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

**(11) PI 0519363-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 21/12/2005

**(45) Data de Concessão:** 12/12/2017

**(54) Título:** MÉTODO PARA REMOÇÃO DE IMPUREZAS DE UMA LAMA CONTENDO BETUME

**(51) Int.Cl.:** B03D 1/02; B03D 1/016; B03D 1/01; B01D 21/01; B03B 1/04; C02F 1/56; C09C 1/42; C10G 1/04; B28C 1/08; B01D 37/02; B01D 37/03

**(30) Prioridade Unionista:** 02/09/2005 US 60/713,340, 23/12/2004 US 60/638,143

**(73) Titular(es):** GEORGIA-PACIFIC CHEMICALS LLC

**(72) Inventor(es):** JAMES WRIGHT; PHILLIP W. HURD; PETER BOYER; LISA M. ARTHUR; JEFFREY MILLS; PAUL HART; RICHARD REDIGER; ROBBIE D. KELLY; CARL R. WHITE; KURT GABRIELSON; JOHN B. HINES

"MÉTODO PARA REMOÇÃO DE IMPUREZAS DE UMA LAMA CONTENDO BETUME"

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica o benefício de prioridade do Pedido de Patente Provisório U.S. n° 60/638.143, depositado em 23 de dezembro de 2004, e 60/713.340, depositado a 2 de setembro de 2005, cada qual estando ora incorporado por referência em sua totalidade.

Campo da Invenção

[002] A presente invenção refere-se a resinas para uso em processos de separação, e, especialmente na separação seletiva de sólidos e/ou espécies iônicas tais como cátions metálicos de meio aquoso. Tais processos incluem, flotação de espuma (por exemplo, usado na purificação de minérios contendo argila) a separação de cascalho de perfuração dos fluidos de perfuração de petróleo, secagem da lama de argila e carvão, tratamento de esgoto, processamento de efluente de trituração de polpa e de papel, a remoção de areia do betume, a purificação da água para torná-la potável. As resinas compreendem o produto da reação de uma amina primária ou secundária e de um aldeído (por exemplo, uma resina ureia-formaldeído).

Fundamentos da Invenção

*Flotação da Espuma*

[003] No campo industrial, os processos para purificação de suspensões ou dispersões líquidas (e especialmente, suspensões ou dispersões aquosas) na remoção de partículas sólidas suspensas predominam bastante. A flotação de espuma, por exemplo, é um processo de separação baseado nas diferen-

ças da tendência que vários materiais têm, em associar-se com a elevação de bolhas de ar. Aditivos são frequentemente incorporados ao líquido de flotação de espuma (por exemplo, salmoura aquosa) a fim de melhorar a seletividade do processo. Por exemplo, "coletores" podem ser usados para absorver química e/ou fisicamente sobre os minerais que devem flutuar, tornando-os mais hidrofóbicos. Por outro lado, "depressores" tipicamente usados em conjunto com os coletores, tornam os outros materiais (por exemplo, minerais de ganga) menos prováveis de associarem-se com as bolhas de ar, e, portanto, menos prováveis de serem carreados para o concentrado de espuma.

[004] Deste modo, alguns materiais por exemplo, minerais valiosos), irão, em relação a outros (por exemplo, materiais de ganga) apresentar afinidade preferencial para bolhas de ar, fazendo com que estas se elevem para a superfície da lama aquosa, onde elas podem ser coletadas num concentrado de espuma. Um grau de separação é por esse modo realizado. Nas denominadas flotações de espuma reversas menos comuns, é a ganga que, preferivelmente, flutua e se concentra na superfície, com os materiais desejados removidos do fundo. Materiais de ganga referem-se, tipicamente, ao quartzo, areia e silicatos argilosos, e calcita, embora outros minerais (por exemplo, fluorita, barita, etc.) possam estar incluídos. Em alguns casos, o material a ser purificado (ou seja, o material desejado) compreende, realmente e predominantemente tais materiais e as quantidades menores de contaminantes ficam preferivelmente, flutuando. Por exemplo, no beneficiamento da

argila caulim, um material com uma série de aplicações industrialmente significativas, óxidos de ferro e titânio podem ser separados por flotação do mineiro contendo argila, impuro, deixando um produto de argila caulim purificado no fundo.

[005] O modo pelo qual os coletores e depressores conhecidos adquirem seu efeito não é entendido com completa clareza e várias teorias foram propostas até o presente. Depressores, por exemplo, podem evitar que os minerais da ganga se liguem a materiais valiosos que devem ser separados, ou eles podem até mesmo evitar que os coletores absorvam sobre os minerais da ganga. Qualquer que seja o mecanismo, a capacidade de um depressor em melhorar a seletividade num processo de flotação de espuma, pode impactar muito favoravelmente sua economia.

[006] De um modo geral, a flotação de espuma é praticada no beneficiamento de uma gama de minerais valiosos (por exemplo, minérios minerais e metálicos e até mesmo hidrocarbonetos de alto peso molecular tais como betume), de modo a separá-los dos contaminantes indesejados que são inadvertidamente co-extraídos dos depósitos naturais. Um processo de flotação de espuma particular de significância comercial envolve a separação do betume da areia e/ou da argila, que estão onipresentes nos depósitos de areia de petróleo, tais como os encontrados na vasta região do Atabasca de Alberta, Canadá. O betume é reconhecido como uma fonte valiosa de petróleo "semissólido" ou petróleo bruto contendo hidrocarboneto pesado, que pode ser atualizado em muitos produtos finais valiosos incluindo combustíveis de transporte, tais como gaso-

lina ou ainda, petroquímicos. Estima-se que os depósitos arenosos petrolíferos de Alberta contenham 1,7 trilhões de barris de petróleo bruto contendo betume, excedendo as reservas de toda a Arábia Saudita. Por este motivo, despenderam-se, recentemente esforços significativos no desenvolvimento de operações economicamente exequíveis para recuperação do betume, baseado, predominantemente, na sujeição de uma lama aquosa de areia petrolífera extraída, ao processo de flotação de espuma. Por exemplo, o "Processo Clark" envolve a recuperação do betume num concentrado de espuma enquanto se reduz a areia e outras impurezas sólidas.

[007] Vários depressores de ganga para melhorar as separações de flotação de espuma são conhecidos da técnica, e incluem silicato de sódio, amido, taninos, dextrinas, ácidos lignossulfônicos, carboximetil celulose, sais cianeto e muitos outros. Mais recentemente alguns polímeros sintéticos foram vistos como vantajosos em processos de beneficiamento particulares. Por exemplo, a Patente U.S. n° RE. 32.875 descreve a separação da ganga de minerais de fosfato (por exemplo, apatita) usando como um depressor, um copolímero de fenol-formaldeído (por exemplo, um resol, um novolak) ou um polímero fé fenol modificado (por exemplo, um novolak modificado com melamina).

[008] A Patente U.S. n° 3.990.965, descreve a separação como óxido de ferro da bauxita usando como um depressor, um pré-polímero hidrossolúvel de comprimento de cadeia baixo que adere, seletivamente, à ganga e que pode ser ainda polimerizado para obter uma resina insolúvel, reticulada.

[009] A Patente U.S. n° 4.078.993, descreve a separação de minérios de sulfeto ou de sulfeto oxidado (por exemplo, pirita, pirrotita ou esfalerita) de minérios minerais metálicos (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 grupos 2,6- amina ou amida.

[0010] A Patente n°s. 4.128.475 e 4.208.487 descreve a separação de materiais de ganga de minério mineral usando um agente de espumação convencional (por exemplo, óleos de pinho) combinados com uma resina amina-aldeído (preferivelmente alquilada) que podem ter grupos metilol livres.

[0011] A Patente n° 4. 139.455 descreve a separação de minérios de sulfeto ou sulfeto oxidado (por exemplo, pirita, pirrotita ou esfalerita) de minérios minerais metálicos (por exemplo, cobre, zinco, chumbo, níquel) usando como um depressor um composto de amina (por exemplo, uma poliamina (em que pelo menos 20% do número total de grupos amina são grupos amina terciária e, em que o número de grupos amina quaternária é de 0 a não mais que 1/3 do número de grupos amina terciária.

[0012] A Patente U.S. n° 5.047.144 descreve a separação de materiais siliciosos (por exemplo, feldspato) de minerais (por exemplo, kaolinita) usando como um depressor um produto da condensação cátion-ativo de formadores de aminoplastos com formaldeído, em combinação com tensoativos catiônicos (por exemplo, alquilaminas orgânicas), ou tensoativos aniônicos (por exemplo, alquil sulfonatos de cadeia longa).

[0013] Patentes Russas n°s. 427.737 e 276.845 descrevem a redução de lama residual da argila, usando resinas carboximetil celulose e ureia-formaldeído, opcionalmente combinadas com copolímeros de ácido metacrílico-metacrilamida ou amido (patente '845).

[0014] Patentes Russas de n°s. 2.169.740; 2.165.798, e 724.203, descrevem a redução de lama residuais de carbonato argilosos de minérios na indústria do potássio, incluindo minérios de silvinita (KCl-NaCl). O depressor usado é um produto da condensação de ureia/formaldeído modificado por polietilenopoliamina. De outro modo, é empregada uma resina guanidina-formaldeído (patente '203).

[0015] Mardin, A.D. et al., descrevem o uso de resinas ureia -formaldeído como depressores de argila carbonato na flotação de mine[rios de potássio. *Study of the Hydrophilizing Actiona of Ureia-Formaldehyde Resins on Carbonate Clay Impurities in Potassium Ores,* Inst. Obshch. Neorg.Khim, USSR, Vestsi Akademii Navuk BSSR, Sryya Khimichnykn Navuk (19890); *Effect of Ureia-Formaldehyde Resins on the Flotation of Potassium Ores,* Khimicheskaya Promyshlennost, Moscow, Russian Federation (1980); and *Adsorption of Ureia-Formaldeyde Resins on Clay Minerals of Potassium Ores,* Inst. Obshch Neorg. Khim, Minsk, USSR, Doklady Akademii Nauk BSSR (1974).

[0016] Como é do conhecimento da técnica, uma grande diversidade de materiais pode ser submetida ao beneficiamento/refinaria por flotação de espuma. Similarmente, a natureza de, tanto os componentes desejados e indesejados variam bastante. Isto se deve às diferenças na composição química des-

ses materiais, bem como nos tipos de tratamento químico precedente e etapas de processamento utilizados. Consequentemente, o número e tipo de depressores de flotação de espuma é, em correspondência, amplo.

[0017] Adicionalmente, o uso de um dado depressor em um serviço (por exemplo, beneficiamento de minério de potássio bruto) não é um prognóstico de sua utilidade numa aplicação envolvendo um estoque significativamente diferente (por exemplo, areia petrolífera contendo betume). Isto também se aplica a qualquer estimativa referente ao uso de um depressor que é eficaz na flotação de espuma, em quaisquer separações de contaminantes sólidos de suspensões líquidas aquosas, aqui descritas (e vice-versa). Os mecanismos teóricos pelos quais a flotação de espuma e separações líquido-sólido aquosas ocorrem são significantemente diferentes, confie o processo primário nas diferenças da hidrofobicidade e os últimos nas várias outras possibilidades (desestabilização/neutralização de carga, aglomeração, teoria hospedeiro/hóspede (incluindo podadores), teoria ácido-base forte/suave, interações dipolo-dipolo, interações Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest unoccupied Molecular Orbital = Orbital Molecular mais alto Ocupado - Orbital Molecular mais baixo não ocupado (HOMO-LUMO) , ligação ao hidrogênio, energia de ligação livre de Gibbs, etc.). Depressores tradicionais em flotação de espuma para beneficiamento de minérios metálicos, tais como goma guar, não são empregados como agentes de secagem ou até mesmo como depressores na flotação de espuma para separação do betume. Além disso, em duas das aplicações aqui descritas (se-

cagem de argila e carvão de despejo), nenhum agente é atualmente empregado para melhorar a separação sólido/líquido. Em geral, apesar da grande oferta de depressores de flotação e agente de secagem, na técnica, um grau adequado de refinaria em muitos casos, permanece difícil de se conseguir. Há, portanto, uma necessidade na técnica quanto a agente que podem ser empregados, eficazmente numa ampla faixa de processos de separação, incluindo, tanto, flotação de espuma como a separação de contaminantes sólidos de suspensões líquidas.

*Outras Separações*

[0018] Outros processos além da flotação de espuma, para separação de contaminantes sólidos de suspensões líquidas pode envolver o uso de aditivos, que ou desestabilizam essas suspensões ou, de outro modo ligam os contaminantes em aglomerados maiores. A coagulação, por exemplo, refere-se à desestabilização de partículas sólidas suspensas por neutralização da carga elétrica que as separa. A floculação refere-se à ligação ou aglomeração das partículas sólidas juntas em grumos ou flocos, facilitando assim, sua separação ou sedimentação ou flotação, dependendo da densidade dos flocos em relação ao líquido. De outro modo, a filtração pode ser empregada como um meio de separar os flocos maiores.

[0019] Os aditivos descritos supra, e, especialmente, os floculantes, são frequentemente empregados por exemplo, na separação de partículas sólidas de cascalho de rocha ou perfuração do petróleo e de fluidos de perfuração de poços de gás. Esses fluidos de perfuração (frequentemente referidos como "lamas de perfuração") são importantes no processo de

perfuração por vários motivos, incluindo resfriamento e lubrificação da broca de perfuração, estabelecendo uma contra-pressão do fluido para evitar óleo de alta pressão, gás e/ou fluidos de formação de água, de ingressarem no poço prematuramente, e impedir o desabamento do furo do poço desprotegido. Lamas de perfuração, seja a base de água ou de óleo, também removem os cascalhos de perfuração da área de perfuração e transportam-nos para a superfície. Floculantes tais como polímeros acrílicos são comumente empregados para aglomerar esses cascalhos na superfície da lama de perfuração circulante, onde eles podem ser separados da lama de perfuração.

[0020] Outros usos para floculantes nas separações sólido/líquido incluem a aglomeração de argilas que são suspensas nos grandes efluentes de lama de refugo das industrias de produção de fosfato. Os floculantes tais como polímeros naturais ou sintéticos aniônicos, que podem ser combinados com um material fibroso, tal como jornal reciclado, são, o mais das vezes, usados para este fim. As lamas de argila aquosa formadas nas instalações de purificação, tem tipicamente, um coeficiente superior a 100.000 galões por minuto e, em geral, contém menos que 5% de sólidos em peso. A secagem (por exemplo, por sedimentação ou filtração) desta argila para refugo, que leva em conta o reciclo da água, apresenta um dos problemas mais difíceis associados com reclamação. Os lagos de sedimentação usados para esta secagem de água, normalmente compõe cerca da metade da área de mineração, e o tempo de secagem da água pode ser da ordem de vários meses a vários anos.

[0021] Na separação de sólidos dos líquidos aquosos,

outras aplicações específicas de importância industrial incluem a filtração do carvão das lamas contendo água (ou seja, retirada da água da lama) o tratamento das águas servidas para remoção dos contaminantes (por exemplo, lama residual) via sedimentação, e o processamento dos efluentes de trituração de polpa e papel, para remover sólidos celulósicos suspensos. A remoção de água do carvão coloca um problema significativo na indústria, porque o valor BTU do carvão diminui com o aumento do teor de água. O esgoto bruto, tanto industrial como municipal, requer uma enorme capacidade de tratamento, porque os dejetos gerados pela população dos Estados Unidos, por exemplo, são coletados em sistemas de bueiros e transportam em aproximadamente 14 bilhões de galões de água por dia. As correntes de efluente na indústria de papel, similarmente, representam grandes volumes de líquidos aquosos contendo sólidos, visto a água de dejeto gerada de uma indústria de papel típica, exceder, frequentemente, 25 milhões de galões por dia. A remoção de areia de lamas contendo betume aquosas, gerada na extração e subsequente processamento de areias petrolíferas, como descrito antes, coloca um outro desafio comercialmente significativo na purificação das suspensões líquidas aquosas. Ainda, a remoção dos particulados sólidos suspensos é frequentemente uma consideração importante na purificação da água, tal como na preparação de água para beber (ou seja, potável). Poliacrilamidas sintéticas, bem como polissacarídeos hidrocolóides de ocorrência natural, tal como alginatos (copolímeros de ácidos D-manuronico e L-gulurônico) e goma-guar são floculantes neste aspecto.

[0022] As aplicações supra portanto, proporcionam vários exemplos específicos referentes ao tratamento de suspensões líquidas aquosas para remover particulados sólidos. Contudo, tais separações são comuns numa grande série de outros processos de águas servidas minerais, químicas, industriais e municipais, tratamento de efluente de esgoto e indústrias de papel bem como numa ampla série de outras indústrias de consumo de água. Assim, há uma necessidade na técnica para aditivos que possam promover, eficazmente a separação seletiva de uma série de contaminantes sólidos de suspensões líquidas. Vantajosamente, tais agentes devem ser seletivos na interação química com os contaminantes sólidos, através da coagulação, floculação ou outros mecanismos, tal que a remoção desses contaminantes seja facilmente realizada. Os aditivos são especialmente desejáveis os quais também são capazes de formar complexo com espécies iônicas indesejadas tais como cátions metálicos para facilitar sua remoção também.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

*Utilização Geral*

[0023] A presente invenção é direcionada a resinas amina-aldeído para remoção, geralmente num modo seletivo, de uma série de sólidos, e/ou espécies iônicas de líquidos, nos quais eles estão suspensos e/ou dissolvidos. Essas resinas sal altamente versáteis, porque são especialmente úteis como redutoras da flotação de espuma na separação do betume da areia e/ou argila ou na purificação da argila (por exemplo, argila caulim) de um minério contendo argila. As resinas amina-aldeído são também úteis para tratamento de suspensões lí-

quidas (por exemplo, suspensões aquosas contendo areia, argila, carvão, e/ou outros sólidos, tais como fluidos de terra de perfuração, bem como correntes de processo e de efluente na produção de fosfato e carvão, tratamento de fluente de esgoto, manufatura de papel ou indústrias de recuperação de betume) para remoer particulados sólidos e também cátions potencialmente metálicos (por exemplo, na purificação de água potável).

*Flotação de Espuma*

[0024] Sem querer estar ligado à teoria, as resinas amina-aldeído da presente invenção são altamente seletivas nos processos de flotação de espuma por (1) ligarem-se à areia e/ou argila para purificar o betume, bem como (2) refinamento de minérios contendo argila. Ainda, devido a essas resinas terem afinidade para a água, areia e/ou partículas de argila, que interagem e se associam com a resina, elas são eficazmente sequestradas na fase aquosa na flotação de espuma. Consequentemente, a areia e/ou a argila podem ser seletivamente separadas do betume ou impurezas nos minérios contendo argila tais como óxido de ferro.

[0025] Portanto, em uma modalidade, a presente invenção trata-se de um método para purificar betume de uma lama contendo betume compreendendo areia ou argila. O método compreende o tratamento da lama com um depressor compreendendo uma resina que é o produto da reação de uma amina primária ou secundária e um aldeído, e recuperar, por flotação da espuma, seja após ou durante a etapa de tratamento, o betume purificado com uma quantidade reduzida de areia ou argila. Numa ou-

tra modalidade, a resina é uma resina ureia-formaldeído, que é tipicamente o produto da reação da ureia e formaldeído numa relação molar de formaldeído: ureia (F:U) de cerca de 1,75:1 a cerca de 3:1. Numa outra modalidade, o depressor compreende uma resina numa solução ou dispersão com um teor de sólidos de resina de cerca de 30% a cerca de 90% em peso.

[0026] Numa outra modalidade, a presente invenção se trata de um método para purificação de argila de um minério contendo argila compreendendo uma impureza selecionada de um metal, um óxido metálico, um mineral e misturas destes. O método compreende o tratamento de uma lama do minério contendo argila com um depressor compreendendo uma resina e recuperação, por flotação de espuma da impureza, seja após ou durante a etapa de tratamento de uma argila purificada com uma quantidade reduzida de pelo menos uma das impurezas. A resina é o produto de reação de uma amina primária ou secundária e de um aldeído. Em outras modalidades, o minério contendo argila compreende argila caulim. Em outra modalidade, a impureza compreende uma mistura de óxido de ferro e dióxido de titânio. Em outra modalidade, a impureza compreende carvão mineral.

*Outras Separações*

[0027] Numa outra modalidade, a presente invenção se trata de um método para purificação de uma suspensão liquida aquosa compreendendo um contaminante sólido. O método compreende tratar a suspensão líquida com uma resina como acima descrito e remover, ou depois ou durante a etapa de tratamento (1) pelo menos uma parte do contaminante sólido numa fra-

ção rica em contaminante e/ou (2) um líquido purificado. Numa outra modalidade, a etapa de tratamento compreende floculação do contaminante sólido (por exemplo, areia ou argila). Numa outra modalidade, a etapa de remoção é realizada por sedimentação, flotação ou filtração. Numa outra modalidade, a suspensão líquida é um fluido de perfuração de poço de petróleo e o método compreende a remoção de um fluido de perfuração purificado para reutilização numa perfuração de poço de petróleo. Numa outra modalidade, a suspensão líquida aquosa é uma lama de efluente contendo argila, de uma instalação de produção de fosfato e o método compreende remover a água purificada para reutilização na produção de fosfato. Numa outra modalidade, a suspensão líquida aquosa é uma suspensão aquosa contendo carvão e o método compreende remoção de uma fração rica em carvão por filtração. Numa outra modalidade, a suspensão líquida aquosa compreende efluente de esgoto e o método compreende remoção da água purificada por sedimentação. Numa outra modalidade, a suspensão líquida aquosa compreende um efluente de trituração de polpa ou de papel, e o contaminante sólido compreende um material celulósico, e o método compreende remoção da água purificada. Numa outra modalidade, a suspensão líquida aquosa se trata de um processo de produção de betume intermediário ou lama de efluente compreendendo argila ou areia. Numa outra modalidade ainda, o líquido purificado é água potável.

[0028] Numa outra modalidade, a presente invenção se trata de um método para purificação de água compreendendo um cátion metálico. O método compreende tratamento da água com a

resina descrita acima e remoção de pelo menos um aparte do cátion metálico por filtração rendendo água purificada (por exemplo, água potável). Numa outra modalidade, a etapa de remoção compreende filtração por membrana. Numa outra modalidade, o cátion metálico é selecionado do grupo consistindo em $As^{+5}$, $Pb^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Mn^{+2}$ $Hg^{+2}$ e misturas destes. Em mais uma modalidade ainda, a resina é modificada com um grupo funcional aniônico.

[0029] Estas e outras modalidades tornar-se-ão evidentes a partir da Descrição Detalhada.

DESCRIÇÃO SUCINTA DO DESENHO

[0030] A Figura 1 é uma fotografia de quatro vasos contendo grafita (dois vasos à esquerda) e bentonita (dois vasos à direita) que foram deixados repousando por 24 horas após vigorosa agitação para suspender esses sólidos na água. O vaso mais à esquerda e o terceiro vaso a partir da esquerda foram tratados com resina Ureia-Formaldeído antes da agitação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0031] A resina que é usada nos processos de separação da presente invenção é o produto da reação de uma amina primária ou secundária e um aldeído. A amina primária ou secundária, em virtude de ter um átomo de nitrogênio que não é completamente substituído (ou seja, que não faz parte de uma amina terciária ou quaternária) é capaz de reagir com um aldeído, para formar um aduto. Caso seja usado formaldeído como o aldeído, por exemplo, o aduto é um aduto metilolado com funcionalidades metilol reativas. Aminas primárias e secundá-

rias usadas para formar a resina incluem compostos com pelo menos dois grupos funcionais amina ou amida, ou compostos amidina com pelo menos um de cada um desses grupos. Tais compostos incluem ureias, guanidinas e melaminas, que podem ser substituídas em seus respectivos átomos de nitrogênio amina com radicais alifáticos ou aromáticos, onde pelo menos dois átomos de nitrogênio não são completamente substituídos. Frequentemente, são usadas aminas primárias. A ureia é representativa desses, devido a seu baixo custo e extensa disponibilidade comercial. No caso da ureia, caso desejado, pelo menos uma parte da mesma pode ser substituída com amônia, alquilaminas primárias, alcanolaminas, poliaminas (por exemplo, alquil diaminas primárias, como etileno diamina e alquil triaminas primárias, tais como dietileno triamina), polialcanolaminas, melamina ou outras triazinas amino-substituídas, dicianodiamida, ureias substituídas ou cíclicas (por exemplo, etileno ureia), aminas primárias, aminas secundárias e alquilaminas, aminas terciárias e alquilaminas, guanidina, e derivados guanidina (por exemplo, cianoguanidina e acetoguanidina). Sulfato de alumínio, fosfatos cíclicos e ésteres de fosfato cíclicos, ácido fórmico ou outros ácidos orgânicos também podem ser usados em conjunto com ureia. A quantidade de quaisquer desses componentes (ou caso sejam usados em combinação, então sua quantidade combinada), caso incorporado à resina para substituir parte da ureia, tipicamente irá variar de cerca de 0,005 a cerca de 20% em peso dos sólidos da resina. Esses tipos de agentes promovem, a resistência à hidrólise, flexibilidade, emissões de aldeído reduzidas e outras carac-

terísticas, como é do conhecimento dos versados nessa técnica.

[0032] O aldeído usado para reagir com a amina primária ou secundária como descrito supra, para formar a resina pode ser formaldeído ou outros aldeídos alifáticos, tais como acetaldeído e propionaldeído. Aldeídos também incluem aldeídos aromáticos, (por exemplo, benzilaldeído e furfuraldeído), e outros aldeídos tais como aldol, glioxal e crotonaldeído. Misturas de aldeídos também podem ser utilizadas. Geralmente devido à sua disponibilidade comercial e custo relativamente baixo, emprega-se formaldeído.

[0033] Na formação da resina, a formação inicial de um aduto entre a amina e o aldeído é bem conhecida na técnica. A relação da reação de adição de aldeído é em geral, altamente dependente do pH e do grau de substituição conseguida. Por exemplo, a taxa de adição de formaldeído para ureia para formar sucessivamente um, dois, e três grupos metilol foi estimada estar na relação de 9: 3: 1, enquanto tetrametilolureia não é normalmente produzida numa quantidade significativa. A reação de formação de aduto prossegue, tipicamente a uma taxa favorável sob condições alcalinas e assim, na presença de um catalisador alcalino adequado (por exemplo, amônia, hidróxidos de metal alcalino, ou hidróxidos de metal alcalino terrosos). O hidróxido de sódio é mais amplamente usado.

[0034] A valores de pH suficientemente altos, é possível para a reação de formação de aduto prosseguir essencialmente na ausência de reações de condensação que aumentar o

peso molecular da resina por polimerização (ou seja, que avança a resina). Contudo, para formação de resinas condensadas de baixo peso molecular de reação ulterior do aduto amina-aldeído, a mistura de reação é, em geral, mantida a um pH tipicamente de cerca de 5 a cerca de 9. Caso desejado, um ácido tal como ácido acético pode ser adicionado para ajudar a controlar o pH e, consequentemente, a relação de condensação e por fim, o peso molecular da resina condensada. A temperatura de reação fica normalmente na faixa de cerca de 30°C a cerca de 120°C, tipicamente menos que cerca de 85°C e o mais das vezes usa-se temperatura de refluxo. 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 do condensado amina-aldeído de baixo peso molecular da amina primária ou secundária e materiais de partida de aldeído. Vários aditivos podem ser incorporados, antes de, ou durante a reação de condensação, de modo a conferir propriedades desejadas para a resina amina-aldeído. Por exemplo, goma guar, carboximetilcelulose ou outros polissacarídeos, tais como alginatos, ou polióis tal como álcoois polivinílicos, pentaeritritol, ou poliol Jeffol™ (Hunstman Corporation, Salt Lake City, Utah, USA) podem ser empregados para alterar a viscosidade e a consistência da resina amina-aldeído fina e melhorar seu desempenho na flotação de espuma e outras aplicações. Por outro lado, sais de amônio quaternário incluindo cloreto de dialil dimetil amônio (ou os análogos tais como cloreto de dialil dietil amônio) ou agentes de alquilação, incluindo epicloroidrina (ou análogos tais como

epibromoidrina) podem ser empregados para aumentar a carga catiônica da resina amina-aldeído e assim, melhorar seu desempenho em algumas separações líquido/sólido (por exemplo, remoção de água da argila) discutida abaixo. Deste modo, tais aditivos podem ser mais eficazmente reagidos para a resina amina-aldeído do que meramente combinados com a resina após sua preparação.

[0035] Os produtos de reação de condensação da amina-aldeído, amina-aldeído, e/ou adutos de amidina-aldeído descritos supra incluem, por exemplo, os produtos resultantes da formação de (i) pontes de metileno entre nitrogênios amido por reação de alquilol e grupos amino, (ii) ligações éter de metileno por reação dos dois grupos alquilol, (iii) ligações metileno provenientes das ligações éter de metileno com subsequente remoção de formaldeído, e (iv) ligações metileno provenientes de grupos alquilol com subsequente remoção de água e de formaldeído.

[0036] Em geral, na preparação da resina, a relação molar de aldeído: amina primária ou secundária é de cerca de 1,5:1 a cerca de 4:1, que se refere à relação de moles de todos os aldeídos para moles de todas as aminas, amidas e amidinas reagidas para preparar a resina durante o curso da formação de aduto e reações de condensação supra descritas, sejam realizadas separadamente ou simultaneamente. A resina é normalmente preparada sob pressão ambiente. A viscosidade da mistura de reação é o mais das vezes empregada como um substituto conveniente para o peso molecular da resina. Em consequência, a reação de condensação pode ser interrompida quando

for adquirida uma desejada viscosidade após um tempo suficientemente longo e a uma temperatura suficientemente alta. Neste ponto, a mistura de reação pode ser resfriada e neutralizada. Pode-se remover a água por destilação a vácuo para conferir uma resina com um teor de sólidos desejado. Quaisquer de uma ampla série de procedimentos convencionais usados para reagir componentes de amina primária e secundária e aldeído podem ser empregados tais como adição de monômero de prova, adição de catalisador de prova, controle do pH, modificação da amina, etc., e a presente invenção não está limitada a qualquer procedimento particular.

[0037] Uma resina amina-aldeído representativa para uso nos processos de separação da presente invenção é uma resina de ureia-formaldeído. Como descrito supra, uma parte da ureia pode ser substituída por outra amina e/ou amidas reativas e uma parte do formaldeído pode ser substituído por outros aldeídos, para dar várias propriedades desejáveis, sem se afastar da caracterização da resina como uma resina de ureia-formaldeído. Resinas de ureia-formaldeído podem ser preparadas de monômeros de ureia e formaldeído ou de pré-condensados de modos bem conhecidos dos versados na técnica. Tipicamente, a ureia e formaldeído são reagidos a uma relação molar de formaldeído para ureia (F:U) na faixa de cerca de 1,75:1 a cerca de 3:1, e normalmente a uma relação molar de formaldeído ; ureia (F: U) de cerca de 2: 1 a cerca de 3:1 de modo a proporcionar suficiente espécies metiloladas para reticulação da resina (por exemplo, ureias di- e trimetiloladas). Em geral, a resina ureia-formaldeído é uma dispersão de

alta diluição em água, caso não for uma solução aquosa.

[0038] Numa modalidade, a condensação é deixada prosseguir até um ponto tal que a resina ureia-formaldeído tenha um peso molecular médio numérico ($M_n$), maior do que cerca de 300 g/mol e frequentemente, de cerca de 400 a cerca de 1200 g/mol. Como é do conhecimento da técnica, o valor de $M_n$ de uma amostra de polímero com uma distribuição de pesos moleculares é definido como

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

onde $N_i$ é o número de espécies poliméricas com unidades de repetição i e $M_i$ é o peso molecular das espécies poliméricas com unidades de repetição i. O peso molecular médio numérico é tipicamente determinado usando cromatografia de permeação de gel (GPC) usando solvente, padrões e procedimentos bem do conhecimento dos versados na técnica.

[0039] Uma resina ureia-formaldeído cíclica também pode ser empregada e preparada, por exemplo, de acordo com os procedimentos descritos na Patente U.S. n° 6.114,491. Ureia, formaldeído, e reagentes amônia são empregados numa relação molar de ureia: formaldeído: amônia que podem ser aproximadamente 0,1 a 1,0 : aproximadamente 0,1 a 3,0 : aproximadamente 0,1 a 1,0. Esses reagentes são carregados para um vaso de reação enquanto se mantém a temperatura abaixo de cerca de 70°C (160°F), frequentemente cerca de 60°C (140°F). A ordem de adição não é crítica, porém ela é importante para se tomar

cuidado durante a adição da amônia ao formaldeído (ou formaldeído para a amônia), devido a exotermia da reação. De fato, devido à forte exotermia, pode ser preferido introduzir o formaldeído e a ureia primeiro, seguido pela amônia. Esta sequência de adição permite que se tire vantagem da reação endotérmica causada por adição da ureia à água a fim de aumentar a velocidade de adição da amônia. Uma base pode ser necessária para manter uma condição alcalina por toda a reação.

[0040] Uma vez todos os reagentes estarem no vaso de reação, a solução resultante é aquecida a um pH alcalino entre cerca de 60 e 105°C (cerca de 140 a cerca de 220°F). Frequentemente, cerca de 85 a 95°C (cerca de 185 a 205°F), durante 30 minutos a 30 horas, dependendo da relação molar e da temperatura, ou até que a reação esteja completa. Uma vez terminada a reação, a solução é resfriada para temperatura ambiente para armazenagem A solução resultante á estável à armazenagem por vários meses em condições ambientais. O pH fica entre 5 e 11.

[0041] O rendimento é normalmente cerca de 100%. As resinas de ureia cíclicas frequentemente contêm pelo menos 20% de triazona e compostos triazona substituídos. A reação de ureias cíclicas para ureias di- e tri- substituídas e ureias mono-substituídas varia com a relação molar dos reagentes. Por exemplo, uma resina de ureia cíclica com a relação molar de 1,0:2,0:0,5 U:F:A resultou numa solução caracterizada por RMN-$C^{13}$ contendo aproximadamente 42,1% de ureias cíclicas, 28,5% de ureias di/tri-substituídas, 24,5% de ureias mono-substituídas e 4,9% de ureia livre. Uma resina de

ureia cíclica com a relação molar de 1,0:1,2:0,5 U:F:A resultou numa solução caracterizada pro RMN-$C^{13}$ contendo aproximadamente 25,7% de ureias cíclicas, 7,2% de ureias di/tri-substituídas, 31,9% de ureias mono-substituídas, e 35,2% de ureia livre.

[0042] Além disso, a resina ureia-formaldeído cíclica pode ser preparada por um método tal como descrito na Patente U.S. n° 5.674.971. A resina ureia cíclica é preparada por reação da ureia e formaldeído em pelo menos duas etapas e, opcionalmente um processo de três etapas. Na primeira etapa, realizada sob condições de reação alcalinas, a ureia e formaldeído são reagidos na presença de amônia, a uma relação molar F/U entre cerca de 1,2:1 e 1,8:1. A amônia é fornecida numa quantidade suficiente para render uma relação molar de amônia/ureia entre cerca de 0,05:1 e 1,2:1. A mistura é reagida formando uma triazona/triazina cíclica ou resina ureia cíclica.

[0043] Compostos triazona hidrossolúveis também podem ser preparados por reação da ureia, formaldeído e uma amina primária conforme descrito na Patente U.S. n$^{os}$ 2.641.584 e 4.778.510. Essas patentes também descrevem aminas primárias adequadas tais como, incluindo, sem limitação, alquil aminas, tal como metil amina, etil amina e propil amina, hidroxiaminas inferiores tais como etanolamina, cicloalquilmonoaminas tais como ciclopentilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina, e poliaminas lineares. A amina primária pode ser substituída ou não substituída.

[0044] No caso de uma ureia-formaldeído cíclica ou

uma resina de ureia-formaldeído, os versados na técnica reconhecerão que os reagentes de ureia e formaldeído são comercialmente disponíveis em muitas formas. Qualquer forma que seja suficientemente reativa e que não introduzi frações estranhas prejudiciais às reações desejadas e aos produtos de reação podem ser usadas na preparação de resinas ureia-formaldeído úteis na invenção. Por exemplo, formas habitualmente usadas de formaldeído incluem formas paralelas (formaldeído polimerizado, sólido) e soluções de formalina (soluções aquosas de formaldeído, algumas vezes com metanol em 37%, 44%, o 50% de formaldeído). O formaldeído também é disponível como um gás. Quaisquer dessas formas será adequada para emprego na preparação de uma resina ureia-formaldeído. Tipicamente, soluções de formalina são usadas como a fonte de formaldeído. Para preparar a resina da presente invenção, o formaldeído pode ser substituído no todo ou em parte com quaisquer aldeídos descritos supra (por exemplo, glioxal).

[0045] Similarmente, a ureia é habitualmente disponível numa gama de formas. Ureia sólida, tal como pelotas, e solução de ureia, tipicamente solução aquosa, são disponíveis comercialmente. Qualquer forma de ureia é adequada para emprego na prática da invenção. Por exemplo, muitas soluções de ureia-formaldeído comercialmente preparada podem ser usadas, incluindo produtos de ureia-formaldeído combinados tais como Concentrado Ureia-Formaldeído (por exemplo, UVD 85) como apresentado na Patente US nºs 5.362.842 e 5.389.716.

[0046] Ainda, resinas ureia-formaldeído tais como os tipos comercializados por Geórgia Pacific Resins, Inc., Bor-

den Chemical Co., e Neste Resins Corporation podem ser usadas. Essas resinas são preparadas como, ou condensados de baixo peso molecular ou como adutos, que, como descrito supra, contém grupos metilol reativos que podem sofrer reação de condensação para formar polímeros de resina, frequentemente dentro das faixas de peso molecular médios numéricos descritos anteriormente. As resinas em geral, conterão pequenas quantidades de ureia e formaldeído não reagidos (ou seja, livres), bem como ureias cíclicas, ureia mono-metilolada, e ureias di- e tri-metiloladas. As quantidades relativas dessas espécies ode variar, dependendo das condições de preparação (por exemplo, relação molar de formaldeído: ureia empregada). O equilíbrio dessas resinas é geralmente água, amônia e formaldeído. Vários aditivos conhecidos na técnica, incluindo estabilizantes, promotores de cura, cargas, extensores, etc., também podem ser adicionados para a resina.

[0047] As resinas amidina-aldeído descritas supra sal altamente seletivas para ligação com materiais sólidos indesejados (por exemplo, areia ou argila) e/o espécies iônicas tais como cátions metálicos para separação nos processos de separação/purificação da presente invenção. Sem querer estar ligado à teoria, a resina amina-aldeído da presente invenção em uma modalidade, é geralmente catiônica (ou seja, porta mais carga global positiva do que negativa) para atrair a maioria das superfícies de argila, que são geralmente aniônicas (ou seja carregam mais carga global negativa do que positiva). Essas diferenças nas características eletrônicas entre a resina e a argila pode resultar em atração mútua em múlti-

plos sítios e mesmo o compartilhamento potencial de elétrons para formar ligações covalentes. As interações de carga positiva-negativa que faz com que as partículas se tornem atraídas para a resina é potencialmente explicada por várias teorias, tais como teoria hospedeiro-hóspede ((incluindo podantes) teoria ácido-base forte-suave, interações dipolo-dipolo, interações Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest unoccupied Molecular Orbital (HOMO-LUMO), ligação de hidrogênio, energia de ligação livre de Gibbs, etc.

[0048] Sílica, silicatos, e/ou polissiloxanos podem ser usados em conjunto (por exemplo, adicionados como um componente de mistura), com a resina amina-aldeído da presente invenção para melhorar potencialmente sua afinidade para vários materiais, especialmente materiais siliciosos incluindo areia e argila, sejam esses materiais desejados ou indesejados em qualquer aplicação particular. Outros agentes que podem ser usados para melhorar o desempenho dão resina nos processos de separação da presente invenção incluem polissacarídeos, álcool polivinílico, poliacrilamida, bem como os floculantes conhecidos (por exemplo, alginatos). Esses agentes podem similarmente, ser usados com resinas ureia-formaldeído modificadas, onde, como descrito supra, pelo menos uma parte da ureia é substituída com amônia ou uma amina como descrito supra (por exemplo, alquilaminas primárias, alcanolaminas, poliaminas, etc.) De outro modo, tais agentes também podem ser empregados com resinas que são modificadas com grupos funcionais aniônicos (por exemplo, sulfonato) ou estabilizadas por eterificação com um álcool (por exemplo, metanol),

como descrito abaixo.

[0049] A sílica na forma de uma solução de sílica aquosa, por exemplo, está disponível de Akzo Nobel sob a marca registrada "Bindzil" ou da DuPont sob a Marca Registrada "Ludox". Outras graduações de solução coloidal estão disponíveis com vários tamanhos de partícula de sílica coloidal, contendo vários estabilizantes. A solução coloidal pode ser estabilizada por álcali, por exemplo, hidróxido de sódio, potássio ou lítio, ou hidróxido de amônio quaternário, ou por uma amina orgânica hidrossolúvel tal como alcanolamina.

[0050] Silicatos, tais como silicatos de metal alcalino 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 empregados na preparação da resina. Adicionalmente, combinações de sílica-silicato coloidal estabilizadas ou misturas como descrito na Patente U.S. n° 4.902.442 podem ser aplicadas.

[0051] Nos processos de separação da presente invenção, um desempenho particularmente bom pode ser obtido quando a resina é preparada numa solução ou dispersão, com um teor de sólidos de cerca de 30% a cerca de 90%, e, tipicamente de cerca de 45% a cerca de 70%. De outro modo, formas "puras" de resina, com pouco ou nenhum solvente adicionado ou agente de dispersão (por exemplo, água), também podem ser empregados. Em qualquer evento, normalmente pelo menos cerca de 90% em peso e frequentemente, pelo menos cerca de 95% em peso da amina e componentes aldeídicos usados para formar a resina,

são reagidos, de modo ao reduzir as quantidades das aminas e aldeídos livres (não reagidos0. Esta prática utiliza mais eficientemente os componentes de amina e aldeído na produção do polímero de resina, enquanto minimiza qualquer efeito nocivo (por exemplo, vaporização ao meio-ambiente) associada com esses componentes na sua forma livre. De modo geral, resinas amina-aldeído para emprego na separação dos processos da presente invenção contém em geral, de cerca de 40% a cerca de 100% de sólidos de resina ou não voláteis, e frequentemente 55% a 75% de não voláteis. O teor de não voláteis é medido pela perda de peso com aquecimento de uma pequena amostra (por exemplo, 1-5 g), da composição em cerca de 105°C por cerca de 3 horas. Quando uma forma essencialmente "pura" da resina amina-aldeído, com poucos ou nenhum componente volátil, é empregada, a resina pura pode ser adicionada (por exemplo, como um líquido viscoso, um gel ou uma forma sólida, tal como um pó), para a lama de flotação de espuma ou dispersão líquida para ser purificada, tal que é formada *in situ* uma solução ou dispersão de resina aquosa. Formas puras da resina amina-aldeído podem ser obtida das soluções ou dispersões dessas resinas usando técnicas de secagem convencional, por exemplo, secagem por pulverização.

[0052] Soluções ou dispersões aquosas das resinas da presente invenção geralmente serão um líquido límpido ou um líquido com uma aparência branca ou amarela. Elas terão, tipicamente, uma viscosidade de 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 de ureia livre das soluções de

resina ureia-formaldeído estão cada qual, tipicamente, abaixo de 5%, habitualmente, abaixo de 3% e frequentemente abaixo de 1%. Um baixo teor de formaldeído é geralmente adquirido devido a problemas com a saúde associados com exposição a emissões de formaldeído. Caso desejado, "limpadores de formaldeído" convencionais que são conhecidos por reagirem com o formaldeído livre podem ser adicionados a fim de reduzir o nível de formaldeído em solução. Quantidades menores de ureia livre também são desejáveis, mas por diferentes motivos. Sem querer estar ligado pela teoria, não se acredita que a ureia livre tenha o peso molecular requisitado, (1) nas separações de flotação de espuma, para "ofuscar" a ganga ou materiais desejados (por exemplo, argila) para sua interação com elevação de bolhas de ar (2), na purificação de dispersões líquidas, para aglomerar um número suficientemente grande de partículas contaminantes sólidas em 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, descobriu-se que, os polímeros de resina com um peso molecular médio numérico maior que cerca de 300 g/mol apresentam a massa necessária para promover eficiente separação.

*Flotação de Espuma*

[0053] Quando usado como depressores nas separações de flotação de espuma, as resinas da presente invenção, devido a sua alta seletividade, proporcionam bons resultados a níveis econômicos. Por exemplo, as resinas podem ser adicionadas numa quantidade de cerca de 100 a cerca de 1000 g, e,

tipicamente de cerca de 400 a cerca de 600 g, com base no peso da solução ou dispersão de resina, por ton. métrica do material (por exemplo, minério contendo argila), que deve ser purificado por flotação de espuma. Em geral, a quantidade de adição ótima para uma dada separação pode ser prontamente determinada pelos versados na técnica e depende de uma série de fatores, incluindo o tipo e quantidade de impurezas.

[0054] As resinas da presente invenção podem ser aplicadas na flotação de espuma de uma série de materiais (por exemplo, hidrocarbonetos de alto peso molecular tal como betume), contendo areia e/ou argila, para o qual esses depressores de resina são especialmente seletivos. Embora a argila seja frequentemente considerada uma impureza em beneficiamento de minério de metal ou mineral convencional, ela pode estar presente também em quantidades relativamente grande, como o componente principal a ser recuperado. Algumas argilas, por exemplo, argila caulim, são minerais valiosos numa série de aplicações, tais com cargas minerais na manufatura de papel e borracha. Assim, um processo de flotação de espuma em que a resina da presente invenção pode ser empregada envolve a separação da argila de um minério contendo argila. As impurezas em tais minérios são, em geral, metais e seus óxidos, tais como óxido de ferro e dióxido de titânio que ficam, preferivelmente, flutuando via flotação da espuma. Outras impurezas de minérios contendo argila incluem carvão. As impurezas, originalmente presentes na maior parte de caulim da Geórgia, que são preferivelmente flutuando no método de purificação da presente invenção, incluem, ferro suportado em ti-

tânia e vários minerais tais como mica, ilmenita ou turmalina, que geralmente contém também ferro.

[0055] Portanto, a argila, que se associa seletivamente, com a resina amina-aldeído da presente invenção, é recuperável em separado, de metais, óxidos metálicos e carvão. Na purificação da argila, é frequentemente vantajoso empregar, em conjunto com a resina da presente invenção como um depressor, um coletor aniônico tal como ácido oléico, um floculante tal como uma poliacrilamida um dispersante de argila tal como um ácido graxo ou um ácido de resina, e/ou óleos para o controle da formação de espuma. Uma abordagem, particularmente no refino de minérios contendo argila, envolve a modificação da resina com um grupo funcional aniônico, conforme descrito em mais detalhe a seguir.

[0056] A resina da presente invenção também é empregada, vantajosamente, na separação do betume da areia e/ou argila, que são co-extraídos de depósitos de areia petrolífera naturais. Misturas betume/areia ao removidas de depósitos de óleo ou alcatrão, frequentemente em muitos cem pés da superfície terrestre, são em geral, misturados primeiro com água morna ou quente a fim de criar uma suspensão aquosa da areia petrolífera, com uma viscosidade reduzida que facilita seu transporte (por exemplo, por tubulação), para as instalações de processamento. Solução de vapor e/ou caustica também pode ser injetada para condicionar a lama para a flotação de espuma, bem como qualquer série de outras etapas de purificação, abaixo descrias. A aeração da lama contendo betume, compreendendo areia ou argila, resulta na flotação seletiva do

betume, permitindo sua recuperação como um produto purificado. Esta aeração pode ser realizada simplesmente por agitação da lama para liberar bolhas de ar, e/ou introduzir uma fonte de ar ao fundo da célula de separação. A quantidade ótima de ar necessária para fazer flutuar o betume desejado, sem ingresso excessivo de contaminantes sólidos é prontamente determinada pelos práticos nessa técnica.

[0057] Portanto, o uso do depressor de resina da presente invenção promove, com vantagem, a retenção de impurezas de areia e/ou argila numa fração aquosa, que é removida da parte de fundo do vaso de flotação de espuma. Esta fração de fundo é enriquecida (ou seja, tem uma maior concentração de) impurezas de areia e/ou argila, em relação à lama de betume inicial. A purificação geral do betume pode confiar em dois ou mais estágios da separação por flotação. Por exemplo, a parte mediana de um vaso de separação por flotação primária pode conter uma quantidade significativa de betume que, pode, por fim, ser recuperado numa etapa secundária de flotação desta fração "intermediária".

[0058] Em geral, em qualquer processo de flotação de espuma, de acordo com a presente invenção, pelo menos 70% do material valioso (por exemplo, betume ou argila caulim) é recuperado do material bruto (por exemplo, minério contendo argila), com uma pureza de pelo menos 85% em peso. Ainda, coletores convencionais conhecidos podem ser empregados em conjunto com as resinas da presente invenção quando usados como depressores. Esses coletores incluem, por exemplo, ácido graxo (por exemplo, ácido oléico, oleato de sódio, óleos de hi-

drocarboneto), aminas (por exemplo. Dodecilamina, octadecilamina, ácido α-aminoarilfosfônico, e sarcosinato de sódio), e xantanato. Similarmente, depressores convencionais conhecidos na técnica também podem ser combinados com os depressores de resina. Depressores convencionais incluem goma guar e outros polissacarídeos hidrocolóides, hexametafosfato de sódio, etc. Agentes formadores de espuma convencionais que auxiliam a coleta, (por exemplo, metil isobutilcarbinil, óleo de pinho e óxidos de polipropileno) também podem ser empregados, de acordo com a prática de flotação normal, em conjunto com os depressores de resina da presente invenção.

[0059] Nas separações de flotação de espuma o pH da lama para a qual as resinas da presente invenção, quando usadas como depressores, são adicionadas irá variar de acordo com o material particular a ser processado, como é do conhecimento e apreciação da técnica. Habitualmente, os valores de pH variam desde pH neutro (pH 7), a pH fortemente alcalino (por exemplo, pH 12). Reconhece-se que, em alguns sistemas de flotação, valores de pH altos (por exemplo, de cerca de 8 a cerca de 12,5) conferem bons resultados.

[0060] Tipicamente, na flotação de espuma para beneficiamento de materiais sólidos, o minério bruto para submissão ao beneficiamento é geralmente, primeiro triturado ao tamanho de "malha de liberação" O material sólido pode ser triturado para produzir, por exemplo, partículas de diâmetro médio de 1/8 de polegada = 3,175 mm antes da incorporação do material a uma solução de salmoura para produzir uma lama aquosa. Após esmagar e emulsificar o material, a lama pode

ser agitada num processo de "esfregar" que quebra alguns sólidos em partículas muito finas que permanecem na salmoura como uma suspensão lamacenta. Algumas dessas partículas finas podem ser retiradas por lavagem das partículas de minério antes da flotação de espuma. Ainda, como é do conhecimento da técnica, quaisquer etapas de pré-condicionamento convencionais incluindo ainda, etapas de trituração/peneiração, redemoinho e/ou hidro-separação podem ser empregadas, respectivamente, para reduzir/classificar ainda mais o tamanho de partícula do material bruto e/ou recuperar partículas sólidas menores, antes da flotação de espuma.

[0061] Antes ou durante a flotação de espuma, a resina da presente invenção para emprego como um depressor, é adicionada para a lama aquosa, normalmente num modo tal que o depressor é prontamente disperso por toda a lama. Como descrito supra, coletores convencionais também podem ser usados para auxiliar na flotação de alguns materiais. No processo de flotação de espuma, a lama, tipicamente com um teor de sólidos de cerca de 10 a cerca de 50% em peso, é transferida para uma ou mais células de flotação de espuma. O ar é forçado através do fundo dessas células e uma fração relativamente hidrofóbica do material com uma afinidade seletiva para elevação de bolhas flutua para a superfície (ou seja, a espuma), onde ela é retirada como uma espuma e recuperada. Um produto de fundo hidrofílico, em relação ao concentrado de espuma, também pode ser recuperado. O processo pode ser acompanhado por agitação. Produtos comercialmente disponíveis podem ser preparados das frações separadas recuperadas deste modo, fre-

quentemente após outras etapas convencionais, incluindo separação (por exemplo, por centrifugação), secagem (por exemplo, num forno a gás), classificação por tamanho (por exemplo, seleção), e refinamento (por exemplo, cristalização).

[0062] A flotação de espuma da presente invenção pode, embora nem sempre, envolver flotação em "células mais grosseiras" seguido por uma ou mais "limpeza" do concentrado mais grosseiro. Duas ou mais etapas de flotação também podem ser empregadas para primeiramente, recuperar um material grosso, composto de mais de um componente, seguido por uma flotação seletiva para separar esses componentes. Resinas amina-aldeído da presente invenção, quando usadas como depressores, podem ser empregadas para incrementar quaisquer dessas etapas, a fim de melhorar a recuperação seletiva dos materiais desejados via flotação de espuma. Quando múltiplos estágios de flotação de espuma são usados, as resinas podem ser adicionadas usando uma única adição antes das múltiplas flotações ou elas podem ser adicionadas em separado em cada estágio da flotação.

*Outras Separações*

[0063] Devido a sua afinidade para contaminantes sólidos em suspensões ou lamas líquidas, as resinas amino-aldeído da presente invenção aplicam-se numa ampla gama de separações, e, especialmente aquelas envolvendo a remoção de contaminantes siliciosos tais como areia e/ou argila das suspensões ou lamas líquidas aquosas desses contaminantes. Uma tal suspensão ou lama aquosa pode, portanto, ser tratada com resinas amina-aldeído da presente invenção, garantindo a se-

paração de pelo menos uma parte dos contaminantes, numa fração rica em contaminante, de um líquido purificado. Uma fração "rica em contaminante" refere-se a uma parte da suspensão ou lama líquida que é enriquecida em contaminantes sólidos (ou seja, contém uma maior percentagem de contaminantes sólidos, do que originalmente presentes na suspensão ou lama líquida). De modo inverso, o líquido purificado tem uma menor percentagem de contaminantes sólidos, do que o que se apresenta, originalmente, na suspensão líquida ou lama.

[0064] Os processos de separação aqui descritos, são aplicáveis a "suspensão" bem como às "lamas" de partículas sólidas. Esses termos são algumas vezes definidos com equivalência, e, em algumas vezes são distintos com base na necessidade de admissão de pelo menos alguma agitação ou energia para manter a homogeneidade no caso de uma "lama". Devido aos métodos da presente invenção, aqui descritos, serem aplicáveis amplamente à separação de partículas sólidas do meio aquoso, o termo "suspensão" é permutável com "lama" (e vice-versa) no presente relatório descritivo e nas reivindicações apensas.

[0065] A etapa de tratamento pode envolver adição de uma quantidade suficiente da resina amina-aldeído para interagir eletronicamente com, e, ou coagular ou flocular os contaminantes sólidos em aglomerados maiores. A quantidade necessária pode ser prontamente determinada, dependendo de uma série de variáveis (por exemplo, do tipo e concentração do contaminante), como será apreciado de imediato, pelos de prática na técnica. Em outras modalidades, o tratamento pode en-

volver o conato da suspensão liquida continuamente com um leito fixo da resina, na forma sólida.

[0066] Durante ou após o tratamento de uma suspensão líquida com a resina amina-aldeído, o contaminante sólido coagulado ou floculado (que pode estar, agora, na forma de partículas ou flocos aglomerados maiores,) é removido. A remoção pode ser realizada por flotação (com ou sem o uso de surgimento de bolhas de ar conforme descrito antes com relação à flotação de espuma) ou sedimentação. A melhor abordagem para remoção dependerá da densidade relativa dos flocos e de outros fatores. Aumentando a quantidade de resina que é usada para tratar a suspensão, pode aumentar, em alguns casos, a tendência dos flocos em flutuar ao invés de assentar. A filtração ou passagem por peneira, também pode ser uma medida eficaz na remoção dos flocos aglomerados de particulados sólidos, independente deles situarem-se numa camada superficial ou num sedimento.

[0067] Exemplos de suspensões líquidas que podem ser purificadas de acordo com a presente invenção incluem fluidos de perfuração de poço de gás ou óleo, que acumula partículas sólidas de rocha (ou cascalhos de perfuração) no decurso normal de seu uso. Esses fluidos de perfuração (frequentemente referidos como "lamas de perfuração") são importantes no processo de perfuração por vários motivos, incluindo o transporte desses cascalhos de perfuração da área de perfuração para a superfície, onde sua remoção permite que a lama de perfuração possa ser recirculada. A adição de resinas amina-aldeído da presente invenção aos fluidos de perfuração de poço de pe-

tróleo, e especialmente fluidos de perfuração à base de água (ou seja, aquosos), coagula ou flocula eficazmente, contaminantes de partícula sólida em grumos maiores (ou flocos), facilitando por esse meio, sua separação por sedimentação ou flotação. As resinas da presente invenção podem ser usadas em conjunto com floculantes conhecidos para esta aplicação tal como poliacrilamidas ou polissacarídeos hidrocolóides. Frequentemente, no caso de suspensões de fluidos de perfuração de poço de gás ou petróleo à base de água, a separação dos contaminante sólidos é suficiente para dar um fluido de perfuração purificado para reutilização nas operações de perfuração.

[0068] Outras suspensões aquosas de interesse prático incluem, as suspensões aquosas contendo argila ou salmouras, que acompanham processos de refino de minério, incluindo as descritas supra. A produção de fosfato purificado de rocha de fosfato de cálcio de mineração, por exemplo, confia, nas separações múltiplas de particulados sólidos do meio aquoso, pelo que, essas separações podem melhorar usando a resina da presente invenção. Nos processos gerais, o fosfato de cálcio é minerado dos depósitos a uma profundidade média de cerca de 25 pés = 7,62 m abaixo do nível da terra. A rocha de fosfato é inicialmente recuperada numa matriz contendo impurezas de areia e argila. A matriz é primeiramente misturada com água para formar uma lama, que, tipicamente após agitação mecânica é peneirada para reter seixos de fosfato e permitir que as partículas de argila finas atravessem como um efluente de lama de argila com grandes quantidades de água.

[0069] Esses efluentes contendo argila, em geral, têm altos coeficientes de fluxo, tipicamente portam menos que 10% de sólidos em peso, e mais frequentemente contém apenas de cerca de 1% a cerca de 5% de sólidos em peso. A remoção de água (por exemplo, por sedimentação ou filtração) desta argila de refugo, que leva em conta o reciclo da água, coloca um desafio significante para reclamação. O tempo necessário para remover água da argila, contudo, pode ser diminuído por meio do tratamento do efluente da lama de argila, obtido na produção do fosfato, com a resina amina-aldeído da presente invenção. A redução no tempo de sedimentação da argila considera a reutilização eficiente da água purificada, obtida da remoção de água da argila na operação de produção de fosfato. Numa modalidade do método de purificação, onde a suspensão líquida é uma lama de 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 remoção de água inferior a cerca de 1 mês.

[0070] Além dos seixos de fosfato que ficam retidos por peneiração e do efluente de lama de argila descritos supra, uma mistura de areia e partículas mais finas de fosfato também são obtidos no processamento inicial da matriz de fosfato minerada. A areia e o fosfato nesta corrente são separados por flotação de espuma que, como descrito anteriormente, podem ser incrementados usando uma resina amina-aldeído da presente invenção como um depressor para a areia.

[0071] Na área de remoção de água de lama, uma outra aplicação específica da resina situa-se na filtração do carvão das lamas contendo água. A remoção de água do carvão é

importante comercialmente visto o valor BTU e, portanto, a qualidade do carvão diminui com o aumento do teor de água. Numa modalidade da invenção, portanto, a resina amina-aldeído é usada para tratar uma suspensão aquosa ou lama contendo carvão antes da remoção da água do carvão por filtração.

[0072] Uma outra aplicação significativa da resina amina-aldeído da presente invenção situa-se na área do tratamento de efluentes de esgoto, que se refere a vários processos que são empreendidos para remover contaminantes da água de despejo municipal e industrial. Tais processos, purificam assim, o efluente de esgoto proporcionando, tanto, água purificada que é adequada para descarte ao meio-ambiente (por exemplo, rios, lagos e oceanos0, bem como uma lama residual. O efluente de esgoto refere-se a qualquer tipo de despejos contendo água, normalmente coletados em sistemas de bueiros ou fossas e transportados para instalações de tratamento. O efluente de esgoto, portanto, inclui esgoto municipal de banheiros (algumas vezes referidos como "refugo pútrido") e bacias, chuveiros, duchas e cozinhas (algumas vezes referido como "água de imundícies"). O efluente de esgoto também inclui água de despejo industrial e comercial, (algumas vezes referido como "refugo comercial), bem como águas de enxurrada de grandes áreas como telhados e ruas.

[0073] O tratamento convencional do efluente de esgoto envolve, o mais das vezes, etapas de tratamento preliminar, primária e secundária. O tratamento preliminar refere-se à filtração ou seleção de sólidos grandes tais como madeira, papel, trapos, etc., bem como arenito e saibro, que normalmente iriam danificar as bombas. O tratamento primário subse-

quente é então empregado para separar a maior parte dos sólidos restantes por sedimentação em grandes tanques, onde uma lama residual rica em sólidos é recuperada do fundo desses tanques e tratada mais adiante. Uma água purificada também é recuperada e, normalmente submetida a tratamento secundário por processos biológicos.

[0074] Assim, numa modalidade da presente invenção, o assentamento ou sedimentação da água de efluente de esgoto podem compreender o tratamento do efluente de esgoto com a resina amina-aldeído da presente invenção. Este tratamento pode ser empregado para melhorar a operação de sedimentação (seja em batelada ou em processo contínuo), por exemplo, por redução do tempo de residência necessário para realizar uma dada separação (por exemplo, com base na pureza da água purificada e/ou do percentual de recuperação dos sólidos na lama residual). De outro modo, a melhoria pode se manifestar na geração de uma maior pureza da água purificada e/ou uma maior recuperação de sólidos na lama residual, para um dado tempo de sedimentação.

[0075] Após tratamento do efluente de esgoto com a resina amina-aldeído da presente invenção e remoção de uma corrente de água purificada por sedimentação, é possível também para a resina amina-aldeído ser usada, subsequentemente, para, ou introduzida aos processos de tratamento secundários, para purificar ainda mais a água. Tratamento secundário, normalmente confia na ação de microrganismos de ocorrência natural para quebrar o material orgânico. Particularmente, processos biológicos aeróbicos, degradam, substancialmente, o

teor biológico da água purificada recuperada do tratamento primário. Os microrganismos (por exemplo, bactérias e protozoários) consumem contaminantes orgânicos solúveis biodegradáveis (por exemplo, açúcares, gorduras e outras moléculas orgânicas), e ligam muitas das frações menos solúveis em flocos, facilitando assim, ainda mais a remoção do material orgânico.

[0076] O tratamento secundário confia na "alimentação" com oxigênio dos microrganismos aeróbicos e outros nutrientes que permitem a eles sobreviver e consumir contaminantes orgânicos. Com vantagem, a resina amina-aldeído da presente invenção, que contém nitrogênio, pode se prestar como uma fonte de "alimento" para os microrganismos envolvidos no tratamento secundário, bem como potencialmente um floculante adicional para os materiais orgânicos. Numa modalidade da invenção, portanto, o método de purificação do efluente de esgoto compreende ainda, após remoção da água purificada (na etapa de tratamento primário) por sedimentação, tratamento adicional da água purificada na presença dos microrganismos e da resina amina-aldeído, e, opcionalmente, com uma quantidade adicional da resina amina-aldeído, párea reduzir a demanda bioquímica de oxigênio (BOD) da água purificada. Como será entendido na técnica BOD é uma medida importante da qualidade da água e representa o oxigênio necessário, em mg/L (ou ppm em peso) por microrganismos para oxidar impurezas orgânicas durante 5 dias. O BOD da água purificada após tratamento com os microrganismos e a resina amina-aldeído fica em geral em menos que 10 ppm, tipicamente menos que 5 ppm, e frequente-

mente menos que 1 ppm.

[0077] A resina amina-aldeído da presente invenção também pode ser aplicada para purificação de efluentes de trituração de polpa e papel. Essas correntes de despejo aquosas contêm, normalmente, contaminantes sólidos na forma de materiais celulósicos (por exemplo, papel de refugo, casca ou outros elementos de madeira, tais como lascas, tiras, fibras ou de madeira ou serragem, ou fibras de planta, tais como fibras de palha de trigo, fibras de arroz, fibras de ("switchgrass"), fibras de caule de soja, fibras de bagaço, ou fibras de sabugo de milho, e misturas desses contaminantes). De acordo com o método da presente invenção, a corrente de efluente compreendendo um contaminante sólido celulósico é tratada com a resina amina-aldeído da presente invenção, de forma que a água purificada possa ser removida via sedimentação, flotação ou filtração.

[0078] Na separação do betume de impurezas de areia e/ou argila, como descrito anteriormente, várias etapas de separação podem ser empregadas seja antes ou após flotação de espuma da lama contendo betume. Essas etapas podem incluir peneiração, filtração e sedimentação, quaisquer dessas etapas podem beneficiar-se do tratamento da lama de areia petrolífera com a resina amina-aldeído da presente invenção, seguido por remoção de uma parte dos contaminantes de areia e/ou argila numa fraco rica em contaminante (por exemplo, uma fração de fundo), ou por remoção de uma fração de betume purificado. Como descrito supra com relação aos efluentes de água de processamento de minério de fosfato, que geralmente contém par-

tículas de argila sólidas, a etapa de tratamento pode compreender floculação desses contaminantes para facilitar sua remoção (por exemplo, por filtração). Efluentes de água de despejo das instalações de processamento do betume irão, similarmente, conter impurezas de argila, e/ou areia, e portanto, se beneficiarão do tratamento com a resina amina-aldeído da presente invenção para remover água destes e/ou remover pelo menos uma parte dessas impurezas sólidas numa fração rica em contaminante. Uma corrente de processo particular de interesse que é gerada durante a extração do betume é conhecida como "canal de fuga de finos maduros" que é uma suspensão aquosa de particulados sólidos finos que podem beneficiar-se da remoção de água. Frequentemente, no caso de suspensões contendo areia e/ou argila de uma instalação de produção de betume, a separação dos contaminantes sólidos é suficiente para permitir a recuperação ou remoção de um líquido purificado ou corrente de água que pode ser reciclado/a ao processo do betume.

[0079] O tratamento das várias correntes intermediárias e efluentes nos processos de produção do betume com a resina amina-aldeído da presente invenção não está limitado apenas a esses processos que confiam pelo menos em parte, na flotação de espuma de uma lama contendo betume aquosa. Como será prontamente considerado pelos versados na técnica, outras técnicas (por exemplo, centrifugação via "Processo Syncrude") para purificação do betume irá gerar correntes aquosas intermediárias e de subproduto dos quais se deseja a remoção de contaminantes sólidos.

[0080] As resinas amina-aldeído da presente invenção

podem ser empregadas na remoção de particulados sólidos suspensos, tais como argila e areia na purificação da água, e particularmente, com a finalidade de torná-la potável. Além disso, as resinas da presente invenção têm a capacidade adicional de complexar cátions metálicos (por exemplo, cátions de chumbo e mercúrio) fazendo com que os contaminantes indesejados sejam removidos em conjunto com os particulados sólidos. Portanto, as resinas da presente invenção podem ser usadas para tratar eficazmente, água impura tendo, tanto contaminantes particulados sólidos como contaminantes de cátion metálico. Sem querer estar ligado à teoria, acredita-se que, as frações eletronegativas tais como o átomo de oxigênio da carbonila na cadeia polimérica da resina ureia-formaldeído, complexam com os cátions indesejados para facilitar sua remoção. Geralmente, esta complexação ocorre a um pH da água maior do que cerca de 5 e, tipicamente, na faixa de cerca de 7 a cerca de 9.

[0081] Um outro mecanismo possível para remoção de cátions metálicos é baseado em sua associação com particulados sólidos negativamente carregados. A floculação e remoção desses particulados irá, portanto, ocasionar também, pelo menos em alguma extensão, a remoção dos cátions metálicos. Apesar do mecanismo, numa modalidade, o tratamento e remoção de ambos esses contaminantes pode ser feito de acordo com a presente invenção na produção de água potável.

[0082] A remoção dos cátions metálicos pode representar o meio predominante, ou até mesmo o único meio de purificação da água que é realizado pela resina amina-aldeído, por

exemplo, quando a água para purificação contém pouco ou nenhum particulado sólido. Formas sólidas da resina podem ser usadas para remover cátions num processo contínuo, pelo qual a água impura contendo cátions metálicos é continuamente passada por um leio fixo da resina. Alternativamente, formas solúveis da resina, geralmente com um baixo peso molecular, podem ser adicionadas para a água impura de modo a tratá-la. Os cátions complexados neste caso, podem ser removidos, por exemplo, por ultrafiltração através de uma membrana porosa (por exemplo, polissulfona), com uma faixa de peso molecular menor do que o peso molecular da resina. Os métodos de purificação de água aqui descritos também podem ser usados em conjunto com métodos conhecidos incluindo, osmose reversa, irradiação UV, etc.

[0083] A fim de aumentar a eficácia das resinas da presente invenção em complexação com cátions metálicos, pode ser desejável modificar esta resina amina-aldeído com um ou mais grupos funcionais aniônicos. Tais modificações são conhecidas da técnica e podem envolver a reação da resina para incorporar o desejado grupo funcional (por exemplo, por sulfonação com metilbissulfito de sódio). Alternativamente, a modificação é adquirida durante preparação a resina (por exemplo, durante condensação) por incorporação de um comonômero aniônico, tal como aquilato de sódio, na resina amina-aldeído. Funcionalidades representativas com as quais a resina, incluindo uma resina ureia-formaldeído, podem ser modificadas incluem os grupos funcionais aniônicos bissulfito, aquilato, acetato, carbonato, azida, amida, etc. Procedimen-

tos para modificar a resina com funcionalidades adicionais são conhecidas dos versados na técnica. A incorporação de grupos funcionais aniônicos para a resina também é frequentemente empregada na separação, envolvendo a purificação de lamas, contendo partículas de argila sólidas (por exemplo, por flotação de espuma, floculação, etc.), incluindo a purificação de minério de argila caulim. Sem querer estar ligado à teoria, a sulfonação da resina ou a incorporação de outros grupos funcionais aniônicos também ode aumentar a ligação de hidrogênio entre a resina e a fase aquosa do meio para inibir a condensação da resina ou, diferentemente, aumentar sua estabilidade.

[0084] Como supracitado, portanto, a presente invenção numa modalidade, trata-se de um método para purificação da água contendo um cátion metálico, por tratamento da água com uma resina amina-aldeído como aqui descrito e que pode ser modificada com um grupo aniônico. A remoção de pelo menos uma parte dos cátions metálicos pode ser realizada por retenção dos mesmos num leito fixo da resina ou de outro modo, filtrando-os. No último caso, a remoção por filtração, tal como filtração com membrana, é feita por associação dos cátions metálicos, seja, diretamente com a resina amina-aldeído ou indiretamente com a resina via particulados sólidos, para os quais a resina possui afinidade. No caso da associação indireta, como descrito antes, a floculação dos particulados sólidos irá também aglomerar necessariamente pelo menos um aparte dos cátions metálicos que podem, portanto, ser removidos por flotação ou sedimentação desses particulados.

[0085] A resina amina-aldeído da presente invenção é portanto, vantajosamente usada para tratar a água na remoção de cátions metálicos tais como arsênico, chumbo, cádmio, cobre e mercúrio que são conhecidos por colocarem riscos à saúde quando ingeridos. Esses cátions incluem, portanto, $As^{+5}$, $Pb^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Mn^{+2}$ $Hg^{+2}$ e misturas destes. Geralmente, um grau de remoção é realizado tal que a água purificada, após tratamento fica essencialmente isenta de um ou mais dos cátions metálicos supra. Por "essencialmente isenta" tem-se que, a concentração de um ou mais cátions metálicos de interesse é/são reduzidas até concentração no nível considerado seguro ou abaixo deste (por exemplo, por uma agência reguladora tal como U.S. Environmental Protection Agency). Portanto, em várias modalidades, a água purificada conterá no máximo cerca de 10 ppb de $AS^{-5}$, no máximo 15 ppb de $Pb^{+2}$, no máximo cerca de 5 ppb de $Cd^{+2}$, no máximo cerca de 1,3 ppm de $Cu^{+2}$, e/ou no máximo cerca de 2 ppb de $Hg^{+2}$. Ou seja, geralmente pelo menos um, tipicamente pelo menos dois, e frequentemente todos os cátions supracitados estão a níveis de concentração limite ou abaixo destes na água purificada.

[0086] Em quaisquer das aplicações aqui escritas, é possível estabilizar a resina amina-aldeído da presente invenção por reação com um álcool (ou seja, eterificação). Sem querer estar ligado pela teoria, acredita-se que a eterificação das funcionalidades alquilol pendentes podem inibir outra condensação da resina amina-aldeído (por exemplo, condensação da resina ureia-formaldeído com ela mesma). Isto pode, por fim, impedir ou evitar a precipitação da resina durante arma-

zenagem a longo prazo, tal que, relativo a suas correspondentes resinas não eterificadas, as resinas eterificadas podem ter o peso molecular aumentado sem uma perda subsequente na estabilidade.

[0087] A eterificação envolve, assim, reação dos adutos amina-aldeído ou condensados ou até mesmo da resina preparada como supracitado com um álcool. Numa modalidade, uma resina ureia-formaldeído e eterificada com um álcool tendo de 1 a 8 átomos de carbono. Álcoois representativos para emprego na eterificação incluem, metanol (por exemplo, para realizar metilação), etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol. Em preparações exemplares de resinas eterificadas, o aduto amina-aldeído, ou produto de reação do condensado é aquecido até uma temperatura de cerca de 70°C a cerca de 120°C, na presença de um álcool até a eterificação estar completa. Um ácido tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, alúmen, cloreto de ferro e outros ácidos podem ser adicionados antes ou durante a reação com álcool. Frequentemente ácido sulfúrico ou ácido fosfórico é empregado.

[0088] Todas as referências citadas neste relatório, incluindo sem limitação, todos os pedidos de patente e patentes estrangeiras e internacionais e dos Estados Unidos bem como os resumos e documentos (por exemplo, artigos de jornal, periódicos, etc.) estão ora incorporados por referência em sua totalidade. O debate das referências presentes destina-se, simplesmente a resumir as assertivas feitas pelos autores, não se admitindo que qualquer referência constitua téc-

nica precedente. Os Depositantes reservam-se o direto a desafio da precisão e pertinência das referências citadas. Em virtude do exposto, será considerado que várias vantagens da invenção são adquiridas e outros resultados vantajosos obtidos.

[0089] Como várias alterações podem ser feitas nos métodos e composições supra sem se afastar do escopo da invenção, pretende-se que, todo o assunto aqui contido, incluindo todos os mecanismos teóricos e/ou modos de interação descritos supra, sejam interpretados como ilustração apenas, e, de modo algum, como limitante do escopo das reivindicações apensas.

[0090] Os exemplos a seguir são dados como representativos da presente invenção. Esses exemplos não devem ser construídos como limitantes do escopo da invenção, à medida em que essas e outras modalidades equivalente tornar-se-ão evidentes à luz do presente relatório e das reivindicações apensas.

EXEMPLO 1

[0091] Várias resinas ureia-formaldeído foram preparadas como resinas condensadas de baixo peso molecular, inicialmente sob condições alcalinas, para formar adutos de ureia metilolados e a seguir sob condições ácidas para formar o condensado. A reação de condensação foi interrompida por elevação do pH da mistura de reação de condensação. Outras condições de preparação foram como descritas acima. Essas resinas são identificadas na Tabela 1 abaixo com relação à seu peso molecular (Mol. Wt). Em g/mol e suas percentagens em pe-

so normalizadas por aproximação da ureia livre, espécies ureia cíclica (ureia cíclica) ureia mono-metilolada (Mono) e ureia di/tri-metilolada combinada (Di/Tri). Em qualquer caso, as resinas estavam numa solução com um teor de sólidos de resina de 45-70%, uma viscosidade de 500 cps ou menos e um teor de formaldeído livre inferior a 5% em peso.

Tabela 1 - Resinas Ureia-Formaldeído

| ID | Mol. Wt. | Ureia livre | Ureia 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 e D'*** | 131 | 43 | 21 | 30 | 6 |
| 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 ureia-formaldeído muito estável com um teor de ureia cíclico alto. Esta resina está descrita na Patente U.S. n° 6.114.491.

** Resina C' foi formada por adição de 2% em peso de dietilenotriamina e 2% em peso de diciandiamida à mistura de ureia e formaldeído durante a preparação da resina.

*** Resina D' foi formada por adição de 0,75% em peso de éster de fosfato cíclico para a mistura de ureia e formaldeído durante a preparação da resina. A resina era uma formulação de baixo peso molecular com um alto teor de ureia livre, essencialmente sem formaldeído livre, e um alto teor de não voláteis (cerca de 70% de sólidos).

[a] Peso molecular médio numérico determinado usando cromatografia de permeação de gel (GPC) com colunas apropriadamente dimensionadas PLgel™ (Polymer Laboratories, Inc. Amherst, MA, USA), 0,5% de fase móvel de tetraidrofurano/ácido glacial acético a 1500 psi, e padrões de calibre de poliestireno, fenol, e bisfenol-A.

EXEMPLO 2

[0092] Amostras de resinas Ureia-Formaldeído (UF) similares as descritas no Exemplo 1 foram testadas quanto à sua capacidade em assentar grafita e bentonita suspensos em meio aquoso. Em quatro experimentos separados, foram suspensas amostras de 4,4 g de grafita particulada (dois experimentos) e bentonita particulado (dois experimentos em 220 g de água, num vaso, e os vasos foram, em cada casso agitados vigorosamente durante dois minutos para suspensão das partículas sólidas. Entretanto, 22 g de resina UF foram adicionados a um dos vasos contendo a grafita e também a um dos vasos contendo bentonita antes da agitação. Os quatro vasos foram deixados repousar por 24 horas e observou-se o efeito da resina UF adicionada na separação sólido/líquido via sedimentação. Os quatro vasos foram fotografados e podem ser vistos na Figura 1.

[0093] Como é evidente da Figura 1 no vaso mais a esquerda, para o qual foi adicionado resina UF, a grafita foi assentada no fundo do vaso. Nenhuma grafita era visível na interface ar-água ou na superfície do vaso. A resina UF usada neste caso também assentou com a grafita. Em contraste, o segundo vaso a partir da esquerda, para o qual não foi adicio-

nado resina, teve uma quantidade significativa de grafita aderida a sua superfície. Uma boa quantidade de grafita também permaneceu na interface ar-água. O uso de resina UF, portanto, facilitou em muito, a separação da grafita da água via sedimentação.

[0094] Similarmente, a bentonita assentou no fundo do terceiro vaso a partir da esquerda, para o qual adicionou-se resina UF. A opacidade da fase líquida resultou do uso, neste caso, de uma resina UF dispersável em água. Em contraste, o vaso mais à direita, para o qual nenhuma resina foi adicionada, tinha uma quantidade significativa de bentonita sólida aderida a sua superfície e permanecendo na interface ar-água. Novamente o uso da resina UF melhorou significativamente a separação da bentonita via sedimentação.

EXEMPLO 3

[0095] Uma resina ureia-formaldeído (UF) similar à descrita no Exemplo 1, foi testada por sua capacidade em reduzir o tempo de remoção de água, por filtração de vários contaminantes sólidos (ou seja, montmorilonita, bentonita e grafita) suspensos em lamas aquosas. Em cada experimento uma amostra de 25 g do contaminante sólido foi uniformemente emulsionado com 100 g de $KNO_3$ 0,01 molar. Mediu-se o pH da lama. A lama foi então submetida a filtração a vácuo usando um aparelho com funil de Buchner de 12,7 cm de diâmetro padrão e papel de filtro n° 1 qualitativo de Whatman com 11,0 cm de diâmetro. Exceto pelo primeiro experimento que usou montmorilonita, o tempo de remoção de água em cada caso foi o tempo necessário para recuperar 100 ml do filtrado através do

papel de filtro. No caso da remoção de água da montmorilonita, o sólido usado era tão fino que um excesso de 5 minutos teria de ser exigido para remover 100 ml do filtrado. Portanto, o tempo de remoção de água relativo estava baseado na quantidade do filtrado removido em 5 minutos.

[0096] Para cada contaminante sólido testado, foi feito um experimento de controle, seguido por um experimento idêntico, diferindo apenas em (1) adição de 0,5-1 g de resina UF modificada com silano e (2) mistura da lama por mais um minuto, após uma lama uniforme ser obtida com agitação. Os resultados são mostrados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Tempo de Remoção de água para Lamas Aquosas

(25 g de contaminantes sólidos em 100 g de $KNO_3$ 0,01 M)

| Sólidos | Controle | Controle+Resina UF 0,5 - 1 g |
|---|---|---|
| Montmorilonita | 11,8 g* | 14.2 g* |
| (pH da lama) | (8,5) | (8,6) |
| Bentonita | 138 segundos** | 37 segundos*** |
| (pH da lama) | (8,0) | (8,3) |
| Grafita | 9,4† | 6,1†† |
| (pH da lama) | (4,4) | (4,3) |

* quantidade de água removida em 5 minutos

** média de dois experimentos (139 segundos/137 segundos)

*** (média de dois experimentos (35 segundos / 38 segundos)

† média de dois experimentos (9,3 segundos / 9,5 segundos)

†† média de dois experimentos (5,9 segundos / 6,2 segundos)

[0097] Os resultados supra demonstram a capacidade das resinas UF, mesmo quando usadas em pequenas quantidades, de diminuírem, significativamente o tempo de remoção de água pa-

ra uma série de partículas sólidas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para remoção de impurezas de uma lama contendo betume **CARACTERIZADO** por compreender:

a. fornecer uma lama contendo betume composta de betume, água e pelo menos uma impureza;

b. aerar a lama contendo betume,

c. colocar em contato a lama contendo betume aerada com uma resina amina-aldeído, proporcionando assim:

i. uma fração de fundo compreendendo uma maior concentração de pelo menos uma impureza relativa à lama contendo betume,

ii. uma fração intermediária compreendendo betume; e

iii. uma espuma compreendendo betume, em que a espuma compreende uma menor concentração de pelo menos uma impureza em relação à lama contendo betume; e

d. separar a fração de fundo da fração intermediária e da espuma.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender ainda a etapa de colocar em contato a fração intermediária e a espuma da etapa d com resina amina-aldeído adicional, reduzindo assim a concentração de pelo menos uma impureza na fração intermediária em relação à lama contendo betume.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender ainda recuperar o betume da espuma.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do betume ter uma pureza de pelo me-

nos 85% em peso.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender ainda a etapa de colocar em contato a lama contendo betume aerada na etapa c com sílica, um silicato, um polissiloxano, um polissacarídeo, um álcool polivinílico, uma poliacrilamida, um floculante, ou qualquer combinação destes.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas, em que a resina ureia-formaldeído tem uma concentração de formaldeído livre inferior a 5%.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas, em que a resina ureia-formaldeído tem uma concentração de formaldeído livre inferior a 3%.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído

compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas, em que a resina ureia-formaldeído tem uma concentração de formaldeído livre inferior a 1%.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas, em que a resina ureia-formaldeído tem uma relação molar formaldeído:ureia de 1,5:1 a 2,5:1.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma fração cíclica.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas e ter um peso molecular médio numérico ($M_n$) maior que 300 g/mol.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender uma resina ureia-formaldeído produzida pela reação de ureia e formaldeído a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas e ter um peso molecular médio numérico ($M_n$) de 400 a 1200 g/mol.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivin-

dicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído compreender ainda um grupo funcional aniônico, em que a resina amina-aldeído é produzida pela reação de ureia, formaldeído e acrilato de sódio a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído ser produzida pela reação de formaldeído, ureia e um polialcanolamina a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas, em que 1,50 a 4,0 moles de formaldeído por mol combinado de ureia e polialcanolamina são usados para produzir a resina amina-aldeído.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina amina-aldeído ser produzida pela reação de formaldeído, ureia, uma polialcanolamina e amônia a uma temperatura de 30°C a 120°C por de 15 minutos a 3 horas, em que a resina amina-aldeído é produzida com uma relação molar de 0,1 a 3,0 moles de formaldeído: 0,1 a 1,0 mol combinado de ureia e de polialcanolamina: 0,1 a 1,0 mol de amônia.

# Figura 1



Grafita + Resina UF | Grafita (sem resina) | Bentonita + Resina UF | Bentonita (sem resina)