

# CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA CINÉTICA DA FLOTAÇÃO DO CARVÃO CONTIDO NUM REJEITO<sup>1</sup>

Arthur Pinto Chaves<sup>2</sup>  
Astrid Sofia Ruiz<sup>3</sup>

## Resumo

É apresentada a avaliação cinética da flotação do carvão contido num rejeito de beneficiamento de carvão. O processo de lavagem inclui ciclones de meio denso e espirais concentradoras e este rejeito é considerado ultrafino, pois 63% da sua massa é menor que 14  $\mu\text{m}$ . Realizaram-se flotações sem a adição de coletor, aproveitando a hidrofocidade natural do carvão e com presença de um reforçador da hidrofobicidade natural, que é o querosene. Foram considerados vários modelos de cinética de flotação encontrados na literatura: verificou-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais da amostra estudada é o modelo clássico de primeira ordem, dado pela equação:  $r = R_{\alpha} \cdot [1 - e^{-kt}]$ . O material estudado mostrou maior velocidade de flotação (valores maiores da constante  $k$ ) no caso da flotação sem adição de coletor.

**Palavras-chave:** Cinética; Carvão; Flotação; Rejeitos.

## KINETIC CONSIDERATIONS AROUND THE FROTH FLOTATION OF COAL FROM PREPARATION TAILINGS

### Abstract

This paper reports the kinetic evaluation of the froth flotation of coal from tailings from a dense medium cyclones and spirals preparation preparation plant. This material is considered ultrafine as 63% of it is smaller than 14  $\mu\text{m}$ . Tests with and without collectors were done, in these last querosene was used as “collector”, that means a hydrofobicity reinforcer. Different kinetics models, found in literature, were evaluated for this purpose: the best adjusted model is the classical first-order one, given by the equation:  $r = R_{\alpha} \cdot [1 - e^{-kt}]$ . Tests without “collector” showed a more vigorous kinetic flotation.

**Key words:** Kinetic; Coal; Froth flotation; Tailings.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Professor Titular de Tratamento de Minérios, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Email: apchaves@usp.br.

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia Mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Email: asofia.ruiz@usp.br.

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, composto principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio. A estrutura química dos carvões é formada por hidrocarbonetos de cadeia longa e estruturas cíclicas, as quais determinam sua característica de hidrofobicidade natural.

O trabalho clássico de Imaizumi e Inoue,<sup>(1)</sup> demonstrou que o comportamento das partículas minerais nos sistemas de flotação varia em função do tempo. O tratamento cinético permite entender bem este comportamento, estabelecer leis para definir as velocidades de flotação e verificar a influência dos diferentes parâmetros como granulometria, *rank*, dosagem de reagentes, etc.

Meneses et al.<sup>(2)</sup> reportando ensinamentos do professor Aplan, informam que a velocidade de flotação, ou seja, a sua cinética, varia com o *rank* do carvão, cresce conforme melhora a aeração da polpa e diminui drasticamente em polpas pouco diluídas.

Chaves<sup>(3)</sup> e Meneses et al.,<sup>(2)</sup> aplicando as leis da cinética à flotação de carvões concordam em afirmar que inicialmente flutam as partículas mais hidrofóbicas, ou seja, o carvão mais puro, e, à medida que o processo evolui, começam a flotar partículas cada vez mais contaminadas. Idealmente, se o tempo de flotação for infinito, flotarão todas as partículas presentes. Por isto é importante, dentro do estudo da flotação do carvão, avaliar a cinética deste processo determinando assim a melhor condição de operação. Chaves<sup>(3)</sup> utilizou o controle cinético para assegurar a seletividade da flotação de carvões brasileiros.

Vários modelos têm sido propostos para simular o comportamento cinético da flotação. Neste artigo são examinados alguns destes modelos e realizadas regressões com o fim de encontrar o modelo que melhor se ajuste ao comportamento da amostra estudada.

### 1.1 Flotação de Carvão

Substâncias hidrofóbicas, em princípio não precisam da adição de coletor, mas, na prática da flotação de carvão usam-se produtos químicos que mais propriamente seriam chamados de “reforçadores da hidrofobicidade”. Estes produtos, hidrocarbonetos todos eles, se espalham sobre a superfície da partícula de carvão e reforçam sua hidrofobicidade, favorecendo a flotação. Meneses et al.<sup>(2)</sup> comentam que estes “coletores” aderem à superfície do carvão por um mecanismo denominado efeito de segregação (*squeezing out effect*). Estes óleos não têm afinidade pela fase aquosa e por isto são segregados dela, indo depositar-se na superfície do carvão e assim reforçar a coleta.

Chaves [3] explica que o modelo mais aceito de adsorção do óleo na superfície do carvão é por adsorção física devida às forças de Van der Waals reforçado por este efeito de segregação, que consiste na expulsão das moléculas graxas do seio da solução para a interface de outra fase com a qual tenham mais afinidade.

Os “coletores” tradicionalmente usados na flotação direta do carvão são o óleo diesel e querosene, mas em casos especiais são usados óleos combustíveis, alcatrões (em associação com querosene), creosoto e aminas de cadeia longa para carvões oxidados.

Os espumantes mais usados na flotação de carvão são o óleo de pinho e o metil-isobutil-carbinol (MIBC). Atribuem-se propriedades coletoras ao óleo de pinho: uma possível explicação é que, como os espumantes são moléculas polares não-

polares, pode haver uma atração elétrica entre a porção polar da molécula e os sítios portadores de minerais na superfície do carvão. Chaves<sup>(3)</sup> prefere atribuir este comportamento ao fato de a espuma de óleo de pinho ser muito consistente - desta maneira a espuma é capaz de arrastar mecanicamente partículas parcialmente carbonosas. O MIBC, que gera espumas mais ralas e bolhas maiores, permite melhor drenagem da ganga, de modo que a recuperação mássica, comparada à do óleo de pinho, é menor. Em compensação, este espumante é mais seletivo, o que pode se atribuir tanto à ausência de propriedades coletoras como à qualidade da espuma.

Na flotação de minérios metálicos, trabalha-se usualmente com diluições de polpa em torno de 20%-25% de sólidos. Como o carvão é mais leve, para se obter o mesmo volume em suspensão dever-se-ia usar uma polpa com uma porcentagem de sólidos mais alta. Isto não é, entretanto, a realidade industrial. A norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D5114 indica que os valores devem estar entre 6%-10%.

No caso da flotação direta de carvão o pH é uma variável importante apenas para o comportamento da matéria não carbonosa, portanto o pH deverá ser controlado nos casos de depressão de pirita e em casos onde sejam importantes as interações da matéria mineral e os reagentes. Zimmerman<sup>(4)</sup> estabeleceu, para o caso de carvões estadunidenses, que as recuperações mais elevadas ocorrem em pH entre 6 e 7,5.

A flotação de carvões trabalha com granulometrias muito mais grossas que as dos outros minérios, o que acontece devido à baixa densidade do carvão. A norma ASTM (D5114) considera que carvões de baixo *rank* apresentam melhor comportamento na flotação com tamanhos máximos de 420  $\mu\text{m}$  ou 35# série Tyler.

## 1.2 Cinética da Flotação

Vários autores têm estudado a cinética da flotação de minerais.

Imaizumi e Inoue<sup>(1)</sup> demonstraram que a flotação de carvão não segue um comportamento tão simples como esquematizado pelas equações cinéticas, mas que elas podem ser aplicáveis desde que se aceite um ordem variável para elas. Em outras palavras, eles propõem a parametrização das equações cinéticas.

Tomlinson e Fleming<sup>(5)</sup> consideram a flotação como um processo probabilístico e atribuem as diferenças no comportamento cinético das partículas a dois cenários diferentes, o primeiro é a flotação livre, quando as bolhas de ar estão escassamente recobertas de partículas: não existe carência de área de interfase e as partículas não competem pela superfície de bolha. O segundo é a flotação inibida (o oposto da livre), que ocorre quando as bolhas estão saturadas de partículas minerais, e pequenas bolhas poderiam ficar sobrecarregadas sem conseguir flutuar. Neste caso, a cinética dependerá da aeração e da diluição de sólidos em polpa.

Recentemente vários modelos têm sido propostos e são encontrados na literatura. Lynch et al.<sup>(6)</sup> definem três categorias para estes modelos: (i) modelos empíricos, (ii) modelos probabilísticos, e (iii) modelos cinéticos. Yuan et al.<sup>(7)</sup> explicam que os modelos empíricos são muito específicos para as condições nas que foram desenvolvidos. Já os modelos probabilísticos podem-se transformar em modelos cinéticos sob determinadas condições.

De acordo com Govindarajan e Rao<sup>(8)</sup> a recuperação de carvão numa operação de flotação em batelada segue o modelo cinético de primeira ordem. A equação cinética deste modelo está definida pela equação (1):

$$r = R_{\alpha} \cdot [1 - e^{-k_1 t}] \quad (1)$$

Onde  $r$  é a recuperação acumulada de carvão num tempo  $t$ ,  $R_{\alpha}$  é a recuperação máxima ou recuperação de equilíbrio, a qual aconteceria num tempo infinito, e  $k_1$  é a constante cinética de primeira ordem (tempo<sup>-1</sup>), esta constante determina a vazão na qual a recuperação atinge a recuperação de equilíbrio.

O modelo de primeira ordem com distribuição retangular de flotabilidades é também conhecido como modelo de Klimpel e, segundo Sepúlveda e Gutierrez<sup>(9)</sup>, é o modelo que melhor se ajusta aos minérios metálicos.

Neste trabalho, foram avaliados cinco modelos usando dados provenientes de uma operação de flotação em batelada, de um rejeito carbonoso. A Tabela 1, adaptada de Yuan et al.<sup>(7)</sup> Sepúlveda e Gutierrez<sup>(9)</sup> e Ek<sup>(10)</sup> apresenta os modelos usados neste trabalho para avaliar a cinética da flotação.

Tabela 1. Modelos cinéticos avaliados		
No.	Modelo	Fórmula
1	Primeira ordem (clássico)	$r = R_{\alpha} \cdot [1 - e^{-k_1 t}]$
2	Primeira ordem com distribuição retangular de flotabilidades (Klimpel)	$r = R_{\alpha} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{k_2 t} [1 - e^{-k_2 t}] \right\}$
3	Misturador perfeito	$r = R_{\alpha} \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{t}{k_3}} \right)$
4	Segunda ordem	$r = \frac{R_{\alpha}^2 \cdot k_4 t}{1 + R_{\alpha} \cdot k_4 t}$
5	Segunda ordem com distribuição retangular de flotabilidades	$r = R_{\infty} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{k_5 t} [\ln(1 + k_5 t)] \right\}$

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras estudadas provêm do rejeito carbonoso de uma usina de carvão colombiano, que usa ciclones de meio denso e espirais. Este material apresenta certas propriedades que favorecem a flotação da matéria carbonosa. Estas vantagens são o grau de liberação (devida à granulometria muito fina) o seu *rank* betuminoso e a presença predominante do maceral vitrinita, que garante seu caráter hidrofóbico.

A análise granulométrica, realizada por peneiramento via úmida até o tamanho 74  $\mu\text{m}$  e com ciclosizer para as frações mais finas, mostrou a distribuição apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2.** Distribuição de tamanhos na amostra

abertura (mm)	% massa	% retida acum.
6,35	0,39	0,39
3,35	0,34	0,73
2,36	0,17	0,90
1	0,60	1,51
0,5	1,17	2,68
0,25	1,85	4,53
0,105	7,10	11,63
0,074	4,69	16,33
0,056	0,66	16,98
0,042	0,79	17,77
0,029	2,24	20,02
0,019	7,68	27,69
0,014	9,35	37,04
-0,014	62,96	100,00

A preparação das amostras para flotação iniciou-se com a eliminação da fração acima de 35#, material contaminante presente na amostra. Para cada ensaio em batelada a amostra foi ajustada para uma porcentagem de sólidos entre 6 e 8%. Realizaram-se os ensaios numa máquina de flotação Denver, a 1.100 rpm e usando célula com capacidade de 2,8 L, num pH de 7,3.

Foram realizados ensaios sem a adição de coletor no qual somente foi usado óleo de pinho como espumante, com uma dosagem de 2.000 g/t. Da mesma forma foram feitos ensaios usando querosene, em dosagens de 2.500 g/t de querosene e 350 g/t de óleo de pinho como espumante. Estas dosagens elevadas são decorrência da granulometria extremamente fina deste material (enorme área de superfície).

Em todos os ensaios as amostras, tanto de cabeça como de produtos e rejeitos, foram submetidas à análise imediata completa e algumas delas foi determinado o enxofre. Fizeram-se estes ensaios seguindo a norma ASTM (D3172).

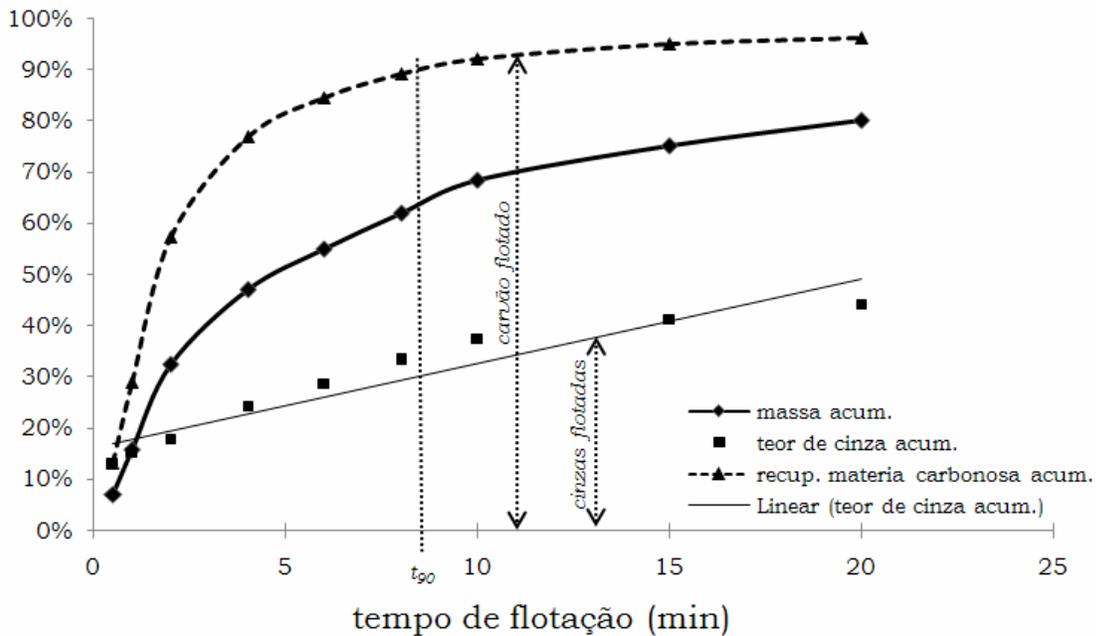
### **3 RESULTADOS**

#### **3.1 Flotação sem “coletor”**

Realizou-se este ensaio retirando o flotado nos intervalos de tempo listados na Tabela 3. Determinaram-se os teores de cinzas e calcularam-se os de matéria carbonosa. A Tabela 3 mostra os resultados deste ensaio. A Figura 1 ilustra as recuperações de massa, de matéria carbonosa e de cinzas no flotado e o tempo de residência para obter 90% de recuperação da matéria carbonosa.

**Tabela 3.** Flotação sem “coletor”

tempo (s)	massa (%)		teor de cinza (%)		matéria carbonosa (%)		
	simples	acum.	simples	acum.	"teor"	recup.	recup. acum
flotado 0,5 min	7,1	7,1	13,2	13	86,8	13,3	13,3
flotado 1 min	8,7	15,8	16,7	15	83,3	15,6	28,9
flotado 2 min	16,7	32,5	20,5	18	79,5	28,5	57,4
flotado 4 min	14,7	47,1	38,3	24	61,7	19,5	76,9
flotado 6 min	7,9	55,1	54,8	29	45,2	7,7	84,6
flotado 8 min	6,9	62,0	69,7	33	30,3	4,5	89,1
flotado 10 min	6,4	68,4	79,0	38	21,0	2,9	92,0
flotado 15 min	6,6	75,1	79,7	41	20,3	2,9	94,9
flotado 20 min	5,0	80,1	87,5	44	12,5	1,3	96,2
deprimido	19,9	100,0	91,2				
alimentação	100,0		53,6		46,4		

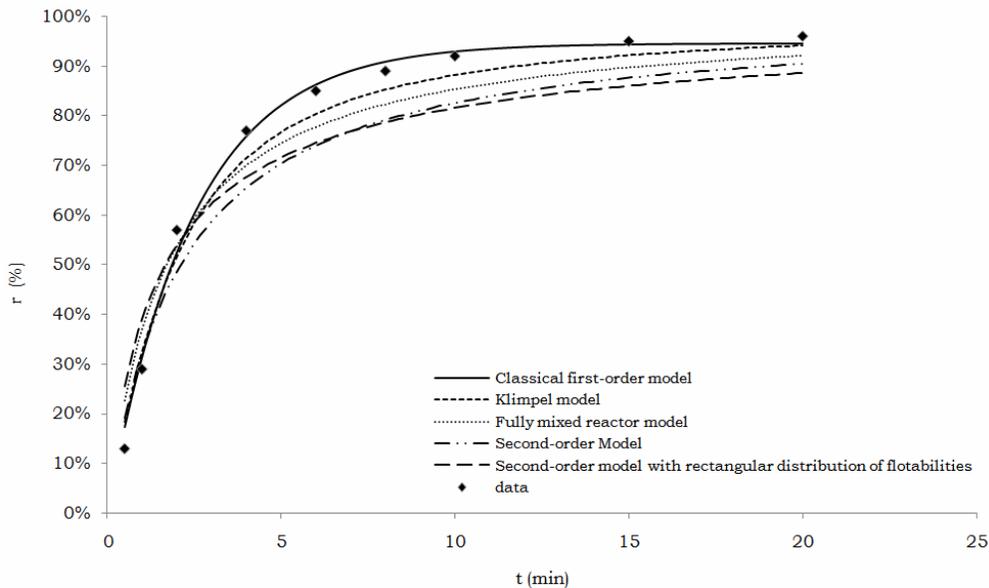


O tempo de residência para obter a recuperação de matéria carbonosa de 90% ( $t_{90}$ ) é aproximadamente 9 minutos. A Tabela 4 apresenta os resultados das regressões não lineares realizadas com os modelos relacionados na Tabela 1.

**Tabela 4.** Regressões não lineares - Flotação sem “coletor”- (SE: Standard Error)

Modelo	R $\alpha$		$k$ ( $min^{-1}$ )		R <sup>2</sup>
	valor	SE	valor	SE	
1	0,94557	0,01515	0,40560	0,02487	0,99164
2	1,00000	0,03460	0,84343	0,11341	0,97508
3	1,00000	0,06097	1,71895	0,43384	0,93968
4	1,00000	0,08556	0,47577	0,19238	0,90343
5	1,00000	0,09852	1,50588	0,64978	0,87619

A figura 2 mostra as regressões não lineares realizadas e os dados simulados para a recuperação de matéria carbonosa e a sua aderência aos valores experimentais.



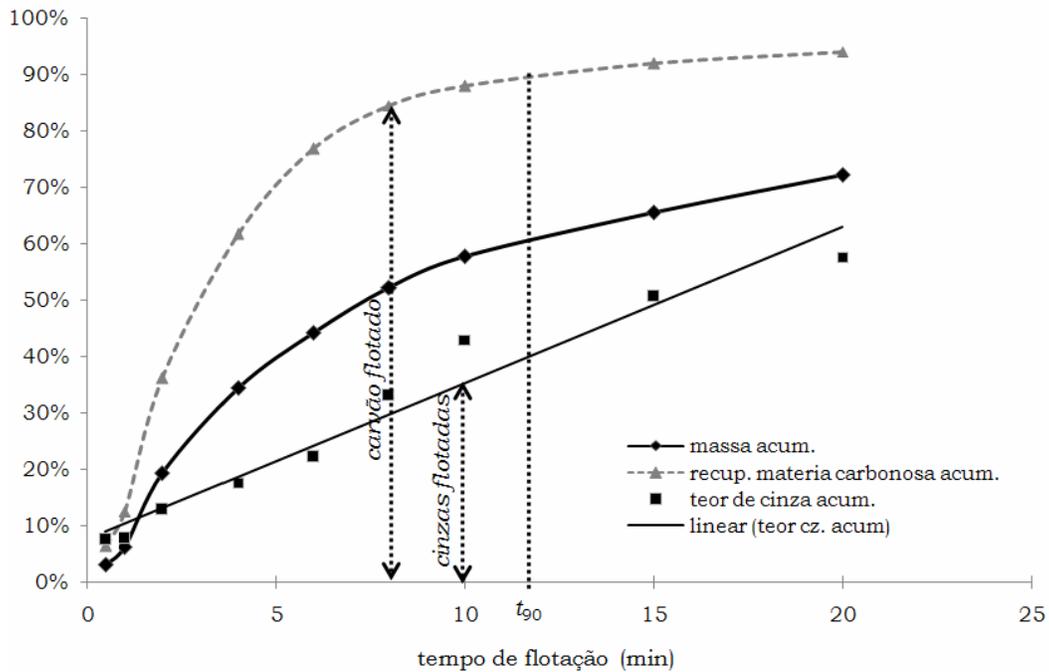
**Figura 2.** Regressões não lineares - Flotação sem “coletor”.

### 3.2 Flotação com “Coletor”

Na Tabela 5 são listados os resultados do ensaio com “coletor”, nela aparecem os teores de cinza e recuperação de matéria carbonosa obtidos a cada intervalo de tempo. A Figura 3 mostra que o tempo de residência que permite obter 90% de recuperação da matéria carbonosa é aproximadamente 12 minutos.

**Tabela 5.** Flotação com “coletor”

	massa (%)		teor de cz (%)		matéria carbonosa (%)		
	simples	acum.	simples	acum	"teor"	recuperação	recup. acum
flotado 0,5 min	3,2	3,2	7,5	8	92,5	6,4	6,4
flotado 1 min	3,1	6,3	8,0	8	92,0	6,1	12,5
flotado 2 min	13,0	19,3	15,4	13	84,6	23,6	36,2
flotado 4 min	15,2	34,5	21,7	18	78,3	25,6	61,8
flotado 6 min	9,8	44,3	28,5	22	71,5	15,0	76,8
flotado 8 min	8,0	52,3	55,6	33	44,4	7,6	84,5
flotado 10 min	5,4	57,7	70,3	43	29,7	3,5	87,9
flotado 15 min	7,8	65,5	76,4	51	23,6	3,9	91,9
flotado 20 min	6,7	72,1	85,0	58	15,0	2,1	94,0
deprimido	27,9		90,0		10,0		
alimentação	100,0		53,5		46,5		



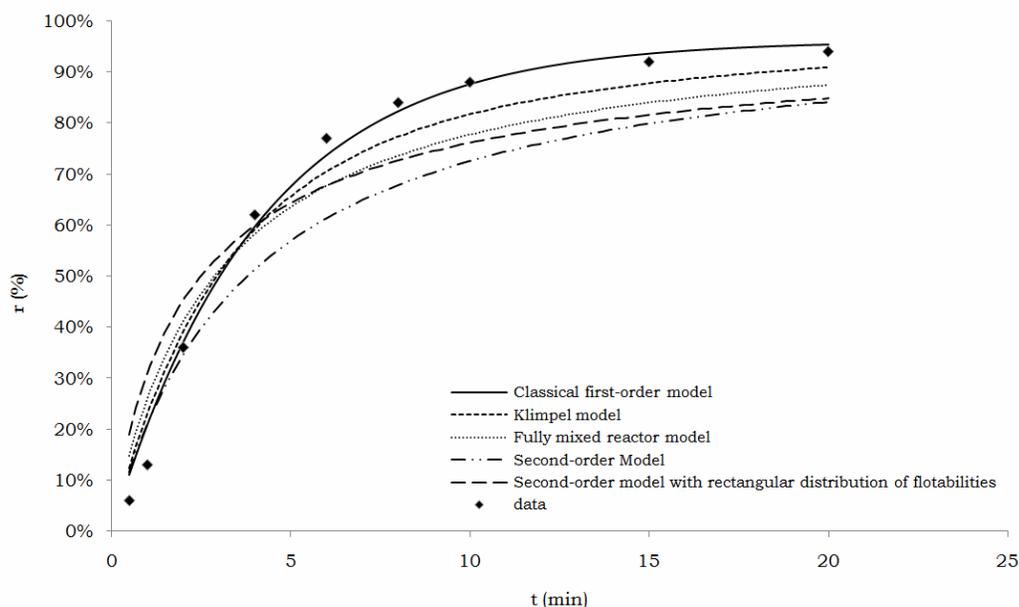
**Figura 3.** Cinética da flotação com “coletor”

A Tabela 6 mostra os parâmetros cinéticos obtidos através de regressões não lineares, para esta flotação, usando os cinco modelos apresentados na Tabela 1.

**Tabela 6.** Regressões não lineares - Flotação com “coletor”- (SE: Standard Error)

Model	R $\alpha$		k (min <sup>-1</sup> )		R <sup>2</sup>
	valor	SE	valor	SE	
1	0,96212	0,02921	0,2422	0,02207	0,98695
2	1,00000	0,06195	0,54246	0,10868	0,96258
3	1,00000	0,10837	2,87822	1,06333	0,91657
4	1,00000	0,17221	0,26322	0,18055	0,85462
5	1,00000	0,14107	1,00676	0,54056	0,86498

A Figura 4 mostra a aderência das regressões não lineares realizadas para a recuperação de matéria carbonosa na flotação com “coletor” aos valores experimentais.



**Figura 4.** Regressões não lineares - Flotação com “coletor”.

#### 4 DISCUSSÃO

Observou-se que o modelo que melhor se ajusta à flotação da amostra estudada foi, em ambos casos, o modelo clássico de primeira ordem, confirmando desta maneira as colocações de Govindarajan e Rao.<sup>(8)</sup>

O ajuste deste modelo no caso “sem coletor” apresentou  $R^2=0,99$  e  $k=0,40 \text{ min}^{-1}$ , contra o caso com “coletor” no qual  $R^2=0,98$  e  $k=0,24 \text{ min}^{-1}$ .

Os tempos de residência encontrados para uma recuperação de matéria carbonosa de 90% foram: no ensaio sem “coletor”  $t_{90} = 8 \text{ min}$  e no ensaio com “coletor”  $t_{90} = 12 \text{ min}$ , mostrando que a cinética é menor com a utilização do querosene na flotação. Acima do tempo de residência  $t_{90}$ , a relação entre a matéria mineral flotada e a matéria carbonosa cresce rapidamente, evidenciando a contaminação do produto.

O outro modelo que apresentou boa aproximação aos dados experimentais foi o de Klimpel, para o qual  $R^2=0,97$  e  $k=0,8 \text{ min}^{-1}$  no caso da flotação sem “coletor” e, no caso com “coletor”  $R^2=0,96$  e  $k=0,5 \text{ min}^{-1}$ .

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmam o encontrado na literatura: o modelo que melhor se ajusta aos resultados obtidos com a amostra do rejeito carbonoso ultrafino é o modelo clássico de primeira ordem. O modelo de Klimpel mostrou também uma boa aderência para a amostra estudada. Conclui-se que é possível usar ambos modelos para simular a cinética deste rejeito carbonoso.

## REFERÊNCIAS

- 1 IMAIZUMI, T., INOUE, T. Kinetic consideration of froth flotation. In: International Mining Congress, 5., 1965, Cannes: Roberts, A. (ed.), 1965. v. 1, p. 581
- 2 MENESES, C. T., ESCOBAR, A. T., CHAVES, A. P. Flotação de carvão no Brasil. In: Chaves, A. P. (ed.) Flotação. (Série: Teoria e Prática do Tratamento de Minérios). São Paulo: Signus, 2006. p. 444
- 3 CHAVES, A. P. Flotação de carvão de Santa Catarina (Região do Alto Metalúrgico). 1983. 142p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
- 4 ZIMMERMAN, R. E. Froth flotation. In: Leonard, J. W. Coal Preparation. New York: The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, INC, 1979. p. 10-75, 10-104
- 5 TOMLINSON, H. S., FLEMING, M. G. Flotation rate studies. In: International Mining Congress, 5., 1965, Cannes: Roberts, A. (ed.), 1965. v. 1, p. 616
- 6 LYNCH, A. J., JOHNSON, N. W., MANLAPIG, E. V., THOME, C. G. Mineral and coal flotation circuits: their simulation and control. In: Fuerstenau, D. W. (ed.). Mineral and coal flotation circuits. (série: Developments in mineral processing). Amsterdam: Elsevier, 1981. p. 57
- 7 YUAN, X.-M., PALSSON, B. I., FORSSBERG, K. S. E. Stastical interpretation of flotation kinetics for a complex sulphide ore. Minerals Engineering, v. 9, n. 4, p. 429-442, 1996.
- 8 GOVINDARAJAN, B., RAO, T. C. An empirical model for batch coal flotation. Coal Preparation, v. 9, n. p. 155-168, 1991.
- 9 SEPÚLVEDA, J., GUTIERREZ, L. Dimensionamiento y optimización de plantas concentradoras mediante técnicas de modelación matemática. Santiago de Chile: CIMM - Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, 1986. p. 189-203
- 10 EK, C. Contribution a l'etude de la cinetique de la flottation. Paris, France: 1966. p. 10-12