

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713566-1 A2**



(22) Data de Depósito: 22/06/2007
(43) Data da Publicação: 20/03/2012
(RPI 2150)

(51) *Int.Cl.:*

B03D 1/01
B03D 1/012
B03D 1/016
B01F 17/00
C08G 12/36
C08G 12/40

(54) **Título:** RESINAS DE AMINA-ALDEÍDO MODIFICADAS E SEUS USOS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 23/06/2006 US 11/473314

(73) **Titular(es):** Georgia-Pacific Chemicals LLC

(72) **Inventor(es):** Carl R. White, James T. Wright, John B. Hines, Kurt Gabrielson, Lisa M. Arthur, Michael J. Cousin

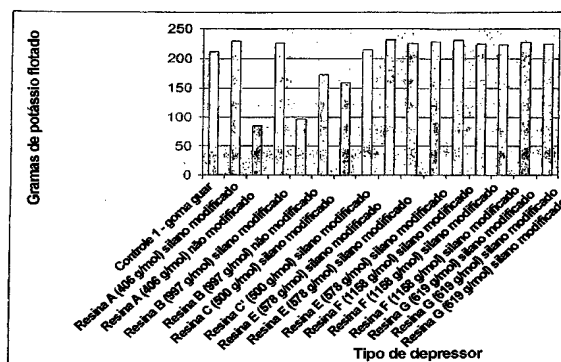
(74) **Procurador(es):** NELLIE ANNE DAIEL-SHORES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014713 de 22/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/149587 de 27/12/2007

(57) **Resumo:** RESINAS DE AMINA-ALDEÍDO MODIFICADAS E SEUS USOS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO. São reveladas resinas modificadas para remover uma ampla variedade de espécies sólidas e/ou jônicas dos líquidos nos quais elas estão suspensas e/ou dissolvidas. Estas resinas modificadas são especialmente usadas como depressores de flotação em espuma no beneficiamento de muitos tipos de materiais (por exemplo, minérios de minerais e metais), incluindo o beneficiamento de carvão impuro compreendendo impurezas de argila, bem como na separação de betume valiosos dos contaminantes sólidos tal como areia. As resinas modificadas são também usadas para tratar suspensões líquidas aquosas para facilitar a remoção de particulados sólidos, bem como a remoção de íons metálicos na purificação de água. As resinas modificadas compreendem uma resina base que é modificada com um agente de acoplamento, que é altamente seletivo para ligar a contaminantes sólidos e especialmente materiais siliciosos tal como areia ou argila.

Desempenho de Agente de acoplamento de silano modificado e Resinas não modificadas (peso/mol 400-1200 g/mol) e Amostra de controle



“RESINAS DE AMINA-ALDEÍDO MODIFICADAS E SEUS USOS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO”

Este pedido de patente foi depositado em 22 de junho de 2007, como um pedido de patente internacional PCT com o nome de GEORGIA-PACIFIC CHEMICALS LLC, uma
5 corporação nacional U.S., requerente para a designação de todos os países, exceto os US, e James T. Wright, Carl R. White, Kurt Gabrielson, John B. Hines, Lisa M. Arthur, e Michael J. Cousin, todos cidadãos dos U.S., requerentes para a designação apenas para os US, e reivindica prioridade para o pedido de patente U.S. número de série 11/473.314, depositado em 23 de junho de 2006.

Campo da Invenção

A presente invenção diz respeito as resinas modificadas para o uso nos processos de separação, e especialmente na separação seletiva de espécies sólidas e/ou iônicas tais como cátions de metal de meio aquoso. Tais processos incluem flotação em espuma (por exemplo, usado em beneficiamento de minério), a separação de cascalhos de perfu-
15 ração de fluidos de perfuração de óleo, desidratação de lama de argila e carvão, purificação de esgoto, processamento de efluente de usina de polpa e papel, a remoção de areia do betume, e a purificação de água para torná-la potável. As resinas modificadas compreendem uma resina base que é o produto de reação de um amina primário ou secundário e um aldeído (por exemplo, uma resina de uréia-formaldeído). Uma resina base é modificada
20 com um agente de acoplamento (por exemplo, um silano substituído) durante ou após sua preparação.

Antecedentes da invenção

Flotação em espuma

Industrialmente, processos para a purificação de suspensões ou dispersões líquidas (e especialmente suspensões ou dispersões aquosas) para remover partículas sólidas
25 suspensas são bastante prevalentes. Flotação em espuma, por exemplo, é um processo de separação com base nas diferenças na tendência de vários materiais se associarem com bolhas de ar ascendentes. Aditivos são freqüentemente incorporados no líquido de flotação em espuma (por exemplo, salmoura aquosa) para aumentar a seletividade do processo. Por exemplo, "coletores" podem ser usados para se quimicamente e/ou fisicamente
30 absorvidos em mineral(s) (por exemplo, aqueles compreendendo metais de valor) a ser flotados, tornado-os mais hidrofóbicos. Por outro lado, "depressores," tipicamente usados em conjunto com coletores, tornam outros materiais (por exemplo, minerais de ganga) menos prováveis de associar com as bolhas de ar e, portanto, menos prováveis de ser
35 carregados no concentrado de espuma.

Dessa maneira, alguns materiais (por exemplo, minerais ou metais de valor), em relação a outros (por exemplo, materiais de ganga), apresentarão afinidade preferencial

para bolhas de ar, fazendo com que elas subam para a superfície da lama aquosa, onde elas podem ser coletadas em um concentrado de espuma. Um grau de separação é dessa forma afetada. Em flotações de espuma reversas menos comuns assim chamadas, é a ganga que é preferencialmente flotada e concentrada na superfície, com os materiais desejados removidos nas bases. Materiais de ganga tipicamente referem-se a quartzo, areia e silicatos de argila, e calcita, embora outros minerais (por exemplo, fluorita, barita, etc.) possam ser incluídos. Em alguns casos, o material a ser purificado compreende predominantemente tais materiais, e as menores quantidades de contaminantes são preferencialmente flotadas. Por exemplo, no beneficiamento de argila de caulim, um material tendo inúmeras aplicações industrialmente significativas de óxidos de ferro e titânio pode ser separado por flotação do minério impuro contendo argila, deixando um produto purificado de bases de argila de caulim.

A maneira na qual coletores e depressores conhecidos obtêm seu efeito não é entendida com completa certeza, e diversas teorias foram propostas até hoje. Depressores, por exemplo, podem impedir os minerais de ganga de aderir os materiais de valor a ser separados, ou eles podem ainda impedir o(s) coletor(s) de absorver nos minerais de ganga. Qualquer que seja o mecanismo, a capacidade de um depressor de aumentar a seletividade em um processo de flotação em espuma pode afetar muito favoravelmente sua economia.

Geralmente, flotação em espuma é praticada no beneficiamento de uma ampla variedade de materiais de valor (por exemplo, minérios de minerais e metálicos e ainda hidrocarbonetos tal de alto peso molecular como betume), a fim de separá-los de contaminantes indesejáveis que são inevitavelmente co-extraídos dos depósitos naturais. No caso de beneficiamento de minério sólido, o uso de flotação em espuma geralmente compreende moer o minério bruto em partículas discretas suficientemente pequenas de um mineral ou metal de valor e então colocar em contato uma "polpa" aquosa deste minério moído com bolhas de ar ascendentes, tipicamente agitando ao mesmo tempo a polpa. Antes da flotação em espuma, o minério bruto pode ser submetido a qualquer número de etapas de pré-condicionamento, incluindo trituração seletiva, classificação, deslamagem, concentração da gravidade, separação elétrica, ustulação de baixa temperatura, e diferenciação magnética.

Um outro processo particular de flotação em espuma de significância comercial envolve a separação de betume da areia e/ou argila, que são onipresentes em depósitos de areia betuminosa, tais como aqueles encontrados na vasta Athabasca região de Alberta, Canadá. Betume é reconhecido como uma fonte valiosa de petróleo "semi-sólido" ou óleo bruto contendo hidrocarboneto pesado, que pode ter melhoria na qualidade em muitos produtos finais valiosos incluindo combustíveis de transporte tais como gasolina

ou ainda petroquímicos. Estima-se que depósitos de areia betuminosa de Alberta contêm 1,7 trilhão de barris de óleo bruto contendo betume, excedendo as reservas de toda a Arábia Saudita. Por este motivo, esforço significativo foi feito recentemente no desenvolvimento de operações economicamente viáveis para recuperação de betume, predominantemente baseadas em submeter uma lama aquosa de areia betuminosa extraída da flotação em espuma. Por exemplo, o "Processo Clark" envolve recuperar o betume em um concentrado de espuma ao mesmo tempo desvalorizando a areia e outras impurezas sólidas.

Vários depressores de ganga para melhorar as separações de flotação em espuma são conhecidos na tecnologia e incluem silicato de sódio, amido, taninas, dextrinas, ácidos lignossulfônicos, carboxil metil celulose, sais de cianeto e muitos outros. Observou-se mais recentemente que certos polímeros sintéticos têm vantagens em processos de beneficiamento particulares envolvendo flotação em espuma. Por exemplo, a patente U.S. 32.875 descreve a separação de ganga dos minerais de fosfato (por exemplo, apatita) usando como um depressor, um copolímero fenol-formaldeído (por exemplo, um resol, um novolak) ou um polímero de fenol modificado (por exemplo, um novolak modificado por melamina).

A patente U.S. 3.990.965 descreve a separação de óxido de ferro de bauxita usando como um depressor, um pré-polímero solúvel em água de baixo comprimento de cadeia que adere seletivamente à ganga e que pode ser adicionalmente polimerizado para obter uma resina insolúvel reticulada.

A patente U.S. 4.078.993 descreve a separação de sulfeto ou minérios de sulfeto oxidados (por exemplo, pirita, pirrotita, ou esfalerita) de minérios de mineral metálico (por exemplo, cobre, zinco, chumbo, níquel) usando como um depressor uma solução ou dispersão de um produto de condensação de baixo peso molecular de um aldeído com um composto contendo 2 a 6 grupos amina ou amida.

As patentes U.S. 4.128.475 e 4.208.487 descrevem a separação de materiais de ganga do minério de mineral usando um agente espumante convencional (por exemplo, óleos de pinho) combinado com uma resina de amino-aldeído (preferivelmente alquilada) que pode ter grupos metilol livres.

A patente U.S. 4.139.455 descreve a separação de sulfeto ou minérios de sulfeto oxidados (por exemplo, pirita, pirrotita, ou esfalerita) dos minérios de mineral metálico (por exemplo, cobre, zinco, chumbo, níquel) usando como um depressor, um composto amina (por exemplo, um poliamina) no qual pelo menos 20 % do número total de grupos amina são grupos amina terciários e no qual o número de grupos amina quaternários é de 0 a não mais que 1/3 do número de grupos amina terciários.

A patente U.S. 5.047.144 descreve a separação de materiais siliciosos (por e-

xemplo, feldspato) dos minerais (por exemplo, caulinita) usando como um depressor, um produto de condensação cátion ativo de formadores de aminoplaste com formaldeído, em combinação com Tensides de cátion ativo (por exemplo, alquilaminas orgânicas) ou Tensides ânion ativo (por exemplo, sulfonatos de alquila de cadeia longa).

5 As patentes russas 427.737 e 276.845 descrevem a depressão de lama de argila usando carboximetil celulose e resinas de uréia-formaldeído, opcionalmente combinados com copolímeros de ácido metacrílico metacrilamida ou amido (patente '845).

10 As patentes russas 2.169.740; 2.165.798; e 724.203 descrevem a depressão de lamas de carbonato de argila dos minérios na indústria de potássio, incluindo minérios silvinita (KCl--NaCl). O depressor usado é um produto de condensação uréia-formaldeído que é modificado por polietilenopoliamina. De outra forma, uma resina de guanidina-formaldeído é empregada (patente '203).

15 Markin, A. D., et. al. descrevem o uso de resinas de uréia-formaldeído como depressores de carbonato de argila na flotação de minérios de potássio. Estudo de Hydrophilizing Action of Urea-formaldehyde Resins on Carbonate Clay Impurities in Potassium Ores, Inst. Obshch. Neorg.Khim, USSR, Vestsi Akademii Navuk BSSR, Seryya Khimichnykh Navuk (1980); Effect of Urea-formaldehyde Resins on the Flotation of Potassium Ores, Khimicheskaya Promyshlennost, Moscow, Russian Federation (1980); e Adsorption of Urea-formaldehyde Resins on Clay Minerals of potassium Ores, Inst. Obshch Neorg. 20 Khim., Minsk, USSR, Doklady Akademii Nauk BSSR (1974).

Como é reconhecido na tecnologia, uma grande diversidade de materiais pode ser submetida a beneficiamento/refinamento por flotação em espuma. Similarmente, a natureza tanto dos componentes desejados quanto dos indesejados varia consideravelmente. Isto é em virtude das diferenças em composição química desses materiais, bem 25 como nos tipos de etapas de tratamento e processamento químico anteriores usados. Conseqüentemente, o número e tipo de depressores de flotação em espuma são correspondentemente amplos.

Também, o uso de um dado depressor em um serviço (por exemplo, beneficiamento de minério de potássio bruto) não é um preditor de sua utilidade em uma aplicação envolvendo um estoque de alimentação significativamente diferente (por exemplo, 30 areia betuminosa contendo betume). Isto também se aplica a qualquer expectativa com relação ao uso de um depressor que é efetivo na flotação em espuma, em qualquer das separações de contaminantes sólidos de suspensões líquidas aquosas, descritas a seguir (e vice-versa). O mecanismo teórico pelo qual a flotação em espuma e separações 35 líquidas/sólidas aquosas ocorrem são significativamente diferentes, onde o primeiro processo baseia-se em diferenças na hidrofobicidade e o último nas diversas outras possibilidades (desestabilização/neutralização de carga, aglomeração, teoria de hospedeiro-

convidado (incluindo podantes), teoria de base ácida dura-macia, interações dipolo-dipolo, interações Orbital molecular ocupado de maior energia-Orbital molecular não ocupado de menor energia (HOMO-LUMO), ligação de hidrogênio, energia livre de Gibbs de ligação, etc.). Depressores tradicionais em flotação em espuma para o beneficiamento de minérios metálicos, tal como goma guar, não são empregados como agentes de desidratação, ou mesmo como depressores em flotação em espuma para separação de betume. Entretanto, em duas das aplicações descritas a seguir (argila de resíduo e desidratação de carvão), atualmente não são usados agentes para melhorar a separação de sólido/líquido. Geralmente, a despeito da grande oferta de depressores de flotação e agentes de desidratação na tecnologia, um grau adequado de refinamento em muitos casos fica difícil de obter, mesmo no caso de flotação em espuma, quando são empregadas duas ou mais flotações "grosseiras" e "refinadas" seqüenciais. Existe portanto uma necessidade na tecnologia de agentes que podem ser efetivamente empregados em uma ampla faixa de processos de separação, incluindo tanto flotação em espuma quanto a separação de contaminantes sólidos das suspensões líquidas.

Outras separações

Outros processos, além da flotação em espuma, para a separação de contaminantes sólidos das suspensões líquidas podem envolver o uso de aditivos que tanto desestabilizam estas suspensões quanto de outra forma ligam os contaminantes em grandes aglomerados. Coagulação, por exemplo, refere-se a desestabilização de partículas sólidas suspensas neutralizando a carga elétrica que as separa. Floculação refere-se à ligação ou aglomeração de partículas sólidas juntas em aglomerados ou flocos, facilitando dessa forma sua separação por sedimentação ou flotação, dependendo da densidade dos flocos com relação ao líquido. De outra forma, filtração pode ser empregada como um meio de separar os flocos grandes.

Os aditivos supradescritos, e especialmente floculantes, são freqüentemente empregados, por exemplo, na separação de partículas sólidas de rocha ou cascalho de perfuração dos fluidos de perfuração de poço de óleo e gás. Estes fluidos de perfuração (freqüentemente referido como "lamas de perfuração") são importantes no processo de perfuração por diversas razões, incluindo resfriar e lubrificar a broca de perfuração, estabilizar uma contrapressão do fluido para prevenir que fluidos da formação de óleo, gás, e/ou água de alta pressão entrem no poço prematuramente, e impedir o colapso da perfuração de poço não revestido. Lamas de perfuração, quer a base de água ou óleo, também removem cascalhos de perfuração da área de perfuração e os transportam para a superfície. Floculantes tais como polímeros acrílicos são comumente usados para aglomerar estes cascalhos na superfície da lama de perfuração circulante, onde eles podem ser separados da lama de perfuração.

Outros usos para floculantes em separações de sólido/líquido incluem a aglomeração de argilas que são suspensas nos grandes efluentes de lama de resíduo das instalações de produção de fosfato. Floculantes tais como polímeros naturais ou sintéticos ani-
5
ônicos, que podem ser combinados com um material fibroso tal como jornal reciclado, são
freqüentemente usados com este propósito. As lamas de argila aquosas formadas em
plantas de purificação de fosfato tipicamente têm uma taxa de vazão acima de 100.000
galões (379 m³) por minuto e geralmente contêm menos que 5 % de sólidos em peso. A
desidratação (ou sedimentação) desta argila de resíduo, que permite a reciclagem da á-
gua, apresenta um dos mais difíceis problemas associados com regeneração. Os poços
10 de sedimentação usados para esta desidratação normalmente constituem cerca da meta-
de da área minerada, e o tempo de desidratação pode ser na ordem de diversos meses a
diversos anos.

Na separação de sólidos dos líquidos aquosos, outras aplicações específicas de
importância industrial incluem a filtração de carvão de lamas contendo água (isto é, desi-
15 dratação de lama de carvão), o processamento de esgoto para remover contaminantes
(por exemplo, lodo) por meio de sedimentação, e o processamento de usina de polpa e
papel efluentes para remover sólidos celulósicos suspensos. A desidratação de carvão
possui um problema industrialmente significativo, uma vez que o valor BTU de carvão au-
menta com o teor maior de água. Esgoto bruto, tanto industrial quanto municipal, exige
20 capacidade de processamento enorme, como resíduos gerados pela população dos U.S.,
por exemplo, são coletados em sistemas de encanamento e carregados juntos por aproxi-
madamente 14 bilhões de galões de água por dia. Correntes efluentes de indústria de pa-
pel similarmente representam grandes volumes de líquidos aquosos contendo sólido, co-
mo água residuária gerada de uma usina de papel típica freqüentemente excede 25 mi-
25 lhões de galões por dia. A remoção de areia das lamas contendo betume aquoso gerada
na extração e processamento subsequente de areias betuminosas, da maneira descrita
previamente, possui um outro desafio comercialmente significativo na purificação de sus-
pensões líquidas aquosas. Também, a remoção de particulados sólidos suspensos é fre-
qüentemente uma consideração importante na purificação de água, tal como na prepara-
30 ção de água para beber (isto é, potável). Poliacrilamidas sintéticas, bem como polissacari-
deos hidrocoloidais de ocorrência natural tais como alginatos (copolímeros de ácidos D-
manurônico e L-gulurônico) e goma guar são floculantes convencionais neste serviço.

As aplicações anteriores, portanto, fornecem diversos exemplos específicos rela-
cionados à purificação de suspensões líquidas aquosas para remover particulados sólidos.
35 Entretanto, tais separações são comuns em um vasto número de outros processos
no resíduo mineral, químico, industrial e municipal; processamento de esgoto; e indús-
trias de papel, bem como em uma ampla variedade de outras indústrias de consumo de

água. Assim, existe uma necessidade na tecnologia de aditivos que podem efetivamente promover a separação seletiva de uma ampla variedade de contaminantes sólidos das suspensões líquidas. Vantajosamente, tais agentes seriam seletivos em interagir quimicamente com os contaminantes sólidos, através da coagulação, floculação, ou outro mecanismo de maneira que a remoção desses contaminantes seja facilmente afetada. Especialmente desejáveis são aditivos que podem também complexar espécies iônicas indesejáveis tais como cátions de metal para facilitar igualmente sua remoção.

Sumário da Invenção

Todos os usos

A presente invenção é direcionada às resinas modificadas para remover, geralmente de um modo seletivo, uma ampla variedade de espécies sólidas e/ou iônicas dos líquidos na qual elas são suspensas e/ou dissolvidas. Estas resinas modificadas são especialmente usadas como depressores de flotação em espuma no beneficiamento de muitos tipos de materiais incluindo minérios de minerais e metálicos, tal como no beneficiamento de argila de caulim. As resinas modificadas são também usadas para tratar suspensões líquidas aquosas (por exemplo, suspensões aquosas contendo areia, argila, carvão, e/ou outros sólidos, tais como fluidos de cascalho de perfuração usados, bem como processo e correntes efluentes na produção de fosfato e carvão, tratamento de esgoto, fabricação de papel, ou instalações de recuperação de betume) para facilitar potencialmente a remoção de particulados sólidos e também cátions de metal (por exemplo, na purificação de água de beber) usando inúmeros processos de separação possíveis. As resinas modificadas compreendem uma resina base que é modificada com um agente de acoplamento. O agente de acoplamento é altamente seletivo para se ligar aos contaminantes sólidos e especialmente materiais siliciosos tal como areia ou argila.

Flotação em espuma

Sem se ligar a nenhuma teoria, o agente de acoplamento é altamente seletivo em separações de flotação em espuma para ligar tanto a ganga ou materiais desejados (por exemplo, argila de caulim) quanto especialmente materiais siliciosos de ganga tal como areia ou argila. Também, em virtude de a resina base ter afinidade com a água, os materiais que interagem e associam com o agente de acoplamento, são efetivamente seqüestrados na fase aquosa no processo de flotação em espuma. Conseqüentemente, os materiais de ganga podem ser seletivamente separados dos materiais de valor (por exemplo, minerais, metais, ou betume) ou minério contendo impurezas de argila (por exemplo, de óxidos de ferro e titânio) que são isolados no concentrado de espuma.

Conseqüentemente, em uma modalidade, a presente invenção é um método para beneficiamento de um minério. O método compreende tratar uma lama de partículas de minério com um depressor compreendendo uma resina modificada (isto é, uma resina de

amina-aldeído modificada). A resina modificada compreende uma resina base que é o produto de reação de um amina primário ou secundário e um aldeído, e a resina base é modificada com um agente de acoplamento. O tratamento de lama de minério pode ocorrer antes ou durante a flotação em espuma. Em uma outra modalidade, quando o tratamento de lama de minério ocorre antes da flotação em espuma, a etapa de tratamento compreende combinar a lama do minério e o depressor, seguido por flotação em espuma da lama do minério e depressor. Em uma outra modalidade, a etapa de tratamento compreende adicionalmente, após a etapa de combinação e antes da flotação em espuma, condicionar a lama. A etapa de condicionamento pode ser realizada em um vaso de condicionamento por um tempo de condicionamento de cerca de 30 segundos a cerca de 10 minutos, em uma temperatura de condicionamento de cerca de 1 °C a cerca de 95 °C, e a um pH de condicionamento de pelo menos cerca de 2,0. Em uma outra modalidade, o método de beneficiamento purifica e recupera, a partir do minério, um mineral ou metal de valor selecionado do grupo que consiste em fosfato, potassa, cal, sulfato, gesso, ferro, platina, ouro, paládio, titânio, molibdênio, cobre, urânio, cromo, tungstênio, manganês, magnésio, chumbo, zinco, argila, carvão, prata, grafite, níquel, bauxita, bórax, e borato. Em uma outra modalidade, o minério compreende uma impureza selecionada do grupo que consiste em areia, argila, um óxido de ferro, um óxido de titânio, que tem ferro titânia, mica, ilmenita, turmalina, um silicato de alumínio, calcita, dolomita, anidrito, ferromagnesiano, feldspato, carbonato de cálcio e magnésio, rocha ígnea, solo, e misturas destes. Frequentemente, as impurezas são impurezas de areia ou de argila, uma vez que são tipicamente extraídas com minérios de fosfato ou potássio. Em uma outra modalidade, entretanto, mercúrio é uma impureza de um minério compreendendo carvão ou gesso sintético, que é tratado com a resina modificada antes ou durante uma etapa de flotação em espuma. O carvão ou gesso sintético tem uma quantidade inicial de mercúrio total e o beneficiamento purifica e recupera, a partir do minério, carvão purificado ou gesso sintético purificado tendo uma quantidade final de mercúrio total que é menor que a quantidade inicial de mercúrio total, em que as quantidades iniciais e finais de mercúrio total são medidas em uma base livre volátil. Em uma outra modalidade, a quantidade final de mercúrio total é menos que cerca de 10 ppb em uma base livre volátil. Em uma outra modalidade, o gesso sintético é formado durante dessulfuração de gás combustível de uma usina elétrica a carvão. Em uma outra modalidade, o depressor compreende a resina modificada e um agente quelante. Em uma outra modalidade, o minério compreende um minério de carvão impuro, a etapa de tratamento é antes ou durante uma etapa de flotação em espuma, e o beneficiamento purifica e recupera, a partir do minério de carvão impuro, carvão purificado tendo, com relação ao minério de carvão impuro, uma menor quantidade de uma impureza selecionada do grupo que consiste em nitrogênio, enxofre, silício, cinza e pirita, em que a impureza é medida com base no peso

de voláteis livres. Em uma outra modalidade, o minério compreende um minério de carvão impuro, a etapa de tratamento é antes ou durante uma etapa de flotação em espuma, e o beneficiamento purifica e recupera, a partir do minério de carvão impuro, carvão purificado tendo, com relação ao minério de carvão impuro, uma menor quantidade de mistura e/ou um valor de BTU maior por peso unitário.

Em uma outra modalidade, a resina base é uma resina de uréia-formaldeído. Em uma outra modalidade, o agente de acoplamento é selecionado do grupo que consiste em um silano substituído, um silicato, sílica, um polissiloxano, e misturas destes.

Em uma outra modalidade, a presente invenção é um depressor de flotação em espuma para beneficiamento de materiais de valor, incluindo minerais ou minérios metálicos de valor. O depressor compreende uma resina modificada em uma solução ou dispersão tendo um teor de sólidos da resina de cerca de 0,1 % a cerca de 90 % em peso, frequentemente de cerca de 30 % a cerca de 90 % em peso. Em uma outra modalidade, a teor de sólidos da resina pode ser maior que cerca de 90 % em peso, e a resina modificada pode ser empregada em formas tais como um pó sólido, grânulos, protuberância, floco, ou uma substância fundida. A resina modificada compreende uma resina base que é o produto de reação de um amina primário ou secundário e um aldeído. Uma resina base é modificada com um agente de acoplamento. O agente de acoplamento está presente em uma quantidade representando cerca de 0,1 % a cerca de 2,5 % do peso da solução ou dispersão, tendo um teor de sólidos da resina de cerca de 30 % a cerca de 90 % em peso. Em uma outra modalidade, a resina base é uma resina de uréia-formaldeído que é o produto de reação de uréia e formaldeído em uma razão molar formaldeído : uréia (F:U) de cerca de 1,75:1 a cerca de 3:1. Em uma outra modalidade, a resina base compreende uma resina de uréia-formaldeído tendo um peso molecular médio (M_n) maior que cerca de 100 gramas/mol, e frequentemente de cerca de 400 a cerca de 4.000 gramas/mol. Em uma outra modalidade, o agente de acoplamento é um silano substituído selecionado do grupo que consiste em um silano substituído por ureído, um silano substituído por amino, um silano substituído por enxofre, um silano substituído por epóxi, um silano substituído por metacrila, um silano substituído por vinila, um silano substituído por alquila, e um silano substituído por haloalquila.

Em uma outra modalidade, a presente invenção é um método para purificar argila de um minério contendo argila compreendendo uma impureza selecionada de um metal, um óxido de metal, um mineral, e misturas destes. O método compreende tratar uma lama do minério contendo argila com um depressor compreendendo uma resina modificada, e recuperar por flotação em espuma da impureza tanto após quanto durante a etapa de tratamento, uma argila purificada tendo uma menor quantidade pelo menos de uma das impurezas. A resina modificada compreende uma resina base que é o produto de reação de um amina primário ou secundário e um aldeído. Uma resina base é modificada com um agente de a-

coplamento. Em uma outra modalidade, o minério contendo argila compreende argila de caulim. Em uma outra modalidade, a impureza compreende uma mistura de óxido de ferro e dióxido de titânio. Em uma outra modalidade, a impureza compreende carvão.

5 Em uma outra modalidade, a presente invenção é um método para purificar betume a partir de uma lama contendo betume compreendendo areia ou argila. O método compreende tratar a lama com um depressor compreendendo a resina modificada supradescrita e recuperar, por flotação em espuma tanto após quanto durante a etapa de tratamento, betume purificado tendo uma menor quantidade de areia ou argila.

Outros separadores

10 Em uma outra modalidade, a presente invenção é um método para purificar uma suspensão líquida aquosa compreendendo um contaminante sólido. O método compreende tratar a suspensão líquida com uma resina modificada da maneira supradescrita e remover, tanto após quanto durante a etapa de tratamento, (1) pelo menos uma porção do contaminante sólido em um fração rica em contaminante e/ou (2) um líquido purificado. Em uma
15 outra modalidade, a etapa de tratamento compreende flocular o contaminante sólido (por exemplo, areia ou argila). Em uma outra modalidade, a etapa de remoção é realizada por sedimentação, flotação, ou filtração. Em uma outra modalidade, a suspensão líquida é um fluido de perfuração de poço de óleo e o método compreende remover um fluido de perfuração purificado para usar novamente em perfuração de poço de óleo. Em uma outra modali-
20 dade, a suspensão líquida aquosa é uma lama efluente contendo argila de uma instalação de produção de fosfato e o método compreende remover a água purificada para usar novamente em produção de fosfato. Em uma outra modalidade, a suspensão líquida aquosa é uma suspensão contendo carvão aquoso e o método compreende remover uma fração rica em carvão por filtração. Em uma outra modalidade, a suspensão líquida aquosa compreen-
25 de esgoto e o método compreende remover a água purificada por sedimentação. Em uma outra modalidade, a suspensão líquida aquosa compreende um efluente de usina de polpa ou papel, o contaminante sólido compreende um material celulósico, e o método compreende remover a água purificada. Em uma outra modalidade, a suspensão líquida aquosa é um intermediário do processo de produção de betume ou lama efluente compreendendo areia
30 ou argila. Ainda em uma outra modalidade, o líquido purificado é água potável.

Em uma outra modalidade, a presente invenção é um método para purificar minério de carvão. O método compreende tratar uma lama aquosa do minério de carvão com um depressor antes ou durante uma operação de classificação de tamanho ou densidade que recupera carvão purificado tendo, com relação ao minério de carvão, uma menor quantidade
35 de uma impureza selecionada do grupo que consiste em mercúrio, nitrogênio, enxofre, silício, cinza e pirita, em que a impureza é medida em uma base livre volátil. O depressor compreende uma resina modificada da maneira aqui descrita. Em uma outra modalidade, o car-

vão purificado tem, com relação ao minério de carvão, uma menor quantidade de mistura e/ou um valor de BTU maior por peso unitário. Em uma outra modalidade, o carvão purificado tem, com relação ao minério de carvão, uma menor quantidade de todas as impurezas selecionadas do grupo que consiste em mercúrio, nitrogênio, enxofre, silício, cinza e pirita.

Em uma outra modalidade, a menor quantidade é menos que uma quantidade em um carvão de referência purificado recuperado na operação de classificação de tamanho, mas sem tratar a lama aquosa com o depressor. Em uma outra modalidade, a operação de classificação de tamanho ou densidade é selecionada do grupo que consiste em uma separação por ciclone, uma separação de meio pesado, filtração, classificação, e combinações destes.

Em uma outra modalidade, a presente invenção é um método para purificar água compreendendo um cátion metálico. O método compreende tratar a água com a resina modificada supradescrita e remover pelo menos uma porção do cátion metálico por filtração para produzir água purificada (por exemplo, água potável). Em uma outra modalidade, a etapa de remoção compreende filtração da membrana. Em uma outra modalidade, o cátion metálico é selecionado do grupo que consiste em As^{+5} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Hg^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , e misturas destes. Ainda em uma outra modalidade, a resina base é modificada adicionalmente com um grupo funcional aniônico.

Estas e outras modalidades são aparentes da seguinte Descrição detalhada.

Descrição Resumida dos Desenhos

A figura 1 ilustra o desempenho, na flotação de uma amostra de minério de potássio moído, de resinas de uréia-formaldeído modificadas pelo agente de acoplamento de silano tendo um peso molecular na faixa de 400-1.200 gramas/mol. O desempenho é mostrado com relação às resinas não modificadas (isto é, sem um agente de acoplamento de silano adicionado) e também com relação a uma amostra de controle de goma guar.

Descrição Detalhada da Invenção

Todos os usos

A resina modificada que é usada nos processos de separação da presente invenção compreende uma resina base que é o produto de reação de um amina primário ou secundário e um aldeído. O amina primário ou secundário, em virtude de ter um átomo de nitrogênio que não é completamente substituído (isto é, que não é parte de um amina terciária ou quaternária), pode reagir com um aldeído para formar um aduto. Se formaldeído é usado como o aldeído, por exemplo, o aduto é um aduto metilolado tendo funcionalidades de metilol reativo. Com o propósito da presente invenção, aminas primários e secundários representativos usados para formar a resina base, incluem compostos tendo pelo menos dois grupos funcionais amina ou amida, ou compostos amidina tendo pelo menos um de cada desses grupos. Tais compostos incluem uréias, guanidinas, e melaminas, que podem

ser substituídos em seus átomos de nitrogênio de amina respectivos com radicais alifáticos ou aromáticos, em que pelo menos dois átomos de nitrogênio não são completamente substituídos. Aminas primários são freqüentemente usados. Representativa dessas é uréia, que tem um baixo custo e está amplamente disponível comercialmente. No caso de uréia, se desejado, pelo menos uma porção desta pode ser substituída com amônia, alquilaminas primários, alcanolaminas, poliaminas (por exemplo, diaminas primários de alquila tal como etileno diamina e triaminas primários de alquila tal como dietileno triamina), poli-alcanolaminas, melamina ou outras triazinas substituídas por amina, diciandiamida substituída ou uréias cíclicas (por exemplo, etileno uréia), Aminas primários, aminas secundários e alquilaminas, aminas terciários e alquilaminas, guanidina, e derivados de guanidina (por exemplo, cianoguanidina e acetoguanidina). Sulfato de alumínio, fosfatos cíclicos e ésteres de fosfato cíclicos, ácido fórmico ou outros ácidos orgânicos podem também ser usados em conjunto com uréia. A quantidade de qualquer um desses componentes (ou se usados em combinação então sua quantidade combinada), se incorporada na resina para substituir parte da uréia, tipicamente variará de cerca de 0,05 a cerca de 20 % em peso dos sólidos da resina. Estes tipos de agentes promovem resistência a hidrólise, flexibilidade, baixas emissões de aldeído e outras características, da maneira percebida pelos versados na tecnologia.

O aldeído usado para reagir com o amina primário ou secundário da maneira supradescrita, para formar a resina base, pode ser formaldeído, ou outros aldeídos alifáticos tais como acetaldeído e propionaldeído. Aldeídos também incluem aldeídos aromáticos (por exemplo, benzilaldeído e furfural), e outros aldeídos tais como aldol, glioxal, e crotonaldeído. Misturas de aldeídos podem também ser usadas. Geralmente, em virtude de sua disponibilidade comercial e custo relativamente baixo, formaldeído é usado.

Na formação da resina base, a formação inicial de um aduto entre o amina e o aldeído é bem conhecida na tecnologia. A taxa da reação de adição de aldeído é geralmente altamente dependente do pH e do grau de substituição obtido. Por exemplo, a taxa de adição de formaldeído na uréia para formar sucessivamente um, dois ou três grupos metilol foi estimado ser na razão de 9:3:1, embora tetrametiloluréia não seja normalmente produzida em uma quantidade significativa. A reação de formação de aduto tipicamente procede em uma taxa favorável em condições alcalinas e assim na presença de um catalisador alcalino adequado (por exemplo, amônia, hidróxidos de metal alcalino, ou hidróxidos de metal alcalino terroso). Hidróxido de sódio é mais amplamente usado.

Em valores de pH suficientemente altos, é possível que reação de formação de aduto aconteça essencialmente na ausência de reações de condensação que aumentam o peso molecular da resina por polimerização (isto é, que avance a resina). Entretanto, para a formação de resinas condensadas de baixo peso molecular da reação adicional do aduto

amina-aldeído, a mistura da reação é geralmente mantida em um pH maior que cerca de 5 e tipicamente de cerca de 5 a cerca de 9. Se desejado, um ácido tal como ácido acético pode ser adicionado para ajudar o controle do pH e, portanto, na taxa de condensação e finalmente no peso molecular da resina condensada. A temperatura da reação é normalmente na faixa de cerca de 30 °C a cerca de 120 °C, tipicamente menos que cerca de 85 °C, e freqüentemente a temperatura de refluxo é usada. Um tempo de reação de cerca de 15 minutos a cerca de 3 horas, e tipicamente de cerca de 30 minutos a cerca de 2 horas, é usado na preparação da resina de amina-aldeído condensada de baixo peso molecular do amina primário ou secundário e materiais de partida de aldeído.

Vários aditivos podem ser incorporados, antes ou durante a reação de condensação, a fim de conferir as propriedades desejadas na resina de amina-aldeído modificada final. Por exemplo, goma guar; carboximetilcelulose ou outros polissacarídeos tais como alginatos; ou polióis tais como álcoois polivinílicos, pentaerititol, ou Jeffol™. Polióis (Hunstman Corporation, Salt Lake City, Utah, USA) podem ser usados para alterar a viscosidade e consistência da resina de amina-aldeído condensada, que quando usada para preparar a resina de amina-aldeído modificada, pode melhorar seu desempenho em flotação em espuma e outras aplicações. De outra forma, sais amônio quaternário incluindo cloreto de dialil dimetil amônio (ou análogos tal como cloreto dialil dietil amônio) ou agentes de alquilação incluindo epícloroidrina (ou análogos tal como epibromoidrina) podem ser usados para aumentar a carga catiônica da resina de amina-aldeído condensada, que quando usada para preparar a resina de amina-aldeído modificada, pode melhorar seu desempenho em certas separações de sólido/líquido (por exemplo, desidratação de argila) discutido a seguir. Dessa maneira, tais aditivos podem reagir mais efetivamente na resina de amina-aldeído modificada do que ser meramente misturados com a resina após sua preparação.

Produtos de reação de condensação dos adutos de amina-aldeído, amida-aldeído, e/ou amidina-aldeído supradescritos incluem, por exemplo, aqueles produtos resultantes da formação de (i) ligações de metileno entre nitrogênios de amido pela reação de grupos alquiloíla e amino, (ii) ligações éter metileno pela reação de dois grupos alquiloíla, (iii) ligações de metileno a partir das ligações de éter metileno com a remoção subsequente de formaldeído, e (iv) ligações de metileno dos grupos alquiloíla com a remoção subsequente de água e formaldeído.

Geralmente, na preparação da resina base, a razão molar de aldeído:amina primário ou secundário é de cerca de 1,5:1 a cerca de 4:1, que refere-se à razão de moles de todos aldeídos para moles de todos os aminas, amidas, e amidinas reagidos para preparar a resina base durante o curso da formação de aduto e reações de condensação supradescritos, quer realizados separadamente ou simultaneamente. Uma resina é normalmente preparada em pressão ambiente. A viscosidade da mistura da reação é freqüentemente usa-

da como um substituto conveniente para o peso molecular da resina. Portanto a reação de condensação pode ser interrompida quando uma viscosidade desejada é obtida após um tempo suficientemente longo e em uma temperatura suficientemente alta. Neste ponto, a mistura da reação pode ser resfriada e neutralizada. Água pode ser removida por destilação a vácuo pra dar uma resina com um teor de sólidos desejado. Qualquer de uma ampla variedade de procedimentos convencionais usados para reagir aminas primários e secundários e componentes de aldeído pode ser usado, tais como adição de monômero estagiado, adição de catalisador estagiado, controle de pH, modificação da amina, etc., e a presente invenção não está limitada a nenhum procedimento particular.

Uma resina base representativa para o uso nos processos de separação da presente invenção é uma resina de uréia-formaldeído. Da maneira supradescrita, uma porção da uréia pode ser substituída por outro amina e/ou amidas reativos e uma porção da formaldeído pode ser substituído por outros aldeídos, para fornecer várias propriedades desejáveis, sem fugir da caracterização da resina base como uma resina de uréia-formaldeído. Resinas de uréia-formaldeído, quando usadas como a resina base, podem ser preparadas a partir de monômeros de uréia e formaldeído ou de pré-condensados de maneira bem conhecida pelos versados na tecnologia. Geralmente, a uréia e formaldeído reagem em uma razão molar de formaldeído para uréia (F:U) na faixa de cerca de 1,75: a cerca de 3:1, e tipicamente em uma razão molar formaldeído:uréia (F:U) de cerca de 2:1 a cerca de 3:1, a fim de fornecer espécies metiloladas suficientes para reticulação de resina (por exemplo, uréias di- e tri-metiloladas). Geralmente, a resina de uréia-formaldeído é uma dispersão altamente diluível em água, se não uma solução aquosa.

Em várias modalidades, a condensação continua naturalmente até um ponto tal que a resina de uréia-formaldeído de base tenha um peso molecular médio (M_n), maior que cerca de 100 gramas/mol, e freqüentemente maior que cerca de 300 gramas/mol. Bons resultados nos processos de separação foram obtidos com pesos moleculares de resina base de uréia-formaldeído na faixa de cerca de 400 a cerca de 4.000 gramas/mol e também na faixa de cerca de 400 a cerca de 1.200 gramas/mol. Da maneira conhecida na tecnologia, o valor de M_n de uma amostra de polímero tendo uma distribuição de pesos moleculares definida como:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

onde N_i é o número de espécies de polímero tendo unidades repetidas de i e M_i é o peso molecular das espécies de polímero tendo unidades repetidas de i . O peso molecular médio é tipicamente determinado usando cromatografia de permeação de gel (GPC), usando solvente e procedimentos padrões bem conhecidos pelos versados na tecnologia.

Uma resina de uréia-formaldeído cíclica pode também ser empregada e preparada, por exemplo, de acordo com procedimentos descritos na patente U.S. 6.114.491. Reagentes de uréia, formaldeído e amônia são usados em uma razão molar de uréia:formaldeído:amônia que pode ser cerca de 0,1 a 1,0:cerca de 0,1 a 3,0:cerca de 0,1 a 1,0.

Estes reagentes são carregados para um vaso de reação mantendo ainda a temperatura abaixo de cerca de 70 °C. (160 °F.), freqüentemente cerca de 60 °C. (140 °F.). A ordem da adição não é crítica, mas é importante ter cuidado durante a adição de amônia em formaldeído (ou formaldeído em amônia), em virtude da reação exotérmica. De fato, em virtude da forte exoterma, pode ser preferido carregar o formaldeído e a primeira uréia, seguido pela amônia. Esta seqüência de adição permite ter vantagem da endoterma causada pela adição de uréia em água para aumentar a taxa de adição de amônia. Uma base pode ser exigida para manter um condição alcalina durante todo o cozimento.

Uma vez que todos os reagentes estão no vaso de reação, a solução resultante é aquecida em um pH alcalino entre cerca de 60 e 105 °C. (cerca de 140 a cerca de 220 °F.), freqüentemente cerca de 85 a 95 °C. (cerca de 185 a 205 °F.), por 30 minutos até 3 horas, dependendo da razão molar e temperatura, ou até a reação ser completa. Uma vez que a reação é completa, a solução é resfriada até a temperatura ambiente para armazenagem. A solução resultante é armazenada estável por diversos meses em condições ambientes. O pH é entre 5 e 11.

O rendimento é normalmente cerca de 100 %. As resinas de uréia cíclicas freqüentemente contêm pelo menos 20 % de compostos de triazona e triazona substituída. A razão de uréias cíclicas para uréias di-e tri- substituídas e uréias mono-substituídas varia com a razão molar dos reagentes. Por exemplo, uma resina de uréia cíclica tendo a razão molar de 1,0:2,0:0,5 U:F:A resultou em uma solução caracterizada por C¹³-NMR e contendo aproximadamente 42,1 % de uréias cíclicas, 28,5 % de uréias di/tri substituídas, 24,5 % de uréias mono-substituídas, e 4,9 % livre de uréia. Uma resina de uréia cíclica tendo a razão molar de 1,0:1,2:0,5 U:F:A resultou em uma solução caracterizada por C¹³-NMR e contendo aproximadamente 25,7 % de uréias cíclicas, 7,2 % de uréias di/tri substituídas, 31,9 % de uréias mono-substituídas, e 35,2 livre de uréia.

Além do mais, a resina de uréia-formaldeído cíclica pode ser preparada por um método tal como descrito na patente U.S. 5.674.971. A resina de uréia cíclica é preparada reagindo uréia e formaldeído em um processo de pelo menos duas etapas e opcionalmente três etapas. Na primeira etapa, conduzida em condições de reação alcalina, uréia e formaldeído reagem na presença de amônia, a uma razão molar F/U entre cerca de 1,2:1 e 1,8:1. A amônia é fornecida em uma quantidade suficiente para produzir uma razão molar amônia/uréia entre cerca de 0,05:1 e 1,2:1. A mistura reage para formar uma resina de triazona/triazina cíclica ou de uréia cíclica.

Compostos de triazona solúveis em água podem também ser preparados reagindo uréia, formaldeído e um amina primário da maneira descrita nas patentes U.S. 2.641.584 e 4.778.510. Estas patentes também descrevem aminas primários adequados tal como, mas sem limitações, alquil aminas tais como metil amina, etil amina, e propil amina, hidroxiaminas inferiores tal como etanolamina, cicloalquilmonoaminas tais como ciclopentilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina, e poliaminas lineares. O amina primário pode ser substituído ou não substituído.

No caso de uma uréia-formaldeído cíclica ou uma resina de uréia-formaldeído, versados na tecnologia reconhecem que os reagentes de uréia e formaldeído estão comercialmente disponível em muitas formas. Qualquer forma que é suficientemente reativa e que não introduz frações estranhas deletérias às reações desejadas e produtos de reação pode ser usada na preparação de resinas de uréia-formaldeído usadas na invenção. Por exemplo, formas comumente usadas de formaldeído incluem paraforma (formaldeído polimerizado sólido) e soluções de formalina (soluções aquosas de formaldeído, algumas vezes com metanol, em 37 por cento, 44 por cento, ou 50 por cento das concentrações de formaldeído). Formaldeído também é disponível como um gás. Qualquer dessas formas é adequada para o uso em preparar uma resina base de uréia-formaldeído. Tipicamente, as soluções de formalina são usadas como a fonte de formaldeído. Para preparar a resina base da presente invenção, formaldeído pode ser substituído totalmente ou em parte com qualquer dos aldeídos supradescritos (por exemplo, glioxal).

Similarmente, uréia é comumente disponível em uma variedade de formas. Uréia sólida, tais como grânulos, e soluções de uréia, tipicamente soluções aquosas, estão comercialmente disponíveis. Qualquer forma de uréia é adequada para o uso na prática da invenção. Por exemplo, muitas soluções de uréia-formaldeído comercialmente preparadas podem ser usadas, incluindo produtos de uréia-formaldeído combinados tal como Uréia-Formaldeído Concentrado (por exemplo, UFC 85) da maneira revelada nas patentes U.S. 5.362.842 e 5.389.716.

Também, resinas de uréia-formaldeído tal como os tipos vendidos por Georgia Pacific Resinas, Inc., Borden Chemical Co., e Neste Resins Corporation podem ser usadas. Estas resinas são preparadas tanto como condensados de baixo peso molecular quanto como adutos que, da maneira supradescrita, contêm grupos metilol reativos que podem passar por condensação para formar polímeros de resina, tipicamente nas faixas de peso molecular médio descritas previamente. As resinas conterão geralmente pequenas quantidades de uréia e formaldeído não reagidos (isto é, livre), bem como uréias cíclicas, uréia monometioladas, e uréias di- e tri-metiloladas. As quantidades relativas dessas espécies podem variar, dependendo das condições de preparação (por exemplo, a razão molar formaldeído:uréia usada). O balanço dessas resinas é geralmente água, amônia, e formalde-

ido. Vários aditivos conhecidos na tecnologia, incluindo estabilizadores, promotores de cura, cargas, extensores, etc., podem também ser adicionados à resina base.

Resinas modificadas da presente invenção são preparadas modificando a resina base, da maneira supradescrita, com um agente de acoplamento que é altamente seletivo para ligar com materiais sólidos indesejáveis (por exemplo, areia ou argila) e/ou espécies iônicas tais como cátions de metal a ser separados nos processos de separação/purificação da presente invenção. Sem se ligar a nenhuma teoria, acredita-se que o agente de acoplamento melhore a capacidade da resina base, que, em uma modalidade, é geralmente catiônica (isto é, leva uma carga mais geralmente negativa do que positiva) para atrair a maioria das superfícies de argila, que são geralmente aniônicas (isto é, levam uma carga geralmente mais negativa do que positiva). Estas diferenças em características eletrônicas entre a resina base e argila podem resultar na atração mútua nos múltiplos sítios e mesmo no compartilhamento potencial dos elétrons para formar ligações covalentes. As interações de carga positiva-negativa que permitem que partículas de argila sejam atraídas para a resina base são potencialmente explicadas por diversas teorias, tais como teoria hospedeiro-convidado (incluindo podantes), teoria de base ácida dura-macia, interações dipolo-dipolo, e interações Orbital molecular ocupado de maior energia-Orbital molecular não ocupado de menor energia (HOMO-LUMO), ligação de hidrogênio, energia de ligação livre de Gibbs, etc.

O agente de acoplamento pode ser adicionado antes, durante, ou após a reação de formação de aduto, da maneira supradescrita, entre o amina primário ou secundário e o aldeído. Por exemplo, o agente de acoplamento pode ser adicionado após um aduto amina-aldeído ser formado em condições alcalinas, mas antes de reduzir o pH do aduto (por exemplo, por adição de um ácido) para efetuar reações de condensação. Normalmente, o agente de acoplamento é covalentemente ligado à resina base por reação entre um grupo funcional reativo da resina base do agente de acoplamento e uma fração da resina base.

O agente de acoplamento pode também ser adicionado após as reações de condensação que produziram um polímero de baixo peso molecular. Por exemplo, o agente de acoplamento pode ser adicionado após aumentar o pH do condensado (por exemplo, por adição de uma base) para parar as reações de condensação. Vantajosamente, observou-se que a resina base pode ser suficientemente modificada introduzindo o agente de acoplamento na resina condensada a um pH alcalino (isto é, acima de pH 7), sem avançar apreciavelmente o peso molecular da resina. Tipicamente, a resina condensada é na forma de uma solução aquosa ou dispersão da resina. Quando substituídos, silanos são usados como agentes de acoplamento, eles podem efetivamente modificar a resina base em condições alcalinas e tanto em temperaturas ambientes quanto elevadas. Qualquer temperatura associada com formação de aduto ou formação condensada durante a preparação da

resina base, da maneira supradescrita, é adequada para incorporação do agente de acoplamento para modificar a resina base. Assim, o agente de acoplamento pode ser adicionado à mistura amina-aldeído, aduto, ou condensado a uma temperatura variando de ambiente a cerca de 100 °C. Geralmente, uma temperatura elevada de cerca de 35 °C. A cerca de 45 °C. é usada para obter uma taxa de reação desejável, por exemplo, entre a grupo reativo da resina base do silano substituído e a própria resina base. Como com as reações de condensação da resina descritas previamente, a extensão desta reação pode ser monitorada pelo aumento na viscosidade da resina solução ou dispersão com o tempo.

Alternativamente, em alguns casos um agente de acoplamento de silano pode ser adicionado ao líquido que deve ser purificado (por exemplo, a lama de flotação em espuma) e que contém a resina base, a fim de modificar a resina base *in situ*.

Agentes de acoplamento representativos que podem modificar a resina base da presente invenção e que também têm a seletividade ou afinidade de ligação desejada para impurezas tais como areia, argila, e/ou espécies iônicas incluem silanos substituídos, que possuem tanto uma grupo reativo de resina base (por exemplo, um organogruppo funcional) quanto um segundo grupo (por exemplo, um grupo trimetoxissilano) que pode aderir, ou interagir com impurezas indesejáveis (especialmente materiais siliciosos). Sem se ligar a nenhuma teoria, o segundo grupo pode efetuar a aglomeração dessas impurezas em partículas ou flocos maiores (isto é, por floculação), mediante tratamento com a resina modificada. Isto facilita sua remoção. No caso de separações de flotação em espuma do minério, este segundo grupo do agente de acoplamento promove o seqüestro tanto de impurezas ganga quanto materiais desejados (por exemplo, argila de caulim) na fase aquosa, na qual a resina base é solúvel ou com a qual a resina base tem um alta afinidade. Isto melhora a separação de materiais de valor da fase aquosa por flotação com um gás tal como ar.

Grupos reativos de resina base representativos dos agentes de acoplamento de silano incluem, mas sem limitações, frações contendo ureído (por exemplo, grupos ureidoalquila), frações contendo amino (por exemplo, grupos aminoalquila), frações contendo enxofre (por exemplo, grupos mercaptoalquila), frações contendo epóxi (por exemplo, grupos glicidoxialquila), frações contendo metacrilato (por exemplo, grupos metacriloxialquila), frações contendo vinila (por exemplo, grupos vinilbenzilamino), frações contendo alquila (por exemplo, grupos metila), ou frações contendo haloalquila (por exemplo, grupos cloroalquila). Agentes de acoplamento de silano substituído representativos da presente invenção, portanto, incluem silanos substituídos por ureído, silanos substituídos por amino, silanos substituídos por enxofre, silanos substituídos por epóxi, silanos substituídos por metacrilato, silanos substituídos por vinila, silanos substituídos por alquila, e silanos substituídos por haloalquila.

É também possível que o agente de acoplamento de silano seja substituído com mais que um grupo reativo de resina base. Por exemplo, o átomo de silício tetravalente do agente de acoplamento de silano pode ser independentemente substituído com dois ou três dos grupos reativos de resina base supradescritos. Alternativamente, ou adicionalmente, substituição com múltiplos grupos reativos de resina base, o agente de acoplamento de silano pode também ter múltiplas funcionalidades de silano, para aumentar a intensidade ou capacidade do agente de acoplamento em ligação tanto com impurezas de ganga tal como areia quanto com materiais desejados tal como argila de caulim. O grau de sililação do agente de acoplamento de silano pode ser aumentado, por exemplo, incorporando grupos silano adicionais no agente de acoplamento ou reticulando o agente de acoplamento com frações contendo silano adicional. O uso de múltiplas funcionalidades de silano pode mesmo resultar em uma orientação diferente entre o agente de acoplamento e superfície de argila (por exemplo, afinidade entre a superfície de argila e múltiplos grupos silano no "lado" do agente de acoplamento, versus afinidade entre um grupo silano simples na "cabeça" do agente de acoplamento).

Os agentes de acoplamento de silano também compreendem um segundo grupo, da maneira supradescrita, que inclui a porção silano da molécula, que é tipicamente substituída com um ou mais grupos selecionado de alcóxi (por exemplo, trimetóxi), acilóxi (por exemplo, acetóxi), alcoialcóxi (por exemplo, metoxietóxi), arilóxi (por exemplo, fenóxi), aroilóxi (por exemplo, benzoilóxi), heteroarilóxi (por exemplo, furfuróxi), haloarilóxi (por exemplo, clorofenóxi), heterocicloalquilóxi (por exemplo, tetraidrofurfuróxi), e similares. Agentes silano de acoplamento representativos, tendo tanto grupos reativos de resina base quanto segundos grupos (por exemplo, grupo reativos de ganga) da maneira supradescrita, para o uso em modificar a resina base, portanto incluem ureidopropiltrimetoxissilano, ureidopropiltriethoxissilano, aminopropiltrimetoxissilano, aminopropiltriethoxissilano, aminopropilmetildietoxissilano, aminopropilmetildimetoxissilano, aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, aminoetilaminopropiltriethoxissilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxissilano, dietilenotriaminopropiltrimetoxissilano, dietilenotriaminopropiltriethoxissilano, dietilenotriaminopropilmetildimetoxissilano, dietilenotriaminopropilmetildietoxissilano, cicloexilaminopropiltrimetoxissilano, hexanediaminometiltriethoxissilano, anilinometiltrimetoxissilano, anilinometiltriethoxissilano, dietilaminometiltriethoxissilano, (dietilaminometil)metildietoxissilano, metilaminopropiltrimetoxissilano, tetrassulfeto de bis(trietoxisililpropil), dissulfeto de bis(trietoxisililpropil), mercaptopropiltrimetoxissilano,

mercaptopropiltriethoxissilano, mercaptopropilmetildimetoxissilano, 3-tiocianatopropiltriethoxissilano, isocianatopropil trietilsilano, glicidoxipropiltrimetoxissilano, glicidoxipropiltriethoxissilano, glicidoxipropilmetildietoxissilano, glicidoxipropilmetildimetoxissilano, metacriloxipropiltrimetoxissilano, metacriloxipropiltriethoxissilano, metacriloxipropil-

metildimetoxissilano, cloropropiltrimetoxissilano, cloropropiltriethoxissilano, clorometiltriethoxissilano, clorometiltrimetoxissilano, diclorometiltriethoxissilano, viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, viniltris(2-metoxietóxi)silano, viniltriacetoxissilano, alquilmetiltrimetoxissilano, vinilbenzilaminotrimetoxissilano, (3,4-epoxicicloexil)etiltrimetoxissilano, amino-
 5 propiltriphenoxissilano, aminopropiltribenzoiloxissilano, aminopropiltrifurfuroxissilano, aminopropiltri(o-clorofenóxi)silano, aminopropiltri(p-clorofenóxi)silano, aminopropiltri(tetraidrofurfuróxi)silano, ureidossilano, mercaptoetiltriethoxissilano e viniltriclorossilano, metacriloxipropiltri(2-metoxietóxi)silano.

Outros agentes de acoplamento de silano representativos incluem aminoalquilsilanos oligoméricos tendo, como um grupo reativo de resina base, dois ou mais grupos aminoalquila ou alquilamino repetidos ligados em sucessão. Um exemplo de um aminoalquilsilano oligomérico é a solução Silane A1106, disponível com o nome industrial Silquest (GE Silicones-OSi Specialties, Wilton, Conn., USA), que acredita-se ter a fórmula geral $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_n$, em que n é de 1 a cerca de 3. Aminossilanos modificados
 10 tal como uma solução de triaminossilano (por exemplo, Silane A1128, disponível com o mesmo nome industrial e do mesmo fornecedor) podem também se empregados.

Outros agentes de acoplamento de silano representativos são os silanos substituídos por amino substituídos por ureído da maneira supradescrita. Exemplos específicos desses são ureidopropiltrimetoxissilano, ureidopropiltriethoxissilano, aminopropiltrimetoxissilano, e aminopropiltriethoxissilano.
 20

Polissiloxanos e derivados de polissiloxano podem também ser usados como agentes de acoplamento, da maneira supradescrita, para melhorar o desempenho da resina modificada de base em separações de sólido/líquido. Polissiloxano derivados incluem aqueles poliorganossiloxanos obtidos da mistura de resinas orgânicas com resinas de polissiloxano para incorporar várias funcionalidades deles, incluindo funcionalidades de uretano, acrilato, epóxi, vinila, e alquila.
 25

Sílica e/ou silicatos podem ser usados em conjunto (por exemplo, adicionados como um componente de combinação) com a resina modificada da presente invenção para aumentar potencialmente sua afinidade tanto com impurezas de ganga quanto materiais desejados (por exemplo, argila de caulim), especialmente materiais siliciosos incluindo areia e argila. Outros agentes que podem ser usados para melhorar o desempenho de resinas modificadas nos processos de separação da presente invenção incluem polissacarídeos, álcool polivinílico, poliacrilamida, bem como flocculantes conhecidos (por exemplo, alginatos). Estes agentes podem similarmente ser usados com resinas de uréia-formaldeído modificadas em que, da maneira supradescrita, pelo menos uma porção da uréia é substituída com amônia ou um amina da maneira supradescrita (por exemplo, alquilaminas primários, alcanolaminas, poliaminas, etc.). De outra forma, tais agentes po-
 30
 35

dem também ser usados com as resinas modificadas, que são adicionalmente modificadas com grupos funcionais aniônicos (por exemplo, sulfonato) ou estabilizadas pela reação com um álcool (por exemplo, metanol), da maneira descrita a seguir.

Sílica na forma de uma solução de sílica aquosa, por exemplo, está disponível pela Akzo Nobel com a marca registrada "Bindzil" ou pela DuPont com a marca registrada "Ludox". Outros graus de solução estão disponíveis tendo vários tamanhos de partícula de sílica coloidal e contendo vários estabilizadores. A solução pode ser estabilizada por álcali, por exemplo, hidróxido de sódio, potássio ou lítio ou hidróxido de amônio quaternário, ou por um amina orgânico solúvel em água tal como alcanolamina.

Silicatos, tais como silicatos de álcali e metal alcalino terroso (por exemplo, silicato de lítio, silicato de sódio-lítio, silicato de potássio, silicato de magnésio, e silicato de cálcio), bem como silicato de amônio ou um silicato de amônio quaternário, podem também ser usados na preparação de uma resina modificada. Adicionalmente, combinações ou misturas de sílica-silicato coloidal estabilizadas, da maneira descrita na patente U.S. 4.902.442, são aplicáveis.

Nos processos de separação da presente invenção, particularmente observou-se bom desempenho durante a preparação da resina modificada usando uma quantidade de agente de acoplamento representando cerca de 0,01 % a cerca de 5 % do peso de uma solução ou dispersão da resina base, tendo um teor de sólidos de cerca de 30 % a cerca de 90 %, tipicamente de cerca de 45 % a cerca de 70 %. Em geral, menores quantidades de adição de agente de acoplamento não obtêm modificação apreciável da resina base, embora maiores quantidades não melhorem o desempenho o bastante para justificar o custo do agente de acoplamento adicionado. Quando uma mistura de agentes de acoplamento é usada, o peso total da mistura é normalmente nesta faixa. Uma quantidade especialmente desejada de agente de acoplamento adicionado é de cerca de 0,1 % a cerca de 2,5 % do peso de uma solução ou dispersão de resina base tendo um teor de sólidos na faixa dada anteriormente.

Alternativamente, independente do teor de sólidos da solução ou dispersão de resina base, o agente de acoplamento é geralmente empregado em uma quantidade de cerca de 0,01 % a cerca de 17 %, e tipicamente de cerca de 0,1 % a cerca de 8,3 %, do peso dos sólidos da resina base. Estas faixas representativas de agente de acoplamento adicionado, com base no peso da própria resina base, não se aplicam apenas a soluções ou dispersões da resina, mas também às formas "líquidas" da resina base modificada tendo pouco ou nenhum solvente ou agente de dispersão adicionado (por exemplo, água). Estas faixas também geralmente se aplicam quando a base é o peso de amina e aldeído combinado, da maneira descrita previamente, que reage para formar a resina base. Geralmente, pelo menos cerca de 90 % em peso, e tipicamente pelo menos cerca de 95 % em peso,

desses componentes amina e aldeído reagem, a fim de reduzir as quantidades de componentes de amina e aldeído não reagidos livres, utilizando-as dessa forma mais eficientemente na produção do polímero de resina base, e minimizando qualquer efeitos deletérios (por exemplo, vaporização no ambiente) associados com estes componentes em sua forma livre. Da maneira descrita previamente, a resina modificada pode também ser preparada adicionando o agente de acoplamento na mistura da reação de amina e aldeído usada para formar a resina base. A quantidade ideal de agente de acoplamento depende de inúmeros fatores, incluindo o teor de sólidos da resina base, o tipo de resina base e o agente de acoplamento particular, a pureza da lama de minério bruto a ser beneficiada ou suspensão líquida a ser purificada, etc.

As resinas de amina-aldeído modificadas para o uso nos processos de separação da presente invenção podem ser empregadas na forma de uma solução ou dispersão tendo um teor de sólidos da resina geralmente variando de cerca de 0,1 % a cerca de 90 % em peso. Resinas de amina-aldeído modificadas típicas contêm de cerca de 40 % a cerca de 100 % de sólidos da resina ou não voláteis, e freqüentemente de cerca de 55 % a cerca de 75 % de não voláteis. Tais resinas podem, entretanto, ser diluídas em um menor teor de sólidos (por exemplo, abaixo de cerca de 30 % em peso), por exemplo, usando uma solução de salmoura juntamente com um espessador tal como poli(ácido acrílico) para armazenagem. O teor dos não voláteis é medido pela perda de peso mediante aquecimento de uma pequena amostra (por exemplo, 1-5 gramas), da composição a cerca de 105 °C. por cerca de 3 horas. Quando uma forma essencialmente "líquida" da resina modificada, tendo pouco ou nenhum componentes voláteis, é empregada, a resina pura pode ser adicionada à lama de flotação em espuma ou dispersão líquida a ser purificada, de maneira que uma solução ou dispersão de resina aquosa seja formada *in situ*. Formas líquidas das resinas de amina-aldeído modificadas podem ser obtidas partir de soluções ou dispersões destas resinas usando técnicas de secagem convencional, por exemplo, secagem por aspersão. Em alguns casos, um teor de sólidos da resina maior que cerca de 90 % em peso pode ser usado. Formas da resina de amina-aldeído modificada em altos níveis de sólidos como esses incluem líquidos viscosos, géis, substâncias fundidas, ou formas sólidas incluindo grânulos, protuberância, floco, ou pós tais como materiais secos por aspersão.

Soluções ou dispersões aquosas das resinas modificadas da presente invenção serão geralmente um líquido claro ou um líquido tendo uma aparência branca ou amarela. Eles terão tipicamente uma viscosidade Brookfield de cerca de 75 a cerca de 500 cps e um pH de cerca de 6,5 a cerca de 9,5. O teor de formaldeído livre e teor de uréia livre de resina de soluções de uréia-formaldeído tipicamente são cada qual abaixo de 5 %, e normalmente são cada qual abaixo de 3 %, e freqüentemente são cada qual abaixo de 1 %. Um baixo teor de formaldeído é geralmente obtido em virtude da preocupação com a saú-

de associado com exposição a emissões de formaldeído. Se desejado, "captadores de formaldeído" convencionais que são conhecidos para reagir com formaldeído livre podem ser adicionados para reduzir o nível de formaldeído na solução. Alternativamente, o uso de um agente de acoplamento de silano que é reativo com formaldeído pode também abaixar o teor de níveis de formaldeído livre indicados anteriormente. Tais agentes de acoplamento de silano que reduzem níveis de formaldeído livre incluem silanos substituídos por amino e seus derivados sulfonados (silanos substituídos por amina sulfonada). Baixas quantidades de uréia livre são também desejáveis, mas por razões diferentes. Sem se ligar a nenhuma teoria, embora uréia livre possa tornar por si própria modificada por um agente de acoplamento (por exemplo, ela pode reagir para ter o peso molecular exigido, (1) em separações de flotação em espuma, para "ligar" tanto as impurezas de ganga quanto os materiais desejados (por exemplo, argila de caulim) a sua interação com bolhas de ar ascendentes, (2) na purificação de dispersões líquidas, para aglomerar um número suficientemente grande de partículas de contaminante sólido nos flocos, ou (3) na remoção de espécies iônicas das soluções aquosas, para ligar essas espécies a uma molécula de tamanho suficiente para retenção por filtração. Em particular, observou-se que polímeros de resina tendo um peso molecular médio maior que cerca de 100 gramas/mol, e freqüentemente maior que cerca de 300 gramas/mol apresentam a massa necessária para promover separações eficientes.

Flotação em espuma

Quando usadas como depressores em separações de flotação em espuma, resinas modificadas da presente invenção, em virtude de sua alta seletividade, fornece bons resultados em níveis de adição econômica. Por exemplo, as resinas modificadas podem ser adicionadas em uma quantidade de cerca de 100 a cerca de 1.000 gramas, e tipicamente de cerca de 400 a cerca de 600 gramas, com base em solução de resina ou dispersão peso, por tonelada métrica de material (por exemplo, minério contendo argila) que deve ser purificado por flotação em espuma. Em geral, a quantidade ideal de adição para uma separação particular pode ser facilmente acertada pelos versados na tecnologia na visão da presente revelação. Esta quantidade ideal de adição depende do número de fatores, incluindo o tipo e quantidade de impurezas.

Resinas modificadas da presente invenção podem ser aplicadas na flotação em espuma de uma ampla variedade de materiais de valor (por exemplo, minerais ou metais tal como fosfato, potassa, cal, sulfato, gesso, ferro, platina, ouro, paládio, titânio, molibdênio, cobre, urânio, cromo, tungstênio, manganês, magnésio, chumbo, zinco, argila, carvão, prata, grafite, níquel, bauxita, bórax, borato, ou hidrocarbonetos de alto peso molecular tal como betume). Freqüentemente, o material bruto a ser purificado e recuperado contém areia ou argila, para que os depressores de resina modificada aqui descritos sejam especi-

almente seletivos.

Embora argila seja freqüentemente considerada uma impureza em beneficiamento de minério metal mineral ou convencional, ela pode também estar presente em quantidades relativamente grandes, como o componente principal a ser recuperado. Algumas argilas, por exemplo, argila de caulim, são minerais valiosos em inúmeras aplicações, tal como cargas minerais na fabricação de papel e borracha. Assim, um processo de flotação em espuma no qual a resina modificada da presente invenção é empregada, envolve a separação de argila a partir de um minério contendo argila. As impurezas em tais minérios são geralmente metais e seus óxidos, tal como óxido de ferro e dióxido de titânio, que são preferencialmente flotados por meio de flotação em espuma. Outras impurezas de minérios contendo argila incluem carvão. Impurezas originalmente presentes na maioria de caulim de Georgia, que são preferencialmente flotados no método de purificação da presente invenção, incluem titânia que tem ferro e vários minerais tal como mica, ilmenita, ou turmalina, que são geralmente também contendo ferro.

Assim, a argila, que seletivamente se associa com a resina modificada da presente invenção, é separadamente recuperável dos metais, óxido de metais, e carvão. Na purificação de argila, é freqüentemente vantajoso empregar, em conjunto com a resina modificada da presente invenção como um depressor, um coletor aniônico tal como ácido oléico, um floculante tal como poliacrilamida, um dispersante de argila tais como um ácido graxo ou um ácido ascórbico, e/ou óleos para controlar a formação de espuma.

Outro processo de flotação em espuma representativo da presente invenção envolve o beneficiamento de carvão, fosfato ou potassa, bem como outros metais e minerais de valor supradiscutidos, no qual a remoção de materiais siliciosos de ganga tais como areia e/ou argila e outras impurezas é um fator importante na obtenção de economia de processo favorável. Minérios de potássio e outros minérios, por exemplo, geralmente compreendem uma mistura de minerais além do silvito (KCl), que é desejavelmente recuperado no concentrado de espuma. Estes incluem haleto (NaCl), argila, e minerais de carbonato que não são solúvel em água, tais como silicatos de alumínio, calcita, dolomita, e anidrito. Outras impurezas de minério incluem óxidos de ferro, óxidos de titânio, titânia que tem ferro, mica, ilmenita, turmalina, silicatos de alumínio, calcita, dolomita, anidrito, ferromagnesiano, feldspato, e detritos ou vários outras impurezas sólidas tal como rocha ígnea e solo. No caso de beneficiamento de carvão, materiais sólidos não combustíveis tais como carbonato de cálcio e magnésio são considerados impurezas.

Uma abordagem, particularmente no refinamento de minérios contendo argila, envolve a modificação adicional da resina base com um grupo funcional aniônico, da maneira descrita com maiores detalhes a seguir.

A resina modificada da presente invenção é também vantajosamente empregada

na separação de betume da areia e/ou argila que são coextraídas de depósitos de areia betuminosa naturais. Misturas de betume/areia que são removidas das areias betuminosas ou de alcatrão em diversas centenas de pés da superfície da terra são geralmente primeiro misturadas com água morna ou quente para criar uma lama aquosa da areia betuminosa, tendo uma baixa viscosidade que facilita seu transporte (por exemplo, por pipeline) para instalações de processamento. Solução de vapor e/ou cáustica pode também ser injetada para condicionar a lama para flotação em espuma, bem como qualquer número de outras etapas de purificação, descritas a seguir. A ventilação da lama contendo betume, compreendendo areia ou argila, resulta na flotação seletiva do betume, que permite sua recuperação como um produto purificado. Esta ventilação pode ser afetada agitando meramente a lama para liberar bolhas de ar e/ou introduzir uma fonte de ar na base da separação celular. A quantidade ideal de ar necessária para espumar o betume desejado, sem extrair contaminantes sólidos excessivos, é facilmente determinada pelos versados na tecnologia.

Assim, o uso do depressor da resina modificada da presente invenção vantajosamente promove a retenção das impurezas de areia e/ou argila em uma fração aquosa, que é removida da seção da base do vaso de flotação em espuma. Esta fração de bases é enriquecida (isto é, tem uma maior concentração de impurezas de areia e/ou argila, com relação a lama de betume inicial. A purificação de betume geralmente pode contar com dois ou mais estágios de separação de flotação. Por exemplo, a seção intermediária de um vaso de separação de flotação primária pode conter uma quantidade significativa de betume que pode finalmente ser recuperada em uma flotação secundária desta fração "de qualidade média".

A resina modificada pode também beneficiar a flotação em espuma de materiais de valor aqui descrita para remover contaminantes metálicos e metais pesados em particular, incluindo mercúrio, cádmio, chumbo e arsênico bem como compostos contendo estes metais pesados. O tratamento de uma lama de minério com a resina modificada pode alternativamente ser acompanhado, sem ser flotação em espuma, por qualquer dos tipos de separações discutidos a seguir (por exemplo, filtração, separação por ciclone, flotação sem o uso de bolhas de ar ascendentes, etc.), bem como flotação de ar dissolvido, da maneira discutida a seguir com relação à remoção de mercúrio do gesso sintético. No caso de remoção de contaminante de metal pesado, a purificação de carvão representa uma aplicação específica de maior significância ambiental. O carvão tipicamente contém, por exemplo, na ordem de 0,03-0,3 partes por milhões (ppm) de mercúrio total em peso, em uma base livre volátil (ou base não volátil, da maneira aqui descrita). Padrões regulatórios sempre rigorosos para emissões de mercúrio suspensos no ar, levou a exigências de sistemas de redução de mercúrio altamente efetivo (por exemplo, materiais absorventes de carbono ativado) em emissões de gás combustível das usinas de energia a carvão. A car-

ga em tais sistemas pode, portanto ser reduzida através do beneficiamento de minério de carvão que é empregado na geração de energia, a fim de reduzir o teor de mercúrio total presente nela. Atualmente, cerca de 100 milhões de toneladas de minério de carvão são processados usando flotação em espuma convencional.

5 Mercúrio pode também acumular em sistemas projetados para reduzir emissões de enxofre (basicamente S_2) das usinas de energia a carvão. A remoção e recuperação de enxofre, por exemplo, é freqüentemente realizado através de processos de dessulfuração de gás combustível que envolve esfregar (ou colocar em contato) os gases efluentes da combustão do carvão com uma solução alcalina aquosa que dissolve facilmente, reage, e
10 neutraliza os contaminantes de óxido de enxofre. Freqüentemente, um método economicamente atrativo de recuperação de enxofre envolve o uso de hidróxido de cálcio aquoso (ou cal) como o meio de esfregação, que reage com óxidos de enxofre para formar sulfato de cálcio, também conhecido como gesso sintético. A lama resultante de gesso sintético precipitado pode ser filtrada para reduzir seu teor de mistura e adicionalmente processada
15 em operações de gesso convencionais tal como na produção de placa de gesso prensado.

 A presença de mercúrio em carvão pode portanto finalmente levar a contaminação de mercúrio em gesso sintético produzida por meio de dessulfuração de gás combustível. Em particular, quantidades de traço de mercúrio gasoso em gás combustível tendem a coletar em soluções de esfregação alcalinas. Entretanto, cloreto de hidrogênio gasoso,
20 também normalmente presente em gás combustível, converte mercúrio elementar em $Hg-Cl_2$, que pode aderir às partículas de gesso sintético sólido precipitadas.

 O tratamento da lama de gesso sintético com um depressor compreendendo a resina modificada da presente invenção, combinado com flotação em espuma ou outros métodos de separação da maneira aqui descrita, permite uma redução no nível de contaminação de mercúrio. É também possível formar uma lama de gesso sintético que foi desidratada, por exemplo usando filtração da maneira supradescrita, e posteriormente tratar esta lama com a resina modificada, a fim de reduzir efetivamente a quantidade de mercúrio por meio de flotação em espuma. Preferivelmente, entretanto, as ineficiências associadas com desidratação e subsequente réidratação são evitados tratando a lama antes da
25 filtração do gesso sintético e submetendo esta lama a flotação em espuma. Em qualquer evento, métodos de beneficiamento representativos da presente invenção compreendem tratar uma lama de minério compreendendo carvão ou gesso sintético com um depressor compreendendo a resina de amina-aldeído modificada da presente invenção. No caso de gesso sintético, este material a ser purificado é preferivelmente formado, da maneira supradescrita, durante dessulfuração de gás combustível a partir de uma usina elétrica a
30 carvão.
35 carvão.

 O tratamento de uma lama de gesso sintético pode ser combinado com flotação

em espuma tanto durante quanto subsequente ao tratamento. O beneficiamento pode alternativamente envolver qualquer dos processos de separação aqui discutidos (por exemplo, filtração, classificação de tamanho ou densidade, etc.). Um processo particular de separação de interesse na remoção de mercúrio de gesso sintético é conhecido como flotação de ar dissolvido (DAF), que pode ser facilitado usando a resina modificada. O uso de DAF na remoção de alga e arsênico da água é descrito, por exemplo, por Wert et al., Proceedings--Water Quality Technology Conference (2003), p. 902-918. Independente da natureza da separação, entretanto, a recuperação e/ou pureza de gesso sintético purificado em um processo de separação para a remoção de mercúrio pode ser melhorada usando um ou mais agentes quelantes, da maneira discutida a seguir, em combinação com a resina modificada. Agentes quelantes particularmente usados na separação de mercúrio do gesso sintético não formarão apenas um complexo com mercúrio, mas conterão também uma funcionalidade que aumenta a capacidade das espécies complexadas reportar seletivamente para uma corrente desejada, tal como um concentrado de espuma (por exemplo, em uma flotação em espuma onde o produto de gesso sintético purificado é seletivamente abatido). Tais funcionalidades incluem aquelas comuns em coletores convencionais, que ajudam na flotação, ou aquelas que ajudam na solvatação ou solubilização do mercúrio complexado.

Em um processo de beneficiamento representativo usando flotação em espuma, o tratamento de lama de alimentação do carvão ou gesso sintético com a resina modificada pode ocorrer antes ou durante a flotação em espuma. Como um resultado de flotação em espuma, carvão purificado ou gesso sintético purificado pode ser seletivamente recuperado tanto no concentrado de espuma quanto seletivamente abatido nas corrente de componentes de fundo ou resíduos, dependendo das condições de operação particulares empregadas. Similarmente, mercúrio e compostos contendo mercúrio podem ser seletivamente flotados ou seletivamente abatidos. Parâmetros de flotação em espuma que determinam quais componentes são abatidos ou flotados em uma separação particular são bem conhecidos pelos versados na tecnologia. Normalmente, na flotação em espuma de gesso sintético, gesso sintético purificado é seletivamente abatido enquanto as quantidades relativamente menores de mercúrio e outros contaminantes são selecionados flotados. Ao contrário, a flotação em espuma de carvão é normalmente realizada de maneira que o carvão purificado seja seletivamente recuperado no concentrado de espuma enquanto mercúrio e outras impurezas são seletivamente recuperados nas corrente de componentes de fundo ou resíduos.

Em qualquer evento, quer contaminantes de mercúrio sejam seletivamente flotados quer abatido, sua separação do mineral de valor pode ser melhorado através do uso de um ou mais agentes quelantes convencionais em conjunto com a resina modificada. Um

agente quelante pode ser adicionado à lama de minério juntamente com a resina modificada, ou alternativamente antes ou após a resina modificada ser adicionada. Agentes quelantes adequados têm a capacidade de se ligar efetivamente ou formar um complexo ligante metálico com mercúrio. Agentes quelantes podem adicionalmente melhorar o beneficiamento de carvão removendo contaminantes de ferro e sulfeto de ferro (pirita) em particular. A redução tanto do teor de ferro quanto de enxofre do carvão purificado aumenta tanto seu valor combustível (através da redução de não combustíveis) bem como suas características de emissão de gás ácido (através da redução de enxofre).

Agentes quelantes incluem, por exemplo, carboxilatos multifuncionais tais como ácido hidroxietilenodiaminatriacético (HEDTA), ácido dietilenotriaminapentacético (DTPA), ácido etilenodiaminatetracético (EDTA), dietiltriaminapentacético (DTPA), e ácido nitrilotriacético (NTA), que são tipicamente usados em suas formas de sal de acetato correspondentes (por exemplo, suas formas de sal de sódio, tal como pentassódio DTPA ou trissódio NTA). Estes agentes quelantes incluem, por exemplo, aqueles na família Dissolvine.^{RTM} de produtos (Akzo-Nobel Functional Chemicals bv, Holanda), tais como Dissolvine.^{RTM} H-40, Dissolvine.^{RTM} D-40, Dissolvine.^{RTM} D-40-L, e Dissolvine.^{RTM} A-150-S. Sais de ácido oxálico (sais de oxalato) podem também ser empregados sozinhos ou em combinação com estes agentes quelantes. Aminoácidos são também usados como agentes tendo um grupo de ácido carboxílico que pode quelar com ferro e outros contaminantes metálicos. Quando usado em conjunto com a resina modificada, o grupo amina de um aminoácido pode reagir covalentemente na espinha dorsal da resina modificada, fornecendo dessa forma a resina modificada com uma funcionalidade de quelação desejada. Aminoácidos adequados incluem arginina, cisteína, serina, alanina, etc. Similarmente, agentes tais como caprolactam e outros amidas cíclicos podem ser hidrolisados para formar espécies tendo tanto grupos funcionais de aminoácido quanto ácido carboxílico que podem similarmente adicionar funcionalidade de quelação à resina modificada.

Outras classes de agentes quelantes incluem resinas tendo grupos funcionais que têm átomo de enxofre, tais como tiosemicarbazida e seus derivados. Tiosemicarbazida pode ser incorporado nas resinas tais como copolímeros de estireno-divinilbenzeno ou resinas de troca iônica tal como o Amberlite IRC-50.^{RTM} fracamente ácido. (Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa. USA). No último caso, o polímero resultante contém um anel quelado multidentado contendo sítios de doador O, N, e S. Um grupo funcional derivado de tiosemicarbazida representativo é diacetil-bis(N-metiltiosemicarbazona).

Outros aditivos contendo enxofre podem similarmente aumentar a eficiência (por exemplo, pureza e/ou recuperação do produto) de flotação em espuma na remoção de mercúrio do carvão ou gesso sintético, e podem portanto ser empregados em combinação com a resina modificada e ainda mais opcionalmente em combinação com um ou mais dos

agentes quelantes supradescritos. Espécies tendo um ou mais grupos funcionais mercapto, bem como um ou mais grupos funcionais ácidos, são efetivos nesta aplicação e estes incluem, por exemplo, 2,3 dimercaptopropanosulfonato de sódio (DMPS) e ácido 2,3 meso dimercaptosuccínico (DMSA). Outras espécies contendo enxofre tais como ácido alfa-lipóico, cisteína e glutathione podem também ser empregadas para a formação de complexos de mercúrio, resultando em melhor seqüestração de mercúrio nos componentes de fundo de flotação em espuma. Homólogos tioácido dos agentes quelantes de ácido carboxílico supradiscutidos, bem como seus derivados tioéster correspondentes, são também adequados com este propósito. Derivados contendo iodo de qualquer dos agentes quelantes supradiscutidos podem também ser efetivo na formação de complexos estáveis com mercúrio e outras impurezas metálicas. A eficiência associada com qualquer dada quantidade de qualquer dos agentes quelantes anteriores, compostos contendo enxofre, ou outros aditivos para qualquer aplicação particular podem ser facilmente acertados pelos versados na tecnologia, em vista da presente revelação. No caso de um dado enxofre contendo composto, sua eficiência não dependerá apenas da sua afinidade com contaminantes de mercúrio em carvão ou gesso sintético, mas também da sua fácil separação, tanto em seu estado complexado quanto não complexado, do produto purificado.

Outros aditivos que podem ser usados em combinação com a resina modificada, para melhorar potencialmente seu desempenho no beneficiamento de minério de carvão por flotação em espuma, incluem reagentes conhecidos, coletores, flotadores, promotores, e outros agentes usados neste serviço, da maneira descrita, por exemplo, por Laskowski, COAL FLOTATION AND FINE COAL UTILIZATION, Elsevier (2001).

Como um resultado de beneficiamento, a quantidade final de mercúrio total presente no minério (por exemplo, compreendendo carvão ou gesso sintético) é menos que a quantidade inicial (isto é, a quantidade inicial de mercúrio total é menor), com base no peso de voláteis livres. Em modalidades representativas, a quantidade final de mercúrio total é menos que cerca de 10 partes por bilhões (ppb), menos que cerca de 5 ppb, ou mesmo menos que 1 ppb. A quantidade final de mercúrio total pode variar, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 100 ppb, de cerca de 1 a cerca de 10 ppb, ou de cerca de 5 a cerca de 50 ppb. Qualquer método convencional (por exemplo, plasma de acoplamento indutível (ICP) ou análise de espectrometria de absorção atômica (AAS)) pode ser usado na determinação da quantidade total de mercúrio, que refere-se à quantidade de mercúrio presente tanto em forma elementar quanto na forma de compostos contendo mercúrio.

No caso de minério de carvão usado em usinas elétricas, a remoção de outras impurezas, além da metais pesados, pode aumentar significativamente o valor do combustível e/ou as emissões de combustão resultante do carvão purificado recuperado por meio de flotação em espuma ou outros processos de separação aqui discutidos. A redução de

nitrogênio e compostos contendo enxofre, por exemplo, é importante em muitos casos para conformidade com tolerâncias de emissão de óxido de nitrogênio e óxido de enxofre projetados para reduzir a prevalência desses precursores de chuva ácida no meio ambiente. Flotação em espuma de um minério de carvão impuro é convencionalmente empregada para melhorar dessa maneira a qualidade de sistema de estoque de alimentação de usina elétrica a carvão. A remoção de contaminantes indesejáveis com flotação em espuma pode ser facilitada tratando uma lama aquosa do minério de carvão impuro com uma resina modificada da presente invenção, tanto antes quanto durante a flotação em espuma. Beneficiamento de minério de carvão de flotação em espuma convencional é geralmente descrito, por exemplo, em http://www.cq-inc.com/Coal_Primer.pdf. Carvão purificado recuperado no concentrado de espuma pode ter uma menor quantidade, com relação ao carvão impuro, de uma impureza tais como nitrogênio, enxofre, silício, cinza, ou pirita. A redução dessas impurezas é determinada em uma base livre volátil, da maneira aqui descrita (por exemplo, com base no peso de voláteis livres).

A quantidade de impureza de nitrogênio refere-se à quantidade total de nitrogênio presente em compostos contendo nitrogênio em um amostra de carvão, expressa em termos de um fração de peso (ou por cento em peso, peso-ppm, etc.) do elemento com relação ao peso total da amostra livre volátil. Outras medidas e análises convencionais podem também ser usadas para comparar as quantidades relativas de nitrogênio nas amostras de carvão impuro e purificado, tal como medições do nitrogênio orgânico total, nitrogênio básico total, etc. Impurezas de enxofre e silício referem-se às quantidades totais de enxofre e silício presentes tanto na forma elementar quanto em compostos contendo estes elementos, também geralmente expressos como uma fração em peso com base no peso de voláteis livres. Silício geralmente representa uma porção significativa dos componente de cinza não combustível de carvão. Dessa maneira, beneficiamento para a redução na quantidade de cinza medida pode similarmente ser facilitado de acordo com métodos aqui descritos. Pirita (ou sulfeto de ferro) é também normalmente medido com base no peso de voláteis livres, para comparação da quantidade desta impureza no carvão purificado com relação àquele no minério de carvão impuro. Uma redução no teor de pirita de carvão reduz a quantidade de impureza de enxofre e também aumenta o valor do combustível (por exemplo, medido em BTU/lb).

Outros benefícios associados com o uso da resina modificada na flotação em espuma de carvão podem portanto incluir um valor de BTU maior por peso unitário, ou alternativamente (ou em combinação) uma menor quantidade de mistura. Em qualquer evento, a(s) menor quantidade(s) de um ou mais (por exemplo, duas ou mais, ou todas) das impurezas da maneira supradescrita, no carvão purificado recuperado no beneficiamento, usando flotação em espuma, de minério de carvão impuro, é/são preferivelmente menos que

a(s) quantidade(s) de referência(s) correspondente(s) em um carvão de referência purificado recuperado na mesma operação de flotação em espuma, mas sem usar a resina modificada. Níveis de mistura preferidos de carvão que é purificado de acordo com qualquer um dos métodos aqui descritos são menos que cerca de 12 % em peso, na faixa de cerca de 5
5 % a cerca de 12 % em peso, e na faixa de cerca de 5 % a cerca de 10 % em peso. Valores de combustível preferidos são maiores que cerca de 12.000 BTU/lb, e na faixa de cerca de 12.000 a cerca de 13.000 BTU/lb.

Geralmente, em qualquer processo de flotação em espuma de acordo com a presente invenção, pelo menos 70 % do material de valor (por exemplo, argila de caulim, fosfato, ou betume) são recuperados do material bruto (por exemplo, o minério contendo argila), com uma pureza de pelo menos 85 % em peso. Coletores convencionais conhecidos podem também ser usados em conjunto com resinas modificadas da presente invenção, quando usados como depressores. Estes coletores incluem, por exemplo, ácido graxos (por exemplo, ácido oléico, oleato de sódio, óleos de hidrocarboneto), aminas (por exemplo, dodecilamina, octadecilamina, ácido alfa-aminoarilfosfônico, e sarcosinato de sódio), e xantanato. Similarmente, depressores convencionais conhecidos na tecnologia para uma dada separação podem também ser combinados com os depressores de resina modificada. Por exemplo, no caso de flotação em espuma de minério de fosfato, depressores convencionais incluem goma guar e outros polissacarídeos hidrocoloidais, hexametáfosfato de sódio, etc. Agentes de formação de espuma convencionais que ajudam na coleta (por exemplo, metilisobutilcarbinol, óleo de pinho, e óxidos de polipropileno) podem também ser
10
15
20 usados, de acordo com prática de flotação normal, em conjunto com os depressores de resina modificada da presente invenção.

Em separações de flotação em espuma, o pH da lama ao qual são adicionadas as resinas modificadas da presente invenção, quando usadas como depressores, variará de acordo com o material particular a ser processado, da maneira percebida pelos versados na tecnologia. Comumente, os valores do pH variam de neutro (pH 7) a fortemente alcalino (por exemplo, pH 12). Reconhece-se que em alguns sistemas de flotação, por exemplo, em flotações de sulfeto de cobre, valores altos de pH (por exemplo, de cerca de 8 a cerca de 12,5) dão melhores resultados.
25
30

Tipicamente, em flotação em espuma para o beneficiamento de materiais sólidos tais como mineral ou minérios metálicos, os materiais brutos são normalmente primeiro moídos até o tamanho da "malha de liberação" onde a maioria dos materiais de partículas contendo valor é tanto partículas mineral e metálicas separadas quanto cristais de sal, e a ganga (por exemplo, argila e/ou areia) é misturada entre estas partículas. O material sólido pode ser moído para produzir, por exemplo, partículas de diâmetro de um oitavo de polegada antes da incorporação do material em uma solução de salmoura para produzir uma
35

lama aquosa. Após tritar e elamear o material, a lama pode ser misturada ou agitada em um processo de "esfregamento" que quebra a argila ou cinza em partículas muito finas que permanecem na salmoura como uma suspensão elameada. Algumas dessas argila ou cinza podem ser removidas por lavagem das partículas de minério, em uma suspensão aquosa contendo argila ou salmoura, antes da flotação em espuma. Também, como é conhecido na tecnologia, quaisquer operações de classificação de tamanho convencionais, algumas das quais são discutidas com maiores detalhes, podem ser empregadas adicionalmente para reduzir/classificar tamanho de partícula do material bruto, remover argila ou salmoura contendo cinza, e/ou recuperar pequenas partículas sólidas da salmoura elameada, antes da flotação em espuma. Tais operações de classificação de tamanho incluem adicionalmente trituração/classificação, ciclonização, e/ou hidro separação, quaisquer dos quais podem ser realizados com ou sem o uso de uma resina modificada.

O beneficiamento de minério de acordo com a presente invenção compreende tratar uma lama aquosa do minério com um depressor compreendendo uma resina modificada, da maneira aqui descrita. O tratamento da lama de minério com o depressor tipicamente envolve combinar o depressor e lama (por exemplo, adicionando o depressor à lama), normalmente de uma maneira tal que o depressor seja facilmente completamente disperso. O tratamento pode ocorrer antes ou durante flotação em espuma, ou antes ou durante qualquer dos outros processos de separação aqui descritos (por exemplo, filtração, separação por ciclone, flotação de ar dissolvido, etc.). No caso de tratamento antes da flotação de espuma, o tratamento pode também compreender condicionar o minério na presença do depressor, antes da flotação em espuma. O condicionamento pode ser benéfico em permitir que o depressor e lama de minério se misturem totalmente por um dado período de tempo, tipicamente de cerca de 30 segundos a cerca de 10 minutos, antes de submeter a mistura a ventilação ou flotação em espuma. Durante o tempo de condicionamento, o depressor pode ser associado, por exemplo, com material de ganga indesejável, melhorando dessa forma o desempenho da flotação em espuma subsequente. O condicionamento de uma mistura depressor/lama na ausência de ventilação ou flotação em espuma pode ocorrer em um vaso de condicionamento separado tal como um misturador ou célula de flotação mecânica, tubo, cilindro, etc. antes da transferência da mistura para uma célula de flotação em espuma. Alternativamente, o condicionamento pode ocorrer no mesmo vaso usado para flotação em espuma. As mesmas ou condições diferentes em termos de temperatura, pH, agitação, etc., podem ser usadas para o condicionamento e flotação em espuma. Condições típicas que podem ser empregadas em uma etapa de condicionamento incluem uma temperatura de cerca de 1 °C. A cerca de 95 °C. e um pH de pelo menos cerca de 2,0, e freqüentemente um pH de cerca de 3,0 a cerca de 7,0. Os mesmos agentes, da maneira convencionalmente usada e/ou aqui discutida, também podem ser incorporados na lama de

minério em uma etapa de condicionamento, além do depressor. Tais agentes incluem coletores, ativadores, agentes de formação de espuma, modificadores de pH, etc.

Em flotação em espuma, a lama, tipicamente tendo um teor de sólidos de cerca de 5 % a cerca de 50 % em peso, é transferida para uma ou mais células de flotação em espuma. O ar é forçado por meio dos componentes de fundo dessas células e uma fração relativamente hidrofóbica do material, tendo uma afinidade seletiva com as bolhas ascendentes, flutuam para a superfície (isto é, a espuma), onde ele é retirado da superfície e recuperado no concentrado de espuma. Um produto de componente de fundo que é hidrofílico com relação ao concentrado de espuma pode também ser recuperado. O processo pode ser acompanhado por agitação. Produtos comercialmente vendáveis podem ser preparados das frações separadas recuperadas dessa maneira, freqüentemente após as etapas convencionais adicionais, incluindo separação adicional (por exemplo, por centrifuga), secagem (por exemplo, em um forno a gás), classificação de tamanho (por exemplo, classificação), e refinamento (por exemplo, cristalização) são empregados.

A flotação em espuma da presente invenção pode, embora não sempre, envolver flotação em "células grosseiras" seguido por uma ou mais "limpezas" do concentrado grosseiro. Duas ou mais etapas de flotação podem também ser empregadas para recuperar primeiro um material de valor a granel compreendendo mais que um componente, seguido por uma flotação seletiva para separar estes componentes. Resinas modificadas da presente invenção, quando usado como depressores, podem ser usadas vantajosamente em qualquer dessas etapas para melhorar a recuperação seletiva de materiais desejados por meio de flotação em espuma. Quando múltiplos estágios de flotação em espuma são usados, as resinas modificadas podem ser adicionadas usando uma adição simples antes de múltiplas flotações ou elas podem ser adicionadas separadamente em cada estágio de flotação.

Outras separações

Em virtude de sua afinidade com contaminantes sólidos em suspensões líquidas, as resinas modificadas da presente invenção são aplicáveis em uma ampla variedade de separações, e especialmente aquela envolvendo a remoção de contaminantes siliciosos tais como areia, argila, e/ou cinza das suspensões líquidas aquosas ou lamas desses contaminantes. Tais suspensões aquosas ou lamas podem portanto ser tratadas com resinas modificadas da presente invenção, permitindo a separação efetiva de pelo menos uma porção dos contaminantes, em uma fração rica em contaminante, de um líquido purificado. Uma fração "rica em contaminante" refere-se a uma parte da suspensão líquida ou lama que é enriquecida em contaminantes sólidos (isto é, contém uma maior porcentagem de contaminantes sólidos do que originalmente presente na suspensão líquida ou lama). Ao contrário, o líquido purificado tem uma menor porcentagem de contaminantes sólidos do que

originalmente presente na suspensão líquida ou lama.

Os processos de separação aqui descritos são aplicáveis a "suspensões" bem como a "lamas" de partículas sólidas. Estes termos são algumas vezes definidos equivalentemente e algumas vezes são distintos com base na necessidade para a entrada de pelo menos alguma agitação ou energia para manter homogeneidade no caso de uma "lama." Em virtude de os métodos da presente invenção, aqui descritos, serem amplamente aplicáveis na separação de partículas sólidas do meio aquoso, o termo "suspensão" é indiferente de "lama" (e vice-versa) na presente especificação e reivindicações anexas.

A etapa de tratamento pode envolver adicionar uma quantidade suficiente da resina modificada para interagir eletronicamente tanto com contaminantes sólidos coagulados quanto floculados nos grandes aglomerados. A quantidade necessária pode ser facilmente determinada dependendo das inúmeras variáveis (por exemplo, o tipo e concentração de contaminante), como é facilmente observado pelos versados na tecnologia. Em outras modalidades, o tratamento pode envolver fazer contato com a suspensão líquida continuamente com um leito fixado da resina modificada, em forma sólida.

Durante ou após o tratamento de uma suspensão líquida com a resina modificada, o contaminante sólido coagulado ou floculado (que pode ser agora, por exemplo, na forma de grandes partículas ou flocos aglomerados) é removido. A remoção pode ser afetada por flotação (com ou sem o uso de bolhas de ar ascendentes da maneira descrita previamente com relação a flotação em espuma) ou sedimentação. A abordagem ideal para a remoção dependeria da densidade relativa dos flocos e outros fatores. Aumentando a quantidade de resina modificada que é usada para tratar a suspensão pode em alguns casos aumentar a tendência de os flocos de flutuarem sem ser decantados. Filtração ou peneiramento pode também ser um meio efetivo de remover os flocos aglomerados de particulados sólidos, independente de eles residirem predominantemente em uma camada da superfície ou em um sedimento.

Exemplos de suspensões líquidas que podem ser purificados de acordo com a presente invenção incluem fluidos de perfuração de poço de óleo e gás, que acumulam partículas sólidas de rocha (ou fluidos de perfuração) no curso normal de seu uso. Estes fluidos de perfuração (freqüentemente referidos como "lamas de perfuração") são importantes no processo de perfuração por diversas razões, incluindo transportar estes fluidos de perfuração da área de perfuração para a superfície, onde sua remoção permite que a lama de perfuração seja circulada novamente. A adição de resinas modificadas da presente invenção ao poço de óleo fluidos de perfuração, e especialmente fluidos de perfuração a base de água (isto é, aquosos), efetivamente contaminantes de partícula sólida coagulam ou floculam em grandes aglomerados (ou flocos), facilitando dessa forma sua separação por sedimentação ou flotação. As resinas modificadas da presente invenção podem

ser usadas em conjunto com flocculantes conhecidos por sua aplicação tal como poliacrilamidas ou polissacarídeos hidrocoloidais. Geralmente, no caso de suspensões de fluidos de perfuração de gás ou óleo a base de água, a separação dos contaminantes sólidos é suficiente para fornecer um fluido de perfuração purificado para usar novamente em operações de perfuração.

Outras suspensões aquosas de interesse prático incluem as suspensões ou salmoura aquosas contendo argila, que acompanham os processos de refinamento de minério, incluindo aqueles supradescritos. A produção de fosfato purificado da rocha de fosfato de cálcio minerada, por exemplo, geralmente baseia-se em múltiplas separações de particulados sólidos do meio aquoso, desta forma tais separações podem ser melhoradas usando a resina modificada da presente invenção. Geralmente no processo, fosfato de cálcio é extraído dos depósitos em uma profundidade média de cerca de 25 pés abaixo do nível da terra. A rocha de fosfato é inicialmente recuperada em uma matriz contendo areia e impurezas de argila. A matriz é primeiro misturada com água para formar uma lama, que, tipicamente após a agitação mecânica, é classificada para reter os seixos de fosfato e para permitir que partículas finas de argila passem através de uma lama de argila efluente com grandes quantidades de água.

Estes efluentes contendo argila geralmente têm altas taxas de vazão e tipicamente carregam menos que 10 % de sólidos em peso e mais freqüentemente contêm apenas cerca de 1 % a cerca de 5 % de sólidos em peso. A desidratação (por exemplo, por sedimentação ou filtração) desta argila de resíduo, que permite que a reciclagem da água, possua um desafio significativo para regeneração. O tempo exigido para desidratar a argila, entretanto, pode ser diminuído através do tratamento da lama de argila efluente, obtido na produção de fosfato, com a resina modificada da presente invenção. A redução no tempo de sedimentação da argila permite o ré-uso eficiente da água purificada, obtida da desidratação de argila, na operação de produção de fosfato. Em uma modalidade do método de purificação, em que a suspensão líquida é uma lama efluente contendo argila de uma instalação de produção de fosfato, o líquido purificado contém menos que cerca de 1 % de sólidos em peso após um tempo de sedimentação ou desidratação menor que cerca de 1 mês.

Além dos seixos de fosfato que são retidos por classificação e a lama de argila efluente supradescritos, uma mistura de areia e partículas fina de fosfato é também obtida no processamento inicial da matriz fosfato minerada. A areia e fosfato nesta corrente são separados por flotação em espuma que, da maneira descrita anteriormente, podem ser melhorados usando a resina modificada da presente invenção como um depressor para a areia.

Na área de desidratação de lama, uma outra aplicação específica da resina modificada é na filtração de carvão das lamas contendo água. A desidratação de carvão é co-

mercialmente importante, uma vez que o valor de BTU por peso unitário e conseqüentemente a qualidade do carvão diminui com teor maior de água. Em uma modalidade da invenção, portanto, a resina modificada é usada para tratar uma suspensão ou lama aquosa contendo carvão antes da desidratação do carvão por filtração.

5 Da maneira aqui usada, "beneficiamento" refere-se no geral a qualquer processo para purificar e/ou melhorar a qualidade de um material de valor da maneira aqui descrita. No caso de purificação de minério de carvão, inúmeras operações de beneficiamento são convencionalmente usadas em um esforço para melhorar a qualidade de carvão que é queimado, por exemplo, em usinas elétricas de geração de eletricidade. Da maneira discu-
10 tida previamente, por exemplo, tais processos de melhoria de qualidade estão voltados para preocupações ambientais que têm resultado em menores tolerâncias para contaminantes metálicos tais como mercúrio e arsênico, bem como compostos contendo nitrogênio e enxofre que levam a chuva ácida. Flotação em espuma, da maneira discutida previamente, disponibiliza um método para a purificação de um minério de carvão por meio de trata-
15 mento de uma lama aquosa do minério com a resina modificada da presente invenção. O tratamento pode alternativamente ocorrer antes ou durante operações de classificação de tamanho ou densidade de carvão convencional para facilitar a redução na(s) quantidade(s) de uma ou mais das impurezas de mercúrio, nitrogênio, enxofre, silício, cinza e pirita no carvão purificado, em que estas impurezas são medidas com base no peso de voláteis livres
20 e da maneira descrita previamente. A resina de amina-aldeído modificada pode também ser usada em conjunto com operações de classificação de tamanho ou densidade para reduzir a mistura e/ou aumentar o valor do combustível do carvão purificado (por exemplo, medido em BTU/lb). Preferivelmente, a redução da(s) quantidade(s) de uma ou mais (por exemplo, duas ou mais ou todas) das impurezas da maneira supradescrita, no carvão purificado
25 recuperado na operação de classificação de tamanho ou densidade é/são preferivelmente menos que a(s) quantidade(s) correspondente(s) de referência(s) em um carvão de referência purificado recuperado na mesma operação de classificação de tamanho ou densidade, mas sem usar a resina de amina-aldeído modificada.

Em geral, a redução de uma das impurezas observada anteriormente no carvão
30 purificado, resulta em uma redução correspondente na quantidade de uma ou mais outras impurezas indesejadas. Por exemplo, uma redução em pirita geralmente leva a uma redução em mercúrio e outros materiais inorgânicos tal como cinza contendo silício. Em uma modalidade, o uso de uma ou mais operações de classificação de tamanho ou densidade em conjunto com a resina de amina-aldeído modificada resulta em uma redução em quan-
35 tidades de todas as impurezas observadas anteriormente.

Operações de classificação de tamanho ou densidade convencionais adequadas incluem separação por ciclone, separação de meio pesado (ou meio pesado ou meio den-

so), filtração, e classificação, quaisquer dos quais podem ser usados em combinação (por exemplo, serialmente ou em paralelo) um com o outro ou com flotação em espuma. Geralmente, estas operações precedem flotação em espuma para fornecer, em combinação com flotação em espuma, uma melhoria na qualidade ou carvão purificado atendendo a várias especificações (por exemplo, níveis de nitrogênio e enxofre) necessário para combustão em usinas elétricas de geração de eletricidade. Por exemplo, operações de ciclone apenas com água ou de clarificação processam uma corrente de alimentação de uma lama de minério de carvão bruto, que é alimentado tangencialmente sob pressão em um ciclone. Força centrífuga move material mais pesado para a parede do ciclone, onde ele é de modo subsequente tipicamente transportado para baixo fluxo no ápice (ou torneira). Partículas de carvão mais leves que são dispostas em direção do centro do ciclone são removidas por meio de um tubo (ou promotor de vórtex) para o alto fluxo. A densidade visada na qual as partículas leves e pesadas são separadas pode ser ajustada variando a pressão, o comprimento do promotor de vórtex e/ou diâmetro do ápice. Tais ciclones apenas com água ou de clarificação tratam tipicamente material na faixa de tamanho de 0,5-1 mm e podem envolver dois ou mais estágios de separação para melhorar a eficiência da separação.

A separação de meio pesado usa um meio líquido denso (por exemplo, magnetita em uma razão magnetita/água especificada) para flutuar partículas (por exemplo, carvão) tendo uma densidade abaixo da média e partículas depositadas (por exemplo, areia ou rocha) tendo uma densidade acima da média. A separação de meio pesado pode ser empregada em uma configuração "banho" profundo ou raso simples ou pode ser incluída como parte de uma separação por operação de ciclone para aumentar as forças de separação gravitacionais com forças centrífugas. Frequentemente, um ou mais estágios de uma separação por operação de ciclone de clarificação são seguidos por um ou mais estágios de separação de meio pesado por ciclone e uma ou mais etapas de classificação para produzir um estoque de alimentação de carvão apropriadamente dimensionado e purificado (por exemplo, um pré-condicionado ou pré-tratado) para flotação em espuma subsequente.

Uma outra aplicação significativa da resina modificada da presente invenção é na área de tratamento de esgoto, acompanhada por vários processos que são realizados para remover contaminantes da água residuária industrial e municipal. Tais processos dessa forma purificam esgoto para fornecer tanto água purificada que é adequada para remoção no meio ambiente (por exemplo, rios, correntes, e oceanos) bem como um lodo. Esgoto refere-se a qualquer tipo de água contendo resíduos que são normalmente coletadas em sistemas de esgoto e transferida para instalações de tratamento. Esgoto portanto inclui resíduos municipais dos banheiros (algumas vezes referido como "resíduo poluído") e pias,

banheiras, chuveiros, e cozinhas (algumas vezes referido como "água servidas"). Esgoto também inclui água de residuária industrial e comercial, (algumas vezes referido como "resíduo comerciável"), bem como escoamento de águas fluviais das áreas de armazenamento estacionárias tal como telhados e ruas.

5 Processos convencionais para purificar esgoto freqüentemente envolvem etapas preliminares primárias e secundárias. Etapas preliminares freqüentemente incluem a filtração ou classificação de grandes sólidos tais como madeira, papel, panos, etc., bem como areia grossa e brita, que normalmente danificariam as bombas. Etapas primárias subseqüentes são então empregadas para separar a maioria dos sólidos remanescentes por sedimentação em grandes tanques, onde um lodo rico em sólidos é recuperado do fundo destes tanques e processado adicionalmente. Uma água purificada é também recuperada e normalmente submetida a etapas secundárias envolvendo processos biológicos.

10 Assim, em uma modalidade da presente invenção, a purificação de água de esgoto por decantação ou sedimentação pode compreender tratar o água do esgoto, antes ou durante a decantação ou operação de sedimentação, com a resina modificada da presente invenção. Este tratamento pode ser usado para melhorar a operação de sedimentação (tanto em lote quanto contínuo), por exemplo, aumentando o tempo de residência exigido para efetuar uma dada separação (por exemplo, com base na pureza da água purificada e/ou o percentual de recuperação de sólidos no lodo). De outra forma, a melhoria pode ser manifestada na geração de uma maior pureza da água purificada e/ou uma maior recuperação de sólidos no lodo, por um dado tempo de sedimentação.

15 Após o tratamento de esgoto com a resina modificada da presente invenção e remoção de uma corrente de água purificada por sedimentação, é também possível que a resina seja modificada de modo subseqüente usado, ou introduzido, em etapas secundárias da maneira supradescrita para purificar adicionalmente a água. Estas operações secundárias normalmente se baseiam na ação de microorganismos de ocorrência natural para quebrar o material orgânico. Em particular, processos biológicos aeróbicos substancialmente degradam o teor biológico da água purificada recuperada das etapas primárias. Os microorganismos (por exemplo, bactéria e protozoários) consomem contaminantes orgânicos solúveis biodegradáveis (por exemplo, açúcares, gorduras, e outras moléculas orgânicas) e ligam muitas da maioria das frações menos solúveis nos flocos, dessa forma facilitando ainda mais a remoção de material orgânico.

25 Processos secundários se baseiam na "alimentação" do oxigênio dos microorganismos aeróbicos e outros nutrientes que permitem que eles sobrevivam e consumam contaminantes orgânicos. Vantajosamente, a resina modificada da presente invenção, que contém nitrogênio, pode servir como uma fonte de "alimento" para microorganismos envolvidos em tais etapas de processamento secundário, bem como potencialmente um floculan-

te adicional para materiais orgânicos. Em uma modalidade da invenção, portanto, o método de purificação de esgoto compreende adicionalmente, após remover a água purificada (na etapa de tratamento primário) por sedimentação, processar adicionalmente a água purificada na presença de microorganismos e a resina modificada, e opcionalmente com uma quantidade adicional de resina modificada, para reduzir a demanda de oxigênio bioquímico (BOD) da água purificada. Da maneira entendida na tecnologia, o BOD é uma medida importante de qualidade de água e representa o oxigênio necessário, em mg/1 (ou ppm em peso) por microorganismos para oxidar impurezas orgânicas por 5 dias. O BOD da água purificada após o tratamento com microorganismos e a resina modificada, é geralmente menos que 10 ppm, tipicamente menos que 5 ppm, e freqüentemente menos que 1 ppm.

A resina modificada da presente invenção pode também ser aplicada para a purificação de usina de polpa e papel efluentes. Estas correntes de resíduo aquoso normalmente contêm contaminantes sólidos na forma de materiais celulósicos (por exemplo, papel usado; casca de árvore ou outros elementos de madeira, tais como flocos de madeira, fitas de madeira, fibras de madeira, ou partículas de madeira; ou fibras de planta tais como fibras de palha de trigo, fibras de arroz, fibras de grama perene, fibras colmo de soja, fibras de bagaço, ou fibras de colmo de milho; e misturas destes contaminantes). De acordo com o método da presente invenção, a corrente efluente compreendendo um contaminante sólido celulósico é tratada com a resina modificada da presente invenção, de maneira que a água purificada possa ser removida por meio de sedimentação, flotação, ou filtração.

Na separação de betume das impurezas de areia e/ou argila da maneira descrita previamente, várias etapas de separação podem ser empregadas tanto antes quanto após a flotação em espuma da lama contendo betume. Estas etapas podem incluir classificação, filtração, e sedimentação, qualquer das quais pode se beneficiar do tratamento da lama de areia betuminosa com a resina modificada da presente invenção, seguido por remoção de uma porção dos contaminantes de areia e/ou argila em uma fração rica em contaminante (por exemplo, um fração de componentes de fundo) ou pela remoção de uma fração de betume purificado. Da maneira supradescrita com relação a efluentes de água processamento de minério de fosfato, que geralmente contêm partícula sólidas de argila, a etapa de tratamento pode compreender flocular estes contaminantes para facilitar sua remoção (por exemplo, por filtração). Água de efluentes residuários de instalações de processamento de betume similarmente conterá impurezas de areia e/ou argila e portanto se beneficiará do tratamento com a resina modificada da presente invenção para desidratá-la e/ou remover pelo menos uma porção dessas impurezas sólidas em uma fração rica em contaminante. Uma corrente de processo particular de interesse que é gerada durante a extração de betume é conhecida como "caldas finas maduras," que é uma suspensão aquosa de particulados sólidos finos que podem se beneficiar da desidratação. Geralmente,

no caso de areia e/ou argila contendo suspensões a partir de uma facilidade de produção de betume, separação dos contaminantes sólidos é suficiente para permitir a recuperação ou remoção de um líquido purificado ou corrente de água que podem ser reciclados do processo de betume.

5 O tratamento de várias correntes e efluentes intermediárias no processo de produção de betumes com a resina modificada da presente invenção não está limitada apenas a estas correntes de processo que são pelo menos parcialmente submetidas a flotação em espuma. Versados na tecnologia percebem facilmente, que outras técnicas (por exemplo, centrifugação por meio do "Processo Syncrude") para purificação de betume gerarão
10 intermediário aquoso e correntes de subproduto dos quais é desejável a remoção de contaminante sólido.

As resinas modificadas da presente invenção podem ser empregadas na remoção de particulados sólidos suspensos, tal como areia e argila, na purificação de água, e particularmente com o propósito de torná-la potável. Entretanto, resinas modificadas da presente
15 invenção têm a capacidade adicional de complexar cátions de metal (por exemplo, chumbo e cátions de mercúrio) permitindo que esses contaminantes indesejáveis sejam removidos em conjunto com particulados sólidos. Portanto, resinas modificadas da presente invenção podem ser usadas para tratar efetivamente água impura tendo tanto sólido contaminantes particulados bem como contaminantes de cátion metálico. Sem se ligar a nenhuma teoria,
20 acredita-se que frações eletronegativas, tal como o átomo de carbonil oxigênio na espinha dorsal do polímero da resina de uréia-formaldeído, complexo com cátions indesejados para facilitar suas remoção. Geralmente, esta complexação ocorre a um pH da água que é maior que cerca de 5 e tipicamente na faixa de cerca de 7 a cerca de 9.

Um outro mecanismo possível para a remoção de cátions de metal é com base
25 em sua associação com particulados sólidos negativamente carregados. Floculação e remoção desses particulados usarão portanto também, pelo menos até certo ponto, a remoção de cátions de metal. Independente do mecanismo, em uma modalidade, o tratamento e remoção de ambos desses contaminantes pode ser realizado de acordo com a presente invenção para produzir água potável.

30 A remoção de cátions de metal pode representar o meio predominante ou mesmo exclusivo de purificação de água que é afetado pela resina modificada, por exemplo quando a água a ser purificada contém pouco ou nenhum particulados sólidos. Formas sólidas da resina modificada podem ser usadas para remover cátions em um processo contínuo por meio do qual a água impura contendo cátions de metal continuamente passa através de um
35 leito fixado da resina. Alternativamente, formas solúveis da resina modificada, geralmente tendo um menor peso molecular, podem ser adicionadas à água impura a fim de tratá-la. Os cátions complexados neste caso podem ser removidos, por exemplo, por ultrafiltração a-

través de uma membrana porosa (por exemplo, polissulfona) tendo um corte de peso molecular que é menos que o peso molecular da resina modificada. Os métodos de purificação de água aqui descritos podem também ser usados em conjunto com métodos conhecidos incluindo osmose reversa, irradiação UV, etc.

5 Para aumentar a eficácia das resinas modificadas na complexação com cátions de metal, pode-se desejar modificar adicionalmente a resina base da maneira supradescrita com um ou mais grupos funcionais aniônicos. Tais modificações são conhecidas na tecnologia e podem envolver a reação da resina base ou resina modificada para incorporar o grupo funcional desejado (por exemplo, por sulfonação com metabissulfeto de sódio). Alternativamente, a modificação adicional é obtida durante a preparação da resina base (por exemplo, durante a condensação) incorporando um comonômero aniônico, tal como acrilato de sódio, tanto na resina base quanto no agente de acoplamento. Por exemplo, da maneira supradescrita, derivados de organopolissiloxana usados como agentes de acoplamento podem ser preparados incorporando adicionalmente funcionalidades de resina orgânica, tal como acrilato, no agente de acoplamento. Funcionalidades adicionais representativas com as quais a resina base ou resina modificada, incluindo uma resina de uréia-formaldeído, podem ser modificadas incluem os grupos funcionais aniônicos bissulfeto, acrilato, acetato, carbonato, azida, amida, etc. Os procedimentos para modificar a resina base com funcionalidades adicionais são conhecidos pelos versados na tecnologia. A incorporação de grupos funcionais aniônicos na resina base pode também ser empregada em separações envolvendo a purificação de lamas contendo partícula sólida de argila (por exemplo, por flotação em espuma, floculação, etc.), incluindo aquelas supradescritas, tal como na purificação de minério de argila de caulim. Sem se ligar a nenhuma teoria, sulfonação da resina base ou a incorporação de outros grupos funcionais aniônicos pode também aumentar a ligação de hidrogênio entre a resina base e a fase aquosa em volta para inibir a condensação da resina base ou de outra forma melhorar sua estabilidade.

Da maneira supradescrita, portanto, a presente invenção, em uma modalidade, é um método para purificar água contendo um cátion metálico tratando a água com uma resina modificada da maneira aqui descrita e que pode ser adicionalmente modificado com um grupo aniônico. A remoção de pelo menos uma porção dos cátions de metal pode ser afetada retendo-os em um leito fixado da resina modificada ou de outra forma filtrando-os. No último caso, a remoção por filtração tal como filtração da membrana é feita pela possível associação dos cátions de metal tanto diretamente com a resina modificada quanto indiretamente com a resina modificada por meio de particulados sólidos, com a qual a resina modificada tem afinidade. No caso de associação indireta, da maneira descrita anteriormente, floculação dos particulados sólidos também aglomerariam necessariamente pelo menos uma porção dos cátions de metal, que podem portanto ser removidos por flotação

ou sedimentação desses particulados.

A resina modificada da presente invenção é portanto vantajosamente usada para tratar água para a remoção de cátions de metal tal como arsênico, chumbo, cádmio, cobre, e mercúrio que são conhecidos por possuir riscos na saúde quando ingeridos. Estes cá-
5 tions incluem assim As^{+5} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Hg^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , e misturas destes. Geralmen-
te, um grau de remoção é afetado de maneira que a água purificada é essencialmente livre
de um ou mais dos cátions de metal anteriores. Por "essencialmente livre" entende-se que
a(s) concentração(s) de um ou mais cátion(s) metálico(s) de interesse é/são reduzido(s)
para concentração(s) ou abaixo daquela(s) considerada(s) de segurança (por exemplo, por
10 uma agência regulatória tal como o U.S. Enviromental Protection Agency). Portanto, em
várias modalidades representativas, a água purificada conterà na mais que de 10 ppb de
 As^{+5} , mais que cerca de 15 ppb de Pb^{+2} , mais que cerca de 5 ppb de Cd^{+2} , mais que cerca
de 1,3 ppm de Cu^{+2} , e/ou mais que cerca de 2 ppb de Hg^{+2} . Que é, geralmente pelo menos
um, tipicamente pelo menos dois, e freqüentemente todos, dos cátions supramencionados
15 estão nesses níveis de concentração patamares ou abaixo na água purificada.

Em qualquer das aplicações aqui descritas, é possível estabilizar a resina modifi-
cada da presente invenção pela reação com um álcool (isto é, eterificação). Sem se ligar a
nenhuma teoria, acredita-se que a eterificação de funcionalidades alquiloíla pendente pos-
sa inibir ainda mais a condensação da resina base (por exemplo, condensação de uma
20 resina de uréia-formaldeído com si própria). Isto pode finalmente impedir ou prevenir a pre-
cipitação da resina base durante armazenagem a longo prazo, de maneira que, com relação
a suas resinas não eterificadas correspondente, as resinas eterificadas podem ter maior
peso molecular sem uma perda de acompanhamento na estabilidade.

Eterificação envolve assim reagir os adutos ou condensados de amina-aldeído, ou
25 mesmo as resinas modificadas, da maneira supradescrita, com um álcool. Em uma modali-
dade, uma resina base de uréia-formaldeído é eterificada com um álcool tendo de 1 a 8
átomos de carbono, antes de sua modificação com um agente de acoplamento. Alcoois
representativos para o uso na eterificação incluem metanol (por exemplo, para efetuar me-
tilação), etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, e isobutanol. Em preparações exem-
30 plares de resinas base eterificadas, o aduto de amina-aldeído ou produto de reação con-
densada é aquecida a uma temperatura de cerca de 70 °C. A cerca de 120 °C. na presen-
ça de um álcool até que a eterificação seja completa. Um ácido tal como ácido sulfúrico,
ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, alume, cloreto de ferro, e outros
ácidos pode ser adicionado antes ou durante a reação com álcool. Freqüentemente, ácido
35 sulfúrico ou ácido fosfórico é empregado.

Todas as referências citadas nesta especificação, incluindo, sem limitação, todos
os pedidos de patente internacionais U.S. e patentes estrangeiras, bem como todos os

resumos, papéis (por exemplo, artigos de jornal, periódicos, etc.), e postagens na Internet, estão por meio desta incorporados pela referência nesta especificação na sua íntegra. A discussão das referências aqui pretende meramente sumarizar a declaração feita pelos seus autores e nenhuma admissão é feita que constitua qualquer referência a tecnologia anterior. Requerentes reservam o direito de desafiar a precisão e pertinência das referências citadas. Em vista do anterior, percebe-se que diversas vantagens da invenção são obtidas e outros resultados vantajosos obtidos.

As várias mudanças podem ser feitas nos métodos e composições anteriores sem fugir do escopo da invenção, deve-se entender que toda matéria contida neste pedido, incluindo todos os mecanismos teóricos e/ou modos de interação supradescritos, devem ser interpretados apenas como ilustrativos sem limitar de maneira alguma o escopo das reivindicações anexas.

Os exemplos seguintes são apresentados como representativos da presente invenção. Estes exemplos não devem ser interpretados como limitantes do escopo da invenção já que estas e outras modalidades equivalentes ficarão aparentes em vista da presente revelação e reivindicações anexas.

Flotação em espuma

EXEMPLO 1

Várias resinas de uréia-formaldeído foram preparadas com as resinas condensadas de baixo peso molecular, inicialmente em condições alcalinas para formar adutos de uréia metilolada, e em seguida em condições ácidas para formar o condensado. A reação de condensação foi interrompida elevando o pH da mistura da reação de condensação. Outras condições de preparação foram da maneira supradescritas. Estas resinas base são identificadas na Tabela 1 a seguir com relação a seu peso molecular (peso/mol) em gramas/mol e sua porcentagem em peso normalizado aproximado de espécies de uréia livre, uréia cíclica (uréia cíclica), uréia mono metilolada (Mono), e uréia di-/tri-metilolado combinada (Di/Tri). Em cada caso, as resinas base foram em uma solução tendo um teor de sólidos da resina de 45-70 %, uma viscosidade de 500 cps ou menos, e um teor de formaldeído livre menor que 5 % em peso.

TABELA 1

Resinas base de uréia-formaldeído					
ID	peso/mol ^a	Uréia livre	Uréia cíclica	Mono	Di/Tri
Resina A	406	8	39	30	23
Resina B*	997	5	50	22	23
Resina C e C***	500	6	46	25	23
Resina D	131	43	21	30	6

e D'***					
Resina E	578	0	18	10	72
Resina F	1158	1	44	11	44
Resina G	619	0	26	3	71

*Resina B é uma resina uréia-formaldeído muito estável, tendo um alto teor de uréia cíclica. Esta resina é descrita na patente U.S. 6.114.491.

**Resina C' foi formada adicionando, além de Silano #1 (descrito a seguir), 2 % em peso de dietilenotriamina e 2 % em peso de dicianidamida à mistura de uréia e formaldeído durante a preparação da resina.

***Resina D' foi formada adicionando 0,75 % em peso de éster fosfato cíclico à mistura de uréia e formaldeído durante a preparação da resina. Uma resina foi uma formulação molecular de baixo peso com um alto teor de uréia livre, essencialmente no formaldeído livre, e um alto teor de não voláteis (cerca de 70 % de sólidos). ^aPeso molecular médio determinado usando cromatografia de permeação de gel (GPC) com colunas PLgelTM. apropriadamente dimensionadas (Polymer Laboratories, Inc., Amherst, MA, USA), 0,5 % de ácido acético glacial/fase móvel de tetraidrofurano a 1.500 psi, e padrões de calibração poliestireno, fenol, e bisfenol-A.

As soluções de resina de uréia-formaldeído supradescritas foram modificadas por agentes de acoplamento de silano, a fim de preparar depressores da resina da presente invenção. Agentes de acoplamento de silano #1, #2, ou #3, todos silanos substituídos da maneira identificada na Tabela 2 a seguir, foram usados nestas preparações de resina modificada.

TABELA 2

Agentes de acoplamento de silano

ID	Tipo	Fonte
Silano #1	Ureidopropiltrimetoxissilano	Silano A1160 [#]
Silano #2	aminoalquilsilano Oligomérico	Silano A1106 [#]
Silano #3	Aminopropiltriethoxissilano	Silano A1100 [#]

[#]Disponível com o nome industrial Silquest (GE Silicones-OSi Specialties, Wilton, CT, USA)

EXEMPLO 2

As resinas de base de uréia-formaldeído anteriores descritas na Tabela 1 foram modificadas pelos agentes de acoplamento de silano #1, #2, e #3, da maneira descrita na Tabela 2, de acordo com procedimentos descritos previamente. A saber, o agente de acoplamento de silano foi adicionado à solução de resina base em uma quantidade de cerca de 0,1-2,5 % com base no peso da solução de resina, após a formação de um condensado de baixo peso molecular e a adição subsequente de uma base para aumentar o pH da solução

e parar as reações de condensação, da maneira supradescrita. A mistura alcalina da resina base e agente de acoplamento de silano foram em seguida aquecidos até uma temperatura de cerca de 35-45 °C. por cerca de 0,5-4 horas, até que uma viscosidade de cerca de 350-450 cps fosse obtida.

5 EXEMPLO 3

Várias resinas de amostras de uréia-formaldeído, representando tantas resinas não modificadas quantas resinas modificadas com agentes de acoplamento de silano da maneira observada anteriormente, junto com um controle depressor, foram testadas pela sua seletividade em remover areia siliciosa e impurezas de argila de minério de potassa por flotação em espuma, em um estudo de beneficiamento de escala laboratório. Em cada teste, a quantidade de depressor empregada por peso unitário de minério a ser beneficiado, o teor de sólidos da lama de minério, o pH da lama, a taxa de vazão de ar volumétrico por volume unitário da lama, a pureza do fosfato do minério antes do beneficiamento, e outras condições foram representativos de uma operação comercial. Em cada teste, o minério recuperado por flotação foi pelo menos 90 % do material de fosfato puro em peso. Uma goma guar comercialmente disponível foi usada como uma amostra de controle de depressor.

Nestes experimentos, o desempenho de cada depressor foi medido com base na quantidade de potassa que pode ser recuperado (isto é, flotado) em uma pureza especificada. Esta quantidade forneceu a medida de seletividade de cada depressor na ligação a materiais de ganga indesejáveis. Em outras palavras, tanto mais alta a seletividade de um depressor, tanto maior a quantidade de 90 % de fosfato puro que pode ser flotado. Os dados seguintes foram obtidos, como mostrado na Tabela 3 a seguir.

TABELA 3

Desempenho de depressores na recuperação de fosfato	
Depressor	Gramas de > 90 % de potássio flotado
Controle 1-goma guar	212
Resina A, modificada por Silano #1	230
Resina A, não modificada	85
Resina B, modificada por Silano #1	226
Resina B, não modificada	97
Resina C, modificadas por Silano #1	172
Resina C', modificadas por Silano #1	158
Resina D, modificadas por Silano #1	82 (média de 2 testes)
Resina D', não modificada	100
Resina E, modificada por Silano #1	215
Resina E, modificadas por Silano #2	232 (média de 2 testes)

Resina E, modificadas por Silano #3	226 (média de 2 testes)
Resina F, modificada por Silano #1	229
Resina F, modificadas por Silano #2	231
Resina F, modificadas por Silano #3	225
Resina G, modificada por Silano #1	223
Resina G, modificada por Silano #2	228
Resina G, modificada por Silano #3	224

Com base nos resultados anteriores, o uso de um agente de acoplamento de silano para modificar uma resina base de uréia-formaldeído, preferivelmente por meio de uma ligação covalente, pode melhorar dramaticamente o desempenho da resina como um depressor em flotação em espuma. Também, a vantagem do desempenho associado com o uso de um agente de acoplamento de silano torna mais evidente como o peso molecular da resina base é aumentado. Bom desempenho é especialmente obtido para resinas base tendo um peso molecular acima de cerca de 300 gramas/mol, antes da modificação. Isto é ilustrado na figura 1, mostrando o desempenho de resinas modificadas agente de acoplamento de silano comparadas a resinas não modificadas, para resinas tendo um peso molecular de cerca de 400 a cerca de 1.200 gramas/mol. Entretanto, o desempenho de resinas de uréia-formaldeído na faixa de peso molecular não é apreciavelmente afetado pelo uso de modificadores de resina adicionais (por exemplo, dietilenotriamina, dicianidamida, ésteres de fosfato, etc.) da resina base.

A figura 1 também ilustra que resinas modificadas por agente de acoplamento de silano tendo um peso molecular de cerca de 400 a cerca de 1.200 gramas/mol têm desempenho superior a sua contraparte não modificada e geralmente têm desempenho superior a goma guar, que é conhecida na tecnologia por ligar argila e talco, mas é consideravelmente mais cara.

Além disso, ao contrário de goma guar, os depressores da presente invenção mostraram seletividade substancialmente mais alta para a flotação de partículas de fosfato grossas. A quantidade comparativamente maior de material finos no fosfato purificado que foi flotado no teste com goma guar adicionaria significativamente à despesa associada com as operações de secagem e classificação jusante para produzir um produto vendável.

EXEMPLO 4

Uma amostra de um depressor da resina modificada da presente invenção foi testada pelo seu desempenho em uma usina de beneficiamento de potassa usando flotação em espuma, com relação a goma guar, que é atualmente empregada na usina como um depressor comercial de materiais de ganga. O depressor da presente invenção usado para este teste foi Resina F, modificada por Silano #2, da maneira descrita nos Exemplos 1-3 anteriores.

Para os testes comparativos, a quantidade de depressor empregada por peso unitário de minério a ser beneficiado, o teor de sólidos da lama de minério, o pH da lama, a taxa de vazão ar volumétrico por volume unitário da lama, a pureza mineral de potássio do minério antes do beneficiamento, e outras condições foram representativas de uma operação comercial. O desempenho de cada depressor foi medido com base na quantidade de fosfato que pode ser recuperado (isto é, flotado) em uma pureza especificada. Esta quantidade forneceu a medida de cada depressor se ligar seletivamente a materiais de ganga indesejáveis. Em outras palavras, quanto mais alta a seletividade de um depressor, tanto maior a quantidade de potassa que pode ser flotada em uma pureza especificada.

Com relação a goma guar, o depressor da presente invenção forneceu um aumento no rendimento de potassa purificado de cerca de 19 %. Além disso, o rendimento de partículas grosseiras do mineral de potassa desejado (cloreto de potássio) foi substancialmente mais alto usando a resina de uréia-formaldeído, modificada com um agente de acoplamento de silano. Por razões explicadas anteriormente, esta melhoria no rendimento de material grosseiro reduz os custos associados com exigências de energia do secador e outras operações a jusante, bem como o tempo de processamento geralmente necessário para refinamento adicional, antes da venda.

EXEMPLO 5

As resinas de uréia-formaldeído adicionais foram preparadas com as resinas condensadas da maneira descrita no Exemplo 1, mas com pesos moleculares geralmente mais altos. Estas resinas base são identificadas na Tabela 4 a seguir com relação a sua razão molar formaldeído : uréia (F:U), peso molecular (peso/mol) em gramas/mol e sua porcentagem em peso normalizado aproximado de espécies de uréia livre, uréia cíclica (uréia cíclica), uréia monometilolada (Mono), e uréia di-/tri-metilolada combinada (Di/Tri).

TABELA 4

Resinas base de uréia-formaldeído						
ID	F:U (molar)	peso/mol	Uréia livre	Uréia cíclica	Mono	Di/Tri
Resina H	2,73	3916	1	39	8	52
Resina I	2,15	1941	1	47	14	38
Resina J	1,97	1078	4	39	22	35
Resina K	1,86	503	7	25	28	40
Resina L	1,87	334	7	26	30	37

EXEMPLO 6

As resinas base de uréia-formaldeído anteriores descritas na Tabela 4 foram modificadas pelo agente de acoplamento substituído de silano #3 (aminopropiltrietoxissilano, Silano A1100, disponível com o nome industrial Silquest (GE Silicones-OSi Specialties,

Wilton, Conn., USA)), da maneira supradescrita na Tabela 2. A modificação dessas resinas base foi realizada de acordo com procedimentos supradescritos no Exemplo 2.

EXEMPLO 7

A resina modificada de amostras de uréia-formaldeído preparada no Exemplo 6 foi testada por seu desempenho em uma usina de beneficiamento de potassa, na qual a areia siliciosa e impurezas de argila foram removidos do minério de potassa por flotação em espuma. O minério recuperado (isto é, flotado), pelo menos 90 % do material de fosfato puro em peso, foi calculado para cada um dos depressores preparados no Exemplo 6, tanto em níveis de dosagem de minério bruto/depressor 1 lb/ton quanto 2 lb/ton. Esta recuperação foi expressa como o peso percentual do rendimento teórico. Em cada teste, o teor de sólidos da lama de minério, o pH da lama, a taxa de vazão de ar volumétrico por volume unitário da lama, a pureza do fosfato do minério antes do beneficiamento, e outras condições foram representativos de uma operação comercial. Os dados seguintes foram obtidos, da maneira mostrada na Tabela 5 a seguir.

TABELA 5

Desempenho de depressores em recuperação de fosfato		
	Percentual de recuperação de >90 % de potássio puro	
Depressor	dosagem 1 lb/ton (0,45 kg/ton)	dosagem 2 lb/ton (0,9 kg/ton)
Resina H, modificadas por Silano #3	30,60	33,56
Resina I, modificadas por Silano #3	18,24	21,05
Resina J, modificadas por Silano #3	23,84	27,08
Resina K, modificadas por Silano #3	24,75	27,33
Resina L, modificadas por Silano #3	26,11	31,28
Resina L, modificadas por Silano #3	27,35	33,86

Com base nos resultados anteriores, o uso de um agente de acoplamento de silano para modificar uma resina base de uréia-formaldeído, preferivelmente por meio de uma ligação covalente, fornece depressores tendo bom desempenho em beneficiamento de minério por meio de flotação em espuma. O uso de tais depressores foi confirmado para resinas base de uréia-formaldeído tendo pesos moleculares médios de cerca de 4.000

g/mole.

EXEMPLO 8

Uma resina de uréia-formaldeído (UF), modificada com um agente de acoplamento de silano da maneira supradescrita, foi testada por sua capacidade de reduzir o tempo de desidratação, por filtração, de vários contaminantes sólidos suspensos em lamas aquosas. Em cada experimento, uma amostra de 25 gramas de contaminante sólido foi uniformemente elameada com 100 gramas de 0,01 molar KNO_3 . O pH da lama foi medido. A lama foi em seguida submetida a filtração a vácuo usando um aparelho de funil Buchner de 12,7 cm de diâmetro padrão e papel de filtro Whatman de 11,0 cm de diâmetro # 1 qualitativo. O tempo de desidratação em cada caso foi o tempo exigido para recuperar 100 mL do filtrado através do papel de filtro.

Para cada contaminante sólido testado, um experimento controle foi corrido, seguido por um experimento idêntico, diferenciando apenas na (1) adição de 0,5-1 gramas de resina UF modificada por silano na lama e (2) misturando a lama por mais um minuto, após uma lama uniforme ser obtida mediante agitação. Resultados são mostrados a seguir na Tabela 6.

TABELA 6

Tempo de desidratação para lamas aquosas (25 gramas de contaminante sólido em 100 gramas de 0,01 M KNO_3)		
Sólido	Controle	Controle + 0,5-1 gramas Resina UF modificada por Silano
Geltone*	13,1 segundos	8,2
(pH da lama)	(8,1)	(8,5)
Bentonita	5,3	2,3
(pH da lama)	(8,8)	(8,8)
Grafite	8,1	5,2
(pH da lama)	(4,4)	(4,5)
Caulim	10,5	5,4
(pH da lama)	(3,3)	(3,7)
Talco (<10 micron)	2,0	1,3
(pH da lama)	(8,8)	(8,9)

Marca registrada para argila de montmorilonita

Os resultados anteriores demonstram a capacidade de resinas UF modificadas por silano, mesmo quando usadas em pequenas quantidades, de diminuir significativamente o tempo de desidratação para inúmeras partículas sólidas.

EXEMPLO 9

Uma outra resina de uréia-formaldeído (UF), modificada com um agente de acoplamento de silano da maneira supradescrita, foi testada por sua capacidade de reduzir o tempo de desidratação, por filtração, de contaminantes sólidos suspensos em uma lama aquosa. Testes de filtração foram conduzidos usando a resina base modificada sozinha e em combinação com ácido poliacrílico (PAA) em várias razões. Em cada caso, a taxa de filtração inicial bem como o tempo total exigido para a filtração (isto é, o tempo de desidratação), foi determinado. Resultados são mostrados a seguir na Tabela 7.

TABELA 7

Taxa de filtração inicial e tempo de desidratação para Cascalhos de Carlsbad		
Agente de desidratação (Resina UF/PAA modificada por Silano)	Taxa de filtração inicial (gramas/segundo)	Tempo de filtração total (segundos)
2 mL/0 mL	0,33	68
1 mL/2 mL	0,30	75,5
4 mL/1 mL	0,32	79
4 mL/2 mL	0,31	83,5
1 mL/1 mL	0,25	88
0 mL/0 mL	0,16	158
0 mL/2 mL	0,11	203

Os resultados anteriores demonstram a capacidade de resinas UF modificadas por silano, quando usadas tanto sozinhas quanto com um agentes de desidratação adicional, para melhorar a desidratação de sólidos suspensos em lamas aquosas.

EXEMPLO 10

Uma resina base de uréia-formaldeído, denotou Resina F na Tabela 1 anterior, foi modificada pelo agente de acoplamento substituído por silano #3 (aminopropiltrietoxissilano, Silano A1100, disponível com o nome industrial Silquest (GE Silicones-OSi Specialties, Wilton, Conn., USA)), da maneira supradescrita na Tabela 2. A modificação destas resinas base foi realizada de acordo com os procedimentos supradescritos em Exemplo 2.

A resina de amina-aldeído resultante modificada foi usada para tratar lamas aquosas de minério de carvão antes da operações de separação por ciclone, a fim de avaliar a eficiência da separação por ciclone em vários níveis de adição de resina. Uma separação por operação de ciclone processou partículas de carvão relativamente pequenas na alimentação tratadas com resina aquosa (ou depósito) em um ciclone de meio pesado. Uma segunda separação por operação de ciclone processou partículas de carvão relativamente grandes em alimentação tratadas com resina aquosa (ou depósito) em um ciclone de clarificação. Em cada nível de adição de resina, o carvão purificado, obtido como o produto combinado desses ciclones correu em paralelo, foi analisado por impurezas de cinza, enxofre, e mercúrio, bem como teor de mistura e valor do combustível, medidos em

BTU por lb. A temperatura das lamas variou de 22-35 °C., embora qualquer temperatura na qual as lamas são líquidas (por exemplo, de 0-55 °C.) pode ser teoricamente empregada. Os resultados do estudo de purificação de carvão são sumarizados na Tabela 8 a seguir. TABELA-US-00008 TABELA 8 Separação por ciclone de Lamas de minério de carvão

	Aquoso,	em várias resina de Níveis	adição de amina-aldeído Hvy Med	Clarificação Purificado	Purificado	Purificado	Ciclone,	Ciclone,	Carvão	Carvão	Carvão	Purificado	lb/ton resina	lb/ton resina	Cinza,	Enxofre	Mistura	Carvão	adicionado	adicionado	porcento em peso	porcento em peso	porcento em peso	BTU/lb
	0	0	11,93	1,25	8,64	11,882	0,1	0,25	10,78	1,18	6,45	12,364	0,25	0,5	10,39	1,14	6,42	12,598.						

Este estudo demonstrou a capacidade da resina de amina-aldeído modificada da presente invenção de melhorar a qualidade do produto de carvão que foi purificado em operações de classificação de tamanho ou densidade. As quantidades de cinza (contendo materiais de argila siliciosa), enxofre, e mistura no carvão purificado foram menos que as quantidades correspondentes obtidas no carvão purificado (isto é, um carvão de referência) processado nas mesmas operações de ciclone, mas sem a adição da resina. Consistente com estes resultados, o valor do combustível do carvão purificado aumentou com maior adição da resina de amina-aldeído modificada.

Embora nenhum traço de análises de mercúrio tenha sido realizado no carvão purificado, acredita-se que o composto contendo mercúrio predominante no minério de carvão foi sulfeto mercúrico. A redução observada na quantidade de enxofre, com relação ao carvão de referência recuperado na separação por ciclone sem adicionar resina de amina-aldeído, seria portanto esperado para aproximar a redução na quantidade de mercúrio. Assim, seria de se esperar que uma redução de 5,6 por cento em peso em mercúrio resultasse do uso de 0,1 lb/ton (45 g/t) e 0,25 g/ton (113 g/t) de resina adicionado a alimentação de ciclone de meio pesado e ciclone de clarificação, respectivamente, da maneira descrita no experimento anterior. Similarmente, seria de se esperar que uma redução de 8,8 por cento em peso em mercúrio resultasse do uso de 0,25 lb/ton (113 g/t) e 0,5 lb/ton (45 g/t) de resina adicionado a alimentação de ciclone de meio pesado e ciclone de clarificação, respectivamente, também da maneira descrita no experimento anterior.

EXEMPLO 11

A resina de amina-aldeído modificada supradescrita no Exemplo 10 foi testada por sua capacidade de melhorar a eficiência de um processo de beneficiamento de carvão usando flotação em espuma. Uma resina foi usada para tratar uma lama aquosa de minério de carvão impuro, contendo aproximadamente 10 a 15 por cento em peso de sólidos, adicionando a resina em vários níveis de adição. Tratar da lama antes da etapa de flotação em espuma também incluiu condicionamento da lama misturando a lama com o resina adicionada por cerca de 4 minutos, antes da iniciação da flotação em espuma em uma célula-

la de flotação em espuma convencionalmente usada para carvão. A quantidade de sólidos, expressa como uma porcentagem em peso, foi medida na corrente de produto (suspensão) da flotação em espuma, carregando o carvão purificado. O nível de mistura do carvão purificado (após a classificação) foi também determinado por análise. Na corrente dos "resíduos" (ou componentes de fundo) carregando os sólidos que foram abatidos na flotação em espuma, a quantidade de sólidos, expressa como uma porcentagem em peso, foi medida. Também foram medidas as quantidades de impurezas de enxofre e cinza coletadas durante um período de 1 hora de operação de estado estacionário. Uma análise adicional da corrente de resíduos foi conduzida para determinar a quantidade total de mercúrio em mg/litro. Três frascos separados foram corridos, com um experimento de referência realizado em cada frasco sem resina de amina-aldeído modificada adicionada. Os resultados deste estudo estão sumarizados na Tabela 9 a seguir.

TABELA 9

Flotação em espuma de lamas de minério de carvão impuro aquoso, em vários níveis de adição de resina de amina-aldeído						
lama aquosa de minério de carvão impuro lb/ton resina adicionada	Porcento em peso de corrente produto sólido	Porcento em peso de umidade de carvão purificado	Porcento em peso de corrente de resíduos sólidos	Corrente de De resíduos de Enxofre lb/hora	Corrente de resíduos de cinza lb/hora	Corrente de resíduos de mercúrio mg/1
FRASCO #1						
0 (referência)	37,2	12,7	1,13	41,92	222,4	0,0032
0,77	35,9	12,38	3,83	72,93	281,92	0,0063
FRASCO #2						
0 (referência)	37,05	12,25	1,62	46,82	183,68	n/a
1,98	26,83	11,82	5,44	96,31	322,56	n/a
FRASCO #3						
0 (referência)	36,76	11,13	1,27	41,10	150,72	0,0041
, 4,25	27,42	9,73	6,18	73,86	318,4	0,0058

Os resultados anteriores mostram que as quantidades de impurezas de cinza, enxofre e mercúrio aumentaram nos resíduos (contendo os sólidos rejeitados ou abatido) em cada caso onde a lama aquosa de minério de carvão impuro foi tratada com o depressor de amina-aldeído modificado, antes da flotação em espuma. Entretanto, o aumento na porcentagem da impureza de cinza (contendo material não combustível tal como argila siliciosa) nos resíduos parece correlacionar grosseiramente com a quantidade de resina adi-

cionada, e a maior rejeição de cinza indesejável foi consistente com o aumento no nível de sólidos da corrente dos resíduos. Da maneira supradiscutida, o aumento observado tanto em mercúrio e enxofre quanto nos resíduos foram consistentes com a grande parte da impureza de mercúrio sendo na forma de sulfeto de mercúrio.

- 5 A melhor recuperação de impurezas indesejáveis nos resíduos portanto se traduz em um carvão purificado de maior qualidade na corrente do produto, com relação aos experimentos referência nos quais a resina depressor foi adicionada. Também, o nível de mistura no carvão purificado foi reduzido em cada frasco pela adição da resina depressor. A redução na mistura correlacionada com a quantidade de resina adicionada. Geralmente os
- 10 dados anteriores demonstram as vantagens associadas com o uso da resina de amina-aldeído modificada como um depressor na flotação em espuma de minério de carvão.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de beneficiamento de um minério, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

a. fornecer um minério compreendendo um material de valor e uma ou mais impurezas; e

b. colocar uma lama aquosa do minério em contato com uma resina de amina-aldeído compreendendo um agente de acoplamento de silano;

c. durante ou após a etapa de colocar em contato, separar o material de valor da lama;

em que o material de valor é selecionado do fosfato, potassa, cal, sulfato, carvão, gesso, gesso sintético, ferro, platina, ouro, paládio, titânio, molibdênio, cobre, urânio, cromo, tungstênio, manganês, magnésio, chumbo, zinco, argila, carvão, prata, grafite, níquel, bauxita, bórax ou borato.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a uma ou mais impurezas são selecionadas de areia, argila, um óxido de ferro, um óxido de titânio, titânia que tem ferro, mica, ilmenita, turmalina, um silicato de alumínio, calcita, dolomita, anidrito, ferromagnésiano, feldspato, carbonato de cálcio e magnésio, rocha ígnea, solo, mercúrio, cádmio, chumbo, arsênico, nitrogênio, enxofre, silício, cinza, pirita, ou qualquer combinação destes.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende adicionalmente, após a etapa de colocar em contato b. e antes da etapa de separação c., condicionar a lama por um tempo de cerca de 30 segundos a cerca de 10 minutos, em uma temperatura de cerca de 1 ° C a cerca de 95° C, e a um pH de pelo menos cerca de 2,0.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a. o minério compreende carvão ou gesso sintético tendo uma quantidade inicial de mercúrio total;

b. o material de valor compreende carvão purificado ou gesso sintético purificado tendo uma quantidade final de mercúrio total que é menos que a quantidade inicial de mercúrio total; e

c. as quantidades iniciais e finais de mercúrio totais são medidas com base no peso de voláteis livres.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade final de mercúrio total é menos que cerca de 10 ppb em peso com base em voláteis livres.

6. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito gesso sintético é formado durante a dessulfuração de gás combustível de uma usina

elétrica a carvão.

7. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a. o minério compreende um minério de carvão impuro;

b. a etapa de separação b. ocorre por flotação em espuma;

5 c. o material de valor compreende carvão purificado, em que o carvão purificado tem, com relação ao minério de carvão impuro:

i. uma menor quantidade de mercúrio, nitrogênio, enxofre, silício, cinza, ou pirita, medida com base no peso de voláteis livres;

ii. uma menor quantidade de mistura; ou

10 iii. um valor de BTU maior.

8. Método para purificar um minério de carvão, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

a. fornecer um minério de carvão compreendendo carvão e uma ou mais impurezas solúveis ou insolúveis;

15 b. antes ou durante uma operação de classificação de tamanho ou uma densidade, fazer contato com uma lama aquosa do minério de carvão com uma resina de amina-aldeído compreendendo um agente de acoplamento de silano, e

c. separar o carvão purificado da lama aquosa;

em que o carvão purificado tem, com relação ao minério de carvão, uma menor
20 quantidade de mercúrio, nitrogênio, enxofre, silício, cinza, ou pirita, medida com base no peso de voláteis livres.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o carvão purificado tem, com relação ao minério de carvão, uma menor quantidade de mistura, um valor de BTU maior, ou ambos.

25 10. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o carvão purificado tem uma quantidade de mercúrio, nitrogênio, enxofre, silício, cinza, ou pirita, medida com base no peso de voláteis livres, que é menos que as quantidades correspondentes em um carvão de referência purificado recuperado na operação de classificação de tamanho ou densidade, no qual a lama aquosa de o minério de carvão de referência
30 não fez contato com o depressor.

11. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a operação de classificação de tamanho ou densidade é selecionada de uma separação por ciclone, uma separação de meio pesado, filtração, classificação, ou qualquer combinação destes.

35 12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído tendo um peso molecular médio 10 (Mn) maior que cerca de 100 gra-

mas/mol.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído tendo um peso molecular médio (M_n) de cerca de 400 a cerca de 4.000 gramas/mol.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído é o produto de reação de um amina primário ou secundário e um aldeído, e em que o agente de acoplamento de silano é selecionado de um silano substituído, sílica, um silicato, um polissiloxano, ou qualquer combinação destes.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído, e em que o agente de acoplamento de silano compreende um silano substituído.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído é o produto de reação de um aldeído e um amina em uma razão molar de cerca de 1,5:1 a cerca de 2,5:1, respectivamente.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído que é um produto de reação de formaldeído e uréia em uma razão molar de cerca de 1,75:1 a cerca de 3:1, respectivamente.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído tendo uma concentração de formaldeído livre menor que cerca de 5 % na resina.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído tendo uma concentração de formaldeído livre menor que cerca de 3 % na resina.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende uma resina de uréia-formaldeído tendo uma concentração de formaldeído livre menor que cerca de 1 % na resina.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de acoplamento de silano compreende um silano substituído por ureído, um silano substituído por amino, um silano substituído por

enxofre, um silano substituído por epóxi, um silano substituído por metacrilato, um silano substituído por vinila, um silano substituído alquila, um silano substituído haloalquila, ou qualquer combinação destes.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de acoplamento de silano é selecionado de um ureidoalquiltrialcoxissilano, um aminoalquiltrialcoxissilano, um aminoalquilsilano oligomérico, ou qualquer combinação destes.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11,
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de acoplamento de silano é selecionado de ureidopropiltrimetoxissilano, ureidopropiltriethoxissilano, aminopropiltrimetoxissilano, aminopropiltriethoxissilano, aminopropilmetildietoxissilano, aminopropilmetildimetoxissilano, aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, aminoetilaminopropiltriethoxissilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxissilano, di etilenotriaminopropiltrimetoxissilano, dietilenotriaminopropiltriethoxissilano, dietilenotriaminopropilmetildimetoxissilano, dietilenotriaminopropilmetildietoxissilano, cicloexilaminopropiltrimetoxissilano, hexanediaminometiltriethoxissilano, anilino-
15 metiltrimetoxissilano, anilinometiltriethoxissilano, dietilaminometiltriethoxissilano, (dietil aminometil)metildietoxissilano, metilaminopropiltrimetoxissilano, tetrassulfeto de bis(triethoxisililpropil), dissulfeto de bis(triethoxisililpropil), mercaptopropiltrimetoxissilano, mercaptopropiltriethoxissilano, mercaptopropilmetildimetoxissilano, 3-
20 tiocianatopropiltriethoxissilano, isocianatopropil triethylsilano, glicidoxipropiltrimetoxissilano, glicidoxipropiltriethoxissilano, glicidoxipropilmetildietoxissilano, glicidoxipropilmetildimetoxissilano, metacriloxipropiltrimetoxissilano, metacriloxipropiltriethoxissilano, metacriloxipropilmetildimetoxissilano, cloropropiltrimetoxissilano, cloropropiltriethoxissilano, clorometiltriethoxissilano, clorometiltrimetoxissilano, diclorometiltriethoxissilano, viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, viniltris(2-methoxyethoxy)silano, viniltriacetoxissilano, alquilmetiltrimetoxissilano, vinilbenzilaminotrimetoxissilano, (3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimetoxissilano, aminopropiltriphenoxissilano, aminopropiltribenzoyloxissilano, aminopropiltrifurfuroxissilano, aminopropiltri(o-chlorophenoxy)silano, aminopropiltri(p-chlorophenoxy)silano, aminopropiltri(tetrahydrofurfuryloxy)silano, ureidossilano, mercaptoethyltriethoxissilano, e viniltrichlorosilano,
25 metacriloxipropiltri(2-methoxyethoxy)silano, ou qualquer combinação destes.

24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11,
CARACTERIZADO pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende adicionalmente um grupo funcional aniônico.

25. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11,
35 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende adicionalmente um agente quelante.

26. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11,

CARACTERIZADO pelo fato de que a resina de amina-aldeído compreende adicionalmente um agente quelante selecionado de ácido hidroxietilenodiaminatriacético (HEDTA), ácido dietilenotriaminapentacético (DTPA), ácido etilenodiaminatetracético (EDTA), dietil-triaminapentaacético (DTPA), ácido acético (NTA), ácido nitrilotrioxálico, um aminoácido, arginina, cisteína, serina, alanina, caprolactam, tiossemi carbazida, di acetil-bis(N-metiltiosemicarbazona), ou um sal destes.

27. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que fazer contato com a etapa compreende adicionalmente fazer contato com a lama aquosa do minério na etapa b. com sílica, um silicato, um polisiloxano, um polissacarídeo, um álcool polivinílico, um poliacrilamida, um floculante, ou qualquer combinação destes.

Desempenho de Agente de acoplamento de silano modificado e Resinas não modificadas (peso/mol 400-1200 g/mol) e Amostra de controle

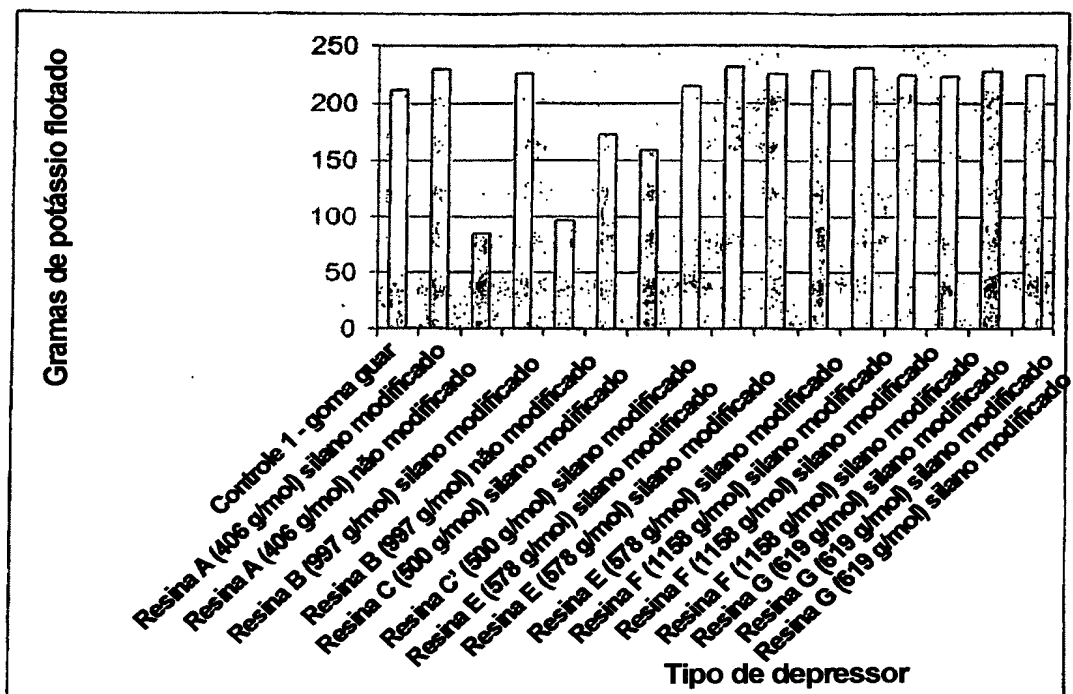


FIG. 1

RESUMO

“RESINAS DE AMINA-ALDEÍDO MODIFICADAS E SEUS USOS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO”

São reveladas resinas modificadas para remover uma ampla variedade de espécies sólidas e/ou iônicas dos líquidos nos quais elas estão suspensas e/ou dissolvidas. Estas resinas modificadas são especialmente usadas como depressores de flotação em espuma no beneficiamento de muitos tipos de materiais (por exemplo, minérios de minerais e metais), incluindo o beneficiamento de carvão impuro compreendendo impurezas de argila, bem como na separação de betume valiosos dos contaminantes sólidos tal como areia. As resinas modificadas são também usadas para tratar suspensões líquidas aquosas para facilitar a remoção de particulados sólidos, bem como a remoção de íons metálicos na purificação de água. As resinas modificadas compreendem uma resina base que é modificada com um agente de acoplamento, que é altamente seletivo para ligar a contaminantes sólidos e especialmente materiais siliciosos tal como areia ou argila.