

ESTUDOS DA OLEOFILICIDADE/HIDROFOBICIDADE DO CARVÃO E DA PIRITA APLICADOS NO PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO DE UM REJEITO DE CARVÃO VIA FLOTAÇÃO

LOUZADA, J.C.G.¹, COSTA, L.S.N.¹, MONTE, M.B.M.¹

¹Centro de Tecnologia Mineral. jlouzada@cetem.gov.br

RESUMO

As propriedades oleofílica/hidrofóbica da pirita e do carvão foram estudadas no presente trabalho. Estudos fundamentais, por meio de ensaios de ângulo de contato, mostraram as condições nas quais a oleofílicidade/hidrofobicidade desses minerais são observadas, no que se refere ao pH e na presença de coletores da classe dos hidrocarbonetos alifáticos. Os ângulos de contato da pirita oxidada e não oxidada, na presença do mercaptobenzotiazol, também foram avaliados em uma ampla faixa de pH. Esses estudos iniciais permitiram estabelecer uma diretriz para o processo de dessulfurização de um rejeito de carvão via flotação. A rota estabelecida consistiu na flotação do carvão, composta pelas etapas *rougher* e *cleaner*, e na flotação da pirita. Foi possível obter um concentrado de carvão com teor e recuperação de carbono de 30 e 87,94% respectivamente e um rejeito final da flotação da pirita com teor de enxofre de 1,5%

PALAVRAS-CHAVE: hidrofobicidade; ângulo de contato; flotação; carvão; pirita.

ABSTRACT

The oleophilic/hydrophobic properties of pyrite and coal were studied in the present work. Fundamentals studies by contact angle tests showed that the conditions in which the oleophilicity/hydrophobicity of these minerals are observed, regarding to pH and in the presence of aliphatic hydrocarbons collectors. The contact angles of pyrite oxidized and unoxidised, in the presence of mercaptobenzothiozole, were also evaluated in a wide pH range. These initial studies allowed determine guideline for the process of desulphurization of a coal waste by flotation. The established route consisted in coal flotation, comprising the rougher and cleaner steps, and pyrite flotation. It was possible obtain a coal concentrate with a grade and recovery of carbon of 30 and 87,94% respectively and a final tailing of pyrite with sulfur grade of 1,5%.

KEYWORDS: hydrophobicity; contact angle; flotation; coal; pyrite.

1. INTRODUÇÃO

As principais reservas carboníferas do Brasil encontram-se na região Sul do país. De acordo com Belolli *et. al.* (2002), as reservas de carvão mineral do Estado de Santa Catarina estão estimadas em 3,2 bilhões de toneladas.

No presente trabalho foi avaliada uma rota de flotação para um rejeito de carvão de Santa Catarina, proveniente do processo de beneficiamento por jigagem. Além de permitir o aproveitamento do carvão contido nesse rejeito, a flotação tem por objetivo retirar o enxofre pirítico do rejeito final minimizando assim o impacto ambiental ocasionado pela disposição desse rejeito. É muito comum em plantas de beneficiamento de carvão, a recuperação da pirita nas espumas do concentrado de carvão. Trata-se de uma recuperação indesejada da pirita visto que ocasiona um aumento do teor de enxofre no concentrado diminuindo seu valor comercial (KAWATRA e EISELE, 1997).

Inicialmente foram realizados estudos da hidrofobicidade e oleofilicidade do carvão e da pirita, conduzidos com amostras puras e que permitiram um melhor entendimento da flotabilidade desses minerais. Em seus estudos detalhados sobre a flotabilidade da pirita, Monte (1998) mostrou que na faixa de pH situada entre 2,0 e 12,0 os ângulos de contato da pirita diminuem progressivamente. O maior valor do ângulo de contato foi de aproximadamente 50° em pH=2,0, e o menor valor, em torno de 20°, em pH=12,0. Ainda de acordo com Monte (1998), na presença do coletor mercaptobenzotiazol a flotabilidade da pirita alcançou 80% em pH=4,0.

Kocabag *et. al.* (1990) estudou o comportamento oleofílico da pirita levando-se em conta a oxidação do mineral. A interface pirita/óleo/água foi formada utilizando-se o iso-octano como fase oleosa e amostras de pirita oxidada e não oxidada. Os ângulos de contato medidos na superfície da pirita não oxidada alcançaram 90° para valores de pH situados entre 2,0 e 3,5 e entre 7,0 e 8,0. Em relação à pirita oxidada com H₂O₂, o maior ângulo de contato sequer alcançou 50° em pH=2,0.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Ensaios de ângulo de contato

Na realização dos ensaios de ângulo de contato foram utilizadas amostras de carvão e pirita com alto grau de pureza, as quais foram cortadas, lixadas, embutidas em resina e polidas. Os experimentos foram conduzidos no goniômetro DATAPHYSICS com o software que permitiu a aquisição de imagens das interfaces mineral/óleo/água e mineral/água/ar. No que se refere aos reagentes, foram utilizados como fases oleosas o n-Dodecano fornecido pela MERCK e o Diesel S-50 da PETROBRÁS. A Figura 5 mostra os sistemas carvão/dodecano/água e pirita/dodecano/água em pH=6,0. Inicialmente a amostra do mineral foi colocada em uma cubeta de vidro permanecendo imersa em água destilada e o ajuste adequado do pH era feito. Subsequentemente, a cubeta contendo a amostra era posicionada na plataforma do goniômetro e uma gota do hidrocarboneto (Dodecano e Diesel) era depositada na superfície polida do mineral. Foram realizadas três medições em diferentes pontos da amostra, de modo a se obter um valor médio para o ângulo de contato. A figura 1 mostra as imagens das gotas de diesel, dodecano e MBT na superfície dos minerais.

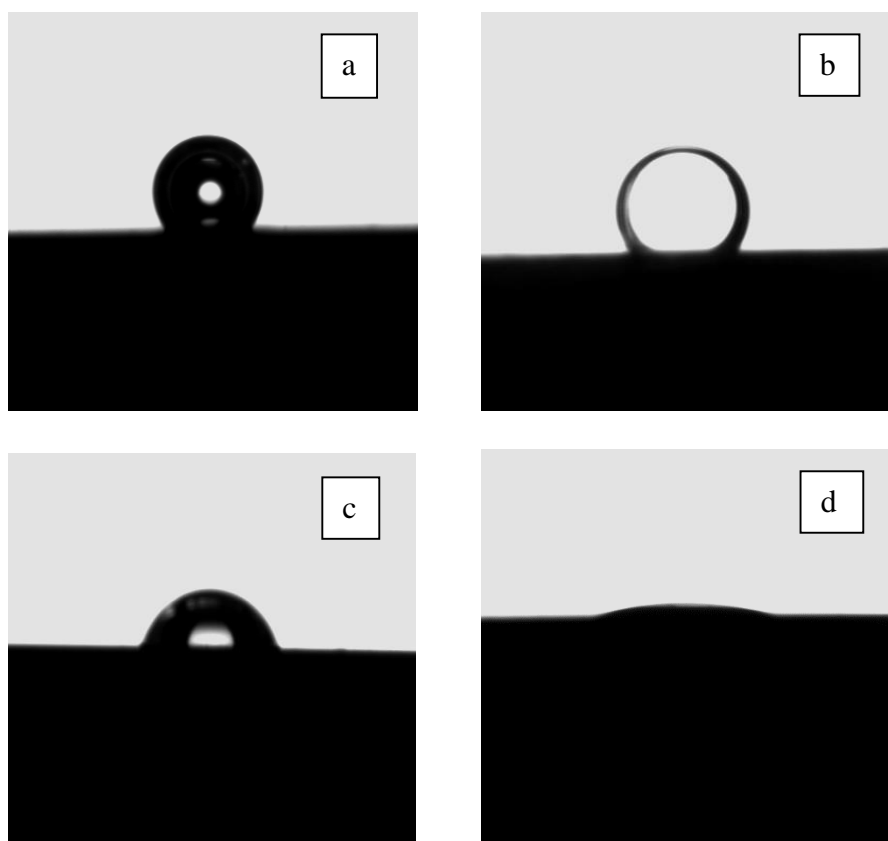


Figura 1. Imagens da gota de dodecano nas superfícies do carvão (a) e da pirita (b) e da gota de MBT na superfície da pirita não oxidada (c) e da pirita oxidada (d) em pH=6,0.

2.2. Ensaios de ângulo de contato

O objeto de estudo dessa etapa do presente trabalho foi um rejeito de carvão proveniente da concentração por jigagem e que constitui um passivo ambiental.

Esses estudos de flotação foram realizados em escala de bancada em uma célula DENVER modelo D-2, subaerada equipada com inversor de frequência e raspador mecânico para a retirada da espuma. Para garantir o controle adequado e necessário do pH durante toda a flotação, foi acoplada ao sistema uma bomba dosadora DLX Control pH-RX-CL capaz de adicionar continuamente os reguladores de pH, sejam eles ácido ou base, conforme o ajuste do *set point*. Na flotação do carvão foram utilizados o Diesel S-50 como coletor e o Flotanol D25 (CLARIANT) como espumante. Na etapa de flotação da pirita foram utilizados o Sulfato de Cobre (ativador), o Mercaptobenzotiazol (coletor) e o Flotanol D25 (espumante). A etapa inicial consistiu na flotação do carvão conduzida em pH=10 utilizando o Diesel (800 g/t), para reforçar a hidrofobicidade do carvão. O concentrado dessa etapa foi submetido a uma etapa *cleaner* sem a adição de reagentes e pH ajustado para 12. O rejeito proveniente da primeira etapa da flotação do carvão foi submetido à outra etapa na qual se objetivou flotar a pirita em pH=3,5 utilizando-se o Sulfato de Cobre (200 g/t), Mercaptobenzotiazol (250g/t) e Flotanol D25 (130 g/t). A Figura 2 mostra a etapa *rougher* de flotação do carvão.

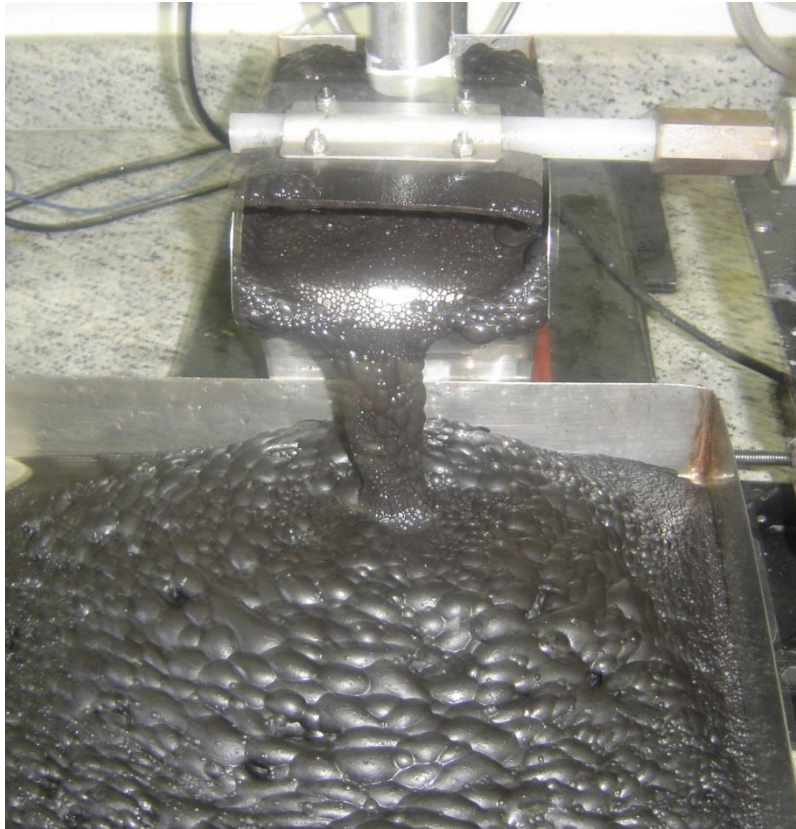


Figura 2. Ensaio de flotação em bancada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio de ângulo de contato

Os resultados dos ensaios de ângulo de contato do carvão e da pirita na presença de água pura são mostrados na Figura 3. Os valores altos dos ângulos de contato do carvão confirmam sua hidrofobicidade natural. Na faixa de pH estudada não há diferenças consideráveis entre os ângulos dos dois minerais, exceto em $\text{pH}=12,0$, onde se percebe uma diferença pouco maior.

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados dos ângulos de contato medidos na presença de uma fase oleosa, ou seja, o Diesel e o Dodecano respectivamente. Pela Figura 4, observa-se que a pirita é um pouco mais oleofílica para valores de pH entre 3,0 e 9,0. Na faixa situada entre 8,5 e 10,0 verifica-se uma queda muito acentuada da oleofilicidade da pirita, até o mineral tornar-se completamente hidrofílico em $\text{pH}=10,0$.

Na presença do dodecano (Figura 5), a pirita é mais oleofílica que o carvão para valores de pH entre 2,0 e 4,0. Entretanto, para valores de pH entre 4,0 e 9,0 ocorre uma inversão do comportamento dos minerais frente à fase oleosa, permanecendo o carvão mais oleofílico que a pirita. Para valores de pH iguais ou maiores que 12,0 verifica-se a maior diferença de oleofilicidade dos dois minerais permanecendo a pirita completamente hidrofílica.

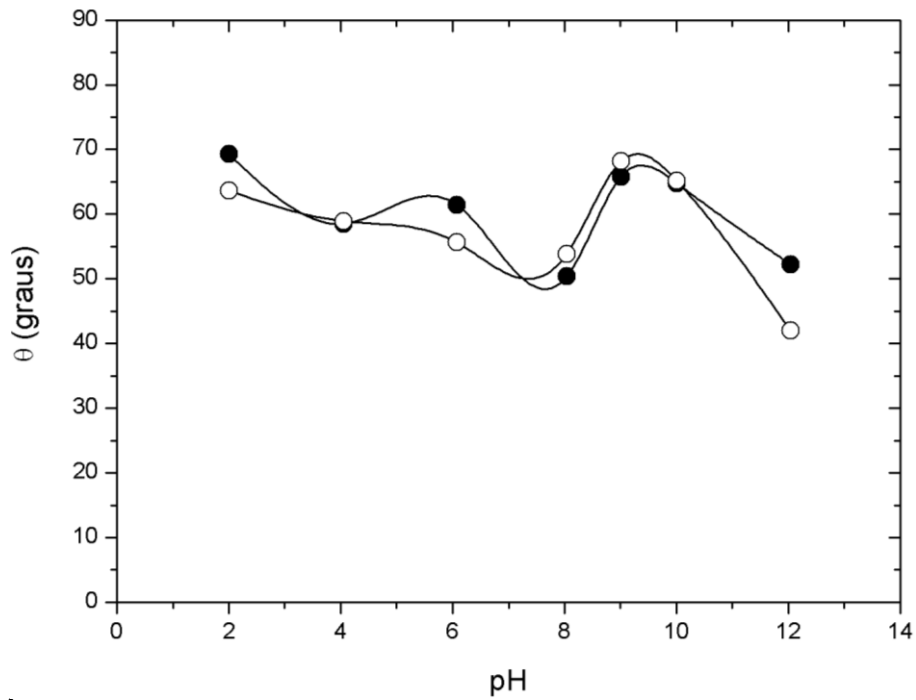


Figura 3. Ângulo de contato do carvão (●) e da pirita (○) em função do pH na presença de água pura.

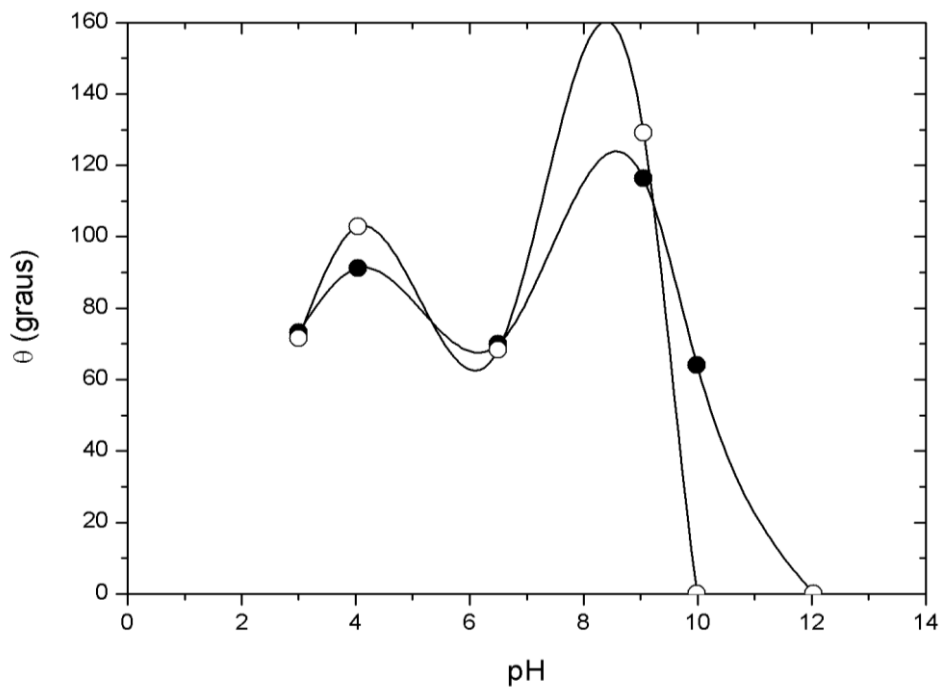


Figura 4. Ângulo de contato do carvão (●) e da pirita (○) em função do pH, estando presente as fases sólido/água/óleo (diesel).

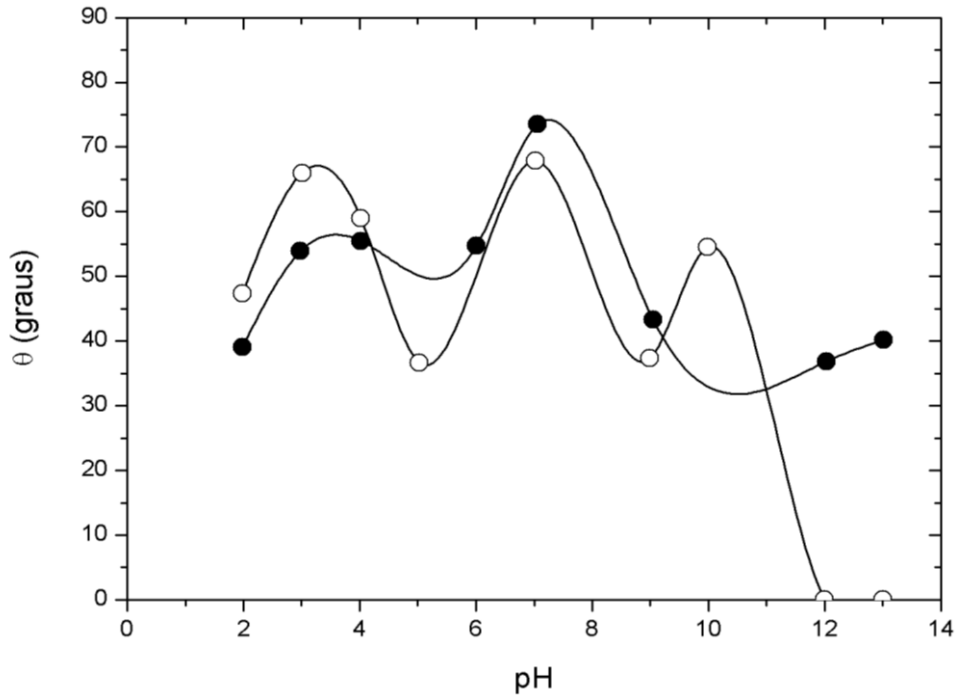


Figura 5. Ângulo de contato do carvão (●) e da pirita (○) em função do pH, estando presente as fases sólido/água/óleo (n-dodecano).

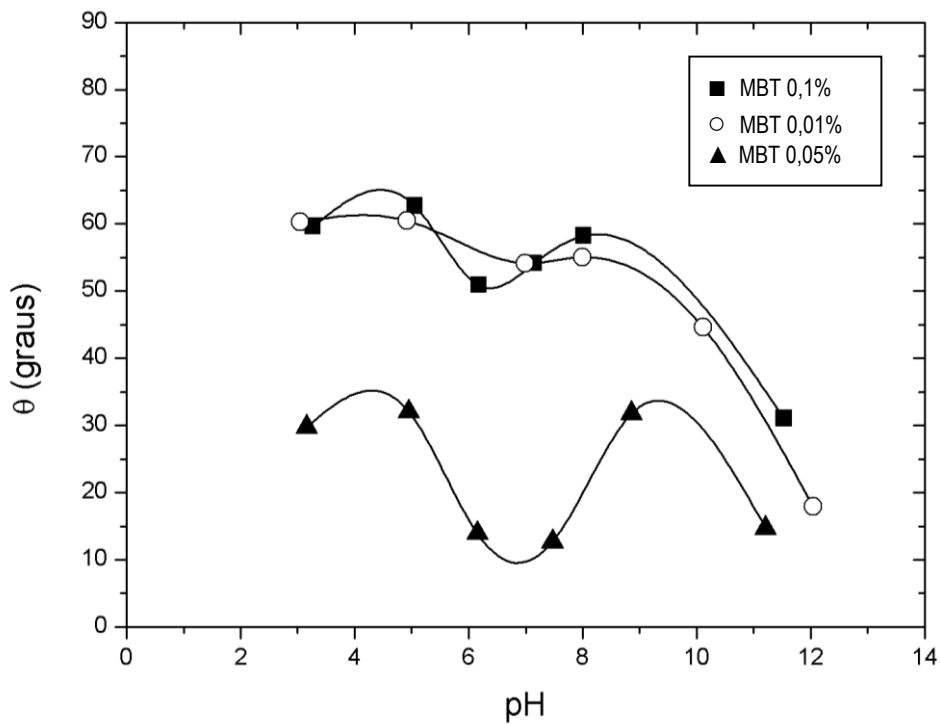
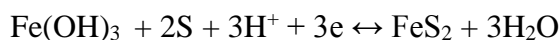


Figura 6. Ângulo de contato da pirita não oxidada (■, ○) e oxidada (▲) na presença de MBT.

11

A Figura 6 mostra os valores dos ângulos medidos na superfície da pirita não oxidada e oxidada (com H₂O₂) em presença de MBT. As curvas com os maiores valores do ângulo referem-se à pirita não oxidada. Nas três curvas verifica-se que os maiores ângulos de contato ocorrem em valores de pH situados entre 3,0 e 5,0. No que se refere à pirita não oxidada, os ângulos decrescem a partir de pH=8,0, alcançando os menores valores na faixa de pH entre 11,5 e 12,0. Em relação à pirita oxidada, os menores ângulos ocorrem nos seguintes valores de pH: 6,0; 7,5 e 11,2.

A Figura 7 mostra o diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-H₂O na temperatura de 298 K. O mecanismo sugerido por Kocabag *et. al.* (1990) para explicar o comportamento hidrofílico da pirita em valores de pH acima de 12,0, é a formação da espécie hidrofílica Fe(OH)₃ na superfície do mineral de acordo com as reações:



Os mesmos pesquisadores sugerem que os ângulos de contato mais altos da pirita ocorrem em valores de pH mais baixos devido à formação do enxofre elementar na superfície do mineral.

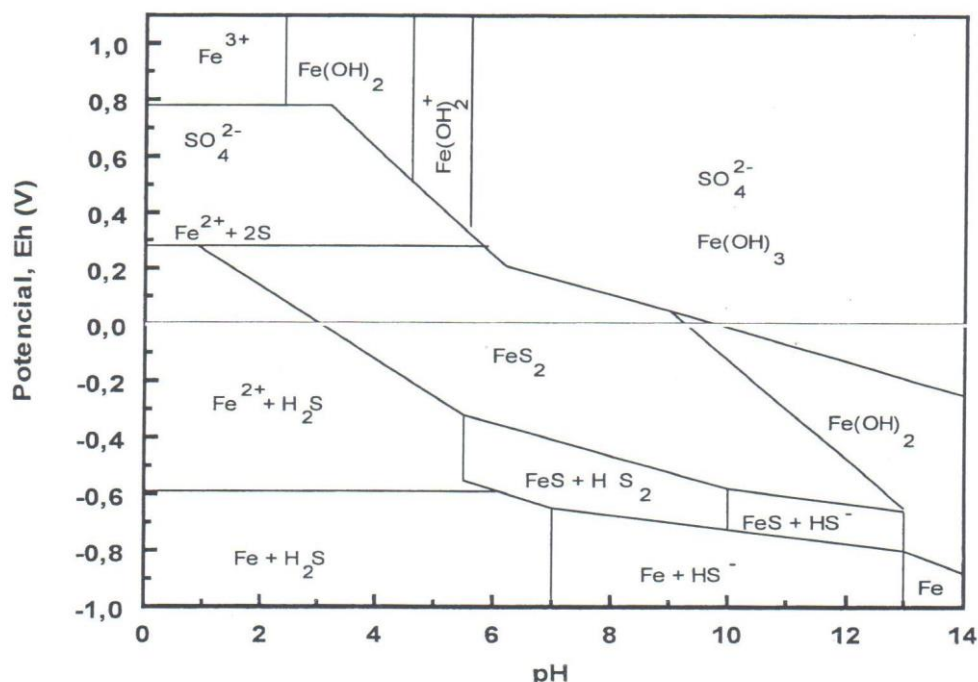


Figura 7. Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-H₂O a 298 K (KOCABAG *et. al.* 1990, MONTE 1998).

O enxofre elementar é naturalmente hidrofóbico e segundo Kawatra & Eisele (1997), ao se formar na superfície da pirita, ele atua como um “coletor” tornando o mineral mais hidrofóbico.

3.2. Ensaios de flotação em bancada

Os estudos de ângulo de contato dos minerais na presença do Diesel mostraram a diferença na magnitude do ângulo de contato dos minerais em pH=10 (Figura 3) e que seguramente apontava para uma boa seletividade no processo de flotação desses minerais nesse pH. Por esse motivo a flotação *rougher* do carvão foi conduzida em pH=10 e a etapa *cleaner* em pH=12, de modo a assegurar a depressão significativa da pirita.

Partindo-se de uma alimentação com teores de: S=3,8%; C=9,7%; Matéria Volátil=10,11%; Umidade=1,07% e Cinzas=81,8%, foi possível obter um concentrado final cujo teor e recuperação de carbono foram de 30% e 87,94% respectivamente. Em relação ao rejeito final obtido da flotação da pirita, o teor e a recuperação de enxofre foram de 1,5% e 20,60% respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios de ângulo de contato mostraram que a pirita possui uma hidrofobicidade natural, embora esse comportamento seja menor que o do carvão em pH=12,0. Para o sistema mineral-água-óleo, no qual a fase oleosa é o diesel, a maior diferença na magnitude dos ângulos de contato dos minerais se verifica em pH=10,0. Quando a fase oleosa é constituída pelo dodecano, a maior diferença entre os ângulos de contato ocorre em pH=12,0.

A pirita oxidada possui uma flotabilidade menor quando comparada com o mesmo mineral não-oxidado em toda faixa de pH avaliada.

A partir dos estudos de oleoficidade/hidrofobicidade, foi possível estabelecer uma rota de flotação para um rejeito de carvão de Santa Catarina, na qual foi possível reduzir o teor de enxofre de 3,8% para 1,5% no rejeito final. Além disso, o concentrado de carvão alcançou um teor de carbono de 30% e uma recuperação metalúrgica de 87,94%. Esses resultados permitem alcançar dois objetivos principais, ou seja, o aproveitamento energético do carvão e uma minimização do problema ambiental ocasionado pela disposição do rejeito da jigagem.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Capacitação Institucional (PCI), ao CNPq pelo suporte financeiro, ao CETEM/MCTI pela infraestrutura e à coordenação do Laboratório de Química de Interfaces e Sistema Coloidais (PEMM/COPPE/UFRJ).

6. REFERÊNCIAS

MONTE, M. B. M. Propriedades de Superfície do Ouro e da Pirita e sua Separação por Flotação. 1998. 109p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 109p., 1998.

KOCABAG, D., SHERGOLD, H.L., KELSALL, G.H. Natural oleophilicity/hydrophobicity of sulphide minerals, II Pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, v.29, p.211-219, 1990.

KAWATRA, S.K., EISELE, T.C. Pyrite recovery mechanisms in coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 50, p. 187-201, 1997.

BELOLLI, M., QUADROS, J., GUIDI, A., P., A História do Carvão de Santa Catarina, Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, p. 11-16, 2002.