – Diagrama de composições fracionárias para o ácido acético e uma amina primária (GUEDES, 2012).

Através da análise da Figura 3.23, pode-se observar que em pH em torno de 10,6 para a amina primária 50% está na forma ionizada e 50% restante na forma não ionizada. De forma geral simplificada a forma iônica das aminas atua como coletor e a molecular como espumante (PERES et al., 2012).

Existem uma série de fatores que podem influenciar na solubilidade das aminas em água, aumentando ou diminuindo este parâmetro. O pH da solução é um importante fator, pois, de acordo com a Figura 3.23, quanto maior o pH, menos solúvel é a amina.

Uma forma de aumentar a solubilidade das aminas é a introdução do grupo  $O(CH_2)_3$  entre o radical e o nitrogênio, ou seja, utilização de eteranina e eterdiamina, melhora a solubilidade do coletor, facilitando o acesso do mesmo às interfaces sólido-líquido e líquido-ar, aumentando a elasticidade do filme em torno da espuma e também afeta o momento de dipolo da parte polar, reduzindo o tempo de reorientação dos dipolos (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005).

Outro fator importante é o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, pois, quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos, maior é o grupo apolar da molécula, que tem menor afinidade pela água (GUEDES, 2012).

#### 3.3.3.4 Efeito do Comprimento da Cadeia Carbônica na Flotação

Estudos de Fuerstenau et al. (apud GUEDES, 2012) mostraram que a recuperação de quartzo na flotação é influenciada pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica dos reagentes, o que está relacionado com a redução da tensão superficial da solução.

A Figura 3.24 mostra que com o aumento da cadeia (de 4C para 18C, onde C representa o átomo de carbono) há uma diminuição na concentração do surfatante na qual uma dada recuperação na flotação é obtida. Porém, deve-se ressaltar que a solubilidade dos reagentes diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica e reagentes contendo mais do que 16 carbonos podem não ser completamente dissolvidos, impactando negativamente na flotação (FUERSTENAU et al. apud GUEDES, 2012).

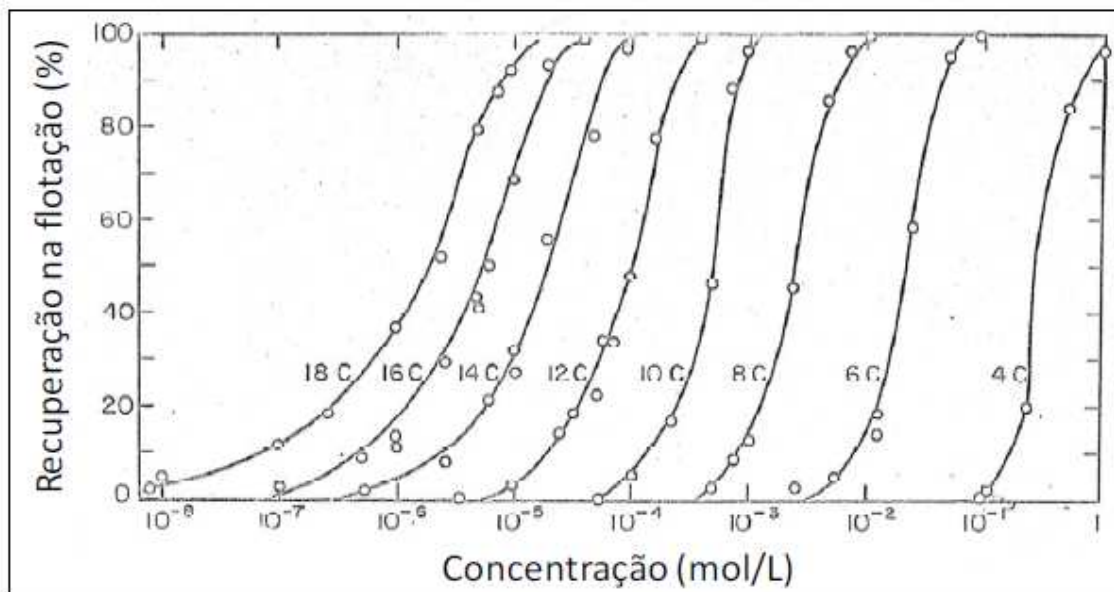


Figura 3.24 – O efeito do comprimento da cadeia carbônica na recuperação de quartzo na flotação na presença de soluções de acetato de aquil amônio (FUERSTENAU et al. apud GUEDES, 2012).

A Figura 3.25 mostra que concentrações maiores de amina têm que ser empregadas para reagentes compostos por 9 e 10 carbonos na cadeia hidrocarbônica para que se alcance a faixa de precipitação do surfatante (PIE). Já para aminas com mais carbonos na cadeia, a faixa de precipitação é alcançada em concentrações mais baixas, ou seja, sua solubilidade é menor (GUEDES, 2012).

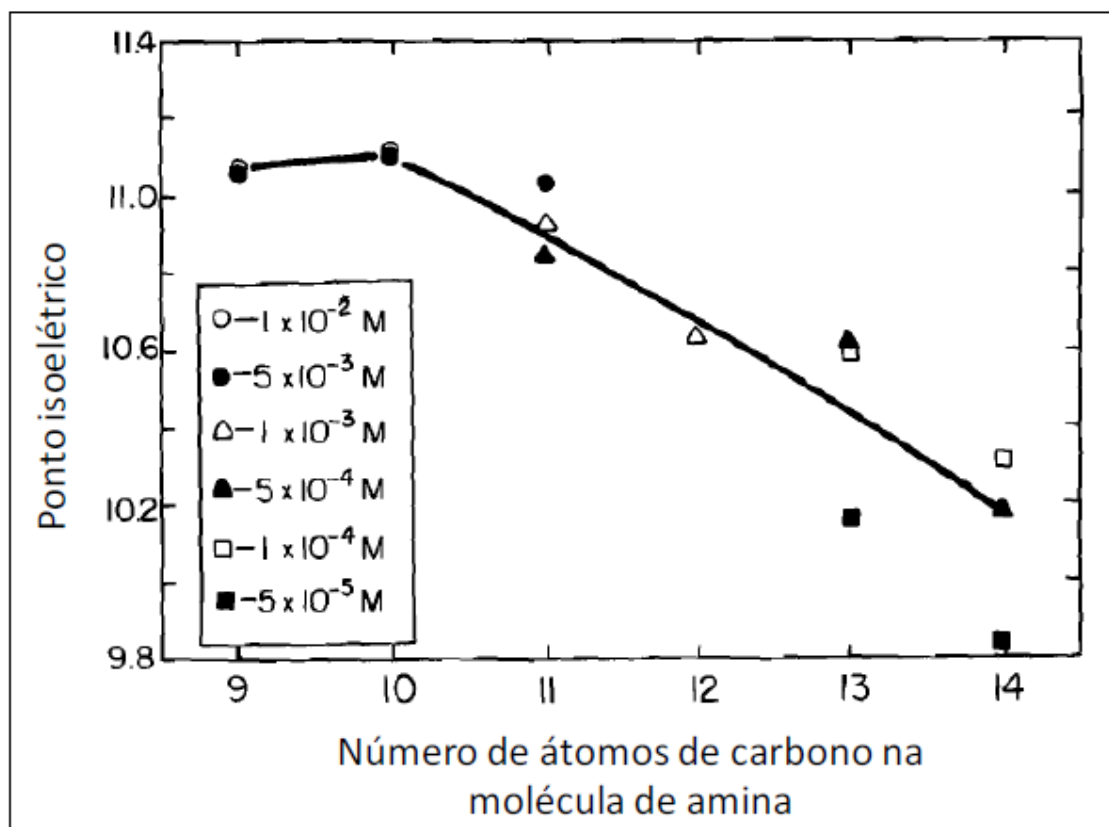


Figura 3.25 – Dependência do ponto isoelétrico do precipitado de amina no comprimento da cadeia da molécula de amina alifática (LASKOWSKI apud GUEDES, 2012).

### 3.3.3.5 Efeito das ramificações e insaturações na cadeia hidrocarbônica para a flotação

As ramificações e insaturações (ligações duplas e triplas) na cadeia hidrocarbônica também interferem no poder de coleta do surfatante, principalmente, devido às ligações de *van der Waals* entre as cadeias. As aminas moleculares adsorvem na superfície do quartzo e, além de reduzir a repulsão eletrostática entre as cabeças polares, as cadeias hidrocarbônicas também sofrem força de atração devido às ligações de *van der Waals*, o que também ocorre entre as cadeias hidrofóbicas das aminas ionizadas. A ligação de *van der Waals*, portanto, tende a unir as cadeias hidrofóbicas aumentando a estabilidade do surfatante. (GUEDES, 2012).

Segundo Guedes (2012), verifica-se que as forças de *van der Waals* são maiores nas moléculas de cadeia não ramificada devido à maior superfície de contato entre as

cadeias hidrocarbônicas. Já as insaturações não têm uma correlação adequada para se fazer qualquer inferência com relação às forças de *van der Waals*.

Para a flotação, pode-se concluir que quanto maiores as cadeias hidrocarbônicas, maior a força de *van der Waals* entre elas e maior a eficiência do coletor, até o limite de solubilidade. No caso das ramificações, o coletor é mais eficiente com cadeias não ramificadas devido à maior força de *van der Waals* entre elas. E para as insaturações é necessário estudar e testar as diversas posições possíveis de ligações duplas e triplas nas cadeias e avaliar a possibilidade de insaturar a parte hidrofóbica do coletor (GUEDES, 2012).

#### 3.3.3.6 Ponto Krafft

Segundo Leja (1982), soluções de surfatantes de cadeia longa terão comportamento típico de mudança repentina na inclinação das curvas de tensão superficial versus concentração (Figura 3.26) somente quando sua temperatura estiver acima de um valor mínimo, denominado de ponto Krafft ou temperatura de Krafft. Acima da temperatura do ponto Krafft a solubilidade dos surfatantes aumenta muito, o que é devido à formação de micelas altamente solúveis na solução.

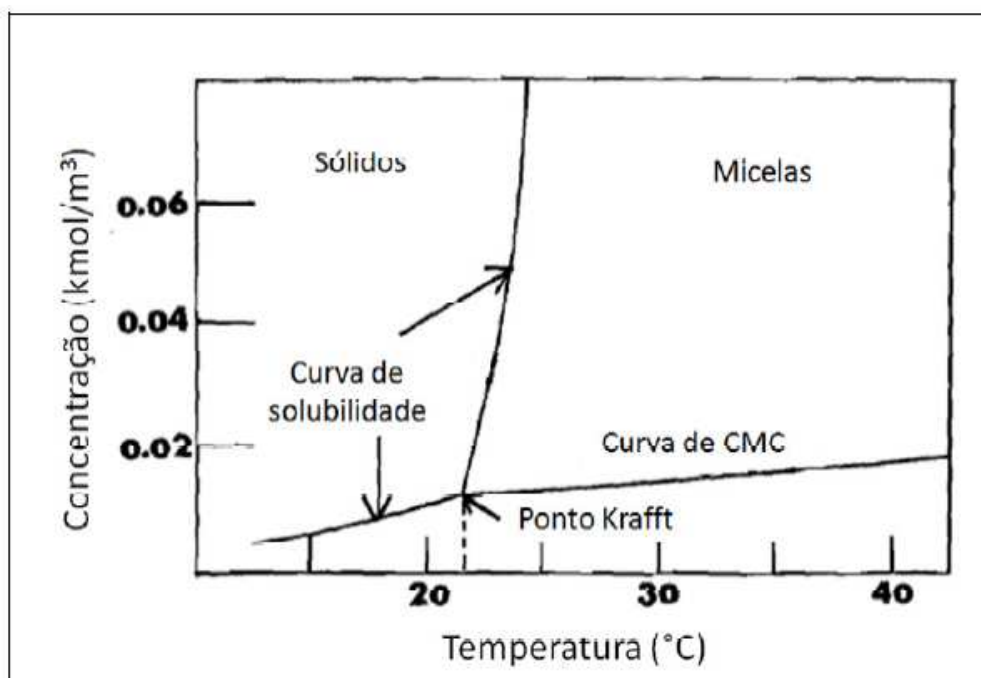


Figura 3.26 – Diagrama de fase para um surfactante iônico próximo a temperatura de Krafft (SMITH apud GUEDES, 2012).

O ponto Krafft representa a formação de micelas na concentração micelar crítica (CMC), como descrito no 3.2.2.

Para os propósitos da flotação, o conhecimento do valor do ponto Krafft é útil na preparação de soluções altamente concentradas de surfatantes ionizados de cadeia longa, onde somente acima do ponto Krafft essa solução concentrada será homogênea e facilmente dispersa na polpa da flotação (LEJA, 1982).

### 3.3.4 Caracterização de Aminas

#### 3.3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho

Segundo Solomons e Fryhle (2011), os compostos orgânicos absorvem energia eletromagnética na região do infravermelho (IV) do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para provocar excitação dos elétrons, mas faz com que os átomos, ou grupos de átomos, dos compostos orgânicos, vibrem com maior rapidez e amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Essas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro.

Aminas primárias e secundárias são caracterizadas por bandas de absorção de IV na região de  $3300-3555\text{ cm}^{-1}$  que surge das vibrações de estiramento da ligação N-H. Aminas primárias fornecem duas bandas nesta região (Figura 3.27); aminas secundárias geralmente fornecem apenas uma. Aminas terciárias, porque não terem o grupo N-H, não absorvem nesta região. Bandas de absorção provenientes das vibrações de estiramento da ligação C-N de aminas alifáticas ocorrem na região de  $1020-1220\text{ cm}^{-1}$ , mas são geralmente fracas e difíceis de identificar. Aminas aromáticas geralmente fornecem uma banda de estiramento forte da ligação C-N na região de  $1250-1360\text{ cm}^{-1}$ .



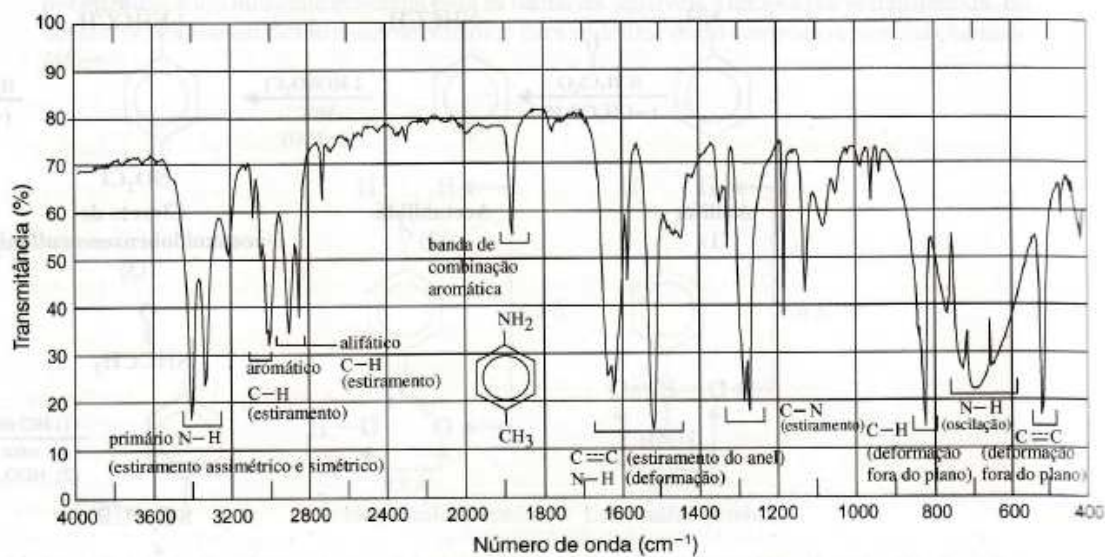


Figura 3.27 – Espectro de IV, anotado, de 4-metilnilina (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).

### 3.3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia opera com o princípio de extração por solvente, que é a transferência de uma substância dissolvida de uma fase para outra. Quando dois solutos são colocados na parte de cima de uma coluna empacotada com partículas sólidas (fase estacionária) e preenchida com solvente (fase móvel), um deles é mais fortemente adsorvido pelas partículas sólidas do que o outro, determinando, assim, a separação entre eles (HARRIS apud GUEDES, 2012).

Segundo Harris (apud Guedes, 2012), a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utiliza uma alta pressão para forçar a passagem do solvente pelas colunas contendo partículas muito finas que proporcionam separações muito eficientes.

Para se obter informações qualitativas e quantitativas a respeito dos componentes de uma mistura, é amplamente utilizada a detecção por espectrometria de massa. Na espectrometria de massa, as moléculas são ionizadas, aceleradas por um campo elétrico e então separadas de acordo com sua massa. O cromatograma fornece a intensidade relativa em função da relação  $m/z$ , onde  $m$  é a massa do íon (que pode ser identificada como massa molar) e  $z$  é o número de carga que ele transporta, ou seja, a carga do íon.

Os dois principais métodos de ionização das moléculas são a ionização química em pressão atmosférica e a ionização por eletrospray.

Estudos de caracterização de éter monoamina e éter diamina comerciais, utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa com ionização por eletrospray, foram realizados por Araújo et al. (apud Guedes, 2012).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.28 e na Figura 3.29.

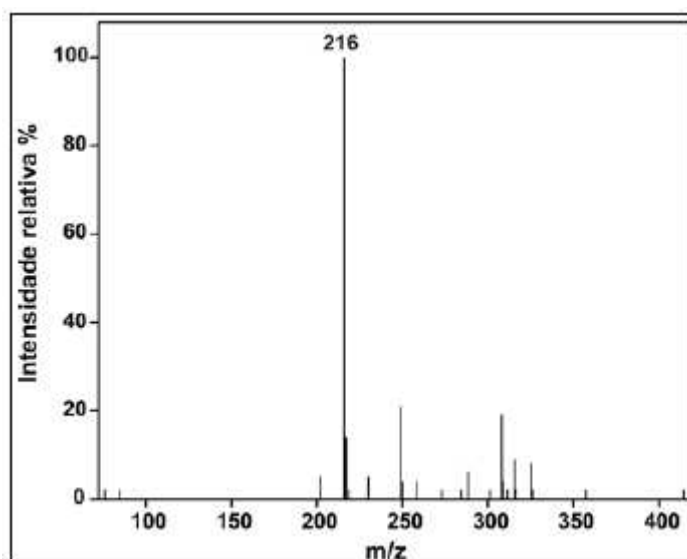


Figura 3.28 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter monoamina.

Extraído de Araújo et al. (apud Guedes, 2012).

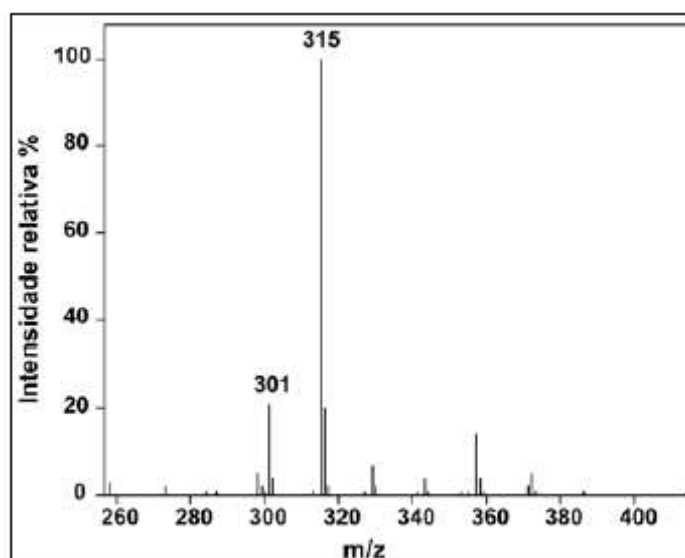


Figura 3.29 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter diamina.

Extraído de Araújo et al. (apud Guedes, 2012).

### 3.3.5 Métodos Analíticos para Controle de Qualidade das Aminas

Nesse item serão apresentados os principais métodos analíticos para o controle de qualidade das aminas, o que fornece uma importante ferramenta para que as especificações fornecidas pelos fabricantes das aminas sejam verificadas, garantindo, assim, a otimização da concentração por flotação de minérios de ferro.

#### 3.3.5.1 Índice de Amina (IA)

A determinação do IA é uma forma de expressar o teor de amina presente em uma certa amostra. Levando-se em conta que as aminas apresentam características básicas, o valor de IA é obtido através da titulação de uma massa definida desse composto com uma solução de um ácido forte (ácido clorídrico ou perclórico). Nessa operação determina-se a quantidade de ácido necessária para neutralizar um grama do derivado de amina, cuja grandeza é expressa em mg KOH/g.

Portanto, dependendo da origem da amina, podem ser estabelecidas faixas de especificação para o IA. Sendo assim, algumas interpretações em relação aos valores de IA podem ser assumidas. Um valor de IA muito baixo indicará a presença de outros produtos que não as aminas e que podem ser subprodutos gerados em alguma etapa durante o processo de síntese. Valores de IA baixos para aminas primárias ou eteraminas, podem indicar a presença de nitrilas não hidrogenadas no caso do primeiro, ou eternitrilas ou álcool graxo e acrilonitrila livres, quando se tratar de eteraminas (NEDER; FILHO, 2006).

#### 3.3.5.2 Índice de Neutralização (IN) e Índice de Acidez (IAC)

As aminas e seus derivados são, em geral, insolúveis em água e suas propriedades catiônicas somente se expressarão quando esses compostos puderem se ionizar em meio aquoso. Por isso, as aminas são geralmente comercializadas na forma de sais.

Assim como o IA, o IAC, é uma forma de expressar o teor de ácido presente na amostra de derivado de amina, após sua neutralização. Sua determinação acontece de forma análoga ao IA. A diferença é que a amostra de derivado de amina neutralizada, é titulada com uma solução de base forte, como o hidróxido de sódio ou de potássio, onde se determina a quantidade de base necessária para neutralizar o ácido presente em um

grama de amostra, cuja grandeza também é expressa em mg KOH/g (NEDER, apud GUEDES, 2012).

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

Industrialmente se usam produtos com graus de neutralização que variam entre 30% e 100%. O conhecimento desses valores é particularmente importante porque as frações que não estiverem na forma de sais tenderão a se comportar como tensoativos não iônicos tendo uma enorme influência na formação do filme hidrofóbico que se forma na superfície das partículas de minério (NEDER; FILHO, 2006).

#### 3.3.5.3 Ponto de Turvação e Ponto de Claridade

Segundo Neder (apud Guedes, 2012), o ponto de turvação é a temperatura na qual um líquido começa a exibir sinais de turvação, ou precipitação visível durante o resfriamento. Em geral, o ponto de turvação é determinado pelo resfriamento de uma dada amostra e definido como a temperatura na qual surgem os primeiros sinais de turvação ou precipitação.

O ponto de claridade refere-se à situação oposta a ponto de turvação, sendo a temperatura na qual um produto turvo se torna claro, ou quando desaparece a turvação (NEDER; FILHO, 2006).

Esses dois parâmetros são importantes de serem avaliados porque a turvação de uma solução contendo um coletor ou qualquer outro reagente mostra a existência de duas fases, caracterizando que não existe uma completa dissolução do composto químico no meio aquoso (NEDER; FILHO, 2006).

#### 3.3.5.4 Índice de Iodo (IV)

Segundo Neder e Filho (2006), o índice de iodo é usado para expressar o grau de insaturação de uma variedade de produtos. Ele é definido como a quantidade de iodo consumido na titulação de 100 gramas de uma dada amostra.

Esse parâmetro é extremamente importante quando não se tem certeza do grupo hidrocarbônico graxo que está presente na amina em questão. Principalmente, anéis aromáticos podem influenciar negativamente na estabilidade da espuma formada na flotação, pois aumentam o impedimento estereoquímico entre as partes apolares dos compostos de aminas (GUEDES, 2012).

### 3.3.5.5 Ponto de Fusão, Temperatura de Escorrimento

O ponto de fusão é a temperatura na qual um sólido funde. É muito comum que os derivados nitrogenados não tenham um ponto de fusão definido, mas sim uma faixa de temperatura na qual isso ocorre, o que pode ser explicado pelos diferentes tamanhos das cadeias carbônicas presentes em um mesmo reagente (NEDER apud GUEDES, 2012).

O “pour point” ou ponto de escorrimento é definido como sendo a menor temperatura na qual um líquido deverá escorrer ou fluir (NEDER; FILHO, 2006).

### 3.3.5.6 Temperatura de Inflamabilidade

A temperatura de inflamabilidade é aquela na qual um composto libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar e é tratada como uma condição de segurança para o manuseio do produto. No caso de uma amina tem pouca importância no processo de flotação (GUEDES, 2012).

### 3.3.5.7 Normas para Métodos de Análises de Aminas e Derivados

A Tabela 3.3 apresenta as normas para análise dos principais parâmetros envolvidos no controle de qualidade das aminas.

Tabela 3.3 – Normas para os métodos de análise de aminas e derivados (NEDER; FILHO, 2006)

Método	AOCS <sup>1</sup>	ASTM <sup>2</sup>
Índice de amina	Tf 1A /1B-64	D 2073 e D 2074
Índice de iodo	Tg 2A-64 para amina e Tg 3A para quaternários	D 2075 D 2078
Índice de neutralização e de acidez	Te 1A-64	D 1980
Ponto de fusão	Cc 3B-92	-
Ponto de turvação	Cc 6-25	-

1 - AOCS: "American Oil Chemists Society"

2 - ASTM: "American Society for Testing Materials"

Segundo Neder e Filho (2006), raramente, podem ser observados problemas operacionais advindos da variação da qualidade do coletor utilizado, cujo diagnóstico é difícil e requer uma grande dose de experiência do usuário. Na Tabela 3.4, apresentam-se informações sobre as variações de qualidade mais comuns de serem observadas nos derivados de aminas e seu possível impacto no processo de flotação.

Tabela 3.4 – Possíveis problemas de qualidade que podem ocorrer com os derivados de aminas e sua esperada interferência na flotação (NEDER; FILHO, 2006).

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

### 3.3.6 Fabricantes de Reagentes

Existem diversos fornecedores de aminas no Brasil, dentre eles, destacam-se Dow Chemical, Clariant, Akzo Nobel, Air Products.

Estas empresas oferecem uma ampla variação de reagente, com funções diversificadas, como coletores, espumantes e agentes modificadores para todas as etapas de flotação.

A Tabela 3.5 apresenta cada uma das usinas de concentração e que utilizam coletores derivados de aminas. Como se pode observar pela gama de empresas importantes no setor mineral, se tem a noção da importância da utilização de aminas como reagente.

Tabela 3.5 – Minas e minérios que utilizam coletores amínicos e sua respectiva dosagem (NEDER; FILHO, 2006).

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

As principais características dos coletores para silicatos fornecidos pela Clariant S/A são sumarizados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Características dos coletores Clariant para flotação de silicatos  
(CASSOLA; BARTALINI, 2010).

Coletor (etermonoamina)	Característica da cadeia	Grau de neutralização (%)	Comentários
Flotigam EDA	Média – ramificada	50	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coletor de silicatos como quartzo, micas e feldspatos.</li> <li>• A definição é função dos teores e granulometria de alimentação.</li> <li>• Flotigam Eda e Eda C são empregados na concentração de minérios hematíticos.</li> </ul>
Flotigam EDA-3	Média – ramificada	30	
Flotigam EDA-C	Média – ramificada	50	
Flotigam EDA-3C	Média – ramificada	30	
Flotigam 5499	Curta – ramificada	50	
Flotigam 5436	Média – ramificada	50	
Coletor (eterdiaminas)	Característica da cadeia	Grau de neutralização (%)	Comentários
Flotigam 2835	Longa – ramificada	50	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coletor de silicatos para minérios magnetíticos.</li> <li>• Pode ser usado em conjunto com etermonoamina para otimização da recuperação metalúrgica em minérios hematíticos.</li> </ul>
Flotigam 2835 -2	Longa – ramificada	20	
Flotigam 2835 -2L	Longa – linear	20	
Flotigam 3135	Média – ramificada	35	
Flotigam LDD-2	Longa – linear – ramificada	50	

\* CLARIANT. *Relatório de pesquisa: reagentes alternativos*. São Paulo, 2008. [acesso restrito].

Os coletores da AkzoNobel para flotação de minerais são oferecidos com os seguintes nomes comerciais: ARMEEN®, ARMOFLOTE®, ATRAC®, BEROL®, ETHOMEEN® e LILAFLOT®. Os coletores da AkzoNobel para flotação podem ajudar a melhorar a recuperação e/ou seletividade do seu processo se a sua empresa trabalha com alguma das seguintes áreas de aplicação:

- Apatita, Calcita, Desfosforização;
- Dolomita, Feldspato, Fluorita;
- Grafite, Minério de Ferro, Cianita, Magnesita;
- Monazita, Silvita, Halita, Pirocloro, Quartzo;
- Scheelita, Sílica, Óxidos de Zinco, Areias Especiais.

Recentemente, Herrera (apud Neder e Filho, 2006), fez uma análise das tendências de desenvolvimentos de coletores utilizados em flotação. No que tange as aminas, ele identifica a tendência dos fabricantes de coletores que buscam desenvolver produtos específicos para cada mina e minério segundo dois critérios:

- (i) Seleção de um grupo polar específico capaz de adsorver em um sítio particular;
- (i.i) A utilização de um grupo não polar suficientemente hidrofóbico que permita que a partícula se junte com a bolha fortemente superando as forças hidrodinâmicas que podem desestabilizar esse sistema.



#### **4 CONCLUSÕES**

O entendimento dos processos de produção de aminas e éter aminas, conforme apresentado no decorrer deste trabalho, é fundamental para que se possa propor reagentes alternativos para a flotação e modificar a estrutura dos reagentes existentes de forma a aumentar o rendimento da flotação. Além disso, é possível identificar quedas na eficiência do processo de concentração devido a problemas na produção dos reagentes de diferentes empresas, como a utilização de excesso de acrilonitrila na reação de adição para a produção de éter diaminas.

O tema das aminas utilizadas em flotação, apesar de ter mais de 60 anos, ainda pode ser considerado bastante vasto e longe de estar esgotado.

## **5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- 1 – Estudo sobre interação da amina com surfatantes não-iônicos (espumante).
- 2 – Ensaios de laboratório avaliando flotação de um determinado tipo de minério de ferro com diferentes tipos de aminas.
- 3 – Avaliação da dosagem ideal de coletores na flotação de minério de ferro.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, A.C.; AMARANTE, S.C.; SOUZA, C.C.; SILVA, R.R.R. Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods in processing of Brazilian iron ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. Volume 112. p. C54 – C64. Abril, 2003.

ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C.; VIANA, P.R.M.; OLIVEIRA, J.F.. Flotação de Minérios de Ferro. In: CHAVES, A.P.(ORGANIZADOR). Flotação: O Estado da Arte no Brasil. 1ª Edição. São Paulo: Signus Editora, 2006. Volume 4, Capítulo13, páginas 317- 329.

ARAUJO, A.C., VIANA, P.R.M., PERES A.E.C.. Reagents In Ore Flotation. *Minerals Engineering*, Volume 18, Issue 2, pages 219-224, February 2005.

BATISTELI, G.M.B.. *Amina Residual na Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 118p. (Dissertação, Mestrado, Tecnologia Mineral).

CASSOLA, M.S., BARTALINI, N.M.. Comportamento de Coletores para o Tratamento dos Minérios de Ferro através da Flotação Reversa. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, Volume 6, n. 4, p. 215-219, Abril-Junho 2010.

GUEDES, T.S.. Estudo sobre Coletores na Flotação Catônica reversa de Minérios de Ferro Itabiríticos. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 80 p. (Monografia, Especialização, Engenharia de Recursos Minerais).

LEJA, J.. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. 2ª Edição Ilustrada. New York and London: Plenum Press, 1982. 758 p.

MONTE, M.B.M., PERES, A.E.C.. Química de Superfície na Flotação. In: DA LUZ, A.B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S.C.A.. Tratamento de Minérios. 5ª Edição. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, 2010. Volume Único, Capítulo10, páginas 397- 461.

NASCIMENTO, D.R.. *Flotação Aniônica de Minério de Ferro*. Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP, 2010. 116p. (Dissertação, Mestrado, Tratamento de Minérios).

NEDER, E.E., FILHO, L.S.L.. O Uso de Aminas Graxas e Seus Derivados Na Flotação De Minérios Brasileiros. *Holos*, Ano 22, Volume 1, páginas 53-75, Maio 2006.

PERES, A.E.C., SALUM, M.J.G., VALADÃO, G.E.S., DE ARAUJO, A.C.. Métodos de Concentração. In: VALADÃO, G.E.S., DE ARAUJO, A.C., ORGANIZADORES. *Introdução ao Tratamento de Minérios*. 1ª Reimpressão. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012. Volume Único, Capítulo 6, páginas 117-135.

SILVA, R.R.R.. *Sistemas de Reagentes Surfataentes na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. 120p. (Dissertação, Mestrado, Tecnologia Mineral).

SILVA, R.R.R.. *Interação entre Surfataentes na Flotação de Minérios de Ferro*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. 153p. (Tese, Doutorado, Tecnologia Mineral).

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B.. *Organic Chemistry*. 10 Ed. New York: John Wiley & Sons, 2011. 1277 p.

VIANA, P. R. M. - *Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores*. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Abril de 2006. Tecnologia Mineral. (Tese, Doutorado em Engenharia de Minas)

WIKIPÉDIA. Tensão Superficial. Disponível em: [http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Tens%C3%A3o\\_superficial](http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Tens%C3%A3o_superficial), Acesso em: 24 Abril 2013.