ASTRID SOFIA RUIZ

**FLOTAÇÃO DO CARVÃO CONTIDO NO REJEITO DA
BARRAGEM *EL CANTOR***

São Paulo
2009

ASTRID SOFIA RUIZ

**FLOTAÇÃO DO CARVÃO CONTIDO NO REJEITO DA
BARRAGEM *EL CANTOR***

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2009

ASTRID SOFIA RUIZ

**FLOTAÇÃO DO CARVÃO CONTIDO NO REJEITO DA
BARRAGEM *EL CANTOR***

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Titular Arthur Pinto Chaves

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Ruiz, Astrid Sofia

**Flotação do carvão contido no rejeito da barragem El Cantor
/ A.S. Ruiz. -- São Paulo, 2009.
94 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de
Petróleo.**

**1. Carvão mineral (Recuperação) 2. Flotação de minérios
3. Barragens de rejeitos - Colômbia I. Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de
Minas e de Petróleo II. t.**

Ao Juan Camilo, com muito amor.
À minha mãe, por ter me deixado voar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu apoio constante.

Ao Professor Arthur Pinto Chaves, pela orientação, por ter acreditado em mim e ter me oferecido sua amizade, muito obrigada.

À empresa *Carbones del Cerrejón Limited* na figura dos Engenheiros Pedro Colom e Abraham Korman, pelo apoio econômico e pela autorização para a realização do trabalho.

Aos Engenheiros Germán Chica e Miguel Gomez e aos técnicos da usina de lavagem, pela ajuda na etapa de amostragem.

Ao Fernando, Natã, Wilson, Newton, Alfredo e aos demais técnicos do Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais da Escola Politécnica da USP pela colaboração na etapa experimental e pela amizade que me ofereceram.

Aos meus pais Astrid e Walberto, à minha irmã Carmen, e a toda minha família, presente em todos os momentos da minha vida.

Ao lindo casal Camila Peres Massola e Guilherme Zeitune, obrigada por ter me feito sentir na sua casa como se fosse na minha própria.

À Bianca Foggiatto, pela amizade e companhia.

À Josiane Costa Riani, pelo apoio e amizade. Foram muitas noites de estudo, conversa e risada, e finalmente conseguimos.

À família Mejia Lalinde, pelo acompanhamento e estímulo durante a realização do trabalho.

Aos meus grandes amigos Miguel Gutierrez Soto e Martha Reyes Salcedo pelo conselho certo no momento certo.

À Lorena Garcia e ao Mario Gonzalez, não tenho palavras para agradecer todo o apoio e carinho que vocês me ofereceram.

À Diana Maria Lopez, pela boa energia e pelo sorriso constante, ainda nos momentos difíceis.

Às minhas amigas Camila Massola e Iara Maria Visconte, pelas instruções na aprendizagem do Português. Podem-se orgulhar da sua aluna.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP, principalmente à Prof. Ana Carolina Chieregatti e ao Prof. Homero Delboni Jr, nunca me senti estrangeira.

À turminha colombiana, pela solidariedade e companhia: Marcelo, Dairo, Diego, Hector, Adriana e Enrique.

De novo ao Juan Camilo, pelo estímulo constante, paciência e tolerância, sem isso teria sido impossível. Ao seu lado todos os meus sonhos viram realidade.

RESUMO

Os processos envolvidos no beneficiamento do carvão produzem efeitos nocivos para o meio ambiente, principalmente pela quantidade e natureza dos rejeitos que são gerados. Estes rejeitos comumente denominados “piritosos”, mesmo não apresentando altos conteúdos de pirita, constituem um material ácido que causa efeitos nocivos ao meio ambiente, principalmente aos corpos d’água. Estes rejeitos geralmente são depositados em barragens de rejeitos. Operações de beneficiamento como a flotação, consagrada na recuperação de finos, podem desempenhar um importante papel no processo de recuperação destes rejeitos de partículas ultrafinas.

O rejeito carbonoso estudado nesta pesquisa provém da barragem de rejeitos El Cantor, localizada na Colômbia, na mina *El Cerrejón*. O processo de beneficiamento envolve ciclones de meio denso e espirais. A caracterização revelou que o material possui teor de cinzas de 56% e poder calorífico de 5.800 BTU/lb, o teor de enxofre é 1,2%. Em termos de granulometria o material é considerado ultrafino já que 63% é menor que 0,014 mm.

O conteúdo de matéria carbonosa deste rejeito é facilmente recuperado por flotação, como se demonstra neste trabalho. É possível recuperar 74% da matéria carbonosa e obter um produto com 7,3% de cinzas e poder calorífico de 14.225 BTU/lb em base seca.

Palavras-chave: Flotação de minérios. Carvão mineral. Barragens de rejeitos.

ABSTRACT

The processes involved in coal preparation generate harmful effects to the environment, mainly due to the quantity and nature of the wastes that are generated. These tailings generally called “pyritic”, not even showing high content of pyrite are an acid material, harmful to the environment. These tailings are usually disposed of in tailings dams. Froth flotation will be important as a coal preparation process to recover these ultrafine particles.

The tailings, studied in this work come from a process involving dense medium cyclones and spirals. They have an ash content of 56% and a calorific value of 5,800 BTU / lb, the sulfur content is 1.2%. In terms of size the material is considered as ultrafine as 63% is less than 0.014 mm.

The coal matter content of these tails is easily recovered by froth flotation, as evidenced in this work. It is possible to recover 74% of the coal matter and to obtain a product with 7.3% ash and calorific value of 14,225 BTU / lb in dry basis.

Key words: Froth flotation. Coal. Tailings dams.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - estrutura típica de um hidrocarboneto constitutivo do carvão....	20
Figura 2 – reservas mundiais e principais usos dos carvões de acordo com seu <i>rank</i>	21
Figura 3 - relações entre macerais	23
Figura 4 – densidade real das partículas presentes no carvão	27
Figura 5 – processo de geração de energia elétrica a partir de carvão.....	29
Figura 6 – processo de coqueificação.....	30
Figura 7 - combustíveis usados na geração de energia primária no mundo	33
Figura 8 - distribuição das reservas provadas de carvão no mundo	34
Figura 9 – produção e consumo mundial de carvão mineral	34
Figura 10 – produção e previsão da produção de carvão no mundo	35
Figura 11 – localização e distribuição das reservas provadas de carvão na Colômbia	36
Figura 12 – produção de carvão na Colômbia, 1987-2007	37
Figura 13 – participação dos energéticos nas exportações da Colômbia	38
Figura 14 – localização do depósito <i>El Cerrejón</i> - Colômbia.....	38
Figura 15 – pit <i>Tabaco</i> da mina <i>El Cerrejón</i>	40
Figura 16 – usina de lavagem de <i>El Cerrejón</i>	40
Figura 17 – processo da usina de lavagem de carvão de <i>El Cerrejón</i>	42
Figura 18 – ensaio ascendente de lavabilidade	45
Figura 19 – curva de lavabilidade versus flotação.....	48
Figura 20 – modelo da dupla camada elétrica	51
Figura 21 – fatores que afetam a flotação de carvão	56

Figura 22 – plano de pesquisa desenvolvido pela autora.....	61
Figura 23 – barragem de rejeitos <i>El Cantor</i>	62
Figura 24 – amostragem feita na barragem de rejeitos <i>El Cantor</i>	63
Figura 25 – quarteador de polpa <i>Cimaq</i>	64
Figura 26 – célula de flotação <i>Denver</i>	65
Figura 27 – procedimento dos ensaios de flotação em célula	66
Figura 28 – mesa <i>Wilfley</i>	66
Figura 29 – análises imediatas.....	67
Figura 30 – ensaios exploratórios usando querosene e óleo de pinho.....	72
Figura 31 – ensaios exploratórios usando óleo diesel e óleo de pinho.....	72
Figura 32 – ensaios exploratórios usando querosene e MIBC.....	73
Figura 33 – ensaios exploratórios usando óleo diesel e MIBC	73
Figura 34 – variação da dosagem do “coletor” no <i>rougher</i> e <i>scavenger</i>	76
Figura 35 – ensaio <i>locked cycle</i> para <i>n</i> flotações sucessivas.....	78
Figura 36 – resumo do ensaio <i>locked cycle</i> – <i>El Cantor</i>	79
Figura 37 – aparência do flotado <i>cleaner</i>	80
Figura 38 – aparência do deprimido final	80
Figura 39 – cinética de flotação – <i>El Cantor</i>	81
Figura 40 – ensaio sem coletor variando a dosagem de espumante OP	82
Figura 41 – avaliação da cinética da flotação sem coletor	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – características físicas e constituintes dos litotipos	23
Tabela 2 – propriedades dos carvões	26
Tabela 3 - vida útil estimada das reservas de combustíveis fósseis	28
Tabela 4 – especificações dos carvões coqueificáveis.....	29
Tabela 5 – parâmetros de qualidade do carvão de <i>Cerrejón</i>	41
Tabela 6 - líquidos usados para a obtenção do meio denso.....	46
Tabela 7 – técnicas de lavagem de carvões, tamanhos e densidade de separação	48
Tabela 8 - análise granulométrica <i>El Cantor</i>	68
Tabela 9 – parâmetros de qualidade <i>El Cantor</i>	69
Tabela 10 – assembléia mineral das cinzas do material de <i>El Cantor</i>	69
Tabela 11 - análise química das cinzas de <i>El Cantor</i>	70
Tabela 12 – ensaios exploratórios primeira fase – <i>El Cantor</i>	71
Tabela 13 – ensaios exploratórios segunda fase - <i>El Cantor</i>	74
Tabela 14 – resultados ensaios otimização da dosagem	76
Tabela 15 – ensaio <i>locked cycle</i> – <i>El Cantor</i>	79
Tabela 16 – cinética de flotação <i>El Cantor</i>	81
Tabela 17 – regressão não linear do modelo cinético de primeira ordem – flotação <i>El Cantor</i> -	81
Tabela 18 – ensaio sem coletor variando a dosagem de espumante OP	82
Tabela 19 – avaliação da cinética da flotação sem coletor	83

Tabela 20 - regressão não linear do modelo cinético de primeira ordem – sem “coletor”	83
Tabela 21 – separação em mesa vibratória	84
Tabela 22 – flotação dos leves da mesa	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	alimentação
ASTM	American Society for Testing and Materials
BP	British Petroleum Company
CCT	Clean Coal Technologies
D	deprimido final
DC	deprimido <i>cleaner</i>
EIA	Energy Information Administration, U.S Government
FC	flotado <i>cleaner</i>
FS	flotado <i>scavenger</i>
LTM	Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP
MC	matéria carbonosa
MIBC	metil-isobutil-carbinol
MME	Ministerio de Minas y Energía, Colômbia
OD	óleo diesel
OP	óleo de pinho
Q	querosene
UPME	Unidad de Planeación Minero Energética, Colômbia
WCI	World Coal Institute
#	malha, série Tyler
ρ	densidade relativa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Carvão	18
3.1.1	Histórico	18
3.1.2	Formação	19
3.1.3	Petrografia de carvões.....	22
3.1.4	Propriedades	25
3.1.5	Usos.....	27
3.1.6	Considerações ambientais	31
3.2	Contexto mundial do carvão.....	32
3.3	Carvão na Colômbia.	35
3.3.1	Carvão de <i>El Cerrejón</i>	38
3.4	Preparação de carvões	43
3.4.1	Lavabilidade dos carvões	44
3.5	Flotação do carvão	49
3.5.1	Conceitos básicos	49
3.5.2	Mecanismos que atuam na flotação de carvão.....	52
3.5.3	Reagentes utilizados	54
3.5.4	Fatores que afetam a flotação do carvão	56
3.5.5	Cinética da flotação do carvão	58
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	Plano de pesquisa	61
4.2	Amostragem e caracterização	61
4.2.1	Barragem de rejeitos <i>El Cantor</i>	61
4.2.2	Amostragem	63
4.2.3	Preparação das alíquotas e caracterização	63

4.3	Ensaio s explorat3rios e sistem3ticos de flota333o	64
4.3.1	Procedimento dos ensaios de flota333o	65
4.4	Ensaio s complementares	66
5.	TRABALHO EXPERIMENTAL	68
5.1	Caracteriza333o	68
5.2	Ensaio s explorat3rios	70
5.2.1	Avalia333o dos espumantes e dos “coletores”	70
5.2.2	Otimiza333o da dosagem	75
5.3	Ensaio s sistem3ticos	77
5.3.1	Ensaio <i>locked cycle</i>	77
5.3.2	Ensaio s de avalia333o da cin3tica	80
5.3.3	Ensaio s sem “coletor”	82
5.4	Ensaio s de elimina333o da pirita	84
5.5	An3lise e discuss333o	85
6.	CONCLUS333ES	88
	REFER3NCIAS	90

1. INTRODUÇÃO

A empresa *Carbones del Cerrejón* opera a maior mina de carvão para a céu aberto do mundo, com uma produção voltada para exportação de 32,5 milhões de toneladas de carvão mineral em 2008, usado para gerar energia elétrica. A mina está localizada no extremo norte da Colômbia e da América do Sul. A usina de lavagem processa somente 5% do carvão extraído da mina, que corresponde ao carvão contaminado por estéril proveniente da capa ou lapa da camada. O processo de lavagem é realizado com ciclones de meio denso e espirais concentradoras, gerando um rejeito fino que vem sendo disposto numa barragem de rejeitos chamada *El Cantor*.

Estes rejeitos possuem alto teor de cinzas (aproximadamente 56%), poder calorífico de 5.800 BTU/lb, teor de enxofre de 1,2% e, em termos de granulometria, o material é considerado ultrafino (63% <0,014 mm). O risco ambiental mais importante associado ao acúmulo destes rejeitos na barragem é a probabilidade de atingir um corpo d'água, o qual poderia ser contaminado por esvaziamento ou por infiltração no lençol freático.

O aumento na demanda mundial de carvão energético implica aumento da produção de carvão, o que levou a empresa *Carbones del Cerrejón* a iniciar o planejamento da expansão, em termos de capacidade e de produção, da sua usina de lavagem de carvões. Esta expansão acarreta um aumento importante no volume de rejeitos gerado na usina de lavagem; assim, com o objetivo de utilizar este material e desta maneira diminuir os possíveis impactos ambientais que poderiam ser gerados pela sua disposição é necessário avaliar métodos de beneficiamento aplicáveis a este rejeito.

Das técnicas de beneficiamento de carvões, avaliar-se-á e qualificar-se-á neste trabalho, a flotação, como operação de limpeza que permitirá recuperar a matéria carbonosa do rejeito contido na barragem *El Cantor*.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa é avaliar a viabilidade da flotação do rejeito carbonoso contido na barragem *El Cantor*, para obter um produto que atinja as especificações do mercado e que possa ser aproveitado como combustível na geração de energia elétrica. Deste modo é possível diminuir o volume lançado na barragem de rejeitos, recuperando o carvão nele contido.

2.2 Objetivos específicos

- Obter por flotação direta um concentrado de carvão que apresente as seguintes especificações:
 - teor de cinzas menor que 7,5%;
 - poder calorífico maior que 14.000 BTU / lb (base seca);
 - recuperação de massa no flotado maior que 30%;
- Avaliar o desempenho dos reagentes usados na flotação de finos de carvão;
- Medir a cinética da flotação;
- Diminuir o teor de enxofre na alimentação da flotação realizando previamente uma separação em mesa vibratória.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carvão

Descrevem-se, neste capítulo, conceitos fundamentais do estudo dos carvões, que servirão como introdução ao tema da preparação de carvões¹. A formação, as propriedades físicas e a petrografia permitem caracterizar um carvão em termos de qualidade e conseqüentemente determinar os seus usos e aproveitamento. As propriedades dos microconstituintes petrográficos definem o comportamento na cominuição, classificação, beneficiamento e até as características de combustão ou coqueificação. Os usos industriais e uma revisão do panorama ambiental referente a estes usos são apresentados no final do capítulo.

3.1.1 Histórico

Energia, “a capacidade para fazer trabalho”, é essencial para satisfazer as necessidades básicas do ser humano, além de estender e melhorar a qualidade de vida. As sociedades têm-se desenvolvido muito, através dos séculos, desde o modo de vida primitivo, graças à maneira como o homem aproveitou a energia: ela tem sido benéfica para a humanidade, desde os primeiros caçadores que usaram fogo para esquentar e cozinhar seus alimentos, passando pelos fazendeiros que usaram animais domésticos para fazer o trabalho, até o homem moderno da era digital.

¹ O carvão mineral não é um minério, mas usam-se as técnicas de beneficiamento de minérios para sua recuperação e separação da matéria mineral. Estas técnicas de beneficiamento, quando aplicadas ao carvão, são denominadas técnicas de preparação de carvão (em inglês *coal preparation*). Manter-se-á neste texto a expressão preparação de carvão.

Primeiro foi aproveitado o poder do vento e da água. Mais tarde a revolução industrial se baseou no carvão e na energia a vapor, estabelecendo as bases do que seria a sociedade tecnológica de hoje, a qual desenvolveu grandes inventos tais como o motor de combustão interna e a geração de eletricidade em grande escala.

Alguns bens minerais são usados como combustíveis ou matéria prima na geração de energia elétrica, podendo-se mencionar: petróleo, carvão, gás natural e minerais radioativos. O carvão é o combustível mais abundante dentre estes bens minerais.

O carvão tem uma longa e variada história. O primeiro uso comercial do carvão foi na China. Existem informações sobre uma mina no nordeste da China, que produzia carvão para a fundição de cobre e para cunhar moedas, aproximadamente no ano 1.000 A.C, segundo Guena (2007) citando Neiva (1986). Cinzas de carvão foram achadas nas ruínas romanas, o que indica que os romanos usavam energia proveniente do carvão antes do ano 400 A.C. Foi durante a Revolução Industrial (séculos XVII e XIX) que a demanda de carvão surgiu, devido ao uso das máquinas a vapor e ao aumento na produção de ferro e aço.

3.1.2 Formação

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, composto principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio. A estrutura típica de um carvão é composta de cadeias de hidrocarbonetos, que é ilustrada na figura 1.

Figura 1 - estrutura típica de um hidrocarboneto constitutivo do carvão

O carvão se forma a partir da matéria orgânica de vegetais, depositada em pântanos. O acúmulo de sedimentos, associados aos movimentos tectônicos, soterraram estes pântanos e turfeiras, em alguns casos a grande profundidade.

Em decorrência de soterramento, por ação de pressão e temperatura elevadas e em ambiente anaeróbio, ao longo do tempo os restos vegetais se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado **carbonificação**. Inicialmente a turfa, fase inicial do carvão, é transformada em linhito, ou “carvão pardo”, que é um carvão com grau de carbonificação baixo. Depois de muitos milhões de anos, a continuidade dos efeitos da temperatura e pressão elevadas produzem mudanças adicionais no linhito, aumentando progressivamente seu grau de carbonificação e transformando-o num carvão denominado sub-betuminoso.

À medida que o processo de carbonificação acontece, mudanças químicas e físicas fazem com que o carvão endureça e aumente seu conteúdo de carbono fixo. Neste ponto, denomina-se carvão betuminoso ou “carvão duro”. Seguindo as condições adequadas de pressão e temperatura, o aumento progressivo do grau de carbonificação continua, até finalmente formar o antracito, estágio final do processo.

Quanto mais intensas a pressão e a temperatura a que a matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau

de carbonificação atingido, o qual é indicado pelo *rank* do carvão. *Rank*² é um termo inglês usado para definir o grau da alteração progressiva do linhito ao antracito. É lógico então pensar que quanto maior o *rank*, mais duro e resistente é o carvão e, portanto, maior será sua qualidade.

Os carvões de baixo *rank*, como o linhito e os sub-betuminosos, são tipicamente mais moles, friáveis, opacos e com aparência terrosa; caracterizam-se por apresentar alta umidade e baixo conteúdo de carbono fixo, portanto, pouca energia específica. O aumento do *rank* está acompanhado por aumento nos conteúdos de carbono e da energia específica ou poder calorífico, assim como de diminuição na umidade. O antracito é o topo do *rank*, portanto apresenta os mais altos teores de carbono fixo, de poder calorífico, e as menores umidades.

A figura 2, adaptada de WCI (2007), ilustra os estágios do processo de carbonificação, a proporção de reservas mundiais e principais usos do carvão, de acordo com o *rank*.

Figura 2 – reservas mundiais e principais usos dos carvões de acordo com seu *rank*

² Vários autores têm traduzido, para o português, o termo *rank* como *classe* quando se referem à utilização do carvão, ou *estágio evolutivo* quando a conotação é geológica. Também aparece traduzido como *hulheização*. Neste texto manter-se-á a palavra inglesa *rank*

3.1.3 Petrografia de carvões

Além de minerais, que conformam uma fase não orgânica, o carvão contém fases orgânicas combustíveis, originadas das plantas, conhecidas como macerais. O termo maceral vem das palavras “maceração” e “mineral”, são microconstituintes “liberados” por maceração de carvão. As fases orgânicas, unicamente distinguíveis por inspeção microscópica, podem ser classificadas em vários níveis de tamanho. Define-se, então, petrografia de carvões como a análise microscópica da composição do carvão, visando a sua descrição da maneira que melhor leve em conta o comportamento dos vários microconstituintes

De acordo com Chaves (1972), os macerais são os constituintes mais simples do carvão, excluindo os minerais acessórios, a maior parte dos macerais é tão finamente dividida que dificilmente um grão de 1 mm de diâmetro conterá só um maceral. A grosso modo, pode-se comparar os macerais no carvão com os minerais nas rochas. É possível que algumas propriedades de um mesmo maceral variem de um carvão para outro, estas variações são atribuídas principalmente às variações no *rank* do carvão ou impurezas orgânicas de tamanho sub-microscópico. Derivam-se os macerais, de partes e secreções de plantas e distinguem-se um dos outros por sua refletância e morfologia.

Chaves e Peres (2006) afirmam que a constituição petrográfica dos carvões proporcionará comportamentos diferenciados dos mesmos nas etapas de lavra, cominuição e beneficiamento, bem como, posteriormente, nas aplicações industriais. Portanto, é importante detalhar as composições petrográficas dos carvões e distinguir os grupos de macerais presentes.

Os macerais análogos pela gênese, e pelas características ópticas e morfológicas, agrupam-se por em três grupos: grupo da vitrinita, grupo da exinita e grupo da inertita. Estes grupos de macerais associam-se e formam os grupos dos microlitotipos, os quais por sua vez vão constituir as bandas macroscopicamente visíveis nas camadas de carvão chamadas litotipos. Na

figura 3, adaptada de Chaves (1972) são apresentadas as associações entre macerais, grupos de macerais análogos e a formação de microlitotipos. As características principais de cada litotipo, os microlitotipos constituintes e os macerais correspondentes, estão resumidos na tabela 1.

Figura 3 - relações entre macerais

Tabela 1 – características físicas e constituintes dos litotipos

litotipo	físicas	químicas	densidade relativa	microlitotipo correspondente	grupo de maceral
Vitrênio	leitões brilhantes contínuos que terminam em cunha, não mancha os dedos, freqüentemente apresenta fissuras perpendiculares à estratificação. fratura concoidal	cinzas: 0,5 a 10%. Análise da vitrinita: C: 85% H: 5,4% O: 7,6% N: 1,3% S: 1,0%	1,30	vitrita	mais de 95% de vitrinita.
Clarênio	semi-brilhante, intercalações foscas, apresenta-se finamente estriado e estratificado	cinzas: 0,5 a 2%	1,30	clarita	vitrinita (sempre maior que 50%), exinita e inertita
Durênio	aspecto opaco, camadas duras de carvão, espessas até 10 cm. Pode ser confundido com folhelho carbonoso e carvão impuro, superfície rugosa e às vezes porosa.	cinzas: 1 a 5%. Análise da exinita: C: 80,1% H: 10,8% O: 7,4% N: 1,2% S: 0,5%	1,25 a 1,45	durita	inertita e exinita, vitrinita como acessório
Fusênio	leitões opacos, fibroso e friável, parecido ao carvão vegetal, mancha os dedos ao contato, aparece em lâminas ou lentes	cinzas: 5 a 10% ou mais. Análise da inertita: C: 88% H: 3,5% O: 7,2% N: 0,7% S: 0,6%	1,40 a 1,80	fusita	exclusivamente inertita

Tabela adaptada de: Campos (1995) e Chaves e Peres (2006)

Jena et al. (2008) informam que os macerais do grupo da vitrinita são os mais abundantes nos carvões betuminosos. A medida do poder refletor da vitrinita é o parâmetro comumente usado para determinar o *rank* do carvão. O *rank* incrementa concomitantemente com a refletância da vitrinita.

Além dos macerais, aparecem no carvão impurezas ou minerais acessórios, os quais são chamados de cinzas. Nas cinzas, interessam os teores de matéria sulfurosa e em alguns casos os teores de fosfatos e sais, dependendo do uso final do carvão.

Quando submetido à combustão, o carvão libera toda a matéria carbonosa e só permanecem os minerais acessórios. Nem sempre a matéria mineral inicial é igual ao resultado da combustão já que, no final, encontra-se geralmente algum conteúdo de carvão não queimado e alguns minerais sofrem transformações: a pirita é ustulada, carbonatos são calcinados e argilas perdem água de hidratação.

Estas fases minerais incluem desde as fases minerais observáveis até metais e íons complexos. A matéria mineral tem diferentes origens, a saber:

- **singenético**: matéria inerente à estrutura dos vegetais, intimamente associada com partículas de tamanho coloidal; é muito difícil removê-la por beneficiamento, e
- **epigenético**: com muita frequência de tamanho microscópico e é facilmente liberada com britagem e removida com operações de lavagem.

Lin et al. (1999) mostraram que os minerais sulfetos são os constituintes mais comuns dos carvões do hemisfério norte. Os minerais singenéticos são raros no carvão, exceto por pequenas concentrações de pirita (como pequenos cristais), os quais aparecem principalmente na vitrinita, o principal maceral. Pirita epigenética e pirita de substituição têm maior ocorrência; destas duas formas a pirita epigenética é liberada mais facilmente que os outros sulfetos singenéticos, os quais requerem que o carvão seja reduzido até tamanhos de partículas de 10 µm ou menores para sua liberação.

3.1.4 Propriedades

O carvão não é uma substância uniforme, e sim uma mistura de diferentes macerais (matéria orgânica) e matéria mineral (inorgânica). No estudo da maioria dos minérios, é importante a análise química que permite determinar teores e compreender o comportamento dos minerais nos processos de beneficiamento. No estudo do carvão, a análise química resultaria em teores de hidrogênio e oxigênio que não forneceria informação satisfatória, portanto, são usadas algumas propriedades físicas e químicas para determinar sua qualidade, usos e as operações de beneficiamento.

As propriedades que serão revisadas são: teor de cinzas, poder calorífico ou energia específica, umidade relativa e de equilíbrio, conteúdo de voláteis e teor de enxofre. Chama-se de análise imediata à reprodução em laboratório do processo de combustão de uma amostra de carvão, sob condições estritamente controladas. Esta análise permite determinar o teor de cinzas, matérias voláteis, umidade e carbono fixo. Na tabela 2, apresentam-se as definições de cada propriedade, os ensaios e as normas vigentes para sua determinação em laboratório.

Tabela 2 – propriedades dos carvões

propriedade	definição	unidades ³	determinação	normas
poder calorífico	calor gerado na combustão, por unidade de massa	BTU/lb Cal/g J/g	queima-se 1g de carvão numa bomba calorimétrica e mede-se a energia gerada.	ASTM (D5865) ASTM (D3286)
teor de cinzas	proporção de massa que resulta da calcinação a 750°C	%	queima-se 1g de carvão em mufla a 750°C durante 4 horas e pesa-se a massa final (análise imediata).	ASTM (D3172) ASTM (D3174)
umidade relativa	umidade existente na superfície do carvão nos poros, facilmente eliminada.	%	seca-se 1g de carvão com ar seco ou em estufa a 40°C e pesa-se a massa final (análise imediata).	ASTM (D3172) ASTM (D1412) ASTM (D3302)
umidade de equilíbrio ou inerente	umidade remanente depois da secagem com ar seco. Intrínseca na estrutura interna do carvão	%	seca-se 1g de carvão numa estufa a 110°C e pesa-se a massa final (análise imediata).	ASTM (D3172) ASTM (D3173) ASTM (D3302)
matérias de voláteis	parcela de massa correspondente aos hidrocarbonetos mais leves, na estrutura do carvão	%	queima-se 1g de carvão em mufla a 950°C durante 3 horas e pesa-se a massa final (análise imediata).	ASTM (D3172) ASTM (D3175)
teor de enxofre	proporção de massa que corresponde a enxofre	%	usa-se o método de combustão a alta temperatura e detecção infravermelha.	ASTM (D4239)
carbono fixo	parcela de massa correspondente aos hidrocarbonetos, na estrutura do carvão	%	calcula-se subtraindo da unidade os valores das proporções de umidade, cinza e voláteis.	ASTM (D3172)

³ As porcentagens são referidas à base seca (*as dry*)

Finalmente, uma das propriedades físicas mais importantes para a caracterização de um carvão é sua densidade. Os carvões são heterogêneos devido ao processo de formação em que a matéria carbonosa forma misturas com a matéria mineral, de modo que a densidade pode variar significativamente de um carvão para outro.

A matéria carbonosa apresenta densidade relativa entre 1,25 e 1,7, dependendo do *rank* e umidade, enquanto a matéria mineral que a acompanha apresenta, geralmente, densidade relativa entre 2,65 a 2,7. De acordo com McClung e Geer (1979), eventualmente, a presença de pirita com densidade 5,0 aumenta este valor. A figura 4 ilustra a variação de densidades de partículas compostas de carvão/rocha sedimentar (argilas ou xisto) /pirita em proporções volumétricas variáveis.

Figura 4 – densidade real das partículas presentes no carvão

3.1.5 Usos

Fundamental na economia mundial, o carvão é amplamente empregado na geração de energia e na produção de aço, sendo o primeiro o seu uso mais importante. É também usado, em menores proporções, na fabricação de cimento e em outros processos industriais, como liquefação, refinarias de alumina, fabricação de papel e na indústria química e farmacêutica.

Entre os recursos energéticos não-renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância, sendo em longo prazo a mais importante reserva energética mundial. A tabela 3 compara a vida útil estimada das reservas mundiais de fontes energéticas não-renováveis no mundo. O grande volume de reservas e os baixos custos de aproveitamento têm sido relevantes para manter o carvão como uma importante fonte de geração de energia elétrica no mundo.

fonte energética	vida útil (anos)
carvão	147
gás	63
petróleo	41

Tabela adaptada de BP (2008)

Denomina-se carvão energético aquele usado na geração de energia elétrica em usinas termoeletricas. Nas primeiras usinas termoeletricas usava-se carvão grosso para a queima numa grelha. Na atualidade as termoeletricas usam carvão pulverizado, já que a presença de finos aumenta a área específica e permite a combustão mais rápida e completa. Nestas usinas o carvão é queimado em caldeiras, os gases quentes passam em torno de tubulações que contêm água, onde a água transforma-se em vapor, o qual é transportado sob pressão. O vapor movimenta as pás de uma turbina que gira a altas velocidades; este conjunto está ligado ao eixo de um gerador que produz a energia elétrica. A eletricidade é gerada quando a turbina gira num campo magnético. Essa energia é transportada por linhas de alta tensão aos centros de consumo. O vapor é resfriado em um condensador e convertido outra vez em água, que volta aos tubos da caldeira, dando início a um novo ciclo. A figura 5, adaptada de WCI (2007), mostra um esquema do processo. Desenvolvidos na tecnologia de combustão do carvão têm sido implementados nos últimos anos, visando melhorar a eficiência térmica das usinas, ou seja, produzir mais energia a partir de menos carvão.

Figura 5 – processo de geração de energia elétrica a partir de carvão

De acordo com dados da EIA (2007) o carvão forneceu 41% da energia elétrica gerada no mundo, no ano 2006, embora em muitos países industrializados esta proporção seja maior. Na China, por exemplo, 77% da eletricidade é gerada em termoeletricas de carvão, e na África do Sul esta proporção é 92%.

Chama-se de carvão metalúrgico ou carvão coqueificável, os carvões betuminosos que possuem propriedades físicas que permitem seu amolecimento e posterior re-solidificação como coque. Os carvões coqueificáveis apresentam baixo teor de sulfetos e fosfatos, são relativamente escassos e muito mais caros que os carvões energéticos. A tabela 4 apresenta as especificações típicas de um carvão coqueificável.

Tabela 4 – especificações dos carvões coqueificáveis

umidade total	10% max.
teor de cinzas	17% max.
teor de enxofre	1,75% max.
índice de inchamento FSI	2,5 min.
refletância da vitrinita	0,8% max.
ponto de fusão das cinzas	1.300°C
granulometria: %retida em 25,0 mm	5% max.
granulometria: %passante em 0,15 mm	5% max.

Fonte: Borges (2004) apud Carrizo e Possa (1995)

Na indústria siderúrgica utiliza-se o coque como combustível e também como elemento redutor no processo, além de atuar como carbonatante do aço e como suporte da carga no reator.

O processo usado denomina-se coqueificação, e consiste em submeter o carvão coqueificável, previamente britado e lavado, a temperaturas elevadas, na ausência de oxigênio. O carvão libera os gases presentes em sua estrutura, originando um resíduo sólido poderoso e infusível, que é o coque. Este é um processo químico, na medida em que envolve quebra de moléculas. A figura 6 ilustra as etapas do processo.

Figura 6 – processo de coqueificação

O comportamento à coqueificação é avaliado com o ensaio de FSI (*free swelling index*), o qual consiste em aquecer carvão pulverizado num cadinho a 820°C durante 2,5 minutos. Dependendo do caráter coqueificante do carvão, ele se funde e dependendo da quantidade de matérias voláteis que ele possua, se expande. O carvão pulverizado funde-se, expande-se e finalmente solidifica-se. Caso o carvão seja coqueificável resultará um botão de coque duro e de forma bem definida, no caso contrário o pó de carvão fica no fundo do cadinho. Dependendo do perfil do botão é determinado o índice de FSI. Segundo Chaves (2007), este ensaio embora muito fácil, tem certa dose de subjetividade, razão pela qual foi substituído pela plastometria.

A plastometria consiste em medir a viscosidade que o carvão fundido apresenta durante a coqueificação, é um método quantitativo e de excelente

reprodutibilidade. Existem vários plastômetros como o Gieseler, cujo ensaio é normatizado sob a norma da *American Society for Testing and Materials* ASTM (D1812-69); nele, pás ligadas a um eixo giram dentro do carvão conforme este começa a fundir. O torque é registrado e fornece uma medida quantitativa do processo.

Segundo dados do EIA (2007), no ano 2006 7,2% do carvão mineral produzido no mundo foi usado como coque na indústria metalúrgica.

3.1.6 Considerações ambientais

Os processos envolvidos na cadeia de produção e transformação de carvão mineral geram efeitos nocivos para o meio ambiente. A lavra a céu aberto intervém em extensas áreas, as quais são afetadas com erosão do solo, contaminação do ar por causa de pó, ruído e contaminação dos cursos de água, além dos impactos locais na biodiversidade. Um planejamento de lavra adequado e gerenciamento de programas de preservação ambiental diminuíam os impactos e ajuda a preservar ou recuperar a biodiversidade.

O beneficiamento de carvões é geralmente feito retirando os minerais de ganga, ou frações de densidade mais elevada, que se intercalam nas camadas de carvão da jazida. Esta etapa ocorre nas usinas de lavagem, as quais geram grandes quantidades de rejeito denominado “piritoso” (mesmo não apresentando altos teores de pirita). Este rejeito é um material ácido que causa efeitos nocivos ao meio ambiente, principalmente aos corpos d’água. Por último, a combustão do carvão gera óxidos de enxofre e nitrogênio, comumente chamados SO_x e NO_x, emissões de material particulado, e CO₂, principal responsável do aquecimento global.

Com o fim de diminuir estes efeitos ao meio ambiente, desenvolveram-se as Tecnologias Limpas de Carvões (CCT’s, sigla do inglês, *Clean Coal Technologies*), que são técnicas e processos que vão desde as etapas de lavra

até o comportamento do carvão na combustão. Estas tecnologias, algumas delas novas e ainda em desenvolvimento, incluem lavagem ou beneficiamento de carvões, precipitação eletrostática, sistemas de desulfurização de gases, filtros, redução catalítica e não catalítica do óxido de nitrogênio, sistema integrado de gasificação combinada, entre outras.

A pressão ambientalista contra o carvão tem sido intensa, principalmente com o advento das teorias do aquecimento global e da redução da camada de ozônio, dentro da reivindicação do controle e da redução das emissões de poluentes para a atmosfera, mas a posição deste bem mineral vem se mantendo inabalável no cenário mundial. Em parte, o sucesso da resistência do carvão se deve ao extraordinário progresso da tecnologia de prevenção e recuperação de danos ambientais em sua mineração, beneficiamento e queima.

Menezes et al. (2006) comentam que uma nova postura diante das profundas e atuais transformações ambientais e sociais exige uma abordagem integral do uso racional dos recursos naturais e, especificamente para o setor carbonífero, ela aponta para a necessidade de estudos aprofundados com vistas à eliminação dos impactos ambientais da mineração de carvão, desde a sua extração até a fase final de uso e disposição dos resíduos gerados. Operações de beneficiamento como a flotação, consagrada na recuperação de finos, poderão desempenhar um importante papel no processo de recuperação de partículas ultrafinas, atualmente descartadas para bacias de decantação e posterior deposição de rejeitos.

3.2 Contexto mundial do carvão

A matriz energética mundial, reservas mundiais de carvão, dados históricos e uma previsão da produção de carvão no mundo são apresentados neste capítulo, ressaltando a participação do carvão como bem

energético fundamental na economia mundial e com amplas expectativas de crescimento nos próximos 20 anos.

De acordo com dados da BP (2008), atualmente a energia primária⁴ gerada no mundo a partir de carvão é 29%, uma participação importante, maior que a do gás natural e da hidroelétrica. A figura 7 ilustra a distribuição das diferentes fontes de geração de energia primária no mundo, segundo BP (2008).

Figura 7 - combustíveis usados na geração de energia primária no mundo

As reservas provadas de carvão no mundo são de 909.000 milhões de toneladas, das quais 53% referem-se a carvão antracítico e betuminoso e 47% representa carvão sub-betuminoso e linhito. As reservas economicamente exploráveis e que atendem às exigências de qualidade do mercado internacional se encontram em sua maioria em países como Estados Unidos, Rússia, China, Índia e África do Sul. Na América Latina são importantes como recurso econômico as reservas do Brasil, Colômbia e da Venezuela, embora representem apenas 2% das reservas mundiais. A figura 8, adaptada de EIA (2007), mostra a distribuição porcentual das reservas mundiais de carvão.

⁴ Energia primária compreende só combustíveis comerciais, este conceito não inclui energia gerada com madeira ou bicompostíveis, nem a energia eólica, geotérmica e solar.

Figura 8 - distribuição das reservas provadas de carvão no mundo

Por outro lado, os maiores produtores de carvão são ao mesmo tempo os países que mais consomem a energia proveniente do mesmo. Tal é o caso da China, da Índia e dos Estados Unidos, que são grandes produtores, mas pelo porte das suas economias, o consumo energético é também elevado. Na figura 9 pode-se observar a produção e o consumo⁵ de carvão mineral de alguns países durante o ano de 2007, com dados publicados por BP (2008).

Figura 9 – produção e consumo mundial de carvão mineral

⁵ Porcentagem calculada sobre o total de toneladas equivalentes (TE). TE é a unidade comum de energia, é igual à massa necessária para gerar a mesma energia que 1 tonelada de petróleo cru. Uma tonelada equivalente de petróleo é aproximadamente igual a 1,5 toneladas de carvão

WCI (2007), estima que para o ano 2030, a população mundial seja de 8 bilhões e que a demanda de energia primária a partir de combustíveis fósseis também crescerá. Uma previsão conservadora é a de que a produção de carvão no ano de 2030 aumentará em 50% (com base na produção do ano 2006). A figura 10 apresenta um histórico da produção do carvão no mundo com dados de BP (2008) e uma previsão, realizada por EIA (2007), até o ano 2030.

Figura 10 – produção e previsão da produção de carvão no mundo

3.3 Carvão na Colômbia.

O panorama do carvão na Colômbia, a quantificação de reservas, dados históricos de produção e as características de qualidade e mercado são discutidas neste capítulo, apresentando-se também aspectos geológicos, petrográficos e técnicas de beneficiamento do carvão do depósito *Cerrejón*, maior jazida de reservas da Colômbia.

A Colômbia possui uma considerável quantidade de reservas provadas de carvão, principalmente antracítico e betuminoso, totalizando 6.959 milhões

de toneladas, o que representa 0,8% das reservas mundiais, de acordo com dados de BP (2008). A localização geográfica dessas reservas é excelente, pois se encontram localizadas no extremo noroeste da América do Sul, com saída para dois oceanos, Atlântico e Pacífico, o que representa uma vantagem competitiva frente a outros países produtores. Estas reservas de carvão mineral se estendem ao longo do território, localizando-se os mais importantes depósitos nos departamentos de *La Guajira* e *Cesar*, que representam 84% das reservas do país. Em departamentos como *Córdoba* e *Cundinamarca*, encontram-se depósitos menores de carvão, principalmente metalúrgico. A figura 11, adaptada de UPME (2006), apresenta a localização geográfica e a distribuição porcentual das reservas das principais jazidas da Colômbia.

Em geral, os carvões colombianos são muito apreciados em nível mundial, principalmente na Europa e nos Estados Unidos, já que seu baixo teor de enxofre e de cinzas fornece ótimo desempenho na combustão e constituem-se como uma boa alternativa para a produção de energia elétrica.

Figura 11 – localização e distribuição das reservas provadas de carvão na Colômbia

A produção de carvão na Colômbia cresceu mais de 50% nos últimos 10 anos, devido principalmente ao desenvolvimento de projetos na região de *La Guajira* e *Cesar* (norte do país) com a participação de importantes investidores internacionais como BHP, Anglo American, Glencore, Xtrata e Drummond. A produção dessas minas é voltada totalmente para exportação. A figura 12 apresenta a evolução da produção de carvão na Colômbia desde 1987 até 2006, dados de BP (2008). A produção no ano 2007 representou 1,5% da produção mundial, o que coloca a Colômbia como o décimo produtor mundial de carvão e como o terceiro exportador, depois da Indonésia e a Austrália.

Figura 12 – produção de carvão na Colômbia, 1987-2007

O carvão é o segundo produto de exportação colombiano, depois do petróleo e acima do café. Os principais destinos do carvão colombiano são: Estados Unidos, países da União Européia, Japão e alguns países da América do Sul. Na figura 13, com dados de MME (2007), pode-se observar a participação do carvão nas exportações da Colômbia.

Figura 13 – participação dos energéticos nas exportações da Colômbia

3.3.1 Carvão de *El Cerrejón*

O depósito carbonífero do *Cerrejón* está localizado na península da *Guajira*, no extremo norte da Colômbia, na bacia *Cesar-Ranchería*, em uma depressão estreita limitada ao oeste pela *Sierra Nevada de Santa Marta* e ao leste pela Serrania do *Perijá*. O depósito acompanha o leito do Rio *Ranchería*, principal corpo d'água da região. A figura 14 mostra a localização do depósito.

Figura 14 – localização do depósito *El Cerrejón* - Colômbia

A bacia *Cesar-Ranchería* é de origem marino-continental, de idade paleozóica, aproximadamente 60 milhões de anos. O depósito apresenta 900 m de espessura composto por numerosas camadas de carvão dispostas ao longo da bacia com espessuras que vão desde poucos centímetros até 10 m. Foram identificadas 45 camadas economicamente recuperáveis.

No estudo de Acero e Cartagena (1996) relacionaram-se diferentes eventos tectônicos complexos que ocorreram nesta bacia e que determinaram uma freqüente oscilação do nível do mar e do depósito de sedimentos marino-continentais. Estes fatos originaram grande variedade de rochas sedimentares, com idades que variam desde o período Triássico até o período Terciário e que variam desde calcários de ambiente marinho, até arenitos continentais depositados por rios e cobertas, na maioria dos casos, por aluviões recentes. As principais feições estruturais são as falhas de *Oca*, *Ranchería* e *Cerrejón*, as quais geraram um sistema complexo de dobras e micro-falhas na área do depósito.

Os carvões da bacia do *Cerrejón* classificam-se como: betuminosos A, B e C alto voláteis, segundo a norma técnica ASTM (D388). Estes carvões apresentam variações na qualidade dependendo da localização da camada na bacia. As camadas inferiores formaram-se em condições que favoreceram o processo de carbonização, possuem alto poder calorífico, baixo teor de cinza, enxofre relativamente baixo, e umidade de equilíbrio muito baixa. As camadas superiores possuem poder calorífico menor, cinza mais alta, teor de enxofre menor e umidade de equilíbrio maior. Comparando o carvão de *Cerrejón* com os carvões gonduânicos, considera-se que o carvão do *Cerrejón* é de excelente qualidade.

A pesquisa desenvolvida por Blandón (1993) concluiu que os carvões de *Cerrejón* são ricos em vitrinitas. Há presença de exinitas, as quais contêm esporinitas, cutinitas e as liptodetrinitas aparecem em maiores proporções que as resinitas. Já do grupo das inertinitas, encontram-se inertodetrinitas predominando as semifusinitas, as esclerotinitas são escassas, enquanto a micrinita é comum. Evidenciou-se refletância da vitrinita entre 51% - 60%.

Segundo Leon e Abisambra (1993) as condições climáticas da região são temperatura média de 28,3°C e precipitação acumulada média de 1.000 mm/ano, portanto, a região é classificada como bosque muito seco tropical, de acordo com a classificação do *Instituto de Información Geográfica Agustín Codazzi - IGAC* do governo colombiano.

Com uma extensão de 69.000 ha, a mina de carvão do *Cerrejón* constitui-se na maior mina de carvão de exportação do mundo. No ano 2008, *Cerrejón* produziu 32,5 milhões de toneladas de carvão energético e atualmente se está ampliando a capacidade instalada para produzir 40 milhões de toneladas por ano.

O processo de mineração do carvão começa com o desmatamento da área e a preservação da camada de solo com matéria orgânica, segue o desmonte e remoção do material estéril, até chegar à camada de carvão, a qual é transportada até as pilhas de homogeneização onde posteriormente é britado para atender as especificações do produto e por fim transportado até o porto para ser exportado. A figura 15 mostra uma das cavas da mina e a figura 16 a usina de lavagem de carvões. Na tabela 5, relacionam-se as propriedades do carvão de *Cerrejón*.

Figura 15 – pit *Tabaco* da mina *El Cerrejón*

Figura 16 – usina de lavagem de *El Cerrejón*

Tabela 5 – parâmetros de qualidade do carvão de *Cerrejón*

parâmetro	valor
umidade total	11%
umidade de equilíbrio	9,0%
teor de cinzas	7,5%
teor de enxofre	0,7%
matérias voláteis	33,3%
poder calorífico <i>as received</i> ⁶	11.700 BTU/ lb
poder calorífico <i>MAF</i> ⁷	14.356 BTU/ lb

A presença de material estéril que se intercala entre as camadas de carvão e o método de lavra usado, que algumas vezes não é seletivo, fazem que uma porcentagem do volume do material extraído da mina não seja carvão puro. Este material, que é uma mistura de carvão e estéril, correspondente a 5% da tonelagem total da mina, possui um conteúdo de carvão importante, mas, encontra-se contaminado e apresenta um teor de cinzas elevado, que atrapalha seu comportamento na combustão. Esta parcela do ROM (*Run of Mine*) é encaminhada à usina de lavagem onde é beneficiada, permitindo obter um produto que atinge a qualidade requerida.

Os processos de beneficiamento, na usina de lavagem, são basicamente dois: beneficiamento de grossos (-50 mm +1 mm) e beneficiamento de finos (-1 mm +125 µm). O material ROM passa por uma grelha de abertura 254 mm (10”), seguindo para os britadores primários e secundários que reduzem o tamanho até 50 mm. Uma peneira de 1 mm de abertura divide o fluxo em dois. Os grossos passam ao ciclone de meio denso, cuja densidade de separação, acertada utilizando-se magnetita, é 1,45. O flutuado do ciclone é considerado produto e empilhado no pátio, enquanto que o afundado do ciclone é rejeito. Já o fluxo de finos, passante em 1mm, é beneficiado em espirais cuja densidade de corte é ajustada para 1,75, o produto leve da espiral é empilhado no pátio, o produto pesado é rejeitado junto com as lamas do ciclone de deslamagem e bombeado ao espessador. O underflow do espessador é enviado, mediante tubulações, à barragem de rejeitos chamada

⁶ *As received* refere-se à propriedade “como se recebe” ou seja como chega da mina, ROM (*run of mine*)

⁷ MAF (*moisture and ash free*) é o parâmetro mais importante de qualidade no mercado do carvão, já que representa o poder calorífico da matéria carbonosa livre de umidade e cinzas.

El Cantor. A figura 17, reproduzida de Sedgman (1995) ilustra o fluxograma do processo de lavagem

Figura 17 – processo da usina de lavagem de carvão de *El Cerrejón*

O rejeito fino, composto pelo *overflow* do ciclone de deslamagem e pelo fluxo de pesados da espiral, compõe o material objeto desta pesquisa. Este material vem sendo depositado na barragem há 5 anos, sedimentou-se, e em alguns setores encontra-se compactado.

A geração de drenagens ácidas está diretamente ligada a processos de oxidação ocasionados pela exposição de rochas contendo minerais sulfetados (especialmente pirita e pirrotita) em contato com o ar e a água, o que por sua vez resulta na produção de ácido e elevadas concentrações de sulfato e metais dissolvidos. No caso de *Cerrejón*, Blandón (1993) determinou que a pirita aparece recheando trincas e de forma framboidal. Na pesquisa

realizada por Paucar (1998), caracterizaram-se os efluentes da usina de lavagem e verificou-se a acidez dos mesmos, este efeito se agrava por se tratar de uma região muito seca, onde os corpos d'água são escassos.. Portanto, é importante caracterizar o material depositado na barragem *El Cantor* e identificar um possível processo para seu beneficiamento, antes de dispor este rejeito no meio ambiente,

3.4 Preparação de carvões

Define-se preparação, ou, beneficiamento de carvões como o conjunto de técnicas que permitem separar as impurezas inorgânicas da matéria carbonosa, as quais têm como objetivo principal melhorar a qualidade de um carvão, diminuindo o teor de cinzas, de enxofre e conseqüentemente aumentando seu poder calorífico. Obviamente, deseja-se recuperar a maior quantidade possível de material carbonoso, e ao mesmo tempo, que o rejeito apresente certas especificações e que sua disposição final origine o menor impacto no meio ambiente. Segundo o exposto por WCI (2007), devido ao incremento na demanda mundial de carvão e às leis ambientais e de saúde, a necessidade de melhorar a qualidade do carvão aumentou significativamente nos últimos anos.

Existem variadas operações usadas na preparação de carvões, que em geral são processos de beneficiamento a úmido. Todos os métodos de preparação de carvões, exceto a flotação, são métodos densitários que usam o peso específico como propriedade diferenciadora. Esta é a principal razão pela qual o conceito de lavabilidade, determinado pelo ensaio de afunda/flutua, torna-se muito importante na preparação de carvões.

De acordo com Chaves (2007), a flotação dos carvões foi desenvolvida inicialmente como uma operação auxiliar, para diminuir a poluição causada pelos rejeitos do beneficiamento das frações grosseiras. Historicamente, as

águas negras começaram a ser tratadas em células de flotação para retirar as partículas carbonosas finas. Verificou-se que se tratava duma operação muito eficaz, barata e que produzia um subproduto de elevada qualidade, o que se explica devido à liberação total das partículas carbonosas tão finas.

3.4.1 Lavabilidade dos carvões

Lavabilidade é a medida da facilidade de separação das partículas de carvão (combustíveis e orgânicas) da matéria mineral que normalmente acompanha o carvão (não combustível e inorgânica).

Os estudos de lavabilidade normalmente são conduzidos em laboratório realizando um ensaio afunda/flutua, o qual é definido por Sampaio e Tavares (2005) como o procedimento de separação de uma amostra em frações densimétricas, em que cada fração está composta de material com limites definidos, isto é, as densidades estão compreendidas entre dois limites. Por facilidade, estes ensaios são realizados sobre faixas granulométricas separadas. Cada uma destas faixas é processada nas densidades estabelecidas e desta forma se obtêm as diversas frações densimétricas. Estas frações são secadas e pesadas, e em cada uma delas, determina-se o teor de cinzas e o teor de enxofre. Este ensaio se constitui como o mecanismo mais usado no beneficiamento densitário, já que com a informação obtida a partir dele podem ser construídas as curvas de lavabilidade, as quais, segundo o exposto por Chaves (2007), permitem:

- determinar a densidade mais adequada para a separação do produto que se quer obter, ou seja, a densidade de corte;
- calcular os rendimentos mássicos ideais dos produtos da separação;
- realizar uma avaliação do grau de dificuldade de separação nessa densidade de corte; e
- ter uma idéia preliminar dos equipamentos que poderão ser usados para o beneficiamento do carvão.

O procedimento do ensaio de afunda/flutua consiste na introdução da amostra, previamente pesada, numa solução de líquido denso cuja densidade é conhecida e corresponde à densidade desejada para a separação. Nesta separação, obtêm-se dois produtos: afundado e flutuado. Se o ensaio for conduzido de forma ascendente o produto afundado passaria a ser introduzido numa densidade maior e assim sucessivamente até o valor estabelecido como a densidade máxima. Se o ensaio for realizado de forma descendente seria o produto flutuado que passaria a ser introduzido numa densidade menor. A figura 18 ilustra um esquema do procedimento do ensaio realizado de forma ascendente.

Figura 18 – ensaio ascendente de lavabilidade

A representação gráfica dos resultados do ensaio afunda/flutua é conhecida como curva de lavabilidade, a qual apresenta a superposição das curvas da massa flutuada versus a densidade de separação e de teor de cinzas do flutuado versus a densidade de separação.

Os líquidos geralmente usados para a constituição do meio denso são líquidos orgânicos, soluções aquosas de sais inorgânicos e suspensões aquosas de sólidos de alta densidade. Para cada um destes líquidos são apresentadas na tabela 6 as vantagens e as desvantagens de sua utilização.

Tabela 6 - líquidos usados para a obtenção do meio denso

produto	características		exemplos	
	vantagens	desvantagens	produto	densidade ⁸
líquidos orgânicos	secam rapidamente, não têm efeito sobre as propriedades do carvão, são líquidos homogêneos, pela diluição com solventes adequados cobrem um amplo intervalo de densidades.	são altamente tóxicos, apresentam odor desagradável e o ensaio requer um sistema de extração de vapores além de proteção respiratória para o operador . Estes líquidos são caros.	gasolina comum (solvente)	0,85 – 0,95
			percloroetileno	1,6
			bromofórmio	2,8
			diiodometano	3,31
solução de sais inorgânicos	são mais baratos que os líquidos orgânicos, formam soluções homogêneas de baixa toxicidade e mais fácil manipulação.	prejudiciais ao contato com a pele, podem alterar as propriedades do carvão devido a seu efeito desengordurante, pode ocorrer lixiviação de alguns dos componentes do carvão, deve-se ter cuidado com a viscosidade da solução.	cloreto de zinco	1,9
			cloreto de sódio	1,2
			cloreto de cério	1,8
			brometo de zinco	2,3
suspensão de sólidos de alta densidade	amplamente usados na indústria, são baratos e excepcionalmente usados no laboratório em partículas maiores que 10 mm.	são partículas sólidas finas suspensas em água. Portanto a suspensão requer agitação constante para sua estabilidade.	ferrosilício (14-16% Si)	3,8
			galena	3,3
			magnetita	2,4
			quartzo	1,4

Tabela adaptada de Sampaio e Tavares (2005)

⁸ Densidade relativa. No caso das suspensões de sólidos de alta densidade, refere-se à densidade máxima atingida no meio denso.

Jeffrey (1979) estabelece que numa separação densitária existem quatro fatores que influenciam o comportamento das partículas imersas em um fluido, ou seja:

- **densidade:** quando duas partículas do mesmo tamanho, apresentarem diferente densidade, afundará mais rápido a partícula com densidade maior;
- **tamanho:** quando duas partículas da mesma densidade, tiverem tamanhos distintos, afundará mais rápido a partícula maior;
- **forma:** entre várias partículas que passaram pela mesma abertura de malha, a partícula esférica afundará mais rápido que a comprida, e a plana será a última;
- **densidade do fluido:** em dois fluidos de diferente densidade, partículas com a mesma densidade, tamanho e forma, afundarão mais rápido no fluido de menor densidade;

Portanto, a separação densitária, não é afetada só pela densidade das partículas e do meio, mas também pela forma e tamanho das partículas imersas.

Na prática se observa que a maior contribuição é claramente a diferença de densidades entre as partículas e o meio, seguida do tamanho; já o efeito da forma é desprezível. Por esta razão, diferentes tamanhos de partículas são lavadas usando diferentes técnicas de preparação de carvões.

A tabela 7 apresenta os processos de preparação de carvões, para determinados tamanhos de partícula e as faixas densitárias nas quais ocorre a separação.

Tabela 7 – técnicas de lavagem de carvões, tamanhos e densidade de separação		
processo	tamanho de partícula	faixa densitária
jigue de carvão	grosso (+1/4")	1,5 – 2,0
	fino (-1/4" + 35#)	1,6 – 2,0
banho de meio denso	grosso (+1/4")	1,3 – 2,0
ciclone de meio denso	grosso (+1/4")	1,3 – 2,0
	fino (-1/4" + 35#)	1,3 – 2,0
mesa concentradora	fino (-1/4" + 35#)	1,3 – 2,0
	muito fino (-35# + 100#)	1,6 – 2,0
ciclone autógeno	grosso (+1/4")	1,4 – 2,0
	fino (-1/4" + 35#)	1,6 – 2,0
	muito fino (-35# + 200#)	1,8 – 2,0
flotação	muito fino (-35# + 200#)	não é uma separação densitária
	ultrafino (-200#)	

Tabela adaptada de Jeffrey (1979)

Nunca se faz curva de lavabilidade para frações granulométricas ultrafinas (-0,074 mm), já que os finos não são suscetíveis de separação densitária; portanto, esta informação não teria valor algum. Este material ultrafino atrapalha os processos densitários no sentido de que suas dimensões são desprezíveis e ficam em suspensão alterando a viscosidade do meio denso e prejudicando a separação das partículas grosseiras. Também não se faz curva de lavabilidade nos estudos de avaliação de flotação, devido ao fato que a flotação depende da predominância da superfície exposta. A figura 19, adaptada de Chaves (2007), ilustra o comportamento na flotação e na separação densitária de três partículas do mesmo tamanho, com a mesma proporção em volume de carvão e matéria mineral (50% de carvão e 50% de matéria mineral).

Figura 19 – curva de lavabilidade versus flotação

3.5 Flotação do carvão

3.5.1 Conceitos básicos

A flotação é um processo de separação mineral amplamente usado na concentração de minerais e portanto, de muita importância na indústria mineira. A propriedade diferenciadora na qual se baseia a separação é a hidrofobicidade das partículas presentes. A hidrofobicidade está definida como o grau de afinidade de uma espécie mineral pelo ar. Espécies hidrofóbicas apresentam mais afinidade com o estado gasoso que com o estado líquido. O contrário é a hidrofilicidade.

Leja (1982) explica que as propriedades de hidrofobicidade e hidrofilicidade estão diretamente relacionadas com a polaridade das substâncias. Uma espécie hidrofóbica é aquela cuja superfície é essencialmente apolar, portanto suas moléculas não trocam elétrons, não se dissociam em íons e não se ligam aos dipolos da água; assim, esta substância apresenta mais afinidade pelo ar que pela água. Entretanto, uma espécie hidrofílica apresenta uma superfície polar e pode se dissociar em íons, gerando cargas superficiais que atraem os dipolos da água; desta maneira apresenta mais afinidade pela água que pelo ar.

Basicamente, a operação de flotação consiste em fazer passar um fluxo de bolhas de ar através de uma polpa de minério e água, mantida em suspensão sob agitação. As partículas hidrofóbicas se aderem seletivamente às bolhas de ar, flutuam e são removidas da suspensão. As partículas hidrofílicas ficam na polpa. É possível, então, separar espécies minerais hidrofóbicas das hidrofílicas, obtendo-se dois produtos, o flotado e o deprimido.

Faz-se necessário que as bolhas de ar introduzidas na suspensão sejam capazes de realizar o percurso até a superfície da polpa e de se manterem estáveis e com um tamanho adequado para transportar os minerais. Isto não

é possível de se conseguir apenas pela injeção de ar, portanto, usam-se reagentes que atuam na interface líquido/gás, os quais formam um leito de espuma estável e com um tamanho que favorece a aderência dos minerais. Estes reagentes são denominados espumantes.

Poucos minerais são naturalmente hidrofóbicos: o talco, os metais nativos, a grafita e alguns carvões. A grande maioria dos minerais apresenta comportamento hidrofílico. Com a utilização de reagentes chamados coletores a hidrofobicidade pode ser induzida ou reforçada.

De acordo com o discutido por Massola (2008) os coletores atuam sobre a interface líquido/sólido mediante um mecanismo denominado adsorção, que é a sua concentração na superfície e pode ser de natureza física ou química. A adsorção física acontece quando íons do coletor se concentram na superfície do mineral devido a forças fracas como ligações de Van der Waals e forças coulômbicas. A adsorção química se caracteriza por ligações químicas iônicas/covalentes e pontes de hidrogênio. Os coletores são compostos de moléculas que apresentam uma cadeia longa apolar que pode ser linear, ramificada ou cíclica, e um grupo polar que é o que se adsorve na superfície da partícula mineral.

Além dos espumantes e coletores, em algumas operações de flotação se faz necessário modificar as condições da polpa para favorecer a adsorção do coletor sobre a partícula. Os reagentes usados para esta função são os modificadores, que modificam as condições do processo, regulando o pH e Eh da polpa, ajustando a dispersão das partículas para ajudar o coletor a cumprir sua função (ativadores) e deprimindo minerais que não se deseja atingir com o efeito do coletor (depressores).

As interações entre as partículas e os reagentes de flotação ocorrem devido a três mecanismos principais. Geralmente, um deles tem predominância sobre os outros, e o mecanismo predominante determinará a natureza da adsorção na superfície. Estes mecanismos são: adsorção física, adsorção química e adsorção por atração eletrostática, esta última

determinada pelas diferenças de potencial zeta (ζ) entre as espécies presentes.

O modelo da dupla camada elétrica (DCE) ajuda a compreensão da adsorção eletrostática na superfície. Este modelo representa de maneira simplificada as interações elétricas que ocorrem na interfase de uma partícula mineral imersa numa solução. A figura 20, referenciada de Chaves (1983) e Peres e Araujo (2006) esquematiza o modelo da DCE.

Figura 20 – modelo da dupla camada elétrica

Na parte superior da figura, distinguem-se quatro regiões. A região I representa a superfície da partícula, neste exemplo, carregada negativamente. A região II ilustra a camada determinante de potencial onde os íons da solução se aderem fortemente à superfície da partícula; neste exemplo, os íons atraídos apresentam cargas positivas, opostas às cargas da superfície da partícula, mas algumas vezes a atração é devida a interações químicas e a carga dos íons determinadores de potencial pode ser do mesmo sinal que a superfície. Estes íons podem alterar o valor do potencial da superfície, inclusive podendo até inverter o seu sinal, como é ilustrado na

figura 18. A região III é chamada camada compacta de Stern, e ali os íons são adsorvidos à camada determinante de potencial por atração eletrostática. Se a partícula se movimenta em relação à solução a camada determinante de potencial e a camada compacta de Stern se movimentarão solidariamente a ela, formando um plano de cisalhamento entre estas camadas e o seio da solução, conhecido como plano de Helmholtz. O potencial neste plano de cisalhamento é o potencial zeta (ζ). Por último, a região IV representa uma camada difusa que se estende para o seio da solução, contendo íons de cargas sucessivamente opostas.

O gráfico da parte inferior da figura, ilustra a variação do potencial eletrostático ou potencial zeta (ζ) em referência à distância da superfície da partícula. Em conclusão, o modelo da DCE permite estabelecer que o potencial zeta de uma partícula mineral imersa em uma solução e em movimento relativamente a ela, não é o da sua espécie mineral, nem o da camada determinante de potencial, nem o da camada compacta e sim o da camada difusa, no plano de cisalhamento.

3.5.2 Mecanismos que atuam na flotação de carvão

Gupta et al. (2009) definem a flotação de carvão como o processo pelo qual partículas finas de carvão são separadas seletivamente da matéria mineral associada, numa polpa aquosa, onde as partículas de carvão fino se aderem a bolhas de ar.

A estrutura química dos carvões, que é formada por hidrocarbonetos de cadeia longa e estruturas cíclicas, já apresentada na figura 1, determina a propriedade de hidrofocidade natural, típica da maioria dos carvões. Substâncias hidrofóbicas, em teoria não precisam da adição de coletor, mas na prática usam-se reagentes reforçadores da hidrofobicidade os quais se espalham sobre a superfície da partícula de carvão e aumentam o grau de

hidrofobicidade, favorecendo a flotação. São usados para este fim, geralmente, hidrocarbonetos como o diesel e o querosene.

Devido ao fato destes hidrocarbonetos serem não-ionizáveis e pouco solúveis em água, quando estes são adicionados na polpa de flotação, apresentarão tendência à segregação, tomando a forma de lentes ou gotículas. Por isto, é necessário que existam formas de energia para dispersar estas lentes, ou seja, são necessários equipamentos que promovam forças de cisalhamento no meio e que não permitam a formação de gotas do coletor, já que desta maneira ele não irá se espalhar na superfície do carvão.

Menezes et al. (2006) afirmam que estes reagentes se aderem à superfície do carvão por um mecanismo denominado adesão ou efeito de segregação (*squeezing out effect*). Tanto o carvão como os óleos têm maior afinidade pela fase gasosa que pela fase aquosa, então os óleos são segregados da fase aquosa indo se depositar na superfície do carvão e assim reforçar a coleta. Chaves (1983) 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 e ao efeito de segregação que consiste na expulsão das moléculas graxas do seio da solução para a interface, solidariamente com outra fase com a qual tenha mais afinidade; neste caso, serão as substâncias orgânicas dos macerais do carvão.

Segundo o exposto, é fácil chegar à conclusão que o grau de oxidação de um carvão prejudica de maneira importante a flotação do mesmo, já que a superfície da partícula passaria a ser polar, e por outro lado, a oxidação da pirita presente e a liberação dos íons da matéria mineral em solução podem alterar a estabilidade da polpa, inclusive podendo exercer efeito depressor. Na pesquisa desenvolvida por Jena et al. (2008) realizou-se um pré-tratamento com alcoóis alifáticos, como o etanol e o butanol, com o fim de diminuir a oxidação na superfície de um carvão gonduânico altamente oxidado, eles conseguiram uma diminuição significativa do teor de cinzas no produto flotado (10 % menos) concluindo que estes alcoóis podem ser usados para este fim.

3.5.3 Reagentes utilizados

Somente substâncias que possam alterar a tensão superficial da água podem atuar como espumantes. Eles devem gerar uma espuma estável, capaz de transportar a matéria carbonosa até ser removida para fora do equipamento de flotação. Leal Filho et al. (1993) explicam que na flotação de minerais não-sulfetados, alguns coletores atendem razoavelmente bem as atribuições dos espumantes, já na flotação de carvão com coletores apolares (e na de minerais sulfetados com coletores do tipo tio-compostos) a utilização de agentes espumantes se faz imprescindível ao bom desempenho do processo.

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 os espumantes são moléculas que apresentam uma porção polar e uma não-polar e pode haver uma atração elétrica entre a porção polar da molécula e os sítios portadores de minerais na superfície do carvão. Chaves (1983) prefere explicar isto pelo fato de a espuma de óleo de pinho ser consistente, já que desta maneira a espuma é capaz de arrastar mecanicamente partículas carbonosas. O óleo de pinho é amplamente usado por sua grande compatibilidade com a maioria dos reforçadores de hidrofobicidade e baixo custo, ele gera espuma com bolhas pequenas e fornece boa recuperação, porém concentrados com teores de cinzas altos. O MIBC gera espumas mais ralas e bolhas maiores, que permitem melhor drenagem da ganga; portanto a recuperação mássica é menor, mas este espumante é mais seletivo, o que se atribui tanto à ausência de propriedades coletoras como à textura da espuma. Assim o teor de cinzas é menor no flotado e maior no deprimido. No trabalho realizado por Leal Filho et al. (1993) foi comparado o desempenho na flotação de vários

espumantes sintéticos contra o rendimento do óleo de pinho, eles concluíram que, nas condições do teste Ross-Miles modificado, o óleo de pinho apresentou um volume de espuma superior aos demais espumantes testados, eles indicam também que tal desempenho é condizente com a importância deste reagente nas operações industriais de flotação.

A função do coletor é propiciar a adsorção entre uma partícula mineral e bolhas de ar, o coletor se espalha sobre a partícula formando uma película fina que muda as propriedades superficiais da partícula. No caso do carvão, os “coletores” não o são em realidade, eles apenas reforçam a hidrofobicidade, cobrindo as superfícies que por oxidação ou pela própria natureza do carvão (*rank*) não sejam muito hidrofóbicas. Além disto o “coletor” deve ser seletivo, isto é, ele não deverá se adsorver sobre partículas de ganga.

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

Boylu e Laskowski (2007) afirmam que nos sistemas de flotação de carvão com baixa dosagem de “coletores” de tipo oleoso (da ordem de 500 – 700 g/t) se requerem altas concentrações de espumante para atingir condições de espuma estável, enquanto que, com altas dosagens (da ordem de 5.000 – 8.000 g/t) de “coletor” a seletividade diminui consideravelmente, devido a que neste caso as partículas de carvão tendem a se aglomerar.

Dos minerais de ganga a pirita apresenta alta atividade superficial e tende a flotar junto com o carvão, portanto, é comum deprimi-la usando reagentes como os cloretos férricos, de alumínio e crômico, cloretos de sódio ou potássio e cal. O mais efetivo é o cloreto férrico, o qual se adsorve por atração eletrostática na superfície da pirita.

Outros modificadores, como reguladores de pH (soda cáustica e cal), são usados em alguns casos.

3.5.4 Fatores que afetam a flotação do carvão

Um processo eficiente de flotação deve garantir duas condições de operação: a primeira é que as partículas que se deseja flotar sejam capazes de aderir-se às bolhas de ar, e a segunda que a bolha formada seja suficientemente estável e apresente um tamanho adequado para transportar as partículas minerais até a superfície. Além dos reagentes usados, apresentados no item 3.5.3, vários fatores regulam estas duas condições na flotação do carvão. Esses fatores são ilustrados na figura 21, adaptada de Polat et al. (2003) e Gupta et al. (2009).

Figura 21 – fatores que afetam a flotação de carvão

Serão passados em revisão os aspectos de maior importância para o desenvolvimento desta pesquisa, os quais são: tamanho de partícula, grau de oxidação e *rank*, diluição da polpa e pH.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de explicar o efeito do tamanho de partícula, forma e grau de liberação na flotação de carvão. Polat et al. (2003) citando Robinson (1960) e Rastogi and Aplan (1985), concluíram que a cinética da flotação é alta para partículas finas de

carvão, atingindo um ponto máximo e diminuindo depois com o aumento do tamanho de partícula. Isto acontece devido ao efeito combinado de colisões entre partículas e partícula e bolha. Embora a exata relação entre o tamanho de partícula e a flotabilidade seja bastante complexa e ainda não muito compreendida; o mais provável é que a dependência seja pela agregação de partículas finas na flotação.

A flotação de carvões trabalha com granulometrias muito mais grossas que as dos outros minérios, devido à baixa densidade do carvão. Estabeleceu-se o tamanho máximo aceito na flotação de carvão dos Estados Unidos como 0,60 mm ou 28 # série Tyler. A norma ASTM (D5114) considera que carvões de menor *rank* apresentam melhor comportamento na flotação com tamanhos máximos de 0,42 mm ou 35 # série Tyler.

A oxidação do carvão começa com a adsorção física do oxigênio na superfície. Mitchell et al. (1996) demonstraram através de medidas do ângulo de contato que, para carvões de baixo *rank*, a baixa flotabilidade é atribuída ao efeito da oxidação. O ângulo de contato variou de 0° a 55° em linhitos, para carvões betuminosos diminuiu até 30°, aumentando assim a flotabilidade, e continua em queda na medida em que o *rank* aumenta até carvões antracíticos. Chaves (1983) e Polat et al. (2003) citando Wen (1977) atribuem estas variações de flotabilidade a efeitos eletrocinéticos, já que conforme diminui o *rank*, maior a quantidade de grupos que contêm oxigênio, como carboxilas e hidroxilas, os quais mudam o valor do potencial zeta da partícula de carvão e aumentam a hidroflicidade da partícula.

A diluição, ou porcentagem de sólidos da polpa, é uma variável de controle que afeta o desempenho da flotação. Na flotação de minérios metálicos, trabalha-se com diluição de polpa em torno de 20-25% de sólidos. Como o carvão é mais leve, para se obter o mesmo volume em suspensão se deveria usar 10-12% de sólidos na polpa, mas, na prática estes valores são muito altos; a norma ASTM (D5114) estabelece que os valores de trabalho devem estar entre 6-10%, sendo o ponto ótimo para carvões dos Estados Unidos 8%. Chaves (1983) relaciona a cinética de flotação com a diluição e

afirma que a cinética da flotação é aproximadamente constante nas polpas diluídas, caindo quando a porcentagem de sólidos excede 13%, demonstrando que, no caso dos carvões brasileiros, o ponto de melhores resultados está entre 6 e 8%.

O pH é a variável mais importante no controle do potencial eletrocinético das partículas quando imersas numa suspensão, já que a presença ou ausência de íons H^+ em solução modifica as cargas superficiais das partículas. Como apresentado no item 3.5.1, o potencial zeta define a adsorção, quando eletrostática entre coletor e partícula. No caso da flotação direta de carvão esta variável é importante pelas interações da matéria mineral e não pela natureza da matéria carbonosa, portanto o pH deverá ser controlado nos casos de depressão de pirita e em casos onde sejam importantes as quantidades de matéria mineral e suas interações com os reagentes. Zimmerman (1979) estabeleceu que, no caso de carvões dos Estados Unidos, as mais altas recuperações são para pH entre 6 e 7,5.

Gupta et al. (2009) concluíram que acertando todos estes fatores se obtém um aumento significativo da probabilidade de colisão entre a partícula de carvão e a bolha de ar, portanto, aumenta também a recuperação de matéria carbonosa no produto flotado concomitantemente com o volume de espuma que se forma na célula de flotação.

3.5.5 Cinética da flotação do carvão

A cinética de flotação é o estudo da variação na quantidade de produto recuperado na espuma ao longo do tempo de flotação. Se mantidas as condições de flotação da polpa como: porcentagem de sólidos, pH, aeração, entre outras, admite-se que a quantidade de material flotado é função do tempo, portanto a relação entre eles determina a velocidade ou vazão de flotação.

Na pesquisa clássica desenvolvida por Imaizumi e Inoue (1965), concluiu-se que o comportamento das partículas minerais, nos sistemas de flotação, é função do tempo. O tratamento cinético pretende estabelecer leis para definir as velocidades de flotação e verificar a influência dos parâmetros como granulometria, *rank*, adição de reagentes, entre outros.

Vários autores têm estudado a cinética da flotação de minerais, Imaizumi e Inoue (1965) 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 uma ordem variável para o k (constante cinética); em outras palavras, eles propõem uma parametrização das equações cinéticas.

Tomlinson e Fleming (1965) estudam 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, onde 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, que é a contrária à livre, e ocorre quando as bolhas estão saturadas de partículas minerais; pequenas bolhas poderiam ficar sobrecarregadas sem conseguir flutuar, neste caso, a cinética dependerá da aeração e da diluição de sólidos em polpa.

Chaves (1983) e Menezes et al. (2006), 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 impuras. Concluíram então, que se o tempo de flotação fosse infinito, flotariam 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.

Menezes et al. (2006) citando Aplan (1976) expõem que a velocidade de flotação, ou seja, a cinética varia com o *rank* do carvão, cresce conforme

melhora a aeração da polpa e diminui drasticamente em polpas pouco diluídas.

Recentemente vários modelos têm sido propostos e são encontrados na literatura. Lynch et al. (1981) define três categorias para estes modelos: (i) modelos empíricos, (ii) modelos probabilísticos, e (iii) modelos cinéticos. Yuan et al. (1996) explica que os modelos empíricos são muito específicos nas condições em que foram desenvolvidos, já os modelos probabilísticos podem-se transformar em modelos cinéticos sob determinadas condições.

De acordo com Govindarajan e Rao (1991) 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):

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

Onde r é a recuperação acumulada de carvão num tempo t , R_{α} é a recuperação máxima ou recuperação de equilíbrio a qual acontece num tempo infinito, e k é a constante cinética de primeira ordem (tempo^{-1}). Esta constante determina a vazão na qual a recuperação atinge a recuperação de equilíbrio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Plano de pesquisa

O esquema da figura 22 mostra como foi estabelecido o plano da pesquisa.

Figura 22 – plano de pesquisa desenvolvido pela autora

4.2 Amostragem e caracterização

4.2.1 Barragem de rejeitos *El Cantor*

A barragem de rejeitos *El Cantor* está localizada a 2.500 metros da usina de lavagem na mina de *El Cerrejón*. Nesta barragem estão depositadas aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de sólidos, que são transportados através de tubulações em polpa apresentando 30% de sólidos.

O objetivo inicial da construção da barragem, no longo prazo, era permitir a secagem do todo o rejeito e localizar uma fonte de material de cobertura para soterrar a lagoa de sedimentação. Contribui para isto o clima

semi-árido da região, que provoca intensa evaporação da água da polpa lançada na barragem, na qual o espelho d'água é fino ou inexistente em algumas áreas. Além disto, a barragem permite o escoamento da água de tal maneira que o material depositado em alguns setores está completamente seco e compactado.

Faz cinco anos, aproximadamente, que a usina deposita os rejeitos finos na barragem de rejeitos *El Cantor*. Porém, o volume gerado aumenta a cada dia devido à expansão das operações da usina. Como este material está sedimentado e tem ficado na barragem sem tratamento algum, o risco ambiental tem aumentado com o tempo, principalmente pelas possíveis infiltrações de drenagens ácidas ou pela possibilidade de um escorregamento do material, que poderia atingir o lençol freático ou contaminar o principal curso d'água da região, que é o Rio *Rancheria*.

Por estas razões, um dos principais objetivos deste trabalho é estudar a composição mineralógica deste material para determinar alternativas de beneficiamento para este rejeito e, desta forma diminuir os riscos ambientais associados à disposição de tamanha quantidade de material carbonoso. A figura 23 mostra o estado atual da barragem.

Figura 23 – barragem de rejeitos *El Cantor*

4.2.2 Amostragem

A amostragem é a operação que consiste em retirar um lote (amostra) de uma massa muito maior (universo), de tal forma que a amostra coletada represente com exatidão suficiente as características médias do universo, isto é, que a amostra seja representativa.

Para este trabalho foram amostrados 18 pontos da lagoa, usando uma escavadeira manual com a qual se fizeram furos até encontrar o leito impermeabilizado da barragem, que está a aproximadamente 20 cm de profundidade. Todo o material coletado foi para um tanque de 200 litros de capacidade, misturado e selado para isolá-lo do ar. Em fevereiro de 2008 foram coletadas as amostras e posteriormente enviadas ao Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais (LTM), da Escola Politécnica da USP, onde se desenvolveram os ensaios. A figura 24 ilustra a amostragem realizada na barragem.

Figura 24 – amostragem feita na barragem de rejeitos *El Cantor*

4.2.3 Preparação das alíquotas e caracterização

A amostra, em polpa, foi homogeneizada num tambor com agitador rotativo. Para retirar as alíquotas representativas, usou-se um quarteador de polpa, marca *Cimaq* de 20 l de capacidade, mostrado na figura 25. Nas alíquotas que foram encaminhadas para os ensaios de flotação foi removida

a fração acima de 35 # (0,42 mm), através de peneiramento via úmida. Antes de cada ensaio de flotação cada alíquota foi ajustada para uma porcentagem de sólidos de 8%.

A amostra foi caracterizada por análise granulométrica e análise imediata. A mineralogia das cinzas foi determinada por difração de raios X e análise química.

Figura 25 – quarteador de polpa *Cimaq*

4.3 Ensaios exploratórios e sistemáticos de flotação

A flotação foi planejada em duas etapas, conforme já foi apresentado na Figura 22.

A primeira etapa, denominada ensaios exploratórios, tinha o objetivo de escolher os reagentes (espumante e “coletor”) e as dosagens ótimas para os ensaios de bancada. A segunda etapa, de ensaios sistemáticos, consistiu nos ensaios de: *locked cycle*, avaliação da cinética e ensaios sem coletor. O ensaio *locked cycle* ou de circuito fechado, permitiu simular uma operação contínua através de flotações sucessivas, com estágios *rougher*, *cleaner* e *scavenger*, em que se recircularam os fluxos intermediários (flotado *scavenger* e deprimido *cleaner*) e introduziu-se alimentação nova em cada

corrida. A cinética foi avaliada flotando a amostra e registrando o produto flotado em intervalos de tempo determinados a fim de identificar o tempo de residência e encontrar os parâmetros cinéticos nas condições de flotação estudadas. Por último, foi realizada uma série de ensaios sem adição de coletor buscando avaliar o processo somente com a presença de espumante e aproveitando a hidrofobicidade natural do carvão.

4.3.1 Procedimento dos ensaios de flotação

Realizaram-se os ensaios de flotação em bancada numa máquina de flotação *Denver*, mostrada na figura 26, a 1.100 rpm e usando uma célula com capacidade de 2,8 l. O pH da flotação foi o pH natural e polpa a 8% de sólidos.

Figura 26 – célula de flotação *Denver*

O esquema da figura 27 ilustra o procedimento seguido nos ensaios de flotação que foram realizados.

Figura 27 – procedimento dos ensaios de flotação em célula

4.4 Ensaios complementares

Os ensaios complementares tiveram o objetivo de diminuir a presença de pirita e posteriormente flotar um material com menor teor de enxofre. Isto foi feito beneficiando previamente a alimentação da flotação numa mesa *Wilfley* de 1 m² de área, que é apresentada na figura 28.

Figura 28 – mesa *Wilfley*

Em todos os ensaios realizados (exploratórios, sistemáticos e complementares) as amostras tanto de cabeça como de produtos e rejeitos foram submetidas à análise imediata, algumas delas com determinação de enxofre. As análises imediatas foram realizadas em três locais com o fim de avaliar a reprodutibilidade destas. Foram realizadas na Colômbia no *Laboratorio de Calidad de Carbones*, da empresa *Cerrejón*, outras no Laboratório *Puriquima*, em São Paulo, o qual foi contratado para avaliar os resultados obtidos na Colômbia. E finalmente foram realizadas as dosagens de cinzas numa mufla no LEM - Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP. Fizeram-se estes ensaios seguindo a metodologia descrita na norma ASTM (D3172). A figura 29 ilustra as muflas onde foram realizados estes ensaios.

Figura 29 – análises imediatas

5. TRABALHO EXPERIMENTAL

5.1 Caracterização

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento via úmida até o tamanho 0,074 mm e com *cyclosizer* para as frações mais finas. A tabela 8 mostra os resultados desta análise.

Tabela 8 - análise granulométrica *El Cantor*

abertura em mm	% massa	% retida acumulada
6,35	0,39	0,39
3,35	0,34	0,73
2,36	0,17	0,90
1,00	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

Existe uma faixa ampla de tamanho mas a maioria são finos (84% <0,074 mm). Por isto a amostra foi tratada como se fossem apenas partículas finas, tendo se aplicado as técnicas de flotação de finos de carvão. Esta distribuição granulométrica era esperada, pois amostra provém de um rejeito de espirais e ciclones de deslamagem. Não é possível beneficiar este material com métodos densitários, pois, por causa do tamanho das partículas, ele não responderia às diferenças de densidade. A matéria carbonosa com esta granulometria responde muito melhor a processos de beneficiamento físico-químicos de superfícies, em que as tensões superficiais e a hidrofobicidade são mais importantes que a densidade. Esperam-se altas

dosagens de reagentes na flotação, já que para cobrir a área superficial destas partículas ultrafinas de carvão, é preciso usar maiores quantidades de reagentes que os normalmente usados nos processos de flotação de partículas grossas.

Foi realizada análise imediata para determinar os parâmetros de qualidade do material carbonoso de *El Cantor*, cujos resultados estão contidos na tabela 9.

Tabela 9 – parâmetros de qualidade *El Cantor*

parâmetro	valor
umidade residual	2,61%
cinzas	51,9%
materiais voláteis	27,4%
enxofre	1,20%
poder calorífico ⁹	5.743 BTU/lb

Trata-se de um material com alto teor de cinzas, pois mais de 50% da amostra está constituída por matéria mineral, principalmente por argilominerais e quartzo.

A densidade real do material de *El Cantor*, é 2,0 e foi calculada pela técnica de picnometria.

A difração de raios X das cinzas do material do *El Cantor*, revelou a assembléia mineral listada na tabela 10.

Tabela 10 – assembléia mineral das cinzas do material de *El Cantor*

mineral identificado	fórmula química
quartzo	SiO_2
muscovita	$(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,12})(\text{Fe}_{0,03}\text{Al}_{1,97})(\text{AlSiO}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
pirita	FeS_2
clinocloro	$(\text{Mg, Fe})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Na tabela 11 estão relacionados os resultados da análise química, em termos de óxidos, realizada na amostra.

⁹ Poder calorífico referido a base seca. Parte deste poder calorífico vem da pirita.

Tabela 11 - análise química das cinzas de *El Cantor*

NaO ₂	0,37%
MgO	0,79%
Al ₂ O ₃	11,5%
SiO ₂	31,5%
P ₂ O ₅	0,08%
SO ₃	2,27%
Cl	0,04%
K ₂ O	1,23%
CaO	0,31%
TiO ₂	0,52%
V ₂ O ₅	0,02%
MnO	0,02%
Fe ₂ O ₃	2,80%
NiO	0,01%
ZnO	0,01%
Rb ₂ O	0,01%
SrO	0,01%
ZrO ₂	0,01%
BaO	0,04%
P.F	48,4%

5.2 Ensaios exploratórios

5.2.1 Avaliação dos espumantes e dos “coletores”

Os primeiros ensaios de flotação em bancada tiveram como objetivo determinar os reagentes mais apropriados e a dosagem ótima deles, de modo que a recuperação de massa fosse elevada e o teor de cinzas menor que 20%. Testaram-se querosene (Q) e óleo diesel (OD) como “coletores” e óleo de pinho (OP) e metil-isobutil-carbinol (MIBC) como espumantes.

A primeira fase destes ensaios foi realizada partindo de uma dosagem de 2.000 g/t no caso do querosene e 1.000 g/t para o óleo diesel, com incrementos de 1.000 g/t, fizeram-se flotações sucessivas até recuperar toda a matéria carbonosa na espuma. A tabela 12 e as figura 30, 31, 32 e 33

mostram os resultados destes ensaios. Trabalhou-se com uma polpa em 8% de sólidos em massa e pH 7,34, natural.

Tabela 12 – ensaios exploratórios primeira fase – *El Cantor*

ensaio	produto	dosagem “coletor”		dosagem espumante		% massa		teor de cinzas (%)		matéria carbonosa (%)		
		g/t	acum	g/t	acum	%	acum	teor	acum	"teor"	recup	recup. acum
Q + OP	1	2.000	2.000	233	233	3,9	3,9	9,6	9,6	90,4	8,1	8,1
	2	1.000	3.000	116	349	20,2	24,1	17,6	16,3	82,4	38,1	46,2
	3	1.000	4.000	116	466	20,3	44,4	16,1	16,2	83,9	38,9	85,0
	4	1.000	5.000	116	582	6,4	50,8	42,0	19,4	58,0	8,4	93,5
	5	1.000	6.000	116	699	9,1	59,9	82,8	29,1	17,2	3,6	97,1
	deprimido (D) alimentação (A)					40,1 100,0	100,0	96,8 56,2	56,2			
OD + OP	1	1.000	1.000	163	163	4,1	4,1	9,8	9,8	90,2	7,7	7,7
	2	1.000	2.000	163	325	26,0	30,0	13,6	13,1	86,4	47,1	54,7
	3	1.000	3.000	163	488	13,8	43,8	16,3	14,1	83,7	24,3	79,0
	4	1.000	4.000	163	650	3,7	47,5	33,2	15,6	66,8	5,1	84,1
	D					52,5	100,0	85,6	52,3	14,4		
	A					100,0		52,3		47,7		
Q + MIBC	1	2.000	2.000	300	300	2,0	2,0	7,5	7,5	92,5	4,5	4,5
	2	1.000	3.000	153	453	15,3	17,3	9,0	8,8	91,0	33,9	38,5
	3	1.000	4.000	153	606	13,4	30,7	11,8	10,1	88,2	28,8	67,3
	4	1.000	5.000	153	759	6,9	37,6	15,2	11,1	84,8	14,3	81,5
	5	1.000	6.000	153	912	5,9	43,5	25,3	13,0	74,7	10,7	92,3
	D					56,5	100,0	94,4	59,0	5,6		
OD+ MBIC	A					100,0		59,0		41,0		
	1	1.000	1.000	153	153	2,9	2,9	11,9	11,9	88,1	5,6	5,6
	2	1.000	2.000	153	306	20,1	23,0	13,7	13,5	86,3	37,9	43,5
	3	1.000	3.000	306	612	15,6	38,6	15,5	14,3	84,5	28,8	72,3
	D					61,4	100,0	79,4	54,2	20,7		
	A					100,0		54,2		45,8

Figura 30 – ensaios exploratórios usando querosene e óleo de pinho

Figura 31 – ensaios exploratórios usando óleo diesel e óleo de pinho

Figura 32 – ensaios exploratórios usando querosene e MIBC

Figura 33 – ensaios exploratórios usando óleo diesel e MIBC

Pode-se constatar que a recuperação de matéria carbonosa com o espumante MIBC é menor que a recuperação obtida com óleo de pinho, o que pode ser explicado pelas propriedades coletoras do óleo de pinho ou pela estrutura de sua espuma, como foi explicado no item 3.5 deste trabalho. Decidiu-se então utilizar este último nas etapas subseqüentes do trabalho.

Segundo os resultados obtidos nestes ensaios, para o caso do querosene e óleo de pinho inicialmente indica-se para a etapa *rougher* uma dosagem de 3.000 g/t de “coletor” e 360 g/t de espumante, isto seria complementado com uma etapa *scavenger* com uma dosagem adicional de 1.000 g/t de “coletor” e 120 g/t de espumante.

No caso do óleo diesel e óleo de pinho sugere-se para a etapa *rougher* 3.000 g/t de “coletor” e 490 g/t de espumante, e uma etapa *scavenger* com mais 1.500 g/t de “coletor” e 160 g/t de espumante.

A segunda fase dos ensaios visou avaliar comparativamente os “coletores”, querosene e óleo diesel, nas condições definidas na fase 1. Na etapa *cleaner* não houve adição de reagentes. Realizaram-se ensaios com os dois “coletores” e óleo de pinho, a fim de selecionar o que apresentasse melhor recuperação de matéria carbonosa. A tabela 13 apresenta os resultados destes ensaios, que foram realizados com a polpa em 8% de sólidos e pH 7,4, natural.

Tabela 13 – ensaios exploratórios segunda fase - *El Cantor*

"coletor"	produto	dosagem "coletor"		dosagem espumante		massa acum (%)	teor de cinzas (%)	recuperação de MC no FC (%)	rejeição de cinzas no D (%)
		g/t	acum	g/t	acum				
Q	DC	3.000	3.000	360	360	10,5	29,8	30,7	88,9
	FS	1.000	4.000	120	480	9,3	17,7		
	FC					15,0	9,5		
	D					65,2	76,0		
	A					100,0	55,9		
OD	DC	3.000	3.000	490	490	3,8	40,1	20,4	94,2
	FS	1.500	4.500	160	650	3,6	20,0		
	FC					10,3	9,1		
	D					82,3	61,9		
	A					100,0	54,1		

Este resultado indica uma melhora na recuperação de matéria carbonosa na flotação com querosene e óleo de pinho, neste caso recupera-se 30,7%. Observa-se também que, no ensaio com óleo diesel, a rejeição de cinzas no deprimido é maior, 94,2%, já a massa do deprimido final é 82,3%. Isto não é desejado já que o material de *El Cantor* é um rejeito, e pretende-se gerar a menor quantidade possível de rejeito final de flotação.

Conclui-se, destes ensaios exploratórios, que tanto o óleo diesel como o querosene têm bom desempenho como “coletores”. Selecionou-se o querosene para a próxima etapa desta investigação, uma vez que apresentou maior recuperação de matéria carbonosa.

5.2.2 Otimização da dosagem

Os ensaios de otimização de dosagem foram realizados variando as dosagens do “coletor” nas etapas *rougher* e *scavenger* do processo, partindo da dosagem sugerida nos ensaios exploratórios e usando querosene e óleo de pinho. O objetivo foi identificar as dosagens ótimas de “coletor” para as etapas *rougher* e *scavenger*. Nestes ensaios foram variadas em ± 500 g/t as dosagens nas etapas *rougher* e *scavenger*, sempre tendo como dosagem máxima do ensaio 4.000 g/t. Na etapa *cleaner* não houve adição de “coletor” nem de espumante. Estes ensaios foram feitos com uma polpa de 8% de sólidos e pH = 7,39, natural.

A figura 34 ilustra a variação nas dosagens e a tabela 14 mostra os resultados destes ensaios.

Figura 34 – variação da dosagem do “coletor” no rougher e scavenger

Tabela 14 – resultados ensaios otimização da dosagem

ensaio	produto	dosagem "coletor"		dosagem espumante		massa (%)	teor de cinzas (%)	recuperação de MC no FC (%)	rejeição de cinzas no deprimido (%)
		g/t	acum	g/t	acum				
1	DC	2.000	2.000	240	240	11,1	14,4	17,2	92,8
	FS	2.000	4.000	240	480	16,3	12,8		
	FC					7,7	7,4		
	D					64,9	83,9		
	A					100,0	58,7		
2	DC	2.500	2.500	300	300	8,9	39,5	39,0	88,6
	FS	1.500	4.000	180	480	12,3	19,5		
	FC					16,8	5,0		
	D					62,0	84,4		
	A					100,0	59,1		
3	DC	3.000	3.000	360	360	7,4	19,2	20,4	93,4
	FS	1.000	4.000	120	480	16,6	13,1		
	FC					8,5	4,5		
	D					67,5	83,2		
	A					100,0	60,1		
4	DC	3.500	3.500	420	420	5,4	38,1	21,2	92,8
	FS	500	4.000	60	480	6,5	14,6		
	FC					10,6	8,9		
	D					77,5	65,1		
	A					100,0	54,4		
5	DC	4.000	4.000	480	480	10,2	46,8	26,6	89,1
	FS	0	4000	0	480	0,0	0,0		
	FC					13,0	9,6		
	D					76,8	64,7		
	A					100,0	55,7		

Observa-se que a maior recuperação de matéria carbonosa acontece com as dosagens de 2.500 g/t de coletor na etapa *rougher* e 1.500 g/t na etapa *scavenger*. Neste ponto, a recuperação mássica do flotado *cleaner* é a maior (16,8%) e se eliminam 88,6% das cinzas no deprimido. O comportamento observado no ensaio 5 é também interessante, já que a recuperação de matéria carbonosa atinge 26,6% embora a massa no deprimido seja alta representando 76,8% da massa total.

5.3 Ensaios sistemáticos

5.3.1 Ensaio locked cycle

O ensaio *locked cycle* consiste em simular, no laboratório e em escala de bancada uma operação contínua em que se realizam várias flotações sucessivas; os fluxos intermediários, neste caso flotado *scavenger* e deprimido *cleaner* são recirculados, e em cada etapa se introduz uma nova alimentação. Este ensaio visa aumentar a recuperação de massa e concomitantemente a recuperação de matéria carbonosa no produto final (flotado *cleaner*) e simular o comportamento num circuito contínuo.

Figura 35 – ensaio *locked cycle* para n flotações sucessivas

A figura 35 é um esquema de um ensaio *locked cycle* para n flotações sucessivas. O produto final deste ensaio é a somatória de todos os flotados *cleaner* desde o flotado *cleaner 1* até o flotado *cleaner n*, da mesma forma o rejeito final é a somatória de todos os deprimidos e a carga circulante é a soma do deprimido *cleaner* e o flotado *scavenger* na etapa n .

No ensaio realizado com a amostra *El Cantor*, fizeram-se 5 flotações sucessivas com a metodologia do ensaio *locked cycle*. Usou-se querosene como “coletor” com dosagens de 2.500 g/t na etapa *rougher* e 1.500 g/t na etapa *scavenger*, e óleo de pinho foi usado como espumante com dosagens de 300 g/t para a etapa *rougher* e 180 g/t na etapa *scavenger*. Na tabela 15 apresentam-se os flotados *cleaner* e os deprimidos de cada etapa do ensaio.

No final, ao juntar todos os concentrados e todos os rejeitos pode-se obter uma boa aproximação do comportamento do material numa operação contínua. A figura 36 resume os resultados deste ensaio.

Tabela 15 – ensaio *locked cycle* – *El Cantor*

produto	massa (%)	teor cinzas (%)
flotado <i>cleaner</i> 1	5,1	7,5
flotado <i>cleaner</i> 2	8,5	8,0
flotado <i>cleaner</i> 3	5,6	7,5
flotado <i>cleaner</i> 4	7,0	7,5
flotado <i>cleaner</i> 5	7,2	6,5
deprimido 1	12,0	81,5
deprimido 2	12,1	84,0
deprimido 3	12,1	86,0
deprimido 4	12,6	87,0
deprimido 5	13,5	86,5
flotado <i>scavenger</i> 5+ deprimido <i>cleaner</i> 5	4,4	18,0

Resumo		
	massa (%)	teor cz (%)
Σ (flotado <i>cleaner</i> <i>i</i>)	33,3	7,4
Σ (flotado deprimido <i>i</i>)	62,3	85,1
carga circulante	4,4	18,0

Eficiência da separação		
recuperação de matéria carbonosa no flotado <i>cleaner</i>	70,4%	
rejeição de cinzas no deprimido	94,2%

Figura 36 – resumo do ensaio *locked cycle* – *El Cantor*

A cor dos produtos foi bem diferenciada como é possível observar na figura 37 o flotado *cleaner* é de cor preta, e na figura 38 observa-se que o deprimido final apresenta cor cinza.

Figura 37 – aparência do flotado *cleaner*

Figura 38 – aparência do deprimido final

5.3.2 Ensaio de avaliação da cinética

Neste ensaio foram usados 2.500 g/t de querosene e 350 g/t de óleo de pinho com uma polpa de 8% de sólidos e pH 7,4, natural. Na tabela 16 são mostrados os resultados deste ensaio, nela aparecem os teores de cinza e recuperação de matéria carbonosa obtidos no flotado *rougher* a cada intervalo de tempo do ensaio. A figura 39 mostra que o tempo de residência para obter 90% de recuperação da matéria carbonosa é aproximadamente 12 minutos. O tempo de residência que permite uma melhor seletividade está em torno de 8 minutos.

Usou-se o modelo clássico de primeira ordem para determinar os parâmetros da equação cinética de primeira ordem, obtendo os resultados relacionados na tabela 16.

Tabela 16 – cinética de flotação *El Cantor*

	massa (%)		teor de cz (%)		matéria carbonosa (%)		
	%	acum	%	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
D	27,9		90,0		10,0		
A	100,0		53,5		46,5		

Tabela 17 – regressão não linear do modelo cinético de primeira ordem –flotação *El Cantor*-
(SE: Standard Error)

Ra		$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$		R ²
valor	SE	valor	SE	
0,96212	0,02921	0,2422	0,02207	0,98695

Figura 39 – cinética de flotação – *El Cantor*

5.3.3 Ensaio sem “coletor”

Realizaram-se ensaios sem “coletor” usando somente o óleo de pinho como espumante. Estes ensaios foram feitos com uma polpa a 8% de sólidos e pH 7,37, natural. Variou-se a dosagem do espumante para encontrar o ponto de dosagem ótima; a tabela 18 e a figura 40 ilustram os resultados deste ensaio. Posteriormente avaliou-se a cinética desta flotação, cujo resultado é apresentado na tabela 19 e na figura 41. Na tabela 20 são relacionados os parâmetros da equação cinética de primeira ordem, calculados para a flotação nestas condições.

Tabela 18 – ensaio sem coletor variando a dosagem de espumante OP

flotado	dosagem espumante		massa (%)		teor de cz (%)		MC		
	(g/t)	acum	%	acum	%	acum	"teor"	recup	rec. acum
1	480	480	10,4	10,4	8,0	8,0	92,0	20,3	20,3
2	480	960	15,9	26,3	13,0	11,0	87,0	29,3	49,6
3	480	1.440	12,0	38,4	17,0	12,9	83,0	21,1	70,7
4	480	1.920	5,7	44,0	28,0	14,8	72,0	8,6	79,3
5	480	2.400	4,3	48,3	45,0	17,5	55,0	5,0	84,3
6	480	2.880	2,6	50,9	60,0	19,7	40,0	2,2	86,5
D			49,1		87,0				
A			100,0		52,7		47,3

Figura 40 – ensaio sem coletor variando a dosagem de espumante OP

Tabela 19 – avaliação da cinética da flotação sem coletor

	massa (%)		teor de cz (%)		MC (%)		
	%	acum	%	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
D	19,9	100,0	91,2				
A	100,0		53,6		46,4		

Tabela 20 - regressão não linear do modelo cinético de primeira ordem – sem “coletor”
(SE: Standard Error)

Modelo	Rα		$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$		R ²
	Valor	SE	Valor	SE	
1	0,94557	0,01515	0,40560	0,02487	0,99164

Figura 41 – avaliação da cinética da flotação sem coletor

Evidenciou-se uma excelente flotabilidade do material nestes ensaios sem coletor, ótimas recuperações da matéria carbonosa, da ordem de 80%

podem ser atingidas com dosagens de óleo de pinho de 2.000 g/t, mas o problema nesta flotação é a seletividade, já que o produto flotado apresenta altos teores de cinza, 15%. O tempo de residência para obter a recuperação de matéria carbonosa de 90% é aproximadamente 8 minutos, 33% menos que no ensaio com “coletor”. O tempo de residência para máxima seletividade está em torno de 8 minutos.

5.4 Ensaios de eliminação da pirita

A pirita é um mineral que tende a acompanhar a matéria carbonosa. Por isto sua eliminação costuma constituir um problema na flotação de carvão.

Industrialmente pode-se fazer a eliminação da pirita por flotação com xantatos, anterior à flotação da matéria carbonosa, ou por métodos gravíticos, especialmente mesagem e ciclone autógeno.

Neste trabalho, tentou-se a separação em mesa vibratória *Wilffley* de laboratório, obtendo os resultados que são apresentados na tabela 21. Houve rejeição da pirita no produto pesado com pequena redução de massa.

Tabela 21 – separação em mesa vibratória

produto	% massa	% cinzas	% enxofre	poder calorífico (BTU/lb)
leves	95,8	51,2	0,99	5.900
pesados	4,20	78,8	2,54	1.285
alimentação	100,0	52,0	1,10	5.706

Flotou-se o produto leve da mesa, com as mesmas condições dos ensaios de cinética, em estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*. A tabela 22 mostra os resultados desta flotação

Tabela 22 – flotação dos leves da mesa

produto	% massa	% cinzas	% enxofre	poder calorífico (BTU/lb)
DC	6,69	59,8	1,25	4.283
FS	8,81	44,4	1,27	6.796
FC	35,1	7,34	0,97	12.545
D	49,4	84,3	0,91	1.132
A	100,0%	52,1	0,99	5.847

Na prática foi muito difícil a separação dos produtos leves e pesados por lâmina de água, devido ao tamanho das partículas na alimentação.

Evidenciou-se na flotação dos leves da mesa um teor de cinzas no flotado *cleaner* de 7,34% contra 7,4% obtido nos ensaios sistemáticos onde não houve depirritização. Isto representa um ganho inexpressivo na recuperação de matéria carbonosa. Obteve-se uma diminuição no teor de enxofre de 0,2%. Estes resultados indicam a eliminação da pirita usando mesa vibratória, não é sugerida para esta amostra

5.5 Análise e discussão

A amostra do rejeito carbonoso disposto na barragem *El Cantor* usada nesta pesquisa apresentou muito pouca variabilidade, devido ao fato de ela ter sido homogeneizada durante a etapa da preparação.

Dos “coletores” usados, quais sejam querosene e óleo diesel, o que apresentou melhor recuperação de matéria carbonosa foi o querosene, com uma recuperação de matéria carbonosa de 30,7% e uma rejeição de cinzas no deprimido de 94,2%. Estes resultados foram obtidos com uma dosagem na etapa *rougher* de 2.500 g/t e 1.500 g/t na etapa *scavenger*. Esta dosagem elevada deve-se principalmente ao tamanho das partículas: por elas serem ultrafinas, sua área superficial é muito grande; portanto, precisa-se de grandes quantidades de reagentes para cobrir a área das partículas envolvidas na flotação.

Já com a utilização do óleo diesel obteve-se uma recuperação de matéria carbonosa de 20,4% com dosagem de 2.500 g/t na etapa *rougher* e 1.500 g/t na etapa *scavenger*. Este reagente apresentou um bom comportamento na flotação, atingindo uma rejeição de cinzas no deprimido de 94,2%.

O óleo de pinho como espumante, comparativamente ao MIBC, apresentou os melhores resultados. Obteve-se maior recuperação de massa e de matéria carbonosa, que como já foi dito, pode-se dever às suas propriedades coletoras e à espuma estável que ele fornece. Isto faz que seja possível recuperar quase toda a matéria carbonosa presente na amostra. Na prática, observou-se que para tempos muito grandes é possível flotar quase todo o material, inclusive as cinzas.

Nos ensaios realizados com o MIBC observou-se uma espuma rala, flotados com baixos teores de cinza, e deprimidos com alta quantidade de matéria carbonosa, fato que diminui consideravelmente a eficiência da separação.

Com base nos resultados obtidos no ensaio *locked cycle* e apresentados na figura 36, verificou-se que foi possível aumentar consideravelmente a recuperação mássica da separação, chegando a 33,3%. Outro resultado interessante é que a recuperação de matéria carbonosa no flotado *cleaner* atingiu 70,4% e a rejeição de cinzas no deprimido aumentou a 94,2%. Analisando-se estes resultados observa-se que num circuito fechado onde o material tenha várias etapas de limpeza, é possível incrementar a recuperação do carvão contido no rejeito, e desta maneira melhorar a eficiência da separação.

A cinética da flotação sugere o tempo de residência de 12 minutos para atingir 90% de recuperação da matéria carbonosa. Na prática se observou que o carvão mais puro flota nos primeiros 30 segundos.

Os ensaios sem coletor mostraram que seria possível beneficiar este material sem a ajuda do agente reforçador da hidrofocidade, mas se teria que sacrificar um pouco a qualidade do flotado final, já que aumentaria

significativamente o teor de cinzas, além disto, o consumo de espumante aumentou consideravelmente chegando a ser 2.000 g/t. A cinética mostrou que, sem coletor, o tempo de residência para uma recuperação de 90% matéria carbonosa é 8 minutos.

6. CONCLUSÕES

Os processos envolvidos no beneficiamento do carvão produzem efeitos nocivos para o meio ambiente, principalmente pela quantidade e natureza dos rejeitos que são gerados. Estes rejeitos são comumente denominados “piritosos”, mesmo não apresentando altos teores de pirita. Pela sua natureza ácida, os rejeitos “piritosos” causam efeitos nocivos ao meio ambiente, principalmente quando atingem corpos d’água.

As projeções de aumento no consumo de energia e a importante participação do carvão na matriz energética mundial, justificam a necessidade de pesquisas visando à eliminação dos impactos ambientais da mineração de carvão, desde a sua extração até a fase final de uso e disposição dos resíduos gerados. Operações de beneficiamento como a flotação, consagrada na recuperação de finos, poderão desempenhar um importante papel no processo de recuperação de partículas ultrafinas atualmente descartadas para barragens de rejeitos.

A expansão da produção na usina de lavagem de carvões da empresa *Carbones del Cerrejón*, na Colômbia tornou necessário ampliar a barragem de rejeitos *El Cantor*, e desde já a empresa busca métodos de beneficiamento aplicáveis a este rejeito, a fim de utilizá-lo, e desta maneira diminuir os possíveis impactos ambientais que poderiam ser gerados por este material “piritoso”.

Demonstrou-se neste estudo que o rejeito que atualmente se encontra depositado na barragem *El Cantor* é facilmente beneficiável por flotação. Este material apresenta muitas vantagens que favorecem os processos físico-químicos de superfície e que por sua vez ajudam a flotação da matéria carbonosa. Estas vantagens são o grau de liberação, a granulometria fina e, dado seu *rank* betuminoso, contar com a presença fundamentalmente do maceral vitrinita, que garante o caráter hidrofóbico deste carvão. Sem

dúvida, estas características culminaram na alta eficiência e na excelente cinética das flotações realizadas nesta pesquisa.

O carvão flotado que se obteve através do ensaio de *locked cycle* possui um teor de cinzas de 7,4% e análise imediata revelou que seu poder calorífico é de 12.591 BTU/lb (*as received*), passando-o a base seca (*as dry*) este poder calorífico chega a 14.225 BTU/lb o que representa um carvão de ótima qualidade para fins energéticos.

REFERÊNCIAS

ACERO, M.; CARTAGENA, G. A. **Estudio experimental de lavabilidad de carbón del cerrejón norte y diseño básico de la planta de lavado**. 1996. Monografía (Trabajo dirigido de grado) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 1996.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D388**: Standard Classification of Coals by Rank. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D1412**: Standard Test Method for Equilibrium Moisture of Coal. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D3172**: Standard practice for proximate analysis of coal and coke. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D3173**: Standard test method for moisture in the analysis of coal and coke. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D3174**: Standard test method for ash in the analysis of coal and coke from coal. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D3175**: Standard test method for volatile matter in the analysis of coal and coke from coal. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D3286**: Gross calorific value of coal and coke by the isoperibol bomb calorimeter. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D3302**: Standard Test Method for Total Moisture in Coal. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D4239**: Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D5114**: Standard test method for froth of coal in a mechanical cell. West Conshohocken, 2007

_____. **ASTM D5865**: Standard test method for gross calorific value of coal and coke. West Conshohocken, 2007

BLANDÓN, A. Características petrográficas de algunos carbones colombianos. In: Congreso nacional de ciencia y tecnología del carbón, 2., 1993, Cali. **Anales**. Cali: Ingeominas, 1993. v. 1, p. 89-91

BORGES, I. L. **Processo de adequação ambiental na indústria carbonífera: estudo de caso sobre a implantação de um sistema de gestão ambiental**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Pós graduação em engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

BOYLU, F.; LASKOWSKI, J. S. Rate of water transference to flotation froth in the flotation of low-rank coal that also requires the use of oily collector. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, n. 1, p. 125-131, 2007.

BP - British Petroleum Company. **Statistical review full report 2008**: London: 2008. 45p. Disponível em: <http://www.bp.com>. Acesso em: 27.07.08.

CAMPOS, A. R. **Aspectos tecnológicos do beneficiamento do carvão de Candiota (rs)**. 1995. 80p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

CHAVES, A. P. **Estrutura e comportamento dos carvões**. 1972. 104p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.

_____. **Flotação de carvão de Santa Catarina (Região do Alto Metalúrgico)**. 1983. 142p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

_____. **Caracterização do carvão**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007. 10p. Apostila para disciplina de pós graduação do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo PMI 5706 - Tratamento de Minérios.

CHAVES, A. P.; PERES, A. C. **Britagem, Peneiramento e Moagem**. 3ª ed. São Paulo: Signus, 2006. 674p. 3v. (série: Teoria e Prática do Tratamento de Minérios)

EIA - Energy Information Administration, U.S Government. **Annual Energy Outlook**: 2007. Washington: 2007. 65p. Disponível em: www.eia.doe.gov. Acesso em: 27.07.08.

GOVINDARAJAN, B.; RAO, T. C. An empirical model for batch coal flotation. **Coal Preparation**, v. 9, n. p. 155-168, 1991.

GUENA, A. M. **Avaliação ambiental de diferentes formas de energia elétrica**. 2007. 133p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GUPTA, A. K.; BANERJEE, P. K.; M., A. Influence of chemical parameters on selectivity and recovery of fine coal through flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. doi: 10.1016/j.minpro.2009.02.001, n. 1, p. (No Prelo)-2009.

IMAIZUMI, T.; INOUE, T. Kinetic consideration of froth flotation. In: International Mining Congress, 5., 1965, Cannes. **Proceedings**. Cannes: Roberts, A., 1965. v. 1, p. 581

JEFFREY, I. **Coal Preparation**. 1ª ed. Woodruff: 1979. 25p. Technical manual of Jeffrey, Dresser Industries Inc

JENA, M. S.; BISWAL, S. K.; RUDRAMUNIYAPPA, M. V. Study on flotation characteristics of oxidised Indian high ash sub-situminous coal. **International Journal of Mineral Processing**, v. 87, n. 1, p. 42-50, 2008.

LEAL FILHO, L. S.; MENEZES, C. T. B.; GUIDI, A. Estudo comparativo do desempenho de espumantes sintéticos versus óleo de pinho na flotação de carvão. In: Congresso Ítalo-Brasileiro de engenharia de minas, 2. 1993, São Paulo. **Anais**. São Paulo: 1993. v. 2, p. 859-880

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. 1ª ed. New York: Plenum Press, 1982. 758p.

LEON, G.; ABISAMBRA, A. **Caracterización físico-química del material estéril en el complejo carbonífero El Cerrejón, zona norte**. 1993. Monografía (Trabajo dirigido de grado) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 1993.

LIN, C. L.; PARGA, J. R.; DRELICH, J.; MILLER, J. D. Characterization of washability of some mexican coals. **Coal Preparation**, v. 20, n. 3, p. 227-245, 1999.

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. **Mineral and coal flotation circuits**. (série: Developments in mineral processing). Amsterdam: Elsevier, 1981. p. 57

MASSOLA, C. P. **Flotação reversa da bauxita de Mirai, MG**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MCCLUNG, J. D.; GEER, M. R. Properties of coal and coal impurities. In: Leonard, J. W. **Coal Preparation**. New York: The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, INC, 1979. p. 1-1, 1-19

MENEZES, C. T.; ESCOBAR, A. T.; CHAVES, A. P. Flotação de carvão no Brasil. In: Chaves, A. P. **Flotação**. (Série: Teoria e Prática do Tratamento de Minérios). São Paulo: Signus, 2006. p. 444

MITCHELL, G. D.; DAVIS, A.; POLAT, H.; CHANDER, S. The influence of photo-oxidation on the wettability of vitrinite from bituminous rank coal. In: Annual International Pittsburgh Coal Conference, 13. 1996, Pennsylvania. **Proceedings**. Pennsylvania: Chiang, S. H., 1996. v. 2, p. 885-890

MME - Ministerio de Minas y Energía. **Balances Energéticos**: 1975 - 2006. Bogotá: 2007. 212p. Disponível em: <http://www.upme.gov.co>. Acesso em: 27.07.08.

PAUCAR, C. **Caracterización, usos y mitigación ambiental en los solidos de rechazo de la planta de lavado de carbón del Cerrejón zona norte**. 1998. 115p. Disertación (Magister) - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 1998.

PERES, A. C.; ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitaria no tratamento de minérios. In: Chaves, A. P. **Flotação**. (Série: Teoria e Prática do Tratamento de Minérios). São Paulo: Signus, 2006. p. 444

POLAT, M.; POLAT, H.; CHANDER, S. Physical and chemical interactions in coal flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1, p. 199-213, 2003.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. **Beneficiamento gravimétrico**. 1ª ed. Porto Alegre: UFRGS, 2005. 603p.

SEDGMAN, E. **"El Cerrejón" Washplant Project - Final Design Report**. 1ª ed. Albania: 1995. Technical report, internal document of Cerrejón

TOMLINSON, H. S.; FLEMING, M. G. Flotation rate studies. In: International Mining Congress, 5., 1965, Cannes. **Proceedings**. Cannes: Roberts, A., 1965. v. 1, p. 616

UPME - Unidad de Planeación Minero Energética. **Mercado Nacional e Internacional del Carbón Colombiano**: Ministerio de Minas y Energia. Bogotá: 2006. 114p. Disponível em: <http://www.upme.gov.co>. Acesso em: 27.07.08.

WCI - World Coal Institute. **The coal resource**: A comprehensive overview of coal. London: 2007. 48p. Disponível em: <http://www.worldcoal.org>. Acesso em: 27.07.2008.

YUAN, X.-M.; PALSSON, B. I.; FORSSBERG, K. S. E. Statistical interpretation of flotation kinetics for a complex sulphide ore. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 4, p. 429-442, 1996.

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