

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS MATERIAIS

BENEFICIAMENTO DE FINOS DE CARVÃO
POR AGLOMERAÇÃO OLEOSA.

POR

Carlos Perez Bergmann
Engenheiro Metalúrgico

Porto Alegre, Junho de 1982.

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Banca Examinadora:

Doutor Elcio Marques Coelho

Doutora Iduvirges Lourdes Müller

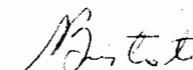
Doutor Jorge Rubio

Orientador



Prof. Jorge Rubio

Coordenador do PPGEMM



Prof. Anildo Bristoti

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos profs. Jorge Rubio e Jaime A. Solari Saavedra, pela orientação, dedicação e estímulos indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos colegas Eng. Luís Carlos Lopo, Itaboray Bocchi da Silva, Kátia Pozzer e Lenora Ferreira Costa, pelo auxílio nos testes e análise realizados.

Aos colegas Eng. Carlos Sampaio e Marco A. Nunes pelo auxílio no estudo petrográfico e em testes complementares realizados.

A todos os demais colegas, professores e funcionários do PPGEMM, e em especial do Laboratório de Tecnologia Mineral, pelo companheirismo e convívio simpático durante a realização deste trabalho.

À Companhia Riograndense de Mineração pelas amostras cedidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, através do PRONUCLEAR, pelo apoio financeiro concedido.

À Vera, Carlos Alberto e Celso, pelo esmero na datilografia, execução dos desenhos e fotografias.

À Leila, pelos momentos juntos que de forma especial coloriram este trabalho.

Ao José e Yvonne, com muito carinho.

SUMÁRIO

	<i>Página</i>
I - INTRODUÇÃO	
I.1. Carvão Brasileiro	2
I.2. Exploração e características das principais jazidas de carvão	5
I.3. Beneficiamento do carvão nacional	9
I.4. Justificativas e Objetivos	10
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
II.1. Carvão Mineral	14
II.2. Caracterização e processamento de partículas minerais finas	38
II.3. Beneficiamento de finos de carvão	99
III - EXPERIMENTAL	
III.1. Materiais	131
III.2. Métodos	139
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
IV.1. Efeito da concentração de óleo diesel	143
IV.2. Efeito do tipo de óleo	155
IV.3. Efeito da densidade de polpa	159
IV.4. Efeito do pH	161

	<i>Página</i>
IV.5. Adição de Álcool	168
IV.6. Efeito da adição de depressor na matéria inorgânica	170
IV.7. Efeito do tamanho da partícula	173
IV.8. Efeito do tempo de aglomeração e da emul- sificação prévia do óleo	178
IV.9. Estudo de circuitos	182
V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
V.1. Conclusões	187
V.2. Sugestões	190

RESUMO

Este trabalho estuda o processo de aglomeração oleosa como método de beneficiamento dos finos de carvão presentes no efluente do Lavador da mina de Leão I, Rio Grande do Sul. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade de obtenção de vários produtos dependendo das características superficiais do carvão, da quantidade de óleo utilizada e da hidrodinâmica do sistema.

Encontrou-se que o produto beneficiado obtido depende, além da quantidade de óleo adicionada, fundamentalmente da hidrofobicidade do carvão, sendo esta uma característica do 'rank' de carbonificação e da presença de mistos. Obteve-se com o carvão de Leão um produto floculado, não resistente à separação por peneiramento mas factível de ser separado por flotação.

Portanto, estudou-se em escala de laboratório o efeito de diversos parâmetros do processo de aglomeração oleosa: parâmetros físico-químicos (pH do meio, presença de depressor de cinzas, adição de álcool, quantidade e tipo de óleo, e fatores cinéticos); parâmetros físicos operacionais (granulometria de alimentação, densidade de polpa e circuitos). Os valores de recuperação da matéria carbonosa atingiram um máximo de 80% com um teor de cinzas no concentrado de 30% a uma adição de óleo diesel de 0,6%. Estes valores de recuperação da matéria carbonosa e teor de cinzas no concentrado po-

dem ser otimizados para o carvão de Leão por uma conveniente combinação de etapas de reflotação. Os resultados obtidos foram analisados em função dos diversos fenômenos superficiais que decorrem da interação óleo/carvão/solução.

Testes comparativos realizados com o carvão metalúrgico de Urussanga - SC, apresentaram como resultado a formação de aglomerados esféricos com excelente consistência, variando seu tamanho com a adição de óleo e nível de agitação presente na polpa (1 a 5 mm, para uma alimentação menor que 100 μ m). Estes aglomerados são prontamente separados por peneiramento, recuperando-se 97,5% da matéria carbonosa presente na alimentação. O teor de cinzas foi reduzido de 13,3% na alimentação à 9,6% no concentrado.

Propõe ainda este trabalho um índice de eficiência para a avaliação do rendimento do processo de aglomeração oleosa para diferentes frações granulométricas de alimentação. Como resultado, encontrou-se que este processo obtém maior eficiência para frações menores de alimentação, ou seja, para granulometrias que apresentam maior grau de liberação da matéria carbonosa.

A B S T R A C T

This work studies the oil agglomeration process as a method for the beneficiation of coal fines present in the effluent of the Washer facility of the Leão Mine, Rio Grande do Sul. The results obtained show the feasibility of obtaining various products depending on the surface properties of the coal, the oil concentration and the system hydrodynamics.

It was found that the product obtained depends not only on the oil concentration used but also on the coal hydrophobicity which is in turn a function of coal rank, the presence of middling particles and pH. The agglomeration of Leão's coal gave a flocculated product with no resistance to screening but was able to be separated by flotation.

Thus, the effect of various parameters of the oil agglomeration flotation process on coal recovery and ash rejection was researched at laboratory scale. The variables studied were physico-chemical (pH, ash depressant, addition of ethanol, concentration and type of oil and kinetic factors) and operational (size distribution, pulp density and circuits). The recovery of carbonaceous matter was 80% with 30% ash content in the concentrate for 0,6% diesel oil.

These levels could be optimized by using a combination of "cleaner" and "scavenger" stages. The results obtained were analyzed in terms of the various surface phenomena that derive

from the coal/oil/solution interactions.

Comparative tests with the metallurgical coal (minus 100 μm) from Urussanga - SC showed that these fines readily formed spherical agglomerates of high resistance to shear with the size varying between 1 and 5 mm depending on the oil addition and agitation of the pulp. These agglomerates were easily separated by screening with 9,5% coal recovery and ash rejection from 13,3% in the feed to 9,6% in the concentrate.

Also, an efficiency index is proposed to evaluate the performance of the oil agglomeration process for various size distribution fractions. It was found that the process gives a better efficiency for the fine fractions in the feed because of the higher liberation of these particles.

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - CONSUMO DO CARVÃO MINERAL PREVISTO PARA 1985	3
TABELA 2 - ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DO CARVÃO MINERAL	4
TABELA 3 - RESERVAS BRASILEIRAS DE CARVÃO MINERAL	5
TABELA 4 - ANÁLISE IMEDIATA, ENXOFRE E PODER CALORÍFICO DE CARVÕES GAÚCHOS	8
TABELA 5 - EFLUENTES DE PLANTAS DE BENEFICIAMENTO DE CARVÕES NACIONAIS	12
TABELA 6 - SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO STOPES-HEERLEN	17
TABELA 7 - PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS ORGÂNICOS USADOS NO TESTE FLUTUA-AFUNDA	
TABELA 8 - ALGUNS VALORES DE TRABALHO DE ADESÃO E COESÃO	45
TABELA 9 - ALGUNS VALORES DE TENSÃO SUPERFICIAL CRÍTICA	53
TABELA 10 - RAIOS, ÁREA E VOLUME POR PARTÍCULA, NÚMERO DE PARTÍCULAS E ÁREA TOTAL APÓS 'N' PARTIÇÕES DE UMA ESFERA	67
TABELA 11 - APLICAÇÃO DE FORÇAS ELETROMAGNÉTICAS NA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS	76
TABELA 12 - SEPARAÇÕES OBTIDAS POR FLOCULAÇÃO SELETIVA COM VÁRIAS COMBINAÇÕES DE MINERAIS	91
TABELA 13 - ALGUNS EXEMPLOS DE SEPARAÇÕES EM LÍQUIDOS	95
TABELA 14 - PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO BASEADOS NA INTERAÇÃO ÓLEO/CARVÃO	105

	Página
TABELA 15 - VALORES NUMÉRICOS ASSUMIDOS PARA OS <u>FA</u> TORES <u>x</u> , <u>p</u> , <u>y</u> e <u>z</u> DA EQUAÇÃO XXXVI	117
TABELA 16 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA	133
TABELA 17 - DADOS DO ENSAIO DE LAVABILIDADE	136
TABELA 18 - EFEITO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SOBRE OS PARÂMETROS DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA DE <u>CAR</u> <u>VÃO</u> DE LEÃO -0,074 mm	144
TABELA 19 - TESTE QUALITATIVO DE HIDROFOBICIDADE <u>PA</u> <u>RA</u> CARVÕES	153
TABELA 20 - RECUPERAÇÃO EM MATÉRIA CARBONOSA E <u>CIN</u> <u>ZAS</u> NO CONCENTRADO UTILIZANDO DIFEREN- TES ÓLEOS NA FLOTAÇÃO AGLOMERANTE DE CARVÃO DE LEÃO	156

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA TIPO ROSIN- RAMMLER DE VÁRIAS AMOSTRAS	21
FIGURA 2 - TANQUE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO INDUS - TRIAL DE MEIO-DENSO	32
FIGURA 3 - MOVIMENTO DE PARTÍCULAS NO CICLONE DE MEIO-DENSO	33
FIGURA 4 - JIGUE TIPO BAUM	36
FIGURA 5 - TRABALHO DE ADESÃO DE DOIS LÍQUIDOS (A) E TRABALHO DE COESÃO DE UM LÍQUIDO	45
FIGURA 6 - ÂNGULO DE CONTATO EM UM SISTEMA SÓLIDO/ LÍQUIDO/GÁS	47
FIGURA 7 - REDUÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A ÁGUA E UM SÓLIDO HIDROFÓBICO POR UM TENSO-ATI VO	50
FIGURA 8 - TENSÃO SUPERFICIAL CRÍTICA	53
FIGURA 9 - MODELO STERN-GAHAME DA DUPLA-CAMADA ELE TRICA	60
FIGURA 10 - POTENCIAL ELETROCINÉTICO (POTENCIAL ZETA)	63
FIGURA 11 - ASPECTOS DA PRESENÇA DE FINOS COM PARTI CULAR REFERÊNCIA A FLOTAÇÃO	68
FIGURA 12 - LIMITE DE EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE FINOS EM FUNÇÃO DO TAMA - NHO DA PARTÍCULA	71
FIGURA 13 - PROCESSO DE FLOCO-FLOTAÇÃO OU FLOTAÇÃO AGLOMERANTE	79

	Página
FIGURA 14 - PROCESSO DE 'CARRIER FLOTATION'	81
FIGURA 15 - PROCESSO DE FLOTAÇÃO EM COLUNA	85
FIGURA 16 - PROCESSO DE FLOCULAÇÃO SELETIVA	88
FIGURA 17 - ESTADOS TÍPICOS DO LÍQUIDO-PONTE NO PRO- CESSO DE AGLOMERAÇÃO ESFÉRICA	93
FIGURA 18 - PROCESSO DE FLOTAÇÃO POR EMULSÃO	97
FIGURA 19 - PROCESSO DE FLOTAÇÃO OLEOSA	97
FIGURA 20 - CICLONE DE MEIO-DENSO AUTÓCGENO	101
FIGURA 21 - MESA CONCENTRADORA E DISTRIBUIÇÃO DE PRO- DUTOS	102
FIGURA 22 - JIGUE COM LEITO DE FELDSPATO	104
FIGURA 23 - VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE UM CAR- VÃO COM O 'RANK' DE CARBONIFICAÇÃO (CON- TEÚDO DE CARBONO)	108
FIGURA 24 - SITUAÇÕES DE MOLHAMENTO E ÂNGULO DE CON- TATO PELAS TENSÕES SUPERFICIAIS ENVOLVI- DAS	112
FIGURA 25 - PROCESSOS DE TRATAMENTO DE FINOS DE CAR- VÃO BASEADOS NA INTERAÇÃO (AR)/ÓLEO/CAR- VÃO	112
FIGURA 26 - AUMENTO DO VOLUME DE POROS OCUPADOS E TI- PO DE PRODUTO FORMADO NO PROCESSO DE AGLO- MERAÇÃO OLEOSA	114
FIGURA 27 - PLANTA DE BENEFICIAMENTO DE CARVÕES DA MINA DE LEÃO I	132
FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA TIPO ROSIN - -RAMMLER DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO	134
FIGURA 29 - CURVA DE FREQUÊNCIA GRANULOMÉTRICA E DA FRAÇÃO ACUMULADA RETIDA DA ANÁLISE GRANU- LOMÉTRICA DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO	135

FIGURA 30 - CURVA DE TEOR DE CINZAS E DE DENSIDADE OBTIDAS NO ENSAIO DE LAVABILIDADE DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO	137
FIGURA 31 - CURVA DE FLUTUADO E AFUNDADO E DE FREQUÊNCIA OBTIDAS NO ENSAIO DE LAVABILIDADE DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO	138
FIGURA 32 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	146
FIGURA 33 - TIPOS DE FLOCOS OBTIDOS COM O CARVÃO DE LEÃO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	148
FIGURA 34 - AGLOMERADOS ESFÉRICOS OBTIDOS COM CARVÃO METALÚRGICOS DE URUSSANGA	150
FIGURA 35 - DESLOCAMENTO DA FASE AQUOSA PELO ÓLEO NO PROCESSO AGLOMERAÇÃO ESFÉRICA	152
FIGURA 36 - EFEITO DA DENSIDADE DE POLPA NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	160
FIGURA 37 - EFEITO DO pH NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	162
FIGURA 38 - PONTO DE CARGA ZERO ESTIMADO PARA O CARVÃO DE LEÃO (GRANULOMETRIA 250 μm x 0)	164
FIGURA 39 - PONTO DE CARGA ZERO ESTIMADO PARA O CARVÃO DE LEÃO (GRANULOMETRIA 44 μm x 0)	165
FIGURA 40 - EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	169
FIGURA 41 - EFEITO DA ADIÇÃO SILICATO DE SÓDIO COMO DEPRESSOR DE CINZAS NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	171
FIGURA 42 - EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA ALIMENTAÇÃO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA	174

FIGURA 43 - VALORES DOS DIFERENTES ÍNDICES DE EFICIÊN PARA AS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS PROCESSA- DAS POR AGLOMERAÇÃO OLEOSA	176
FIGURA 44 - EFEITO DO TEMPO DE AGITAÇÃO E EMULSIFICA- ÇÃO PRÉVIA NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEO SA	179
FIGURA 45 - CIRCUITOS ESTUDADOS	183
FIGURA 46 - CIRCUITO ALTERNATIVO PROPOSTO	185

I - INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

I.1. CARVÃO BRASILEIRO

A exploração comercial do carvão mineral no Brasil começou em fins do século passado, quando da instalação da Estrada de Ferro Dona Tereza Cristina, em Santa Catarina e da Estrada de Ferro São Jerônimo, no Rio Grande do Sul.

Com a instalação da Usina de Volta Redonda, a primeira siderúrgica a coque em alto nível de integração no Brasil, foi intensificada a lavra do carvão de Santa Catarina. Em fins da década de 40, surgiram duas empresas mineradoras no Rio Grande do Sul e uma no Paraná, com o objetivo de fornecer carvão à Viação Férrea do Rio Grande do Sul e à Estrada de Ferro Central do Brasil, respectivamente¹.

A ampliação e instalação de novas usinas termoelétricas a carvão no sul do país durante a década de 60, fez com que a demanda de carvão fosse incrementada no período. Porém, a partir da última metade da década de 50, a participação do carvão como fonte energética no desenvolvimento industrial do país restringiu-se a 3,6% do total em 1972, quase que metade dos 6,1% iniciais, enquanto que o petróleo aumentava sua participação de 28 a 44,8%² no mesmo período, principalmente graças ao seu baixo custo.

Com a crise internacional de preços do petróleo em 1973, o Brasil obrigou-se a restringir suas importações e consumo a níveis suportáveis pela sua balança comercial. Em vista disto, houve a necessidade de se repensar o modelo energético nacional, surgindo novas alternativas energéticas e a real avalia-

ção de outras, cujas potencialidades eram até então negligenciadas. Assim, o carvão mineral veio a ocupar um importante papel no modelo energético brasileiro traçado para os próximos anos.

As metas para 1985 (Tabela 1) prevêem uma utilização do carvão nacional equivalente a 170.000 barris diários de petróleo no consumo nacional de energia. Para tanto, será necessária uma produção de 24 a 25 milhões de toneladas já em 1985, quase cinco vezes maior às atuais 6 milhões de toneladas/ano. As produções estimadas, por Estado produtor, e suas evoluções até 1985 são apresentadas na Tabela 2³.

TABELA 1 - CONSUMO DO CARVÃO MINERAL PREVISTO PARA 1985.

1985		
C O N S U M O	(1.000 t)	%
Termoeletricidade	3.850	16
Siderurgia	2.750	12
Cimento	5.065	21
Gaseificação	8.900	38
Combustão	2.400	10
Papel e Celulose	380	2
Transporte Ferroviário	90	1

Fonte: Modelo Energético Brasileiro, MME, Nov 1979.

TABELA 2 - ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DO CARVÃO MINERAL

ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO						
CARVÃO UTILIZÁVEL					Em 10 ³ t	
ORIGEM	PERÍODOS	1981	1982	1983	1984	1985
<i>Rio Grande do Sul</i>						
● COPELMI						
- Mina do Recreio		1.050	1.500	1.600	1.700	1.800
- Mina de Carqueadas		300	300	300	300	300
- Mina de Guaíba		-	-	-	650	1.300
- Mina de Gravataí		-	-	-	150	300
- Minas Faxinal/Água Boa		-	-	-	-	150
- Mina de Triunfo		-	-	-	-	150
● C.R.M.						
- Mina do Leão I		350	350	350	350	600
- Mina de Candiota		700	750	1.600	2.500	2.800
- Mina do Iruí		350	700	700	700	1.560
- Mina do Leão II		-	-	700	1.400	2.400
<i>Minas em Licitação</i>						
● C.P.R.M.						
		-	-	1.500	3.500	5.000
		2.750	3.600	6.750	11.400	16.500
<i>Santa Catarina</i>						
● Lavador Capivari S.A.						
		2.100	2.850	3.150	3.350	4.100
● Próspera						
		200	250	500	500	500
● Criciúma						
		50	150	300	350	900
<i>Minas em Licitação</i>						
● C.P.R.M.						
		-	-	-	-	1.500
		2.350	3.250	3.950	4.200	7.000
<i>Paraná</i>						
● Cia. Carb. Cambuí						
		250	250	300	400	500
		250	250	300	400	500
		5.350	7.100	11.000	16.000	24.010

Fonte: CAEEB, 1980

Os três Estados produtores são os únicos que apresentam reservas economicamente exploráveis. As reservas do Estado de São Paulo ainda não foram completamente definidas e no norte e nordeste do país não foram localizadas jazidas de interesse econômico. A Tabela 3 apresenta as atuais reservas brasileiras de carvão⁴.

TABELA 3 - RESERVAS BRASILEIRAS DE CARVÃO MINERAL

RESERVAS BRASILEIRAS DE CARVÃO MINERAL				
Reservas				1.000.000 toneladas
ESTADO	MEDIDAS	INDICADAS	INFERIDAS	TOTAL
RS	947,50	2.597,80	17.212,70	20.758,00
SC	369,30	859,07	712,86	1.941,23
PR	32	27	5	64
SP	2	1	7	10
Totais	1.350,8	3.484,87	17.937,56	22.773,23

Fonte: DNPM, dez 1979.

1.2. EXPLORAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS PRINCIPAIS JAZIDAS DE CARVÃO.

A exploração comercial do carvão nacional está a cargo no Brasil de empresas privadas, estatais e de economia mista.

No Estado do Paraná há duas principais bacias carboníferas em mineração: Rio do Peixe e Rio Tabagi. O carvão paranaense, segundo dados da Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais, subordinada ao Ministério de Minas e Energia, é extraído

com 30 a 35% de matéria inorgânica e um teor de enxofre de 8 a 10%. Tendo características de carvão sub-betuminoso, apresenta boas condições de beneficiamento que lhe permitem ser transformado num produto com 20% de cinzas e poder calorífico de 6.500 kcal/kg, com um rendimento de 80%.

As empresas mineradoras do Paraná são: Companhia Carbonífera Cambuí, que fornece um produto fino (tamanho menor que 5 mm) à Companhia Paranaense de Eletricidade, com um teor de enxofre menor que 5%, para fins termoelétricos, e um produto gaúcho (entre 5 e 35 mm), de mesmo teor limite de enxofre, à Indústria de Celulose e Papel Klabin; a Mineração Monte Alegre, cujo produto destina-se também à fábrica de celulose e papel.

O carvão de Santa Catarina ocorre na região sudeste do Estado. Sendo o único com uma fração coqueificável, é de grande interesse para o parque siderúrgico nacional. Aproximadamente quinze companhias mineradoras são responsáveis pela produção de carvão de Santa Catarina.

Na região carbonífera, identificam-se cinco camadas do topo para a base: Treviso, Barro Branco, Irapuã, Ponte Alta e Bonito. As duas últimas já são mais lavradas e a principal é a de Barro Branco. Esta camada varia de 1,4 a 2,2 m de espessura contendo 0,5 a 1,2 m de carvão recuperável. O carvão é coqueificável para a parcela de densidade inferior a 1,5, constituindo-se a parcela de densidade entre 1,5 a 2 um carvão secundário utilizado em termoeletricidade⁵. Em média, 70% em peso da camada total é estéril e 30% um produto chamado carvão Pré-Lavado (CPL).

No Lavador de Capivari são fracionados dois produtos a partir do CPL fornecidos pelas companhias mineradoras: o car-

vão metalúrgico (CM), com 18,5% de matéria inorgânica, 1,7% de enxofre total, 30% de matéria volátil, com um índice FSI (para a coqueificação) igual a 5 e poder calorífico de 6.800 kcal/kg. A recuperação média para esta fração é de 40%; outro produto, o carvão vapor (CV), com 40% de matéria inorgânica, 3% de enxofre total, poder calorífico de 4.800 kcal/kg, com uma recuperação média de 60% em peso⁵.

O carvão metalúrgico obtido no lavador central de Capivari (grupo da Companhia Siderúrgica Nacional), destina-se ao centro do país via porto de Imbituba. O carvão vapor obtido é consumido na Termoelétrica Jorge Lacerda junto ao lavador. Uma pequena parcela é consumida no transporte ferroviário do próprio carvão entre as principais minas e o lavador de Capivari, e deste ao porto. O carvão pré-lavado é ainda consumido como tal por algumas indústrias da região.

Os projetos de utilização do carvão energético catariense prevêem um consumo, em 1985, de quase 4 milhões de toneladas em usinas de gaseificação e termoeletricidade.

O carvão do Rio Grande do Sul ocorre nas localidades de Candiota, São Sepé, Iruí, Leão-Butiá, Charqueadas, Morungava e Chico Lomã⁶. Atualmente o carvão é lavrado em Candiota (cêu aberto), Charqueadas (subterrânea) e Leão-Butiá (subterrânea e cêu aberto).

A mineração neste Estado está a cargo da Companhia Riograndense de Mineração - CRM, companhia de economia mista com a participação majoritária do Estado, e duas empresas privadas, a Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais - COPELMI e a Mineração Alencastro Ltda.

A Tabela 4 apresenta algumas características quanto à

análise imediata e poder calorífico de carvões do Rio Grande do Sul⁶.

TABELA 4 - ANÁLISE IMEDIATA, ENXOFRE E PODER CALORÍFICO DE CARVÕES GAÚCHOS.

PROCEDÊNCIA	UMIDADE TOTAL (%)	MATERIAS VOLÁTEIS (%)	CARBO- NO FI- XO (%)	CINZAS (%)	ENXOFRE TOTAL (%)	PODER CALOR. SUPER. (kcal/ kg)
MINA DO LEÃO ("run of mine")	10,9	22,4	30,5	47,1	1,7	3.740
MINA DO LEÃO ("Termoelétrico São Jerônimo")	13,8	25,2	34,9	38,5	1,10	4.400
MINA DO LEÃO ("Termoelétrico II")	13,4	21,6	29,0	49,4	0,77	3.560
MINA DO LEÃO ("fração nobre")	17,5	34,0	47,9	18,2	0,62	6.300
MINA DE CANDIOTA ("r.o.m.")	15,2	22,3	27,6	52,0	1,9	3.200
MINA DE CHARQUEADAS (TECH)	6,7	19,5	26,9	53,6	0,7	3.100
JAZIDA DE IRUI (bruto)	9,5	28,6	22,7	48,7	0,3	3.620

Excetuando a jazida de Morungava, atualmente objeto de pesquisas, o carvão gaúcho não apresenta propriedades coqueificantes, sendo sua utilização fundamental a geração de energia elétrica e aquecimento industrial. Uma pequena fração oriunda da Mina de Charqueadas é utilizada como redutor para a obtenção de ferro esponja no processo de redução direta (SL/RN) empregado pela Aços Finos Piratini junto à mina. A Mina de Leão ainda produz uma fração para consumo específico da indústria de cimento I R F Matarazzo.

As metas para 1985 prevêm para o carvão gaúcho uma produção de 7 milhões de toneladas por ano, que serão utilizadas na gaseificação (1.880.000 t), siderurgia (250 000 t), combustão (2.110.000 t), indústria cimenteira (240.000 t) e termo-

eletricidade (2.500.000 t)².

1.3. BENEFICIAMENTO DO CARVÃO NACIONAL

De modo geral, o carvão brasileiro apresenta uma redução no teor de enxofre e um acréscimo no conteúdo de matéria inorgânica, do Norte para o Sul. Assim, no Estado do Paraná o teor médio de enxofre é de 10% enquanto a matéria inorgânica fica em um teor de 36%. Mais ao Sul, Santa Catarina apresenta um teor médio de enxofre de 3% e 40% de matéria inorgânica. Finalmente, o carvão extraído no Rio Grande do Sul possui um teor médio de enxofre de 0,5% e matéria inorgânica de 52%.

Quanto a série metamórfica, segundo Nahuys⁶, o carvão catarinense é classificado, de acordo com o grau de carbonificação, como betuminoso ou "flambant para gás" tendo alguma dispersão de características. O carvão do Paraná é classificado na mesma série entre o "flambant para gás" e "flambant". O carvão gaúcho situa-se disperso entre carvão "flambant" e "linhito duro", o que demonstra o seu relativamente baixo grau de carbonificação.

Devido a sua associação com o enxofre ou com matérias inorgânicas de maneira geral, o carvão brasileiro necessita ser beneficiado. No Paraná, o beneficiamento do carvão objetiva a obtenção de um concentrado com baixo teor de pirita (FeS_2), tendo em vista a ação corrosiva e poluente deste mineral. Para tanto, o tipo de beneficiamento caracteriza-se como um tratamento de grãos pela lavagem da fração maior que 10 mm em jigues, sendo a fração restante separada antes da lavagem em peneiras e como tal utilizada na combustão².

Em Santa Catarina, o carvão minerado recebe uma lava-

gem prévia em jigue junto ao local de extração. Beneficiam-se todas as frações granulométricas, inclusive as de granulometria menor que 0,6 mm, em células de flotação ou mesas concentradoras. O carvão assim pré-lavado é enviado ao lavador de Capivari onde é beneficiado em ciclones de meio-denso e obtidas duas frações: metalúrgica e vapor.

No Rio Grande do Sul, o carvão extraído em Candiota não recebe nenhum beneficiamento, apenas uma cominuição, sendo utilizado diretamente na termoeletricidade. Em Recreio, o carvão sofre cominuição para controle de "top size" e há apenas uma carta manual para a remoção de refugos.

A Mina de Leão I beneficia toda a fração maior que 0,6 mm em jigue tipo Baum. A fração menor que 0,6 mm sofre um desagüe em ciclones espessadores⁸. Em Charqueadas, a fração menor que 1 mm é separada a seco (ventiladores de pó). A fração entre 1 mm e 41 mm passa por uma peneira deslamadora onde são retirados os ultrafinos. O material restante é beneficiado em tanques de meios-densos e após em ciclones lavadores. A fração nobre constitui o carvão utilizado como redutor na redução direta do minério de ferro na usina siderúrgica junto à mina. O carvão chamado termoelétrico é constituído pelo carvão maior que 41 mm com os finos separados a seco e deslamados⁹.

1.4. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O maior problema no beneficiamento do carvão surge com a devolução ao meio ambiente da água utilizada na lavagem. Esta água contém, além da matéria inorgânica rejeitada, finos e ultra finos de carvão que escapam ao beneficiamento devido a pouca eficiência dos processos gravimétricos no tratamento de frações me-

nores que 1 mm. As características atuais dos efluentes de plantas de beneficiamento de carvão no Brasil são apresentadas na Tabela 5.

Se para essas frações de carvões atualmente desprezadas como efluentes não forem postas em prática novas tecnologias visando seu tratamento e aproveitamento, com o aumento da produção de 6 para 25 milhões de toneladas/ano em 1985, este problema tenderá proporcionalmente a agravar-se, com o conseqüente dano ao meio ambiente e, em muitos casos, perda de material combustível.

Os processos não gravimétricos de tratamento de finos utilizam diferenças de propriedades físico-químicas superficiais das partículas em suspensão. Devido a natureza orgânica do carvão, ocupam grande importância os processos que utilizam um óleo combustível como veículo de separação do carvão da matéria orgânica. Assim, o estudo da interação do carvão com o óleo utilizado tem um papel relevante para determinar-se a viabilidade técnica destes processos. Este foi o objetivo do presente trabalho, concentrando especial interesse no estudo da viabilidade do processo de aglomeração oleosa devido a suas características que possibilitam a obtenção de uma ampla variedade de produtos, desde agregados floculados, próprios ao transporte e combustão, até misturas carbonosas de óleo e carvão, próprias à substituição do óleo combustível na geração de calor industrial.

TABELA 5 - EFLUENTES DE PLANTAS DE BENEFICIAMENTO DE CARVÕES NACIONAIS.

LAVADOR	% sólidos*	água* ton.dia ⁻¹	sólidos* ton.dia ⁻¹	pH	cinzas %
Leão	1.7-2.4	3000-4000	72-96	6.7-7.4	48
Charqueadas (AFP)	30	250	75	6.8	60
Capivari	2.7	9600	259	4.5-6	42-45
Estiva	2.4	2000	48	3.5	59
C.Catarinense	3.23	2880	93	4.5	83
Sangão	2.32	6000	140	6	61
C.Criciúma S/A	3.67	7000	257	5.8	59
P.Siderópolis	4.3	10000	430	4.2	50.5
CCU.Urussanga	3.05	1800	55	1.6	40
M.Siderópolis	2.4	1250	30	2.9	62

Os dados com asterisco (*) foram fornecidos pelas companhias citadas. Os outros foram obtidos experimentalmente⁷.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. CARVÃO MINERAL

Os chineses foram provavelmente os primeiros a lavrar o carvão, utilizando já a muitos séculos antes de Cristo. Marco Polo, em 1280, de volta de uma viagem à China, de lá trouxe como curiosidade uma "pedra preta que queimava"¹⁰. Sua importância só veio a ser ampliada com a Revolução Industrial no fim do século XVIII, pois antes tinha seu uso apenas no aquecimento doméstico, devido ao frio, principalmente na Inglaterra. Atualmente, tem seu uso generalizado, notadamente como combustível e matéria-prima na indústria siderúrgica e carboquímica.

O carvão tem sua origem fóssil, e como tal, define-se uma carbonificação (ou hulhificação) como parâmetro do enriquecimento gradual no conteúdo de carbono durante sua formação. Esta ocorreu em depósitos de origem orgânica, tendo um primeiro estágio bioquímico - responsável pelo processo de transformação de restos de plantas em turfa -, e, um estágio geoquímico - durante o qual tem lugar o metamorfismo. Supõem-se que neste último período a temperatura ditada pelo grau geotérmico seja a determinante da carbonificação final, independente do tempo e presões tectônicas presentes, resultando na seqüência: turfa, linhito, hulha e antracito¹¹.

Esta seqüência, denominada "rank" de carbonificação, determinará características próprias ao carvão, que implicarão, posteriormente, nos processos de beneficiamento e utilização industrial.

II.1.1. Caracterização Física e Físico-Química do Carvão

As principais características físicas e fisico-químicas de interesse no estudo do carvão são¹²:

- a) Constituição Petrográfica.
- b) Composição Granulométrica.
- c) Composição Densimétrica.
- d) Composição Química e Mineralógica.
- e) Poder Calorífico.
- f) Índices Relativos à Coqueificação.

a) Constituição Petrográfica

Para a avaliação da constituição petrográfica dos carvões efetiva-se as análises petrográficas macroscópica e microscópica.

Macroscopicamente verifica-se que o carvão é uma rocha heterogênea, constituída de tecidos lenhosos e de celulose, esporos, resinas, ceras, algas, gels, betumes, substâncias oleosas, etc. A vista desarmada distinguem-se vários componentes que são denominados litótipos. De acordo com a literatura¹³, são quatro os litótipos descritos para o carvão:

- Vitrênio, que constitui os leitos brilhantes, contínuos, que terminam em forma de cunha. Não mancha os dedos e freqüentemente apresenta numerosas fissuras perpendiculares à estratificação, formando pequenos cubos de fratura conchóide. É o segundo constituinte mais freqüente nos carvões húmicos¹⁴.

- Clarênio, que devido a intercalações foscas apresenta-se finamente estriado, sendo de aparência semibrilhante. O clarênio designa todos os leitos finamente interestratificados, e é o constituinte de maior freqüência nos carvões húmicos.

- Durênio, que possui aspecto opaco e representa as camadas duras do carvão. Pode ser confundido com folhelho carbonoso e carvão impuro. Apresenta superfície rugosa e é, às vezes, rico em poros.

- Fusênio, constitui os leitos foscos, fibrosos, friáveis, semelhantes ao carvão vegetal. É o único constituinte que mancha os dedos ao contato. Pode conter elevada proporção de substâncias minerais (argilas, carbonatos, etc)¹⁴.

Para a análise microscópica dos constituintes petrográficos, introduz-se o conceito de maceral. Maceral designa os constituintes microscópicos elementares do carvão, analogamente a mineral nas rochas. Os macerais ocorrem freqüentemente em grupos. Outro conceito introduzido é o de microlitótipo, que designa as associações típicas de macerais na análise microscópica do carvão. Os microlitótipos mantêm correlação razoável com o respectivo comportamento tecnológico, embora sejam delimitados de modo convencional¹⁴.

A Tabela 6 apresenta o sistema de classificação de M. Stopes-Heerlen, como modificado pelo Lêxico Internacional¹⁵ e International Handbook of Coal Petrography¹⁶.

Alguns microlitótipos guardam correlação mais direta com a nomenclatura dos litótipos (vitrênio, clarênio, durênio e fusênio). São eles:

- Vitrita, formada essencialmente do maceral vitrita, correspondendo praticamente ao litótipo vitrênio. A vitrina possui poder coqueificante muito elevado relacionado com sua capacidade de inchamento e elevada plasticidade, isto nos carvões fusíveis com teor de matérias voláteis superior a 18%. Quanto a

TABELA 6 - SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO STOPES-HEERLEN

MACROSCÓPICO		MICROSCÓPICO
LITOTIPOS	GRUPOS DE MACERAIS	MACERAIS
VITRÊNIO	Vitrinita	Colinita Telinita
CLARÊNIO	Vitrinita dominante	Colinita e telinita
	Exinita e Inertinita menos prominente	Espirinita, cutinita, alginita, ceras e resinas Fusinita, micrinita, esclretotinita e semifusinita
DURÊNIO	Intertinita dominante	Fusinita, micrinita, esclrecotinita e semifusinita
	Vitrinita e Exinita menos prominente	Colinita e telinita Espirinita, cutini- ta, alginita, ceras e resinita
FUSÊNIO	Inertinita	Fusinita

OBS.: Esta Tabela foi compilada de dados de trabalhos de M.Stopes e as modificações estão baseadas no International Glossary e International Handbook of Coal Petrography^{1 3}.

hidrogenação, a vitrina dos carvões com mais de 25% de matérias voláteis é de fácil hidrogenação. A vitrina é o constituinte mais oxidável também. Devido a esta sua característica, apresenta tendência a combustão espontânea. Possui, ainda, forte tendência à fissuração, o que leva a ser um dos principais constituintes das frações finas de carvão. Por último, pode conter diversas impurezas minerais, como argilo-minerais, pirita e carbonatos¹⁴.

- Clarita, que contém no mínimo 95% de vitrinita e exinita, em proporções variáveis. As suas propriedades e importância prática correspondem às do clarênio. Também pode conter o mesmo tipo de impurezas da vitrita e é abundante principalmente em carvões semibrilhantes, apresentando-se em leitos mais ou menos espessos. Possui, nos carvões fusíveis, um poder coqueificante muito elevado. É de fácil hidrogenação nos carvões com mais de 25% de matérias voláteis, sendo menos oxidável que a vitrita nos carvões com matérias voláteis acima de 14%. Não tende a formação de finos devido a sua elevada resistência mecânica¹⁴.

- Durita, constituído em proporções variáveis em mais de 95% de inertinita e exinita, sendo suas propriedades de maneira geral semelhante às do durênio. Pode conter como impurezas principalmente as argilosas. É geralmente pouco abundante, sendo encontrado principalmente em carvões foscos e semibrilhantes. Tem poder coqueificante inferior aos microlitótipos anteriores quando presente em carvões fusíveis. Dependem suas propriedades coqueificantes dos teores relativos de exinita e inertinita. A durita rica em inertinita não é hidrogenizável, o sendo facilmente quando rica em exinita e com teor de matérias voláteis superior a 25%. É também a durita facilmente oxidável,

não tendendo, por fim, à formação de finos¹⁴.

As várias combinações destes diferentes constituintes petrográficos, em diferentes proporções, determinam comportamentos diferenciados dos carvões nas etapas de mineração¹⁷, cominuição¹⁸ e beneficiamento¹⁹.

b) Composição Granulométrica

O carvão bruto minerado, chamado "run-of-mine" ou ROM, apresenta-se sob vários tamanhos, mesmo maiores que 600 mm até frações inferiores a 10 µm. Com a mecanização da mineração, há a maior tendência da presença de frações de baixa granulometria, tornando-se rara a presença de frações maiores que 250 mm¹².

Numerosos fatores influenciam a composição granulométrica do "run-of-mine". Alguns são inerentes ao próprio carvão, como, por exemplo, a resistência física e a natureza friável que caracteriza a camada carbonífera. Outros fatores surgem com o método de mineração, de transporte e mesmo de algumas precauções tomadas contra a degradação da matéria carbonosa. As variações possíveis podem ser representadas por um modelo de distribuição da granulometria¹³.

O modelo mais conhecido é o de ROSIN-RAMMLER²⁰. Este modelo matemático foi desenvolvido em 1933, sendo mais tarde modificado por Bennet²¹, embora conserve o nome original de seus primeiros autores.

A equação representativa deste modelo é a seguinte:

$$R = 100 \cdot e^{-\left(\frac{x}{X}\right)^n} \quad (I)$$

onde R é a percentagem em peso (ou volume) retida numa peneira

de abertura x , \bar{x} é a constante absoluta de tamanho ou a dimensão na abcissa onde a curva graficada corta a linha R a 36,7 (Figura 1), e n é a constante de distribuição de tamanho ou a inclinação da curva de distribuição $R^{2.2}$.

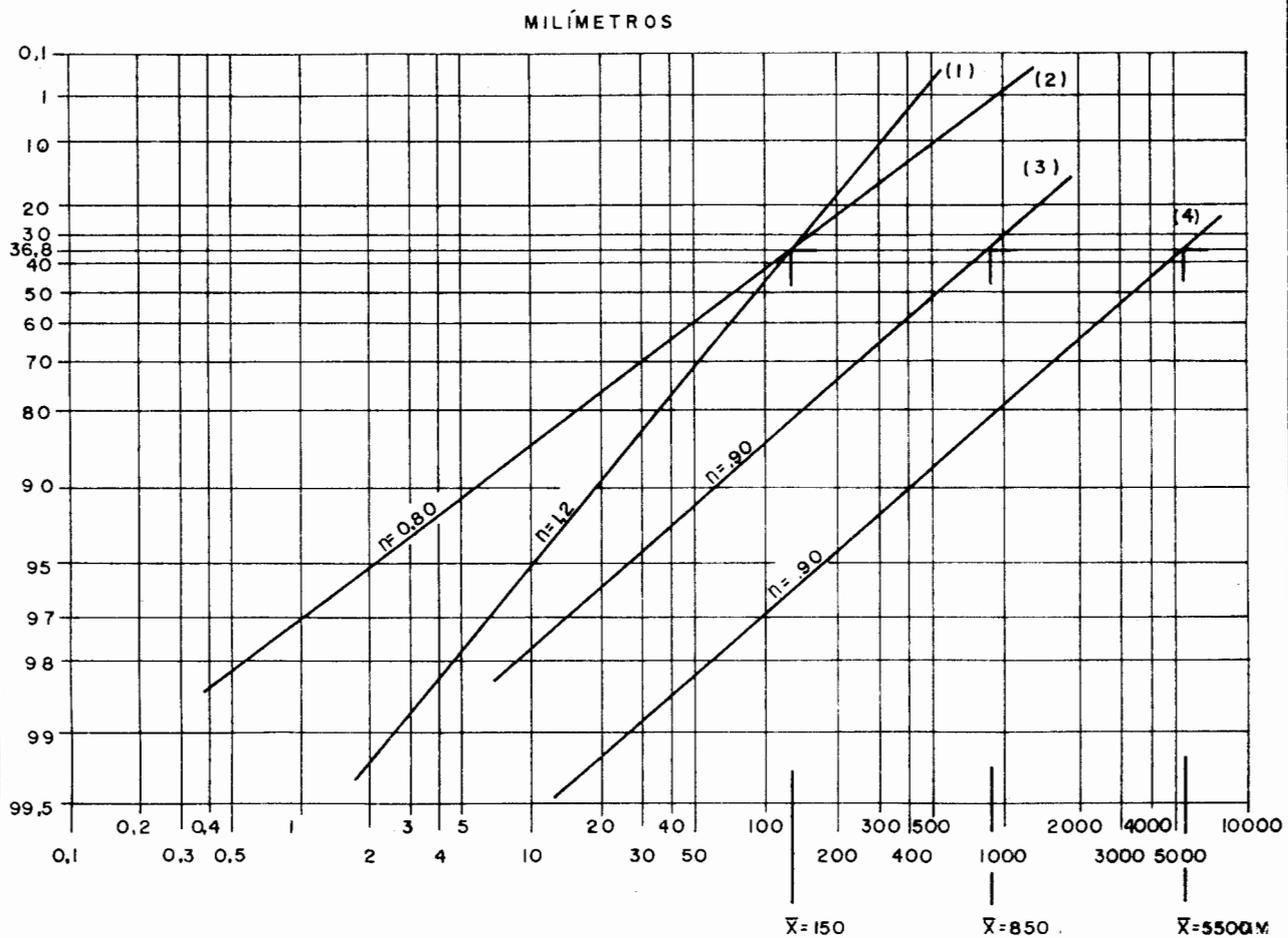
As relações pertinentes ao modelo estão baseadas na uniformidade do material. Assim, são esperados desvios da curva padrão em carvões que apresentarem uma acentuada não-uniformidade de propriedades como dureza e friabilidade. Podem ocorrer também desvios quando, por exemplo, uma determinada fração granulométrica sofre um manuseio que provoque sua cominuição.

c) Composição Densimétrica

A densidade dos produtos lavados, dependendo do "rank", teor de umidade e conteúdo de matéria inorgânica presentes no carvão, aumenta desde 1,2, para uma matéria carbonosa de baixo "rank" e sem matéria mineral, até 2,7, que corresponde à densidade do xisto isento de matéria carbonosa. As partículas com densidades superiores a 2,7 são basicamente pirita, argilas e outros constituintes inorgânicos.

Devido a esta variação da densidade do carvão bruto, pode-se fracioná-lo por meio de líquidos de densidades médias pré-fixadas e, sobre cada fração, determinar: a distribuição granulométrica e de densidades, a curva de produtos flutuados, a de produtos afundados, curva de constituintes elementares do carvão, o teor de enxofre de cada fração, a curva de "near gravity material" (material presente no carvão com densidade +/- 0,1 em relação a de corte), tipo de fratura do carvão, composição petrográfica, umidade, cinzas e fusibilidade das cinzas, enfim, todas as informações que possam ajudar a caracteri

FIGURA 1: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA TIPO ROSIN-RAMMLER DE VÁRIAS AMOSTRAS.



zar o tipo de produto que se obtém a determinada densidade de corte. A expressão gráfica destes resultados constitui as chamadas curvas de lavabilidade.

A análise técnico-econômica das curvas de lavabilidade permite determinar o método mais adequado de beneficiamento e equipamentos necessários, sempre em função das características do carvão bruto e do tipo de produto final desejado²³.

Os ensaios de lavabilidade conhecidos como afunda/flutua ou "sink/float", para a obtenção das curvas, são realizados por líquidos densos. Os produtos mais utilizados são líquidos orgânicos. A Tabela 7 apresenta alguns dos líquidos mais empregados. São utilizadas também soluções de cloreto de zinco e industrialmente, suspensões de magnetita em água e areia quartzosa em água.

A escolha das frações granulométricas, bem como os intervalos de densidade com os quais se realizará o ensaio são normalizados em vários países. No Brasil adota-se a norma francesa.

Consiste o ensaio, resumidamente, em colocar-se a amostra de trabalho no líquido denso de menor densidade, em torno de 1,3, onde a fração flutuada é recolhida e analisada. A fração afundada no primeiro líquido é introduzida no líquido seguinte de densidade maior, recolhe-se novamente o flutuado e assim sucessivamente, até o líquido de densidade máxima, em torno de 2,9.

As curvas de lavabilidade mais utilizadas são: curva da fração acumulativa no flutuado versus densidade específica e curva de distribuição do "near gravity material".

Estas informações conjugadas a outras adicio-

TABELA 7 - PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS ORGÂNICOS USADOS
NO TESTE FLUTUA-AFUNDA

COMPOSTO	FÓRMULA	DENSIDADE
Tolueno	C_7H_8	0,866*
1,1,1,-Tricloroetano	$C_2H_3Cl_3$	1,349*
Tetracloroetileno (percloroetileno)	$Cl_2C:CCl_2$	1,631**
Dibrometileno	$C_2H_4Br_2$	2,172***
Iodeto de metila	CH_3I	2,280*
Tetrabromoetano	$CHBr_2CHBr_2$	2,964*
Certigrav§	Solvente halogenados (cloretos-brometos)	Qualquer dese- jada

* $d \frac{20}{4} = \frac{\text{densidade do líquido a } 20^\circ \text{ C}}{\text{densidade da água a } 4^\circ \text{ C}}$

** $d \frac{15}{4} = \frac{\text{densidade do líquido a } 15^\circ \text{ C}}{\text{densidade da água a } 4^\circ \text{ C}}$

*** $d \frac{25}{25} = \frac{\text{densidade do líquido a } 25^\circ \text{ C}}{\text{densidade da água a } 25^\circ \text{ C}}$

§ Nome Comercial

nais como carga (em toneladas por hora), granulometria dos produtos finais, teor de cinzas e enxofre nesses produtos, determinam os principais parâmetros para o beneficiamento em escala industrial de carvões. Devido a isto, a análise das curvas de lavabilidade de carvões é amplamente abordada na literatura ^{24 a 27}.

d) Composição Química e Mineralógica

A caracterização química de carvões realiza-se fundamentalmente através das análises elementar e imediata.

A análise imediata tem como objetivo a determinação dos teores de umidade, matéria inorgânica, matéria volátil e carbono fixo presentes no carvão.

A presença de umidade se dá superficialmente e internamente à partícula, localizando-se em trincas, reentrâncias capilares ou em poros de sua estrutura. A umidade medida na análise imediata é a obtida em equilíbrio higroscópico com a atmosfera, e seu valor é expresso em porcentagem do peso total. A importância na determinação do teor de umidade está relacionada com a igual quantidade de massa combustível que esta ocupa, implicando numa redução do poder calorífico do carvão como combustível. O conteúdo de umidade varia com o "rank" do carvão, tendo valor entre 1 e 3% para carvões betuminosos, e até 45% ou mais para linhitos¹³.

A matéria inorgânica, ou cinzas, é constituinte de todo carvão. A presença de matéria mineral é amplamente variável quanto a sua natureza química, distribuição e abundância. A importância prática de sua determinação é evidente, desde a fase de mineração até a de aplicação final do carvão.

Mineralogicamente, as cinzas podem apresentar-

-se sob duas formas básicas. A primeira, intimamente associada a matéria orgânica. Esta associação é atribuída ao fato das deposições orgânicas e inorgânicas terem sido geologicamente contemporâneas, chamadas, assim, singenéticas. A segunda forma seria completamente liberada da matéria orgânica.

A eliminação da matéria inorgânica é um dos objetivos do beneficiamento de carvões. Enquanto que a separação das cinzas presentes sob a segunda forma é um problema de eficiência do processo de lavagem adotado, a presença de matéria inorgânica intimamente associada à orgânica concorre, em todos os processos, para uma menor especificidade de beneficiamento, resultando na contaminação do concentrado e/ou num decréscimo da recuperação de matéria carbonosa.

A presença de matéria inorgânica acarreta também alguns outros inconvenientes. Na mineração, devido a presença de sílica pulverizada, ocorrem problemas de silicoses nos mineradores. Na utilização como combustível industrial, causa obstrução de grelhas queimadoras pela formação de depósitos e, na combustão do coque metalúrgico, seus resíduos atacam as paredes dos fornos. Por último, há ainda, a poluição por "fly-ash" quando utilizado o carvão em termoeletricidade.

Outro objetivo da análise imediata é a determinação do conteúdo de matérias voláteis presentes. As matérias voláteis consistem principalmente de gases combustíveis como hidrogênio, monóxido de carbono, e metano, vapores de alcatrão, e alguns gases incombustíveis tais como carbônico e vapor de água. Não inclui a umidade do carvão que é liberada a temperaturas levemente superiores ao ponto de ebulição da água, e sim a água liberada durante a decomposição térmica do carvão.

A composição da matéria volátil varia significativamente com o "rank", aumentando a proporção dos gases combustíveis quanto menor o "rank".

A sua determinação é um dos mais importantes itens na análise de carvões, sendo o seu valor usado como parâmetro na classificação e utilizado na avaliação dos mesmos, quanto a sua aplicação posterior¹³.

O valor chamado carbono fixo, determinado na análise imediata por diferença percentual da soma dos valores de matéria inorgânica, umidade e matéria volátil em relação a amostra total, é o conteúdo de carbono residual combustível ou utilizável industrialmente. É, assim, o carbono que não está sob a forma de carbonatos na matéria inorgânica ou como gás na matéria volátil.

Devido a sua importância, a análise imediata é um procedimento normalizado pela norma técnica brasileira MB-15.

A análise elementar de carvões tem como objetivo a determinação dos teores específicos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios.

O teor em carbono é o índice químico mais utilizado na classificação do carvão. O carbono é todo transformado em CO_2 para efeito de análise, e seu valor varia de 50% até próximo de 100%, da turfa ao grafite. A 77% tem-se o limite entre o linhito e hulha²⁹.

O teor de hidrogênio só é utilizado como parâmetro para a classificação de carvões antracíticos, já que permanece praticamente constante (5-6%) nos outros estágios de carbonificação.

O teor de oxigênio varia de cerca de 25% em li

nhitos tenros a menos de 2,5% em antracitos, tendo um limite de 15% entre linhito e hulha²⁹.

Os teores de nitrogênio e enxofre são de pouco interesse na determinação do "rank" do carvão. O teor de enxofre tem sua importância relacionada à utilização industrial posterior do carvão como combustível, pelas propriedades poluentes dos seus gases. O enxofre é característico da fração inorgânica, apresentando-se sob forma de sulfatos e sulfetos (pirita), podendo apresentar-se também como enxofre orgânico, sendo, então, sua eliminação muito difícil. Em geral, após o beneficiamento, deseja-se um teor máximo de 1%¹³⁻²⁹.

e) Poder Calorífico

O poder calorífico é outro parâmetro utilizado na classificação de carvões. Defini-se poder calorífico superior como a quantidade de calor (em cal) liberada na combustão de 1 g do combustível seco, sendo a água proveniente da combustão do hidrogênio, condensada ao estado líquido.

A definição de poder calorífico inferior difere da definição anterior, pelo fato de que nesta a água permanece no estado vapor²⁸.

Quando o valor de matéria volátil atinge mais de 33% num carvão, este valor é substituído pelo poder calorífico como parâmetro de sua classificação. Assim, por exemplo, o limite entre hulha e linhito encontra-se a 7.200 cal por grama²⁹. Entretanto, a importância maior do conhecimento do poder calorífico do carvão é quanto sua aplicação posterior na indústria for como combustível. Devido a isto, a sua determinação é normalizada pela norma técnica MB-51 no Brasil.

f) Índices Relativos à Coqueificação

Há inúmeros índices que servem como parâmetros da coqueificabilidade dos carvões. O principal, por ser o mais aceito, é o "Free-Swelling Index" ou FSI. Este índice diz respeito ao maior ou menor inchamento do carvão quando aquecido sob condições padronizadas à temperatura de 820°C²⁸. O inchamento é devido ao empuxe dos gases ocluídos na massa fundida de carvão. Esse inchamento é mais intenso para carvões tipo "graxo para coque", que têm um teor de matérias voláteis entre 20 e 25%. Os extremos deste teor, 35% para carvões "flambantes" e 15% para os carvões antracitosos, caracterizam inchamentos quase que nulos²⁹. Os carvões com índice superior a 5 no FSI (escala de 0 a 10) são, na maioria dos casos, carvões coqueificáveis.

II.1.2. Beneficiamento de Frações Graúdas

O beneficiamento do carvão bruto tem como objetivo básico a redução ou remoção de impurezas inorgânicas (cinzas, piritita, etc) prejudiciais ao uso industrial posterior do carvão.

Phillips e DeRienzo³⁰ definiram os seguintes níveis de tratamento:

Nível A, caracteriza-se pela ausência de tratamento. O carvão é utilizado na condição de ROM, sofrendo apenas alguma cominuição;

Nível B, apenas cominuição para controle do "top size", havendo remoção de material por cata manual;

Nível C, caracteriza-se por tratamento da fração graúda, beneficiando-se a fração acima de 10 mm. A fração menor que 10 mm é separada antes da lavagem e utilizada como tal;

Nível D, beneficiamento de toda a fração maior que 0,6 mm. O material abaixo desta fração é desaguado, podendo ser utilizado ou não. Pode-se, ainda, realizar secagem térmica ou por centrifugação;

Nível E, tratamento elaborado de todas as frações granulométricas. É adotada secagem térmica ou centrifugação da fração 0,6 mm a 0, quando existirem limitações de umidade;

Nível F, tratamento completo e rigoroso de todas as frações granulométricas^{2 3}.

O beneficiamento de frações graúdas de carvão bruto pode ser realizado por via seca (isto é, na ausência de um líquido de transporte ou meio de separação) ou via úmida, supondo um meio líquido.

a) Processos por via seca

No beneficiamento de carvões a seco são utilizados vários tipos de equipamentos, desde máquinas pneumáticas, mesas oscilatórias a jiques pneumáticos, identificados industrialmente pelo nome do inventor ou fabricante.

Os princípios de funcionamento destes equipamentos podem ser divididos em três tipos:

1) Jigue pneumático, onde o ar é pulsado em contracorrente ao carvão;

2) Mesas pneumáticas, onde o rejeito é separado do fluxo de carvão por um sistema de estrias fixadas sobre a mesa;

3) Lavadores pneumáticos, onde os produtos seguem uma mesma direção, o carvão ocupa a parte superior do leito e o rejeito é extraído pela base, em sucessivos estágios^{3 1}.

A vantagem destes processos é a ausência de polui-

ção do ar, quando utilizados coletores de pó, além, é claro, de não afetar mananciais hídricos, comum aos processos por via úmida. Outra vantagem seria a minimização de problemas de corrosão em caldeiras queimadoras de carvão. Isto deve-se a que outros processos de lavagem rejeitam notadamente constituintes das cinzas inibidores de corrosão como CaO e MgO, enquanto promotores de corrosão como Na₂O e K₂O são menos rejeitados. Os processos via seca não possuem esta peculiaridade, atuando igualmente sobre todos os constituintes das cinzas. Por último, estes processos apresentam um menor custo de instalação e manutenção, em termos econômicos, em relação a outros processos³¹.

São necessárias algumas condições para o beneficiamento a seco do carvão. Assim, não é possível uma boa eficiência quando a umidade é superior a 7%, sendo o teor ideal 4%. As densidades de corte situam-se entre 1,75 e 1,80, fora desses limites a eficiência cai bastante. A granulometria máxima é 19 mm e a mínima é 0,6 mm. Recomenda-se ainda o uso de coletores de pó para a qualidade do ar não ser totalmente alterada e a lavagem do carvão em ciclones de meio-denso para aumentar a recuperação do sistema. Quando à umidade, recomenda-se a pré-secagem de finos, quando não é possível um controle de umidade do ROM³¹.

b) Processos via úmida

Os processos de beneficiamento por via úmida supõem um líquido como transporte e meio de separação das partículas. Este meio poderá ser aquoso, orgânico ou uma suspensão.

Separações por meio denso incluem os processos de lavagem pela imersão do carvão em um fluido de densidade inter-

mediária entre a matéria carbonosa e o rejeito. Como há uma relação entre o conteúdo de matéria inorgânica e a densidade do carvão, é possível se obter o nível desejado de remoção das impurezas pela regulagem da densidade do fluido de separação³².

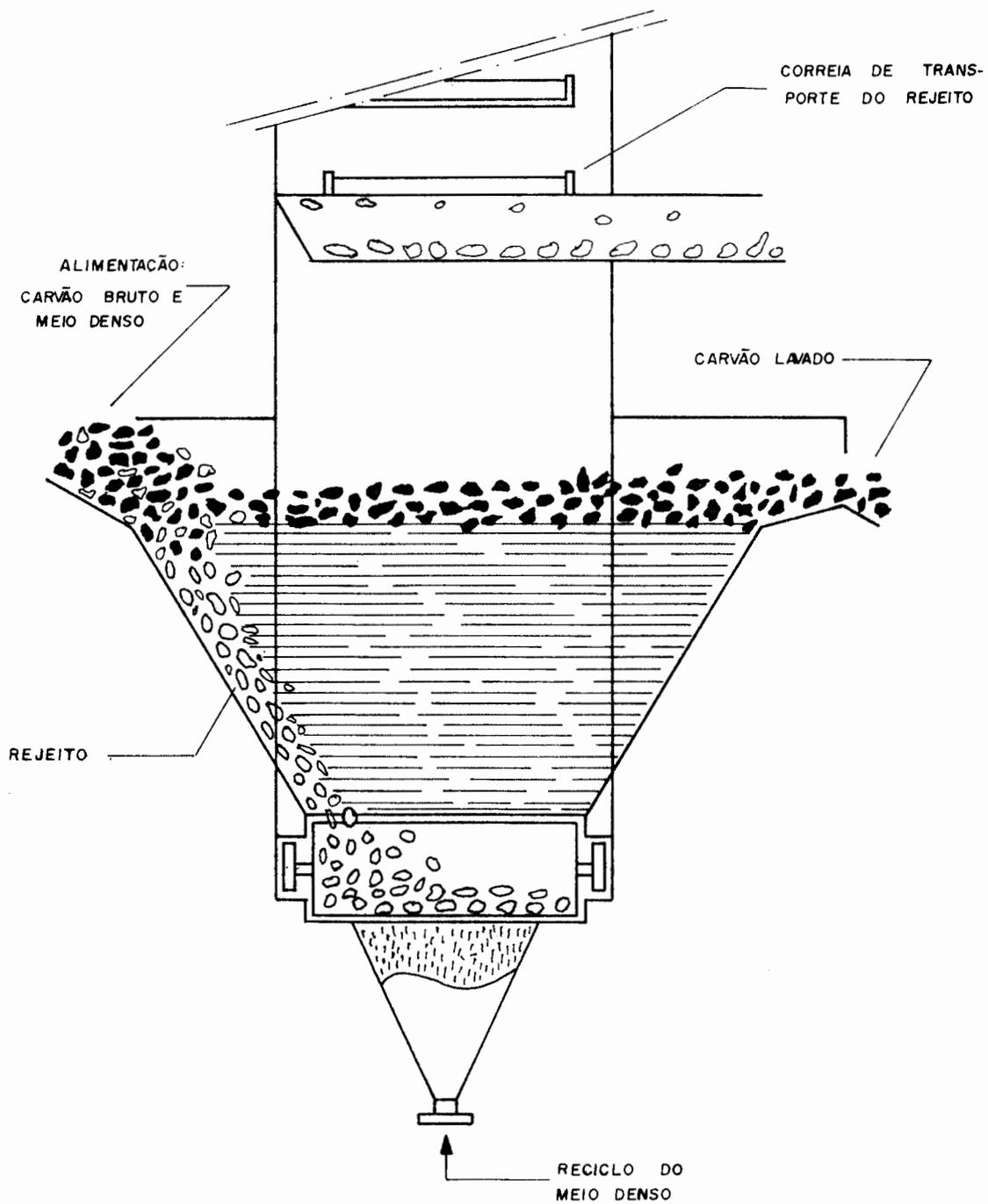
A aplicação industrial deste processo é praticamente a extensão do teste de laboratório "afunda-flutua" de eficiência 100%. Industrialmente tal eficiência não é atingida pelas seguintes razões: presença de suspensões utilizadas como reguladoras da densidade do meio; distúrbios causados pela alimentação e remoção do rejeito, afetando o movimento das partículas, e a não obtenção de especificidade para o "near gravity material", devido ao tempo insuficiente de residência do meio³².

Teoricamente partículas de qualquer tamanho poderiam ser processadas. Na prática, o intervalo granulométrico de tratamento tem seu limite superior em 150 mm e o inferior em 0,5 mm, embora sejam tratadas, em alguns casos, partículas com até 360 mm. Para partículas maiores que 6 mm são utilizados tanques estáticos de separação como o apresentado na Figura 2.

Em termos operacionais, o meio denso ideal nestes tanques possuiria as seguintes propriedades: miscibilidade com a água; capacidade de ajuste de sua densidade num amplo intervalo; não-tóxico; não-corrosivo; estável e de baixa viscosidade, além de baixo custo. Industrialmente têm sido utilizados quatro tipos: líquidos orgânicos, sais dissolvidos em água, leito fluidizado e suspensões aquosas de partículas finas³². Os equipamentos utilizados têm pequenas variantes operacionais e são conhecidos pelo nome do fabricante ou inventor (Barvoy, Belknap, OSM, etc), sendo seu uso já obsoleto na lavagem de carvões.

Para partículas menores de 0,5 mm, são empregados ciclones lavadores de meio denso que utilizam força centrífuga

FIGURA 2: TANQUE DE SEPARAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE MEIO-DENSO.



para melhores resultados de separação. O movimento das partículas no ciclone de meio denso é representado na Figura 3.

O ciclone consiste basicamente de um tronco-cone, com secção cilíndrica normalmente para cima. A alimentação é feita tangencialmente na parte superior, e o rejeito encontra saída pela base inferior do aparelho.

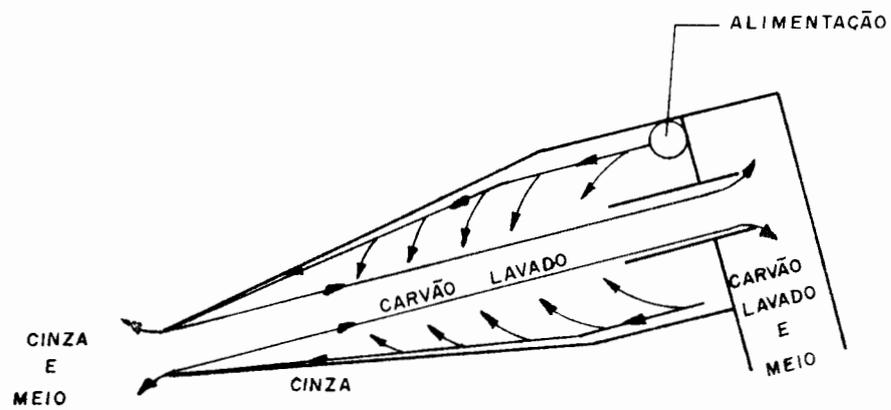
Várias forças atuam no ciclone. A força de gravidade não tem maior significado, sendo a força centrífuga resultante do movimento da água no interior do ciclone a de principal atuação no processo. Ao injetar-se água no ciclone ela tende a se afastar do centro de rotação e juntar-se à parede, causando uma depressão no centro, o vórtex. Este é o ponto de maior velocidade angular da água, sendo aí também maior a força centrífuga. Como todos os materiais para sair do ciclone devem passar pelo seu centro, eles sofrem, então, a ação de uma força de separação da ordem de 500 a 700 vezes a da gravidade.

O fluxo da alimentação tende a carregar os sólidos para o centro, sofrendo estes a ação de uma força centrípeta. O balanço destas forças sobre as partículas determinará o seu fluxo: em direção ao "overflow" (parte superior) ou em direção ao "underflow" (parte inferior do ciclone)³³.

A força centrífuga transmite uma baixa velocidade para as partículas pequenas e leves, sendo estas, então, carregadas pelo fluxo de água para o centro do ciclone e daí ao "overflow". As partículas de peso ou tamanho grandes são sujeitas a uma alta velocidade e rapidamente arrastadas para junto da parede e levadas ao "underflow" pelo fluxo descendente³³.

O meio denso confere propriedades incomuns de viscosidade ao ciclone. Sob agitação, o meio reduz sua viscosidade,

FIGURA 3: MOVIMENTO DE PARTÍCULAS NO CICLONE DE MEIO-DENSO.



o que no tanque estático ocasionaria problemas de separação. Esta é a principal vantagem do beneficiamento de carvões em ciclones, o que permite maior rapidez de separação para semelhantes diferenças de densidades entre o meio e a partícula, maior eficiência para a mesma velocidade de decantação e um intervalo granulométrico de tratamento que pode ser ampliado a frações menores.

O limite mínimo granulométrico não é determinado pelo ciclone em si e sim por problemas de recuperação do sólido pulverizado empregado na formação do meio denso. Usualmente é 0,5 mm para efeito prático. O limite superior é determinado pelas aberturas do ciclone, podendo chegar a mais de 6 mm, embora raramente.

Os sólidos utilizados como meio denso são:

- Areia - Densidade 2,6; granulometria entre 0,6 a 0,15 mm; densidade de corte utilizada entre 1,3 e 1,8. Possui baixa viscosidade, custo baixo e fácil recuperação, porém é muito abrasiva.

- Barita - Densidade 4,5; granulometria de 44 μm ; densidade de corte de 1,6, com baixa viscosidade.

- Magnetita - Densidade de 4,5 a 5,0; granulometria de 100 μm ; densidade de corte de 2,0. Possui alta viscosidade, abrasiva, sendo a mais empregada, embora seja a de mais alto custo.

Para manter a densidade de suspensão sem torná-la viscosa é necessário efetuar a limpeza do material lamoso que contamina o meio. Para tanto, utilizam-se algumas propriedades específicas do meio. Por exemplo, a magnetita pode ser limpa por separador magnético. Também a areia pode ser limpa em tanques

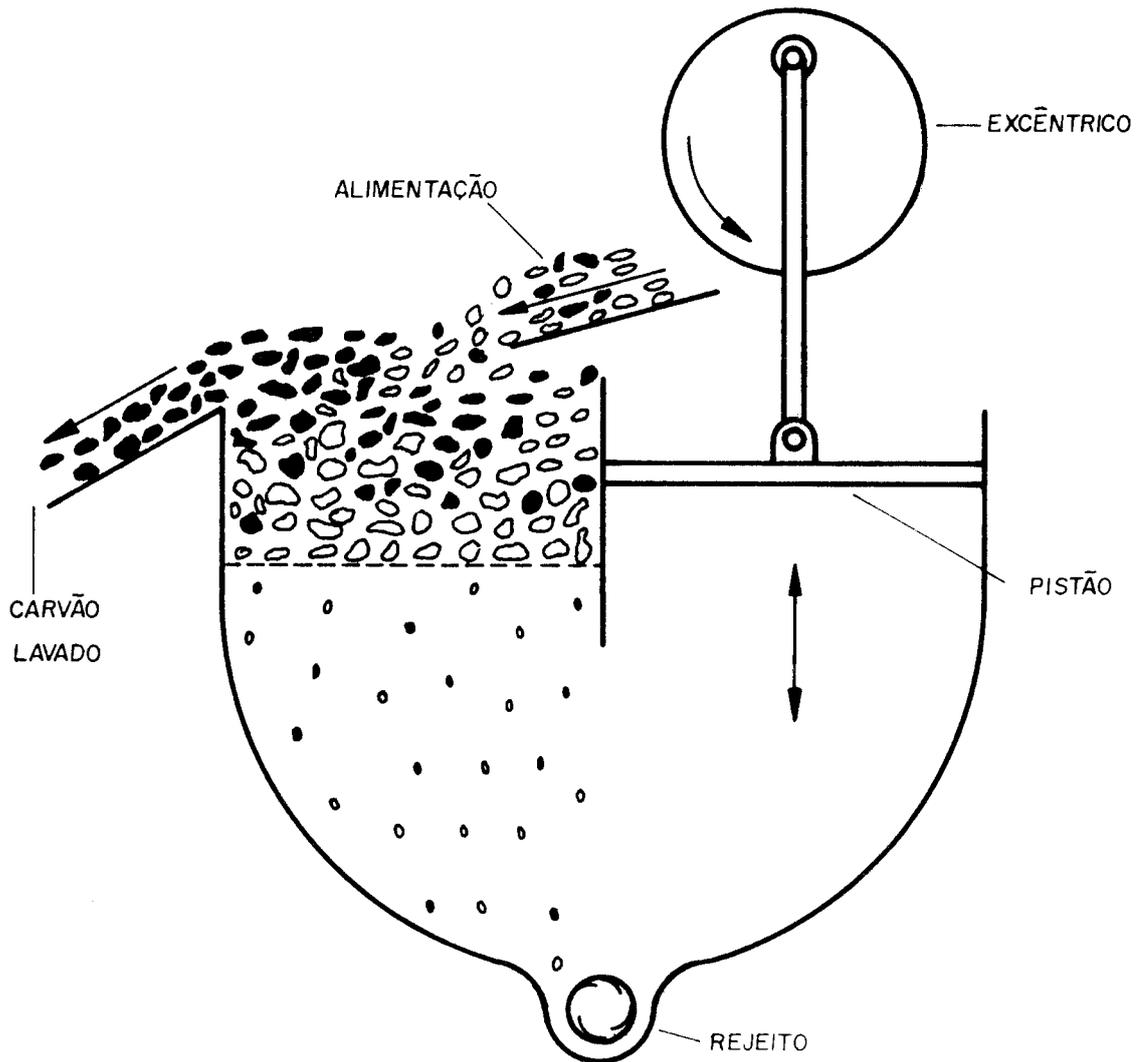
de água onde precipita de forma livre e rápida.

A separação hidráulica emprega um meio aquoso no processo de concentração. Os principais processos de separação são os que têm como princípio de funcionamento a jigagem. A jigagem pode ser definida como o movimento vertical alternado do fluxo de água - pulsação -, mudando periodicamente de sentido, ora para cima, ora para baixo. Como consequência, as partículas vão se estratificando no leito do jigue devido à aceleração diferencial e à sedimentação impedida que sofrem em função de sua densidade. O carvão limpo obtido ocupa a parte superior do jigue e o rejeito, constituído de matéria inorgânica de densidade maior, a parte inferior. A Figura 4 mostra esquematicamente um jigue. O movimento de pulsação nos jigues é obtido por ar comprimido (jigue tipo Baum), pela ação de um pistão na superfície, ou ainda, pelo movimento da chapa inferior no leito do jigue. Os jigues podem lavar carvão num bastante amplo intervalo granulométrico. O limite máximo de tamanho das partículas é de 200 mm e o mínimo, em geral, é de 0,5 mm. A capacidade operacional é bastante variada podendo atingir até 1.200 toneladas por hora.

O tipo mais utilizado industrialmente é o jigue Baum³⁴. O tipo Batac está tendo aceitação por seu desempenho no tratamento tanto de frações finas como graúdas. Em relação ao Baum, apresenta algumas vantagens como o dobro da capacidade de produção para a mesma área horizontal ocupada e um melhor controle na distribuição do movimento da água, porém a necessidade de um rígido controle de alimentação, realizado eletronicamente, tem limitado seu emprego³⁵.

De maneira geral, para o bom desempenho de um jigue são condições básicas:

FIGURA 4: JIGUE TIPO BAUM.



- Uniformidade de alimentação. O fluxo de material e a distribuição granulométrica deste devem permanecer constantes para evitar-se o acúmulo de frações graúdas;

- Mobilidade do leito. As forças de pulsação devem ser suficientemente fortes para movimentar as partículas mais pesadas do leito, mas não excessivas que perturbem as camadas de rejeito que estejam sedimentando³³.

Como as propriedades do carvão bruto não são geralmente uniformes, principalmente quanto à granulometria, os processos de jigagem são precedidos por operação que visam a homogeneização e o controle da alimentação³³.

Outros processos de beneficiamento de frações graúdas empregados na lavagem de carvões são os classificadores hidráulicos e o cone de Menzie, mas são de limitada importância.

II.2. CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE PARTÍCULAS MINERAIS FINAS

Denomina-se finos à fração granulométrica que devido à sua baixa granulometria não é tratada por um determinado processo³⁶. O valor limite entre as frações graúdas e finas, isto é, o limite granulométrico dos processos de tratamento de minérios, varia dependendo do processo e do tipo de minério³⁷.

O não-tratamento da fração fina por processos convencionais, quase todos gravimétricos, é determinado pela predominância das propriedades superficiais destas partículas em relação às propriedades corpusculares, tamanho e massa. Assim, os processos de tratamento de finos, envolvem a presença de duas ou mais fases, e o conhecimento das interações interfaciais pertinentes que determinam a eficiência de separação.

II.2.1. Caracterização e Fenômenos Físico-Químicos Superficiais de Partículas Minerais

Na caracterização de superfícies minerais, é importante considerar primeiramente a estrutura superficial que define a magnitude dos efeitos interfaciais. Esta estrutura física, bem como sua composição química determinam propriedades físico-químicas como tensão superficial, molhabilidade, carga elétrica e reatividade da partícula³⁸.

A) ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial específica de um sólido será determinada pela superfície externa e interna. A superfície externa é

definida pela geometria da partícula, tamanho e forma, e refere-se à área que a envolve. A superfície interna refere-se a contribuição de poros, trincas, etc., no corpo da partícula. Obviamente, não há demarcação entre superfície interna e externa. A contribuição de rugosidades, por exemplo, pode ser considerada dentro de ambos os casos, dependendo do método de medição e da natureza da partícula mineral.

A área específica S_{sp} de um sistema disperso pode ser expressa pela equação:

$$S_{sp} = s_{1,2} / V \quad (II)$$

onde $s_{1,2}$ é a superfície entre as fases 1 e 2, V é o volume total da fase dispersa³⁹.

Não é difícil calcular a área específica do sistema disperso se o tamanho e a forma das partículas são conhecidas. Entretanto, na prática não se tem partículas de um único tamanho ou forma, e sim um intervalo granulométrico, às vezes bastante amplo. São vários os métodos experimentais de medida da área superficial de partículas minerais. Baseam-se em fenômenos superficiais como permeabilidade⁴⁰⁻⁴¹⁻⁴², adsorção de gases⁴³⁻⁴⁴⁻⁴⁵⁻⁴⁶, calor de imersão⁴⁷ e fenômenos eletroquímicos⁴⁸.

B) ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO SUPERFICIAIS

A estrutura e composição das superfícies minerais são importantes na determinação das propriedades superficiais dos minerais e podem ter significativa influência nos processos de tratamento de finos.

A estrutura física da superfície sólida, sua rugosida

de e topografia superficial, afetam a reatividade da partícula³⁸. As taxas de reações interfaciais podem ser aumentadas pela maior área superficial associada a superfícies rugosas, enquanto a presença de descontinuidades, como poros e trincas, tendem a aumentar a densidade de sítios de alta energia em comparação com superfícies planas. A estrutura atômica das camadas superficiais das partículas podem da mesma maneira atuar sobre as propriedades superficiais das partículas. Estas propriedades são notoriamente variáveis, mesmo para amostras com aparentemente idênticas composição e condições. Muitas destas variações podem ser atribuídas a diferenças no grau de desordem da superfície.

Naturalmente, a composição das camadas mais externas ao sólido afetam suas propriedades superficiais. Níveis de impurezas na superfície podem diferenciar completamente esta do corpo do sólido, devido à adsorção ou à segregação para o interior da partícula. Impurezas cuja concentração no interior do sólido é por demais reduzida para sua detecção podem atuar de forma determinante nas características superficiais e são comuns em sistema de processamento de minérios³⁸. São exemplos a oxidação superficial, com influência na flotação de sulfetos, e a hidroxilação de minerais óxidos que modificam características elétricas da partícula quando em meio aquoso.

C) ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

A energia livre superficial, ou tensão superficial, é geralmente definida como:

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T, P, n_i, E} \quad (\text{III})$$

onde G é a energia livre de Gibbs do sistema e A é a área super-

ficial, sob condições constantes de temperatura T , pressão P , composição química n_i , e potencial elétrico E . Esta equação identifica a tensão superficial como o aumento de energia livre de Gibbs por unidade de área incrementada. Devido à reversibilidade do trabalho envolvido, pode-se expressar a variação de calor como:

$$dq = T.ds = T.S^S dA \quad (IV)$$

onde S^S é a entropia superficial por unidade de área⁴⁹.

Dado que:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P, n_i, E} = - S^S \quad (V)$$

$$e \quad dG = \gamma \cdot dA \quad (VI)$$

resulta que

$$\frac{d\gamma}{dT} = - S^S \quad (VII)$$

sendo a entalpia total superficial, H^S , igual a:

$$H^S = G + T.S^S \quad (VIII)$$

Enquanto os líquidos permitem uma reversibilidade na variação da área superficial, o que permite medir facilmente as suas tensões superficiais⁵⁰, nos sólidos é praticamente impossível à temperatura ambiente. A criação de novas superfícies sólidas

das em qualquer sistema será realizada através de dois estágios:

i) Quebra das ligações entre camadas adjacentes de átomos;

ii) Relaxação das superfícies atômicas dentro de suas novas posições de equilíbrio. Como os espaços interatômicos na superfície diferirão dos do interior do sólido, isto envolverá transferências na rede atômica do sólido, entre a superfície e o interior, até atingir o equilíbrio.

A variação da energia livre superficial será a soma destas duas contribuições. Entretanto, enquanto ambas etapas podem ocorrer quase instantaneamente nos líquidos, nos sólidos a segunda etapa pode ser excessivamente lenta. Na verdade, é provável que o equilíbrio real nem seja atingido nas superfícies sólidas, exceto a elevadas temperaturas ou quando a superfície estiver em uma solução saturada^{3 8}.

Embora não se discuta a existência de energia superficial nos sólidos, a dificuldade em ser atingido o equilíbrio torna seu valor uma quantidade termodinâmica de limitado significado. Há métodos para sua avaliação, como o método baseado no trabalho necessário para a clivagem de um cristal^{5 1}. Provavelmente o valor obtido represente apenas a medida da quebra das ligações entre camadas adjacentes de átomos (primeiro estágio). São utilizadas outras técnicas como sinterização^{5 2}, calor de imersão de finos^{5 3} e outras^{5 4}, que referem-se a aproximações das condições de equilíbrio, tendo sua aplicabilidade limitada por restrições na efetivação de medidas (por exemplo, alta temperatura).

D) MOLHABILIDADE E COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO

As moléculas de um líquido interagindo com as de um sólido mais intensamente do que entre si mesmas, espalhando-se sobre a superfície sólida, efetivam o fenômeno de molhamento. A molhabilidade pode ser expressa em termos de variação da energia livre quando do deslocamento do líquido sobre o sólido. Neste deslocamento define-se um coeficiente de espalhamento como a variação negativa de energia livre no processo. Genericamente, na substituição da fase 1 pela 2, na interface com a fase 3, o coeficiente de espalhamento S pode ser escrito como:

$$S_{123} = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (\text{IX})$$

Se S_{123} é positivo, a fase 2 desloca a fase 1 e vice-versa. Para um sistema gás/líquido/sólido (por exemplo, flotação de minérios):

$$S_{GLS} = \gamma_{GS} - \gamma_{LG} - \gamma_{LS} \quad (\text{X})$$

Para um sistema de dois líquidos imiscíveis (por exemplo, processos de tratamento de minérios por molhamento preferencial de partículas, aglomeração oleosa); a mesma equação ficaria:

$$S_{L_1L_2S} = \gamma_{L_1S} - \gamma_{L_1L_2} - \gamma_{L_2S} \quad (\text{XI})$$

Nestes casos, quando o coeficiente S for positivo, o líquido 2 molhará a superfície sólida deslocando o outro líquido.

E) TRABALHO DE ADESÃO E TRABALHO DE COESÃO

O termo $\gamma_{L_1L_2}$ presente na equação XI subentende uma interface entre dois líquidos. A quantidade conhecida como trabalho de adesão, $W_{L_1L_2}$ entre dois fluídos é dada pela equação de Duprê:

$$W_{L_1L_2} = \gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} - \gamma_{L_1L_2} \quad (\text{XII})$$

A Figura 5a ilustra $W_{L_1L_2}$ como trabalho necessário para separar um centímetro quadrado da interface L_1/L_2 . A Figura 5b corresponde ao trabalho de coesão de um mesmo líquido, isto é, o trabalho necessário para romper-se uma coluna do líquido. Este valor é dado por:

$$W_L = 2\gamma_L \quad (\text{XIII})$$

A Tabela 8⁴⁹ mostra alguns valores de trabalho de adesão e coesão para diferentes líquidos. Nota-se que os valores do trabalho de coesão para líquidos orgânicos são aproximadamente iguais, sugerindo que as interfaces são similares (cadeias de hidrocarbonetos). Nota-se, também, que são baixos os valores do trabalho de adesão entre hidrocarbonetos puros e a água. Entretanto, os valores do trabalho de adesão aumentam consideravelmente para interfaces de água e substância com dupla característica, polar e apolar. Em tais interfaces, a cabeça polar da molécula orgânica estará orientada para a água.

A diferença entre trabalho de adesão entre dois líquidos e o de coesão de um dos líquidos envolvidos define o coefi-

FIGURA 5: TRABALHO DE ADESÃO DE DOIS LÍQUIDOS (A) E TRABALHO DE COESÃO DE UM LÍQUIDO.

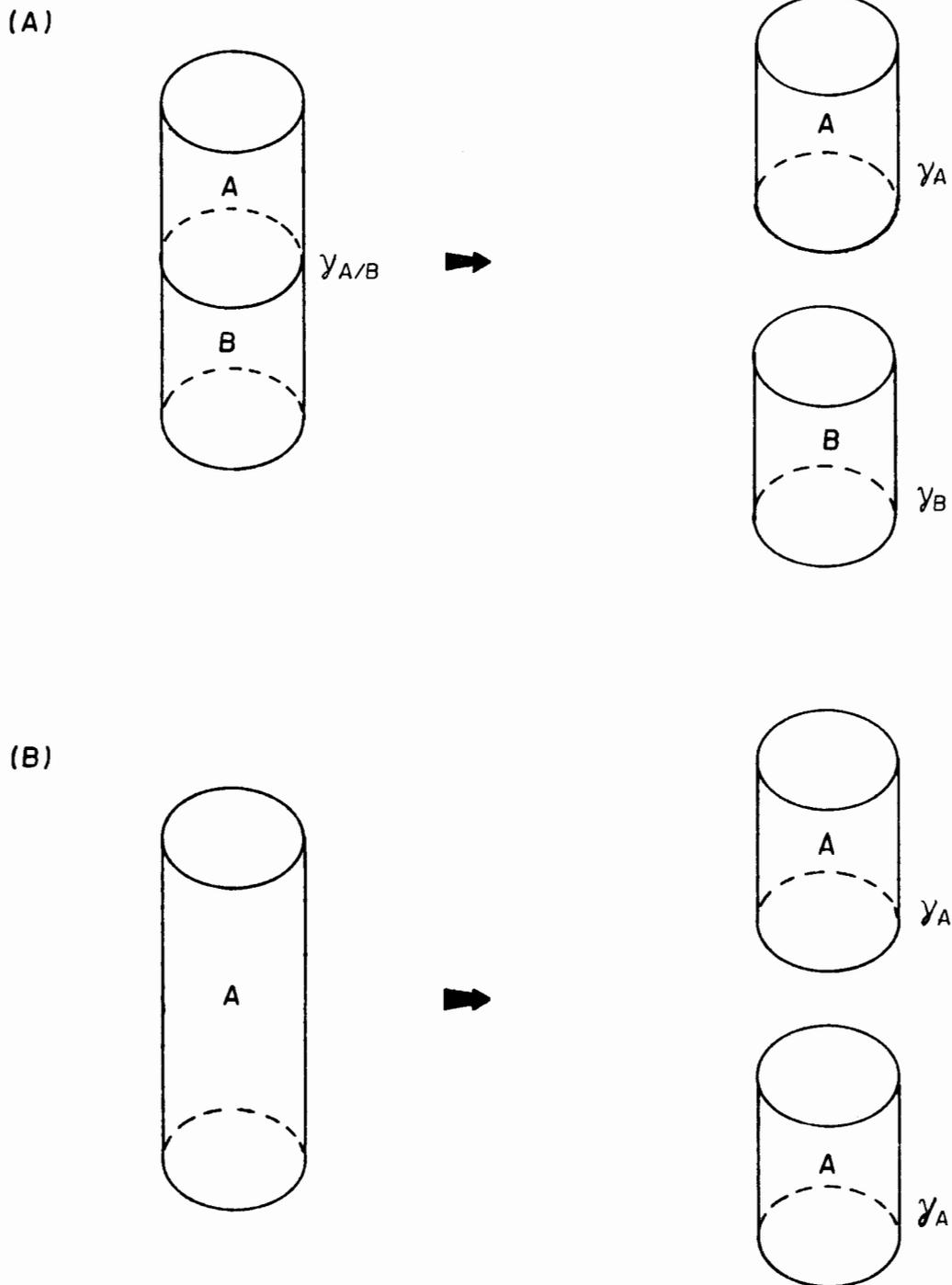


TABELA 8: ALGUNS VALORES DE TRABALHO DE ADESÃO E COESÃO.

<u>INTERFACE LÍQUIDO/AR</u>	<u>TRABALHO DE COESÃO</u>	<u>INTERFACE LÍQUIDO/LÍQUIDO</u>	<u>TRABALHO DE ADESÃO</u>
OCTANO	44	OCTANO / ÁGUA	44
OCTIL-ÁLCOOL	55	HEPTANO / ÁGUA	42
ÁCIDO HEPTANÓICO	57	OCTIL-ÁLCOOL / ÁGUA	92
HEPTANO	40	OCTILENO / ÁGUA	73
		ÁCIDO HEPTANÓICO / ÁGUA	95

ciente de espalhamento de um líquido sobre o outro:

$$S_{L_1L_2} = W_{L_1L_2} - W_{L_2L_2} \quad (\text{XIV})$$

que também pode ser escrito como:

$$S_{L_1L_2} = \gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} - \gamma_{L_1L_2} \quad (\text{XV})$$

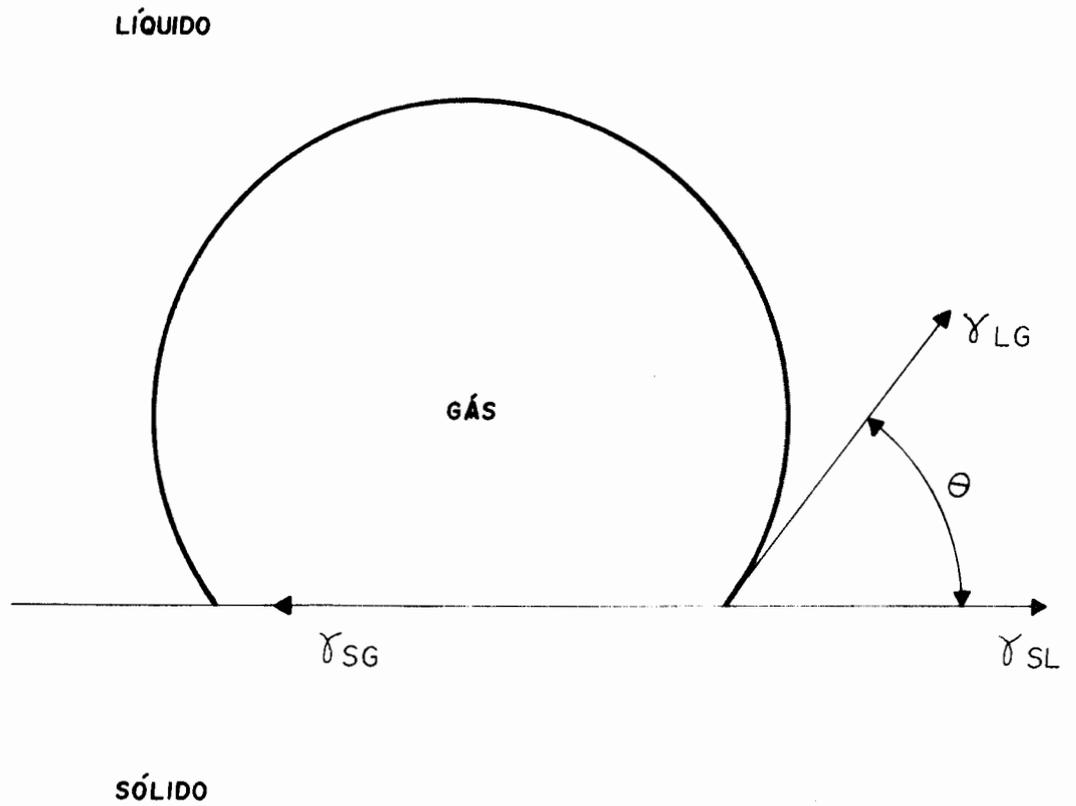
Pela equação XV, valores positivos de S indicam o espalhamento de líquido sobre o outro. Isto acontece quando um líquido de baixa tensão superficial encontra a superfície de um outro líquido com alta tensão superficial. Por exemplo, benzeno e água.

F) ÂNGULO DE CONTATO

Nas equações anteriores, os termos contendo tensões interfaciais entre fluídos não apresentam dificuldades na sua determinação, porém, os termos de tensões interfaciais envolvendo uma fase sólida, como visto anteriormente, não possuem valores facilmente determináveis. Esta indefinição pode ser contornada pela introdução de um parâmetro denominado ângulo de contato.

Para um sistema gás/líquido/sólido, é definido o ângulo θ , formado pelo líquido na superfície do sólido e medindo na fase líquida, como ângulo de contato do líquido sobre o sólido. A Figura 6 ilustra esquematicamente a situação. Este ângulo está relacionado com as tensões interfaciais presentes, conforme a equação de Young:

FIGURA 6: ÂNGULO DE CONTATO EM UM SISTEMA SÓLIDO/LÍQUIDO/GÁS.



$$\gamma_{GS} = \gamma_{LS} + \gamma_{GL} \cdot \cos \theta \quad (\text{XVI})$$

Combinando esta expressão com a forma apropriada da equação de Duprê (XII), obtêm-se:

$$W_{LS} = \gamma_{GL} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (\text{XVII})$$

que é conhecida como equação de Young-Duprê.

Para esta equação, o ângulo de contato será nulo quando as forças de atração entre o líquido e o sólido forem iguais ou maiores do que as forças de atração entre líquido e líquido. O ângulo de contato será finito quando o líquido adere ao sólido com força menor do que a que causa sua própria coesão⁵⁵. O sólido será completamente molhado pelo líquido quando o ângulo de contato for nulo, e somente parcialmente molhado quando este tiver um valor finito. A ausência completa de molhamento implica num ângulo de contato de 180°, o que constitui uma situação impossível, já que requer, pela equação XVII, ou $W_{LS} = 0$ ou $\gamma_{GL} = \infty$.

Combinando-se agora as equações X e XVI, obtêm-se uma expressão para o coeficiente de espalhamento em função do ângulo de contato e tensão interfacial gás/líquido, para o sistema da Figura 6:

$$S_{GLS} = \gamma_{GL} \cdot (\cos \theta - 1) \quad (\text{XVIII})$$

observa-se agora que o segundo termo desta equação contém somente quantidades mensuráveis. A forma desta equação implica que o coeficiente de espalhamento para um líquido sobre um sólido somente assume valores negativos ou zero. Na realidade, porém, são

possíveis valores positivos para o coeficiente de espalhamento, correspondendo a um molhamento espontâneo da superfície. Esta aparente anomalia é devido ao fato de que a equação de Young é válida somente quando o ângulo de contato é finito³⁸.

Pelo rearranjo da equação (XVI), obtém-se:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \quad (\text{XIX})$$

Quando $(\gamma_{GS} - \gamma_{LS}) > \gamma_{GL}$, não há ângulo de contato; as três fases não estão em contato no equilíbrio. Em outras palavras, o líquido espalhando-se inteiramente sobre a superfície do sólido não permite o contato deste com o gás. O valor zero para o ângulo de contato significa a condição limite tal que $(\gamma_{GS} - \gamma_{LS}) \geq \gamma_{GL}$ e $S_{GLS} \geq 0$.

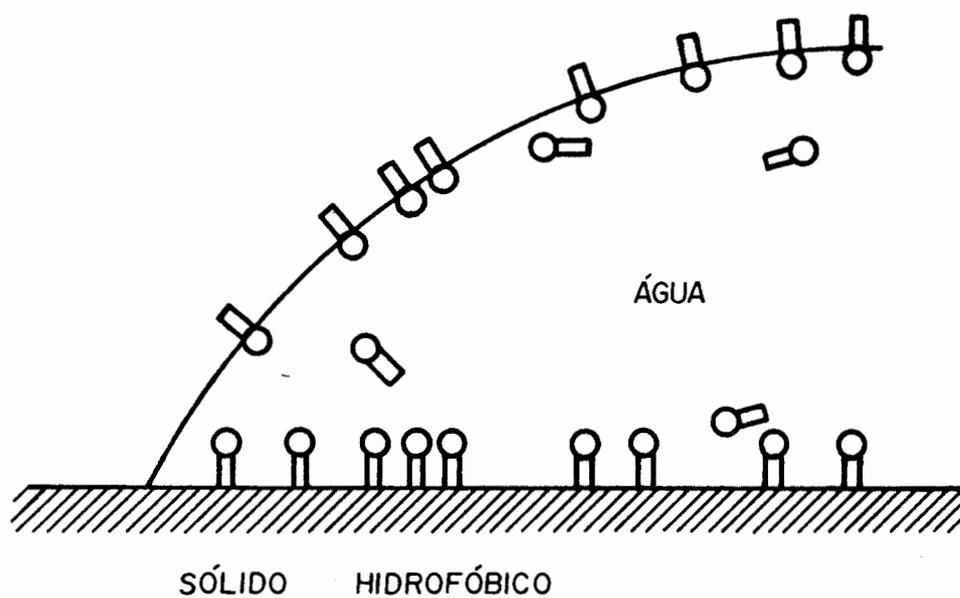
A equação (XI) que expressa o deslocamento de um líquido por outro numa superfície sólida pode ser também escrita em função de θ . Assim, aplicando uma forma apropriada da equação de Young, obtém-se para o coeficiente de espalhamento a seguinte equação:

$$S_{L_1 L_2 S} = \gamma_{GL_1} \cdot \cos \theta_1 - \gamma_{GL_2} \cdot \cos \theta_2 \quad (\text{XX})$$

onde θ_1 e θ_2 são ângulos de contato de cada líquido com uma determinada fase gasosa.

Outros fatores influem no ângulo de contato. O espalhamento da água sobre uma superfície hidrofóbica é favorecido na presença de agentes tenso-ativos: aumenta o trabalho de adesão entre a água e o sólido e diminui $\gamma_{\text{água/ar}}$ (Figura 7)⁵⁵, re-

FIGURA 7: REDUÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A ÁGUA E UM SÓLIDO
HIDROFÓBICO POR UM TENSO-ACTIVO.



reduzindo-se assim θ , de acordo com a equação de Young.

A aspereza da superfície tem o efeito de afastar mais o ângulo de contato do valor de 90° . Se θ menor que 90° , o líquido penetrará nos poros e espaços vazios do sólido formando uma superfície plana comum a ambos, diminuindo ainda mais o valor de θ . Por outro lado, se θ for maior que 90° , o líquido não terá tendência a penetrar nesses espaços vazios, e pode ser considerado como suspenso sobre uma superfície plana pertencente ao sólido e ao ar. Como praticamente não há adesão entre o líquido e o ar por ele aprisionado, θ tende a aumentar. A rugosidade de uma superfície é uma causa possível de histerese do ângulo de contato⁵⁵.

Outro fator que pode afetar o ângulo de contato é a presença de impurezas nas fases líquida e sólida. A contaminação do líquido tende a reduzi-lo, já que pela equação de Young, diminuindo o valor de γ_{GL} e permanecendo constante o trabalho de adesão entre o líquido e o sólido, θ deve diminuir.

Há varios métodos para a medição do ângulo de contato, baseados na simples observação da gota formada sobre o sólido através de microscópio e gnômetro, a técnicas mais apuradas referidas em ⁵⁶ e ⁵⁷.

G) TENSÃO SUPERFICIAL CRÍTICA

A tensão superficial crítica é um conceito introduzido por Zisman⁵⁸ que mostrou que há linearidade entre γ_{GL} e $\cos \theta$ (Figura 8) para um sólido em relação a uma série homogênea de líquidos e estabeleceu, ainda, uma aproximação para qualquer série de líquidos.

Pelo gráfico da Figura 8, o ponto de intersecção da reta horizontal, partindo de $\text{Cos } \theta = 1$, com a reta graficada, determina na abcissa um valor de tensão superficial.

A relação pode ser expressada pela equação empírica que segue:

$$\text{Cos } \theta = 1 + \beta(\gamma_c - \gamma_{GL}) \quad (\text{XXI})$$

onde β é uma constante. Qualquer líquido que tiver $\gamma_c > \gamma_{GL}$ molhará espontaneamente a superfície sólida considerada. Alguns valores típicos de γ_c são dados na Tabela 9³⁸.

A relação entre o parâmetro da equação XXI e a natureza do sólido recebe menor atenção. Para carvão, Parekh e Aplan⁶⁰ mostraram que enquanto β varia com o rank, o valor de γ_c é praticamente constante.

H) MOLHAMENTO - OUTROS MODELOS TEÓRICOS

Outras aproximações teóricas para o fenômeno de molhamento, como a de Girifalco e Good⁶¹ e sua versão modificada por Fowkes, são aceitas. No modelo de Girifalco-Good, assumindo que as duas fases (A e B) são completamente imiscíveis, tendo o mesmo volume molecular, e interagindo através de forças de Van der Waals, o valor das tensões interfaciais obedeceria a equação seguinte⁴⁹:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A \cdot \gamma_B)^{1/2} \quad (\text{XXII})$$

No caso da tensão interfacial entre um sólido e um líquido a equação seria:

FIGURA 8: TENSÃO SUPERFICIAL CRÍTICA.

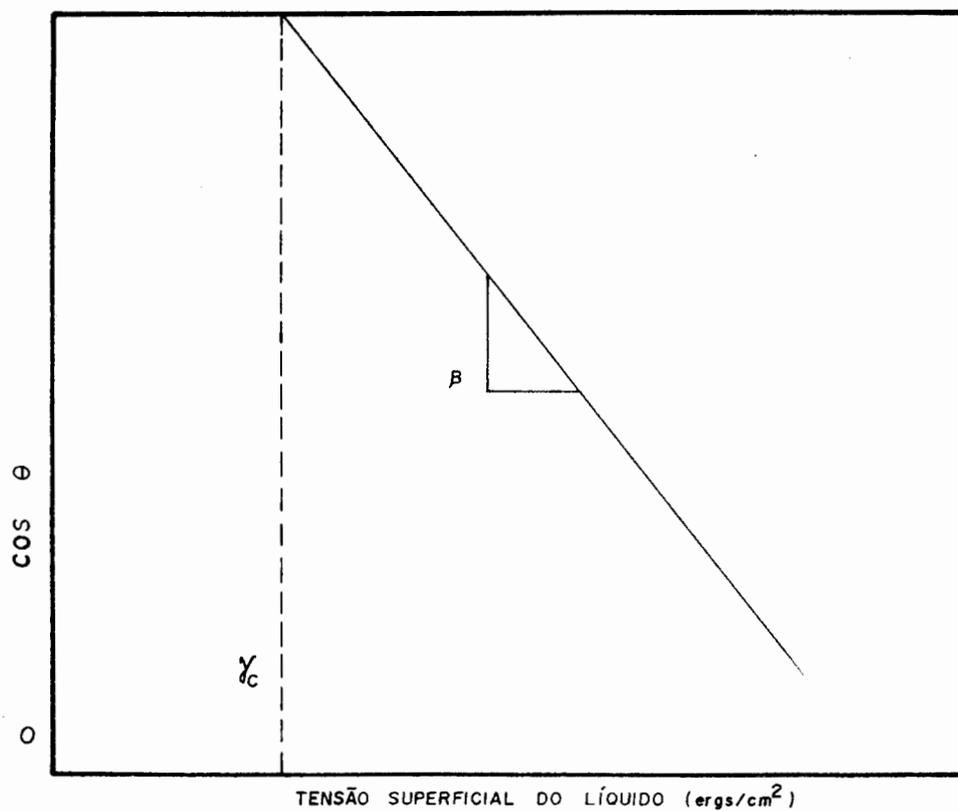


TABELA 9: ALGUNS VALORES DE TENSÃO SUPERFICIAL CRÍTICA.

SÓLIDO	γ_c (ergs/cm ²)
POLIETILENO	31
POLIESTIRENO	33
POLIVINILÁLCOOL	37
CARVÃO	39

$$\gamma_{LS} = \gamma_{GS} + \gamma_{GL} - 2 \phi (\gamma_{GS} \cdot \gamma_{GL})^{1/2} \quad (\text{XXIII})$$

onde o parâmetro ϕ é uma propriedade do sistema e pode ser calculado através de propriedades moleculares do sólido e do líquido. Combinando-se esta equação com a equação de Young, tem-se:

$$\cos \theta = 2 \phi (\gamma_{GS}/\gamma_{GL})^{1/2} - 1 \quad (\text{XXIV})$$

que pode ser usada para estimar γ_{GS} a partir do valor do ângulo de contato.

Fowkes modificou a versão de Girifalco e Good, considerando que a tensão interfacial resulta da contribuição de vários tipos de forças intermoleculares. Então, sob forma geral,

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^m + \gamma^\pi + \gamma^i = \gamma^d + \gamma^{\text{esp}} \quad (\text{XXV})$$

onde os superescritos referem-se a forças de dispersão (d), ligações de hidrogênio (h), ligações metálicas (m), interações de elétrons (π) e interações iônicas (i)⁵¹. Obviamente, nem todas estão presentes em todos os materiais. A importância relativa de cada contribuinte dependerá da natureza da fase. Para líquidos não polares tais como hidrocarbonetos, é razoável resumir a equação em:

$$\gamma = \gamma^d \quad (\text{XXVI})$$

O índice esp é atribuído para substâncias particulares, generalizando a equação XXV.

Quando um líquido polar e outro apolar estão em contato, pode-se esperar que as interações entre as fases sejam devi-

do unicamente às forças de dispersão. A equação XXII expressa a tensão interfacial do sistema. Utilizando-se esta equação, e partindo-se da equação XXVI, obtém-se a contribuição das forças de dispersão à tensão superficial. Assim, tem-se:

$$\gamma_L^d = \frac{(\gamma_{L_1} + \gamma_{L_2} - \gamma_{L_1 L_2})^2}{4\gamma_{L_1 L_2}} \quad (\text{XXVII})$$

onde L_1 e L_2 correspondem às fases polar e apolar e todas as quantidades do segundo membro da equação são passíveis de medição.

Quando uma das fases é sólida, a equação XXVII combinada com a equação de Young permite escrever³⁸:

$$\cos \theta = -1 + 2 (\gamma_S^d)^{1/2} \cdot (\gamma_L^d)^{1/2} / \gamma_L \quad (\text{XXVIII})$$

Se são conhecidos os valores apropriados de γ_L^d e γ_S^d , e as duas fases interagem somente por forças de dispersão, o método de Fokwes pode ser usado para prever ângulos de contato de qualquer líquido sobre qualquer sólido.

I) CARGA ELÉTRICA

O comportamento de partículas minerais finas em um líquido é determinado também pela dupla-camada elétrica na interface sólido/líquido. A teoria da dupla-camada elétrica trata da distribuição de íons, e portanto da geração e interação dos potenciais elétricos existentes nas superfícies carregadas.

A carga superficial tem como origem, principalmente, os seguintes fatores:

1) dissociação de grupos superficiais - a partícula mineral adquire uma carga na superfície com a dissociação de grupos superficiais constituintes de sua matriz sólida, dependendo do grau de ionização das moléculas do sólido e do pH do meio.

2) defeitos na rede cristalina - a carga elétrica pode surgir pela substituição de um íon original da superfície por outro de valência diferente, criando uma carga residual.

3) adsorção preferencial de íons determinantes de potencial - os íons determinantes de potencial (I.D.P.) são espécies carregadas em solução que também são constituintes da superfície do sólido com o qual atingem um equilíbrio químico. Através da adsorção destes íons, a superfície adquire uma certa polaridade. O equilíbrio químico determinará se haverá a adsorção de I.D.P. na superfície do sólido ou a desorção destes à solução em função das concentrações presentes na solução e na superfície sólida.

4) fenômenos de adsorção específica - incluem as adsorções de natureza física, química ou ambas.

A adsorção física ou fisisorção ocorre quando íons são adsorvidos através de forças elétricas ou também por interações hidrofóbicas (ligações através de forças de van der Waals tipo London entre cadeias de hidrocarbonetos)^{6 3}. A adsorção química ou quimisorção ocorre quando um ente químico forma ligação covalente com íons metálicos na superfície do mineral.

5) polarização externa - a aplicação de um potencial externo pode provocar ou não uma mudança no potencial de superfície. Em geral, a superfície dos minerais comportam-se como ele-

trodos reversíveis, para os quais a carga superficial é determinada pela concentração (atividade) dos I.D.P..

J) POTENCIAL SUPERFICIAL

Um sal mineral M^+X^- , levemente solúvel e em equilíbrio com uma solução aquosa cuja concentração de cada componente é governada pelo produto de solubilidade $K_s = a_{M^+} \cdot a_{X^-}$, determina um potencial elétrico superficial. Cada componente mantém-se em equilíbrio com a superfície de acordo com:



A variação de energia livre associada com a adsorção do cátion M^+ na superfície será dada por³⁸:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{M^+}^s}{a_{M^+}} \quad (\text{XXVII})$$

onde G° é a variação de energia livre quando os componentes estão em um estado padrão arbitrário, $a_{M^+}^s$ e a_{M^+} são as atividades dos íons M^+ na superfície do mineral e na solução respectivamente.

No equilíbrio, o trabalho químico será contrabalanceado pelo trabalho elétrico:

$$\Delta G_{\text{el}}^{\circ} = - zF \cdot \psi_0 \quad (\text{XXVIII})$$

onde F é a constante de Faraday, ψ_0 é o potencial elétrico no plano interfacial, denominado potencial superficial do mineral e z a valência do íon.

L) PONTO DE CARGA ZERO

Pelas equações XXVII e XXVIII, o Ψ_0 pode ser definido como:

$$\Psi_0 = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{M^+}^s}{a_{M^+}} \quad (\text{XXIX})$$

em função das concentrações dos íons M^+ na solução e na superfície da partícula. Quando a concentração dos íons determinantes de potencial for igual à necessária para anular a carga superficial, Ψ_0 assumirá valor zero. Esta concentração particular de I. D.P. para a qual a carga na superfície é nula, é denominada ponto de carga zero (P.C.Z.).

No ponto de carga zero, as densidades de adsorção dos cátions e ânions determinantes de potenciais devem ser idênticas de acordo com a equação:

$$\sigma_s = zF (\Gamma_{M^+} - \Gamma_{X^-}) \quad (\text{XXX})$$

onde σ é a carga da superfície, z é a valência dos íons, F é a constante de Faraday, e Γ_{M^+} e Γ_{X^-} as densidades de adsorção dos cátions e ânions, respectivamente.

M) DUPLA-CAMADA ELÉTRICA

Devido a presença de um potencial superficial (Ψ_0), os íons de carga oposta aos da superfície da partícula são atraídos à superfície, fazendo com que surja uma alta concentração de contra-íons nas proximidades da interfase sólido-líquido. A concen

tração destes contra-íons diminui no sentido da solução, a medida que se atinge as concentrações de equilíbrio. As camadas de íons adjacentes à superfície compõem a dupla-camada elétrica (D.C.E.). A dupla-camada elétrica está constituída, portanto, por duas regiões; a interna - que inclui íons adsorvidos - e uma região difusa - na qual os íons, na ausência de adsorção específica, se encontram dispostos de acordo com as forças eletrostáticas e movimento térmico presentes⁵⁵.

São muitos os modelos desenvolvidos para interpretar o D.C.E. O primeiro e mais simples foi o de Gouy e Chapman⁶⁴⁻⁶⁵, que mais tarde foi modificado por Stern⁶⁶ e Grahame⁶⁷.

O modelo de Stern e Grahame é representado pela Figura 9. Neste modelo, o plano AA' da Figura, paralelo à superfície do sólido, localiza-se no centro elétrico dos contra-íons mais próximos à superfície, vale dizer, a uma distância r igual ao raio do íon adsorvido especificamente a esta. O plano AA', plano de Stern, limita a região a partir da interface sólido/líquido, constituindo a camada de Stern.

Na dupla-camada elétrica, a carga superficial (σ_s) é neutralizada pela carga dos contra-íons e a carga situada no Plano de Stern, ou seja, no equilíbrio.

$$\sigma_s = \sigma_\delta + \sigma_d \quad (\text{XXXI})$$

onde σ_δ e σ_d se referem às cargas elétricas da camada de Stern e da camada difusa, respectivamente.

O potencial varia de ψ_0 (potencial superficial) a ψ_δ (potencial de Stern), na camada de Stern, e descrece até zero

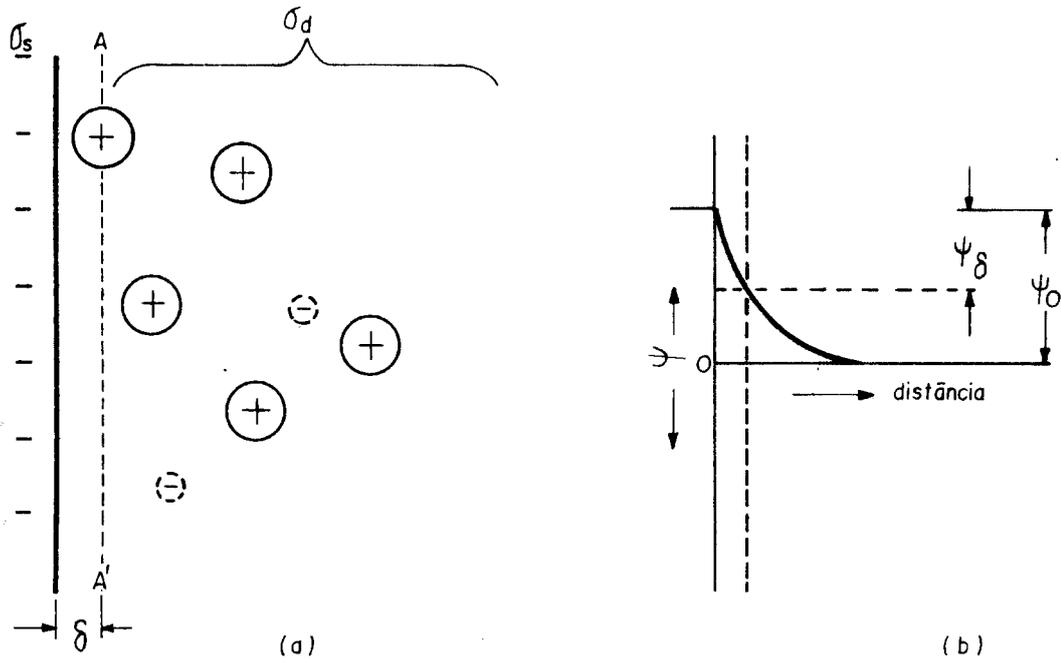


FIGURA 9: MODELO STERN-GAHAME DA DUPLA-CAMADA ELÉTRICA.

na região difusa. Pode-se escrever para a carga superficial, ou densidade de carga superficial, que:

$$\sigma_s = \frac{\epsilon_i}{4\pi} \cdot \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{\epsilon_i}{4\pi} \left(\frac{\psi_0 - \psi_\delta}{\delta} \right) \quad (\text{XXXII})$$

onde ϵ_i é a constante dielétrica do solvente e seu valor é considerado constante através da região difusa da D.C.E., δ é a espessura da camada de Stern e ψ_δ é o potencial de Stern.

A queda de potencial de uma distância x da superfície pode ser representada pela equação aproximada de Debye-Hückel para valores de $\psi_0 < 25$ mv:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp [-K \cdot x]$$

onde K representa a influência da concentração e natureza do eletrólito cujos íons não são determinantes de potencial, chamados eletrólito inerte. O valor de K é dado por:

$$K = \left[\frac{8\pi N e_0^2}{1000 \epsilon k T} \right]^{1/2} \cdot I^{1/2} \quad (\text{XXXIII})$$

onde N é o número de Avogadro, ϵ é a constante dielétrica do meio, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, I é a força iônica da solução, e_0 é a carga do elétron. A força iônica da solução é dada por:

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (\text{XXXIV})$$

sendo c_i a concentração do íon i , e z sua carga.

N) POTENCIAL ELETROKINÉTICO

No modelo de Stern e Grahame, se imaginarmos que a camada de íons mais interna se move junto com a partícula, num movimento relativo entre a partícula e o líquido, existirá um potencial no plano de cisalhamento denominado potencial eletrocinético ou potencial zeta (ζ). A Figura 10 representa esquematicamente o plano de cisalhamento e o potencial eletrocinético.

Devido à proximidade do plano de cisalhamento do plano de Stern, é normalmente aceita a aproximação de Ψ_δ igual ao potencial eletrocinético. Portanto, a magnitude do potencial zeta depende, de acordo com as equações XXXIII e XXXIV, do potencial superficial, de força iônica e temperatura. Assim, no caso de óxidos e sais, pode-se reduzir o potencial eletrocinético através do pH da solução. Da mesma forma, a adição de um eletrólito inerte reduz o potencial zeta da dupla-camada elétrica da partícula. A redução do potencial no plano de cisalhamento origina normalmente a coagulação de partículas dispersas na solução por repulsão eletrostática.

O valor de ζ pode ser medido a partir de experiências eletrocinéticas - como eletroforesis^{6 8} - o potencial Ψ_δ e o potencial superficial Ψ_0 não o podem diretamente. Assim o potencial ζ é normalmente considerado como uma estimativa da carga superficial da partícula na ausência de adsorção específica^{6 9}. O erro introduzido é geralmente pequeno, especialmente com superfícies liófilas. Evidentemente, quaisquer diferenças entre Ψ_0 e ζ serão mais pronunciadas a potenciais mais elevados e a elevadas concentrações de eletrólitos inertes, que proporcionam maior queda do potencial Ψ_0 no plano de cisalhamento^{5 5}.

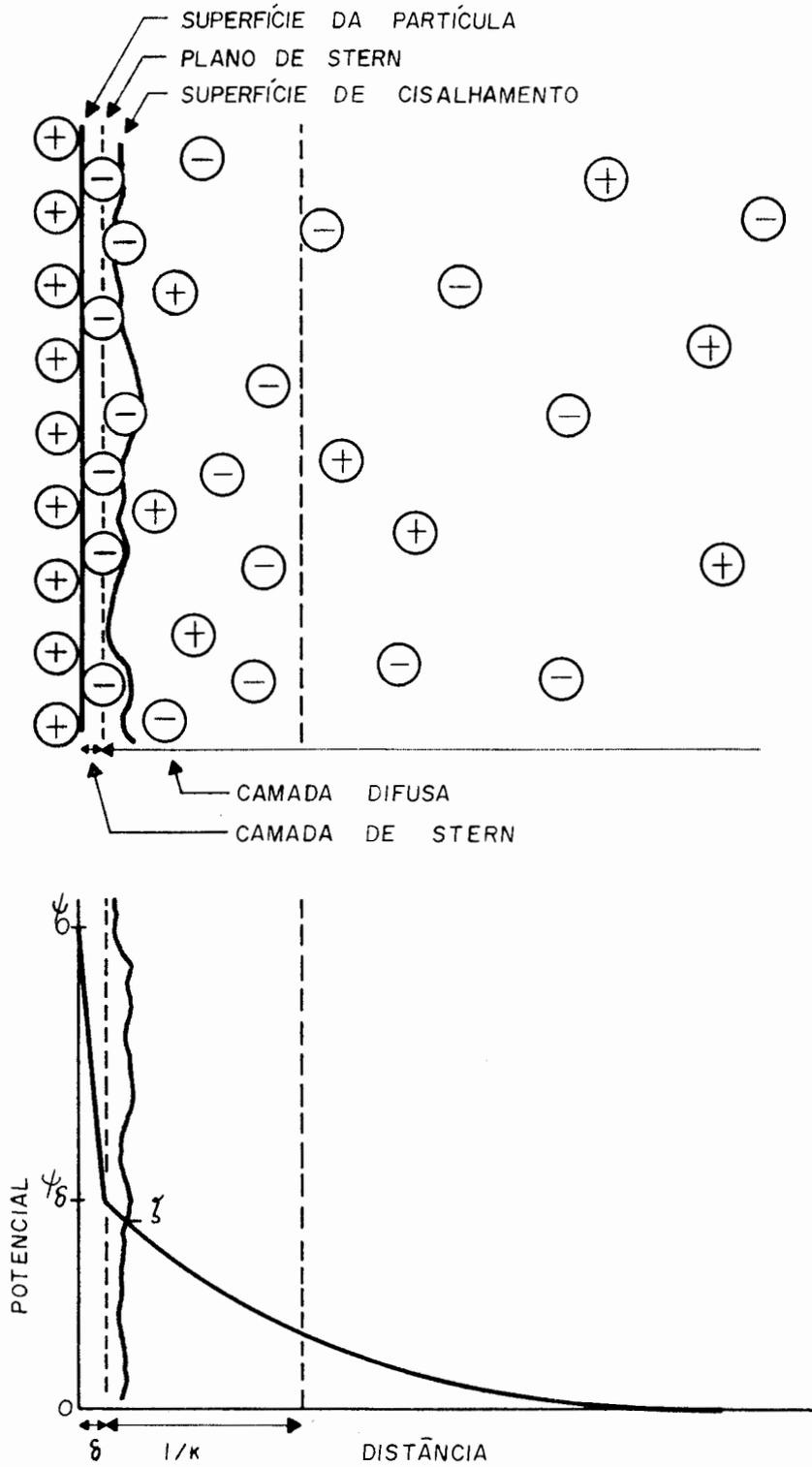


FIGURA 10: POTENCIAL ELETROCINÉTICO (POTENCIAL ZETA).

O) PONTO ISOELÉTRICO

Como foi visto, o potencial superficial ψ_o pode ser considerado nulo no ponto de carga zero, onde $\psi_s = 0$. Na ausência da adsorção específica, a concentração dos íons determinantes de potencial, para a qual o potencial eletrocinético assume um valor nulo, denomina-se ponto isoelétrico (P.I.E.), coincidindo seu valor com o ponto de carga zero. Entretanto, quando houver adsorção de alguma espécie iônica ou polar, não haverá tal identidade, sendo o valor que anular o potencial superficial (P.C.Z.) diferente do valor que anular o potencial eletrocinético (P.I.E.), em relação à concentração dos íons determinantes de potencial.

A dupla-camada elétrica em uma interface sólido/líquido é conceito básico no processamento de partículas finas. A caracterização de uma superfície envolve a identificação dos íons determinantes de potencial, da magnitude da carga, e a avaliação do ponto de carga zero ou do ponto isoelétrico. As características de cada partícula mineral determinarão o processo de tratamento visando o seu beneficiamento.

II.2.2. Beneficiamento de Finos

As frações finas constituem perdas comuns em todas as operações de tratamento de minérios mas, em geral, somente obtêm significado econômico no tratamento de óxidos minerais metálicos, sais, como fluorespato e certos carbonatos, e no beneficiamento de carvões. Ao par de perdas econômicas, os finos, quando presentes nos efluentes de plantas de beneficiamento atingem o meio-ambiente poluindo-o.

As partículas minerais finas estão presentes na maioria dos minérios devido à intempéries e à decomposição de componentes rochosos. Subseqüentemente, na mineração - principalmente a mecanizada - no transporte e na cominuição são produzidos finos secundários. A quantidade destes finos produzidos dependerá das características de friabilidade do minério e do processo operacional empregado.

Têm-se que o melhor tratamento de finos é não os produzir. Embora seja inevitável sua presença devido a fatores geofísicos, a produção de finos secundários pode ser até certo grau controlável. O uso correto, por exemplo, de moinhos e circuitos de classificação na cominuição pode reduzir sua formação a um mínimo. Assim, a redução das perdas por finos no beneficiamento de minérios pode ser alcançada por algumas modificações operacionais, ou se estes persistirem, pelo desenvolvimento de processos de concentração/separação para estas frações.

A) COMPORTAMENTO DOS FINOS EM PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS

A cominuição de minérios tem um produto caracterizado

por uma equação do tipo:

$$Y = 100 \left(\frac{x}{x_m} \right)^\alpha \quad (\text{XXXV})$$

onde Y é a percentagem acumulada de material menor que o tamanho x , x_m é o tamanho máximo teórico na distribuição e α é o módulo de distribuição.

Para um menor valor de α , maior será a proporção de finos no produto. Agar e Charles⁷⁰ relacionaram α com a dureza dos minerais cominuidos, encontrando 0,9, 0,8, 0,6 e 0,3 para quartzo, pirita, calcita e gipsita, respectivamente, quando moídos em moinhos de bolas. A produção excessiva de finos na moagem pode ser associada a fatores como tempo de cominuição, tipo de moinho e respectivo atrito interno, bem como a friabilidade do minério⁷¹.

O aumento da área superficial por unidade de volume quando o tamanho de uma partícula esférica é reduzido é ilustrado na Tabela 10. Por exemplo, a superfície específica de uma partícula esférica com diâmetro de 1 μm é 10^4 vezes a de uma partícula com 1 cm de diâmetro. O número dessas partículas para ocupar o mesmo volume de uma única esfera com diâmetro de 1 cm é 10^{12} . Pode-se, então, deduzir a dependência da viabilidade de qualquer processo de tratamento de finos com os fenômenos físico-químicos superficiais predominantes nessas partículas.

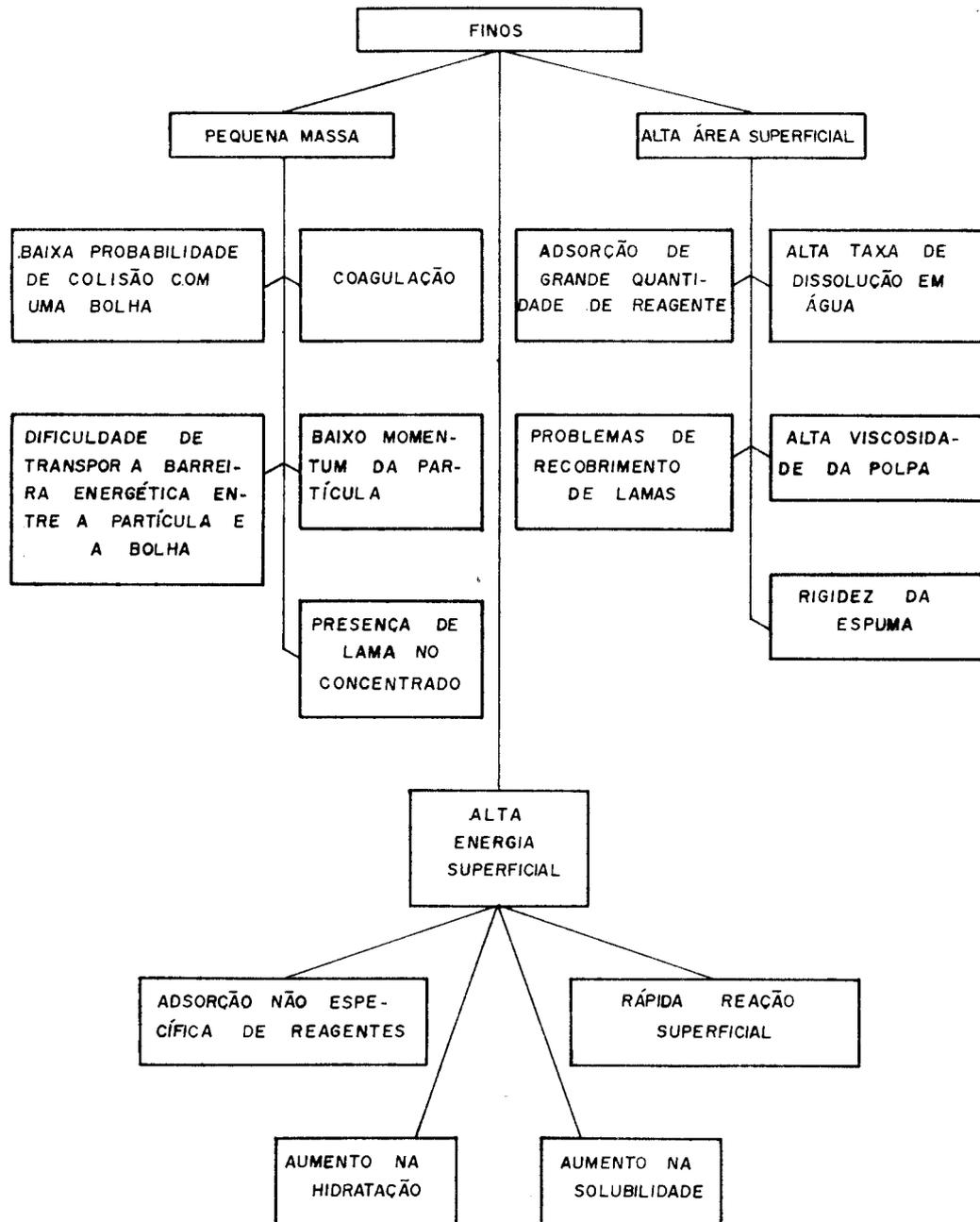
As características físico-químicas dos finos e seu comportamento em processos de tratamento de minérios são esquematizados na Figura 11, com alusão especial a flotação⁷². Evidentemente, estas propriedades e suas influências nos processos não se manifestam em todos os sistemas de tratamento de finos.

TABELA 10 - RAI0, ÁREA E VOLUME POR PARTÍCULA, NÚMERO DE PARTÍCULAS E ÁREA TOTAL APÓS 'N' PARTIÇÕES DE UMA ESFERA.

NÚMERO DE PARTIÇÕES	RAIO (cm)	NÚMERO DE ESFERAS	VOLUME P/ ESFERA (cm ³)	ÁREA POR ESFERA (cm ²)	ÁREA TOTAL (cm ²)
Original	1	1	4,19	1,26x10 ¹	1,26x10 ¹
Original (símbolos)	R ₀	N ₀	V ₀	A ₀	A _{r,0}
1	5x10 ⁻¹	8	5,24x10 ⁻¹	3,14	2,51x10 ¹
2	2,5x10 ⁻¹	6,4x10 ¹	6,55x10 ⁻²	7,86x10 ⁻¹	5,03x10 ¹
3	1,25x10 ⁻¹	5,12x10 ²	8,18x10 ⁻³	1,96x10 ⁻³	1,01x10 ²
4	6,25x10 ⁻²	4,10x10 ³	1,02x10 ⁻³	4,91x10 ⁻¹	2,01x10 ²
5	3,13x10 ⁻²	3,28x10 ⁴	1,28x10 ⁻⁴	1,23x10 ⁻²	4,02x10 ²
.
.
.
n	($\frac{1}{2}$) ⁿ R ₀	8 ⁿ N ₀	($\frac{1}{8}$) ⁿ V ₀	($\frac{1}{4}$) ⁿ A ₀	2 ⁿ A _{r,0}
.
.
.
13,29	10 ⁻⁴	10 ¹²	4,2x10 ⁻¹²	1,26x10 ⁻⁷	1,26x10 ⁵
16,61	10 ⁻⁵	10 ¹⁵	4,2x10 ⁻¹⁵	1,26x10 ⁻⁹	1,26x10 ⁶
19,93	10 ⁻⁶	10 ¹⁸	4,2x10 ⁻¹⁸	1,26x10 ⁻¹¹	1,26x10 ⁷
23,25	10 ⁻⁷	10 ²¹	4,2x10 ⁻²¹	1,26x10 ⁻¹³	1,26x10 ⁸
26,58	10 ⁻⁸	10 ²⁴	4,2x10 ⁻²⁴	1,26x10 ⁻¹⁵	1,25x10 ⁹

OBS.: Uma partição dá origem a duas esferas com raios iguais a metade do valor do raio inicial.

FIGURA 11: ASPECTOS DA PRESENÇA DE FINOS COM PARTICULAR REFERÊNCIA À FLOTAÇÃO.



Assim, por exemplo, nos processos que empregam diferenças unicamente físicas das partículas (processos gravimétricos, separação magnética), as forças de separação tendem a desviar a partícula de raio r do fluxo das partículas de ganga proporcionalmente ao inverso de r^3 , enquanto a força devido a viscosidade do meio contrapõe-se proporcionalmente ao inverso de r . Processos de separação eletrostáticos empregam diferenças nas forças superficiais das partículas e tais forças de desvios diminuem proporcionalmente ao inverso de r^2 . A flotação também emprega diferenças nas propriedades superficiais das partículas, mas as forças superficiais presentes são de curto alcance e a taxa de reação depende da energia cinética das partículas, diretamente relacionada com a massa, propriedade física. Por outro lado, através de considerações da hidrodinâmica clássica, se tem demonstrado⁷³ que a probabilidade de colisão entre uma partícula e uma bolha é função do quadrado da razão diâmetro da partícula/diâmetro da bolha.

A formação de uma camada de finos ou ultrafinos sobre o mineral a ser flotado pode afetar suas características de flotabilidade. Este fenômeno tem sido atribuído, em alguns casos, a forças de atração eletrostáticas embora também possa ocorrer por interações de natureza química. Fuerstenau, Gaudin e Miaw⁷⁴ relatam que este encobrimento de finos é mais evidente quando os finos ou ultrafinos são eletrostaticamente descarregados ou carregados opostamente ao minério que é objeto da flotação.

O aumento das taxas de dissolução e solubilização de finos causam conseqüências indesejáveis em muitos sistemas. Ions

solubilizados, particularmente cátions, frequentemente ativam outras espécies na suspensão interferindo na seletividade dos processos. Em outros casos, também pode ocorrer a precipitação do coletor⁷².

A adsorção do coletor do mineral está longe de ser uniforme, ocorrendo preferencialmente em sítios de alta energia como poros, fissuras e pontos de discordâncias da rede tendo como resultado um excessivo consumo e pouca seletividade na adsorção do coletor de finos. Além disso, devido a sua grande área superficial, os finos tratados detêm ainda uma alta umidade residual, requerendo assim um aumento na quantidade de calor necessária a sua secagem.

B) PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO DE FINOS

As separações convencionais em tecnologia mineral são realizadas a partir de diferenças nas propriedades físicas entre o minério desejado e a ganga. Quando as partículas tornam-se suficientemente pequenas de modo que as forças gravitacionais decrescem em importâncias, as forças decorrentes das propriedades superficiais e interfaciais começam a prevalecer. É devido a isso que os métodos de separação para finos são, em geral, efetivados em meio aquoso e baseando-se em diferenças nas propriedades superficiais e interfaciais dos materiais a serem separados⁷².

Alguns destes processos e seus intervalos granulométricos práticos são apresentados na Figura 12, de acordo com Jones⁷⁵.

FIGURA 12: LIMITE DE EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE FINOS EM FUNÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA.

M.P. JONES

TRATAMENTO A ÚMIDO

I- DIMENSIONAL

PENEIRAMENTO (C/ PENEIRA CURVA)
CLASSIFICAÇÃO
HIDROCICLONE

II- CONCENTRAÇÃO GRAVITACIONAL

DMS (CILINDROS)
DMS (CICLONES)
JIGUES
MESAS VIBRATÓRIAS
CONCENTRADORES EM ESPIRAL
CALHAS

III- SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

SEPARADOR DE BAIXA INTENSIDADE
SEPARADOR DE ALTA INTENSIDADE

IV- FLOTAÇÃO

AGLOMERANTE
FLOTAÇÃO EM ESPUMA

V- LIXIVIAÇÃO

CONTÍNUA

TRATAMENTO A SECO

I- DIMENSIONAL

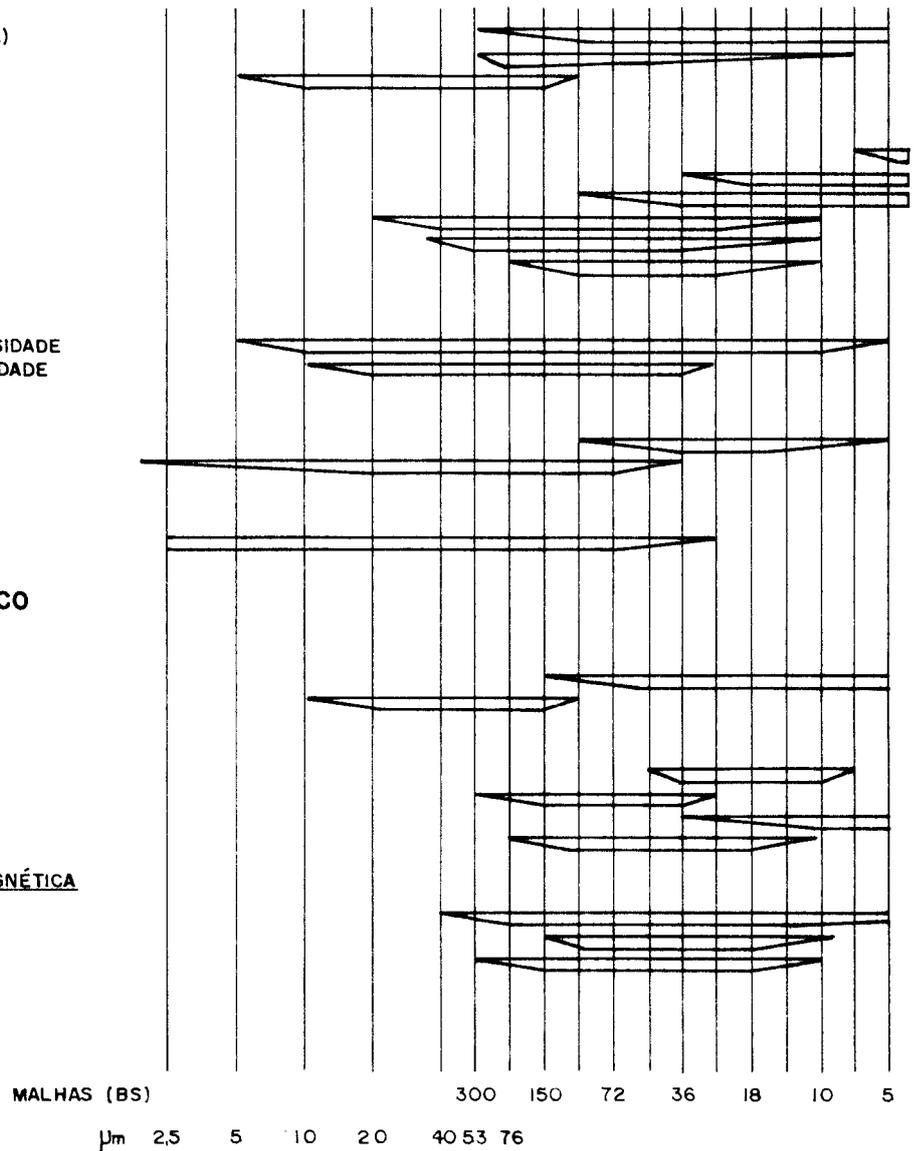
PENEIRAMENTO
CICLONES

II- CONCENTRAÇÃO GRAVITACIONAL

JIGUES
MESAS
LEITO FLUIDIZADO
CALHAS

III- SEPARAÇÃO ELÉTRICA E MAGNÉTICA

SEPARAÇÃO MAGNÉTICA
ELETRÓSTÁTICA
ALTA TENSÃO



ESCALA LOGARÍTMICA DE TAMANHO

A lixiviação abrange um amplo intervalo de baixa granulometria, porém tem sua aplicação restringida à hidrometalurgia de alguns minérios (ouro, cobre, zinco, urânio, por exemplo). A flotação, no caso de minérios sulfetados pode obter boa seletividade, mas para muitos óxidos e minerais silicatados esta pode ser significativamente reduzida. Além, o uso de coletores menos seletivos requer freqüentemente uma deslamagem do minério, o que representa uma redução na eficiência do processo para tratamento de finos. As separações magnéticas via úmida, de baixa e alta intensidade, operam em um amplo intervalo e são quase tão eficientes como a flotação para a recuperação de partículas muito pequenas. Esses processos, entretanto, são limitados à separação de minérios ferromagnéticos e são consideravelmente mais dispendiosos na operação.

Dos vários processos gravimétricos por via úmida, as mesas concentradoras com suas variáveis apresentam boa viabilidade na recuperação de partículas finas. Esses processos utilizam a técnica de uma camada de água corrente em uma grande área, resolvendo assim problemas que ocorrem na separação por sedimentação diferenciada devido ao fluxo do fluído ser inverso ao das partículas.

O peneiramento de finos é limitado pelo desgastes das malhas bem como pela sua obstrução por finos acumulados. Esse último problema se manifesta mais grave se o processo realiza-se por via seca. Por via úmida, o processo de peneiramento de finos apresenta resultados satisfatórios quando realizado em peneiras curvas.

C) NOVOS MÉTODOS E PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO DE FINOS

O desenvolvimento de métodos que aumentassem a recuperação de finos intensificou-se nos últimos anos antecipando-se em parte as futuras necessidades de utilização dos finos desprezados pela ausência de tecnologia capaz de processá-los, e em parte, devido ao esgotamento em futuro próximo das reservas atualmente conhecidas. A flotação não convencional tem recebido atenção especial, e um número considerável de novos métodos foram desenvolvidos para aumentar a flotabilidade de partículas ultrafinas. Os processos gravimétricos, a separação magnética e eletrostática, bem como novos processos de tratamento de minérios têm também suas pesquisas voltadas para otimizar o processamento das frações finas e ultrafinas.

No caso da flotação, as modificações introduzidas têm tido relação com as condições operacionais (flotação a altas temperaturas, uso de coletores de adsorção química), com o diâmetro da partícula a ser flotada (flotação aglomerante, carrier flotation) com as características da bolha coletora (eletroflotação, microflotação, FAD, flotação a vácuo), e com o tempo de residência da polpa (flotação em colunas). Outros métodos de beneficiamento objetivam a agregação seletiva dos finos em unidades maiores (floculação seletiva, aglomeração esférica) e o uso de uma interface mineral/líquido mais favorável à separação (extração por fase líquida imiscível).

a) Processos gravimétricos de beneficiamento de finos

Os métodos gravimétricos convencionais foram os primeiros a surgirem no tratamento de minérios. O homem e a própria natureza desde o começo dos tempos usaram o fenômeno gravitacional para concentrar e separar minerais. Por séculos os métodos gravitacionais de vários tipos têm sido empregados e à medida das exigências de cada era foram sendo desenvolvidos novos processos que as satisfizessem. Os requisitos dos beneficiamentos de minérios tenderam sempre para uma constante maior abrangência das frações finas. Uma das mais significativas contribuições neste campo nos últimos anos tem sido o concentrador de Bartles-Mozley, que consiste de uma série de unidades inclinadas. A superfície destas unidades é lisa e o produto concentrado é obtido por um movimento giratório desbalanceado simulando a bateia.

O mecanismo é capaz de recuperar partículas de cassiterita mesmo abaixo de 10 μm de tamanho, mas a sua eficiência depende grandemente da granulometria de alimentação⁷².

Outros processos, como o concentrador Denver Buckman, no qual Thunaes e Spedden⁷⁶ conduziram testes com cassiterita boliviana, que apresentaram excelentes resultados no tratamento de finos.

De maneira geral, e desconsiderando alguns sucessos obtidos no sentido de reduzir o limite granulométrico inferior de processos convencionais como jigagem, ciclonação e outros, os processos gravimétricos têm obtido avanços de pequena ordem em relação aos finos e principalmente aos ultrafinos. Deve-se isso ao anteriormente exposto, desproporcionalidade da área superfi-

cial em relação a massa dessas frações, em que as propriedades físicas das partículas são suplantadas em intensidade pelos fenômenos físico-químicos superficiais das mesmas.

b) Processos magnéticos e eletrostáticos de beneficiamento de finos

A separação magnética tem um largo intervalo granulométrico de operação. Sistemas por via úmida, para partículas ferromagnéticas atingem frações mesmo abaixo de 5 μm . A floculação magnética de finos pode ser induzida, embora a separação desses flocos somente seja possível sob condições de baixo fluxo do líquido. Sob estas condições, a separação das partículas magnéticas das não-magnéticas tende a ser não-seletiva. O processo está encontrando aplicação comercial na resolução de problemas de clarificação de águas, quando há o carregamento das partículas não-magnéticas⁷².

A separação magnética de alta intensidade, via úmida, é relativamente um novo método de processamento mineral e só recentemente tem-se voltado ao tratamento de finos. Testes realizados no Laboratório Warren Spring usando um separador Jones, mesmo na intensidade de campo máxima, indicaram um limite a 8 μm , isto é, nenhuma recuperação abaixo desse valor.

A Tabela 11 mostra o estágio atual dos processos de tratamento de minérios utilizando forças eletromagnéticas⁷⁷.

c) Novos métodos de flotação: modificações operacionais

TABELA 11 - APLICAÇÃO DE FORÇAS ELETROMAGNÉTICAS NA
SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS

PROPRIEDADE ELETROMAGNÉTICA	FORÇA ENVOLVIDA	TIPO DE CAMPO NECESSÁRIO	TAMANHO DE PARTÍCULA (microns)	OUTRAS FORÇAS EN- VOLVIDAS	
				PROCESSO A SECO	PROCESSO A ÚMIDO
Ferromagnético	F_1	Magnético, baixa intensidade	+10	g,c	g,d
Paramagnético	F_1	Magnético, alta intensidade alto gradiente	-1000	-	g,d
			100-20000	g,c	-
			-1000	-	g,d
			+20	g,d	-
Condutividade	F_2	Magnético, alternativo	+10000	g	-
Dielétrico	F_3	Elétrico, alta intensidade	-100	-	g,d
			+30	-	g,h
Carga	F_4	Elétrico	-100	g,d	-
			+100	g,c	-
Diamagnético ou levemente magnético	F_1	Magnético, alta intensidade	+100	-	g,h
			+30	-	g,h

OBS.: g - forças de gravitação e inércia

c - força centrífuga

d - força de arraste

h - pressão hidrostática

F_1, F_2 - forças associadas com campos magnéticos

F_3, F_4 - forças associadas com campos elétricos

1) Flotação a altas temperaturas

O aumento de temperatura da polpa pode melhorar a recuperação e o intervalo de tamanho das partículas finas abrangidas na flotação. Investigações recentes na separação de magnetita do quartzo⁷⁸, calcopirita da galena⁷⁹ e scheelita de ganga silicosa⁸⁰, demonstraram a vantagem do emprego de altas temperaturas (60-80°C). Alguns fatores envolvidos na flotação a altas temperaturas seriam os seguintes⁸¹:

i) aumento da adsorção química de coletores com a temperatura (efeito similar às reações endotérmicas);

ii) modificações ou ativações superficiais nas partículas;

iii) efeito da temperatura na cinética de adsorção e flotação.

Este processo necessita de maiores investigações, embora já tenha algumas aplicações industriais⁸².

2) Uso de coletores de adsorção química

Em inúmeros casos, recomenda-se a adição do coletor na etapa de cominuição para melhorar a flotação de partículas finas. Essa prévia adição de coletor tem por finalidade prevenir a oxidação da superfície das partículas, com referências à flotação de minerais sulfetados. A presença do coletor durante a cominuição pode também promover a floculação ou a aglomeração das partículas que flotarão então, como agregados durante o processo de flotação.

A adsorção química do coletor melhora a recuperação

das partículas finas durante a flotação por algumas das seguintes razões⁸¹:

i) Interações químicas específicas entre o íon ou molécula coletora e o cátion metálico situado na superfície mineral, mantendo a seletividade mesmo a tamanhos de partículas muito finas;

ii) Devido à grande energia livre de adsorção no sistema de adsorção química, a concentração residual do coletor é menor resultando num menor consumo de reagente;

iii) Se a adsorção do coletor ocorre por troca ou adsorção molecular neutra, a carga elétrica do mineral é diminuída, ocasionando uma melhor recuperação de finos.

iv) Também contribui para uma melhor recuperação a reduzida adsorção de coletor na superfície da bolha.

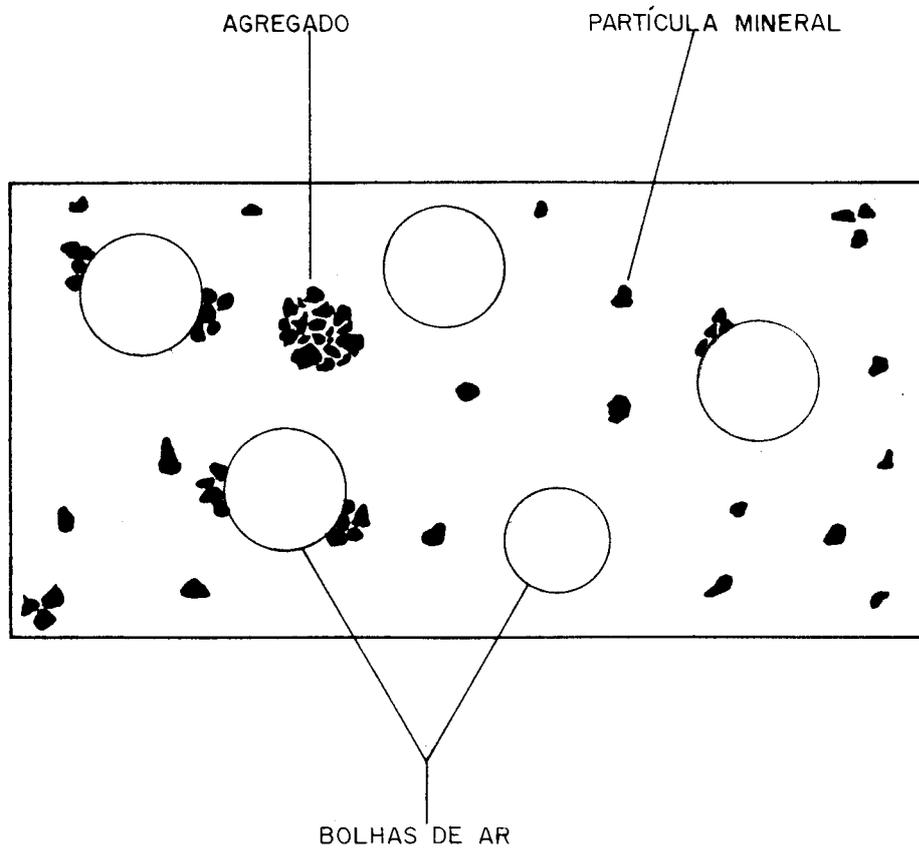
d) Novos métodos de flotação: modificações relacionadas com o diâmetro das partículas

1) Floco-flotação

Este processo baseia-se na maior probabilidade de flotação dos flocos devido à sua maior dimensão, em relação as partículas finas que o formam. Para tanto, utiliza-se no processo substâncias químicas chamadas floclulantes cuja função é justamente de formar agregados das partículas menores. Como resultado, obtem-se um conjunto com maior flotabilidade. O processo é esquematicamente ilustrado na Figura 13.

Khavski et al⁸³ usaram substâncias poliméricas tensoativas solúveis em água para prover de propriedades hidrofóbicas as partículas dispersas e ocasionar uma floclulação simultânea.

FIGURA 13: PROCESSO DE FLOCO-FLOTAÇÃO OU FLOTAÇÃO AGLOMERANTE.



Os flocos eram então, flotados por bolhas de ar.

O uso de polímeros permite a floculação de finos mesmo a pequenas concentrações, como em sistema de purificação de águas. Também a adição de líquidos apolares como coadjuvantes na flotação têm estendido a aplicação deste processo.

2) 'Carrier Flotation'

O processo de 'carrier flotation' ou ultraflotação é ilustrado esquematicamente na Figura 14. Este processo utiliza partículas de um mineral com granulometria propícia à flotação como veículo da flotação de ultrafinos do mineral objeto do tratamento. Por exemplo, partículas muito finas titaneoferrosas (impurezas em caolim) são flotadas tendo como veículo partículas de calcário com 60 microns de granulometria⁸¹.

O mecanismo básico deste método é pouco conhecido. Samygin et al⁸⁴ consideram que a grande adesão das partículas ultrafinas às partículas maiores do mineral, o 'carrier', é um fator 10^3 a 10^4 vezes maior que o grau de coesão das partículas ultrafinas em regime turbulento. As colisões ocorrem inicialmente por um mecanismo de inércia, seguido por outro de difusão.

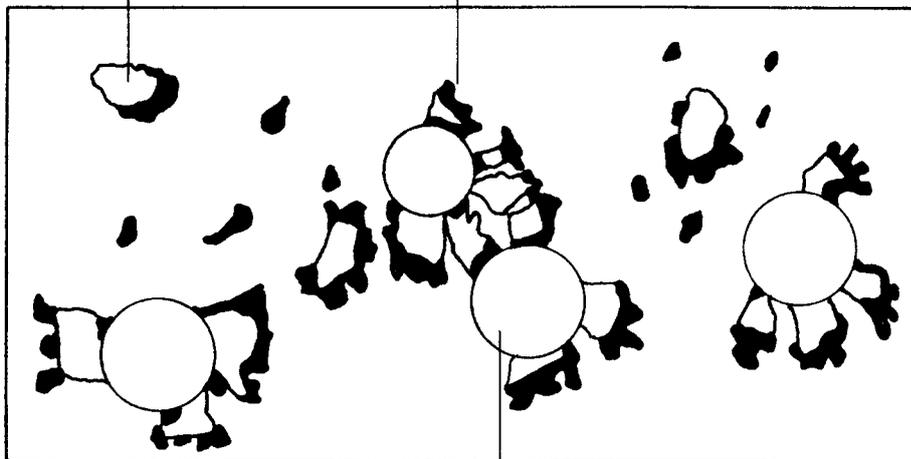
A eficiência do processo de colisão é determinada principalmente pelas características hidrofóbicas das partículas em colisão. São dados como exemplo de veículos ou "carriers" na ultraflotação, partículas de fosforita, apatita e calcita.

As atuais desvantagens do processo, também chamado de 'piggy back flotation', são as altas dosagens de reagentes e a separação, posterior a flotação, do 'carrier', se o mineral valioso é recuperado na espuma de flotação. Entretanto, estas des

FIGURA 14: PROCESSO DE 'CARRIER FLOTATION'.

MINERAL TRANSPORTADOR

PARTÍCULA MINERAL FINA



BOLHA DE AR

vantagens tendem a ser superadas com o desenvolvimento de pesquisas no setor, aumentando a probabilidade deste método ser extendido a outros casos de flotação de ultrafinos.

e) Novos métodos de flotação: modificações relacionadas as características da bolha coletora

1) Eletroflotação

O processo de eletroflotação envolve a formação de pequenas bolhas de gás entre 0,02 e 0,1 mm, por meio de eletrólise. As células convencionais de flotação produzem bolhas que variam de 0,6 a 1 mm. A teoria^{7 3} e os resultados experimentais de Volkova^{8 5} e dados de outros autores^{8 6} mostram que partículas finas flotam melhor com bolhas pequenas. As bolhas produzidas por este método são adequadas para a flotação eficiente de partículas com menos de 10 μ m de diâmetro. Minerais sulfetados sofrem mudanças físico-químicas que afetam sua flotabilidade^{8 7}. Há a possibilidade dos efeitos serem habilmente combinados de modo a se obter a separação de minerais sulfetados de minérios finamente divididos.

2) Microflotação

A remoção de íons e moléculas em soluções aquosas por microflotação é uma técnica desenvolvida há poucos anos. A característica principal deste processo é a utilização de micro-bolhas (~50-100 microns) formadas pela passagem de um gás através de uma placa porosa na presença de uma solução tenso-ativa, e um espumante. Para que a remoção dos íons seja efetivada, deve-se inicialmente precipitá-los. Estudos realizados por Mati-

jevic et al.⁸² a respeito da remoção de íons de Cu, Pb, Cd e SiO₂ em função do pH, com ou sem coagulante (sais de alumínio), apresentaram separações pelo processo de até 100%. A remoção dos íons somente ocorria com eficiência quando havia a precipitação do hidróxido do metal, o que denota a grande dependência da microflotação à variação do pH do meio. Outros estudos têm sido realizados com este método. Nakahiro⁸⁹ aplicou na remoção de metais pesados de planta industriais, com considerável eficiência.

3) Flotação por ar dissolvido

No processo de flotação por ar dissolvido (FAD), o ar é dissolvido em água em um saturador sob pressão e esta água saturada com ar é injetada a pressão atmosférica através de uma válvula na célula de flotação. Quando a pressão no fluxo de água saturada é reduzida, o líquido fica sobressaturado e o ar em excesso é liberado sob a forma de pequenas bolhas (de 50 a 100 µm) que aderem-se à fase em suspensão, flotando-a à superfície. O pequeno tamanho das bolhas produzidas pela FAD é a sua principal vantagem no tratamento de finos em relação aos processos de flotação que utilizam geração mecânica de bolhas.

Este processo já tem várias aplicações industriais em processos de separação sólido/líquido⁹⁰ como, por exemplo, no tratamento e clarificação de águas e efluentes, recuperação de graxas, gorduras e óleos nas indústrias de alimentos e petroquímica. A sua aplicação em tratamento de minérios tem sido analisada recentemente por Solari⁹¹.

4) Flotação à vácuo

O processo de flotação à vácuo tem por base o fenômeno de nucleação de bolhas de gás preferencialmente em superfícies hidrofóbicas do mineral, eliminando desta forma a etapa referente à colisão no processo convencional de flotação. O gás retido nos poros e nas partículas podem também atuar como centro de crescimento de bolhas. Atualmente, esta técnica está obsoleta, estando sua aplicação limitada a escala de laboratório.

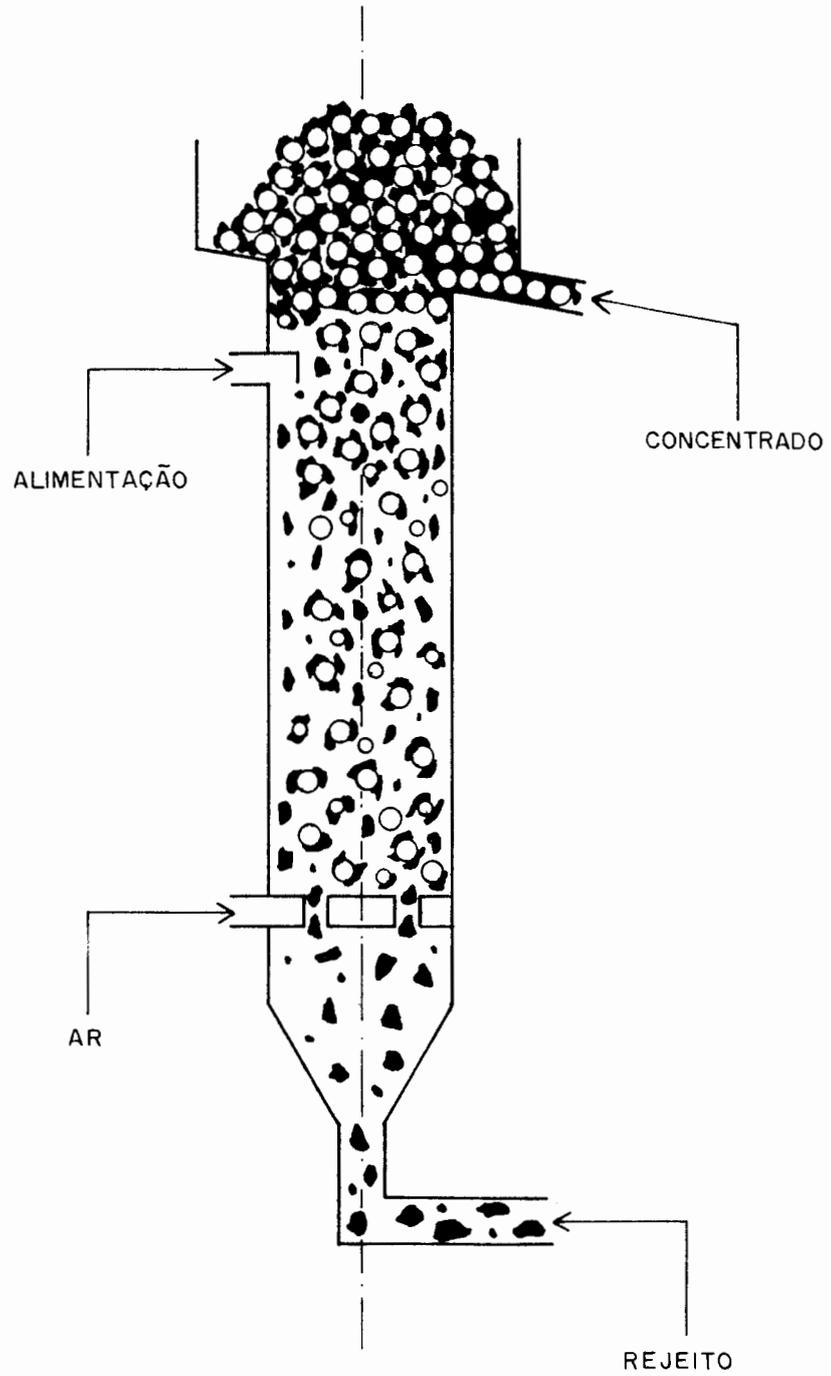
f) Novos métodos de flotação: modificações relacionadas com o tempo de residência da polpa.

1) Flotação em coluna

Na flotação em coluna, esquematicamente ilustrada na Figura 15, tem-se por princípio o uso de um fluxo de bolhas em contracorrente na polpa com alto conteúdo de sólidos. As bolhas elevam-se continuamente através da lama de finos descendente e a flotação é efetivada em colunas altas, para aumentar o tempo de residência das partículas finas na célula. A coluna possui grande área de separação (coluna de bolhas) por unidade de volume. A alimentação é feita a aproximadamente um terço superior da altura e o ar ou gás é injetado na altura mínima da coluna.

Narasimhan et al.⁹² demonstrou a efetividade da separação de ultrafinos de grafita de uma lama, onde o grau de pureza obtido em uma única operação equivaleu a cinco estágios de flotação convencional. Experiências realizadas⁸¹ com minério de urânio tratado por 'column flotation' mostraram em seus resultados similaridade em relação à flotação convencional. Entretanto, quando o minério não sofria deslamagem, os resultados foram

FIGURA 15: PROCESSO DE FLOTAÇÃO EM COLUNA.



muito superiores ao simples processo de flotação. Sastry e Fuerte tenau⁹³ desenvolveram um modelo teórico de análise do desempenho de uma unidade deste processo.

g) Métodos de aglomeração seletiva

1) Floculação seletiva

A floculação seletiva visa formar agregados de uma espécie de partícula seletivamente enquanto outra espécie permanece dispersa. Os agregados têm a forma de flocos e podem ser separados do material suspenso por técnicas convencionais de sedimentação/decantação. A idéia não é nova, existindo referências na literatura datando antes mesmo de 1912.

Três mecanismos pelo menos podem atuar para desestabilizar e agregar as partículas. São elas:

i) Coagulação eletrolítica. A adição de um eletrólito diminui a repulsão entre as partículas, reduzindo o potencial zeta das mesmas, promovendo a agregação de acordo com a teoria D.L.V.O.⁹⁴

ii) Ligação hidrofóbica. Agentes tenso-ativos podem se adsorver na interface mineral/água e tornar o sólido hidrofóbico. A adesão partícula/partícula é favorecida pela atração entre as camadas hidrofóbicas das diferentes partículas e/ou pela redução resultante da área de interface hidrofóbica mineral/água, constituindo-se um efeito entrópico.

iii) Floculação seletiva. Polieletrólitos de longa cadeia e alto peso molecular atuam como pontes entre as partículas, formando-se assim os flocos. Os agregados constituídos dessa maneira podem ser consideravelmente mais consistentes do que

os obtidos por outros métodos. Um grande número de polímeros flocculantes⁹⁴ têm sido utilizados, como por exemplo as poliacrilamidas, para a floculação e subsequente remoção das partículas finas da suspensão.

Esses três métodos têm sido empregados objetivando uma floculação seletiva de finos. O emprego da coagulação eletrolítica com o objetivo de separar minérios de ferro e metais pesados⁹⁵ de argilas simplesmente pela adição de eletrólitos já fora relatado no começo deste século. A adição do eletrólito foi suficiente para coagular os minérios, não afetando a suspensão da argila hidratada mais estável. Entretanto, a taxa de sedimentação envolvida foi consideravelmente menor do que a obtida com polímeros flocculantes de alto peso molecular. Esse fato provavelmente é a razão pela qual o processo não tenha encontrado ampla utilização.

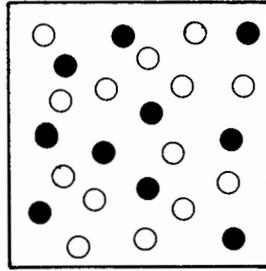
No trabalho de Gaudin e Malozemoff⁹⁶, onde uma lama de galena é seletivamente flocculada e após flotada utilizando xantatos, o mecanismo de floculação predominante é provavelmente as ligações hidrofóbicas. Neste trabalho, o reagente foi adicionado junto à alimentação do moinho onde o minério foi cominuído.

A floculação envolvendo polieletrólitos tem seu mecanismo básico descrito na Figura 16. Um pré-requisito importante para a floculação seletiva é a obtenção de um estado inicial de completa dispersão de pelo menos uma parte constituinte.

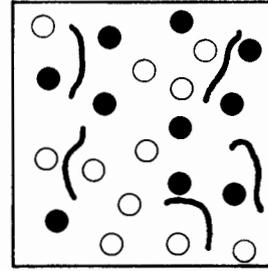
Agentes modificadores podem ser usados para agir sobre a atividade de flocculantes ou sobre as características da superfície mineral⁹⁷. Neste caso, causariam os seguintes efeitos:

- i) ação sobre o potencial zeta da partícula mineral;

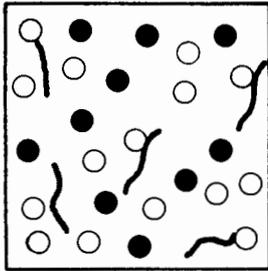
FIGURA 16: PROCESSO DE FLOCULAÇÃO SELETIVA.



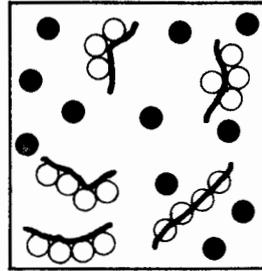
1



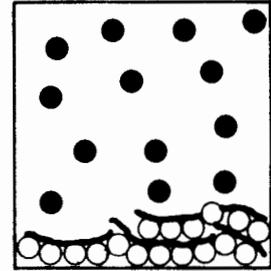
2



3



4



5

1-SÓLIDO DISPERSO

3-ADSORÇÃO SELETIVA DE FLOCULANTE

2-ADICÃO DE FLOCULANTE

4-FLOCULAÇÃO SELETIVA

5-SEDIMENTAÇÃO E SEPARAÇÃO

- ii) ação no mecanismo de adsorção do polímero;
- iii) ação no tamanho da cadeia do polímero;
- iv) ação no grau de ionização do polímero;
- v) concorrência entre o agente modificador e o floculante por sítios na superfície mineral, e
- vi) a interação de um polímero sobre o outro se houver emprego de uma grande quantidade.

O sucesso do processo de floculação seletiva depende de:

- i) composição mineralógica dos sólidos em suspensão;
- ii) composição química da água;
- iii) contaminação das superfícies dos sólidos;
- iv) distribuição de tamanho das partículas;
- v) tipo e concentração do floculante;
- vi) tipo e concentração do agente modificante;
- vii) tempo de contato entre os reagentes e a suspensão;
- viii) ordem de adição dos reagentes.

Várias técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de tornar os flocos sedimentados mais compactos e uma conseqüente redução no conteúdo líquido. Uma destas técnicas, também conhecida como pelotização/floculação, combina uma leve agitação num tambor do tipo utilizado em pelotização com uma concentração excessiva de polímero floculante⁹⁸. O aglomerado assim formado contém mais polímero, e por serem maiores, permitem uma mais fácil separação da fase líquida.

A floculação seletiva é um método atrativo no tratamento de finos devido ao fato de superar muitas limitações hidrodinâmicas dos processos convencionais. Entretanto, fundamentalmen-

te depende da adsorção seletiva do floculante. E ênfase se dá, atualmente, na necessidade de floculantes cada vez mais específicos.

A Tabela 12 apresenta diferentes sistemas onde foram obtidas separações através de floculação seletiva, de várias combinações de minerais⁹⁹.

Para o futuro, lamas de finos e ultrafinos, com uma granulometria máxima de 30 μm , apresentando diferenças significativas nas propriedades superficiais e possibilidade de dispersão de um componente, provavelmente poderão ser tratadas pelo processo de floculação seletiva.

2) Aglomeração esférica

No processo de aglomeração esférica os finos em suspensão são tratados com um assim chamado líquido-ponte, que preferencialmente molha o sólido e é imiscível ao primeiro líquido. Sob agitação da suspensão, o líquido-ponte é distribuído sobre a superfície exposta das partículas. Por um regime hidrodinâmico favorável, as partículas colidem e o líquido-ponte forma, entre as mesmas, pontes líquidas; a força de ligação entre as partes sólidas é governada pela tensão interfacial dos líquidos envolvidos¹⁰⁰. O fenômeno foi registrado pela primeira vez por Kruyt e Van Selms¹⁰¹ em 1943, que observaram um efeito floculante na adição de uma terceira fase imiscível à suspensões de sílica em hidrocarbonetos halogenados e de carvão em água. Gaudin¹⁰² em 1957, comentando detalhada investigação de amil dixantogeno em minerais sulfetados, observou que quando o reagente era adicionado na etapa de cominuição, em grande quantidade, atuava como um a-

TABELA 12 - SEPARAÇÕES OBTIDAS POR FLOCULAÇÃO SELETIVA
COM VÁRIAS COMBINAÇÕES DE MINERAIS

FLOCULAÇÃO SELETIVA DO MINERAL A DE UMA MISTURA C/MINERAL B		FLOCULANTE	REAGENTES AUXILIARES	CONTEÚDO DE SÓLIDOS %
A	B			
Pirita	Quartzo	Poliacrilamida ou poliacrilonitrila		4
Esfalerita	Quartzo	Poliacrilamida ou poliacrilonitrila		4
Smithsonita	Quartzo	Poliacrilamida ou poliacrilonitrila		4
Galena	Quartzo	Poliacrilamida hidrolizada		2-10
Galena	Calcita	Poliacrilamida fra- camente hidrolizada	Na ₂ S + poliacri- lato de sódio	5
Calcita	Quartzo	Poliacrilamida hidrolizada		1-5
Calcita	Rútilo	Poliacrilamida for- temente hidrolizada	Pirofosfato de tetrasódio	2
Alumina	Quartzo	Poliacrilamida for- temente hidrolizada	Pirofosfato de tetrasódio	2
Óleo de car- bonato de manganese	Gangas sem especifica- ção	Poliacrilamida	Sulfato de alumínio	-
Talco limonita	Pirita : (+10 µm)	Óxido de polietileno	Espumante	-
Gangas sem especific.	Cyomita	Caboximetil celulose	NaOH silicato de sódio	18
Carvão	Cinzas	Poliacrilamida (sem especificação)	Pirofosfato de te- trasódio (sal de cálcio)	-
Barita	Fluorita Quartzo	Amido de milho	Silicato de sódio	0,3
Fluorita	Quartzo	Alginato de amônia		0,3
Cyisocola	Quartzo	Xantoato de celulose	NaOH + Na ₂ S + NaCl	
	Dolimita	PAMG'	Poliacrilato de	3,6
	Quartzo		sódio	
	Calcita		Hexametafosfato de sódio	
Crisocola	Quartzo	Poliacrilamida não iônica	Hexametafosfato de sódio NaCl	2,7

OBS.: :Heterocoagulação e não floculação seletiva ocorre se a pirita for menor que 3 µm. PAMG' é uma poliacrilamida modificada com glioxal 2-2 hidroxil-anil.

glomerante do sulfeto, que eventualmente agregava-se sob a forma de uma esfera altamente compacta, enquanto a ganga permanecia em suspensão. O fenômeno, entretanto, não recebeu muita atenção antes de um programa de pesquisa iniciado no "National Research Council of Canada", sob a direção de Puddington que, com seus associados, estudou o emprego do processo na separação de vários sistemas como sulfato de bário, carvão, minério de ferro, minério de estanho, grafite, etc.¹⁰⁰

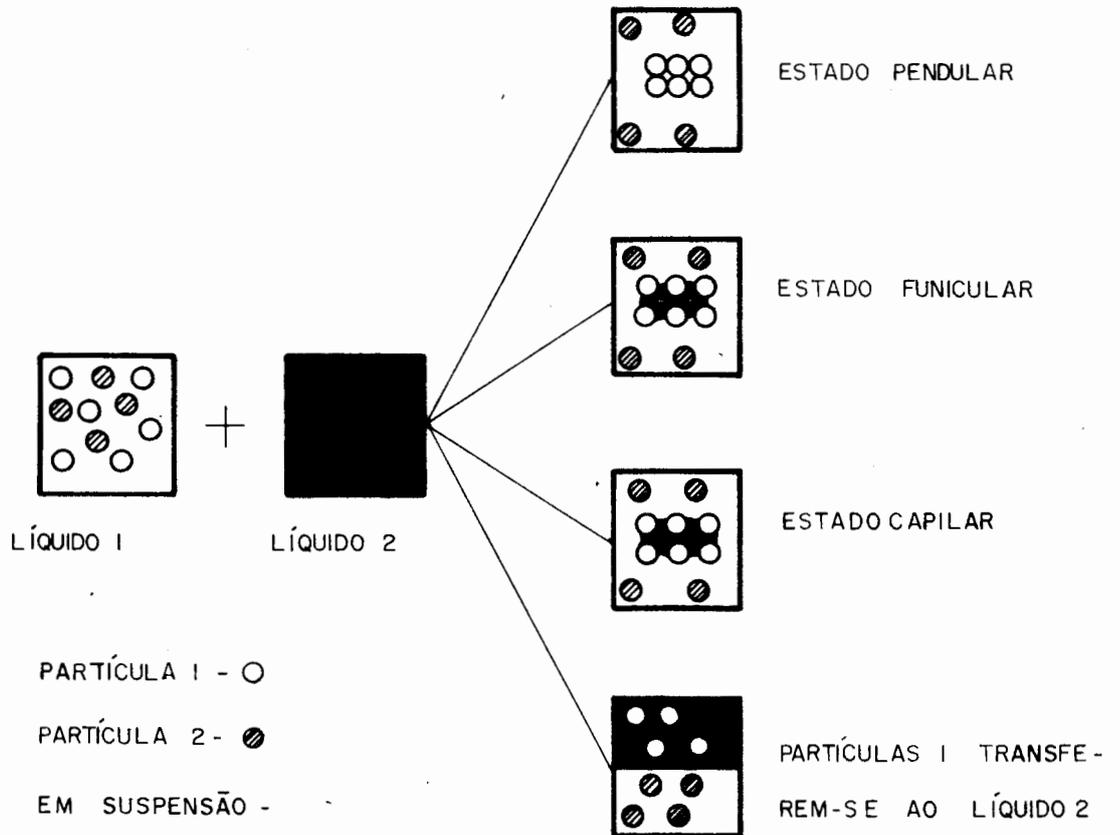
O tipo de produto aglomerado formado na agitação de uma suspensão, contendo um segundo líquido imiscível, depende criticamente da:

- i) quantidade do líquido ponte adicionado;
- ii) grau e tipo de agitação;
- iii) tamanho e distribuição de tamanho das partículas;
- iv) condicionamento das superfícies sólidas envolvidas.

A Figura 17¹⁰³ ilustra a relação entre a quantidade de líquido-ponte e forma do aglomerado. Nesta figura, com o aumento crescente da quantidade de líquido-ponte, os aglomerados vão passando da forma de flocos inconsistentes a progressivamente maiores, e mais densos, configurando esferas, até uma pasta em que os sólidos estão dispersos no líquido-ponte.

A uma baixa concentração de líquido-ponte, somente podem ser formadas pontes pendulares entre as partículas. Como pode ser visto na mesma Figura, uma massa de grande volume sedimenta, sendo esse volume maior do que o das partículas não floculadas. Quando a quantidade de líquido-ponte preenche um volume maior de poros, alcançando a região de estado funicular, o volume de partículas sedimentadas é bem mais consistente. Alguns micro

FIGURA 17: ESTADOS TÍPICOS DO LÍQUIDO-PONTE NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO ESFÉRICA.



aglomerados começam a se formar. Com o ainda crescente aumento da concentração de líquido-ponte, o processo tende a atingir seu estado desejado, ou seja, o estado em que o segundo líquido imiscível ao líquido de suspensão tome a forma capilar entre as partículas, dando compacticidade e resistência máximas aos aglomerados.

Um aspecto importante deste processo é a relativa molhabilidade dos sólidos suspensos pelos dois líquidos imiscíveis. Se um sólido é preferencialmente molhado pelo líquido da suspensão, a este o segundo líquido adicionado não causará nenhuma aglomeração. Por exemplo, um sólido hidrofílico não poderá ser aglomerado num meio aquoso pela adição de um líquido imiscível à água. Entretanto, a superfície desse sólido poderá ser alterada pela inclusão no sistema de um tenso ativo que o torne hidrofóbico.

O processo de aglomeração esférica poderá ser seletivo quando estiverem presentes em suspensão sólidos finamente divididos de mais de uma espécie. Por exemplo, sólidos hidrofóbicos e hidrofílicos. Ao adicionar-se um líquido-ponte, naturalmente hidrofóbico se o meio for aquoso, ocorrerá a aglomeração das partículas hidrofóbicas. Nesta condições, meio aquoso, a partícula a ser tratada hidrofóbica e um segundo líquido adicionado hidrofóbico, o processo é considerado "direto" ou convencional. A situação inversa, o sólido hidrofílico disperso num meio hidrofóbico aglomerado esfericamente com água, o processo é "inverso".

Este processo tem sido estudado por vários sistemas de beneficiamento de finos (Tabela 13)¹⁰⁴ e concorre em alguns casos com a flotação em termos econômicos¹⁰⁵ no tratamento de fi-

TABELA 13 - ALGUNS EXEMPLOS DE SEPARAÇÃO EM LÍQUIDOS

SUSPENSÃO TRATADA	LÍQUIDO PONTE	OBSERVAÇÕES
Sulfato de cálcio em ácido fosfórico (processo de molhamento por ácido fosfórico)	Sulfonato de petróleo tenso-ativo hidrocarboneto líquido	Pelotas de CaSO_4 residual contém 1,1 a 1,8% de P; recuperação do ácido fosfórico do precipitado semi-gelatinoso maior que 99%.
Minério de ferro em água	Ácido oléico/ Óleo combustível	Remoção dos aglomerados por ciclone separador que também auxilia na formação de aglomerados.
Finos de carvão como efluente de plantas de beneficiamento	Óleo hidrocarboneto leve para floculação seletiva. Óleo pesado para pelorização.	Boa rejeição de cinzas e pelotização desejável dos finos de carvão
Fuligem em água	Óleo pesado	Fluxo de água de lavagem no processo de classificação de óleo. Remoção da fuligem a menos 5 ppm.
Fosfatos em água	Ácido graxo Óleo combustível	"Aglomeração em mesa", aplicado a minerais de fosfatos potássicos. Floculação seletiva seguida pela separação em mesas.
Óleo disperso em água	Sólido hidrofóbico finamente dividido (ex. carvão) atua como instabilizador de emulsão	Adição de finos que são aglomerados pelo óleo disperso e causa a quebra da emulsão.
Turfeira em solvente petrolífero	Solução aquosa de sais	Recuperação de turfa seguindo a extração por solvente das resinas
Linhita de sódio em água pH = 10	Borracha látex, acidificada a pH = 3	Linhita como carga de borracha.
Sílica gel, preparada de colóides secos de sílica	Oleato de amônia hidrocarbonetos	Deságue do precipitado gelatinoso à forma de um pó com alta área superficial

nos, e tem no futuro, aplicação assegurada a nível industrial.

3) Extração por fase líquida imiscível

O processo de extração por segunda fase líquida imiscível à polpa utiliza a afinidade de uma espécie sólida finamente dividida e dispersa num meio, por um segundo líquido, geralmente um óleo não-polar, imiscível ao primeiro líquido de suspensão. O volume de segundo líquido é várias vezes o volume das partículas objeto da extração. A função do óleo é coletar os finos hidrofóbicos suspensos, separá-los, levitando-os à uma camada de óleo ou emulsão óleo-água, por exemplo, na superfície da polpa.

Para melhores resultados, a fase líquida é adicionada à polpa sob a forma de emulsão, o que permite que as partículas do minério contactem com as pequenas gotas do óleo através de uma agitação bastante energética. Um coletor apropriado pode ser utilizado dissolvido no óleo ou usado numa etapa anterior, no condicionamento da polpa. A Figura 18 ilustra o processo.

Os componentes hidrofóbicos são coletados na camada superior da polpa e constituem-se o concentrado do processo. A fase oleosa separada é tratada de várias maneiras com o objetivo de remover algumas partículas hidrofílicas arrastadas, sendo então, reciclado o óleo.

Substâncias tenso ativas podem atuar no processo de duas maneiras diferentes. Primeiramente, com função coletora e controladora da oleofilicidade das partículas sólidas e, em um segundo papel, como agente emulsionante, assegurando uma grande área interfacial óleo/água¹⁰⁶.

FIGURA 18: PROCESSO DE FLOTAÇÃO POR EMULSÃO.

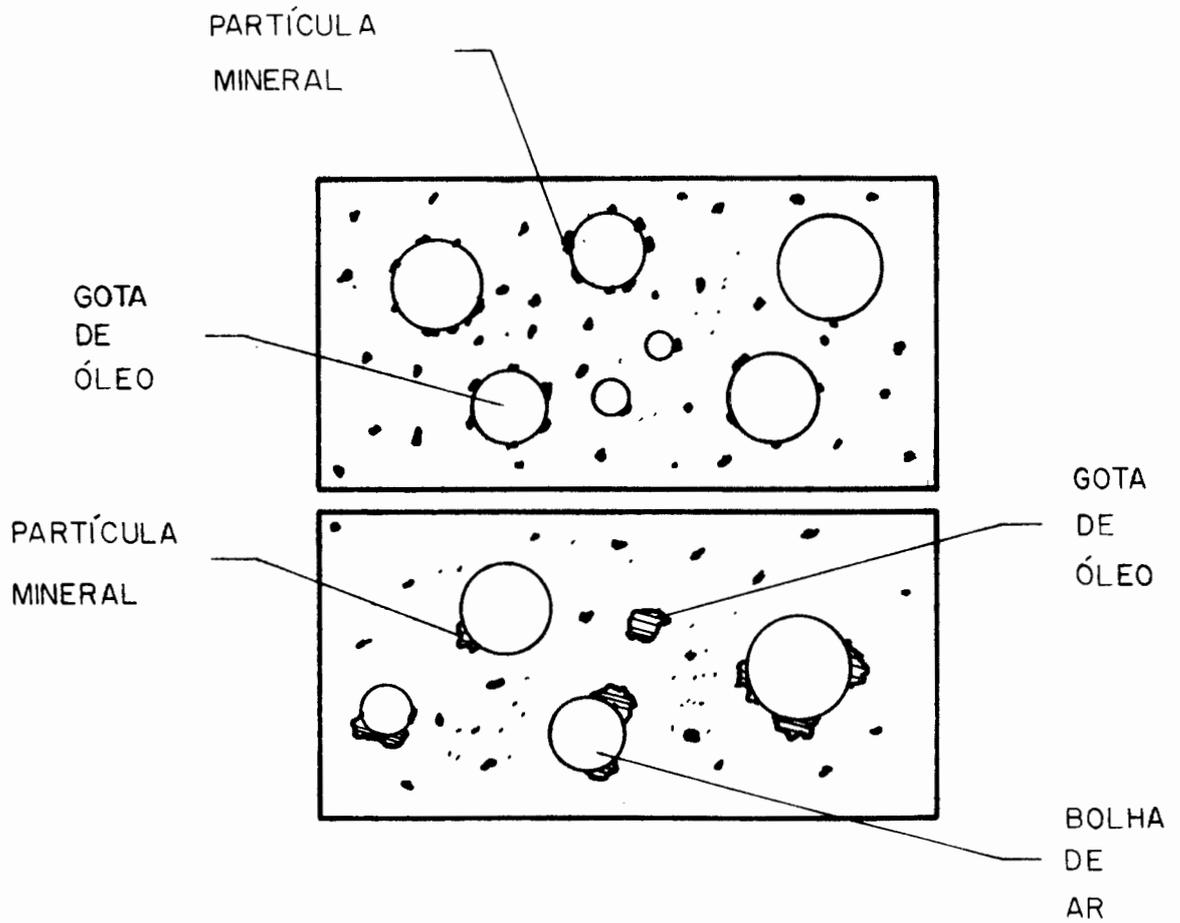


FIGURA 19: PROCESSO DE FLOTAÇÃO OLEOSA.

O processo de extração por segunda fase líquida admite uma variante conhecida como flotação oleosa (Figura 19). Neste processo, para facilitar a levitação das partículas à camada superficial da polpa formada pelo segundo líquido, emprega-se bolhas de ar semelhantemente ao processo convencional de flotação.

Estudos da aplicação do processo de extensão por segundo líquido têm sido realizados principalmente na área de recuperação da lamas de cassiterita¹⁰⁷⁻¹⁰⁸ e remoção de impurezas de minérios de caolim¹⁰⁸⁻¹⁰⁹.

11.3. BENEFICIAMENTO DE FINOS DE CARVÃO

Os processos convencionais empregados na lavagem do carvão beneficiam frações granulométricas até $0,5\text{mm}^{110}$, constituindo-se, portanto, as partículas de granulometria inferior a este valor, fração fina deste minério.

São vários os processos de tratamento desenvolvidos para finos de carvão. Basicamente, podem ser classificados em processos gravimétricos (separação em meio denso, concentração hidráulica) e em processos que utilizam propriedades físico-químicas superficiais da interface carvão/solução (flotação, floculação oleosa, aglomeração esférica e extração por fase oleosa).

11.3.1. Processos gravimétricos de beneficiamento de finos

A) SEPARAÇÃO EM MEIO DENSO

Os ciclones de meio denso são normalmente considerados na lavagem de frações maiores do que $0,6\text{ mm}$. Entretanto, sua aplicação em frações finas tem apresentado alguns resultados satisfatórios até $0,1\text{ mm}$ e mesmo menos¹¹¹.

Para o beneficiamento específico de finos, são usados ciclones de meio denso autógeno em que este é formado pelas partículas de densidade média a alta, que vão acumulando-se e reciclando-se na parte inferior do aparelho. Como as partículas de carvão limpo não podem penetrar nesta barreira de densida-

des, dirigem-se ao fluxo ascendente do vórtex, encontrando saída na parte superior do aparelho. As partículas do rejeito alcançam a saída inferior, após formarem o meio de separação. A Figura 20 ilustra esquematicamente um ciclone de meio denso autógeno.

Estes ciclones apresentam como vantagem um excelente desempenho na remoção de pirita, além de um baixo custo operacional. Entretanto, possuem baixa eficiência para relativamente baixas densidade de corte. Em geral, a eficiência de separação neste aparelhos é menor do que nas mesas concentradoras.

B) CONCENTRAÇÕES HIDRÁULICAS

Outros processos de tratamento de finos de carvão por meio de fenômenos gravimétricos são os processos por concentração hidráulica: mesas concentradoras, jigue com leito de feldspato, reolavadores e hidrotatores.

O princípio de funcionamento das mesas pode ser resumido no movimento diferenciado e no fluxo gravitacional que sofrem as partículas, estratificando-se nas estrias superficiais da mesa, resultado do movimento vibratório destas e do fluxo da água. Este processo pode obter alta eficiência na lavagem de carvões que não apresentem consideráveis proporções de materiais de densidade intermediária entre o concentrado e o rejeito. O intervalo granulométrico de processamento é de 6,5 a 0,3 mm. A Figura 21 apresenta a distribuição típica de produtos de uma mesa concentradora¹¹².

O jigue com leito de feldspato tem um princípio de funcionamento baseado no jigue Baum, utilizando uma camada de

FIGURA 20: CICLONE DE MEIO-DENSO AUTÓGENO.

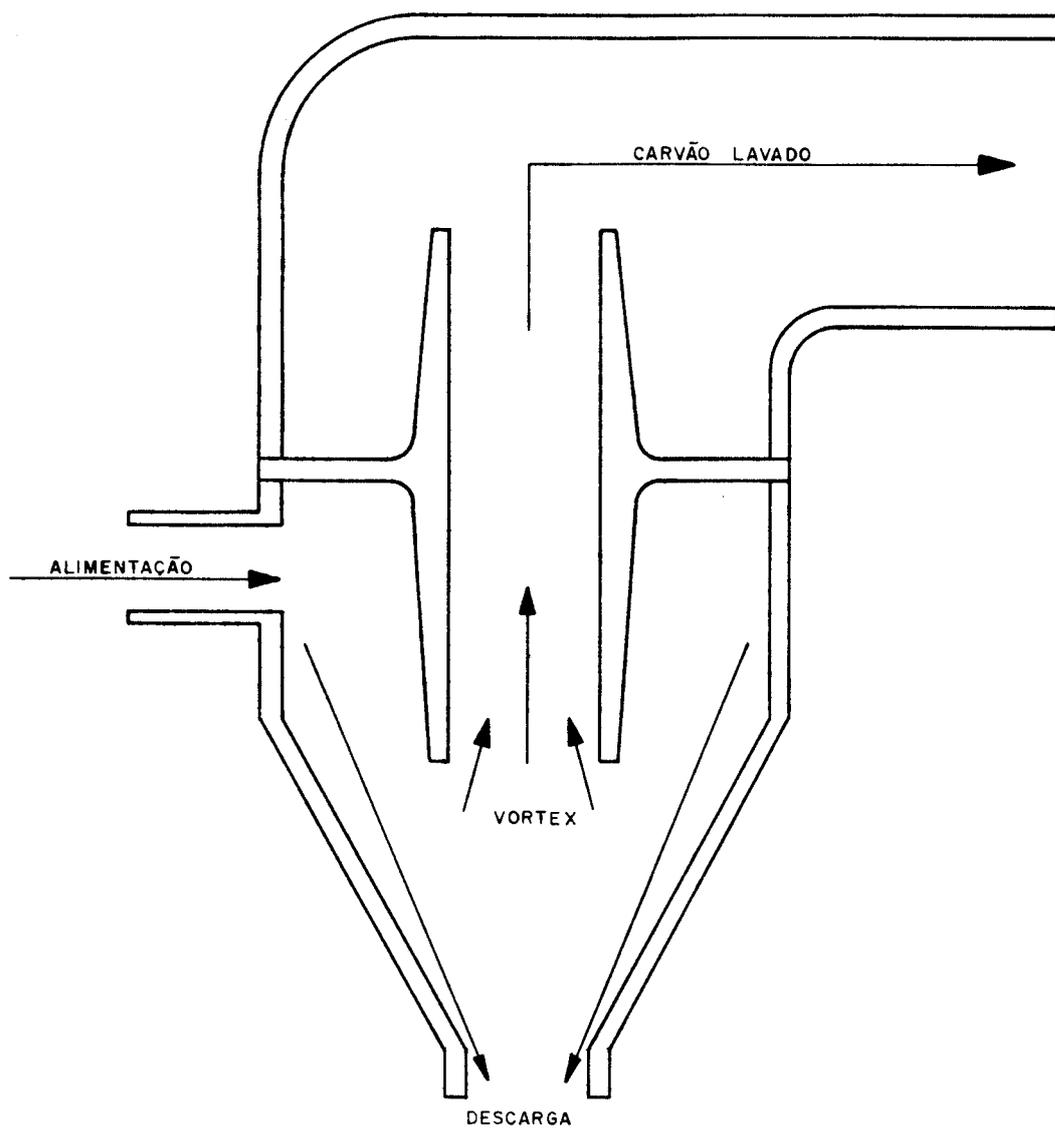
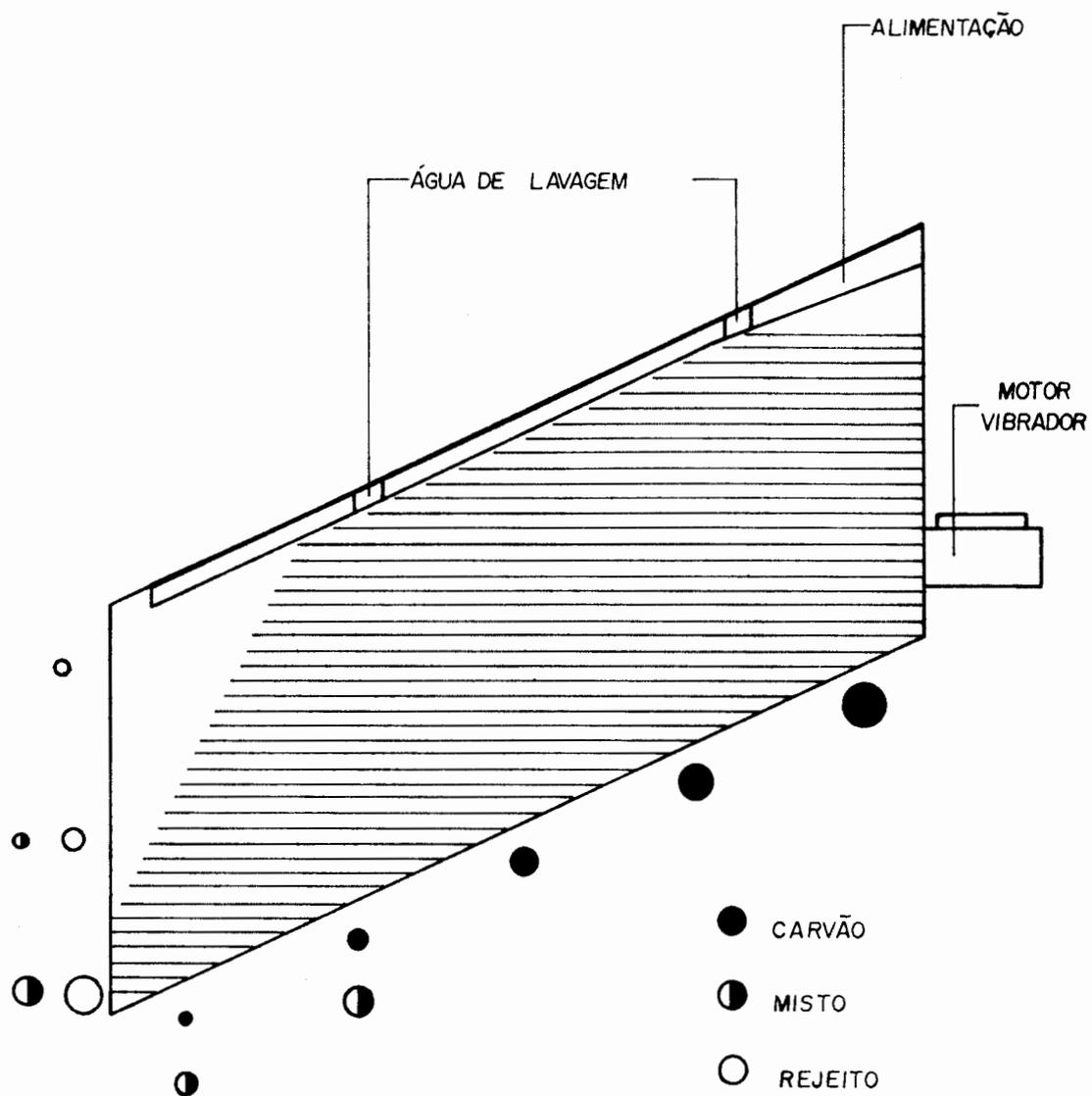


FIGURA 21: MESA CONCENTRADORA E DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS.



feldspato (ou outra rocha com alta dureza) que obstrui os orifícios da chapa perfurada do leito original (Figura 22). No movimento de pulsação, o leito de feldspato se move verticalmente abrindo os orifícios e permitindo a passagem de partículas do rejeito. No movimento seguinte de sucção, o leito fecha impedindo a passagem das partículas menos densas. O intervalo granulométrico teoricamente adequado de tratamento é de 12,5 mm a 0 mm, principalmente para carvões betuminosos¹¹².

Os processos de tratamento de finos em reolavadores e hidrotatores encontram-se atualmente obsoletos, por isto não sendo mais empregados, fundamentalmente devido ao desenvolvimento de processos mais eficientes de lavagem de finos de carvão.

11.3.2. Processos de beneficiamento de finos baseados em fenômenos físico-químicos superficiais

Os processos de beneficiamento de finos de carvão baseados em fenômenos superficiais das partículas incluem, além da flotação, aqueles em que a separação necessária é obtida através de um óleo e uma conveniente aglomeração da matéria carbonosa: floculação oleosa, aglomeração esférica e extração por fase oleosa.

Estes processos distinguem-se entre si pela quantidade de óleo requerida, pelo regime hidrodinâmico impingido à polpa em que os finos estão presentes e pelo método de separação empregado. A Tabela 14 apresenta algumas de suas características operacionais em relação a estes parâmetros¹¹³.

O fator de especificidade que permite a separação nes

FIGURA 22: JIGUE COM LEITO DE FELDSPATO.

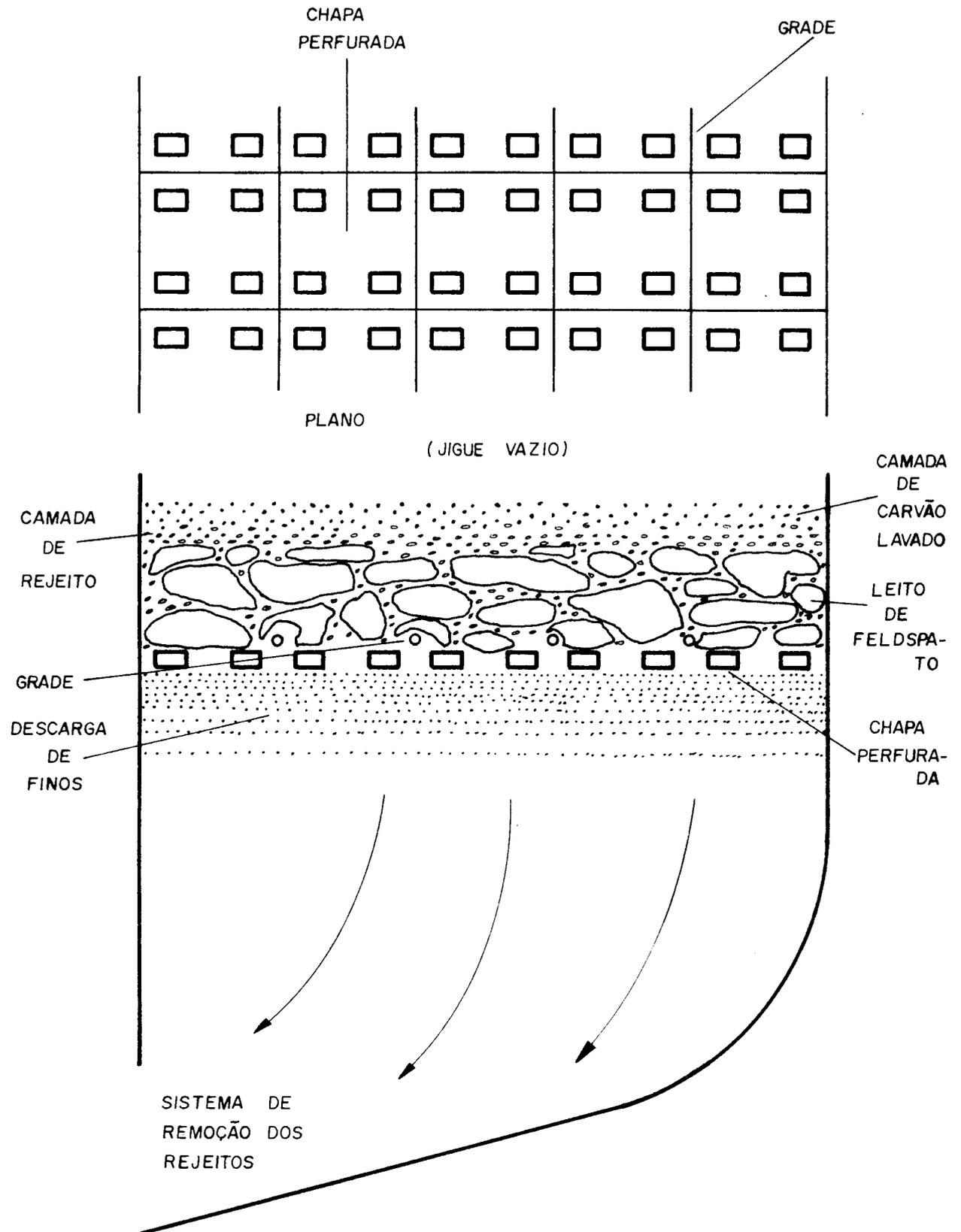


TABELA 14 - PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO BASEADOS
NA INTERAÇÃO ÓLEO/CARVÃO

PROCESSO	ADIÇÃO DE ÓLEO EQUIVALENTE A:	CONSUMO DE ÓLEO (kg/ton)	CONDICIONAMENTO	MÉTODO DE SEPARAÇÃO
Flotação	Monocamada	0,05 a 0,5	Regular	Flotação
Floco-Flotação	Dezenas de monocamadas	2 a 50*	Intenso	Flotação
Aglomeración Esférica	Volume de Vazios	50+	Baixo	Peneira
Extração por fase oleosa	Várias vezes o volume de vazios	50+	Intenso	Separação por Fase

tes processos é a interação do óleo com o carvão, na qual a propriedade físico-química superficial determinante é a hidrofobicidade das partículas carbonosas.

A natureza hidrofóbica desta interação está baseada na atração de grupos não-polares $-CH_3$, $-CH_2$ e $-CH$, presentes na estrutura do carvão e na cadeia orgânica do óleo utilizado. Entretanto, a exata origem da energia de interação entre estes grupos é ainda controvertida, havendo apenas um consenso de sua decorrência entrópica, fundamentada na forte atração entre as moléculas da água¹¹⁴. A água necessita romper ou distorcer seu arranjo isotrópico inicial quando nela é dissolvido um soluto qualquer. Se este soluto for iônico ou fortemente polar, haverá o estabelecimento de ligações de natureza iônica ou polar para compensar a ruptura da disposição inicial. Porém, se este soluto for de natureza apolar, este arranjo permanecerá distorcido, havendo uma perda entrópica que ocasionará uma variação de energia livre desfavorável ao processo de dissolução. Substâncias hidrofóbicas em um meio aquoso são solvatadas pelas moléculas de água que formam no entorno uma 'gaiola' de baixa entropia. Assim, a interação hidrofóbica entre estas substâncias permite um ganho em entropia por reduzir a área e o número de moléculas em situação metaestável¹¹⁴⁻¹¹⁵. Supõe-se que a partir desta aproximação dos entes hidrofóbicos no meio aquoso, as forças de van der Waals começam a atuar, aumentando em intensidade a interação.

A expressão 'ligação hidrofóbica' foi inicialmente utilizada por Némethy e Scheraga¹¹⁶ no intento de quantificar hidrofobicidade a nível molecular. O termo 'interação hidrofóbica'

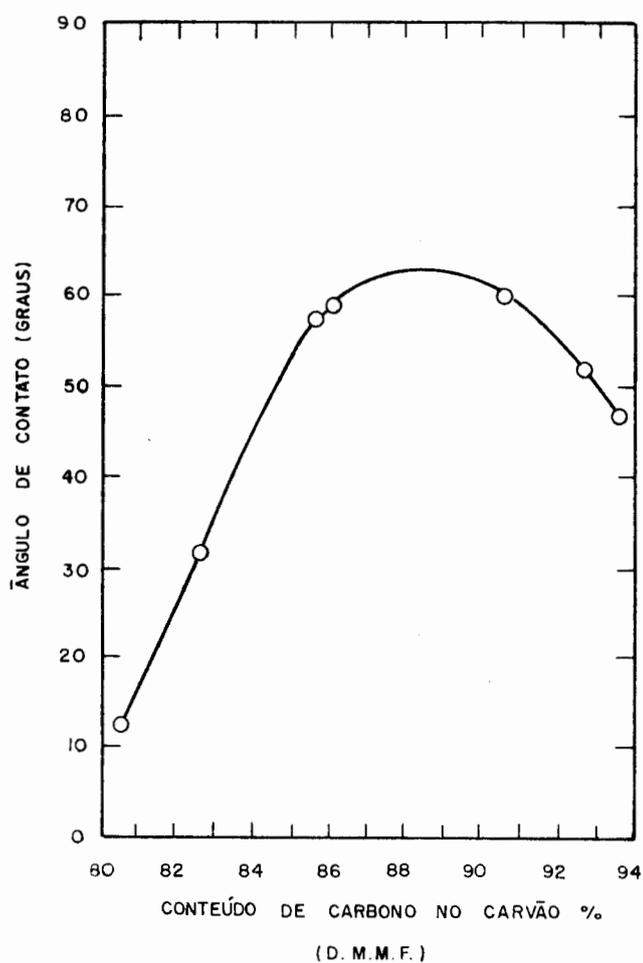
parece mais apropriado em vista de não haver ligação propriamente. Do mesmo modo, emprega-se com freqüência a expressão 'efeito hidrofóbico' por melhor descrever por inteiro o fenômeno, já que nele as propriedades da água desempenham um papel preponderante, sendo a atração de grupos não-polares dissolvidos (interação hidrofóbica) uma consequência entrópica.

Os óleos empregados nos processos de beneficiamento de finos de carvão possuem uma hidrofobicidade natural devido à aromaticidade e presença de grupos $\text{CH}_{(n)}$ em sua estrutura química. O grau de hidrofobicidade de um carvão dependerá de seu 'rank', e o conteúdo em carbono associado ou relação deste com o de hidrogênio, da presença de matéria inorgânica e do grau de oxidação de sua superfície.

Os carvões de alto 'rank' (betuminosos) possuem maior hidrofobicidade comparados com os de baixo 'rank' (sub-betuminosos e linhitos) devido a presença neste de grupos $-\text{OH}$. A umidade inerente da linhita pode atingir 30 a 40% comparada a 1 a 5% dos carvões betuminosos. Durante o período de carbonificação, a remoção de grupos $-\text{OH}$ e carboxílicos da linhita transforma esta em carvão sub-betuminoso, betuminoso e antracito, na seqüência. A troca de sua aromaticidade é relacionada, assim, com sua mudança estrutural durante a carbonificação¹¹⁷.

O conteúdo de carbono em um carvão pode representar sua hidrofobicidade natural¹¹⁸. Procedimentos experimentais¹¹⁹ para a determinação do ângulo de contato do carvão com a água, cujos resultados são apresentados na Figura 23, demonstram a relação existente entre o teor em carbono de um carvão e sua hidrofobicidade natural. Nota-se que o máximo ângulo de contato

FIGURA 23: VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE UM CARVÃO COM O 'RANK' DE CARBONIFICAÇÃO (CONTEÚDO DE CARBONO).



ocorre para carvões betuminosos baixo volátil e semi-antracíticos, decaindo para carvões antracíticos e de baixo 'rank'. A variação da hidrofobicidade com o 'rank' pode ser também representada segundo Taggart¹²⁰ pela razão entre os conteúdos de carbono e hidrogênio presentes no carvão.

O carvão é uma rocha heterogênea e contém vários minerais na forma de impurezas. Algumas destas tiveram formação íntima com o carvão durante seu desenvolvimento enquanto outras foram depositadas em trincas, fissuras ou cavidades após o período de maturação. Silicatos, sulfetos e carbonatos são o maior grupo de constituintes minerais e têm um significativo efeito na utilização de carvões. A magnitude de remoção destas impurezas depende do seu grau de liberação da matéria carbonosa. Em carvões, geralmente a maior proporção destes constituintes é liberada a partículas de macrotamanho (entre 5 e 20 μ m), o que ocorre na britagem ou cominuição em plantas de beneficiamento. Entretanto, a matéria inorgânica pode permanecer, embora em menor proporção (dependendo do tipo de carvão e formação), retida intrinsecamente nas frações menores ou finas. As partículas mistas, assim constituídas, apresentarão dupla característica quanto à hidrofobicidade.

O grau de oxidação da superfície carbonosa diminui a hidrofobicidade da partícula. Wan e Sun¹²¹ demonstraram que o ângulo de contato e o potencial zeta destas partículas são funções do grau de oxidação superficial do carvão. A oxidação aumentaria os grupos -OH e -CO e reduziria a presença de grupos hidrofóbicos $\text{CH}_{(n)}$ na sua estrutura. Esta troca por grupos funcionais oxigenados tende a aumentar o valor negativo do poten-

cial zeta e diminuiria a hidrofobicidade da superfície da partícula.

Termodinamicamente, a variação da energia livre de adsorção de um óleo, ou genericamente, de um composto orgânico na superfície do carvão pode ser representada pela equação¹²²:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta G_{\text{elet}}^{\circ} + \Delta G_{\text{quí}}^{\circ} + \Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ} + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ} + \dots \quad (\text{XXXVI})$$

onde $\Delta G_{\text{elet}}^{\circ}$ é a contribuição eletrostática à energia livre total, $\Delta G_{\text{quí}}^{\circ}$ representa energia livre devido a formação de ligações covalentes com a superfície, $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ é a contribuição do efeito de solvatação da cabeça polar do composto adsorvido e do adsorvente (carvão) e $\Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ}$ representa a energia livre devido ao efeito hidrofóbico. Quando o composto orgânico ou o óleo tiver apenas $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_3$ na cadeia, a equação XXXVI pode ser restringida às contribuições dos termos $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ e $\Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ}$, de modo geral. Wakamatsu¹²³ avaliando a contribuição de $G_{\text{CH}_2}^{\circ}$ à energia coesiva encontrou um valor aproximado de 0,6 kcal por mol de grupo CH_2 .

A adsorção de um óleo na superfície do carvão depende de seu comportamento eletrocinético, haja visto que, à semelhança de partículas minerais, o óleo desenvolve uma dupla-camada elétrica¹²⁴⁻¹²⁵⁻¹²⁶⁻¹²⁷. A condição ótima para a adsorção do óleo na superfície do carvão se dá quando a carga líquida, tanto no carvão como no óleo, é zero¹²⁸. Sob esta condição, e na ausência de forças coulombianas de repulsão, o hidrocarboneto adsorve-se na superfície carbonosa pelo efeito entrópico.

A termodinâmica de molhamento do carvão pelo óleo pode ser descrita baseada na equação de Young (equação XVI):

$$\gamma_{co} = \gamma_{ca} + \gamma_{ao} \cdot \cos \theta$$

onde θ é o ângulo de contato medido na fase aquosa e γ_{ca} , γ_{ao} e γ_{co} são as tensões interfaciais das interfaces carvão/água, água/óleo e carvão/óleo, respectivamente. De acordo com Rein-
ders¹²⁹, as seguintes situações podem ocorrer (Figura 24):

- a) Se $\gamma_{co} > \gamma_{ca} + \gamma_{oa}$, o sólido será disperso na fase aquosa.
- b) Se $\gamma_{ca} > \gamma_{co} + \gamma_{ca}$, o sólido será disperso na fase oleosa.
- c) Se $\gamma_{ao} > \gamma_{co} + \gamma_{ca}$, ou se nenhuma das três tensões interfaciais for maior que a soma das outras duas, os finos encontrar-se-ão na fronteira entre a fase aquosa e o óleo.

Quando o sólido localiza-se na interface líquido/líquido, situação c, a aplicação da equação de Young permite as seguintes conclusões³⁶:

- i) Se $\gamma_{ca} < \gamma_{co}$, $\cos \theta$ será positivo e θ será positivo e $\theta < 90^\circ$, a partícula de carvão será mais molhada pela fase aquosa e estará mais na fase aquosa do que na orgânica.
- ii) Se $\gamma_{co} < \gamma_{ca}$, $\cos \theta$ será negativo e $\theta > 90^\circ$, a partícula será mais molhada pelo óleo e sua maior porção estará na fase oleosa.

FIGURA 24: SITUAÇÕES DE MOLHAMENTO E ÂNGULO DE CONTATO PELAS TENSÕES SUPERFICIAIS ENVOLVIDAS.

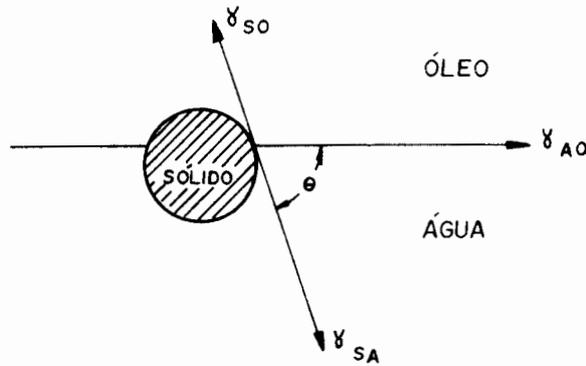
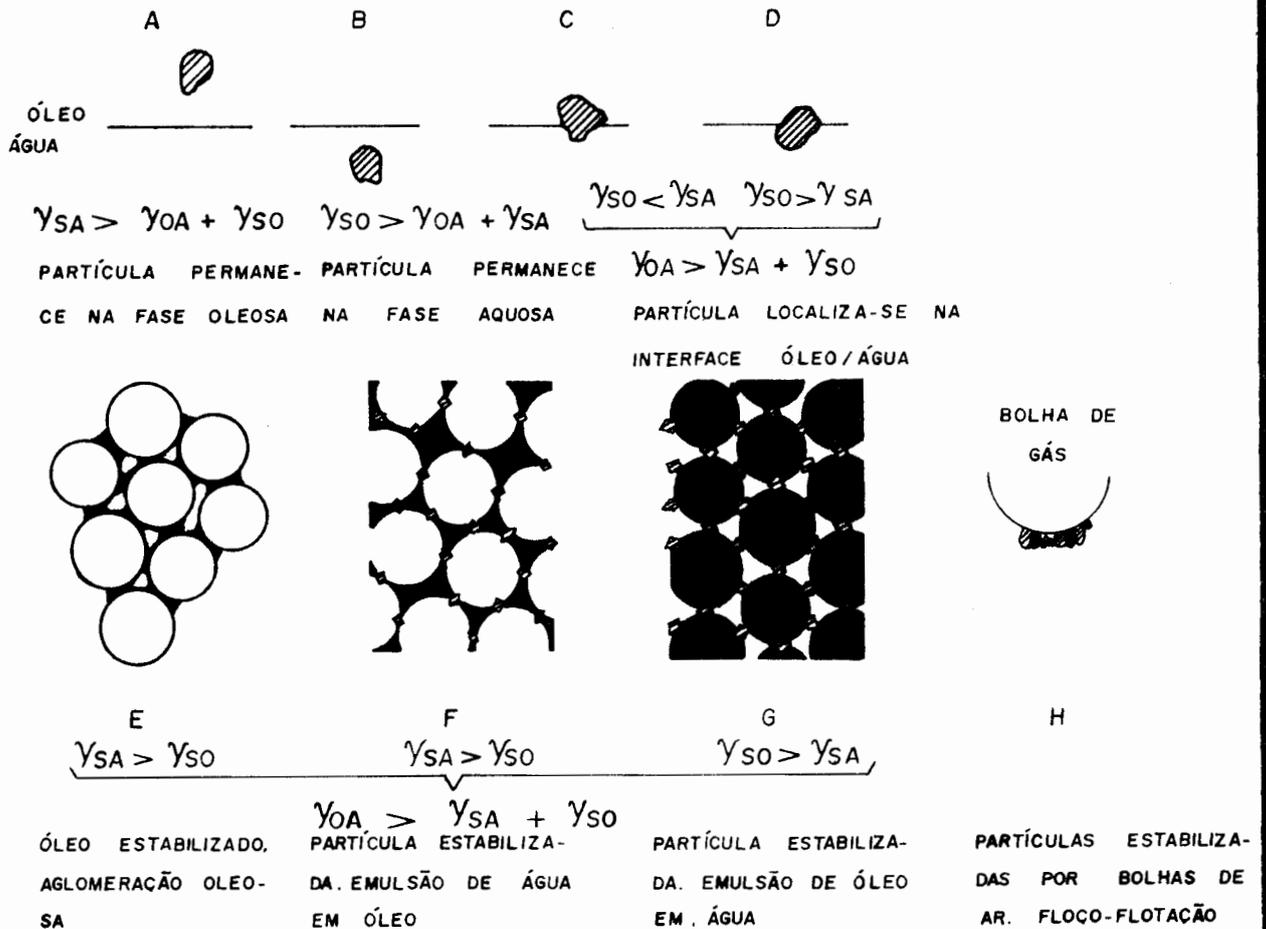


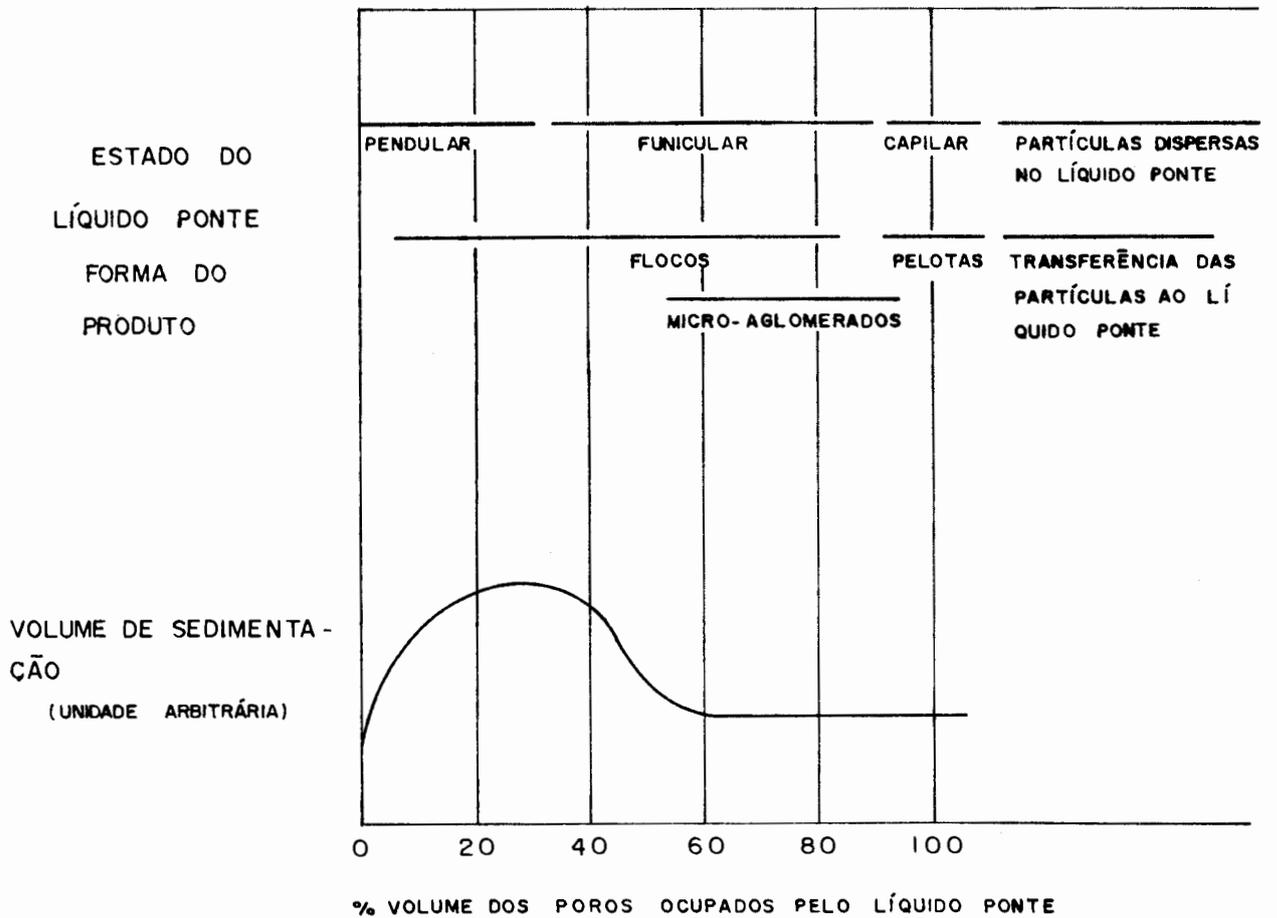
FIGURA 25: PROCESSOS DE TRATAMENTO DE FINOS DE CARVÃO BASEADOS NA INTERAÇÃO (AR)/ÓLEO/CARVÃO.



iii) Se $\cos \theta = 0$ e $\theta = 90^\circ$, o sólido será igualmente molhado por ambas as fases.

De acordo com estas situações de molhamento e pelos parâmetros apresentados na Tabela 14, são definidos os processos de beneficiamento de finos de carvão empregando um óleo como veículo (Figura 25). Nestes processos, o óleo apresenta alguns estados típicos em relação ao volume de poros das partículas que com ele interagem. A adição de óleo necessária ao processo de flotação equivale à formação de uma mono camada nas partículas de carvão¹¹³. A partir daí, e assumindo que as unidades que se formam com mais de uma partícula mantenham a mesma porosidade das partículas originais são pertinentes as seguintes considerações (Figura 26): (a) quando a quantidade de óleo é aumentada em até dez vezes ao necessário à flotação, o óleo encontrar-se-á no estado pendular. Cerca de 20% do volume de poros estão ocupados, o óleo forma laços entre partículas individuais e a forma obtida é a de flocos com estrutura aberta e de fácil ruptura; (b) com o aumento da quantidade de óleo, maior volume de poros é preenchido. Começam a atuar forças capilares entre as partículas e frágeis aglomerados esféricos são formados. Estes têm ainda em seu interior ar e água retidos. O óleo apresenta-se agora num estado funicular; (c) aumentando ainda a quantidade de óleo, o volume de poros ficará completamente preenchido e as forças capilares atingem um máximo. Os aglomerados decorrentes apresentam grande resistência e esfericidade. O óleo adicionado encontrar-se-á no estado capilar; (d) para maiores quantidades de óleo, além do equivalente ao volume de poros das partículas, haverá a transferências destas à fase oleosa que se for

FIGURA 26: AUMENTO NO VOLUME DE POROS OCUPADOS E TIPO DE PRODUTO FORMADO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



ma, caracterizando a extração por fase oleosa¹³⁰.

De acordo com suas características e mecanismos de separação, podem ser feitas as seguintes considerações sobre estes processos de beneficiamento de finos:

A) FLOTAÇÃO

O papel do óleo na flotação por espuma de carvões é semelhante ao desempenhado por coletores na flotação convencional de minérios, embora não haja um modelo único de adsorção de um óleo na superfície carbonosa¹²⁸.

Por sua natureza heterogênea, além de variar em sua composição, seus vários constituintes variam também em flotabilidade. Na literatura encontram-se três teorias da flotabilidade de carvões utilizando um óleo como coletor (destituído de qualquer grupo reativo) e um espumante, ou com um espumante apenas. Estas teorias são:

i) Flotabilidade versus razão entre os conteúdos de carbono e hidrogênio. Taggart e colaboradores¹³¹ sugerem que a diferença em flotabilidade entre carvões betuminosos e antracíticos pode ser explicada pela variação da razão carbono/hidrogênio presente no carvão.

ii) Flotabilidade versus conteúdo de carbono. Wilkins¹³² sugere que a flotabilidade dos carvões aumenta com o aumento de seu conteúdo de carbono. Este postulado é desfavorecido pelo fato de carvões betuminosos serem mais flotáveis do que os carvões antracíticos que possuem mais alto conteúdo de carbono.

iii) Flotabilidade versus componentes superficiais do carvão. Sun¹³³ propõe que a flotabilidade dos carvões varie com seus componentes superficiais. Esta teoria está baseada em que o carvão, como matéria heterogênea, possui constituintes químicos flotáveis e não-flotáveis e que sua flotabilidade decorre do balanço destes dois grupos de componentes. Se a superfície do carvão for predominantemente constituída de componente flotáveis, este será mais favorável que um outro composto predominantemente de constituintes não-flotáveis.

Em geral, o carvão pode ser representado por uma mistura física e química de hidrogênio, carbono, enxofre, oxigênio, umidade, matéria mineral e nitrogênio. Nesta teoria, considera-se todo o hidrogênio sob a forma de hidrocarbonetos, o carbono, sob forma cristalina, de moderada flotabilidade, o oxigênio e a matéria mineral presentes não-flotáveis, bem como os teores de enxofre, umidade e nitrogênio¹³⁴. Matematicamente, esta teoria é expressada como segue:

$$F_c = x \frac{H}{2,0796} + y \left(\frac{C}{12} - \frac{H}{2,0796} \right) + 0,4 \frac{S}{32,06} - z \frac{M}{18} - 3,4 \frac{O}{16} - \frac{N}{14} \quad (\text{XXXVII})$$

em que F_c é flotabilidade calculada; H, C, S, N, O, e M, são, respectivamente, as percentagens em peso de hidrogênio, carbono, enxofre, nitrogênio, oxigênio e umidade. Os valores dos fatores x, p, y, e z são dados na Tabela 15. Para avaliação dos resultados apresentados por esta fórmula é utilizado o grafite (originário de Sri Lanca) como padrão. Isto é efetivado de acordo com a seguinte equação:

TABELA 15 - VALORES NUMÉRICOS ASSUMIDOS PARA OS FATORES
x, p, y e z DA EQUAÇÃO XXXVI

Cinzas			Carbono Fixo		Umidade	
Cinzas %	x	p	Hidrogênio	y	Umidade %	z
0 a 8,9	3,5	0	0,08 a 0,28	1,2	0 a 14,1	4
9 a 13,0	3,0	0,5	0,29 a 1,00	0,8	> 14,1	3
> 13,0	2,5	1,0	> 1	0,6		
			Turfa porosa	0,2		

$$FI_c = \frac{F_{cm}}{F_c} \cdot 100 \quad (\text{XXXVIII})$$

em que FI_c é o índice de flotabilidade calculado do material e F_{cm} e F_c são, respectivamente, a flotabilidade calculada do material e o padrão.

Esta aproximação de Sun apresenta duas imperfeições: uma, as análises químicas são raramente viáveis nos carvões, e a segunda, estas análises são baseadas no corpo da amostra, e a oxidação superficial pode destruir completamente uma estimativa devido a suas características não flotáveis¹¹⁸.

Com o objetivo de facilitarem a flotação das partículas carbonosas, são adicionados durante o processo três tipos de agentes ou reagentes: os espumantes, os coletores (ou promotores) e os agentes modificadores.

i) Espumantes. Os agentes espumantes são substâncias adicionadas com o objetivo de facilitarem a produção de uma espuma mais estável sobre a polpa o que aumentaria a permanência do concentrado na superfície. A maioria dos espumantes são substâncias orgânicas com fórmula estrutural caracterizada pela presença de dois constituintes opostos, um, não-polar (hidrofóbico) e outro polar (hidrofílico). Exemplos de espumantes são os alcoóis amílico e butílico, terpinol e cresóis. Metil isobutil carbinol (MIBC) é um álcool alifático comumente utilizado.

ii) Coletores ou promotores. A função de um reagente coletor ou promotor é promover o contato entre a partícula de carvão e a bolha de ar através de um recobrimento superficial da partícula a ser flotada, tornando-a mais hidrofóbica. Normalmente são utilizados óleos tais como querosene ou óleo combustível

como coletores. Em geral, procura-se a combinação na mesma substância de propriedades coletoras e espumantes, como por exemplo, óleo de pinho. Outros tipos de coletores têm sido testados, como as aminas, substâncias tenso-ativas catiônicas com uma cadeia de hidrocarbonetos na estrutura, e os resultados apresentam uma melhora na flotabilidade de carvões antes pouco flotáveis (baixo 'rank', superficialmente oxidados, etc)¹²¹⁻¹³⁵. Isto é justificado pela adsorção da amina na superfície do carvão que reduziria o valor negativo do potencial zeta, ao mesmo tempo que sua cadeia de hidrocarbonetos melhora a hidrofobicidade da superfície do carvão.

iii) Agentes modificadores. Assim são denominados os reagentes cujas funções são outras que não sejam de espumante ou de coletor. Entre estas, as mais importantes são as seguintes: agentes depressantes (cuja função é inibir a flotação de material indesejável); agentes ativadores (preparam a superfície mineral ativando-a ao coletor); reguladores de pH (para controlar o grau de alcalinidade ou acidez presentes); e agentes dispersantes (para evitar o recobrimento de partículas pela adsorção de lamas de cinzas, através da desfloculação das mesmas)¹³⁶.

A flotação de carvão é afetada por vários fatores sendo os principais os seguintes: a granulometria de alimentação, oxidação e 'rank' do carvão, densidade de polpa, pH e propriedades do meio aquoso, reagentes de flotação e o equipamento utilizado¹³⁷.

O processo de flotação no beneficiamento de finos de carvão tem sido amplamente empregado em vários países. No Bra-

sil, algumas plantas lavadoras em Santa Catarina, como Sangão, empregam este processo. Alguns estudos têm sido realizados de flotabilidade de carvões no Rio Grande do Sul em escala de laboratório, apresentando bons resultados¹³⁸⁻¹³⁹.

B) FLOCULAÇÃO OLEOSA

O processo de floculação oleosa é denominado também floco-flotação devido ao método de separação das partículas carbonosas que sofrem floculação. Neste processo, a quantidade de óleo utilizada é muitas vezes superior ao processo de flotação convencional e sua principal função é causar a agregação (floculação) dos finos de modo que a unidade formada tenha suficiente tamanho e resitência para serem captadas e flotadas por bolhas de ar. Em alguns casos, a etapa de flotação é substituída por uma peneira, para simples deságue dos finos ou por uma filtração, onde os finos pré-floculados pelo óleo reduzem o conteúdo de cinzas e de umidade aumentando a taxa de filtragem dos sólidos¹⁴⁰.

A maioria dos fatores que afetam a floculação oleosa são similares aos que afetam a simples flotação, como: quantidade e tipo de coletor (óleo), grau e tipo de agitação, densidade de polpa, granulometria das partículas e propriedades de molhamento do carvão. Este processo é revisto na literatura como intermediário à aglomeração esférica das partículas de carvão, em que fatores como quantidade de óleo e as propriedades de molhamento do carvão são determinantes de ambos os processos.

Ao par disto, a flotação dos flocos formados apresenta algumas vantagens em relação a simples flotação de carvões:

há um aumento na taxa cinética de flotação (que é proporcional ao quadrado da razão entre o diâmetro das partículas a serem flotas e o diâmetro das bolhas) pela formação dos flocos, e o concentrado obtido, devido à presença do óleo, tem baixa umidade e maior resistência à oxidação superficial.

Tanto quanto se conhece não há aplicação em escala industrial deste processo. No Brasil, registra-se o estudo da aplicabilidade do processo para carvões do Estado do Rio Grande do Sul (Leão e Candiota)¹⁴¹⁻¹⁴².

C) AGLOMERAÇÃO ESFÉRICA

O processo de aglomeração esférica está baseado na adsorção seletiva de um óleo no ente mineral de interesse ou na partícula-ganga do minério, agregando-a sob agitação conveniente da polpa e deixando outras espécies de partículas dispersas na suspensão. No beneficiamento de carvões, este óleo, através de interação com as partículas carbonosas, formará aglomerados permanecendo a matéria inorgânica em suspensão. O processo admite uma variante inversa: a aglomeração da matéria inorgânica hidrofílica pela adição de água a uma polpa oleosa do carvão. A matéria carbonosa hidrofóbica permanecerá dispersa na suspensão oleosa, segregadas as partículas inorgânicas hidrofílicas sob a forma de aglomerados¹⁴³.

Há vários fatores de influência na aglomeração de partículas carbonosas em uma polpa aquosa de carvão. O tipo de óleo e suas propriedades como tensão superficial e viscosidade, o carvão utilizado com suas características granulométricas e propriedades superficiais, bem como as condições hidrodinâmicas e

físico-químicas da polpa são os principais fatores que concorrem à eficiência do processo.

Uma série de publicações de Capes e co-autores¹⁴⁴⁻¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ e Nicol e colaboradores¹⁴⁷⁻¹⁴⁸⁻¹⁴⁹⁻¹⁵⁰ têm registrado o estudo deste processo e de suas variáveis para carvões finos e ultra-finos, rejeitos ou sub-produtos de plantas de beneficiamento de carvões.

O efeito das características do óleo empregado no processo foi estudado inicialmente por Sun e McMorris¹⁵¹. Estes autores registraram que o emprego de óleo com densidade média resulta em melhores recuperações dos finos de carvão. Óleos com baixas densidades têm viscosidade insuficiente à adesão de partículas carbonosas enquanto óleos com altas viscosidades não dispersam suficientemente na polpa, incapazes assim, de molharem todas as partículas de interesse e causar completa aglomeração. Porém, investigações de Capes e colaboradores¹⁴⁴ mostraram que, para períodos longos de condicionamento do óleo na polpa, mesmo óleos altamente viscosos são capazes de recuperar matéria carbonosa em altos níveis. Assim, desde que um contato íntimo entre a partícula e o óleo seja obtido, as propriedades superficiais de molhamento da maioria dos óleos são aceitáveis para a aglomeração de carvões betuminosos com excelentes recuperações.

Situação diversa ocorre considerando-se a capacidade de diferentes óleos em rejeitar consituíntes inorgânicos de finos de carvão. Neste caso, há a tendência dos óleos mais viscosos e densos em produzir aglomerados com maiores níveis de matéria inorgânica. Estes óleos, com densidades maiores que $0,9\text{g/cm}^3$, contêm maiores níveis de constituintes inorgânicos, tais como

nitrogênio, oxigênio e compostos de enxofre, que concorrem para que suas atividades superficiais e propriedades de molhamento tornem-se pouco seletivas. Estes grupos funcionais aparentemente reagem com os constituintes inorgânicos do carvão tornando-os mais hidrofóbicos, causando assim a contaminação dos aglomerados e desta forma diminuindo a eficiência do processo.

Portanto, como os óleos leves dispersam mais prontamente na polpa e proporcionam melhores resultados em termos de recuperação de matéria carbonosa, eles são usados inicialmente para rejeitar as cinzas por micro-aglomeração após o qual são adicionados óleos mais densos como ligantes na formação de pelotas a partir dos micro-aglomerados¹⁴⁴.

Quanto a tensão superficial, para óleos com maiores tensões superficiais há um aumento na força de ligação entre partículas individualmente já cobertas por óleo. Entretanto, um óleo com alta tensão superficial teria a necessidade de maiores tempos de condicionamento para deslocar a fase aquosa do sistema água/carvão, o que é indesejável¹²⁸. Moza e colaboradores¹⁶⁰ sugerem que um óleo com tensão superficial em torno de 30 dinas/cm possui propriedades ideais para a aglomeração de partículas de carvão. Assim, o efeito da tensão superficial foi observado como similar ao da viscosidade.

Ainda, para Moza e seus colaboradores¹⁶⁰, quanto maior a viscosidade e mais aromática for a natureza do óleo empregado, maior será a energia de interação. A eficiência na aglomeração aumentaria na seguinte ordem: benzeno > p-xileno > pseudo cumeno > iso-propil tolueno, que é também a ordem decrescente em aromaticidade. O aumento na energia de interação entre partí

çulas cobertas por óleo com o aumento da natureza aromática do óleo é atribuído às ligações entre os compostos aromáticos, mais intensas comparadas às forças de van der Waals envolvidas nos grupos hidrocarbonetos de cadeia aberta. Isto significa que carvões de alto 'rank' com grande proporção de grupos aromáticos em sua estrutura possuiriam uma maior energia de interação com óleos aromáticos e como decorrência, tais carvões aglomerariam mais facilmente¹²⁸.

Segundo Capes et. al¹⁴⁴, carvões sub-betuminosos de baixo 'rank' e linhito são distinguidos pelo seu maior teor em oxigênio e pela natureza mais hidrofílica de sua superfície comparados com carvões betuminosos. Óleos leves que são utilizados com sucesso para carvões betuminosos são incapazes de molharem carvões de baixo 'rank' e não formam nem discretos aglomerados quando agitados com lamas destes carvões. Os óleos pesados, tais como alcatrão e piche e/ou óleo cru de petróleo e seus componentes mais fixos, são úteis nestes casos, como agentes condicionantes. Aparentemente, o nitrogênio, oxigênio e grupos funcionais de enxofre presentes nos óleos citados são capazes de se adsorver na superfície relativamente hidrofílica dos carvões de baixo 'rank', formando aglomerados e rejeitando em parte a matéria inorgânica liberada. Assim, as características hidrofílicas dos óleos mais pesados, que os tornam menos adequados na rejeição de constituintes inorgânicos de carvões betuminosos, são essenciais no molhamento de carvões de baixo 'rank' durante o processo de aglomeração oleosa¹⁴⁴.

Quando da aplicação do processo às frações granulométricas normalmente produzidas em plantas lavadoras de carvão

(-28 malhas) os dados experimentais indicam que o teor de matéria inorgânica nos aglomerados tende a permanecer constante para um intervalo relativamente amplo de concentrações de óleo¹⁵². Porém, quando o carvão foi cominuído, a porcentagem de cinzas nos aglomerados mostrou uma dependência crescente da concentração de óleo na medida que a granulometria do carvão diminuía: maiores quantidades de óleo originavam maiores níveis de cinzas nos aglomerados. Este efeito parece estar relacionado com a forma dos aglomerados obtidos quando a concentração de óleo aumenta e com o aumento da força das ligações inter-partículas que ocorre quando o tamanho das partículas diminui. Para baixas adições de óleo, as partículas formam uma estrutura de floco, não consolidada, que é capaz de enlaçar partículas liberadas de matéria inorgânica contaminando o aglomerado. Com o aumento na concentração de óleo, a estrutura volumosa e aberta de floco vai transformando-se progressivamente num aglomerado tridimensional e mais compacto, que já não aprisiona em seu interior partículas cinzentas.

Uma vantagem da técnica de aglomeração oleosa é provavelmente a sua capacidade de tratar finos de carvão num amplo intervalo granulométrico. No limite superior deste intervalo, as frações graúdas (+2 ou 3 mm) podem ser aglomeradas empregando frações mais finas como núcleos de aglomeração¹⁵². No limite oposto, mesmo frações da ordem de 4 μ m a 5 μ m podem ser tratadas como mostraram os experimentos realizados em escala de laboratório por Capes et al¹⁵². Neste experimentos utilizando como óleo uma mistura de 50% xileno e 50% maltenos e carvões betuminosos canadenses e americanos, a recuperação de matéria carbonosa foi

acima de 90%. Também, os resultados apresentados demonstraram que o conteúdo em matéria inorgânica dos aglomerados formados foi função do nível de cominuição aplicado ao carvão na alimentação.

Uma importante característica da aglomeração esférica é o deslocamento da fase aquosa do produto. Devido ao mecanismo de aglomeração, em que os vazios inter-partículas são preenchidos pelo óleo, a fase aquosa é efetivamente excluída, em contrastes com o processo de flotação e o estágio intermediário de floculação, os quais caracterizam-se por um produto de maior umidade.

O teor de umidade dos aglomerados na aglomeração esférica depende de dois fatores, a quantidade de umidade aprisionada no interior e a retida na superfície dos aglomerados. Como a umidade internamente aprisionada é da ordem de somente 5 a 10% em peso, dependendo do método de agitação empregado na aglomeração, a umidade total do aglomerado de matéria carbonosa é função principalmente da área superficial. Para aglomerados maiores do que 2 mm, um simples desagüe em peneira gravimétrica será suficiente para reduzir a menos de 10% a umidade total¹⁵². A quantidade de óleo necessária para a obtenção de um produto de aglomeração de tal ordem de tamanho pode ser proibitiva no tratamento de frações granulométricas muito finas. Para casos de obtenção de aglomerados menores de 1 mm, com baixo nível de adição de óleo, é necessário um desagüe mecânico ou térmico, se se objetiva teores de umidade menores de 10%.

A versatilidade na obtenção de um produto é uma das vantagens mais enfatizadas do processo de aglomeração esférica.

De modo geral, o processo pode ser dimensionado para a obtenção de um determinado tipo de produto, necessária para uma aplicação dada. A forma do aglomerado pode ser controlada pela quantidade de óleo e intensidade de agitação impingida à polpa. Com intensa agitação e baixa adição de óleo forma-se micro-aglomerados apropriados à queima em termoelétrica ou injeção através de ventaneiras em alto forno. Com maiores quantidade de óleo e baixa intensidade de agitação, são obtidos aglomerados maiores, mais apropriados ao seu transporte até o mercado consumidor. Para ainda maiores quantidades de óleo, há a formação de pastas carbonosas ou lamas, caracterizando-se por constituir uma mistura de carvão em óleo ("coal-oil mixture", COM), produto de grande interesse atualmente na substituição do óleo combustível como gerador de calor¹⁵³⁻¹⁵⁴.

Em países como Canadá, Austrália e Índia, a aglomeração esférica de carvões tem sido largamente estudada em escala de laboratório e semi-industrial, competindo, no caso dos carvões australianos, com a flotação em termos de eficiência e viabilidade econômica¹⁵⁵. A aglomeração esférica mostra-se atrativa no tratamento de finos pela sua alta seletividade e pelas características do produto final com baixa umidade, alto conteúdo em óleo e forma esférica. No Brasil, apenas a Paulo Abib¹⁴¹⁻¹⁴² e o CETEM¹⁵⁶ têm estudado o processo.

D) EXTRAÇÃO POR FASE OLEOSA

O uso de uma fase oleosa na concentração ou extração de finos data de antes deste século. O óleo, então, era usado não somente como um coletor para minerais sulfetatos, mas tam-

bem como meio de flotação para o carvão (processos Convertol e Trent)¹⁵⁷⁻¹⁵⁸.

O processo de extração por fase oleosa e suas variantes estão baseados em que uma dispersão de um óleo na água é energeticamente mais favorável do que o ar na água. Além disto, a área interfacial gerada é maior com menor tamanho de gotas em relação às bolhas obtidas pelo ar na água. Assim, sistemas de dois líquidos têm uma alta probabilidade de colisão gota/partícula e grande área interfacial para a interação com as partículas carbonosas¹⁵⁹.

A adição de uma fase oleosa em concentrações via de regra acima de 30%, sob um regime hidrodinâmico conveniente, provoca a concentração das partículas oleofílicas na interface óleo/água, formando uma camada superior na polpa. A separação desta camada da fase aquosa é obtida pela sua drenagem ou, alternativamente, por seu 'overflow' no tanque de processamento. A afinidade da matéria carbonosa é a determinante da eficiência do processo. A mistura sob agitação do óleo com a água resulta na dispersão de um em outro. Esta dispersão ou emulsão é instável a menos que haja a presença de partículas finamente divididas que definirão, dependendo da relação entre os volumes dos líquidos, o tipo de emulsão estável, óleo em água ou água em óleo¹⁰⁶. A presença de matéria inorgânica (hidrofílica) e de matéria carbonosa (hidrofóbica) na polpa de carvão favorece a formação de duas fases distintas, a oleosa e a aquosa que conterão por afinidade o concentrado e o rejeito do processo.

A extração por fase oleosa apresenta a vantagem em relação ao processo de flotação por ser a captura de partículas

finas pelo óleo mais eficiente e seletiva do que bolhas de ar. Mas a desvantagem imediata é o alto custo do óleo, embora o seu reciclo no processo possa ser realizado. Isto, associado ao baixo preço de mercado dos finos e ainda um alto consumo energético no condicionamento hidrodinâmico da polpa, não tem permitido até o momento a viabilidade econômica necessária para o seu emprego em escala industrial no beneficiamento de carvões.

III - EXPERIMENTAL

III. EXPERIMENTAL

III.1. MATERIAIS

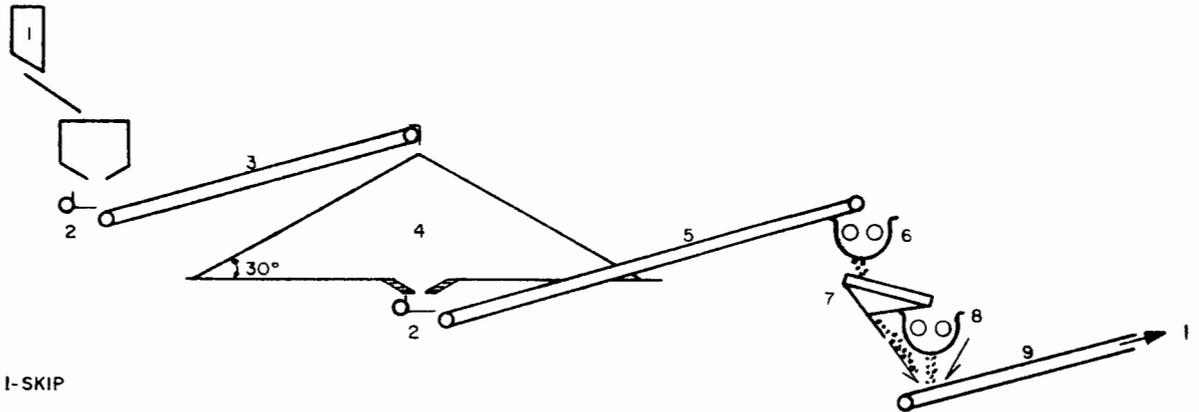
O carvão não metalúrgico utilizado nos testes foi a fração menor que 250 μm do efluente final do lavador da mina de Leão I, RS (Figura 27). Esta fração constitui 92% em peso dos sólidos do efluente cuja concentração total de sólidos é de 2,5%.

A análise granulométrica da amostra (Tabela 16) segue uma distribuição do tipo Rosin-Rammler ($n = 1,12$; $\bar{x} = 130 \mu\text{m}$) sendo que 38% em peso encontrava-se abaixo de 74 μm (Figura 28 e Figura 29, respectivamente). A análise do conteúdo de matéria inorgânica na amostra apresentou uma média de 47,6% de cinzas em base seca. Determinou-se também as curvas de lavabilidade para esta fração (Figura 30 e Figura 31) a partir dos dados da Tabela 17.

Alguns testes de aglomeração oleosa foram realizados utilizando uma amostra de carvão proveniente da Cia. Carbonífera Urussanga I, SC. Esta amostra, conhecida comercialmente como 'moinha metalúrgica', foi classificada à 100 μm e separada em duas frações granulométricas: 100 x 44 μm e 44 μm x 0. O conteúdo de cinzas foi de 12,8% e 13,3%, respectivamente.

Os óleos utilizados foram de pureza comercial sem serem purificados. Os testes de aglomeração foram realizados com água de torneira. Como reguladores de pH do meio empregou-

FIGURA 27: PLANTA DE BENEFICIAMENTO DE CARVÃO DA MINA DE LEÃO I.



1-SKIP

2-ALIMENTADOR

3-TC 1

4-CARVÃO ROM 20''x 0

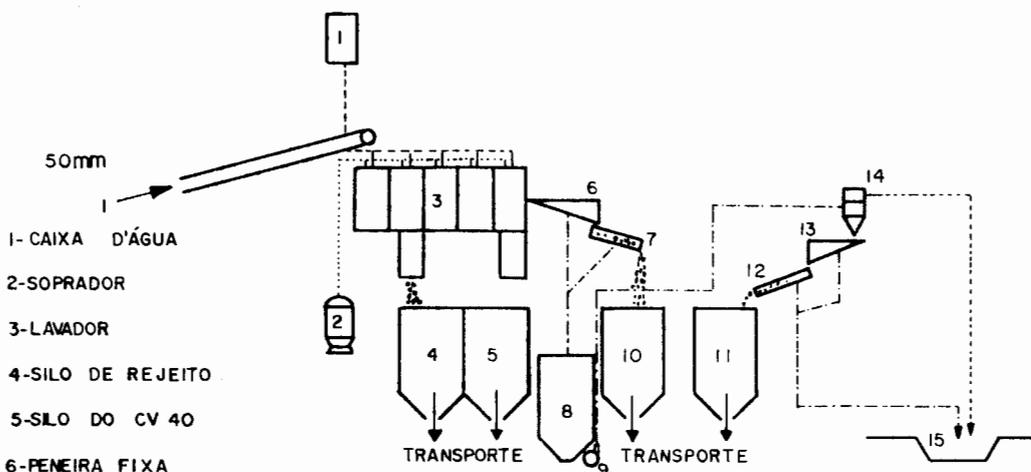
5-TC 2

6-BRITADOR N° 1

7-PENEIRA VIBRATÓRIA

8-BRITADOR N° 2

9-TC 3 (2''x 0)



1-CAIXA D'ÁGUA

2-SOPRADOR

3-LAVADOR

4-SILO DE REJEITO

5-SILO DO CV 40

6-PENEIRA FIXA

7-PENEIRA DESAGUADORA

8-TANQUE DE FINOS

9-BOMBA

10-SILO DO CV20, CV40, CV35

11-SILO DO FINO CV20, CV 35

12-PENEIRA DESAGUADORA N° 2

13-HIDROCICLONES

14-PENEIRA FIXA

15-BACIA DE DECANTAÇÃO

TABELA 16 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA

FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA (μm)	% PESO	% PASSANTE	% RETIDA	% CINZAS (BASE SECA)
+ 250	0,22	99,78	0,22	33,5
250 x 180	20,01	79,77	20,23	
180 x 150	0,22	79,55	20,45	
150 x 100	25,65	53,90	46,10	39,6
100 x 74	16,35	37,55	62,45	46,1
74 x 44	33,05	4,50	95,50	68,8
- 44	4,49	0	100	78,0

OBS.: A amostra representa 92,3% em peso do efluente final da planta de beneficiamento de Leão com um teor de cinzas médio de 47,6% base seca.

FIGURA 28: DISTRIBUIÇÃO GRANULÔMETRICA TIPO ROSIN-RAMMLER DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO.

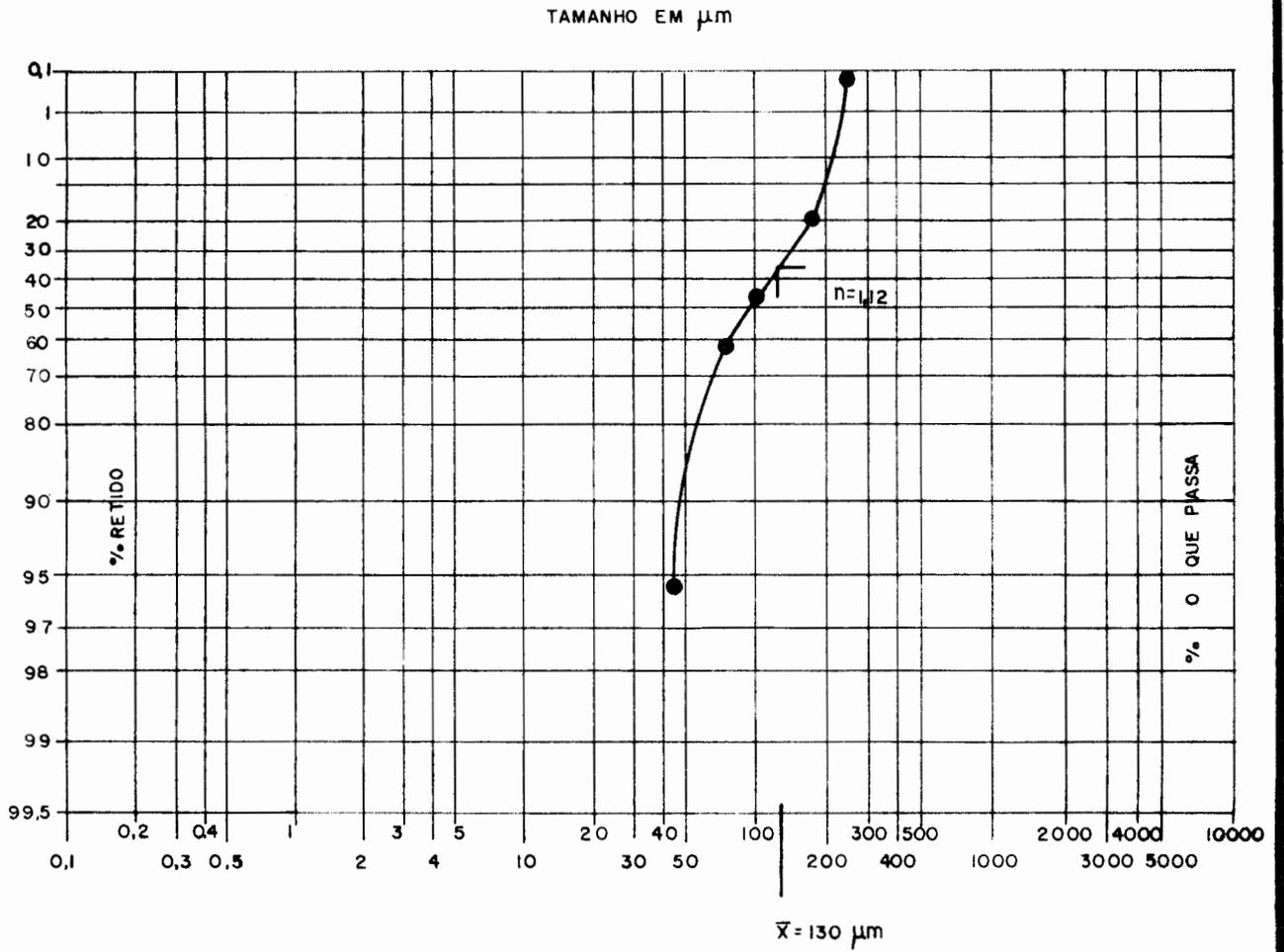


FIGURA 29: CURVA DE FREQUÊNCIA GRANULOMÉTRICA E DA FRAÇÃO ACUMULADA RETIDA DA ANÁLISE GRANULÔMETRICA DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO.

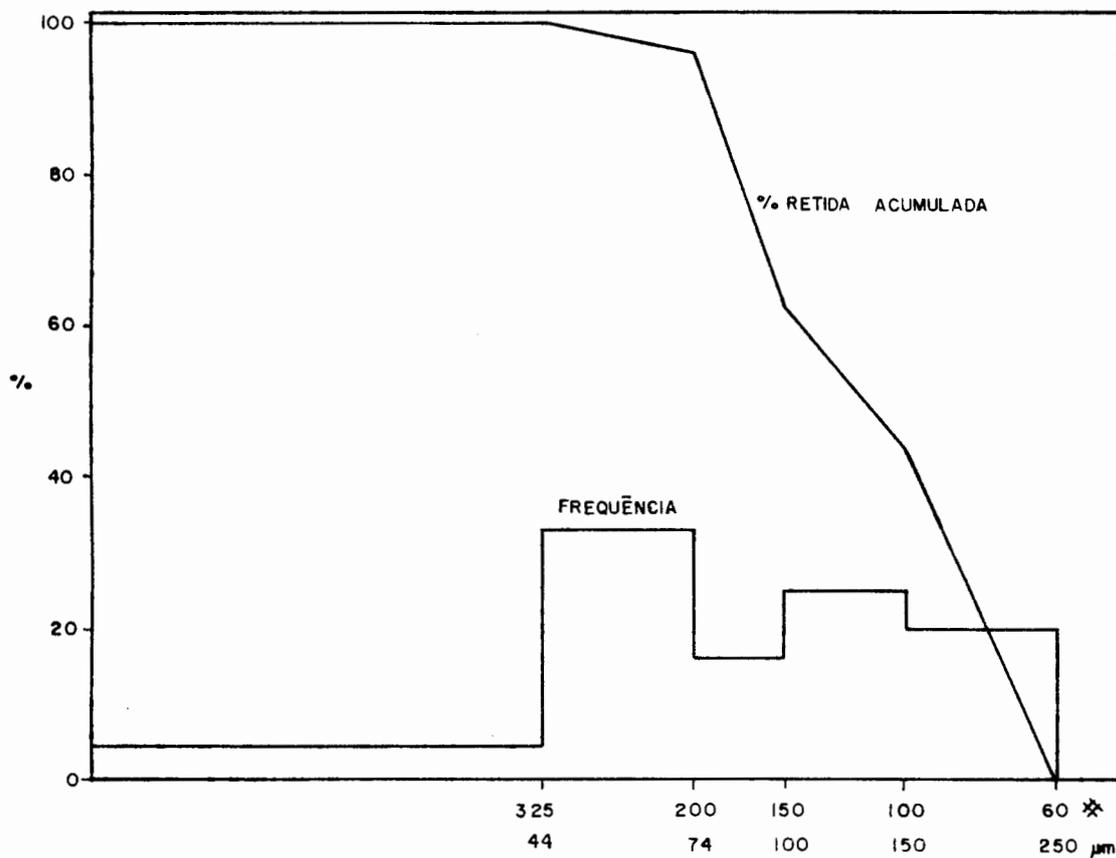


FIGURA 30: CURVA DE TEOR DE CINZA E DE DENSIDADE OBTIDAS NO EN-
SAIO DE LAVABILIDADE DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO.

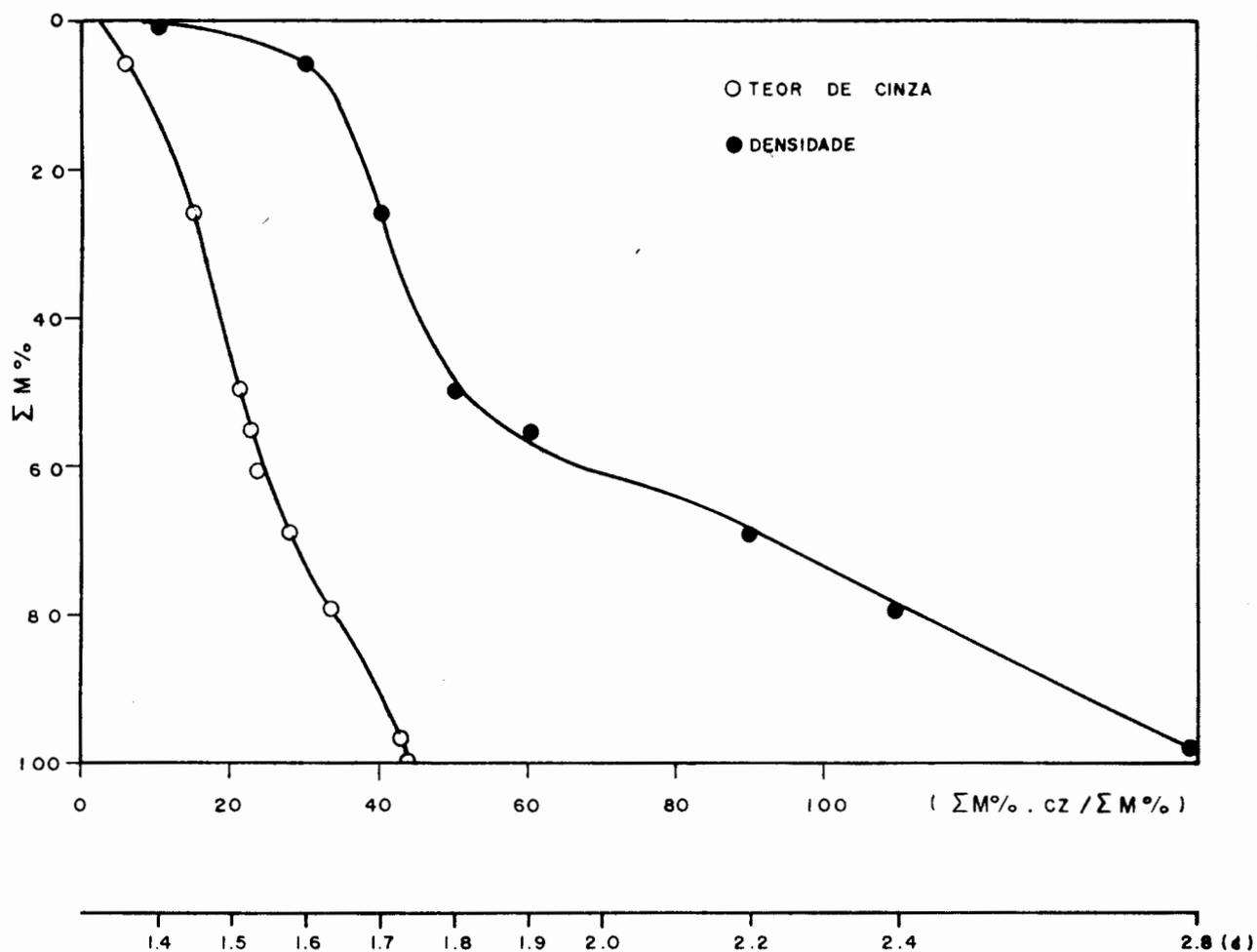
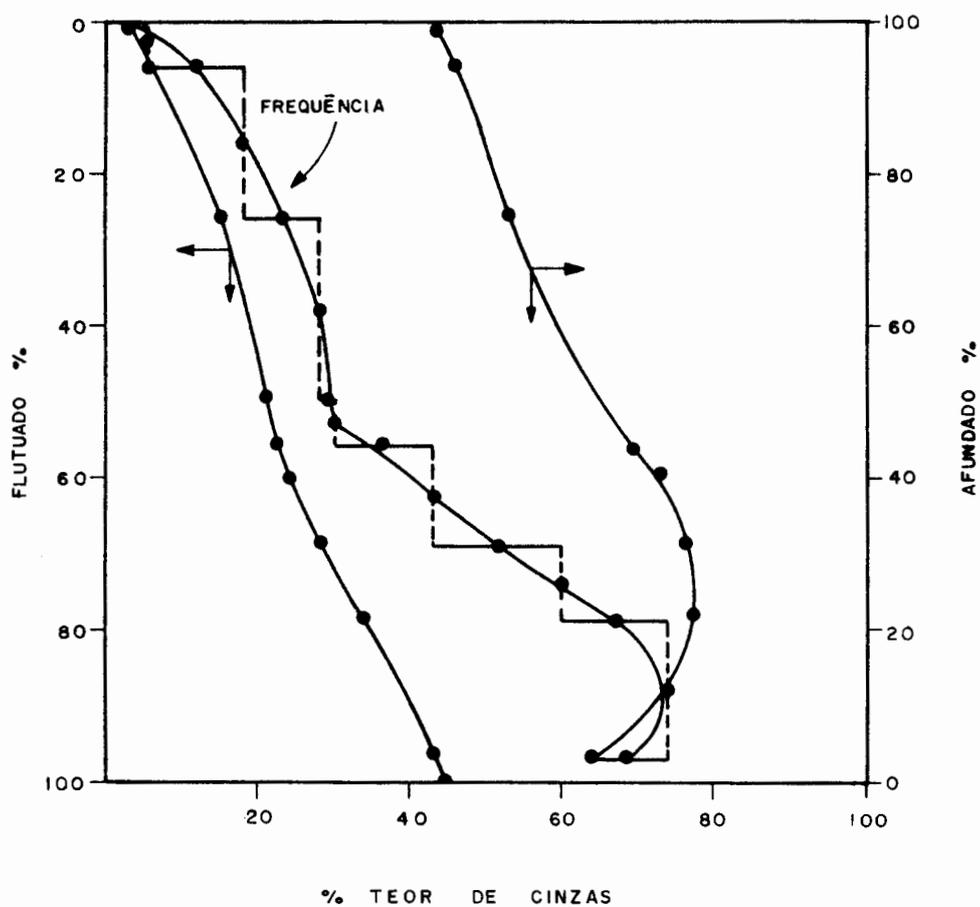


FIGURA 31: CURVA DE FLUTUADO E AFUNDADO E DE FREQUÊNCIA OBTIDAS NO ENSAIO DE LAVABILIDADE DA AMOSTRA DO CARVÃO DE LEÃO.



-se HCl e NaOH p.a., como depressor da matéria inorgânica foi testado silicato de sódio p.a., em concentrações variáveis.

O aparelho utilizado nos testes de aglomeração oleosa constou basicamente de um cilindro de vidro de 95 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, com 4 'baffles' laterais de 130 mm de comprimento e 20 mm de largura. As dimensões do tubo e dos 'baffles' foram calculados objetivando a obtenção de um regime hidrodinâmico conhecido¹⁶¹. Na agitação utilizou-se um agitador de velocidade variável previamente calibrado.

Para o preparo de emulsões empregou-se um misturador com alta agitação de marca Braun modelo Miniprimer. O pH do meio foi determinado utilizando-se um aparelho de marca Hellige mod. nº 7-60.

III.2. MÉTODOS

O procedimento experimental consistiu inicialmente em condicionar uma polpa de 10% de sólidos (40 g em 400 g) durante 2 minutos a 1.000 rpm. O pH da polpa foi ao redor de 7,0, o pH natural da suspensão. Logo após o condicionamento foi adicionado o óleo, e durante 2 minutos manteve-se a agitação em 1.500 rpm. Com o objetivo de diminuir o tamanho das bolhas formadas "in situ" pelo regime turbulento, adicionou-se álcool etílico de pureza comercial elevando-se a agitação durante 1 minuto a 3.000 rpm. O processo de separação dos produtos propriamente dito foi feito após 15 minutos de repouso. Testaram-se dois métodos diferentes de separação: a separação por tamanho (utilizando peneiras) e a separação por sifonagem

do produto flotado. A melhor seletividade, bem como a maior reprodutibilidade na sifonagem do flotado, fez com que se utiliza-se este método na separação dos produtos (ver Resultados e Discussão).

Os experimentos de aglomeração esférica entre os carvões de Leão e Urussanga obedeceram ao mesmo procedimento com exceção da adição de álcool e do método de separação. Nestes últimos testes, foram utilizadas peneiras de 355 μm na separação dos aglomerados.

Os concentrados e rejeitos obtidos nos testes eram após secados a 70°C em estufa, para posterior determinação dos teores de matéria inorgânica e umidade, de acordo com a norma ABNT MB-15¹⁶².

A eficiência dos testes de aglomeração oleosa foi avaliada em termos de recuperação da matéria carbonosa (RMC) e do teor de cinzas no concentrado (CZ Concentrado). Estes índices são definidos como:

$$\text{RMC} = \frac{\text{peso da matéria carbonosa no concentrado}}{\text{peso da matéria carbonosa na alimentação}} \cdot 100$$

$$\text{CZ Concentrado} = \frac{\text{peso de cinzas no concentrado}}{\text{peso do concentrado}} \cdot 100$$

O ensaio de lavabilidade aplicado à amostra obedeceu à norma NF-M03-016¹⁶³. Por tratar-se de uma fração de baixa granulometria, utilizou-se uma centrífuga a 3.000 rpm durante 5 minutos, objetivando-se reduzir o tempo de sedimentação dos sólidos nos meios densos. As densidades do meio foram variadas a partir de misturas de bromofórmio ($d=2,814 \text{ g.cm}^{-3}$), percloroetileno ($d=1,612 \text{ g.cm}^{-3}$) e benzina ($d=0,689 \text{ g.cm}^{-3}$) e

medidas por picnometria.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
BIBLIOTECA

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO DIESEL

No processo de aglomeração oleosa, tal como visto anteriormente, a natureza do produto aglomerado é função da concentração de óleo na polpa de carvão. Assim, para baixas concentrações, o produto tem a forma de flocos que vão fechando sua estrutura a medida em que aumenta a adição de óleo.

Testes preliminares de aglomeração oleosa mostraram que após o período de repouso da polpa, os aglomerados formados encontravam-se divididos entre o produto decantado no fundo do tubo e na superfície do líquido (flotado). A flotação dos aglomerados dava-se devido a adesão destes às bolhas de ar geradas no tanque pelo regime turbulento a que era submetida a polpa.

Assim, apresentou-se duas alternativas para a obtenção dos aglomerados em uma única fase. A primeira seria a separação por peneira, utilizando uma malha de tamanho igual à granulometria máxima de alimentação. A segunda opção seria tentar a flotação total dos aglomerados com o emprego de um agente que favorecesse a formação de bolhas e sua homogeneidade. A avaliação destas alternativas de separação foi feita em testes triplicados utilizando-se 5% de óleo e $8,4 \times 10^{-2} M$ de álcool etílico (0,5% V/v) no caso da separação por flotação. Os resultados destes testes são apresentados na Tabela 18.

TABELA 18 - EFEITO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SOBRE
OS PARÂMETROS DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA
DE CARVÃO DE LEÃO - 0.074 mm.

MÉTODO	TESTE	Cz _{alim} (%)	RMC (%)	Cz _{conc} (%)
Separação por flotação e sifonagem	1	58,7	54,6	38,5
	2	58,7	54,9	39,4
	3	58,7	56,0	37,7
Separação por peneiras	1	58,7	75,3	58,1
	2	58,7	50,1	54,4
	3	58,7	66,8	55,5

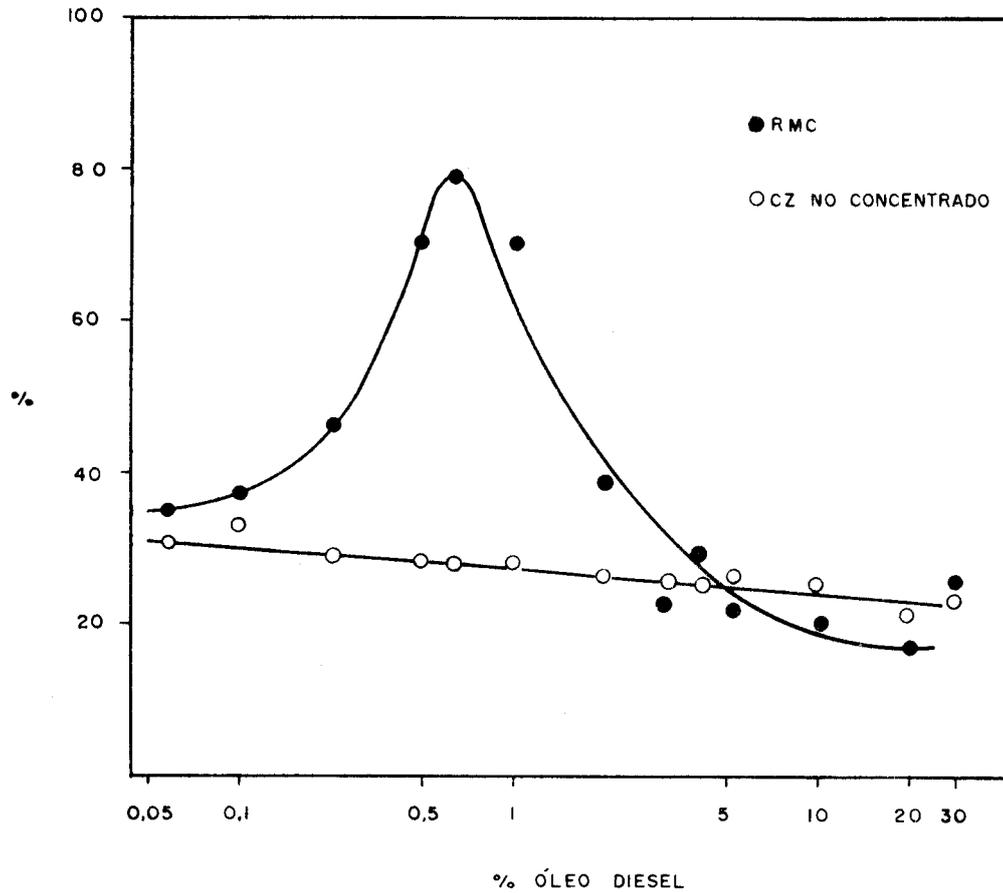
Pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos utilizando a sifonagem do produto flotado como método de separação. Os testes empregando separação dos aglomerados por peneira, embora tenham apresentado melhores resultados na recuperação de matéria carbonosa, mostraram-se pouco eficientes na rejeição de matéria inorgânica. Tanto a baixa seletividade quanto a ausência de reprodutibilidade na separação por peneira podem ser atribuídas à baixa consistência dos aglomerados formados. Este fato condiz com a interação óleo/carvão pertinente, o que será discutido a seguir.

A Figura 32 apresenta o efeito da concentração de óleo diesel sobre a recuperação de carvão e o conteúdo de cinzas dos aglomerados em presença de $8,4 \times 10^{-2}$ M de álcool etílico. Observa-se que a recuperação de matéria carbonosa foi máxima (80%) para 0,6% e diminui para concentrações maiores de óleo. Por outro lado, o teor de cinzas dos aglomerados decresceu suavemente com a concentração de óleo, atingindo 22% de cinzas a 20-30% de óleo.

A interpretação desses resultados está baseada na classificação dos processos de beneficiamento de finos de carvão que utilizam óleo. Segundo Finkelstein¹¹³ e como apresentado na Tabela 14, esses processos são classificados de acordo com a concentração de óleo em:

- a) flotação (0.005-0.05% em peso de óleo/carvão)
- b) flotação aglomerante (0.2 - 5% óleo)
- c) aglomeração esférica (> 5% óleo)
- d) extração por fase oleosa (> 5% óleo)

FIGURA 32: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NO PROCESSO DE AGLOME-
RAÇÃO OLEOSA.



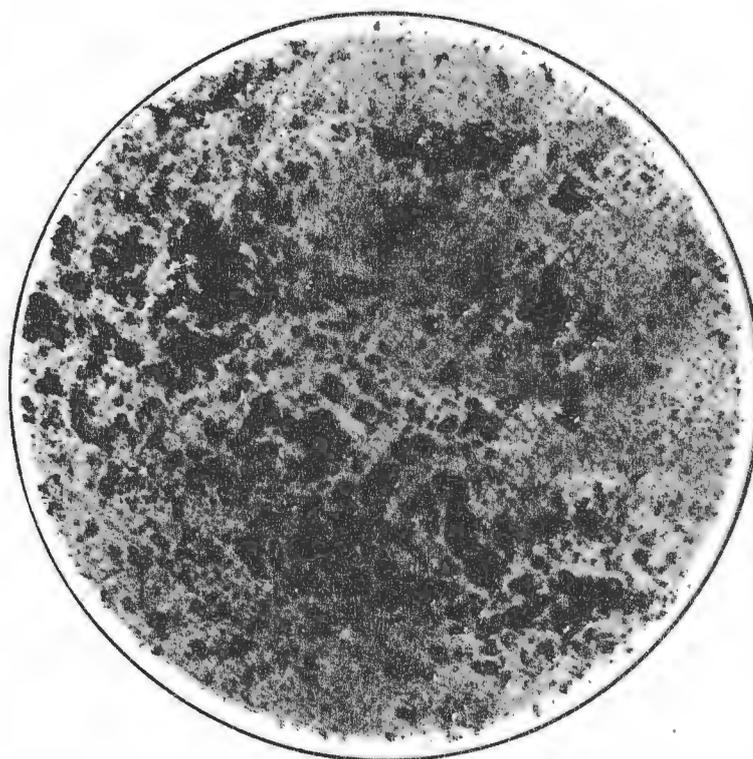
Assim, a baixas concentrações de óleo, os resultados se assemelharam aos obtidos na flotação convencional, sob condições experimentais similares¹³⁹. A recuperação máxima de matéria carbonosa ocorreu a concentrações de óleo típicas da flotação aglomerante. Nestas condições ocorre a aglomeração dos finos sob a forma de flocos que possuem uma grande área superficial hidrófoba otimizando assim a separação por flotação. O declínio observado na recuperação atribui-se ao aumento de tamanho e densidade aparente dos flocos para quantidades crescentes de óleo. Isto foi evidente após o período de repouso em que imediatamente superior à camada de matéria inorgânica decantada no fundo do tubo depositavam-se alguns flocos de carvão cuja quantidade foi crescente com a dosagem de óleo utilizada.

Para concentrações de óleo maiores do que 4%, com as condições hidrodinâmicas presentes na polpa, poder-se-ia esperar a formação de micro-aglomerados esféricos. Os aglomerados permanecendo sob a forma de flocos (Figura 33) levou a supor duas hipóteses sobre a não-formação de aglomerados esféricos com os finos de Leão I: (a) uma baixa hidrofobicidade decorrente das características de rank e (b) presença de mistos (matéria orgânica e inorgânica intimamente associada na mesma partícula) no carvão.

Para o estudo dessas hipóteses realizou-se três tipos de testes. O primeiro consistiu de testes comparativos entre o carvão de Leão I e da mina de Urussanga (SC), de rank superior conhecido¹⁰. As condições experimentais foram idênticas e as granulometrias de alimentação foram 100 x 44 µm e 44µmx0.

O carvão metalúrgico de Urussanga aglomerou sob for-

FIGURA 33: TIPOS DE FLOCOS OBTIDOS COM O CARVÃO DE LEÃO NO PRO-
CESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



ma esférica em ambas granulometrias, a dosagens de óleo da ordem de 35%. A forma e tamanho destes aglomerados são apresentados na Figura 34. Para concentrações maiores de 45% de óleo, todo o produto tomava a forma de uma pasta carbonosa, caracterizando-se como produto COM (Coal-Oil Mixture).

Entretanto, o carvão de Leão I, mesmo a dosagens de óleo de 65%, não apresentou a formação de aglomerados esféricos em ambas granulometrias de alimentação. Nestes casos, houve alguma separação devido a extração por fase oleosa.

O segundo tipo de teste consistiu na realização de experimentos de aglomeração com amostras do concentrado de flotação de carvão de Leão, finamente cominuído a menos de 37 μm (teor de cinzas 27,6%). O intuito da redução de granulometria foi a obtenção de uma amostra com alto grau de liberação. A análise microscópica posteriormente realizada confirmou a presença de partículas mistas a níveis similares ao carvão de Santa Catarina nos primeiros testes (menos de 10% de mistos).

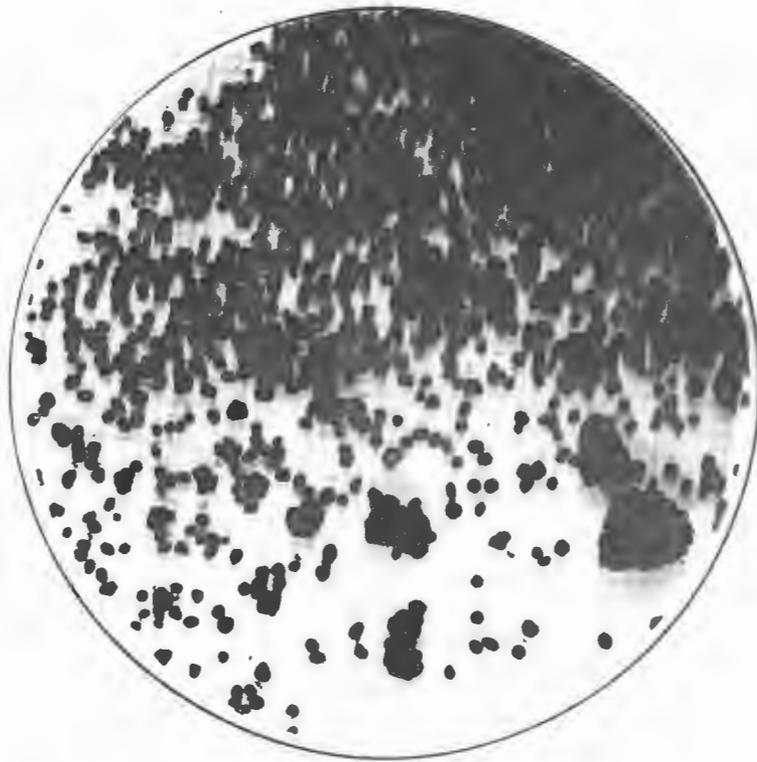
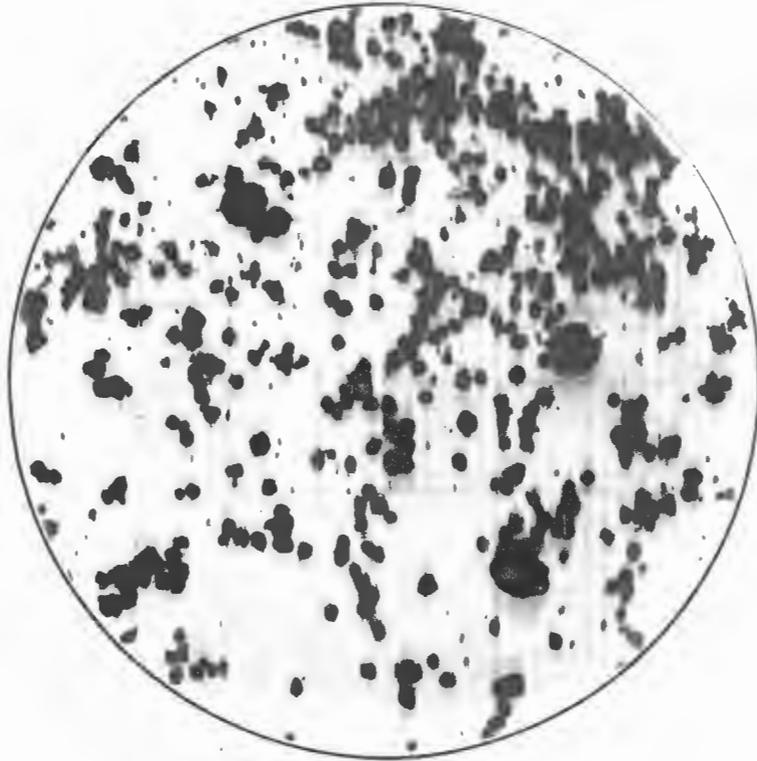
Os resultados dos testes indicaram que, não obstante a baixa percentagem de mistos presentes, não obteve-se a formação de aglomerados esféricos. Porém, os flocos obtidos apresentaram uma boa resistência na separação por peneiras e um baixo teor de cinzas de 19,5%.

O terceiro tipo de teste visou comparar qualitativamente as características de hidrofobicidade de ambos carvões. O teste consiste em avaliar a natureza de uma emulsão preparada com volumes iguais de óleo e água destilada na presença de carvão finamente dividido¹⁶⁴. O tipo de emulsão resultante dependerá da hidrofobicidade das partículas. Assim, partículas hi-

FIGURA 34: AGLOMERADOS ESFÉRICOS OBTIDOS COM CARVÃO METALÚRGICO DE SANTA CATARINA.

A) CARVÃO DE URUSSANGA:

GRANULOMETRIA DE ALIMENTAÇÃO 100 44 μm



B) CARVÃO DE URUSSANGA:

GRANULOMETRIA DE ALIMENTAÇÃO 44x0 μm

drofóbicas favorecem a formação de uma emulsão de água em óleo enquanto na presença de partículas hidrofílicas a emulsão resultante será de óleo em água¹⁰⁶. As características de uma ou outra emulsão aproximam-se às de sua fase contínua, e portanto, através da medida de sua resistência elétrica por exemplo, poder-se-á determinar o tipo de emulsão formada, e em consequência a natureza hidrofóbica/hidrofílica do carvão.

A aplicação deste teste foi feita para três frações granulométricas (250 x 100, 100 x 44, e 44 μm x 0) de cada carvão, bem como ao concentrado de flotação de Leão anteriormente referido. Os resultados apresentados na Tabela 19 evidenciaram a baixa hidrofobicidade do carvão de Leão. Os quatro testes realizados com este carvão resultaram em emulsões de óleo diesel em água, com uma resistência elétrica um pouco superior a do branco (água destilada e carvão). Já o carvão catarinense favoreceu a formação de uma emulsão de água em óleo nas três frações testadas.

Os resultados dos três tipos de testes realizados indicam que a não aglomeração esférica do carvão de Leão decorre fundamentalmente de suas características de baixa hidrofobicidade, além de que, a granulometrias maiores, as partículas sofrem ainda o efeito da presença de matéria inorgânica na sua superfície mineral. Isto concorre para que haja a constante presença de água no floco que se forma, não permitindo que este atinja o estado capilar necessário à obtenção da forma de aglomerado esférico.

O processo de deslocamento da fase aquosa da superfície carbonosa hidrofóbica é ilustrado na Figura 35. Este é o

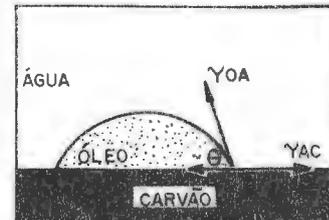
FIGURA 35: DESLOCAMENTO DA FASE AQUOSA PELO ÓLEO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO ESFÉRICA.

-ADSORÇÃO DO ÓLEO NA PARTÍCULA DE CARVÃO

A) ANTES DO CONTATO

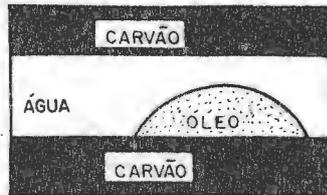


B) ESPALHAMENTO NO EQUILÍBRIO



-COLISÃO DA PARTÍCULA DE CARVÃO C/ O ÓLEO ADERENTE

C) ANTES DO CONTATO



D) ESTADO PENDULAR DO ÓLEO



E) ESTADO CAPILAR



TABELA 19 - TESTE QUALITATIVO DE HIDROFOBICIDADE
PARA CARVÕES

CARVÃO	GRANULOMETRIA (μm)	RESISTÊNCIA ELÉTRICA ($\cdot 10^4 \Omega$)	
		A	B
Leão	250 x 100	16	12
	100 x 44	14	16
	44 x 0	14	12
Concentrado de Flotação (Leão)	250 x 100	—	16
	100 x 44	—	20
	44 x 0	—	12
Urussanga	250 x 100	3000	10.000
	100 x 44	α	α
	44 x 0	α	α

OBS.: Preparo da emulsão A - Solução inicial óleo diesel e carvão (Resistência elétrica do branco: α no medidor)

Preparo da emulsão B - Solução inicial água destilada e carvão (Resistência elétrica do branco: carvão Leão $9 \times 10 \text{k}\Omega$; Urussanga $20 \times 10 \text{k}\Omega$, $10 \times 10 \text{k}\Omega$; e $10 \times 10 \text{k}\Omega$, respectivamente).

mecanismo pelo qual o floco de estrutura aberta expulsa o ar e a água retidos devido a sua hidrofobicidade, ocasionando uma forte interação com o óleo. No entanto, no caso de Leão, as suas características de baixo hidrofobicidade não permitem a ocupação unicamente pelo óleo de sua superfície, fazendo com que as forças resultantes do efeito entrópico sejam fracas, o que justifica a baixa consistência dos flocos formados.

IV.2. EFEITO DO TIPO DE ÓLEO

Foram testados diferentes tipos de óleos quanto a sua natureza e composição química e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20, em função da recuperação de matéria carbonosa e teor de cinzas no concentrado.

Nota-se que para baixas concentrações de heptano na polpa, a recuperação de matéria carbonosa foi nula (i.é. não houve a formação de um produto flotado). Entretanto, a maiores concentrações, a recuperação atingiu um valor de 94% e um teor de cinzas no concentrado de 40,4%. Isto pode ser justificado pelo fato de que a adsorção de um hidrocarboneto na superfície carbonosa é função do número de grupos $\text{CH}_{(2)}$ em sua cadeia. Assim, o heptano, que possui sete destes grupos em sua cadeia, necessita maiores concentrações em solução para que atinja os níveis de adsorção e hidrofobicidade necessários à flocculação e flotação das partículas carbonosas. Já o óleo diesel, que é uma mistura preponderante de alcanos com 18 a 20 grupos $\text{CH}_{(2)}$, atinge uma maior seletividade a uma menor concentração.

No caso dos óleos A e B testados, os resultados apresentaram uma alta recuperação da matéria carbonosa porém, com um valor elevado de cinzas no concentrado. A baixa seletividade pode ser explicada pela presença majoritária de ácidos carboxílicos na composição química destes óleos, os quais encontram-se dissociados a um valor neutro de pH. Esta natureza polar concorre para uma adsorção não seletiva, adsorvendo-se tan-

TABELA 20 - RECUPERAÇÃO EM MATÉRIA CARBONOSA E CINZAS
NO CONCENTRADO UTILIZANDO DIFERENTES ÓLEOS
NA FLOTAÇÃO AGLOMERANTE DO CARVÃO DE LEÃO.

ÓLEO	CONCENTRAÇÃO (%)	R M C (%)	CINZAS NO CONCENTRADO (%)
HEPTANO'	0,6	-	-
HEPTANO'	6,3	94,2	40,4
ÓLEO DIESEL	0,6	80,2	30,5
ÓLEO A	0,6	88,9	40,9
ÓLEO B	0,6	88,1	40,4
ÓLEO C	0,6	62,2	41,5
ÓLEO DE PINHO	0,06	66,3	36,3
ÓLEO DE PINHO	0,6	96,2	43,0
ÓLEO DE PINHO"	0,6	96,7	43,6

' óleo com pureza pró análise (demais óleos com pureza comercial)

" experimento sem adição de álcool etílico

ÓLEO A: Ác. oléico 56,0%
 Ác. linoléico 26,0%
 Ác. palmítico 8,3%
 Outros ácidos 9,7%
 Nome comercial: óleo de amendoim¹⁶⁵

ÓLEO B: Ác. ricinoléico 87,4%
 Ác. oléico 7,4%
 Ác. linoléico 3,1%
 Hidrocarbonetos saturados 2,4%
 Nome comercial: óleo de rícino¹⁶⁵

ÓLEO C: Ác. laúrico 45,4%
 Ác. mirístico 18,0%
 Ác. palmítico 10,5%
 Ác. cáprico 8,4%
 Ác. oléico 7,5%
 Ác. caprílico 4,8%
 Outros ácidos 4,8%
 Nome comercial: óleo de coco¹⁶⁵

to na matéria inorgânica presente (Fe_2O_3 , Al_2O_3 e outros) pela parte polar de sua estrutura, como na matéria carbonosa pela parte apolar.

O óleo C testado, composto igualmente de ácidos carboxílicos, apresentou nos testes realizados seletividade semelhante à obtida pelos óleos A e B, embora a recuperação da matéria carbonosa tenha sido inferior. A justificativa de tal comportamento pode ser o menor número de grupos CH_2 na estrutura dos ácidos carboxílicos preponderantes no óleo C (de 12 a 14 grupos) em relação aos óleos A e B (de 18 a 20 grupos).

Os testes realizados com óleo de pinho apresentaram altos valores de recuperação da matéria carbonosa, embora o teor de cinzas no concentrado tenha sido superior aos obtidos com óleo diesel à idêntica concentração. Em adições de óleo condizentes ao processo de flotação convencional (0,06%) os resultados assemelharam-se aos obtidos com o mesmo carvão em trabalhos anteriores^{7, 139}. A menor seletividade do óleo de pinho pode ser justificada pela composição química deste óleo, constituído de terpineóis, que lhe permitiria uma adsorção de menor natureza hidrofóbica, e pela sua alta capacidade espumante (arraste). Esta última ficou evidenciada em teste realizado sem a adição de álcool à polpa e que apresentou idêntico resultado ao obtido quando da adição normal de álcool.

Com os resultados destes testes, procurou-se também uma correlação entre as respectivas densidades e viscosidades dos óleos utilizados e a eficiência atingida no processo de flotação aglomerante. À semelhança de trabalhos anteriores de ou-

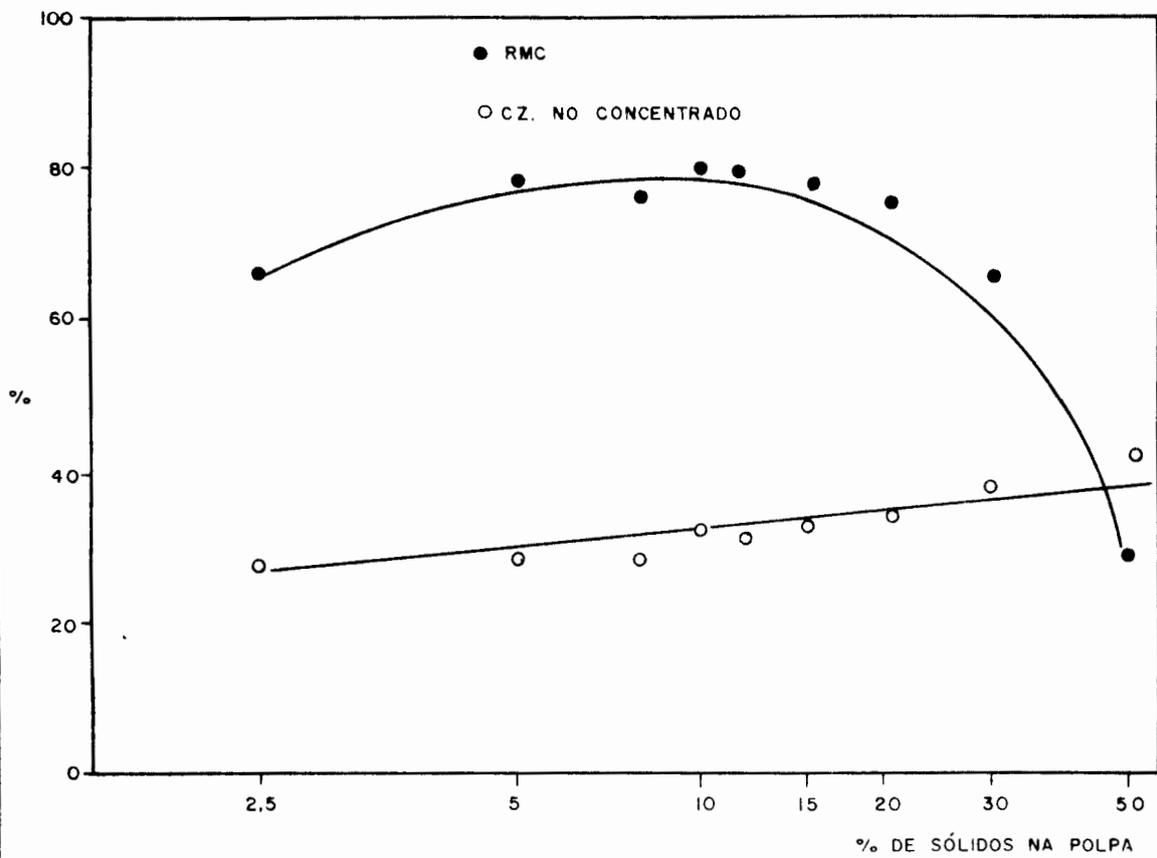
·
tros autores^{145, 160}, não se obteve qualquer relação consistente.

IV.3. EFEITO DA DENSIDADE DE POLPA

A recuperação de matéria carbonosa e o teor de cinzas no concentrado são funções da densidade de sólidos em suspensão, como se pode apreciar na Figura 36, para uma concentração fixa de óleo (0,6% em peso de carvão). A máxima recuperação ocorreu no intervalo 5-20% de sólido, enquanto o teor de cinzas no concentrado aumentou linearmente com a densidade de polpa. Estes resultados mostram que a eficiência da flotação aglomerante é menos susceptível ao conteúdo de sólidos na polpa do que a flotação convencional de carvões, a qual tem um intervalo ótimo bem mais restrito (10-12%). Este fato pode ser justificado pelas variações em densidade aparente que as unidades bolha-aglomerado experimentam em função da concentração de sólidos. Assim, a densidade dos aglomerados flotados aumenta com a concentração de sólidos para uma dosagem de óleo constante. Porém, o uso de bolhas de tamanho pequeno na flotação dos flocos aumenta a área interfacial sólido/ar, diminuindo grandemente o valor da densidade do conjunto bolhas-floco. Isto permite a flotação em um amplo intervalo de concentrações de sólidos até atingir-se um valor máximo que no caso fica em torno de 20%.

A diminuição da recuperação da matéria carbonosa para altas concentrações de sólidos em suspensão é ocasionada provavelmente também por fatores do tipo cinético associados com a elevada viscosidade do sistema e à diminuição do número de bolhas formadas. Estes fatores concorrem para uma menor probabilidade de encontros efetivos bolha-floco.

FIGURA 36: EFEITO DA DENSIDADE DE POLPA NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



IV.4. EFEITO DO pH

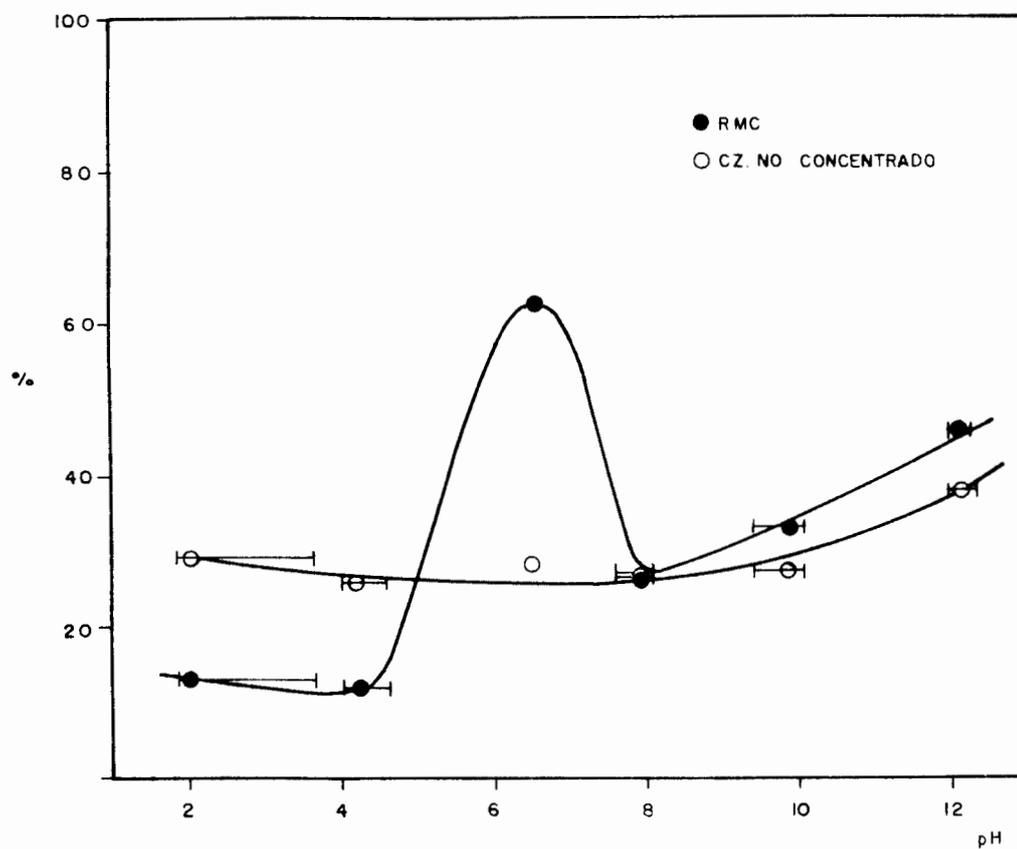
O efeito do pH no processo de aglomeração oleosa é apresentado na Figura 37. Nota-se que o valor máximo de recuperação de carvão foi obtido ao pH natural da polpa, aproximadamente 6,5, e que o teor de cinzas aumentou somente para valores maiores do que pH 10.

A influência do pH do meio na flotação aglomerante de finos de carvão é bastante complexa e de difícil interpretação devido à interferência deste fator nos diversos processos interfaciais simultaneamente presentes. Assim, o pH determina as características interfaciais dos sistemas líquido (água)/líquido (óleo), sólido heterogêneo (carvão e seus constituintes orgânicos e inorgânicos)/líquido, e da interação destes sistemas com a fase gasosa (ar), bem como interveem na solubilidade do sólido, principalmente dos seus constituintes inorgânicos.

Em particular, quatro processos são altamente dependentes do pH do meio, a saber: (a) a carga superficial e os potenciais eletrocinéticos e superficial do carvão; (b) as propriedades físico-químicas do óleo; (c) a adesão bolha-partícula e (d) a solubilidade da matéria inorgânica presente.

Segundo alguns autores^{135, 160}, a máxima recuperação da matéria carbonosa na flotação convencional ocorrerá quando a carga superficial no carvão for nula, já que sob esta condição a adsorção do óleo seria favorecida e, portanto, o carvão atingiria uma maior hidrofobicidade. Os íons H^+ e OH^- são con-

FIGURA 37: EFEITO DO pH NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



siderados os íons determinantes de potencial (I.D.P.) do carvão^{133, 165}, e logo, o ponto de carga zero (p.c.z.) poderá ser determinado medindo-se as adsorções relativas desses íons na interface carvão/solução aquosa, sob condições constantes do meio.

O ponto de carga zero do carvão de Leão foi obtido de terminando a mudança rápida do pH de uma solução à qual era adicionada uma quantidade fixa de carvão finamente dividido. Este método tem sido utilizado por vários autores para a estimativa do p.c.z. de diversos minerais^{167, 168}. A quantidade de carvão adicionada foi de 10 gramas e o pH final da suspensão foi determinado após um tempo fixo de 3 minutos. A Figura 38 mostra que o ponto de carga zero do carvão de Leão de granulometria 250 μm x 0 ocorreu a pH 6,0, enquanto para uma granulometria menor (44 μm x 0) situou-se a pH 7,2 (Figura 39). Esta variação do p.c.z. provavelmente decorre do aumento da quantidade de matéria inorgânica presente em ambas amostras (47,6% e 78,0% de cinzas, respectivamente). É preciso assinalar que, via de regra, o pH final medido não foi um valor de equilíbrio e, portanto, os valores de pH não podem ser empregados no cálculo de carga superficial do carvão. Assim, deve-se considerar estes valores apenas qualitativamente. Experimentos quantitativos estão sendo levados a efeito com amostras puras deste carvão.

Foi estimado também o ponto isoelétrico (p.i.e.) através de medições da taxa de sedimentação de suspensões deste carvão.

FIGURA 38: PONTO DE CARGA ZERO ESTIMADO PARA O CARVÃO DE LEÃO
(GRANULOMETRIA 250 μm x 0)

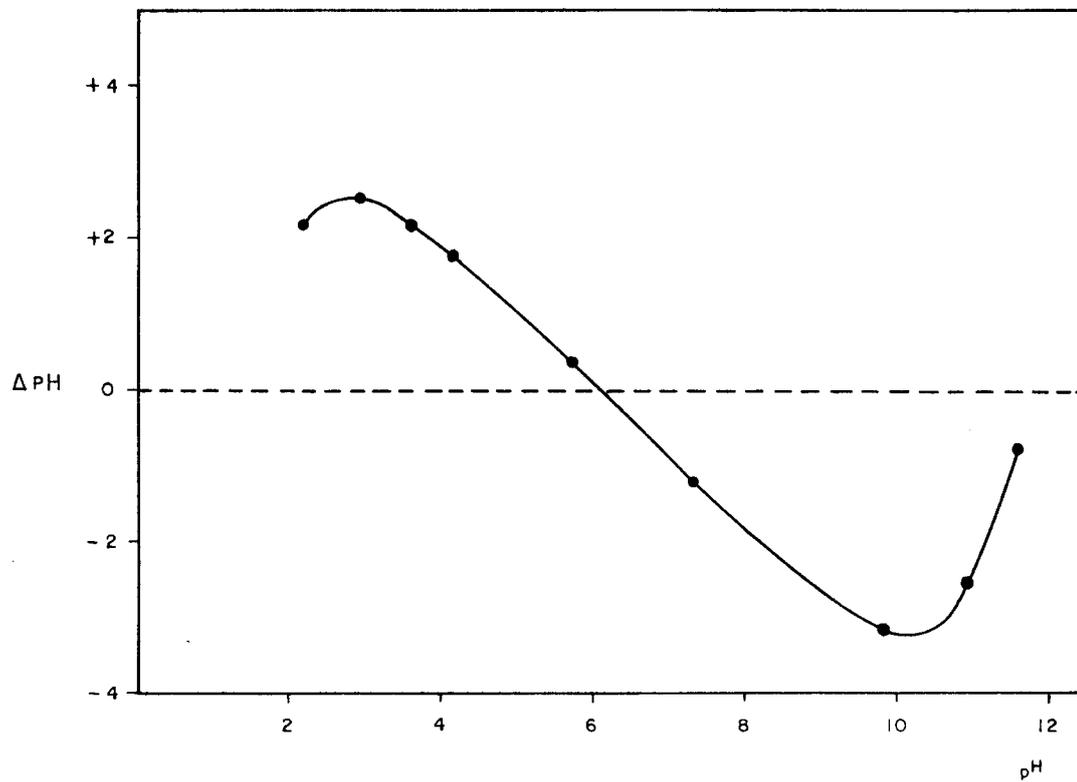
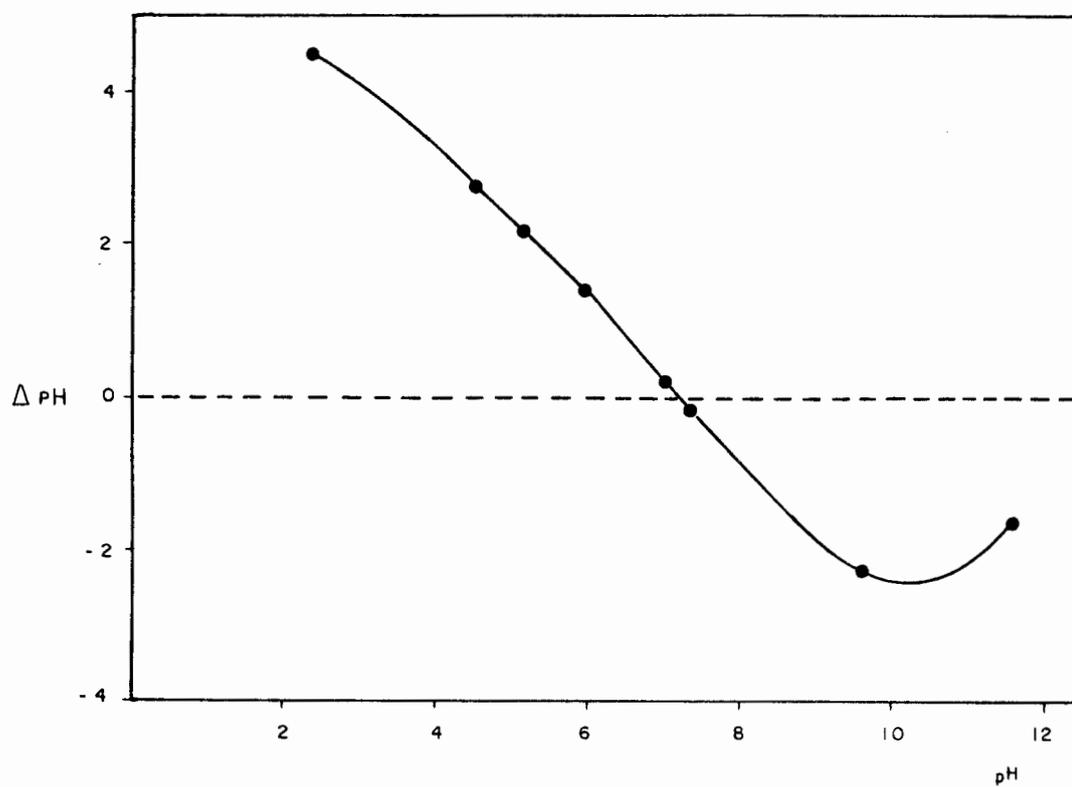


FIGURA 39: PONTO DE CARGA ZERO ESTIMADO PARA O CARVÃO DE LEÃO
(GRANULOMETRIA 44 μm e 0).



vão em soluções de força iônica constante (5×10^{-3} M NaCl). As taxas mais rápidas de sedimentação ocorreram a valores de pH menor do que 3,0 e, logo, de acordo com a teoria¹⁶⁹, o p.i.e. deverá encontrar-se nesta região do pH. As diferenças entre os valores do p.c.z. e do p.i.e. indicam que provavelmente há a adsorção de íons dissolvidos na interface carvão/solução. Entretanto, devido a natureza heterogênea do carvão, uma determinação absoluta do ponto isoelétrico deveria ser realizada por outros métodos (eletrosmose, eletroforese, etc.).

Uma comparação das Figuras 37 e 38, permite concluir que no caso do carvão de Leão, a máxima recuperação da matéria carbonosa ocorreu no p.c.z. Por outra parte, a diminuição da recuperação da matéria carbonosa e ainda, da seletividade do processo para valores baixos de pH, indicam que há uma diminuição da adsorção do óleo diesel na interface carvão/solução neste intervalo. Este comportamento pode ser justificado em função do mecanismo de adsorção pertinente. Como visto anteriormente, o processo de adsorção envolve contribuições de natureza eletrostática e hidrofóbica, sendo que a primeira decorre da carga que o óleo obtém devido a suas impurezas ou as impurezas (tensoativas) do meio aquoso (carga negativa). Nestas duas contribuições, a de natureza hidrofóbica tende a ser energeticamente maior, dependendo do número de grupos CH_2 na cadeia do óleo (regra de Traube). Assim, a diminuição do pH, que resulta em um aumento da carga líquida positiva na interface carvão/solução favorecido pela solubilidade a baixos pH de íons Al^{+3} , Fe^{+3} , Ca^{+2} e outros, pode concorrer a que haja uma adsorção de

natureza eletrostática do óleo na superfície do carvão. Porém, esta mesma carga superficial acarreta um aumento da interação da água com a partícula (de natureza também eletrostática), não possibilitando o deslocamento da fase aquosa pelo efeito entrópico (isto é, o deslocamento da fase aquosa não implicaria em um ganho considerável de entropia no sistema).

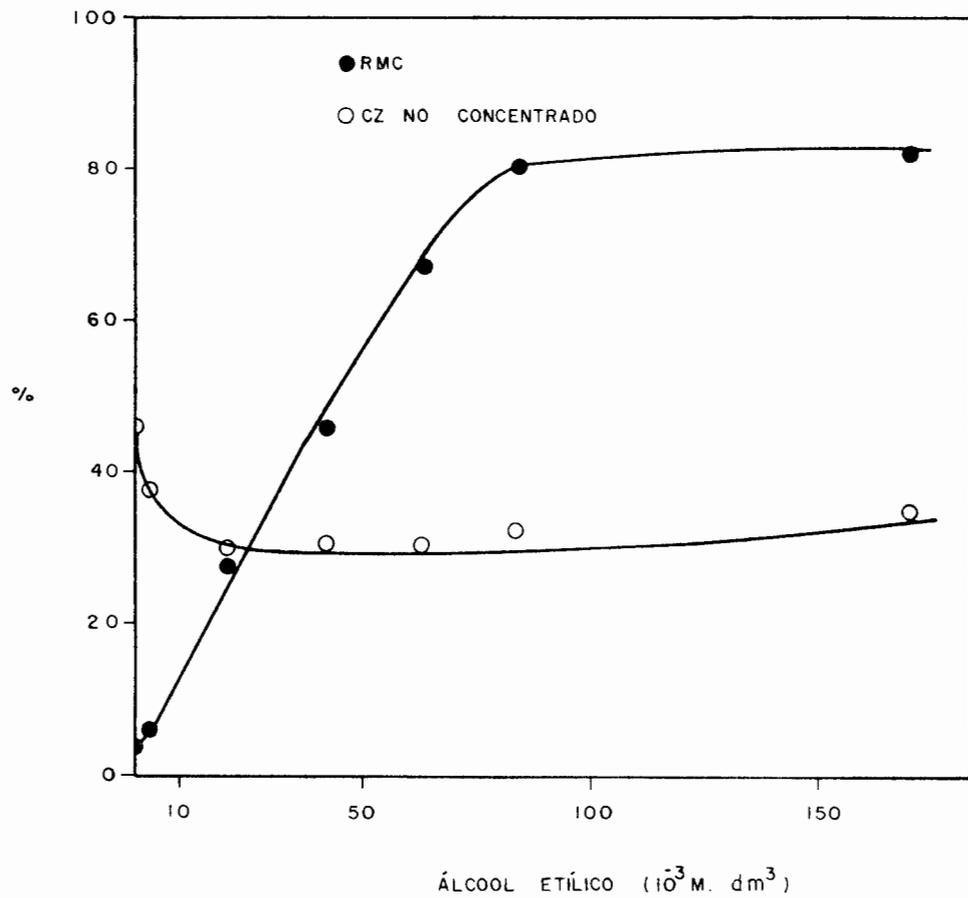
A interpretação do comportamento do processo de aglomeração oleosa a valores de pH acima de 8 pode estar baseada na proximidade destes valores aos pontos de carga zero dos constituintes inorgânicos (a exceção de SiO_2). Isto acarretaria uma menor carga líquida na interface carvão/solução ou partícula mista/solução (Figura 38), ocasionando uma maior recuperação da matéria carbonosa e uma queda na seletividade do processo neste intervalo de pH (Figura 37).

IV.5. ADIÇÃO DE ÁLCOOL

A flotação dos aglomerados oleosos mostrou-se altamente dependente da adição de álcool etílico conforme apresenta-se na Figura 40. A recuperação aumentou quase linearmente com a concentração de álcool em solução, atingindo 80% para $8,4 \times 10^{-2}$ M. Por outra parte, ocorreu um decréscimo no teor de cinzas nos aglomerados (45% a 30%), embora excessos na concentração de álcool produziram um leve aumento nesse teor.

O álcool etílico não apresentou ação coletora como foi constatado em experimento na ausência de óleo diesel. O efeito do álcool etílico sobre a recuperação de carvão no processo de aglomeração oleosa provavelmente deve-se a sua capacidade de diminuir o tamanho de bolhas e evitar a sua coalescência^{55,170}. Assim, considerando o maior número de bolhas presentes e o menor tamanho destas, haverá um maior número de choques efetivos bolha-floco necessários à flotação dos aglomerados, possibilitando a sua separação da polpa.

FIGURA 40: EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁLCOOL NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



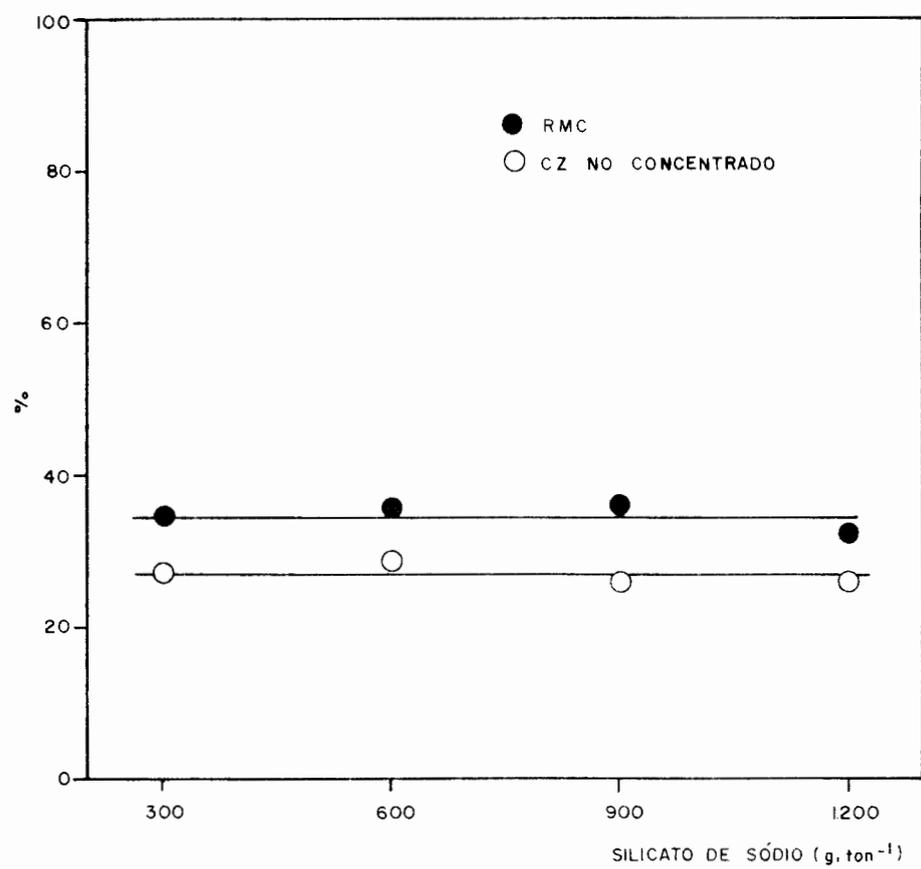
IV.6. EFEÍTO DA ADIÇÃO DE DEPRESSOR DA MATÉRIA INORGÂNICA

A Figura 41 apresenta o efeito da adição de silicato de sódio à polpa como depressor da matéria inorgânica no processo de flotação aglomerante de finos do carvão de Leão. Os testes foram realizados a um pH inicial de 6,10 mas medições do pH final indicaram que este eleva-se a 7,60 (medido após a retirada do produto flotado). Os índices de teor de cinzas no concentrado encontraram-se ao redor de 26% para as quatro concentrações de silicato de sódio testadas, permanecendo a recuperação da matéria carbonosa praticamente constante em 35%.

Os resultados obtidos permitem concluir que a seletividade do processo não é incrementada pela adição de silicato de sódio, já que os teores de cinzas no concentrado são semelhantes aos obtidos sem a adição de agentes depressores. Entretanto, o efeito do silicato de sódio sobre a recuperação da matéria carbonosa apresenta-se de difícil comparação pela variação do pH durante o processo. Isto implica na incerteza do valor de recuperação da matéria carbonosa com o qual deve ser comparado o valor médio obtido com a adição do depressor. Em particular, a recuperação obtida (aproximadamente 35%) assemelha-se à atingida a pH 7,6 (pH final do processo) (Figura 37) sem a adição de silicato de sódio.

Os resultados obtidos na flotação convencional do carvão de Leão na presença de silicato de sódio como depressor da matéria inorgânica indicaram uma maior seletividade do processo¹³⁹. Foram obtidas reduções do teor de cinzas de 38,5% a 30,6%

FIGURA 41: EFEITO DA ADIÇÃO SILICATO DE SÓDIO COMO DEPRESSOR DE CINZAS NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



no concentrado com a adição deste depressor, embora a recuperação da matéria carbonosa tenha também se reduzido de 88,0% a 59,7% na fração 600 μm x 0. Quando feito o deslame na alimentação a 74 μm , a recuperação da matéria carbonosa chegou a 80,6% e o teor de matéria inorgânica no concentrado restringiu-se a 28,5% (para 9% na alimentação). Estes resultados de flotação convencional foram justificados pela não flotação das partículas argilosas, mistas e das partículas ultrafinas responsáveis pelo "slime coating", as quais foram depressadas pelo silicato de sódio¹³⁹. No caso da flotação aglomerante, a alta hidrofobicidade dos flocos formados no processo, conferida pela quantidade de óleo adicionado (cerca de dez vezes maior do que no processo de flotação convencional) impediria o recobrimento das unidades flotáveis pelas lamas presentes ("slime coating"), independentemente da concentração de silicato de sódio em solução, reduzindo assim a aglomeração de mistos por um simples mecanismo hidrofóbico com uma conseqüente queda na recuperação da matéria carbonosa. De fato, nos testes realizados com concentrações crescentes de óleo diesel, o teor de cinzas no concentrado diminuiu até um valor de 22% a 30% de óleo adicionado, com uma recuperação de matéria carbonosa de 45% (Figura 32).

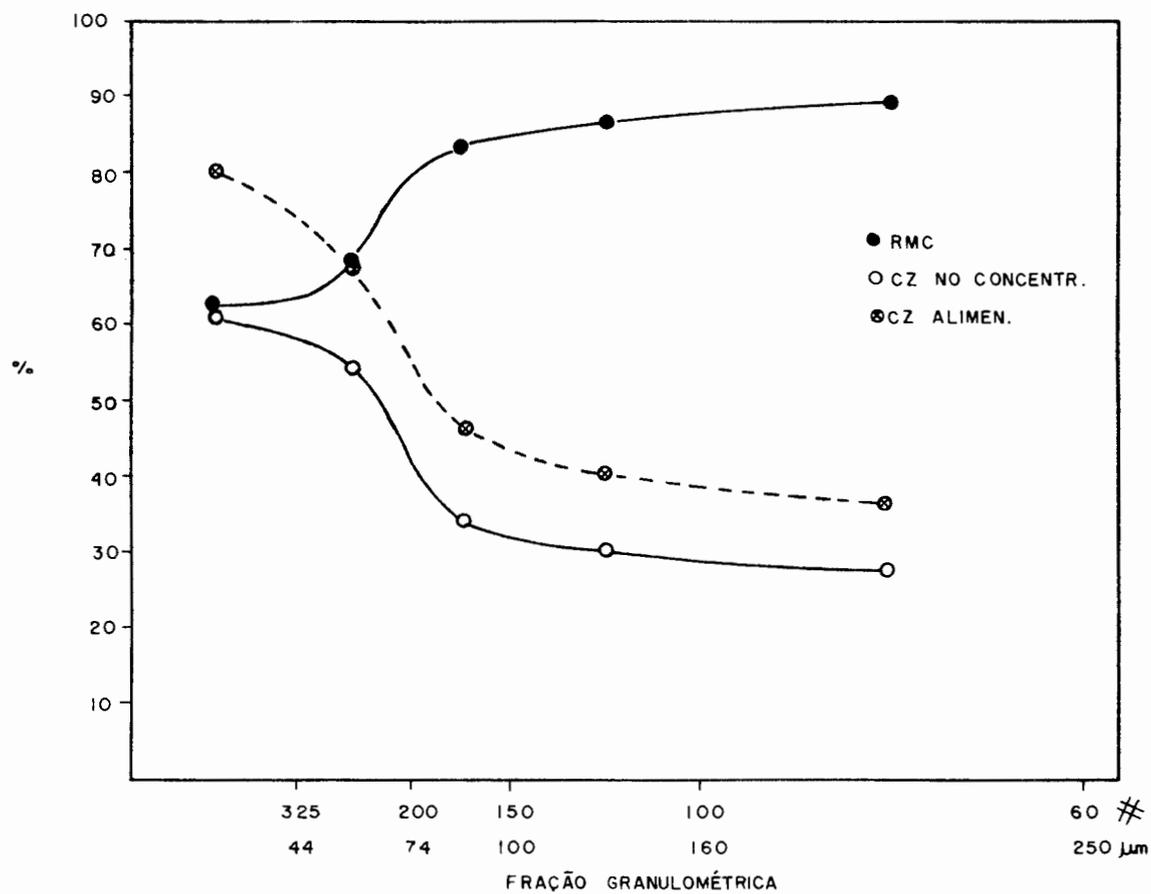
IV.7. EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Os testes de flotação aglomerante de carvão de Leão foram realizados para várias frações granulométricas e os resultados apresentados na Figura 42 estão plotados em função do diâmetro médio aritmético da fração. Na mesma figura, também são apresentados os teores de cinzas iniciais para cada fração granulométrica.

Os resultados indicaram que a máxima recuperação em matéria carbonosa com o mínimo teor de cinzas ocorreu para a maior fração granulométrica testada (250 x 150 μm). Nota-se na figura que uma diminuição no tamanho da partícula resultou em menores níveis de recuperação da matéria carbonosa e teores mais altos de cinzas no concentrado. Uma comparação entre as curvas dos teores de cinza na alimentação e cinza no concentrado sugere que a eficiência do processo de flotação aglomerante depende do conteúdo de cinzas na alimentação e, portanto, os melhores rendimentos obtidos nas granulometrias mais graúdas decorreria do seu menor teor inicial de cinzas.

Logo, há necessidade de introduzir-se um parâmetro que permita comparar a eficiência a distintas granulometrias e que seja independente da qualidade do produto a ser processado. Tecnologicamente, o produto ideal de um processo de beneficiamento de carvão deve ter o máximo da matéria carbonosa alimentada ao processo com um teor mínimo de cinzas. Portanto, interessa maximizar a eficiência dada por:

FIGURA 42: EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA ALIMENTAÇÃO NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



(máx)Eficiência = (máx)RMC x (máx)rejeição de cinzas

Sendo que a rejeição de cinzas é igual a:

$$\frac{CZR}{CZA} \times \frac{\text{massa rejeito}}{\text{massa alimentação}} = \frac{CZR}{CZA} \times (1 - RB)$$

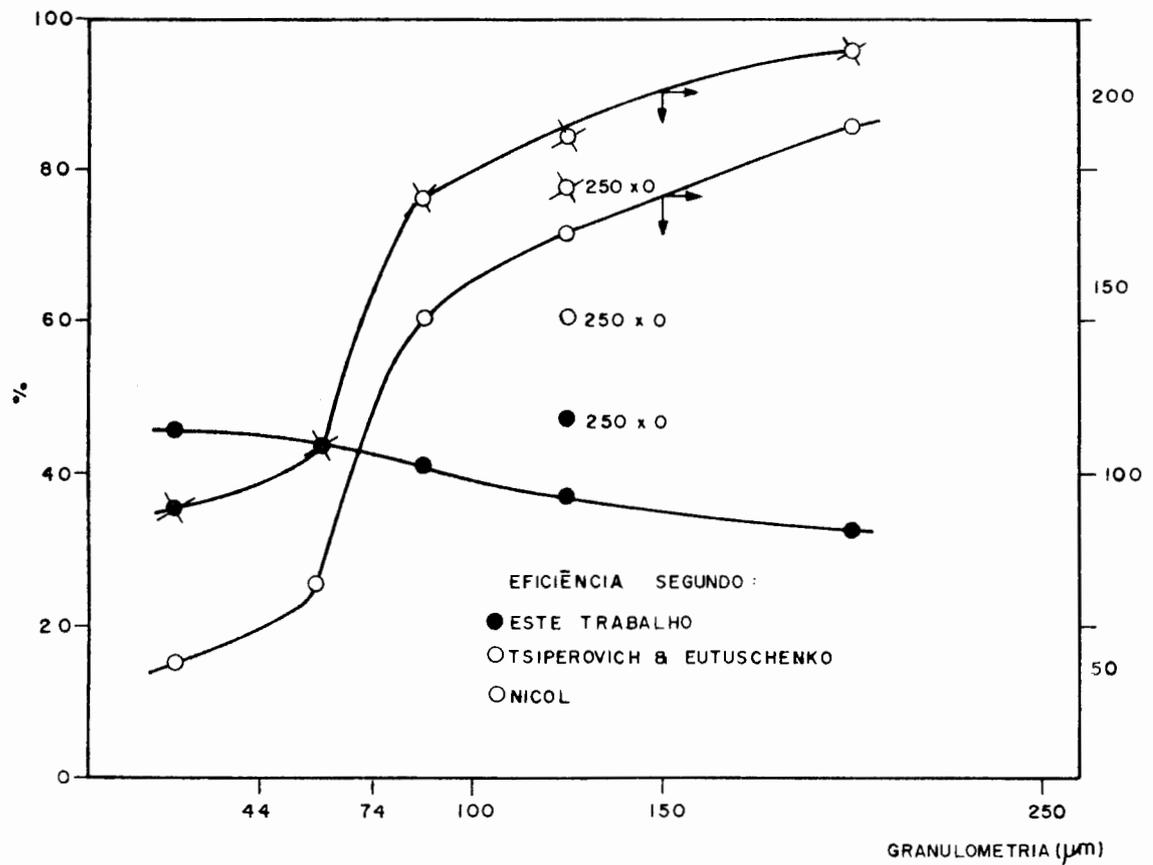
Com RB igual a recuperação em massa bruta. A eficiência do processo seria então:

$$Ef = RMC \times (1 - RB) \times \frac{CZR}{CZA}$$

Este parâmetro variará entre 0 e 100% e está plotado em função da granulometria na Figura 43 para as mesmas frações anteriores. Pode-se observar que a eficiência do processo de flotação aglomerante aumenta para os tamanhos de partículas menores devido, provavelmente, a maior liberação de partículas que contêm matéria carbonosa. Este resultado é muito importante pois demonstra que o processo de flotação aglomerante aumenta seu rendimento para tamanhos de partículas em que os outros processos de beneficiamento se tornam ineficientes. Por exemplo, bons rendimentos na flotação espumante de finos de carvão de Leão foram obtidos deslamando a alimentação das frações finas ($-74 \mu\text{m}$)¹³⁹. Nota-se também que a eficiência calculada para a fração total ($250 \mu\text{m} \times 0$) é da mesma ordem de magnitude do que a obtida para as frações mais finas (aproximadamente - 45%).

É interessante comparar o índice de eficiência definido neste trabalho com aqueles utilizados por outros autores. Na mesma Figura 43 foram plotados os índices de eficiência propostos por Nicol e colaboradores¹⁷⁰ e Tsiperovich e Eu-

FIGURA 43: VALORES DOS DIFERENTES ÍNDICES DE EFICIÊNCIA PARA AS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS PROCESSADAS POR AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



tuschenco¹⁷¹. Estes índices são definidos por:

$$E_f = RMC \times \frac{CZR}{CZC} \quad (\text{Nicol e colaboradores})$$

$$E_f = RB \times \frac{CZR}{CZC} \quad (\text{Tsiperovich \& Eutuschenko})$$

A figura indica que distintas definições do índice correspondem efeitos diferentes do tamanho de partícula sobre a eficiência do processo. Porém, esta divergência justifica-se porque os índices dos autores mencionados não levam em consideração o fato de estar-se processando uma alimentação cujo teor de cinzas está variando (e aumentando) para as frações menores.

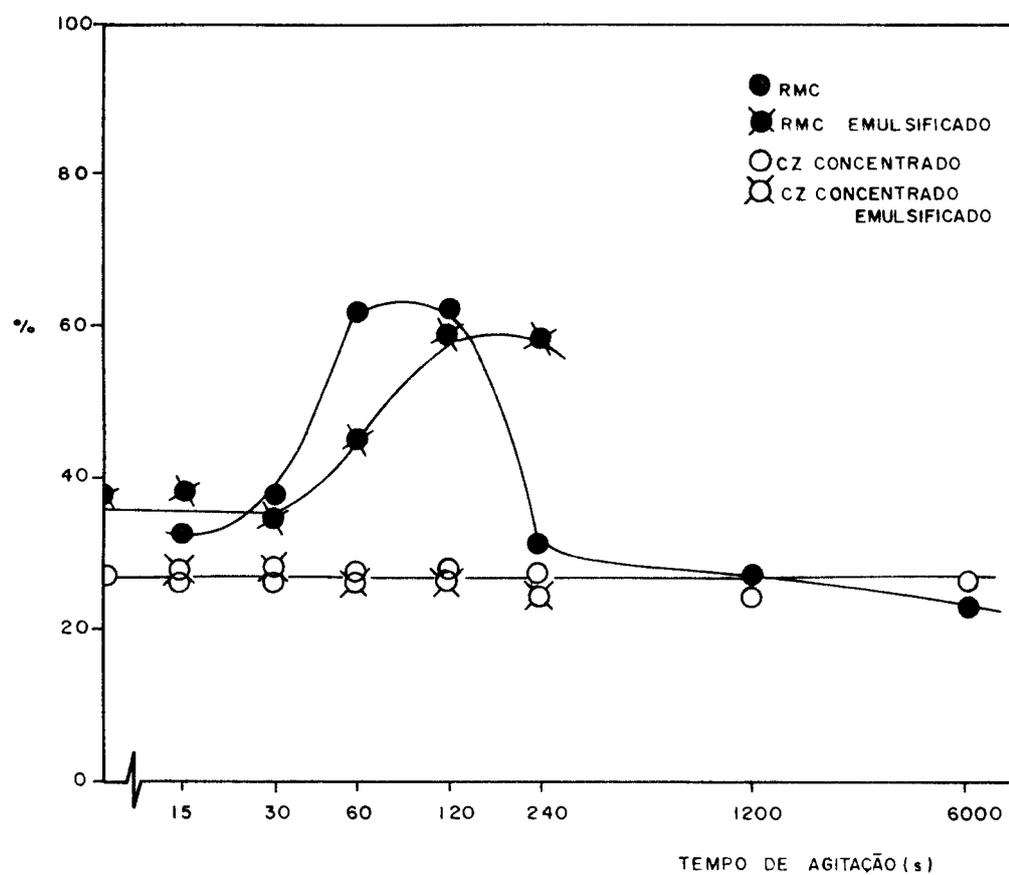
IV.8. EFEITO DO TEMPO DE AGLOMERAÇÃO E DA EMULSIFICAÇÃO PRÉVIA DO ÓLEO

Nos testes de flotação aglomerante realizados, distinguiu-se três etapas: a) condicionamento da polpa; b) etapa de aglomeração (a 2.000 rpm e tempo variável) na qual adiciona-se previamente o óleo diesel, e c) etapa de flotação (a 3.000 rpm e tempo de 1 minuto) na qual adiciona-se previamente o álcool etílico.

A Figura 44 apresenta o efeito do tempo de aglomeração e da adição de óleo emulsificado sobre os parâmetros da flotação aglomerante de finos de Leão. Pode-se observar que enquanto a recuperação da matéria carbonosa mostrou um máximo para 1 - 2 minutos de aglomeração, a qualidade dos aglomerados quanto ao teor de cinzas foi independente deste parâmetro. A adição de óleo previamente emulsificado teve similar influência à anterior na recuperação da matéria carbonosa e no teor de cinzas no concentrado, mas o máximo na recuperação ocorreu a tempos de aglomeração levemente maiores (2 - 4 minutos). Porém, os valores absolutos da medida de eficiência atingiram os mesmos níveis anteriores, condizendo com resultados obtidos por outros autores¹⁵⁰.

A forma das curvas obtidas é semelhante às curvas de crescimento reputadas à aglomeração esférica¹⁷³ e, portanto, pode-se distinguir as seguintes etapas: a) regime de 'crescimento zero'; b) regime de 'crescimento rápido' e, c) regime de equilíbrio (correspondendo ao máximo de recuperação da matéria

FIGURA 44: EFEITO DO TEMPO DE AGITAÇÃO E EMULSIFICAÇÃO PRÉVIA NO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO OLEOSA.



carbonosa). No entanto, tratando-se de flotação aglomerante de flocos de baixa consistência, um prolongado tempo de aglomeração produz a degradação irreversível dos flocos, resultando numa diminuição de seu tamanho e, num conseqüente decréscimo da recuperação da matéria carbonosa.

O efeito do óleo na formação e crescimento dos aglomerados oleosos efetiva-se provavelmente pelos seguintes sub-processos¹⁵⁰:

- i) Emulsificação da fase oleosa;
- ii) Distribuição das gotículas de óleo no líquido;
- iii) Coalescência das gotículas de óleo com as partículas carbonosas;
- iv) Floculação pendular das partículas carbonosas recobertas de óleo.

Se se supõe que os processo i) e ii) são determinantes da cinética do processo de aglomeração oleosa, esta experimentaria um ganho com a emulsificação prévia do óleo. Porém, os resultados obtidos indicaram que tal não ocorreu e que foram necessários maiores tempos de aglomeração para atingir-se o regime de equilíbrio utilizando o óleo pré-emulsificado. Isto significa que a emulsificação do óleo é mais intensa no próprio regime hidrodinâmico impingido à polpa do que no agitador utilizado. Deve-se ressaltar que este resultado é válido para a concentração de óleo utilizada (10%) e que a emulsificação prévia do óleo provavelmente represente uma vantagem na cinética do processo quanto este empregar maiores densidade de polpa,

conforme resultados anteriormente obtidos por outros autores¹⁵⁰.

IV.9. ESTUDO DE CIRCUITOS

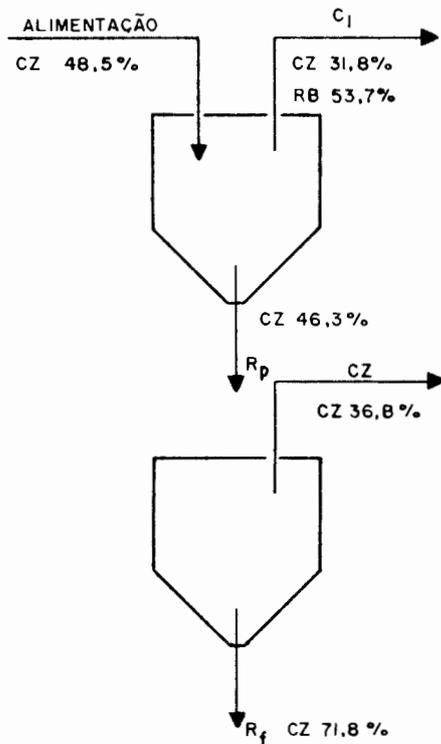
Foram analisados dois tipos de circuitos para o processo de flotação aglomerante de finos do carvão de Leão. O primeiro circuito constou da reflotação do rejeito visando aumentar a recuperação da matéria carbonosa e o segundo objetivava diminuir o teor de cinzas do concentrado através da reflotação deste. As etapas de reflotação do rejeito e do concentrado obtidos na primeira etapa de flotação foram efetivados sem nova adição de óleo ou álcool, sob uma agitação de 3.000 rpm durante o período de um minuto.

A Figura 45 apresenta os resultados obtidos com ambos os circuitos, bem como a aplicação do segundo circuito à fração 250 μm x 150 μm . Estes circuitos obtiveram os objetivos previamente traçados. Assim, a recuperação da matéria carbonosa no circuito I passou de 71% a 78% com um teor de cinzas final no concentrado de 32,3%. No circuito II, o teor de cinzas no concentrado diminuiu de 31,6% para 26,1%, com 56% de recuperação da matéria carbonosa. Da mesma forma, a aplicação deste circuito à fração 250 x 150 μm obteve um teor de cinzas no concentrado final de 21,2% a partir de um teor de cinzas inicial de 32,3%. Neste caso, o menor grau de liberação das partículas concorre a uma menor recuperação da matéria carbonosa (50%), pois a mesma fração, em uma única etapa de flotação, obteve uma recuperação de 89,8% da matéria carbonosa com um teor de cinzas no concentrado de 27,4%.

Foram calculados os índices de eficiência para cada

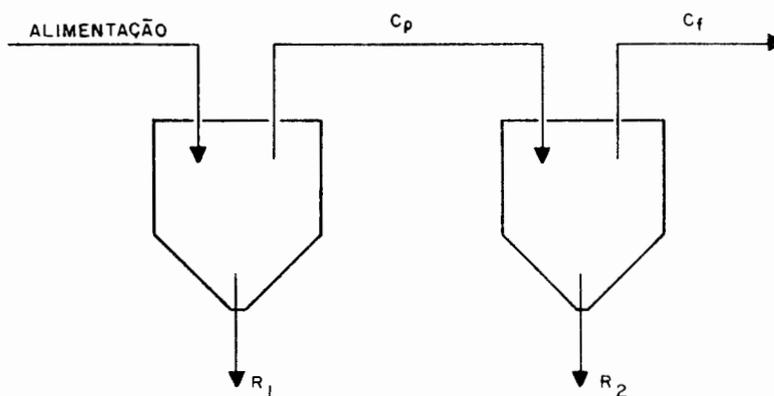
FIGURA 45: CIRCUITOS ESTUDADOS.

A) CIRCUITO I - REFLOTAÇÃO DO CONCENTRADO



CZ CONCENTRADO FINAL 32,3 %
RMC 77,9 %
ÍNDICE DE EFICIÊNCIA 47,1 %

B) CIRCUITO II - REFLOTAÇÃO DO REJEITO



250 μm x 0

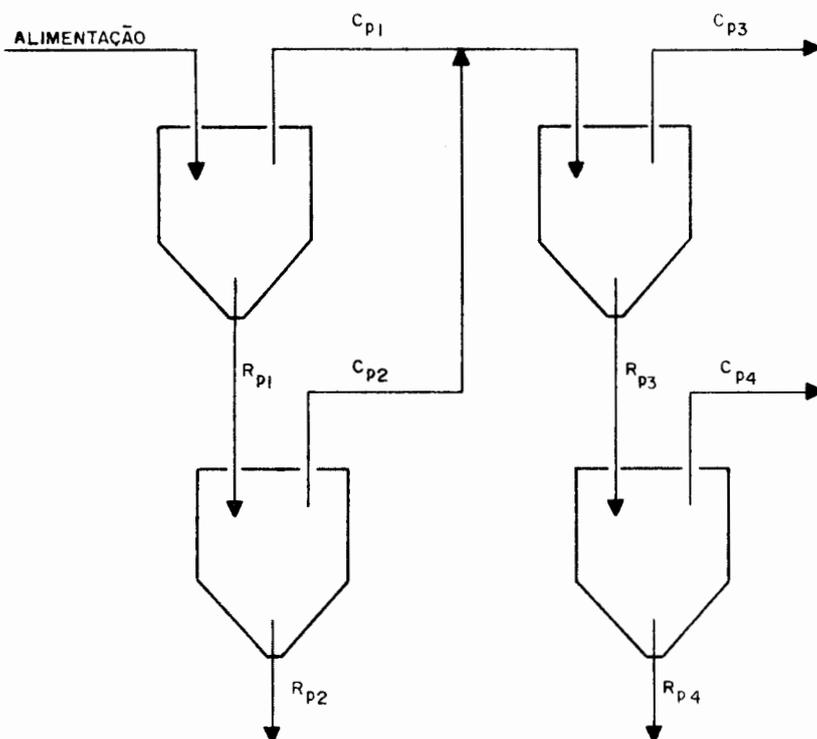
CZ ALIMENTAÇÃO 48,4 %
CZ R_1 69,1 %
CZ R_2 45,2 %
CZ C_p 31,6 %
CZ CONCENTRADO FINAL 26,1 %
RMC 56,1 %
ÍNDICE DE EFICIÊNCIA 44,3 %

250 μm x 100 μm

CZ ALIMENTAÇÃO 33,2 %
CZ R_1 47,4 %
CZ R_2 31,9 %
CZ C_p 27,4 %
CZ CONCENTRADO FINAL 21,2 %
RMC 50,1 %
ÍNDICE DE EFICIÊNCIA 36,8 %

circuito e os valores obtidos apresentaram-se comparativamente similares indicando que a recuperação da matéria carbonosa e a rejeição de cinzas do processos se contrapõem para a obtenção de um produto que maximize um destes parâmetros. A partir destes resultados sugere-se um terceiro circuito alternativo pela combinação de etapas dos circuitos anteriores visando a obtenção de um produto com uma alta recuperação da matéria carbonosa e um baixo teor de cinzas no concentrado (da ordem de 27%). A Figura 46 apresenta o circuito III proposto.

FIGURA 46: CIRCUITO ALTERNATIVO PROPOSTO.



CZ CONCENTRADO FINAL 26,8

RMC 72,9 %

ÍNDICE DE EFICIÊNCIA 51,1 %

V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos na aglomeração oleosa de finos de carvão de Leão (RS) e Urussanga (SC) são possíveis as seguintes conclusões:

1. O processo de aglomeração oleosa (flotação aglomerante) apresentou-se eficiente no beneficiamento da fração 250 μm x 0 do efluente final do Lavador de Leão. Foi possível obter um produto com um teor médio de cinzas de 30% com alta recuperação da matéria carbonosa (aproximadamente 80%). Este rendimento pode ser melhorado utilizando-se um circuito de aglomeração com várias etapas de processamento.

2. O tipo de produto obtido na aglomeração oleosa dos finos de carvão depende das características de 'rank' de carbonificação e da disseminação da matéria orgânica de cada carvão que incide na hidrofobicidade do sólido e conseqüentemente na intensidade da interação carvão/óleo. Assim, o carvão de Leão aglomerou sob a forma de flocos e sua separação só foi possível por flotação na presença de álcool etílico (flotação aglomerante). Entretanto, com o carvão metalúrgico de Urussanga obteve-se um produto final esférico, de boa consistência, o que permitiu sua separação por peneira.

3. No estudo das variáveis do processo, obteve-se os seguintes níveis ótimos: densidade de polpa entre 5% a 20% de

sólidos, concentração de óleo diesel de 0,6%, pH entre 6 e 7 (pH natural da polpa), adição de álcool de $8,4 \times 10^{-3}$ M, tempo de aglomeração entre 1 e 2 minutos sem emulsificação do óleo e um regime hidrodinâmico da polpa bastante intenso (2.000 rpm).

4. Estudos físico-químicos superficiais realizados indicaram que a recuperação da matéria carbonosa foi máxima no pH natural da polpa, devido a correspondência deste pH com o ponto de carga zero (p.c.z.) superficial do carvão. A adição de silicato de sódio como agente depressor da matéria inorgânica não resultou em um concentrado com menor teor de cinzas já que a alta hidrofobicidade dos flocos já impede a contaminação superficial por lamas ('slime coating').

5. Os testes com vários tipos de óleos indicaram que o óleo ideal para atingir altas recuperações da matéria carbonosa com boa seletividade deve apresentar baixa solubilidade, baixa interação química com a matéria inorgânica, possuir cadeia de hidrocarbonetos longa (maior que 14 grupos CH_2) e baixa densidade (menor que 1 g.cm^3).

6. A pré-emulsificação do óleo não apresentou vantagens cinéticas no processo de flotação aglomerante. Provavelmente, deve-se isto a baixa densidade de sólidos presentes (10%), para a qual o regime hidrodinâmico impingido à polpa por si só permitiu uma emulsificação mais eficiente do óleo.

7. O circuito de tratamento empregado pode ser otimizado de acordo com o interesse na obtenção de uma maior recuperação da matéria carbonosa ou de um menor teor de cinzas no con-

centrado, e através da conjugação de várias etapas de flotação pode-se aumentar a eficiência do beneficiamento em termos de um produto com maior recuperação da matéria carbonosa e menor teor de cinzas no concentrado.

8. Propõe-se um índice baseado na recuperação da matéria carbonosa e na rejeição de cinzas para a avaliação da eficiência do processo. Cálculos com o índice proposto indicaram que a eficiência do processo mostrou-se dependente do grau de liberação das partículas na alimentação. Assim, para partículas de frações granulométricas maiores (menos liberadas da matéria inorgânica) o processo apresentou menor eficiência do que para partículas mais liberadas das frações granulométricas menores.

V.2. SUGESTÕES

Com base nos resultados e conclusões obtidos no processo de aglomeração oleosa de finos de carvão de Leão, pode-se fazer as sugestões para trabalhos futuros nesta área:

1. Caracterização das propriedades físico-químicas do carvão de Leão, envolvendo itens como: hidrofobicidade natural, potencial eletrocinético, constituintes petrográficos, grau de liberação da matéria orgânica, etc.

2. O estudo do processo de aglomeração esférica do carvão metalúrgico de Santa Catarina, notadamente da fração fina constituinte de efluentes de lavadores daquela Estado.

3. Estudo da viabilidade econômica da aplicação industrial do processo de flotação aglomerante ao carvão de Leão.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. SOUZA, G.F.S., Perfil Analítico do Carvão, Departamento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro, p. 1 (1973).
2. ANON., *Energia - Fontes Alternativas*, 1, p.47-48 (1979).
3. LEITÃO, D.M. e SANTOS, M.L., *Apreciação dos Recursos Naturais Disponíveis para Utilização como Fontes de Energia Complementares ao Petróleo*, *Boletim Técnico da PETROBRÁS*, 22, Rio de Janeiro, p. 211-216 (1973).
4. ARAÚJO, N.W., *Carvão Energético - Situação Atual e Perspectivas*, 1º Ciclo de Palestras sobre Carvão Mineral como Fonte Alternativa de Energia, Conselho Nacional do Petróleo, Criciúma, p. 49-63 (1980).
5. ZADROZNY, N.I., *Santa Catarina e o Programa Nacional do Carvão*, 1º Ciclo de Palestras sobre Carvão Mineral como Fonte Alternativa de Energia, Conselho Nacional do Petróleo, Criciúma, p. 165-184 (1980).
6. LEISTER, H., *Características de Lavabilidade de Carvões do Rio Grande do Sul*, *Engenharia, Mineração e Metalurgia*, 243 (1965).

- 7: WODTKE, R.P., TEIXEIRA, E.C., SOLARI, J.A.S. e RUBIO, J.,
Flotação de Finos de Carvão de Leão, *VIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Rubio, J. e Solari, J.A.S. (editores), Porto Alegre, p. 93-122 (1981).
8. DUARTE, C.F. e LEUSIN, J.C., Modificações na Planta de Beneficiamento da Mina de Leão I, *VIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Rubio, J. e Solari, J.A.S. (editores), Porto Alegre, p. 33-53 (1981).
9. LEISTER, H., BECKER, E.D. e SOUZA, T.J.A.S., Evolução do Desempenho e Estado Atual da Unidade de Beneficiamento de Carvões da Aços Finos Piratini, *VIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Rubio, J. e Solari, J.A.S. (editores), Porto Alegre, p. 18-32 (1981).
10. ANON., The Origin of Coal, Bulletin No. 38, U.S. Bureau of Mines, Washington (1913).
11. KREVELEN, D.W. Van, *Coal* (1a. ed.), Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1961).
12. NOVOA, R.V., *Ciclo de Palestras sobre Carvão Mineral*, Porto Alegre (1976), trabalho não publicado.
13. STOPES, M.C., On the Petrology of Banded Bituminous Coal, *Fuel*, 14, p. 4-13 (1935).

14. SCHNEIDER, A.W., Contribuição ao Estudo dos Principais Recursos Minerais do Rio Grande do Sul, Companhia Riograndense de Mineração, p. 24-33 (1978).
15. ANON., *International Glossary of Coal Petrology*, International Commission for Coal Petrology, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1957).
16. ANON., *International Handbook of Coal Petrography* (2a. ed.), International Commission for Coal Petrology, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1963).
17. BERGER, R.E., Relation of Petrographic Variations in Mine Run and Tipple-Prepared Illinois Herrin (No. 6) Coal Samples to Mining and Preparation Processes, Tese de Mestrado, University of Illinois (1954).
18. McLABE, L.C., Practical Significance of the Physical Constitution of Coal in Coal Preparation, *J. of. Geology*, 50, p. 406-410 (1942).
19. *Stach's Textbook of Coal Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin (1975).
20. ROSIN, P. e RAMMLER, E., Laws Governing the Finesses of Powdered Coal, *Journal of the Institute of Fuel*, 7, p.29-36 (1933).

21. BENNETT, J.G., Broken Coal, *Journal of the Institute of Fuel*, 10, p. 22-39 (1936).
22. FOREMAN, W.E., Screening, *Coal Preparation* (4a. ed.), Leonard, J.W. e Mitchell, D.R. (editores), AIME, New York, cap. 8 (1979).
23. PIATNICKI, S., Beneficiamento de Carvões, trabalho não publicado (1981).
24. COE, G.D., An Explanation of Washability Curves fot the Interpretation of Float and Sink Data on Coal, Information Circular No. 7045, U.S. Bureau of Mines (1938).
25. ANON., Methods of Analyzing and Testing Coal and Coke, Bulletin No. 638, U. S. Bureau of Mines (1967).
26. HELFINSTINE, R., et al., Sulfur Reduction of Illinois Coals -Washability Studies. Part 2, Circular No. 484, Illinois State Geological Survey, Urbana (1974).
27. MITCHELL, D.R. e CHARMBURY, H.B., Cleaning and Preparation, *Chemistry of Coal Utilization*, Lowry, H.H. (editor), John Wiley and Sons, New Yorque, p. 312-319 (1963).
28. BITTENCOURT, B.C. e NAHUYS, J., Metodologia para Estudo e Análise de Carvão Brasileiro, *Boletim ITERGS*, 52, Porto Alegre (1970).

29. NAHUYS, J., *Classificação de Carvões, Carvão e Coque Aplicados à Metalurgia*, 1, ABM (1980).
30. PHILLIPS, J.P. e DERIENZO, P.P., *Steam Coal Preparation Economics, Second Symposium on Coal Preparation*, Louisville, p. 50-53 (1978).
31. LLEWELLYN, R.L., et al., *Dry Concentration, Coal Preparation* (4a. ed.), Leonard, J.W. e Mitchell, D.R. (editores), AIME, New York, cap. 11 (1979).
32. PALOWITCH, E.R., et al., *Dense Medium Separation, Coal Preparation* (4a. ed.), Leonard, J.W. e Mitchell, D.R. (editores), AIME, New York, cap. 9(1) (1979).
33. MILIOLI, V.A., *Processo de Beneficiamento de Carvão em Jig e em Meio Denso*, trabalho não publicado (1979).
34. ZIMMERMAN, R.E., *Performance of Batac Jig for Cleaning Fine and Coarse Coal Sizes*, *Trans. SME-AIME*, 258, p. 199-203 (1975).
35. LOVELL, H.L., et al., *Hydraulic Separation, Coal Preparation* 4a. ed.), Leonard, J.W. e Mitchell, D.R. (editores), AIME, New York, cap. 9(2) (1979).
36. SOMASUNDARAN, P., *Principles of Flocculation, Dispersion, and Selective Flocculation, Fine Particles Processing*, Somasun

- darán, P. (editor), AIME, New York, p. 947-976 (1980).
37. *A Dictionary of Mining, mineral, and Related Terms*, Thrush, W. (editor), U.S. Dept. of the Interior (1968).
38. HOGG, R., *Characterization of Mineral Surfaces, Fine Particles Processing*, Somasundaran, P. (editor), AIME, New York, p. 492-524 (1980).
39. VOYUTSKY, S., *Colloid Chemistry* (2a. ed.), Mir Publishers, Moscow (1978).
40. ALLEN, T., *Particle Size Measurement* (2a. ed.), Halstead Press, Chapman and Hall, London (1974).
41. CARMAN, P.C., *Flow of Gases through Porous Media*, Butterworths, London (1956).
42. KOZENY, J., *Ber. Wien Akad.*, 136A, 271 (1927).
43. LANGMUIR, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).
44. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., e TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
45. DUBININ, M.M., *Quart. Rev.*, 9, 101 (1955); *Chem. Rev.*, 60, 235 (1960).

46. LIPPENS, B.C., LINSEN, B.G., e DE BOER, J.H., *J. Catalysis*, 3, 32 (1964).
47. VOET, A., LAMOND, T.G., e SWEIGART, D., *Surface Area and Porosity of Carbon Blacks*, *Carbon*, 6, p. 707-717 (1968).
48. AUSTIN, L.G., *Handbook of Fuel Cell Technology*, Carl Berger (editor), Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, p.15 (1969).
49. ADAMSON, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces* (3a. ed.), John Wiley and Sons, New York (1976).
50. HIEMENI, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker, Nova York (1977).
51. WETSWOOD, A.R.C., e HITCH, T.T., *J. Appl. Phys.*, 34, 3085 (1963).
52. LIPSETT, S.G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 925 (1940); 50, 2071 (1928).
53. KUCZYUSKI, G.C., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 3, 275 (1972).
54. ALEXANDER, B.H., et al., *J. Appl. Phys.*, 22, 439 (1951).
55. SHAW, D.J., *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies* (1a. ed.), Edgard Blücher, São Paulo (1975).

56. JONES, W.C., e PORTER, M.C., *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 1 (1967).
57. BARTELL, F.C. et al., *J. Phys. Chem.*, 36, 3115 (1952); 38, 503 (1934).
58. ZISMAN, W.A., *Advances in Chemistry*, 43, p.1 (1964).
59. SHAFRIN, E.G., e ZISMAN, W.A., *J. Phys. Chem.*, 64, 519 (1960).
60. PAREKH, B.K. e APLAN, F.F., *Recent Developments in Separation Science*, Li, N.N., Long, R.B., Stern, S.A., e Somasundaran, P. (editori), Florida, p. 107 (1978).
61. GIRIFALCO, L.A., e GOOD, R.J., *J. Phys. Chem.*, 61, 904 (1957).
62. FOWKES, F.M., *Advances in Chemistry*, 43, p.74 (1964).
63. FUERSTENAU, D.W., e RAGHAVAN, S., *Some Aspects of the Thermodynamics of Flotation*, Flotation, Fuerstenau, M.C. (editore), AIME, New York, p. 21-65 (1976).
64. GOUY, G., *J. Phys.*, 9, p. 457 (1910).
65. CHAPMANN, D.Z., *Phyl. Magaz.*, 25, p. 457 (1913).

66. STERN, O., *Z. Elektrochem.*, 30, p. 508 (1924).
67. GRAHAME, D.C., Discreteness-of-Charge-Effects in the inner Region of the Electrical Double Layer, *Zeit. Elektrochemis*, 62, p. 264 (1958).
68. SHAW, D.J., *Eletrochphoresis*, Academic Press (1969).
69. LASKOWSKI, J., *Fundamentos Físico-Químicos de la Mineralurgia*, Concha, F. (editor), Universidad de Concepcion, Concepcion (1974).
70. AGAR, G., e CHARLES, R.J., Size Distribution in Grinding, *Trans. AIME*, 220, p. 390 (1961).
71. FUERSTENAU, D.W., Fine Particle Flotation, *Fine Particles Processing*, Somasundaran, P. (editor), AIME, New York, p. 669-705 (1980).
72. COLLINS, D.N., e READ, A.D., Treatment of Slimes, *Mineral Sci. Engng.*, 3, 2, 19 (1971).
73. ANFRUNS, J.P., e KITCHENER, J.A., The Absolute Rate of Capture of Single Particles by Single Bubbles, *Flotation*, Fuerstenau, M.C. (editor), AIME, New York, p. 625-637 (1976).
74. FUERSTENAU, D.W., et al., Iron Oxide Slime Coatings in Flotation, *Trans. AIME*, 211, p. 792-795 (1958).

75. JONES, M.P., Mineral Dressing Testes on the Extraction of Kaolinite and other Heavy Mineral from Odegi Younger Granite, *Rec. Geol. Surv., Nigerie* (1967).
76. THUNAES, A., e SPEDEEN, H.R., An Improved Method of Gravitu Concentration in the Fine Size Range, *Trans. AIME, 187*, p. 879 (1950).
77. ZIMMELS, Y. et al., Advances in application of Magnetic and Eletric Techniques for Separation of Fine Particles, *Fine Particles Processing*, Somasundaran, P. (editor), AIME, New York, p. 1155-1177 (1980).
78. LAAPAS, H., An Investigation of the Effect of Pulp Temperature on the Flotation of Tron Bearing Oxide Minerals with Fatty Acids, *Proceedings, XI International Mineral Processing Congress, Cagliari* (1975).
79. KUBOTA, T. et al., A New Method for Copper-Lead Separation by Raising the Pulp Temperature of Bulk Float, *Proceedings, XI International Mineral Processing Congress, Cagliari* (1975).
80. AUGE, P., NAHR, A., e KOSER, H., Selective Depression of Silicates in Scheelite Flotation with Fatty Acids, *Proceedings, XI International Mineral Processing Congress, Cagliari* (1975).

81. KULKARNI, R.D., e SOMASUNDARAN, P., Effects of Reagentizing Temperature and Tonic Strength and Their Interations in Hematite Flotation, *Trans. AIME*, 262, p. 120 (1970).
82. DAYTON, S.H., How MCA Floats Rare Earths in Heated Circuits, *Mining World*, 18, 1, p. 43 (1956).
83. KHAVSKI, N.N. et al., Clarification of Water and Aqueous Solutions by the Floto-Flocculation Methods, *Proceedings, XI International Mineral Processing Congress*, Cagliari (1975).
84. SAMYGIN, V.D. et al., *Colloid J.U.S.S.R.*, 30, p. 435-439 (1969).
85. KLASSEN, B.I., e MOKROUSOUV, V.A., *An Introduction to the Theory of Flotation*, Butterworth, London, p. 493 (1963).
86. DEVIVO, D.G., e KARGER, B.L., Studies in the Flotation of Colloidal Particles: Effects of Aggregation in the Colloidal Process, *Separation Science*, 5, p. 145 (1970).
87. CHANDER, S., WIE, J.M., e FUERSTENAU, D.W., On Natural Floatability of Naturally Hidrophobic Solids, *Proceedings, American Institute of Chemical Engineering Symposium Series*, 17, 150, p. 183 (1975).

88. MATIJEVIĆ, E. et al., Removal of Cooper, Lead and Cadmium Ions by Microflotation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 37, 1 (1976).
89. NAKAHIRO, Y., A Study on the Separation of Cadmium from Copper in Syntherised Waste vy Precipitation-Flotation Method, *Fine Particles Processing*, Somasundaran, P. (editor), AIME, New York, p. 1810-1827 (1980).
90. SOLARI, J.A.S., Avanços Recentes no Tratamento de Efluentes por Flotação a Ar Dissolvido, *Eng. Sanitária*, 20, 3, p. 332-335 (1981).
91. SOLARI, J.A.S., Selective Dissolved Air Flotation of Fine Mineral Particles, Tese de Doutorado, University of London (1980).
92. MARASIMHAM, K.S., RAO, S.B., e CHAUDHURY, G.S., Column Flotation Improves Graphite Recovery, *Engeneering and Mining Journal*, 84 (1972).
93. SASTRY, K.V.S., e FUERSTENAU, D.W., Theoretical Analysis of a Countercurrent Flotation Column, *Trans. AIME*, 247, p.46 (1970).
94. AKERS, R.J., Flocculation, I. *Chem. E. Services* (1975).

95. SCHWERIM, B., Method of Separating Substances in Suspension by Washing, U.S. Pat. 1,029,579 (1912).
96. GAUDIN, A.M., e MALOZEMOFF, P., Recovery by Flotation of Mineral Particels of Colloidal Size, *Journal Phys. Chem.*, 37, p. 579-607 (1933).
97. BLASCHKE, Z., Beneficiation of Coal Fines by **Selective Floccu**lation, *VIIth International Coal Preparation Congress*, Sydney, p.13 (1976).
98. YUSA, M. et al., Separation Liquids from Solids by Pellet Flocculation, *J. Am. Water Works Assoc.*, 67, p. 397-402 (1975).
99. READ, A.D., e HOLLICK, C.T., Selective Flocculation Techniques for Recovery of Fine Particles, *Minerals Sci. Engng.*, 8, 3 (1976).
100. PUDDINGTON, I.E., e SPARKS, B.D., Spherical Agglomeration Process, *Minerals Sci. Engng.*, 7, 3 (1975).
101. KRUYT, H.R., e VAN SELMS, F.G., The Influence of a Third Phase on the Rheology of Suspensions, *Rec. Trav. Chim.*, 62, p. 415-426 (1943).
102. GAUDIN, A.M., *Flotation*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1957).

103. CAPES, C.E., Principles and Application of Size Enlargement in Liquid Systems, *Fine Particles Processing*, Somasudaran, P. (editor), AIME, New York, p. 1442-1462 (1980).
104. CAPES, C.E. et al., Agglomeration from Liquid Suspension-
-Research and Applications, *Agglomeration 77*, Sastry, K.V.S. (editor), AIME, New York, p. 910-930 (1977).
105. CAPES, C.E., SMITH, A.E., e PUDDINGTON, I.E., Economic Assessment of the Application of Oil Agglomeration to Coal Preparation, *CIM Bulletin*, 67, p. 115-119 (1974).
106. SHERGOLD, H.L., Two-Liquid Flotation for Treatment of Mineral Slimes, *Industrie Minérale-Minéralurgie*, 3, p. 192-205 (1976).
107. ZAMBRANA, G. et al., Recovery of Minus 10 Microns Particle Size of Cassiterite, *Latin American Mining and Extractive Metallurgy Congress*, Santiago do Chile (1973).
108. ZAMBRANA, G. et al., Recovery of Minus 10 Microns Cassiterite by Liquid-Liquid Extraction, *Int. J. Min. Proc.*, 1, p. 335 (1974).
109. WINDLE, W., Improvements in or Relating to the Separation of Minerals, *Brit. Pat.* 1,222,508 (1971).

110. APLAN, F.F., Fine Coal Preparation-State of the Art, Problems and Predictions for the Future, *Beneficiation of Mineral Fines*, Somasundaran, P. e Arbiter, N. (editores), Society of Mining Engineers, New York, p. 101-114 (1979).
111. HORSFALL, D.W., *Coal Preparation for Plant Operators*, Cape and Transvaal Printers Ltd, Cape Town (1980).
112. DEURBROUK, A.W., Hydraulic Concentration, *Coal Preparation* (4a. ed.), Leonard, J.W. e Mitchell, D.R. (editores), AIME, New York, cap. 10 (1979).
113. FINKELSTEIN, N.P., Oil Flotation-Discussion, *Beneficiation of Mineral Fines*, Somasundaran, P. e Arbiter, N. (editores), Society of Mining Engineers, New York, p. 331-340 (1979).
114. TANFORD, C., *The Hydrophobic Effect*, John Wiley and Sons, New York (1973).
115. RUBIO, J., Flocculation by Poly (Ethylene Oxide): Mechanism and Applications, Tese de Doutorado, University of London (1977).
116. NÉMETHY, G., e SCHERAGA, H.A., *J. Chem. Phys.*, 36, 3401 (1962); 66, 1773 (1962).

117. KLASSEN, V.I., *Element of the Theory of Coal Flotation*, Ugletkhizdat, Moscow (1953).
118. APLAN, F.F., *Coal Flotation, Flotation*, Fuerstenau, M.C. (editor), AIME, New York, p. 1235-1264 (1976).
119. BROWN, D.J., *Coal Flotation, Froth-Flotation-50th Anniversary Volume*, Fuerstenau, D.W. (editor), AIME, New York, p. 518-538 (1962).
120. TAGGART, A.F., *Handbook of Ore Dressing* (2a. ed.), John Wiley & Sons, New York (1944).
121. WEN, W.W., e SUN, S.C., *An Electrokinetic Study on the Amine Flotation of Oxidized Coal*, *Trans. AIME*, 262, 174 (1977).
122. FUERSTENAU, D.W., e RAGHAVAN, S., *Some Aspects of the Thermodynamics of Flotation*, *Flotation*, Fuerstenau, D.W. (editor), AIME, New York, p. 21-65 (1976).
123. WAKAMATSU, T., e FUERSTENAU, D.W., *Advan. Chem. Series*, 79, 161 (1968).
124. FRUMKIM, A.N., *Z. Physik*, 35, p. 792 (1926).
125. TAMUD, D., e LUBMAN, N.M., *Z. Kolloid*, 50, p. 150 (1930).

126. SUTHERLAND, K.L., e WARK, I.W., Principles of Flotation, *Aust. Inst. Min. Metall.* (1955).
127. MACKENZIE, J.M.W., Physical and Chemical Phenomena in Emulsion Flotation, Tese de Doutorado, The University of New South Wales (1968).
128. MISHRA, S.K., Some Surface Chemical Aspects of Coal Preparation, *Recent Development in Extractive Metallurgy*, Kalgoorlie (1979).
129. REINDERS, W., Die Vertellug eines Suspensiertch Pulvers oder eines Kolloidgelosten Staffs zwischen zwis Loslungsmitteln, *Kolloid Zeit.*, 13, 235 (1913).
130. SMITH, H.M., e PUDDINGTON, I.E., Spherical Agglomeration of Barium Sulphate, *Can. J. Chem.*, 38, p. 1911-1916 (1960).
131. TAGGART, A.F., et al., Oil-Air Separation of Non-Sulfide and Non-Metal Minerals, *Trans. AIME*, 134 (1939).
132. WILKINS, E.T., Coal Preparation: Some Development to Pulverized Practice, *Conference on Pulverized Fuel*, Harrogate, p. 398 (1947).
133. SUN, S.C., e ZIMMERMAN, R.E., The Mechanism of Coarse Coal and Mineral Froth Flotation, *Trans. AIME*, 187, p. 616-622 (1964).

134. SUN. S.C., Hypothesis for Different Floatabilities of Coals Carbons, and Hydrocarbon Minerals, *Trans. AIME*, 199, p. 67-75 (1954).
135. MISHRA, S.K., The Slime Problem in Australian Coal Flotation, *Australian Inst. Min. Metall.*, XXX, p. 159 (1978).
136. ZIMMERMANN, R.E., Froth Flotation, *Coal Preparation* (4a. ed.), Leonard, W. e Mitchell, D.R. (editores), AIME, New York, cap. 10 (1979).
137. SUTHERLAND, K.L. e WARK, I.W., Principles of Flotation, *Australian Inst. Min. Metall.* (1955).
138. TEIXEIRA, E.C., Flotação de Carvões Sul-Brasileiros, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1979).
139. WODTKE, R.M.P., Beneficiamento de Finos de Carvão de Leão por Flotação, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1981).
140. NICOL, S.K., DAY, J.C., e SWANSON, A.R., Oil Assisted Dewatering of Fine Coal, *Fine Particles Processing*, Somasundaran, P. (editor), AIME, New York, p. 1661-1675 (1980).
141. PAULO ABIB ANDERY S.A., Tratamento de Finos de Carvão de Leão por Flotação Aglomerante, F.I.N.E.P. (1977).

142. PAULO ABIB ANDRERY S.A., Tratamento de Finos de Carvão de Candiota por Flotação Aglomerante, F.I.N.E.P. (1977).
143. CAPES, C.E., et al., Method of Separating Inorganic Material from Coal, U.S.Pat. 4,033,729 (1977).
144. CAPES, C.E., MCILHINNEY, A.E., e COLEMAN, R.D., Beneficiation and Balling of Coal, *Trans. AIME*, 233, p. 247 (1970).
145. CAPES, C.E., MCILHINNEY, A.E., MCKEEVER, R.E., e MESSER, L., Application of Spherical Agglomeration to Coal Preparation, *7th International Coal Preparation Congress, H2, Sydney* (1976).
146. CAPES, C.E., e SUTHERLAND, J.P., Formation of Spheres from Finely Divided Solids in Liquid Suspension, *Ind. Engg. Chem. Proc. Desing and Develop.*, 6, p. 146 (1967).
147. SWANSON, A.R., NICOL, S.K., e BENSLEY, C.N., Selective Agglomeration: a Solution to Problems in the Efficient Treatment of Fine Coal, *Chemeca 77, Canberra*, p. 304-308 (1977).
148. NICOL, S.K., ARMSTRONG, L.W., e SWANSON, A.R., Selective Agglomeration of Fine Coal Refuse, *BHP Tech. Bull.*, 22, 1, p. 37 (1978).
149. SWANSON, A.R., BENSLEY, C.N., e NICOL, S.K., Some Fundamental Aspects of the Selective Agglomeration of Fine Coal, *2nd Int. Symp. on Agglomeration, Atlanta*, p. 939 (1977).

150. BENSLEY, C.N., SWANSON, A.R., e NICOL, S.K., The Effect of emulsification on the Selective Agglomeration of Fine Coal, *Int. J. Miner. Process.*, 4, p. 173-184 (1977).
151. SUN, S.C., e MOMORRIS, W.L., Factors Affecting the Cleaning of Fine Coal by the Convertol Process, *Mining Engng*, 11, p. 1151 (1969).
152. CAPES, C.E., COLEMAN, R.D., e THEYER, W.L., Selective Oil Agglomeration: an Answer to Fine Coal Treatment Problems, *Coal Symposium-C.I.C. Meeting*, Halifax (1981).
153. MESSER, L., e CAPES, C.E., Coal Beneficiation for Oil Admixture Using the Spherical Agglomeration Process, *4th Joint Meeting MMI-AIME*, C3, Tokyo, p. 25-36 (1981).
154. TAMUNIKI, S., Present State of Production and Utilization of Coal-Oil Mixture Technology, *4th Joint Meeting MMI-AIME*, C3, Tokyo, p. 53-64 (1981).
155. NICOL, S.K., e BROWN, A., An Experimental Appraisal of the Beneficiation of Fine Coal by Selective Agglomeration, *Australian I.M.M.*, 262 (1977).
156. COSTA, L.S.N., Aglomeração Seletiva de Finos de Santa Catarina - Estudos Preliminares, *VIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Solari, J.A.S., e Rubio, J. (editores), Porto Alegre, p. (1981).

157. PERROT, G.S.J., e KINNEY, S.P., The Use Of Oil in Cleaning Coal, *Chem. and Metall. Engng*, 25, 5, p. 182-188 (1921).
158. LEMKE, K., The Cleaning and Dewatering of Slurries by Convertol Process, *Second International Coal Preparation Congress*, AIV2, Berlin (1954).
159. LAI, R.W.M., e FUERSTENAU, D.W., Liquid-Liquid Extraction of Fine Particles, *Trans. AIME*, 241, p. 549-556 (1968).
160. MOZA, A.K., KINI, K.A., e SARKAR, G.G., Basic Studies in the Mechanism of Oil-Agglomeration, *7th International Coal Preparation Congress*, Sydney (1976).
161. KEYS, R.O., e HOGG, R., Mixing Problems in Polymer Flocculation, *AIChE Symposium Series - Water 1978*, 75, 190 (1979).
162. ABNT-MB-15, Análise Imediata de Carvão, *A.B.N.T.*, 48, 7, p. 31-41 (1960).
163. NF M 03-016, Combustibles Solides Classement Densimétrique et Courbes de lavabilité, *A.F.N.O.R.*, 53, 6, p. 101-109 (1953).
164. ADAMS-VIOLA, M., BOTSARIS, G.D., e GLAZMAN, Y.M., An Investigation of the Hydrophilic/Oleophilic Nature of Various Coal, *Colloids and Surfaces*, 3, p. 159-171 (1981).

165. *Handbook of Chemistry and Physics* (53a. ed.), Weast, R.C. (editor), The Chemical Rubber Co., Cleveland, p.D178-D179 (1972).
166. WEN, W.W., *Electrokinetic Behaviour and Flotation of Oxidized Coals*, Tese de Doutorado, The Pennsylvania State University Park (1980).
167. AHMED, S., e MAKSIMOV, D., *Studies of the Double Layer on Cassiterite and Rutile*, *J. Colloid and Interface Sci.*, 29, 1, p. 97 (1969).
168. MULAR, A., e ROBERTS, R., *A Simplified Method to Determine Isoelectric Point of Oxides*, *Trans. Can. Min. Metall.*, 69, p. 438 (1966).
169. SADOWSKI, Z., e LASKOWSKI, J., *Hindered Settling - A New Method of the I.E.P. Determination of Minerals*, *Colloids and Surfaces*, 1, p. 151-159 (1980).
170. CASSEL, E.A., KAUFMAN, K.M., e MATIJEVIĆ, E., *The Effects of Bubble Size on Microflotation*, *Water Research*, 9, p. 1017-1024 (1975).
171. SWANSON, A.R., FIRTH, B.A., e NICOL, S.K., *A Convenient Index for the Assessment of Coal Cleaning Processes*, *BHP/CRL*, 13 (1977).

172. TSIPEROVICH, M.V., e EVTUSHENKO, V.Y., New Reagents for the Flotation of Coals, *Padgotovka i Koksovanie Ugle Vostochn. Nauch-Issledovatel Uglekhim. Inst.*, 67 (1959).
173. BEMER, G.G., e ZVIDERWEG, F.J., Growth Regimes in the Spherical Agglomeration Process, *Fine Particles Processing*, So-masudaran, P. (editor), AIME, New York, p. 1524-1546 (1980).