

MINISTERIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALURGICA E DOS
MATERIAIS PPGEMM

"MOLHABILIDADE NA INTERFACE VITRENIO/SOLUÇÃO AQUOSA"

por

LUIS IVAN VALDERRAMA CAMPUSANO
Engenheiro em Metalurgia Extrativa

TRABALHO REALIZADO NO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA
DA ESCOLA DE ENGENHARIA DA UFRGS, DENTRO DO PROGRAMA DE POS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALURGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

PORTO ALEGRE

1990

MOLHABILIDADE NA INTERFACE VITRENIO/SOLUÇÃO AQUOSA

D I S S E R T A Ç A O

APRESENTADA AO PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALURGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM , COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TITULO DE:

MESTRE EM ENGENHARIA

AREA DE CONCENTRAÇÃO : METALURGIA EXTRATIVA

por

LUIS IVAN VALDERRAMA CAMPUSANO
Engenheiro em Metalurgia Extrativa

1990

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalúrgica Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador : Prof. Dr. Jorge Rubio

Depto de Metalurgia, UFRGS

Depto de Minas, UFRGS

Banca Examinadora :

Prafa. Dra. Zuleica Carreta da Silva

PPGEMM/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

PPGEMM/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Peres Bergmann

DEMAT/UFRGS

Prof. Dr. Jorge Rubio Rojas

PPGEMM/UFRGS

Coordenador do PPGEMM

Prof. Dr. Ildon Guilherme Borchardt

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Drs Jorge Rubio e Jaime Solari pela orientação segura e estímulo constante na realização deste trabalho.

A Universidad de Atacama-Chile pelo suporte financeiro durante a realização deste estudo.

A mis amigos y colegas Adriane, Andréa, Deyse, Suzana, Zé Pereira y Diosnel Rodríguez.

A Solange Amaral, Elzivir Guerra e Marcelo Tavares; aos colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral e Metalurgia pela colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Geociências, Departamento de Geologia e ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela realização da Medida do Poder Refletor e da Análise de Diafratometria de Raios X.

A Nilda, mi esposa

A Victor, Claudio y Paulo, mis hijos

RESUMO

O presente trabalho objetiva a realização de um estudo básico de caracterização das propriedades de molhabilidade/hidrofobicidade dos vitrênios de alguns carvões de jazidas do Sul do Brasil através de determinações de ângulo de contato na interface sólido/solução e estudos de microflotação.

Após a construção do sistema experimental para a determinação do ângulo de contato na interface/sólido/solução, a metodologia empregada constou basicamente de duas etapas, 1ª : Estudos de ângulo de contato sólido/ar/solução ou sólido/hidrocarboneto/solução de amostras selecionadas de vitrênios de carvões de Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. 2ª : Estudos de microflotação dos vitrênios na presença e ausência de hidrocarboneto.

A construção de um medidor de ângulo de contato, o qual não existe no mercado nacional, representa um importante avanço na caracterização das propriedades interfaciais dos carvões, minérios, novos materiais, microorganismos, proteínas, coloides, pigmentos, produtos de corrosão, etc.

As medidas do ângulo de contato na presença de ar e hexano mostraram a seguinte correlação em termos de hidrofobicidade: Klabin > Sangão > Candiota > Leão. Os valores de ângulo de contato medidos utilizando ar, variam entre 41° (Klabin) e 22° (Leão) e com hexano entre 82° (Klabin) e 60° (Leão).

Os resultados de microflotação mostraram uma dependência entre os valores de recuperação e o número de grupos $-CH_2$ da cadeia alquílica dos hidrocarbonetos estudados. Assim, a flotação dos vitrênios de Sangão, Klabin aumentou de forma linear com o número de grupos $-CH_2$ enquanto que a flotação dos vitrênios de Leão e Candiota mostrou-se independente até 12 (Leão) e 14 (Candiota) grupos $-CH_2$. A partir destes valores as recuperações de ambos os vitrênios aumentaram abruptamente. Os diversos resultados obtidos são discutidos em termos das diferenças nas propriedades físico-químicas e interfaciais dos vitrênios estudados.

SUMMARY

This work aims at developing a basic study on the characterization of the wetting-hydrophobicity properties of vitrains from coal fields of Southern Brazil through measurements of contact angle and microflotation studies.

After the construction of an experimental rig for the measurements of contact angle at the solid/solution interface, the experimental was divided into two stages, 1st : Studies of contact angle at the solid / air / solution or solid / hydrocarbon / solution interfaces using vitrains from selected coal samples from Rio Grande do Sul, Santa Catarina and Paraná. 2nd : Studies of microflotation of vitrains in the presence and absence of hydrocarbons.

The construction of the contact angle apparatus with no similar in the national market represents an important advance for the characterization of the interfacial properties of coal, ores, new materials, microorganisms, proteins, colloids, pigments, corrosion products, etc.

Contact angle values measured with either air or hexane showed the following correlation in relation to hydrophobicity : Klabin > Sangão > Candiota > Leão.

Contact angle measured with air varied between 41° (Klabin) and 22° (Leão) and with hexane varied between 82° (Klabin) and 60° (Leão) .

The results of microflotation showed a dependence between the recoveries and the $-CH_2$ group numbers of the hydrocarbon chain. Thus, the flotation of vitrains from Sangão, Klabin increased linearly with the numbers of the $-CH_2$ groups whereas the flotation of vitrains from Leão and Candiota showed to be independent up to 12 (Leão) and 14 (Candiota) $-CH_2$ groups. For values greater than these recoveries of both vitrains increased sharply. Different results obtained are discussed in terms of the differences in physico-chemical and interfacial properties of vitrains studied.

MOLHABILIDADE NA INTERFACE VITRENIO/SOLUÇÃO AQUOSA

INDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Objetivos do Trabalho.....	9
2.	REVISAO BIBLIOGRAFICA.....	10
2.1.	O Angulo de Contato na Interface Sólido/ Solução.....	10
2.1.1.	Estado Termodinâmico do Angulo de Contato.....	14
2.1.2.	Métodos de Medição.....	23
2.2.	Caracterização do Carvão Mineral.....	29
2.2.1.	Caracterização Petrográfica.....	31
2.2.2.	Caracterização Físico-Química.....	35
2.2.3.	Caracterização Físico-Química Interfacial.....	40
2.2.4.	O Angulo de Contato na Interface Carvão/Solução..	51
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	58
3.1.	Materiais.....	58
3.2.	Métodos.....	60
3.2.1.	Caracterização de Análise.....	60
3.2.2.	Ensaio de Microflotação.....	62
3.2.3.	Montagem do Equipamento e Determinação do Angulo de Contato.....	62

4.	RESULTADOS E DISCUSSAO.....	68
4.1.	Caracterização dos Vitrênios.....	68
4.2.	Microflotação dos Vitrênios.....	76
4.3.	O Angulo de Contato na Interface Vitrênio/ Solução.....	80
5.	CONCLUSOES E SUGESTOES.....	95
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	98

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1 - O Angulo de Contato na Interface Sólido/Ar/Agua.....	6
Figura 2 - Superfície Heterogênea Ideal.....	15
Figura 3- Aumento da Capilaridade de um Líquido Através de uma Parede Vertical.....	19
Figura 4 - Método da Placa Inclinada.....	25
Figura 5 - Métodos para Medição do Angulo de Contato: a) Gota depositada b) Bolha aderida.....	28
Figura 6 - Diagrama de Molhabilidade (98).....	50
Figura 7 - Variação do Angulo de Contato em Função do Conteúdo de Carbono.....	53
Figura 8 - Fotografia do Aparelho para a Deter- minação do Angulo de Contato.....	63
Figura 9 - Ocular Graduada do Microscópio Uti- lizado na Determinação do Angulo de Contato.....	65
Figura 10- Montagem Experimental do Aparelho para Bater Fotomicrografias do Angulo de Contato.....	67
Figura 11- Difratoograma da Amostra de Barro Branco.....	72
Figura 12- Microflotação dos Vitrênios em Função da Cadeia de Hidrocarbonetos.....	77

Figura 13-	Efeito do Poder Refletor dos Vitrênios sobre a Flotabilidade.....	79
Figura 14-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Ar/Água de Leão.....	83
Figura 15-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Ar/Água de Klabin.....	83
Figura 16-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Hexano/Água de Candiota.....	84
Figura 17-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Hexano/Água de Leão.....	84
Figura 18-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Dodecano/Água de Barro Branco.....	85
Figura 19-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Dodecano/Água de Candiota.....	85
Figura 20-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Tetradecano/Água de Barro Branco.....	86
Figura 21-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Tetradecano/Água de Klabin.....	86
Figura 22-	Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Hexadecano/Água de Candiota.....	87
Figura 23-	Ângulo de Contato na Interface Vitrênio/ Hidrocarboneto/Água em Função do Comprimento da Cadeia.....	88
Figura 24-	Efeito do pH no Ângulo de Contato dos Vitrênios.....	90
Figura 25-	Efeito do Carbono Fixo Sobre o Ângulo de Contato	92

Figura 26-	Correlação entre a Microflotação e o	
	Angulo de Contato em Função do Ar ou	
	Hidrocarboneto Utilizado.....	93
Figura 27-	Correlação entre a Microflotação e o	
	Angulo de Contato Expressado em Função	
	do Vitrênio Utilizado.....	94

INDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1 - Classificação dos Carvões de Acordo a sua Composição Química. (56).....	30
Tabela 2 - Nomenclatura de Classificação dos Mace-rais do Carvão. (60).....	33
Tabela 3 - Nomenclatura dos Litotipos.....	33
Tabela 4 - Faixa de Variação do Ponto Isoelétrico dos Litotipos.....	43
Tabela 5 - Propriedades Físico-Químico dos Hidro-carboneto para os Carvões.....	51
Tabela 6 - Propriedades dos Líquidos Orgânicos Utilizados neste Trabalho.....	59
Tabela 7 - Análise Elementar dos Vitrênios.....	68
Tabela 8 - Análise Imediata dos Vitrênios.....	69
Tabela 9 - Poder Calorífico, Enxofre Total e Den-sidade das Amostra de Vitrênio.....	70
Tabela 10 - Identificação de Minerais na Difratome-ria de Raio X.....	71
Tabela 11 - Poder Refletor das Colinitas nos Vitrênios.....	73
Tabela 12 - Ranking dos Valores dos Diferentes Parâmetros Medidos para os Vitrênios.....	75
Tabela 13 - O Angulo de Contato na Interface Vitrênio/Solução.....	80

INTRODUÇÃO

O carvão é uma rocha sedimentar orgânica combustível resultante da alteração e degradação da matéria vegetal em ausência parcial de oxigênio. Durante o processo de formação de turfa se dá a mistura de matérias mineral não combustível que pode associar-se à matéria combustível.

O aumento da importância do carvão como um recurso energético alternativo foi devido a crise econômica do petróleo a nível mundial. A abundância de carvão no Brasil (reservas medidas de $3,33 \times 10^9$ ton) (1) demanda um grau de atenção em estudos básicos, como também de métodos econômicos de beneficiamento. Os processos de flotação e aglomeração oleosa são hoje os mais conhecidos para o tratamento de finos e ultrafinos de carvão (2 - 7). Nestes processos, o conhecimento das propriedades superficiais do carvão é muito importante já que elas determinam o comportamento hidrofóbico/hidrofílico e as características de adsorção das partículas de carvão em suspensão.

No Brasil, a produção de finos de carvões beneficiados por flotação, no ano de 1988, foi de somente 173.400 ton, o que corresponde a 2,6 % do carvão vendável brasileiro (8). O aproveitamento de finos de carvão presentes em grande quantidade nos carvões brasileiros, a necessidade de produção de carvões mais puros, bem como o aproveitamento destes finos para fins mais nobres, são

responsáveis pelo atual desenvolvimento da flotação de carvão.

As características da flotação de carvão variam consideravelmente com a composição do carvão e seu "rank", parâmetros que definem a natureza da superfície externa. Entretanto, outros fatores também afetam as propriedades superficiais dos carvões, sendo as principais : a composição petrográfica, a oxidação superficial, e a matéria mineral em termos quantitativos e em relação a sua liberação .

A caracterização sistemática de carvão mineral constitui um dos grandes problemas dos pesquisadores nesta área. Dois carvões de aparência externa similar e da mesma camada, podem apresentar uma ampla variação em suas propriedades superficiais (9).

A modificação das propriedades físicas e químicas da superfície do carvão é vital em todos os aspectos de mineração e seu posterior beneficiamento e utilização. Por exemplo, reagentes tenso ativos são usados na eliminação de poeiras nas frentes de lavra, óleos e dispersantes na concentração por flotação, polímeros floculantes e coagulantes no processo de separação sólido-líquido e redutores de viscosidade na preparação de misturas combustíveis com água ou óleo. Em todos eles, o processo de adsorção de reagentes na interface sólido/solução é fundamental.

Para um estudo básico das características superficiais de carvões e minérios são necessárias

considerações sobre o papel específico das propriedades superficiais como ângulos de contato, eletroquímica interfacial, fenômenos de molhamento, adsorção, adesão, etc.

Dentre dos fenômenos de molhamento, (molhabilidade pode ser definida como a propriedade de uma fase de ser molhada por outra) o ângulo de contato é muito importante porque desempenha um papel preponderante em numerosos processos tecnológicos, influenciando, também, fatores relativos à contaminação do meio ambiente e fenômenos biológicos. De um modo geral, eles representam uma manifestação da energia livre superficial expressa em termos da variação da tensão superficial por unidade de área.

Na determinação de tensões superficiais, o método da medida do ângulo de contato é certamente um dos melhores do ponto de vista experimental, embora os problemas que possam surgir da definição deste (10, 11). Assim, o valor do ângulo de contato representa um valor médio que inclui um equilíbrio dos aspectos de estrutura que não são macroscopicamente observados, tais como: micro-heterogeneidades, poros, fissuras, picos pequenos e fraturas de geometrias diversas. Sua existência pode ser inferida de observações tais como histereses do ângulo de contato, sendo esta complexidade devida, também, a contaminação da fase líquida.

Os principais fatores que afetam as propriedades superficiais dos carvões são :

a) "Rank" do carvão;

- b) Natureza e conteúdo dos grupos funcionais superficiais;
- c) Impurezas inorgânicas no carvão.

A porosidade do carvão e a distribuição de tamanho destes poros, têm um efeito marcado na adsorção de coletores e espumantes. Este é um dos motivos que dificulta a determinação do ângulo de contato dos carvões. Outra das dificuldades na caracterização das propriedades superficiais dos carvões, especialmente no sistema sólido/líquido e sólido/líquido/gás, é a influência dos elementos traços dos compostos inorgânicos (12).

O carvão tem flotabilidade natural, e esta depende do "rank" do mesmo. Esta dependência foi estudada por HORSLEY e SMITH (13) em função do ângulo de contato, e indica que este varia com o "rank" e também com os litotipos do carvão. O valor máximo de ângulo de contato em carvões ocorre para um conteúdo de carbono de aproximadamente 90 %.

Durante a flotação, partículas de carvão são transferidas à espuma por aderência a bolhas de ar, deixando outras partículas em suspensão. Como consequência, a flotação envolve três fases que dependem da criação de um ângulo de contato finito no ponto de contato das três fases: carvão/água/ar. Se o ângulo de contato do carvão é zero, isto significa que a água molha o carvão e não existe tendência para que as bolhas de ar se adiram à interface carvão/solução. Por outro lado, quando o ângulo de contato for maior que zero, a partícula terá uma tendência a ser flotada e transferida à espuma. Portanto, o ângulo de

contato é visto como uma medida da flotabilidade do mineral e a sua importância tem sido amplamente reconhecida (14) e recentemente estudada(15).

Na Figura 1, ilustra-se a linha trifásica do contato entre água (W), ar (A) e uma superfície sólida lisa (S). No equilíbrio, as três tensões interfaciais ou energia livre superficial (J), estão relacionadas ao ângulo de contato pela equação de Young:

$$J_{AW} \cos \theta = J_{SA} - J_{SW} \quad (1.1)$$

Existem vários métodos de medição do ângulo de contato, alguns dos quais são: método da placa inclinada, ascensão capilar e o método da forma da bolha. O método da forma da bolha envolve a formação e observação da bolha de ar ou líquido sobre a superfície mineral imersa em um meio aquoso (23 - 26). A bolha pode ser fotografada ou sua imagem projetada, e o ângulo de contato medido diretamente sobre a ampliação ou com um goniômetro ocular em um microscópio. O ângulo de contato pode ser também determinado indiretamente, medindo-se a altura da bolha e o raio do contato sobre a superfície sólida, assumindo-se que o contorno da bolha seja esférica .

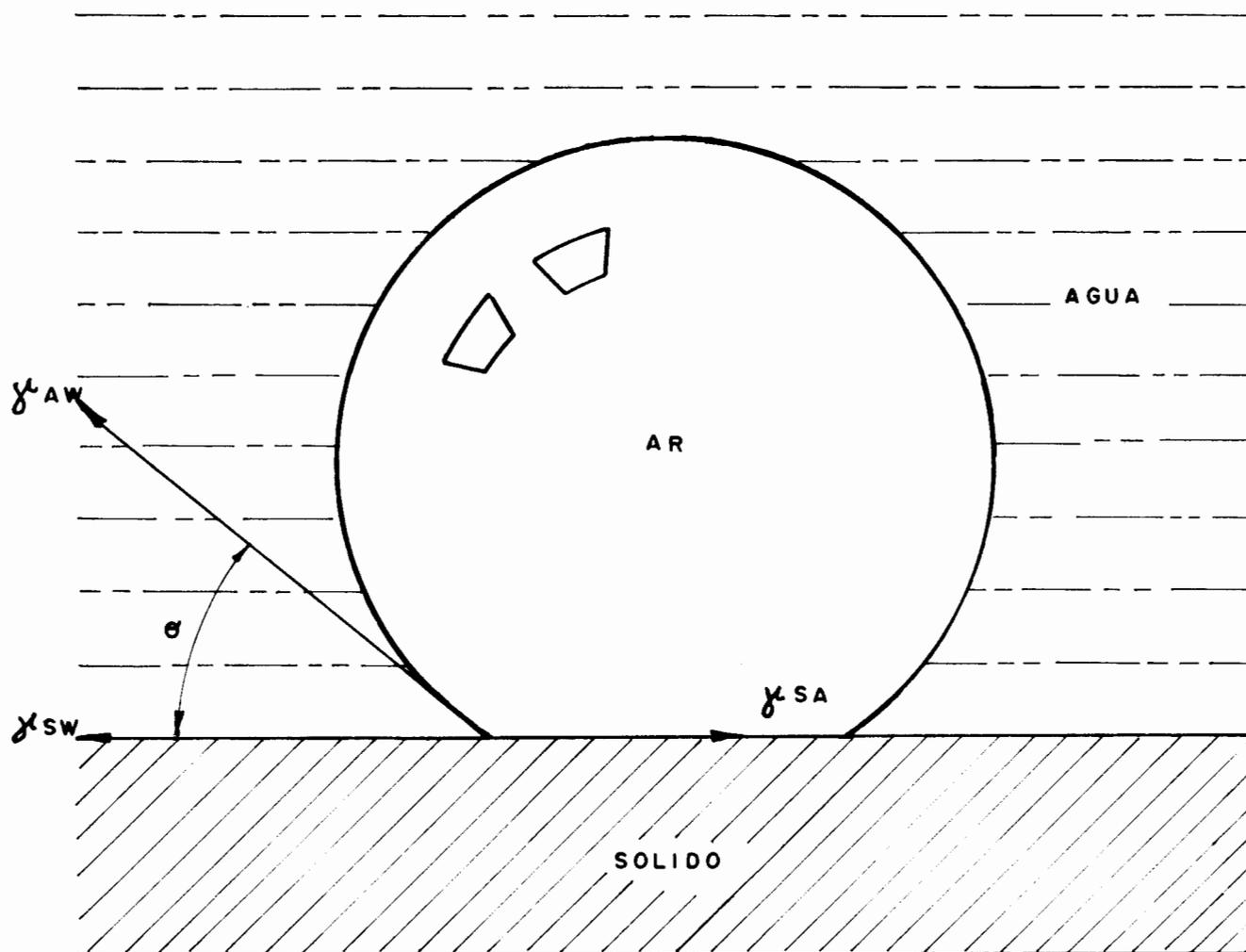


Figura 1 O Angulo de Contato da Interface Solido/Ar/Agua

Nos últimos anos foram desenvolvidas três novas técnicas para a determinação de tensões superficiais dos sólidos (27 - 29). Estas três técnicas são: técnica de solidificação frontal, técnica de sedimentação e técnica de adesão.

O método da bolha depositada "sessile drop" foi usada neste estudo por apresentar várias vantagens. Uma vantagem é que minimiza a contaminação, já que a bolha é formada em uma interface que não tem contato com a atmosfera. Este método tem a desvantagem de que a superfície de medição deve ser plana e completamente limpa, e que a determinação do ângulo de contato é feita de forma estática em contraste ao processo de flotação que ocorre de forma dinâmica.

Desde que YOUNG relacionou o ângulo de contato com a energia superficial do sólido, muitos esforços têm sido realizados para correlacionar os valores experimentais com interpretações teóricas. Ultimamente numerosos pesquisadores (30 - 35), têm explorado diversas relações matemáticas do ângulo de contato com o "rank" do carvão, conteúdo de oxigênio, percentagem de carbono, da natureza hidrofóbica e hidrofílica, da porosidade e heterogeneidade dos carvões. Para os vitrênios tem-se uma dificuldade adicional, ou seja, este tende a clivar-se em um tipo de fratura conchoidal, deixando uma superfície suave mas que apresenta curvatura grande para a determinação do ângulo de contato.

Apesar da extensa quantidade de dados sobre ângulos de contato e as várias expressões analíticas existentes, ainda não há muita informação sobre as variáveis chaves para o entendimento das propriedades superficiais dos carvões.

Tendo o Brasil grande potencial produtor de carvão, e este apresentando problemas de beneficiamento mais graves do que os carvões do hemisfério norte devido ao elevado conteúdo de matéria mineral, um conhecimento básico das propriedades superficiais dos carvões é imprescindível.

1.1. Objetivos.

O primeiro objetivo do presente trabalho foi estudar o ângulo de contato na interface vitrênio/solução com o intuito de caracterizar-se as propriedades de molhabilidade de alguns carvões brasileiros, devido à importância do parâmetro molhabilidade sobre a eficiência dos processos de beneficiamento de tipo físico-químico.

Um segundo objetivo visa a comparação entre estudos de caracterização de vitrênios através de medidas de ângulo de contato, com estudos de microflotação. Ambos parâmetros não são considerados na literaturas (para vitrênios), embora sejam elementos básicos que subsidiam o conhecimento dos carvões em termos de seu beneficiamento.

Devido a inexistência de informações sobre a superfície dos vitrênios brasileiros, objetivou-se a utilização destes parâmetros para a caracterização dos vitrênios de carvões das minas do sul do Brasil (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul).

2. REVISAO BIBLIOGRAFICA

2.1. O Ângulo de Contato na Interface Sólido-Solução

THOMAZ YOUNG, no ano de 1805, propôs tratar o ângulo de contato de uma gota de líquido depositada sobre uma superfície sólida plana como um equilíbrio mecânico das tensões interfaciais sólido/líquido (J_{SL}), sólido/vapor (J_{sv}) e líquido/vapor (J_{Lv}).

Assim ficou definido o ângulo de contato como aquele correspondente ao ângulo " θ ", formado pelo plano tangente a interface líquido-gás e o plano formado pelo sólido no contato trifásico sólido/líquido/gás, medido por convenção através da fase líquida.

Se o ângulo de contato " θ " for igual a zero, o líquido molha completamente o sólido. Por outro lado, se o ângulo " θ " for maior do que zero, seu molhamento será parcial, e quanto maior o ângulo de contato, menor será o molhamento e, conseqüentemente, maior será o grau de hidrofobicidade.

Pode-se escrever a equação de YOUNG da seguinte forma:

$$\cos \theta = (J_{sv} - J_{SL}) / J_{Lv} \quad (2.1)$$

Desta forma para :

$J_{sv} > J_{sl}$ o ângulo de contato será $< 90^\circ$

$J_{sv} < J_{sl}$ o ângulo de contato será $> 90^\circ$

$J_{sv} = J_{sl}$ o ângulo de contato será $= 90^\circ$

Para que exista um contato trifásico estável deve-se cumprir que:

$$J_{sv} - J_{sl} < J_l \quad (2.2)$$

Se o líquido molha completamente a superfície do sólido, não existirá ângulo de contato porque não existe contato trifásico.

$$J_{sv} - J_{sl} > J_{lv} \quad (2.3)$$

Se a fase vapor na Figura 1 for substituída por uma fase oleosa (o), uma equação de equilíbrio análoga pode ser derivada :

$$J_{o1} \cos \theta = (J_{so} - J_{sl}) \quad (2.4)$$

Condições análogas as descritas nas desigualdades anteriores (2.2) e (2.3) podem também ser estabelecidas. Uma terceira condição é possível para conhecer-se o molhamento do sólido pelo óleo :

$$J_{SL} > J_{SO} + J_{OL}$$

(2.5)

Muito interesse têm recebido os processos que utilizam óleo como um possível método de recuperação de partículas finas e ultrafinas (36 - 38).

A equação de YOUNG tem sido muito criticada em função de que ela foi introduzida sem nenhuma demonstração termodinâmica ou experimental, e porque existem dificuldades na experimentação devido à preparação inadequada das superfícies sólidas. Fatores como rugosidade e falta de homogeneidade das superfícies sólidas fazem com que, as vezes, às medidas de ângulo de contato sejam pouco reprodutíveis.

Ultimamente, duas objeções teóricas parecem importantes. Em primeiro lugar, tem sido sugerido que na situação real, na região de contato das três fases, a fase líquida que se observa para medir o ângulo de contato estaria em contato com uma película líquida adsorvida sobre a fase sólida, em equilíbrio com as fases macroscópicas. Esta situação determina a existência de uma estrutura diferente daquela da região de encontro das três fases, na qual deve-se definir um ângulo de contato microscópico, cuja magnitude depende das forças intermoleculares nesta região. Assim, existirão dois ângulos: um macroscópico e o outro microscópico. Outro argumento, provavelmente mais importante sob o ponto de vista termodinâmico, é que a equação de YOUNG não considera a tensão da linha de triplo contato sólido-

líquido-vapor (geometricamente corresponde ao perímetro da projeção da gota sobre a superfície sólida). Esta força é denominada tensão linear, em semelhança à tensão superficial. Desta maneira a equação de Young deveria tomar uma forma mais rigorosa:

$$J_{sv} - J_{sl} = J_{lv} \cos \theta + h / r \quad (2.6)$$

em que "h" é a tensão linear e "r" o raio do círculo de contato.

Por estas causas e pela histerese, o fenômeno de ângulo de contato é complexo. A situação comumente observada é que existe uma grande diferença entre o ângulo de contato formado por um líquido avançando (θ_A) e o formado por um líquido em retrocesso (θ_R). Esta diferença entre as duas medições é denominada histerese do ângulo de contato.

A histerese do ângulo de contato tem sido discutida por vários pesquisadores (39 - 42). As causas principais da histerese do ângulo de contato, além das impurezas, são: a rugosidade e a heterogeneidade química (diferenças de composição) da superfície sólida. Diversas tentativas já foram efetuadas a fim de se explicar e quantificar o efeito das asperezas sobre o ângulo de contato e sobre a relação de θ_A e θ_R com o ângulo de contato de equilíbrio. Outra explicação oferecida para a histerese é que o trabalho de adesão do líquido ao sólido é diferente para uma superfície sólida seca em relação a uma superfície previamente molhada.

2.1.1. Estado Termodinâmico do Ângulo de Contato

WENZEL (43), em 1936, reconheceu pela primeira vez que a equação de YOUNG não pode ser uma condição de equilíbrio universal para a interação física entre um sólido e um líquido. Basicamente este autor argumentou que se a superfície sólida é rugosa, as energias livres interfaciais, J_{sv} e J_{sl} , não deveriam ser referidas à área geométrica e sim, à área superficial real. Isto conduz a:

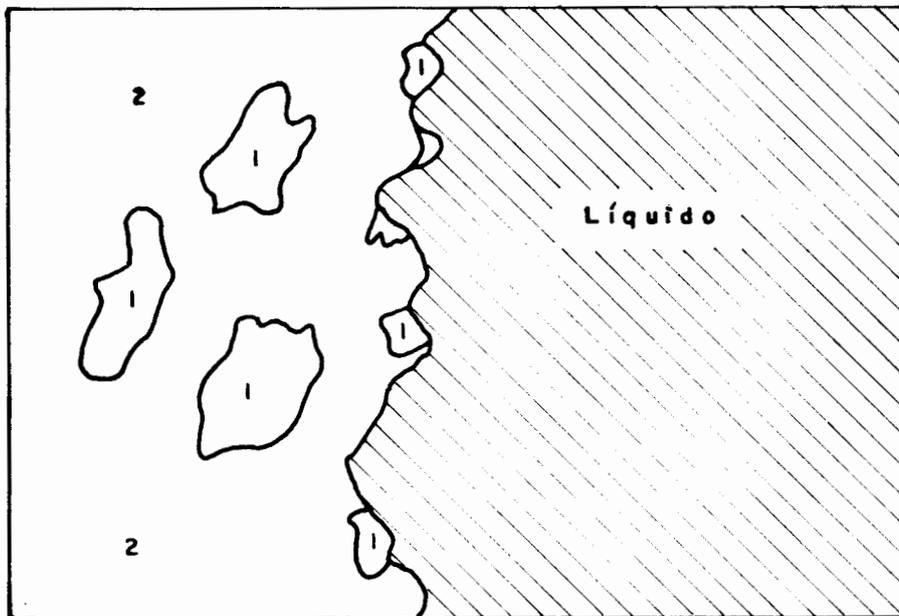
$$r = \frac{\text{Area da Superfície Real}}{\text{Area da Superfície Geométrica}} \quad (2.7)$$

para assim obter-se a chamada equação de WENZEL

$$r (J_{sv} - J_{sl}) = J_{lv} \cos \theta_w \quad (2.8)$$

onde θ_w é chamado o ângulo de contato de WENZEL. A equação (2.8) foi derivada mais rigorosamente por GOOD (44). Uma superfície sólida heterogênea é aquela que tem zonas de diferentes energias livres na superfície. Exemplos deste tipo de superfície são os filmes monomoleculares e materiais policristalinos, os quais possuem diferentes planos cristalográficos em sua superfície.

A Figura 2 mostra a heterogeneidade superficial de uma superfície ideal tipo mosaico para duas



1. Faixa de energia superficial baixa
2. Faixa de energia superficial alta

Figura 2 Superfície Heterogênea Ideal.

regiões sólidas, uma de baixa energia superficial e a outra de alta energia superficial. O ângulo de contato local dependerá da energia superficial da região na qual o líquido está em contato.

CASSIE & BAXTER (34, 35) sugerem uma equação do ângulo de contato em superfícies heterogêneas e porosas. Uma superfície sólida heterogênea, como já foi anteriormente dito, contém regiões com diferentes energias livres na superfície. Exemplo deste tipo são os materiais policristalinos, os quais exibem diferentes planos cristalográficos em sua superfície. Considerando-se uma superfície sólida consistente em dois tipos de fases, o ângulo de contato com respeito a um líquido dado será:

$$\cos \theta_c = T_1 \cos \theta_{E1} + T_2 \cos \theta_{E2} \quad (2.9)$$

onde :

T_1 e T_2 são as frações de área superficial dos dois tipos de superfície tal que $T_1 + T_2 = 1$; θ_c é o ângulo de CASSIE.

JOHNSON & DETTRE (19) estudaram a histerese do ângulo de contato em função da rugosidade e heterogeneidade. Eles consideraram uma gota de líquido centrado sobre um arranjo de ranhuras concêntricas de largura constante. Um possui ângulo de contato de equilíbrio θ_{K1} e o outro θ_{K2} . Omitindo-se a gravidade, eles mostraram por minimização da energia livre total do sistema, a existência de um grande número de estados não estáveis.

GOOD & GIRIFALCO (10) desenvolveram uma teoria baseada em interações moleculares da interface, em combinação com a equação de YOUNG para o sistema sólido-líquido-gás onde :

$$\cos \theta_e = -1 + 2 \sigma (J_s / J_{AG})^{1/2} - P_{is} / J_{AG} \quad (2.10)$$

onde " σ " é a propriedade da combinação sólido-líquido, e P_{is} é $(J_s - J_{sg})$.

Para sólidos de energia superficial baixa, se assume $P_{is} = 0$, portanto :

$$\cos \theta_e = 2 \sigma (J_s / J_{Lg})^{1/2} - 1 \quad (2.11)$$

FOWKES (45) modificou esta teoria postulando que na interface sólido (hidrofóbico) - líquido só interagem forças de dispersão do tipo London - van der Waals e a equação resultante é :

$$\cos \theta_e = -1 + (J_{d_s})^{1/2} \{ (J_{d_{AG}})^{1/2} / J_{AG} \} - P_{is} / J_{AG} \quad (2.12)$$

Medindo-se o ângulo de contato com a intenção de obter-se conclusões a respeito de superfícies energéticas da fase sólida envolvida, o problema que surge é a possibilidade ou não de usar-se os ângulos de contato em conjunto com a equação de YOUNG. A importância deste problema reside no fato de que todas as aproximações presentes disponíveis para estimarem-se este tipo de superfície a partir do ângulo de contato fazem uso da equação de Young.

O ângulo de equilíbrio sobre uma superfície sólida suave e homogênea é o ângulo de contato da equação de YOUNG, porque não existe histerese. Entretanto, a rugosidade também desempenha um papel importante na histerese do ângulo de contato, e os ângulos de contatos de avanço e retrocesso para superfícies energéticas não podem ser correlacionados sem ambigüidades. Ademais, não existe ainda um meio para distinguir-se histerese de ângulo de contato devido à heterogeneidade ou à rugosidade. Portanto, as únicas superfícies que não apresentam histerese do ângulo de

contato são superfícies de vidro sobre as quais o material de interesse é depositado, e substâncias que formam rapidamente um filme monomolecular.

Para evitar-se dificuldades na determinação do ângulo de contato, NEUMAN & GOOD (46) propõem um modelo de um prato vertical de largura infinita submerso em um líquido, o qual se estende, também, ao infinito. O modelo termodinâmico proposto para explicar o molhamento do prato vertical em contato com um líquido adota como estado padrão o valor do ângulo de contato $\theta = 90^\circ$. A troca da energia livre para qualquer variação na configuração do sistema se deve a três termos:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (2.13)$$

ΔG_1 = representa a variação da área interfacial sólido/vapor e uma variação correspondente à área sólido/líquido.

ΔG_2 = valor correspondente à ascensão ou descensão da capilaridade por efeito do crescimento na área interfacial líquido/vapor.

ΔG_3 = corresponde ao trabalho que tem que ser feito devido a gravidade.

Para avaliar-se os três termos de energia livre, deve-se assumir que seja válida a equação de capilaridade de Laplace:

$$J_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p \ g \ z + C = P \quad (2.14)$$

R_1 e R_2 = raio da curvatura principal em qualquer ponto da

superfície líquida.

Δp = descontinuidade de densidade através da interface líquida/vapor.

g = aceleração da gravidade.

Z = a ordenada de um ponto da superfície líquida no qual os raios de curvatura são R_1 e R_2 .

Para se estudar as três formas de ΔG , considera-se a unidade de comprimento L_y na direção 'Y' perpendicular ao plano do papel, como é mostrada na Figura 3.

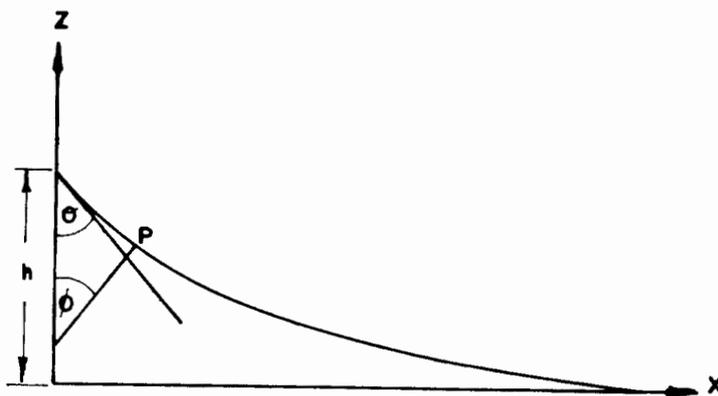


Figura 3 Aumento da Capilaridade de um Líquido Através de uma Parede Vertical.

a) O Termo da Força de Condução

A energia livre (ΔG_1) representa o trabalho feito pelo sistema para deslocar uma área $L_y h$, que tem uma

energia livre interfacial J_{sv} , por uma outra área que tem energia livre interfacial J_{sL} .

$$\Delta G_1 = - Lyh (J_{sv} - J_{sL}) \quad (2.15)$$

Um aumento de capilaridade (h) pode ser obtido de uma integração da equação de Laplace, para uma superfície líquida cilíndrica. A equação de energia livre obtida para ΔG_1 é :

$$\Delta G_1 = - Ly (J_{sv} - J_{sL}) (2J_{Lv} / \Delta pg)^{1/2} (1 - \text{sen } \theta)^1 \quad (2.16)$$

b) A Energia Livre na Interface Líquido-Vapor

Partindo-se do estado de referência até o outro estado, o trabalho que tem que ser feito sobre o sistema para expandir a superfície líquida é:

$$\Delta G_2 = Ly J_{Lv} \Delta L \quad (2.17)$$

onde ΔL é o aumento em comprimento de uma linha ao longo da superfície do líquido, estando no plano X - Z segundo a Figura 3.

$$L = \int_{x=0}^{x=\infty} (ds - dx) \quad (2.18)$$

$$\text{mas } ds^2 = dx^2 + dz^2 \quad (2.19)$$

Assim,

$$L = \int_{x=0}^{x=\infty} \{ (dx^2 - dz^2)^{1/2} - dx \} \quad (2.20)$$

Expressando-se L , dx e dz como funções do ângulo de contato instantâneo θ , da equação de LAPLACE e, através de cálculos, a seguinte equação da energia livre (ΔG_2) é obtida :

$$\Delta G_2 = L_y J_{Lv} \left(2 J_{Lv} / \Delta p g \right)^{1/2} \{ (2)^{1/2} - (1 + \text{sen } \theta)^{1/2} \} \quad (2.21)$$

c) Trabalho Feito pela Gravidade

Um trabalho deve ser também feito pelo sistema contra a gravidade para levantar o líquido perto do prato vertical, abaixo do nível não perturbado. Considera-se uma coluna pequena de líquido de seção transversal retangular $L_y dx$. A coluna está composta de incrementos sucessivos de volume $L_y dx dz$. O trabalho feito para elevar cada um destes incrementos à sua própria posição Z é $\Delta p g L_y Z dx dz$. Integrando sobre todos os elementos da coluna, se obtém:

$$\Delta G_3 \text{ coluna} = (\Delta p g L_y Z^2 dx) / 2 \quad (2.22)$$

Integrando-se sobre toda a coluna

$$\Delta G_3 = 1/2 L_y \Delta p g \int_{x=0}^{x=\infty} Z^2 dx \quad (2.23)$$

Recorrendo de novo à equação de LAPLACE, e por cálculos elementares, a equação para a energia livre por efeito da gravidade é:

$$\Delta G_3 = 1/3 L_y J_{Lv} (2J_{Lv}/\Delta p g)^{1/2} \{ (2 - \text{sen}\theta)(1 + \text{sen}\theta)^{1/2} - 2^{1/2} \} \quad (2.24)$$

d) Derivação da Equação de YOUNG.

Considerando-se um sistema específico, pode-se considerar J_{sv} , J_{Lv} e J_{sL} como parâmetros fixos. Das análises anteriores tem-se então, a variação na energia livre ΔG , em função do ângulo de contato instantâneo θ . A configuração de equilíbrio pode, portanto, ser facilmente obtida diferenciando ΔG em relação a θ . Usando-se as expressões dadas pelas equações para as energia livre ΔG_1 , ΔG_2 e ΔG_3 , obtém-se:

$$d/d\theta = 1/2 L_y (2J_{Lv}/\Delta p g)^{1/2} \cos\theta / (1 - \text{sen}\theta)^{1/2} \{ J_{sv} - J_{sL} - J_{Lv} \cos\theta \} \quad (2.25)$$

Se ΔG assume um valor mínimo para um valor $\theta = \theta_E$, a equação anterior fica :

$$J_{SV} - J_{SL} = J_{LV} \cos \theta_E = 0 \quad (2.26)$$

que corresponde à equação de YOUNG.

2.1.2. Métodos de Medição do Ângulo de Contato

Vários métodos de medição do ângulo de contato têm sido descritos (47-50). Para a determinação experimental dos ângulos de contato em todos os métodos, a medição se faz sobre a superfície lisa do sólido.

A escolha do método depende completamente da geometria geral do sistema, dos problemas de ótica e do mecanismo de manipulação, já que varia excessivamente de uma classe de sistema (em relação a sua configuração, orientação, etc) para outra.

Em relação à medição, conclue-se que a forma e orientação das amostras é função exclusiva do sistema a ser estudado, sendo estes fatores os que definem a escolha da metodologia a ser adotada. Se um sólido estiver na forma de pó não pode ser agregado sem mudar drasticamente sua estrutura superficial. Um polímero que tem superfícies altamente orientadas, não necessariamente terá as mesmas

propriedades superficiais usando-se o método da placa inclinada para determinar-se seu ângulo de contato.

Também deve-se levar em consideração que o ângulo de contato está influenciado pelos seguintes fatores: adsorção, desorção, dissolução, contaminação da superfície líquida, heterogeneidade, porosidade e rugosidade do sólido e fenômeno de histerese.

Dos numerosos métodos descritos para a determinação experimental dos ângulos de contato, se descreverão somente os seguintes:

a) Método da Placa Inclinada

Este método foi desenvolvido por ADAM & JOSSOP (51). Uma lâmina do sólido no líquido é inclinada, com ajuda de pinças de precisão, até que o menisco seja totalmente eliminado, Figura 4. As observações se realizam com um microscópio convenientemente montado e de pouco aumento. Este método tem sido usado por diferentes pesquisadores durante os últimos anos (19, 43, 47, 52). Aplicações ao estudo de superfícies de carvões não mostram grandes vantagens devido às dificuldades em obter-se corpos de prova da forma e dimensões necessárias para o experimento.

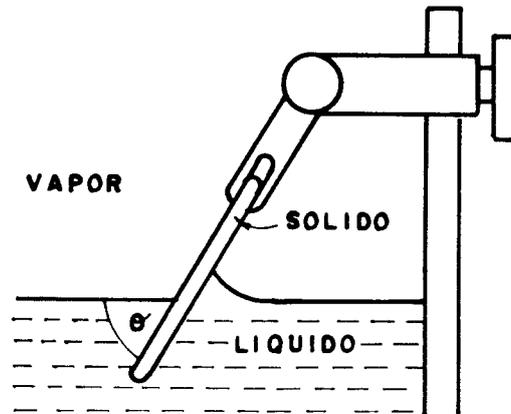


Figura 4 Método da Placa Inclinada.

b) Método da Ascensão Capilar

Neste método se deve dispor de um tubo de vidro de aproximadamente 0,8 - 0,9 cm de diâmetro e cerca de 15 cm de altura. Nele se introduz o sólido finamente moído, tendo o cuidado de que a compactação do pó seja homogênea e que constitua um sistema de capilares.

No extremo inferior do tubo se coloca um pequeno suporte, por exemplo um pedaço de papel filtro ou lã de vidro, adequadamente acondicionado para sustentar a coluna de pó. Em seguida, coloca-se a coluna de pó em contato com o líquido, o qual começa a subir pelo sistema de capilares, molhando o sólido a uma velocidade que depende do ângulo de contato.

Determina-se, assim, experimentalmente a altura da frente de molhamento em função do tempo e se aplica a seguinte relação:

$$h^2 / t = r / k^2 * J_L \cos \theta / 2u \quad (2.27)$$

r = raio médio dos espaços capilares;

h = altura da capa de pó molhado no tempo "t"

t = tempo em minutos

k = constante

J_L = tensão superficial do líquido

Usando-se este mesmo sólido e um líquido em que $\theta = 0^\circ$, consegue-se determinar o valor do coeficiente r/k^2 .

Um aspecto importante é que o líquido não molhe as paredes do tubo, para que a ascensão se deva somente através do sólido pulverizado.

Se o sistema for água/vidro o tubo de vidro precisa ser hidrofobizado com o uso de reagentes específicos como, por exemplo, uma solução benzênica de trimetilclorosilano. Este é um reagente metilante, portador de grupos $-CH_3$, que reage com os grupos silanois $-SiOH$ do vidro e os recobre com $-CH_3$.

c) Método da Forma da Bolha

Em muitos exemplos é possível estimar o ângulo de contato com suficiente exatidão a partir de medidas do ângulo formado entre a tangente, a curva de interface

gás/líquido e o plano de referência aproximada escolhido no ponto de contato das três fases.

Este método tem duas grandes vantagens de requerer somente pequenas quantidades de líquido, e que as amostras possam ser pequenas (alguns milímetros quadrados). Várias modificações do método estão estreitamente relacionadas no sentido de que envolvem medidas feitas sobre uma imagem ampliada de um perfil de uma gota ou bolha.

A dificuldade em estimar a posição da tangente por inspeção visual constitui a principal fonte de erro, particularmente quando o ângulo for muito grande ou muito pequeno, por exemplo na proximidade de 180° ou 0° .

O primeiro a usar este método direto foi ZISMAN et al (53, 24). O método tem sido descrito por outros pesquisadores (54, 55), freqüentemente com poucas modificações.

Existem três possibilidades para a medição direta. O ângulo de contato pode ser determinado utilizando uma objetiva equipada com um goniômetro ótico ou uma fotografia pode ser tirada e o ângulo medido sobre uma imagem ampliada da bolha. O ângulo de contato também pode ser determinado por medição direta da forma que tem a gota na superfície do sólido, método da gota depositada (sessile drop), como na Figura 5 ou, o inverso, medir a forma da bolha de ar aderida à superfície do sólido.

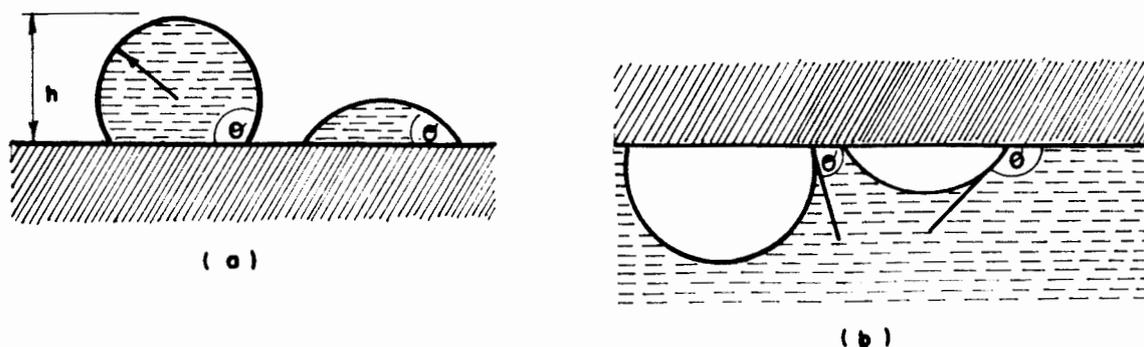


Figura 5 Métodos para Medição de Ângulo de Contato.

a) Gota Depositada b) Bolha Aderida

Para gotas ou bolhas pequenas, quando os efeitos gravitacionais não são levados em consideração, pode-se usar a seguinte fórmula:

$$\tan (\theta / 2) = h / r \quad \text{para } \theta < 90^{\circ} \quad (2.28)$$

Se na gota representada na Figura 5 agregam-se certa quantidade de líquido, esta se espalhará e, então, o ângulo de contato chama-se de avanço. Este terá um valor diferente do ângulo de retrocesso, que se obtém ao retirar-se da gota uma certa quantidade de líquido.

2.2. Caracterização do Carvão Mineral.

O carvão pode ser considerado como um polímero tridimensional de ligações cruzadas, mistura de moléculas aromáticas, parafínicas e heterorgânicas (30). O carvão contém um volume de poros que pode variar de menos 1% até mais de 30% em volume do sólido, com um diâmetro médio de 4 nanômetros; os dois, volume de poros e diâmetro médio, dependem do "rank" do carvão. Além disso, o carvão também contém partículas minerais com um diâmetro que pode variar de um milímetro a tamanhos submicrométricos. Claramente a superfície do carvão aparecerá como um encaixe de áreas que variam de uma excelente hidrofobicidade, devido a grupos parafínicos, até áreas notoriamente hidrofílicas, devido à água pura do sistema poroso que intercepta a superfície plana.

O carvão, do ponto de vista da análise elementar, é uma substância composta, principalmente, de carbono, hidrogênio e oxigênio, e em menor quantidade, enxofre, nitrogênio e outros. O conteúdo destes elementos varia de um carvão a outro, e esta variação tem sido usada para classificar os carvões, como é mostrado na Tabela 1 (56). Segundo a mesma, os carvões de alto "rank" são ricos em carbono e baixo conteúdo de matéria volátil. O conteúdo de oxigênio e hidrogênio diminui quando aumenta o "rank" do carvão.

Tabela 1 Classificação dos Carvões de Acordo com sua Composição Química (56).

	Antracitoso	Carbonoso	Betuminoso			Linhitoso	
			Meta	Orto	Para	Meta	Orto
Carbôno	> 93.9%	93.3-91.2%	91.2-89.0%	89.0-87.0%	87.0-84.0%	84.0-80.0%	80.0-75.0%
Per-Betuminoso Hidrogênio > 5.8%			Per- Betuminoso (Per-Meta Betuminoso)	Per- Betuminoso (Per-Orto Betuminoso)	Per- Betuminoso (Per-Para Betuminoso)	Per-Linhitoso	
Betuminoso Hidrogênio 5.0 -5.8%		Pseudo- Betuminoso	Meta- Betuminoso	Orto- Betuminoso	Para- Betuminoso	Meta- Linhitoso	Orto- Linhitoso
Semi- Betuminoso Hidrogênio 4.5-5.8%		Semi- Betuminoso (Orto-Semi Betuminoso)	Sub- Betuminoso (Sub-Meta Betuminoso)	Sub- Betuminoso (Sub-Orto Betuminoso)	Sub- Betuminoso (Sub-Para Betuminoso)	Meta-Sub Linhitoso	Orto-Sub Linhitoso
Carbonoso Hidrogênio 4.0-4.5%	Semi- Antracitoso-	Carbonoso (Orto- Carbonoso)	Pseudo- Carbonoso (Sub-Meta Betuminoso)	Pseudo- Carbonoso (Sub-Orto Betuminoso)	Pseudo- Carbonoso (Sub-Para Betuminoso)		
Antracitoso Hidrogênio < 4 %	Orto- Antracitoso	Pseudo- Antracitoso (Sub- Carbonoso)	Pseudo- Antracitoso (Sub-Meta Betuminoso)	Pseudo- Antracitoso (Sub-Orto Betuminoso)	Pseudo- Antracitoso (Sub-Para Betuminoso)		

O carvão é constituído por um número de grupos orgânicos funcionais (57). O grupo mais importante na flotação de carvão é o grupo hidroxila (58). Este diminui de 8% para linhito a 0,5% para carvões que possuem um conteúdo de 90% de carbono.

2.2.1. Caracterização Petrográfica.

A carbonificação engloba todos os processos de aumento do conteúdo de carbono da matéria vegetal fóssil. Na carbonificação bioquímica há formação de turfa, enquanto que na geoquímica ocorrem as transformações gradativa da turfa em linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso, e antracito, dependendo do grau de carbonificação atingindo. O aumento do grau de carbonificação origina um enriquecimento relativo do conteúdo de carbono, aumento do poder calorífico e diminuição de hidrogênio, oxigênio, matéria volátil e umidade. Estes parâmetros são utilizados na classificação do carvões segundo a "rank" (59).

As características mineralógicas e petrográficas dos carvões são complexas; há uma descrição macro-petrográfica dos carvões, cujos componentes são denominados litotipos. De acordo com STOPES (60) são quatro os litotipos do carvão:

VITRENIO - Constitui os leitos brilhantes contínuos, que terminam em forma de cunha. Não mancha os

dedos e freqüentemente apresenta numerosas fissuras perpendiculares à estratificação.

CLARENIO - Devido a intercalações foscas apresenta-se finamente estriado, sendo de aparência semi-brilhante. O clarênio designa todos os leitos finamente interestratificados.

DURENIO - Possui aspecto opaco e representa as camadas duras do carvão. Pode ser confundido com folhelho carbonoso e carvão impuro. Apresenta superfícies rugosas e é, as vezes, rico em esporos.

FUSENIO - Constitui os leitos foscos, fibrosos, friáveis, semelhante ao carvão vegetal. É o único constituinte que mancha os dedos ao contato.

Para a análise microscópica dos constituintes petrográficos, foi introduzido o conceito de maceral(60). O maceral designa os constituintes microscópicos homogêneos do carvão analogamente ao mineral nas rochas. As associações de macerais, vista ao microscópio são chamadas de microlitotipos. Existe uma correlação entre litotipos microlitotipos e os macerais que os formam, STACH (59) apresenta uma tabela com a nomenclatura usada para macerais, Tabela 2. Os microlitotipos são apresentados na Tabela 3, segundo STACH.

Tabela 2 - Nomenclatura Usada para Macerais do Carvão (59)

GRUPO DE MACERAIS	MACERAIS
Vitrinita	Telinita
	Colinita
	Vitrodetrinita
Exinita	Espirinita
	Cutininita
	Algininita
	Resininita
	Angininita
	Liptodetrinita
Inertinita	Micrinita
	Macrinita
	Semifusinita
	Fusinita
	Esclerotinita
	Inertodetrinita

Tabela 3 Nomenclatura dos Microlitotipos

Grupo de Maceral	Microlitotipo
Vitrinita (V) > 95 %	Vitrita
Exinita (E) > 95 %	Liptita
Inertinita (I) > 95 %	Inertita ou Fusita
V + E > 95 %	Clarita
V + I > 95 %	Vitrinertita
I + E > 95 %	Durita

Alguns microlitotipos guardam correlações mais diretas com a nomenclatura dos litótipos (Vitrênio, Clarênio, Durênio e Fusênio) e são eles:

VITRITA - Formada, essencialmente, do maceral vitrinita, correspondendo, praticamente, ao litotipo vitrênio. A vitrinita, o constituinte mais oxidável, apresenta tendência a combustão espontânea. Possui forte tendência à fissuração, o que leva a ser um dos principais constituintes das frações finas do carvão (59).

CLARITA - Contém no mínimo 95% de vitrinita e exinita, em proporções variáveis. Também, pode conter o mesmo tipo de impurezas da vitrita e é abundante, principalmente, em carvões semi-brilhantes, apresentado-se em leitos mais ou menos espessos. Não tende à formação de finos devido a sua elevada resistência mecânica (59).

DURITA - Constituída em proporções variáveis, em mais de 95% de inertinita e exinita, sendo suas propriedades, de maneira geral, semelhante as do durênio. É pouco abundante, sendo encontrado, principalmente, em carvões foscos e semi-brilhantes.

As várias combinações destes diferentes constituintes petrográficos, em diferentes proporções,

determinam comportamentos diferenciados dos carvões nas etapas de beneficiamento (61, 62).

2.2.2. Caracterização Físico-Química

A definição (escolha) dos processos de beneficiamento e utilização de carvões requer um bom conhecimento previo das propriedades químicas, físicas, mecânicas e mineralógicas (63-65).

A caracterização química dos carvões realiza-se fundamentalmente através das análises elementar e imediata. A análise elementar de carvões tem como objetivo a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios.

O teor em carbono é o índice químico mais utilizado na classificação do carvão. Seu valor varia de 75 % (linhitoso) até mais de 93,3 % (antracitoso) segundo a Tabela 1. O teor de hidrogênio também é utilizado para a classificação de carvões, só que a variação dele é pequena (4 % - 5,8 %). O teor de oxigênio varia entre 25 % para linhitos a menos de 2,5 % em antracitos.

Os teores de nitrogênio e enxofre são de pouco interesse na determinação do "rank" do carvão. O enxofre é característico da fração inorgânica, apresentando-se só em formas de sulfatos e sulfetos (Pirita), podendo apresentar-se também como enxofre orgânico, sendo, então,

sua eliminação muito difícil nos processos de beneficiamento.

Pela análise imediata determina-se os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo presente nos carvões.

A presença de umidade dá-se superficialmente e internamente à partícula, localizando-se em trincas, reentrâncias capilares ou em poros de sua estrutura. A umidade medida na análise imediata é obtida em equilíbrio higroscópico com a atmosfera, e seu valor é expresso em percentagem de peso total. A importância na determinação do teor de umidade está relacionado com a igual quantidade de massa combustível que esta ocupa, implicando numa redução do poder calorífico do carvão como combustível. O conteúdo de umidade varia com o "rank" do carvão, tendo valor entre 1 e 3 % para carvões betuminosos, e até 45 % ou mais para linhitos (60).

A matéria mineral inorgânica é constituinte de todo carvão. A presença de matéria mineral é amplamente variável quanto a sua natureza química, distribuição e abundância. A importância prática de sua determinação é evidente, desde a fase de mineração até a aplicação final do carvão. Na análise imediata dá-se a queima da matéria orgânica e a matéria mineral origina as cinzas. No entanto o teor em cinzas pode ser acrescido de matéria orgânica que não foi totalmente queimada no decorrer da análise.

A eliminação parcial da matéria inorgânica é um dos objetivos do beneficiamento de carvões, já que esta acarreta alguns inconvenientes tais como, problemas ambientais (especialmente na mineração) obstrução de grelhas queimadoras pela formação de depósitos e, na combustão de coque metalúrgico, seus resíduos atacam as paredes dos fornos. Por último, há ainda, a poluição por "fly-ash" (cinzas volantes) resultantes da queima de carvão, de um modo geral da maior importância, provindas da utilização do carvão em termoeletricidade.

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

A composição da matéria volátil varia significativamente com o "rank", aumentando a proporção dos gases incombustíveis quando menor for o "rank". Sua determinação é um dos mais importantes itens na análise de carvões, sendo o seu valor usado como parâmetro na classificação e utilização na avaliação nos mesmos, quanto a sua aplicação posterior .

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

O poder calorífico é outro parâmetro utilizado na classificação dos carvões. Define-se poder calorífico superior como a quantidade de calor, em calorias, liberada na combustão completa de uma grama de combustível seco, sendo a água proveniente da combustão do hidrogênio condensado no estado líquido.

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

Em carvões usados para queima em usinas termoelétricas o conhecimento do poder calorífico é de grande importância.

Do ponto de vista genético existem dois processos básicos que afetam as propriedades superficiais do carvão. O processo de carbonificação aumenta as propriedades naturais hidrofóbicas do carvão, por outro lado, existe o processo de oxidação que evolue no sentido oposto ao da carbonificação. Muito são os fatores responsáveis pela oxidação superficial do carvão : tempo de exposição ao ar (66, 67), estocagem

sob forma de polpa aquosa (13, 68-70), mecanismos de oxidação do carvão e o modo com que as moléculas de oxigênio se combinam com complexas macromoléculas de carvão para formarem novas substâncias (71, 72).

Estudos sobre a oxidação do carvão, através de reação com oxigênio molecular em temperatura próxima à ambiente, mostram uma considerável perda de oxigênio e hidrogênio (como água, monóxido e dióxido de carbono) e um aumento nos grupos carbonila, carboxílicos e fenólicos na superfície do carvão (73).

A oxidação do carvão pode ser vista como formada por três estágios (67):

- a) Oxidação superficial caracterizada pela formação de complexos carvão-oxigênio com propriedades ácidas,
- b) Transformação de parte dos componentes orgânicos dos carvões em ácidos húmicos,
- c) Degradação dos ácidos húmicos a ácidos solúveis em água.

O estudo dos ácidos húmicos pode fornecer subsídios ao entendimento da constituição do carvão que lhes deu origem.

Mudanças estruturais profundas não ocorrem no carbono oxidado pela exposição ao ar. Entretanto, o uso de reagentes oxidantes pode provocar essas modificações.

Segundo BROWN (64) a resistividade dos componentes petrográficos à oxidação decresce na seguinte ordem: Vitrênio, Clarênio, Durênio e Fusênio.

Os produtos solúveis da oxidação do carvão podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Os ácidos orgânicos solúveis não afetam muito o potencial zeta de carvões não oxidados. Entretanto seu efeito sobre carvões oxidados não está esclarecido (74).

Os produtos solúveis inorgânicos tais como Fe^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} podem, em alguns casos, reverter o sinal da carga superficial do carvão (75, 76).

Quando a superfície do carvão é deteriorada por oxidação, ela não pode ser restaurada através de lavagem com água ou solução alcalina (77).

2.2.3. Caracterização Físico-Química Interfacial.

Quando as partículas de carvão tornam-se suficientemente pequenas, as forças gravitacionais decrescem em importância, e as forças decorrentes das propriedades superficiais e interfaciais começam a prevalecer. Por isto que os métodos de beneficiamento, processos de manuseio, transporte, estocagem e utilização de finos de carvão são determinados ou influenciados pelas suas propriedades superficiais e interfaciais.

Processos como a flotação , filtração , aglomeração oleosa, briquetagem , pelotização, espessamento (separação

sólido/líquido), floculação seletiva são alguns exemplos que podem ser citados onde a influência das propriedades interfaciais do carvão são muito sensíveis no que diz respeito a hidrofobicidade, eletroquímica interfacial, oxidação, molhabilidade, tensão superficial crítica e porosidade.

Entre estas características interfaciais, o caráter hidrofóbico ou hidrofílico dos finos de carvão adquire uma enorme importância.

A hidrofobicidade superficial de um sólido pode ser definida, como o grau de afinidade por um fluido, soluto ou sólido de natureza orgânica. De outra forma, partículas hidrofóbicas apresentam uma aversão por substâncias liofílicas como por exemplo a água (78). No caso da flotação, principal processo de concentração de finos de carvão, a separação de partículas em uma suspensão aquosa dá-se pela afinidade entre a bolha de ar (insolúvel em água) e a partícula hidrofóbica (sem afinidade pela água). Muitas tentativas têm sido realizadas para correlacionar a flotação com o recobrimento das partículas por compostos hidrocarbonetos que aumentam a hidrofobicidade (79).

HORSLEY & SMITH (13) estudaram a flotabilidade natural dos litotipos do carvão e concluíram que a flotabilidade diminui na ordem: Vitrênio, Clarênio, Durênio e Fusênio. BUJNOWSKA (80) pesquisou a flotação de carvões betuminosos de baixo, médio e alto "rank", com especial ênfase na flotabilidade dos constituintes petrográficos. Ele

conclui que a flotabilidade dos macerais individuais é diferente e varia dependendo do "rank" do carvão. Para carvões de baixo "rank", a flotabilidade dos macerais é a seguinte: Inertinita > Vitrinita > Exinita, e para carvões de alto e médio "rank" a flotabilidade troca a Vitrinita > Inertinita > Exinita. Também concluiu que os reagentes heteropolares aumentaram a flotabilidade de todos os carvões examinados no estudo. A sequência dos reagentes é a seguinte: 1-naftaleno etanol (grupo polar -OH) > 1-naftaleno ácido acético (grupo polar -COOH) > 1-naftaleno ácido sulfônico (grupo polar -SO₃H).

O potencial eletrocínético ou potencial zeta do carvão, caracterizado pelo seu ponto isoelétrico, p.i.e., (eletroneutralidade no plano do potencial zeta) é uma das propriedades superficiais de enorme relevância na determinação do comportamento e interações das partículas ultrafinas em suspensão, especialmente em relação ao seu caráter hidrofílico-hidrofóbico, estabilidade de suspensões, reatividade, etc.

Carvões de menor "rank" apresentam um deslocamento do p.i.e. para valores de pH mais ácido, sendo semelhante ao efeito causado pelo aumento do grau de oxidação. Este comportamento tem sido explicado em termos de conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (-COOH, -OH, -OCH₃) que diminuem com o aumento do "rank", e o aumento do grau de oxidação do carvão. Estes grupos funcionais tendem a se

dissociarem em água, dando à superfície das partículas de carvão um excesso de carga negativa (81-83).

Em geral, devido à constituição heterogênea do carvão, o potencial eletrocinético das partículas de carvão é resultante do somatório da contribuição da matéria orgânica e matéria mineral. FUERSTENAU et al. (83) e BUSTAMANTE & WARREN (84) concluem a partir de estudos eletrocinéticos que o potencial zeta é controlado pelo teor de matéria mineral no carvão. Por esta razão LASKOWSKI (82) sugere que na determinação dos potenciais elétricos reais para carvão, a proporção desta matéria mineral deveria ser mínima (0,5-1,0 %).

CAMPBELL & SUN (85, 75) determinaram o potencial eletrocinético dos vários litotipos dos carvões antracitos e bituminosos e do vitrênio de diferentes jazidas, e observaram grandes variações quanto ao valor do p.i.e. tanto entre os litotipos do mesmo carvão e da mesma jazida, como também para o mesmo litotipo de jazidas diferentes.

Tabela 4 Faixa de Variação do Ponto Isoelétrico dos Litotipos.

Litotipo	Faixa de Variação do p.i.e.
Vitrênio	3,5 - 6,5
Clarênio	4,5
Fusênio	2,8 - 7,0
Durênio	2,0 - 4,5

MORI et al. (86) propõem uma equação empírica, que relaciona o potencial zeta das partículas de carvão com a composição química elementar determinada em uma suspensão aquosa a diferentes valores de pH. A equação tem a seguinte forma :

$$Z = B_C \times (C) + B_H \times (H) + B_O \times (O) + B_N \times (N) + B_S \times (S) + B_A \times (A) \quad (2.29)$$

onde Z é o potencial zeta da partícula , (C), (H), (O), (S), e (A) são as percentagens em peso de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas respectivamente, e B_C, B_H, B_O, B_N, B_S e B_A são os coeficientes de cada um dos respectivos componentes da amostra de carvão. Estes coeficientes foram calculados pelo método dos mínimos quadrados para suspensões com diferentes valores de pH.

LASKOWSKI (81) propõe dois mecanismos básicos para explicar a carga superficial de carvão em meio aquoso. O primeiro está associado com a dissociação de grupos ionogênicos da superfície de carvão, tais como carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos. Para tais grupos o grau e o sinal da carga desenvolvida dependem do pH da fase líquida .O segundo mecanismo que explica a geração da carga superficial é por ions de adsorção específica. Estes podem ser ions inorgânicos simples, agentes tenso-ativos (aniônicos e

catiônicos), ions de metais hidrolisáveis e eletrólitos poliméricos.

WEN & SUN (71) têm mostrado que ions dos eletrólitos inorgânicos solúveis desprendidos do carvão oxidado, controlam o potencial zeta e o p.i.e. destes carvões.

O conceito da tensão superficial crítica de molhamento foi introduzido por ZISMAN et al. (24) a partir de um estudo sistemático do ângulo de contato com uma série homóloga de líquidos orgânicos sobre sólidos de baixa energia superficial, $\cos \theta_E$ foi usualmente uma função linear de J_{LV} . A extrapolação a $\cos \theta_E = 1$ ($\theta = 0^\circ$) deu o valor J_{LV} no qual o líquido molha o sólido. Este valor de T_{CLV} foi chamado de tensão superficial crítica de molhamento do sólido, e é dado pelo simbolo J_c . Para líquidos com $J_{LG} > J_c$ o ângulo de contato será estabelecido; para líquidos no qual $J_{LG} < J_c$ o sólido será molhado.

Matematicamente $\cos \theta_E$ está relacionado com J_{LV} pela seguinte equação :

$$\cos \theta_E = 1 - b (J_{LV} - J_c) \quad (2.30)$$

onde a constante b varia \pm (0,03 - 0,04) para os sistemas estudados por ZISMAN.

Muitas tentativas têm sido feitas para relacionar J_c diretamente com J_s (ou J_{sv}). ADAMSON (49) diz que J_c é um parâmetro empírico, indicando que para uma extensão, J_c

depende dos líquidos usados como também do sólido. SHAFRIN & ZISMAN (87) dizem que para a medição de J_c para sólidos de alta energia superficial ($J_c > 70 \text{ Nm/m}$) requer líquidos de alta energia superficial, e estes podem ser metais fundidos, ligas fundidas de composição variável e soluções de sais inorgânicas.

PARECK & APLAN (88) mediram o ângulo de contato sobre várias amostras de carvão devidamente polidas. Eles estabeleceram o conceito de tensão superficial crítica para carvões ligníticos e antracíticos.

Qualquer interação entre sólido e líquido deve esperar-se que altere J_c . Enquanto não se reconheçam todas as limitações de J_c , este só fica como conceito útil.

O tensoativo causa uma diminuição de J_c a valores menores que J_{wg} da bolha.

YARAR (89) tem enumerado alguns fatores que podem provocar variações na determinação do valor de J_c para um determinado mineral : heterogeneidade superficial, desbalanceamento estequiométrico, contaminação por outros minerais, grau de liberação e adsorção de surfatantes.

O trabalho de adesão entre duas fases W_{12} é dado pela equação :

$$W_{12} = J_1 + J_2 - J_{12} \quad (2.31)$$

Uma expressão análoga é o trabalho de coesão :

$$W_{11} = 2 J_1 \quad (2.32)$$

Se $W_{11} > W_{12}$ a adesão das fases não é favorecida. Fazendo a água igual a 1 e o sólido igual a 2 então o trabalho de coesão da água é maior que o trabalho de adesão sólido - água e o molhamento é favorecido.

Expressões podem ser derivadas para trabalho de adesão gás - sólido :

$$W_{SG} = J_{GA} (1 - \cos \theta_E) \quad (2.33)$$

e o trabalho de adesão água - sólido é :

$$W_{SA} = J_{GA} (1 + \cos \theta_E) \quad (2.34)$$

Algumas correlações entre flotação e o aumento de trabalho de adesão sólido/gás foram feitas por WAKAMATSU & FUERSTENAU e SMITH & SALMAN (90, 91) e diminuição do trabalho de adesão sólido/água por GAUDIM & MORROW (92).

LEJA & POLING (55) introduziram uma modificação interessante no conceito de trabalho de adesão. Eles concluíram que, na ausência de energia cinética e gravitacional, a metade da energia interfacial do sistema é usada para deformar a interface ar/líquido. O ângulo de contato é então uma medida da deformação feita sobre a interface ar/líquido durante a adesão. A deformação resulta

da ação combinada de fatores como : forma do sólido, efeitos cinéticos e gravitacionais.

A equação de YOUNG expressa corretamente a relação entre a deformação medida pelo ângulo θ e as energias livres interfaciais quando o trabalho de deformação é formado totalmente pela energia interfacial e não quando existem efeitos gravitacionais.

O coeficiente de espalhamento da água definido por HARKINS (93) para a Figura 1 pode ser escrito pela equação :

$$S_{SA} = J_{SG} - (J_{SA} + J_{AG}) \quad (2.35)$$

Se S_{SA} é positivo , a água se espalha ou avança, e se S_{SA} é negativo, o líquido se retrai ou retrocede. Um S_{SA} negativo corresponde por tanto a uma condição de flotabilidade.

Como as componentes J_{SG} e J_{SA} não podem ser medidas diretamente, somente sua diferença é possível de ser medida por $J_{AG} \cos \theta_E$. FREUNDLICH (94) sugeriu o nome de tensão de adesão; nome alternativo é o de energia de molhamento. Para a flotação, a tensão de adesão deveria ser menor que J_{AG} . SOMASUNDARAN (95) correlaciona a tensão de adesão com a flotação. A seletividade entre dois minerais A e B pode ser vista como o resultado de :

$$J_c(A) < J_{wv} < J_c(B) \quad (2.36)$$

Neste caso, somente o minério A é flotado. Como uma descrição da flotação por esta equação é convenientemente simples, ela tem sido utilizada na literatura (96).

YARAR (97) descreve um método para determinar a tensão de adesão ou de molhamento, que consiste em graficar a curva $J_{LV} \cos \theta$ (tensão de adesão) versus J_{LV} como é mostrado na Figura 6. Observa-se que a relação entre tensão de adesão versus J_{LV} é linear, sendo chamada linha de molhabilidade. Se θ permanece constante , variando-se J_{LV} , obtem-se as linhas c, d, e e. A interseção das linhas de molhabilidade a e b com a reta $\theta = 0^\circ$ estima a tensão de adesão de dois sólidos diferentes .

MOXON et al. (98) pesquisaram o efeito da penetração por poros e espalhamento superficial de hidrocarbonetos de C_6 a C_{18} durante a flotação. A máxima recuperação foi obtida para o dodecano (C_{12}). Também determinaram a tensão de adesão e o coeficiente de espalhamento para os hidrocarbonetos.

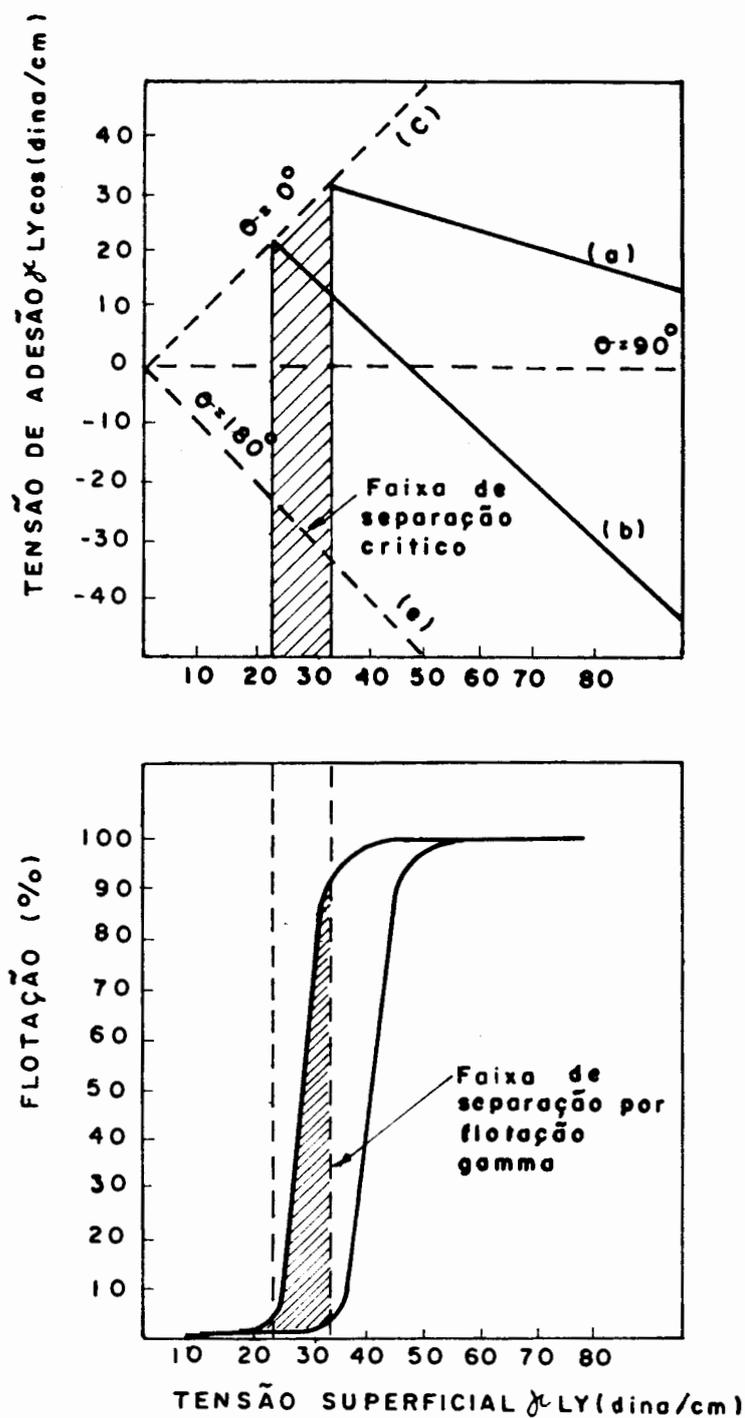


Figura 6 Diagrama de Molhabilidade , a e b são linhas de molhabilidade para os sólidos 1 e 2; c, d, e e são retas obtidas fazendo θ constante e igual a 0° , 90° e 180° respectivamente.

Tabela 5 Propriedades Físico-Químicas dos Hidrocarbonetos para os Carvões (98).

Hidro-carboneto	Coef. de espalhamento (dinas/cm)	Tensão de Adesão (dinas/cm)	Velocidade de penetração	Velocidade de espalhamento
Hexano	-94,8	-43,99	8,32	-279
Dodecano	-98,5	-45,74	2,45	-61,8
Tetradecano	-99,3	-46,03	1,64	-39,8
Hexadecano	-99,5	-46,18	1,29	-30,2

Ainda que, o ângulo de contato seja uma propriedade físico-química interfacial este será descrito em um subcapítulo a parte pela sua importância neste trabalho.

2.2.4. O Angulo de Contato na Interface Carvão-Solução

Os primeiros autores que realizaram determinações do ângulo de contato foram BRADY e GAUGER (47). Eles discutem os métodos do prato inclinado, a bolha cativa e a gota depositada para a determinação do ângulo de contato em carvões. Seus experimentos determinaram que o carvão betuminoso tem um ângulo de contato maior (60°) do que o do antracita (48°) e do linhito (0°).

SUN (33) por outro lado propôs um modelo superficial para explicar a diferença de flotabilidade de vários carvões. Sua hipótese é de que existe uma estrutura tipo mosaico, na qual coexistem sítios hidrofóbicos e hidrofílicos, e que o molhamento e a flotação estão governados pelo balanço destes dois tipos de sítios. Se na superfície do material predominarem os sítios hidrofóbicos, o material será flotável. Os lugares flotáveis são ávidos por óleos e repelem a água; e os lugares não flotáveis são ávidos por água e repelem o óleo. O modelo proposto é corroborado por um trabalho experimental que inclui a flotação, teste de molhamento, determinação de ângulo de contato, teste de absorção, análise imediata e elementar.

GUTIERREZ-RODRIGUEZ et al. (31), baseados na determinação do ângulo de contato e trabalho de adesão de uma ampla variedade de carvões concluíram que hidrofobicidade diminui quando diminui o "rank", o conteúdo de carvão fixo e carvão total; e quando aumenta o conteúdo de oxigênio e hidroxila. A hidrofobicidade estimada, baseada na determinação do ângulo de contato pela técnica da gota depositada, foi de aproximadamente 20% para linhito e, aproximadamente, 70 % para carvões betuminosos médio voláteis, e decresce até certo grau para antracito. Pela técnica da bolha cativa, a hidrofobicidade calculada foi de aproximadamente 0 % para carvões de baixo "rank", até um máximo de 55 % para carvões de médio e alto "rank"

O valor do ângulo de contato em função do conteúdo de carbono livre de matéria mineral foi pesquisado por BROWN (66). Este autor encontrou um valor máximo do ângulo de contato quando o conteúdo de carbono (bsic) é de 88 % (vide Figura 7).

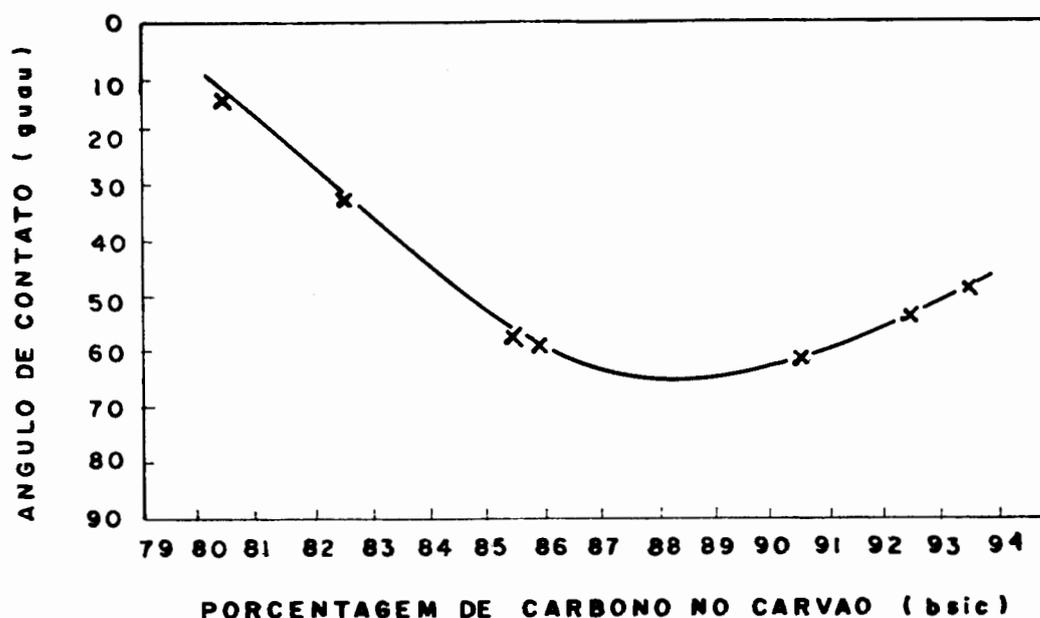


Figura 7 Variação do Ângulo de Contato em Função do Conteúdo de Carbono do Carvão

KELLER (30) define o ângulo de contato (em água) de carvões de diferente "rank" em termos de quatro variáveis principais. Ele dispõe essas variáveis em uma série de relações matemáticas onde o ângulo de contato pode ser estimado, conhecendo-se a porcentagem de carbono, porcentagem de matéria mineral, oxidação superficial e porosidade. Na primeira equação relaciona-se o ângulo de contato com os grupos aromáticos e parafínicos do carvão em função da porcentagem do carbono .

$$\cos (C''') = A \cos(a) + (1 - A) \cos (P) \quad (2.37)$$

A = fração de área superficial devido às moléculas aromáticas.

$$A = 0,02 \% C + 1.04$$

A segunda equação relaciona o ângulo de contato do carvão com a fração de área, devido às moléculas de hidrocarbonetos que contêm oxigênio.

$$\cos (C'') = O' \cos (O) + (1 - O') \cos (C''') \quad (2.38)$$

O' = fração em peso do oxigênio molecular.

$$= (-2,6 \times 10^{-3} \times \% C - 0.224) + h$$

h = fração superficial oxidado pelo ar.

A terceira equação leva em conta a área do poro presente na superfície. Partindo-se do pressuposto de que o carvão contém um volume de poros que varia de menos 1 % até mais de 30 %, portanto, também é proposta a seguinte equação:

$$\cos (C') = p' \cos(p) + (1 - p') \cos (C'') \quad (2.39)$$

p' = fração superficial devido à área do poro

$$p' = 2,642 \times 10^{-3} \times \% C^2 - 0.4689 \times \% C + 20,818$$

A última equação proposta leva em conta a área devido à presença de matéria mineral. Cada uma das áreas são tratadas como um mosaico, no qual existem áreas hidrofóbicas e também áreas hidrofílicas.

$$\cos (C) = f \cos (f') + (1 - f) \cos (C') \quad (2.40)$$

f = fração superficial devido a matéria mineral.

A determinação de ângulo de contato por estas relações foi comparada com valores de ângulos obtidos experimentalmente. O resultado mostrou que a formulação matemática proposta leva a aproximações bastante razoáveis.

MURATA (32) propõe uma equação que relaciona o volume do poro, conteúdo de hidrogênio e oxigênio dos carvões com o ângulo de contato. Este autor encontrou somente um efeito quase desprezível da porosidade sobre o molhamento do carvão. Também ROSEMBAUM & FUERSTENAU (98) propõem um modelo para predizer semi-quantitativa a variação do ângulo de contato com o "rank" do carvão. Indicam também que a superfície do carvão está constituída por sítios hidrofóbicos e hidrofílicos. Para estes autores, os sítios hidrofóbicos são constituídos de componentes saturados (parafina linear e cíclicas) e componentes não saturados (grafita), enquanto que os sítios hidrofílicos são constituídos de grupos funcionais orgânicos e grãos de

matéria mineral molháveis. Com base nestas suposições, eles propuseram a seguinte equação:

$$\cos \theta_c = a_p \cos \theta_p + a_g \cos \theta_g + a_h \cos \theta_h \quad (2.41)$$

onde os coeficientes a_p , a_g , a_h significam a fração da superfície externa do carvão compreendida de parafina, grafita e sítios hidrofílicos, respectivamente, e θ_c , θ_p , θ_g e θ_h , são os ângulos de contato do carvão, parafina, grafita e sítios hidrofílicos.

EISSLER e VAN HOLDER (100) desenvolveram um método para medir ângulo de contato de avanço e retrocesso na interface água/ar e óleo/ar em superfícies polidas de diferentes litotipos de carvões de Illinois. O cosseno do ângulo de contato de avanço para cada líquido dado mostra uma relação direta com o percentagem de carbono; o mesmo não ocorrendo com o ângulo de contato de retrocesso que não mostrou esta linearidade. Eles usaram a equação de GIRIFALCO para estimar a energia interfacial do sólido. Também sugeriram que as propriedades superficiais do carvão podem ser alteradas durante o polimento.

HORSLEY e SMITH (13) realizaram medidas de ângulo de contato e experimentos de flotação que mostram que os carvões tem uma flotabilidade natural. A flotabilidade tem um máximo para carvões que têm um conteúdo de carbono de 90%; e é maior para os carvões brilhantes que para os carvões opacos. A flotabilidade é incrementada para todos os

carvões quando é adicionado coletores. Agentes oxidantes atuam como depressores dos carvões sendo o permanganato de potássio o mais efetivo. Uma das maiores dificuldades para medir ângulo de contato sobre os carvões é eliminar todos os indícios de graxa e outros contaminantes (incluindo traços de pó de polimento) da superfície da amostra de carvão.

UMLU (78) pesquisou o efeito de eletrólitos inorgânicos sobre a determinação do ângulo de contato em antracito. Ele determinou que o cloreto de potássio tem um efeito insignificante, o cloreto de cálcio reduz fortemente o ângulo de contato e o nitrato de alumínio diminui fortemente o ângulo, mesmo a baixas concentrações do reagentes.

Finalmente, VARGHA-BUTLER et al (101) desenvolveram um novo método para determinar ângulo de contato e tensões superficiais para partículas pequenas de carvão de forma irregular que não eram passíveis de medição com os métodos tradicionais. A técnica usada foi chamada "técnica da frente de solidificação" e considera o comportamento quantitativo das partículas à repulsão ou à imersão em materiais fundidos, tais como timol, bifenil e naftaleno que servem de matriz. Os resultados obtidos por esta técnica mostraram que a sensibilidade do método é elevada.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Materiais

As quatro amostras de vitrênio utilizadas neste trabalho, foram obtidas a partir de amostras de carvão dos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Cada amostra coletada da mina teve como pré-requisito que contivesse pelo menos uma banda preta continua bem definida de carvão brilhante. Cada amostra de vitrênio foi cortada com uma serra BUELHER, para preparar corpos de prova com forma de paralelepípedo de dimensões de 2 x 1 x 1 cm. Todo este trabalho foi feito imerso em água para prevenir alterações da superfície por efeito do calor durante o corte. Para cada amostra de vitrênio se prepararam quatro corpos de prova para este estudo : dois para fazer a determinação do poder refletor e dois para fazer a medição do ângulo de contato. O vitrênio assim cortado foi montado em araldite (90% araldite CY 248 e 10% p/p de endurecedor HY 951). O corpo de prova foi lixado com lixas 120, 240, 320, 400 e 600, em ordem decrescente de granulometria, tudo imerso em água para evitar oxidação e deformação da amostra. Depois, o vitrênio foi polido com pó de alumina de 0,3, 0,06 e 0,02 microns, respectivamente, sobre um disco giratório que tinha uma tela microcloths (produto BUELHER). Também no polimento foi usada água para evitar alterações. Cada vez que se trocava de alumina e pano de polimento, lavava-se o corpo de prova com jato de água e limpava-se em um banho de

ultrassom para eliminar-se as partículas de alumina. Terminado o polimento, a amostra foi seca e guardada em um dessecador para evitar sua oxidação.

As amostras de vitrênios utilizada nos testes de microflotação foram preparadas por cominuição a seco em moinho de bolas de pedaços catados de vitrênio. A faixa granulométrica empregada foi de -297 um +210 um.

Na determinação do ângulo de contato e nos testes de microflotação foi empregada água destilada e deionizada (condutividade elétrica $1,9 \times 10^{-6}$ ohm/cm, tensão superficial 72,4 mN/m). Os líquidos orgânicos foram n-hexano (Merck > 99,9%), dodecano e tetradecano (Riedel 99,8 % de pureza), e n-hexadecano (Sigma > 99,9 %). Na Tabela 6 são apresentados os valores de densidade, de tensão superficial e de tensão interfacial determinados experimentalmente.

Tabela 6 : Propriedades dos Líquidos Orgânicos Utilizados neste Trabalho

Reagente	Fórmula	Dens. g/cm ³	Tensão Sup. mN/m	Tensão Interf. mN/m
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,665	20,1	50,8
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	0,746	26,9	52,8
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	0,760	28,0	53,2
Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	0,771	29,1	53,3

3.2. Métodos

3.2.1. Métodos de Análise

As amostras de vitrênios foram submetidas a análise elementar, imediata, de poder calorífico, e do poder refletor da vitrinita e da identificação da fração mineral.

As análises imediatas foram feitas segundo as normas ASTM D3173, D3174 e D3175. O poder calorífico foi determinado de acordo com a norma ASTM D2015 nos laboratório da Companhia Carbonífera Criciúma e da Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE). Os resultados das análises concordaram de forma significativa ($\pm 2\%$). O valor utilizado do poder calorífico para cada vitrênio foi a média das duas análises.

Por outro lado, uma amostra representativa de cada vitrênio foi moída a uma granulometria 100 % -100 malhas Tyler (149 micra) para a realização da análise elementar e a densidade picnométrica. A determinação do carbono e hidrogênio foi feita segundo as normas ASTM D3178 - 73, nitrogênio pela ASTM D3179 - 73, enxofre ASTM D3177 - 73 e oxigênio ASTM D3176 - 74. Esta análise elementar dos vitrênios foi feita pela Fundação Ciência e Tecnologia (CIENTEC).

O objetivo da análise de difratometria de raio X foi observar as variações da mineralogia na matéria mineral dos diferentes vitrênios usados. As análises foram feitas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul. Os difratogramas foram feitos para toda as amostras pesquisadas. A região de estudo foi de 0 a 100 grau (2θ). O ângulo de difração (2θ) foi medido para cada pico em cada perfil do difratograma. Os valores dos espaçamento interplanares (dA°) foram calculados com auxílio de um programa de computação. A identificação mineralógica dos minerais foi feita pelo sistema International Centre for Diffraction Data (103, 104).

A determinação do poder refletor sobre os vitrênios foi feita com o auxílio de um fotômetro MPV-2 acoplado ao microscópio ORTHOPLAN-POL da LEITZ com lâmpada de halogênio com luz natural de comprimento de onda de 546 nm, não polarizada em óleo de imersão com índice de refração $n=1,518$ (DIN 58884). A objetiva utilizada possui aumento de 50 X 0,85 POL óleo e a ocular de 10 X . O padrão utilizado foi a safira sintética com refletância de 0,54% a uma temperatura de 23°C.

As medidas de tensão superficial foram feitas num tensiômetro de "du Noüy" marca Kruss tipo 845. Por este método mede-se a força necessária para desprender um anel de platina-irídio de perímetro 6 cm de uma superfície ou interface através da tensão provocada num fio, conectado a uma escala direta contendo divisões em mN/m. Após cada teste, o anel de platina-irídio foi cuidadosamente limpo com acetona e seco numa chama oxidante, para assegurar um ângulo de contato nulo. Cada medição foi repetida pelo menos três vezes.

3.2.2. Ensaaios de Microflotação.

Os ensaios de microflotação do vitrênio foram feitos numa célula tipo Hallimond modificada, usando ar como fase gasosa. O procedimento experimental considerou uma etapa de acondicionamento das amostras com o reagente orgânico por três minutos, seguido de um período de flotação de 1 minuto.

Em todos os ensaios utilizou-se 0,5 g de vitrênio, 250 ml de água com pH natural (pH 5,6), 2 kg/ton de reagente orgânico e na ausência de qualquer reagente espumante. A recuperação foi calculada após pesagem do produto flotado, seco em estufa a 60°C.

3.2.3 Montagem do Equipamento e Determinação do Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi determinado pelo método da gota depositada (sessile drop). A Figura 8 ilustra o arranjo geral das várias unidades que compõem o aparelho usado para manipular e medir o ângulo de contato de pequenas bolhas de ar ou óleo sobre uma superfície de vitrênio polida imersa em um líquido. A construção do aparelho foi baseada na descrição de TAGGART(14) ADAMSON (49) e NEUMANN e GOOD (48). Basicamente, o aparelho consiste em uma plataforma horizontal sobre a qual a amostra é montada, uma microseringa micrométrica para

formar uma pequena gota, uma fonte de iluminação por detrás da gota, um filtro de luz para minimizar o calor devido à fonte de luz, e um microscópio equipado com um goniômetro e uma ocular graduada para posicionar a tangente à gota.

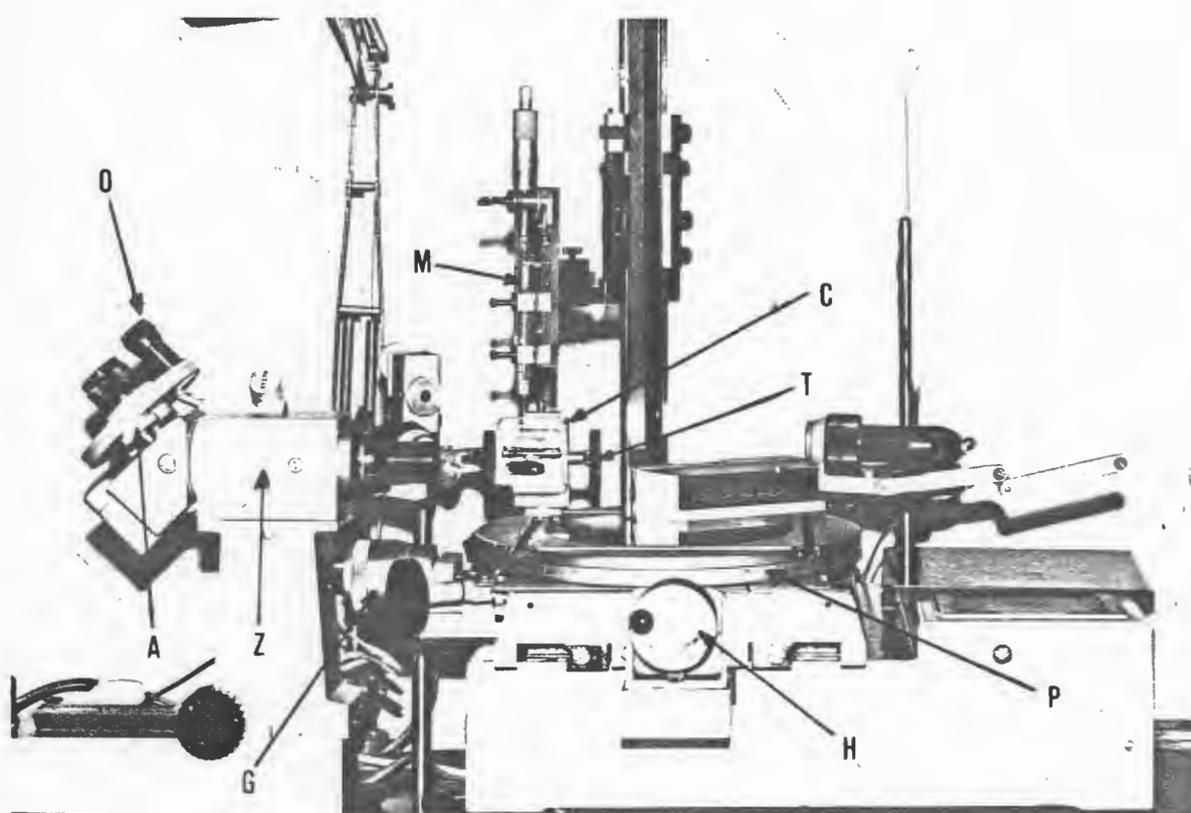


Figura 8 Fotografia do Aparelho para a Determinação do Angulo de Contato

O vitrênio foi colocado em uma cubeta de vidro Otico(C) de dimensões 43 X 38 X 30 mm. Esta cubeta de vidro foi sustentada por uma plataforma especialmente construída para permitir um movimento vertical da célula por meio de um parafuso (T). Esta plataforma foi montada sobre uma mesa universal (P), a qual tinha movimento transversal pelo parafuso (G) e movimento longitudinal pelo parafuso (H) com o objetivo de centrar as gotas de ar ou líquido para serem observadas através do microscópio.

As pequenas gotas de ar ou de hidrocarboneto foram produzidas por uma microseringa (M) (marca Hamilton, capacidade 100 ul) que tinha uma agulha de diâmetro interno 150 um. Uma microseringa foi ligada a um micrômetro de adaptação (marca Mitutoyo) a fim de se obter gotas pequenas e de volume constante. Para precisar a manipulação da microseringa esta foi montada a um calibrador tracador de altura (marca Mitutoyo), o qual estava provido de um parafuso de ajuste para movimentos verticais.

As dimensões das bolhas foram estimadas por uma ocular graduada no microscópio com uma amplificação de 75 diâmetros. A fonte de luz foi assim colocada para produzir uma reflexão da imagem da gota na superfície polida de vitrênio. A posição exata da interface ar/vitrênio ou óleo/vitrênio foi indicada por uma linha comum à imagem especular.

O equipamento para medir o ângulo de contato propriamente dito, consistiu de um goniômetro acoplado a um

microscópio CARL ZEISS JENA. Este microscópio (Z) foi montado de tal forma que pudesse mover-se para frente e para trás, em relação a uma plataforma na qual estava a amostra. O microscópio tinha uma ocular reticulada como mostra a Figura 9.

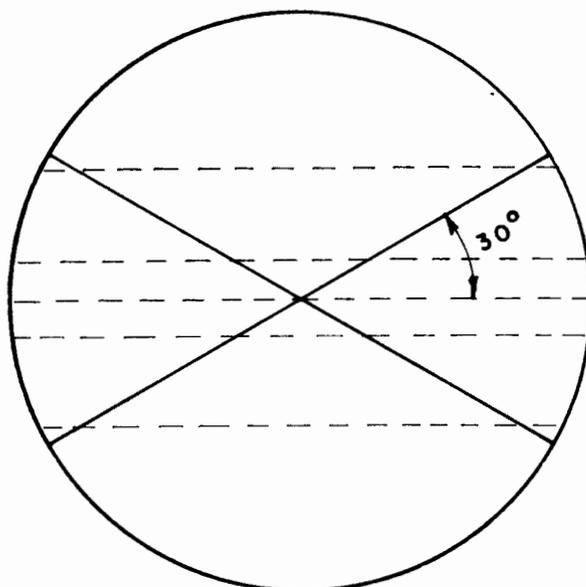


Figura 9 Ocular Graduado do Microscópio Utilizado na Determinação do Ângulo de Contato.

O centro do retículo e qualquer linha da retícula era colocada em um extremo da interface vitrênio/água/ar ou vitrênio/água/hidrocarboneto . Através de um parafuso giratório (A), esta linha era deslocada até tangenciar o perfil da gota que foi medido pelo goniômetro (O).

A necessidade de estimar a tangente à superfície da gota em um ponto de contato representou uma fonte de erro devido ao fato de que o observador devia " imaginar "

o prolongamento da gota, como se esta continuasse passando pela superfície sólida. Vários autores (30, 48, 104) têm mostrado através da realização de inúmeros ensaios que o operador adquire uma prática tal que permite obviar a tendência natural para sobre-estimar o ângulo de contato. Neste caso, valores da exatidão da ordem de $\pm 1^\circ$ são possíveis de obter.

Os ângulos de contato foram lidos pelos dois lados da gota, para avaliar-se a simetria da mesma. Este procedimento foi normalmente repetido sobre várias partes da superfície e desta forma foram feitas oito leituras para cada amostra de vitrênio. Foi considerado em todos os casos o valor médio do ângulo de contato .

Microfotografias do ângulo de contato nas interface vitrênio/ar/água e vitrênio/hidrocarboneto/água foram obtidas mediante uma câmara CARL ZEISS acoplada a uma lente de extensão que permitia aumentos de 50 e 100 X. A montagem realizada para obter-se estas microfotografias é mostrada na Figura 10. Todos os experimentos foram realizados em laboratório a temperatura de $19^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

- 1 - LAMPADA DE ILUMINAÇÃO
- 2 - REGULADOR DE VOLTAGEM
- 3 - CÉLULA
- 4 - MICROSERINGA
- 5 - MICROSCÓPIO
- 6 - OCULAR
- 7 - CÂMARA FOTOGRÁFICA

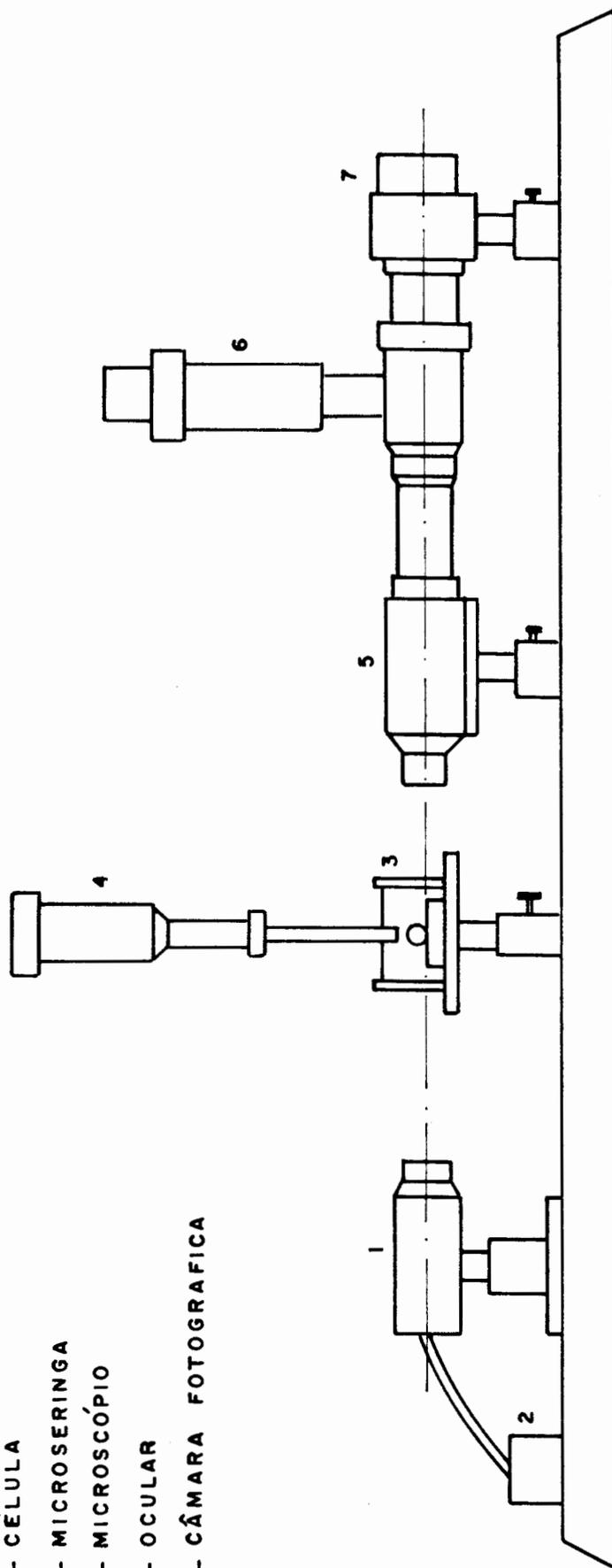


FIGURA 10 - Montagem experimental do aparelho para bater micrografia do ângulo de contato

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos Vittrênios

Na análise elementar dos vittrênios apresentados na Tabela 7 podem ser observadas altas quantidades de oxigênio nos vittrênios de Leão e Candiota e um alto teor de enxofre nos vittrênios provenientes das minas de Klabin e Barro Branco. Os valores entre parenteses dizem respeito às medidas efetuadas por CORREA DA SILVA (105)

Tabela 7 Análise Elementar dos Vittrênios (bsic) em Estudo.

Vitrênio	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
Leão	81,4	2,8	1,5	0,4	13,9
Candiota	79,3(77,4)	4,0	1,0	1,2	14,5
B. Branco	89,1(86,0)	4,5(5,9)	1,8	2,4(3,3)	2,2
Klabin	87,0(82,6)	3,7(5,7)	1,7(1,6)	5,4(6,0)	2,2(4,1)

A Tabela 8 apresenta a análise imediata das amostras de vittrênios. Nota-se que aqueles carvões com alto teor de oxigênio elementar (Tabela 7) também apresentam um

alto conteúdo de umidade. Os teores de cinzas variaram entre 1,9 e 12,1 %, sendo que o alto teor de enxofre de Klabin junto ao elevado teor de cinza mostram que o enxofre é provavelmente de origem inorgânica. Klabin apresentou o menor conteúdo de materiais voláteis o que associado ao alto teor de carbono fixo e carbono elementar, indica um maior grau de carbonificação da matéria orgânica neste vitrênio.

Tabela 8 Análise Imediata dos Vitrênios (bs)

Vitrênio	Umidade (%)	Cinzas (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)
Leão	16,7(7,3)	10,8(6,5)	36,9(37,7)	52,3
Candiota	6,7(12,0)	9,5(11,9)	35,7(37,8)	54,9
B. Branco	1,3(1,0)	12,1(4,2)	33,1(37,9)	54,8
Klabin	1,3(1,1)	7,3(7,7)	19,9(33,9)	72,8

A Tabela 9 apresenta a análise do poder calorífico junto às análises de enxofre total realizado no laboratório da Companhia Carbonifera Criciúma. Esta Tabela mostra que os valores de enxofre total são muito semelhantes aos obtidos pela CIENTEC na análise elementar (Tabela 7) com a exceção da amostra de Barro Branco. De modo geral, há uma correlação entre os valores de carbono (fixo e elementar) e

poder calorífico com exceções devidas ao efeito do teor de cinzas nos vitrênios analisados.

Tabela 9 Poder Calorífico, Enxofre Total e Densidades das Amostras de Vitrênio

Vitrênio	Poder Calorífico (cal/kg)	Enxofre Total (%)	Densidade (g/cm ³)
Leão	6810	0,40	1,81
Candiota	6580	1,03	1,61
B. Branco	7450	1,64	1,58
Klabin	7780	5,10	2,15

Os resultados da difratometria de raio X (DRX) das amostras de vitrênio indicaram que há cinco minerais presentes em todas as amostras: siderita, calcita, caulinita, pirita e quartzo. No entanto, estes minerais se encontram em quantidades variáveis em cada amostra de vitrênio. Os parâmetros utilizados para identificar estes minerais na DRX são mostrados na Tabela 10 e na Figura 11 se apresenta o difratograma da amostra de Barro Branco.

Tabela 10 Identificação de Minerais na Difractometria de Raio X

Angulo(°)	dA°	Mineral	Fórmula
42,36	2,13	Siderita	FeCO ₃
39,49	2,28	Calcita	CaCO ₃
38,46	2,34	Caulinita	Al ₂ (OH) ₄ Si ₂ O ₅
33,0	2,71	Pirita	FeS ₂
26,40	3,36	Quartzo	SiO ₂

O poder refletor das colinitas nas amostras de vitrênio se apresenta na Tabela 11. A amostra de Klabin apresentou o maior valor (1,12), enquanto Candiota tem o menor valor (0,404). O poder refletor das telecolinitas numa amostra de carvão é indicativo do "rank" do carvão, segundo os sistemas de classificação ASTM e DIN(59).

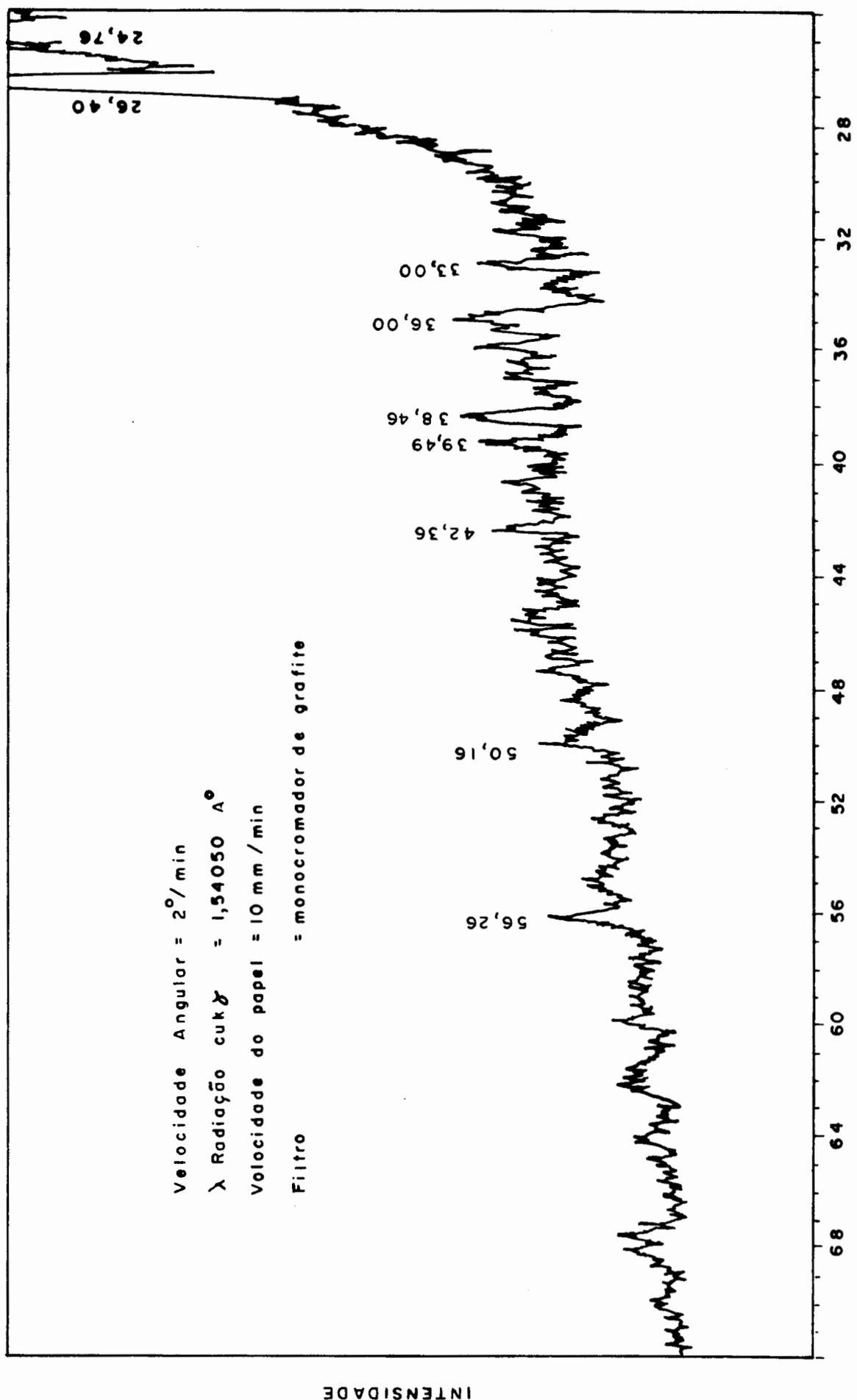


Figura 11 Difratoograma da Amostra de B.Branco

Tabela 11 Poder Refletor das Colinitas nos Vittrênios

Vitrênio	Poder Refletor (%)	Desvio Padrão
Klabin	1,12	0,015
B. Branco	0,762	0,021
Leão	0,505	0,020
Candiota	0,404	0,020

Uma análise global dos resultados apresentados indica que a composição dos vittrênios é complexa do ponto de vista químico e petrográfico. Vittrênios com alto teor de carbono elementar (Klabin por exemplo) possuem alto teor de enxofre e matéria mineral, o qual pode influir nas suas propriedades superficiais.

Os resultados obtidos mostram que não é possível a realização de uma classificação dos vittrênios utilizados neste trabalho, pela mesma razão que é difícil classificar os carvões gonduânicos sulbrasileiros em função dos respectivos valores do "rank", ou grau de evolução do carvão. A principal razão disto é que os sistemas de classificação que têm sido adotados no hemisfério norte seguindo normas analíticas e parâmetros químicos e físicos, não se ajustam para carvões de alto teor de matéria mineral, como é o caso dos carvões sulbrasileiros.

O "rank" dos carvões com altos valores de matéria mineral é difícil ser avaliado pelos parâmetros químicos convencionais, matéria volátil e carbono total do vitrênio, sendo preferível usar-se a determinação ótica (poder refletor das colinitas). Entretanto, CORREA DA SILVA (106) propõe que os carvões do Rio Grande do Sul, além do alto teor de matéria mineral, apresentam via de regra, as colinitas intensamente impregnadas por material lipídico, que tendem a rebaixar o poder refletor. Tal fato tem sido amplamente discutido em recentes trabalhos sobre carvões ricos em alginatas. Em tais carvões o poder refletor não é parâmetro confiável de maturação. CORREA DA SILVA (107) sugere que sejam usadas as medidas das propriedades de fluorescência dos macerais liptiníticos (esporinita e alginata), e do estrato bituminoso para uma determinação mais segura do grau de evolução dos carvões sulbrasileiros.

Mesmo assim, para os objetivos deste trabalho, é necessário correlacionar os resultados da caracterização de molhabilidade com as propriedades do vitrênio. A Tabela 12 apresenta as amostras de vitrênio classificadas de acordo aos parâmetro físicos-químicos mais importantes, comparando-as com os resultados de molhabilidade (ângulo de contato e estudo de microflotação).

Estes resultados permitem concluir que os vitrênios dos carvões brasileiros não apresentam uma fácil classificação. Porém, é claro que considerando os vários sistemas de classificação disponíveis e baseando-se no "ranking" dos

parâmetros da Tabela 12, pode-se notar que os carvões de Klabin e Barro Branco estão no mesmo "rank"; Leão e Candiota tem o "rank" mais baixo, entre os vitrênios estudados.

Tabela 12 "Ranking" dos Valores dos Diferentes Parâmetros Medidos para os Vitrênios.

Vitrênio	Poder Refletor	Poder Calorífico	Matérias Voláteis	Carbono Fixo	Umidade %
Klabin	1	1	5	1	4
B. Branco	2	2	4	4	4
Leão	4	4	1	5	1
Candiota	5	5	2	3	3

	Carbono (bsic)	Oxigênio	Cinza	Razão C/O	Razão C/(O+H)
Klabin	2	5	4	2	1
B. Branco	1	5	1	1	2
Leão	3	3	2	3	3
Candiota	5	2	3	4	5

Nota: Os vitrênios estão ordenados de maior (N°1) ao menor valor (N°4) em cada parâmetro

4.2. Microflotação dos Vitrênios.

A Figura 12 apresenta os resultados dos ensaios de microflotação dos vitrênios em função do comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos usados como coletores. Os valores experimentais lançados em gráfico em função do número de átomos de carbono representam os ensaios realizados em ausência de quaisquer reagentes. Nesta condições, a flotabilidade dos vitrênios diminui na ordem Klabin (1) > Barro Branco (2) > Leão (3) > Candiota (4).

Se correlacionamos esta ordem de flotação com os "ranking" apresentados na Tabela 12 podemos ver que há estreita relação somente entre a flotação, o poder refletor e o poder calorífico dos vitrênios.

A presença dos hidrocarbonetos introduz ordens diversas de flotação nos vitrênios. Assim, enquanto que na presença de hexano, a relação de flotabilidade permanece igual à encontrada na ausência de reagentes; na presença de hexadecano se obtém: Sangao (1) > Klabin (2) > Leão (3) > Candiota (4). Este "ranking" de flotabilidade somente se assemelha de forma aproximada ao encontrado para a percentagem de carbono (b_{sic}). Também se observa, para os resultados de flotação na presença de tetradecano, que há uma correlação com a percentagem de carbono (b_{sic}). Os resultados de flotação na presença de dodecano não correlacionam com qualquer propriedade dos vitrênios.

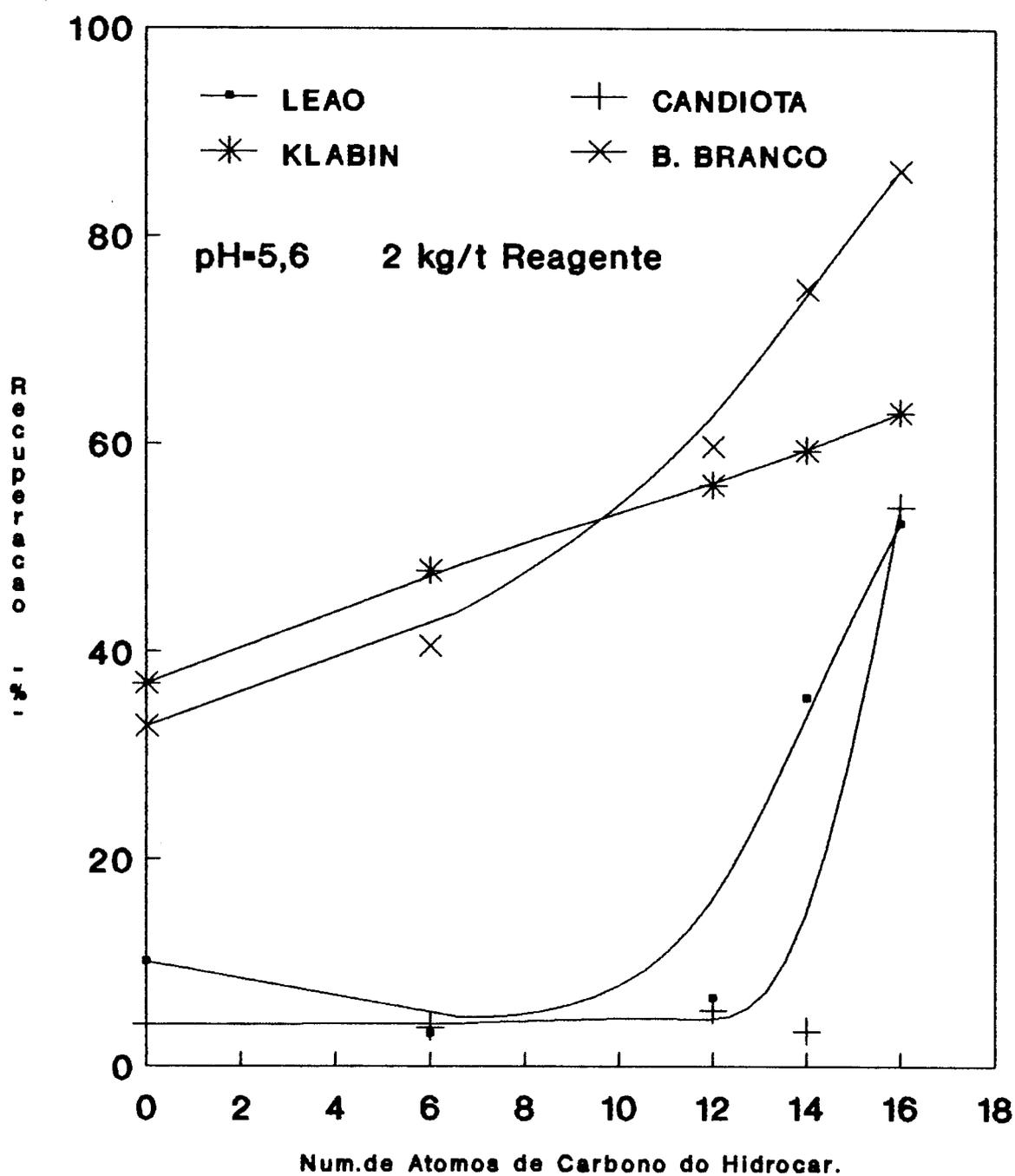


Figura 12 : Microflotacao dos Vitrenio em Funcao da Cadeia de Hidrocarboneto

Da Figura 12 pode-se observar que os vitrênios correspondentes a Leão e Candiota apresentam baixa flotabilidade (< 10 % de recuperação) com a utilização de hidrocarboneto com 12 e 14 átomos de carbono, respectivamente. Estes vitrênios se caracterizam por possuírem elevado conteúdo de matéria volátil, umidade e oxigênio.

Por outro lado, para os vitrênios correspondentes a carvões de "rank" mais alto (Klabin, Barro Branco) se observa uma resposta quase linear da recuperação com o aumento da cadeia do reagente alifático. Barro Branco apresenta maior flotabilidade do que Klabin para hidrocarbonetos com mais do que 6 carbonos em suas cadeias, no qual podem ter influência os valores maiores de percentagem de carbono (bsic) e da razão carbono/oxigênio.

A Figura 13 apresenta a relação entre flotabilidade e o poder refletor dos vitrênios. Observa-se que há uma boa correlação entre a microflotação com ar e hexano versus o poder refletor dos vitrênios, com a exceção do vitrênio de Leão com hexano.

Para dodecano, tetradecano e hexadecano não foi encontrada correlação alguma com esta propriedade. Existe um aumento de recuperação para todos os vitrênios quando é usado hexano como reagente.

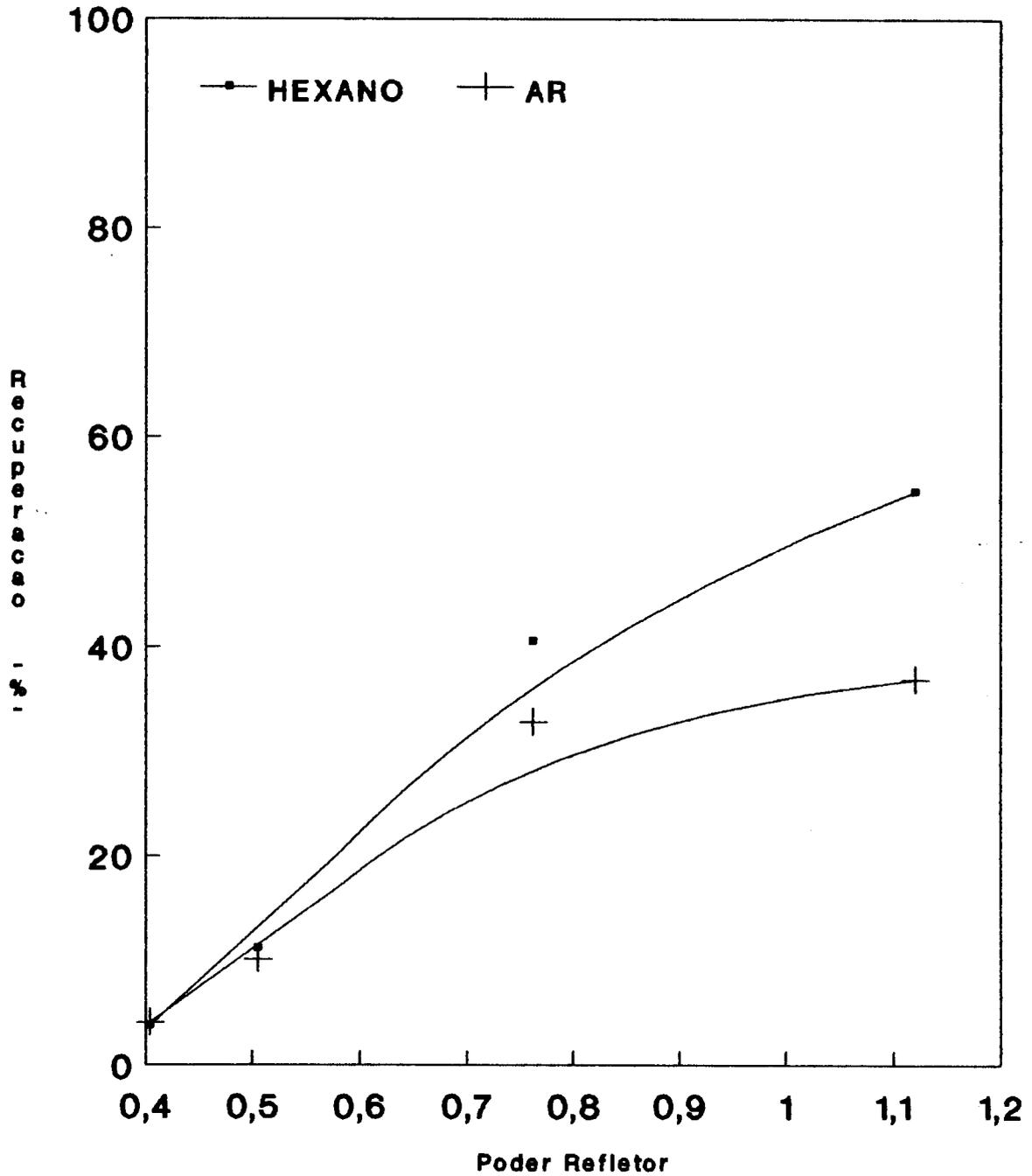


Figura 13: Efeito do Poder Refletor do Vitrenio Sobre a Flotabilidade

4.3. O Ângulo de Contato na Interface Vitrênio/Solução.

Os resultados das determinações do ângulo de contato nas interfaces vitrênio/ar/solução e vitrênio/hidrocarboneto/solução são apresentados na Tabela 13. Os valores mostrados são a média dos resultados, bem como respectivos desvios padrão para oito determinações de cada amostra de vitrênio.

Tabela 13 O Ângulo de Contato de Bolhas de Ar e Gotas de Hidrocarboneto na Interface Vitrênio/Solução.

Vitrênio	Ar	Hexano	Dodecano	Tetradecano	Hexadecano
Klabin	41,3±1,8	82,3±1,8	73,0±3,0	49,9±1,7	61,4±1,9
B.Branco	31,9±1,6	69,8±1,5	47,8±1,1	56,1±1,3	76,9±1,3
Leão	22,1±2,0	60,1±1,3	60,1±2,7	48,3±2,9	56,6±1,3
Candiota	29,0±2,2	66,9±2,0	58,8±1,8	58,8±1,7	70,1±2,0

Antes de uma discussão dos resultados da Tabela 13 devem ser feitas as seguintes observações decorrentes dos experimentos:

- (i) Os ângulos de contato medidos com bolha de ar na interface vitrênio/solução não são estáveis ou seja, as bolhas de ar permaneciam aderidas ao vitrênio por 15-20 minutos, até levitarem à superfície.

- (ii) Não foi possível determinar o ângulo de contato da água na interface vitrênio/ar. As gotas de água se espalhavam sobre o vitrênio tão rapidamente como eram depositadas sobre a superfície. Esta conduta se deve provavelmente ao fenômeno de absorção da água pelos componentes físicos e químicos da superfície do vitrênio, particularmente poros, grupos oxidados e matéria mineral dos diversos vitrênios.
- (iii) Os ângulos de contato dos líquidos orgânicos na interface vitrênio/solução foram estáveis por períodos maiores do que 30 minutos.
- (iv) O efeito da rugosidade e heterogeneidade da superfície dos vitrênios sobre a simetria das bolhas de ar e gota de líquido não foi pesquisado. Porém, somente foram medidos ângulos de contato quando a simetria das gotas não tinha um desvio maior que 2° .

Nas Figuras 14 a 22 são apresentadas fotomicrografias de ângulos de contato típicos do sistema Vitrênio/Ar/Água e Vitrênio/Hidrocarboneto/Água.

Os resultados da Tabela 13 foram lançados em gráficos, Figura 23, em função do número de átomos da cadeia de hidrocarboneto. Observa-se que há um aumento significativo do ângulo de contato dos hidrocarbonetos, comparado com o ângulo estabelecido pelas bolhas de ar. É interessante realçar que para todos os vitrênios estudados obtem-se um mínimo na curva entre 12 e 14 átomos de carbono.

No caso dos hidrocarbonetos leves, é possível explicar estes resultados em termos da capacidade de penetração deste líquido na matriz sólida dos respectivos vitrênios. Este fenômeno já foi observado por outros autores em estudos realizados com carvão (98). Assim no caso da flotação de carvão com hexano, este hidrocarboneto, possui uma alta capacidade de adsorção, diminuindo sua atividade em água o que levou no caso do estudo específico destes autores a valores significativamente menores de flotação onde a interação pretendida deveria ocorrer a nível interfacial. No caso dos vitrênios parte dos hidrocarbonetos leves são absorvidos pelo sólido modificando a interface no sentido de "aparecer" com um excesso de hidrocarbonetos. Como o ângulo de contato é medido com o próprio hidrocarboneto (presente em excesso), os valores obtidos são significativamente maiores que em situações onde este fenômeno de adsorção e absorção não ocorre.

No caso dos hidrocarbonetos de maior peso molecular, não ocorre absorção através dos poros em função da dimensão maior de suas unidades moleculares. Ainda os hidrocarbonetos maiores que apresentam um peso específico maior, exercem uma pressão maior sobre as superfícies dos vitrênios aumentando o coeficiente de espalhamento (Tabela 5) e causando um aumento do valor do ângulo de contato. Este fenômeno explicaria os maiores valores obtidos com hexadecano em relação aos hidrocarbonetos que se situam no mínimo.

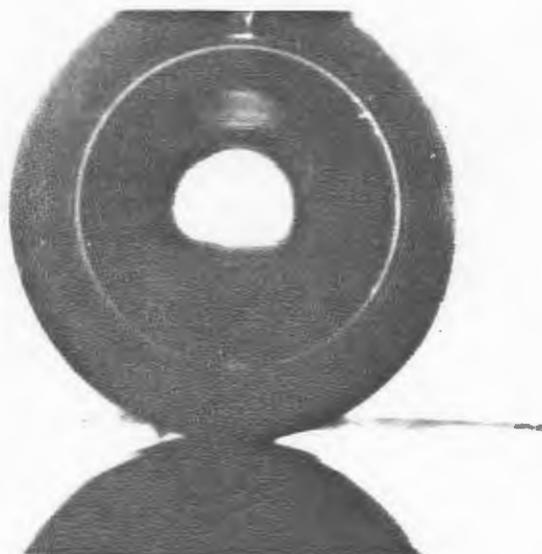


Figura 14 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Ar/Agua de Leão. Angulo de Contato 22° Ampliação 100 X



Figura 15 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Ar/Agua de Klabin. Angulo de Contato 41° Ampliação 100 X

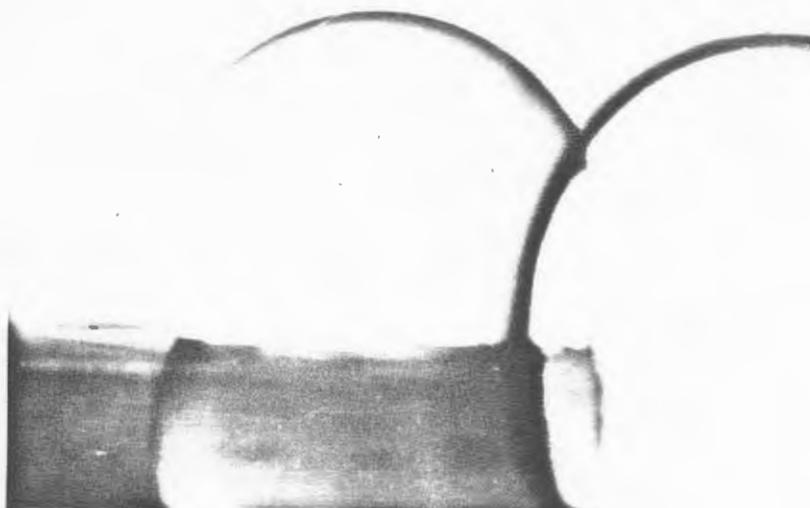


Figura 16 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Hexano/Água de Candiota. Ângulo de Contato 67° Ampliação 100 X



Figura 17 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Hexano/Água de Leão. Ângulo de Contato 60° Ampliação 100 X

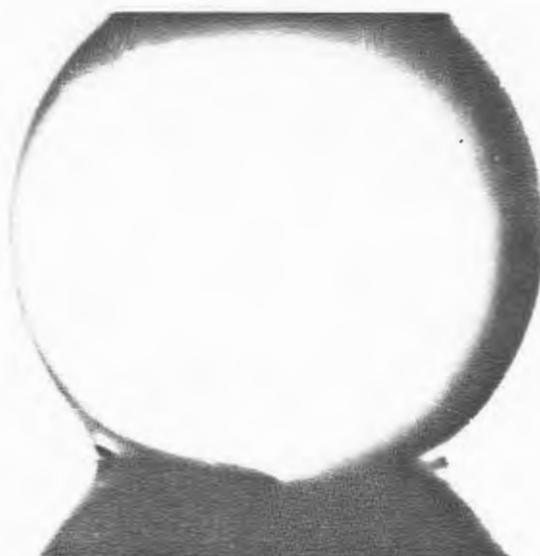


Figura 18 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Dodecano/
Água de Barro Branco. Ângulo de Contato 48°
Ampliação 100 X.

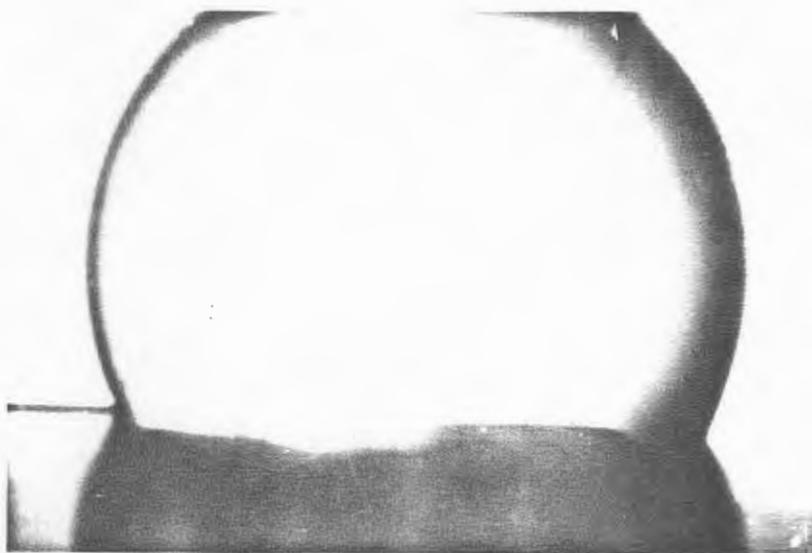


Figura 19 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Dodecano/
Água de Candiota. Ângulo de Contato 59° Ampliação
100 X.



Figura 20 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Tetradecano/
Água de Barro Branco. Ângulo de Contato 56° .
Ampliação 100 X.



Figura 21 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/Tetradecano/
Água de Klabin, Ângulo de Contato 50° . Ampliação
100 X.



Figura 22 Fotomicrografia da Interface Vitrênio/ Hexadecano/
Água de Candiota. Ângulo de contato 70° Ampliação
100 X.

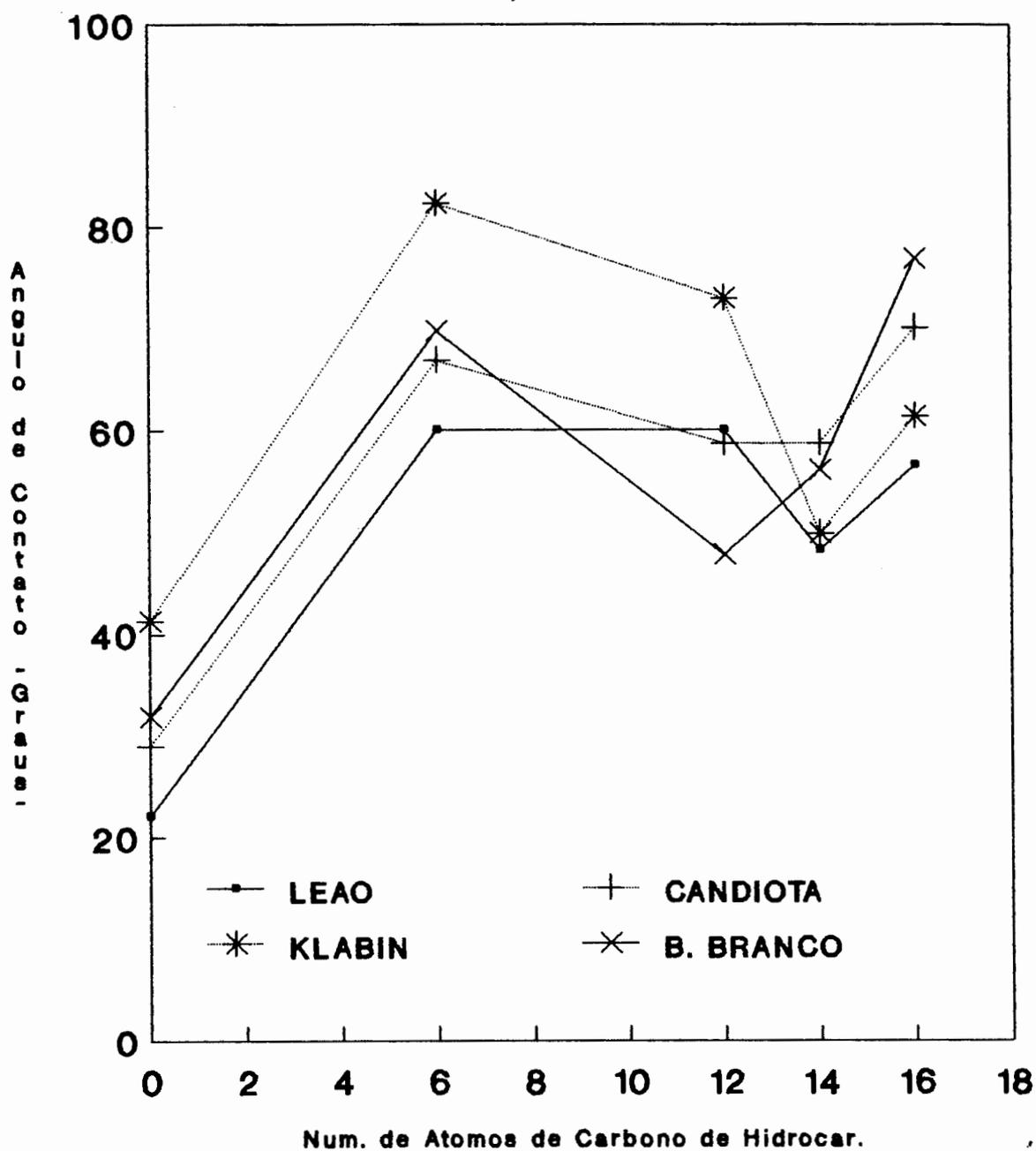


Figura 23: Angulo de Contato na Interface Vitreio-Hidrocarboneto-Agua em Funcao do Comprimento da Cadeia

A Figura 24 apresenta o efeito do pH sobre o ângulo de contato de bolhas de ar na interface vitrênio/solução. O pH foi ajustado com HCl e NaOH. Observa-se que o ângulo de contato de Leão e Candiota foi praticamente independente do pH enquanto que o de Barro Branco diminui para valores mais alcalinos em relação quase linear. Klabin apresentou variações somente para valores de pH menores do que 7.

Se consideramos que o efeito provável do pH sobre a aderência das bolhas de ar ao vitrênio se exerce somente através da componente eletrostática da pressão disjuntiva, então o efeito do pH, ao aumentar o valor do ângulo de contato, significa que as forças de repulsão eletrostáticas diminuem.

Uma correlação destes resultados com os valores de potencial eletrocinético de carvões (81) indicaria que Barro Branco e Klabin correspondem a vitrênios originados de carvões betuminosos enquanto que Leão e Candiota têm conduta semelhante às propriedades eletrocinéticas dos linhitos.

Tal como no caso da flotação, se realizou uma análise de correlação simples entre o valor do ângulo de contato e os parâmetros que caracterizam a composição do vitrênio. A melhor correlação foi obtida para o ângulo de contato medido em ar e hexano com o valor do carbono fixo dos vitrênios (Figura 25).

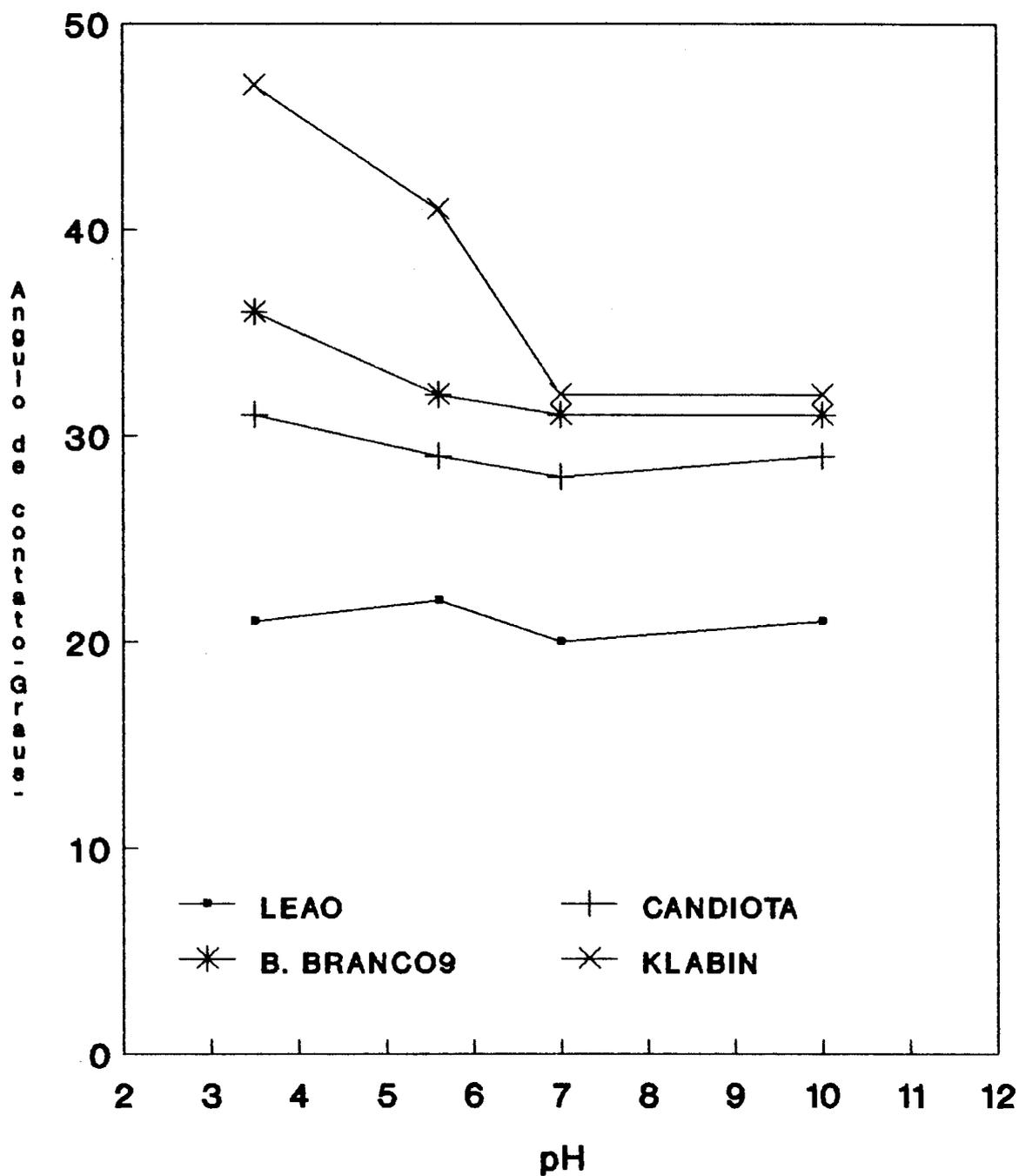


Figura 24: Efeito do pH no Angulo de Contato dos Vitrenios

Para os outros hidrocarbonetos, não se encontrou nenhuma correlação dentro do erro experimental deste trabalho, entre o valor do ângulo de contato e qualquer propriedade única dos vitrênios. Isto sugere que o ângulo de contato é uma função que depende de mais de uma propriedade do vitrênio, como já foi proposto por KELLER(30) para o caso dos carvões do hemisfério norte.

Também se realizaram correlações entre os resultados de microflotação dos vitrênios e os valores determinados para os ângulos de contato. Os resultados destas correlações são mostrados nas Figuras 26 e 27.

A Figura 26 mostra que há uma correlação linear entre recuperação por flotação e ângulo de contato com a exceção dos dados obtidos para hexano, e de alguns dados para dodecano e um ponto que simboliza o sistema Tetradecano/Candiota. Por outro lado, a Figura 27 que apresenta os resultados de recuperação versus ângulo de contato ordenado de acordo com o tipo de vitrênio, mostram que há também uma tendência geral caracterizada por baixas recuperações para vitrênios de mais baixo "rank" (Vitrênio de Leão) e alta recuperações para os vitrênios de mais alto "rank".

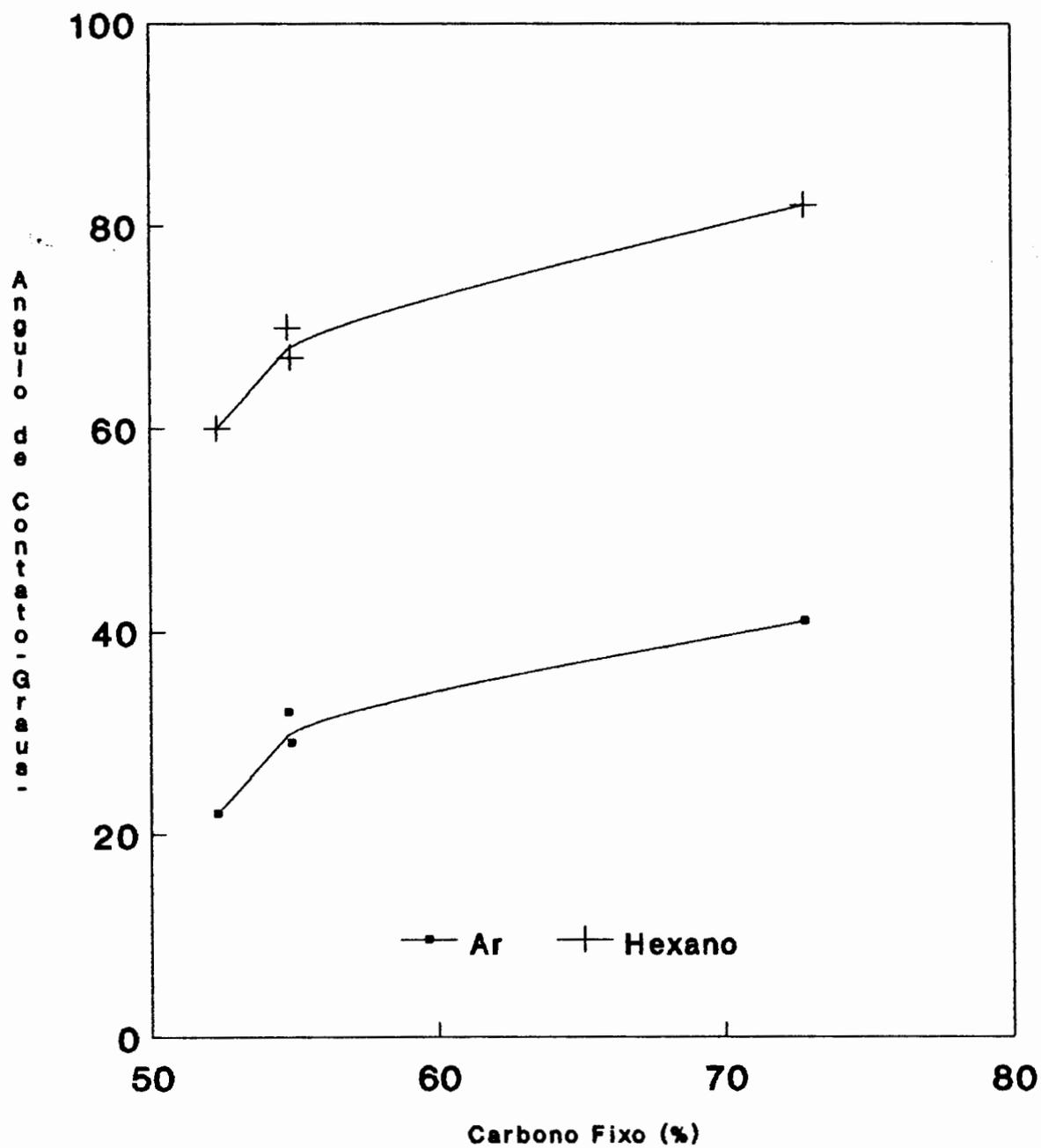


Figura 25 : Efeito do Carbono Fixo Sobre o Ângulo de Contato na Interface Vitrenio/Solução

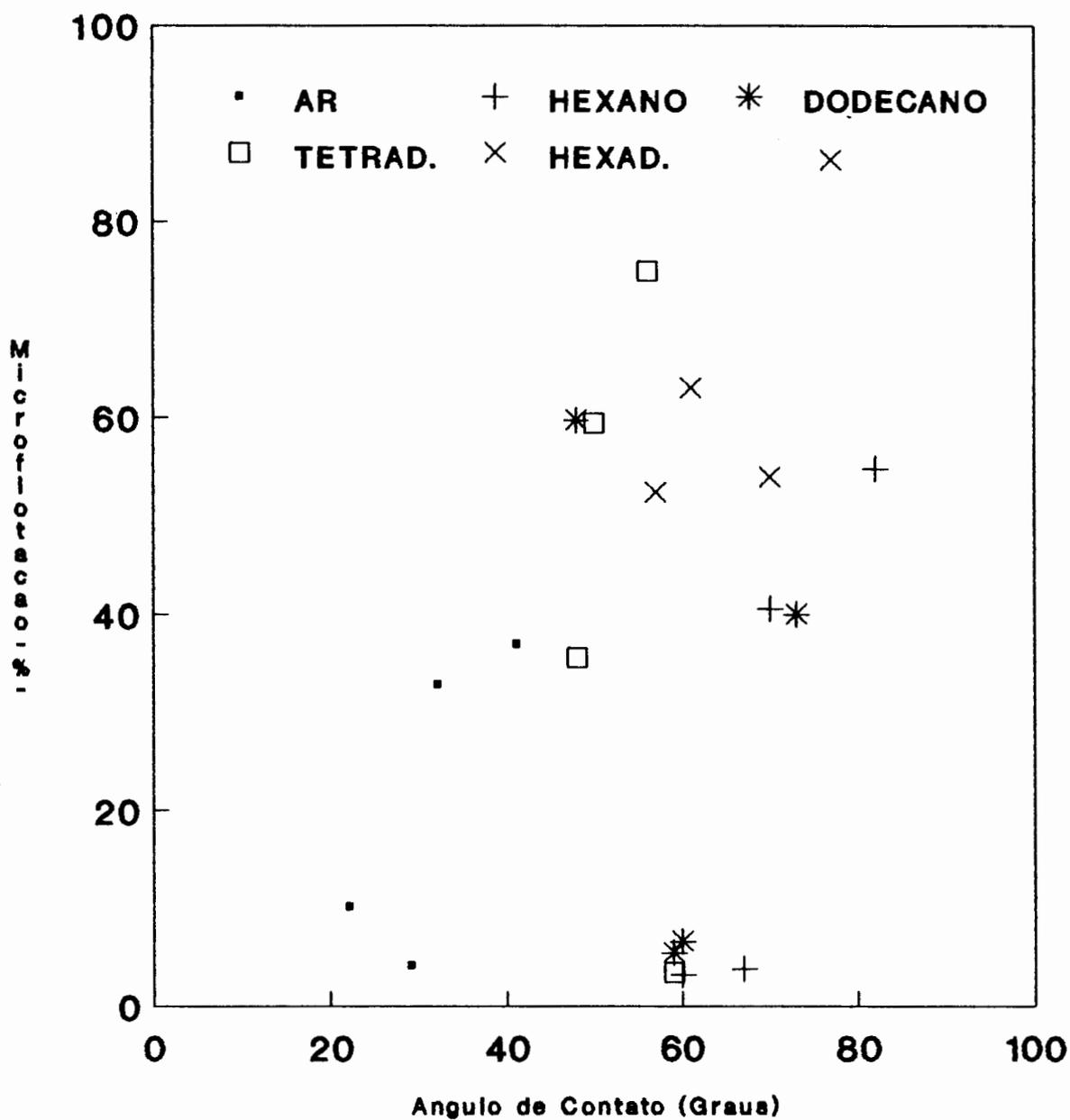


Figura 26 : Correlacao entre a Microflocucao e o Angulo de Contato em Funcao do Ar ou Hidrocarboneto Utilizados

5. CONCLUSOES E SUGESTOES

5.1. Conclusões.

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente estudo de ângulo de contato e microflotação, pôde-se chegar as seguintes conclusões:

- I- Foi projetado e construído um aparelho para determinar ângulo de contato em superfícies planas de vitrênio de carvões, cuja operação apresentou uma boa reprodutividade e precisão.
- II- Observou-se que ocorre um valor máximo do ângulo de contato a um pH 3,5 na ausência de reagentes orgânicos, independente do tipo de vitrênio. Observa-se que há um aumento significativo do ângulo de contato medido com hidrocarbonetos comparados com o ângulo determinados pelas bolhas de ar.
- III-Em termos de molhabilidade os resultados obtidos através de medidas de ângulo de contato na interface vitrênio/ar ou vitrênio/hexano permitiram a classificação (hidrofobicidade decrescente) Klabin > Barro Branco > Candiota > Leão.
- IV -A flotabilidade dos vitrênios mostrou-se dependente do número de átomos de carbono do hidrocarboneto utilizado e dos diferentes tipos de carvões. Os vitrênios de Barro Branco, Klabin mostraram uma flotabilidade diferente dos de Leão e Candiota. Para os primeiros a

flotabilidade aumentou com o número de átomos de carbono de forma linear, enquanto que para os vitrênios de Leão e Candiota, esta variável se mostrou praticamente independente até 12 e 14 (dodecano e tetradecano) átomos de carbono respectivamente.

- V- Foram encontradas correlações simples entre a flotabilidade dos vitrênios com o poder refletor e o poder calorífico para o ar e o hexano, independente do tipo de vitrênio utilizado. A medida que aumenta o poder refletor ou poder calorífico a flotabilidade dos vitrênios também é aumentada. Para os outros hidrocarbonetos não se encontrou nenhuma correlação.

5.2. Sugestões.

Sugere-se como complementação e prosseguimento deste estudo os seguintes tópicos :

- I- Caracterização dos vitrênios em estudo com respeito ao grau de oxidação superficial, porosidade, área específica , grupo funcionais e seu efeito sobre o ângulo de contato.
- II- Estudar a correlação entre o comportamento eletrocinético dos vitrênios a diferentes pH.
- III-Equipar o aparelho de ângulo de contato com uma unidade de controle de pressão de vapor, para possibilitar

estudos do efeito desta variável sobre a determinação do ângulo de contato.

IV- Otimizar o aparelho de medida do ângulo de contato para possibilitar a determinação do ângulo de contato de partículas de carvões, minerais individuais e outros materiais (plásticos, novos materiais, etc).

6. Referências Bibliográficas

- 01 - INFORMATIVO ANUAL DA INDUSTRIA CARBONIFERA. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral-DNPM. Brasilia 1988.
- 02 - MENON, N. B. & WASAN, D. T. Characterization of Oil - Water Interfaces Containing Finely Divided Solids With Applications to the Coalescence of Water - in - Oil Emulsions: A Review. Colloids and Surfaces, 29, 1988, 7-27 p.
- 03- PIRES, M. & SOLARI, J. A. Ultrafine Coal Beneficiation by Liquid-Liquid Extraction, in : A. Plumpton Ed. , Proceed. Int. Symposium on the Production and Processing of Fine Particles, Canadian Inst. Metallurgy, 1988, 363-372 p.
- 04 - GUERRA, E. A. & SOLARI, J. A. Beneficiamento de Ultrafino de Carvão por Processos não Convencionais, Anales II Congreso Latinoamericano de Flotación, Concepción, Chile, 1, 1985, 6.1- 6.16 p.
- 05- RUBIO, J. Carvão Mineral Caracterização e Beneficiamento, Vol. 1 , 1988.
- 06- SOMASUNDARAM, P. Ed. Fine Particles Processing. Proceeding of the International Symposium on Fine Particles Processing. Las Vegas, 1980 Baltimore, AIME. Vol 1, 2.

- 07 - KELLER Jr., D. V. & BURRY, W. An Investigation of a Separation Process Involving Liquid - Water - Coal Systems. Colloids and Surfaces, 22, 1987, 35-50 p.
- 08- SOUZA Jr, L.C. Comunicação pessoal . DNPM-SC
- 09- LEONARD, J.W. Coal Preparation. 4th Ed. AIME ,New York, 1979, 1-79 p.
- 10 - GOOD, R. J. & GIRIFALCO, L. A. A Theory for Estimation of surface and Interfacial Energies. III. Estimation of Surface Energies of Solids from Contact Angle Data. J. Phys Chem, 64, 1960, 561 - 565 p.
- 11 - NEUMANN, A. W.; GOOD, R. J.; HOPE, C. J. & SEJPAL, M. An Equation of State Approach to Determine Surface Tensions of Low Energy Solids From Contact Angles, Journal of Colloids and Interface Science, 49, N° 2, 1974, 291-304 p.
- 12 - YOUNG-SOO, Y. The Interfacial Chemistry of Coal and its Relation to Coal Flotation. PhD Thesis. University of California, Berkeley, 1983.
- 13 - HORSLEY, R. M. & SMITH, H.G. Principles of Coal Flotation, Fuel 30 ,1951, 54-63 p.
- 14 - TAGGART, A. F. Elements of Ore Dressing, 1951; New York, John Wiley.
- 15 - FINCH, J. A. & SMITH, G. W. Contact Angle and Wetting. Min. Sci Engng. 11, N° 1, 1979, 36-63 p.
- 16 - OLIVER, J. F.; HUM, C. & MASON, S. G. An Experimental Study of Some Effects of Solid Surface Roughness on Wetting, Colloids and Surfaces, 1, 1980, 79-104 p.

- 17 - JOHNSON Jr., R. E. ; DETTRE R. H. & BRANDRETH, O. H.
Dynamic Contact Angles and contact Angle Hysteresis,
Journal of Colloids and Interface Science, 62, N° 2,
1977, 205-212 p.
- 18 - HUH, C. & MASON, S. G. Effects of Surface Roughness on
Wetting (Theoretical), Journal of Colloids and
Interface Science, 60, N° 1, 1977, 11-38 p.
- 19 - JOHNSON Jr., R. E. & DETTRE, R. H. Wettability and
Contact Angles, Advances in Chemistry Series, N° 43,
Amer. Chem. Soc. Washington, D. C., 1964, 112-136 p.
- 20 - FORTES, M. A. Contact Angle Hysteresis in Liquid
Bridges Between Rough Plates. Colloids and Surfaces,
8, 1984, 361-372 p.
- 21 - GAUDIN, A.M.; BANGS, L. B. & WITT, A. F. Hysteresis of
Contact Angles in the System Benzene-Water-Quartz.
International Mineral Processing Congress, 7, 1964,
321-328 p.
- 22 - EICK, J. D.; GOOD, R. J. & NEUMANN, A. W.
Thermodynamics of Contact Angles II Rough Solid
Surfaces, Journal of Colloids and Interface
Science, 53, N° 2, 1975, 235-248 p.
- 23- PETKE, F.D. & RAY, B.R. Journal of Colloids and
Interface Science, 31, 1969, 216-223 p.
- 24 - FOX, H.W. & ZISMAN, J. The Spreading of Liquids on the
Low-Energy Surfaces, I, Polytetrafluorethylene. J.
Colloid. Sci., 5, 1950, 514-531 p.

- 25 - DAHLGREN, C.; ELWING, H. & MAGNUSSON, K. E. Comparison of Contact Angles Calculated from the Diameter of Sessile Drops and Submerged Air Bubbles in Contact With a Solid Surface, Colloid and Surfaces, 17, 1986, 295-303 p.
- 26 - JAMESON, G. J. & DEL CERRO, C. G. Theory for the Equilibrium Contact Angle Between a Gas, a Liquid and a Solid . J. Chem. Soc., Farad. Trans. I. 72, 1976, 883-895p.
- 27 - VARGHA-BUTLER, E. I.; ZUBOVITS, T. K.; WEIBEL, M. K.; ABSOLOM, D. R. & NEUMANN, A. W. Surface-Tension Effects in the Sedimentation of Coal Particles in n-Propanol - Water Mixture., Colloids and Surfaces, 15, 1985, 233-238 p.
- 28 - VARGHA-BUTLER, E. I.; ZUBOVITS, T. K.; SMITH, R. P.; TSIM, I. H. L.; HAMZA, H. A. & NEUMANN, A. W. Effect of Aging on the Surface Characteristics of Coal Powders. Colloids and Surfaces, 8, 1984, 231-247 p.
- 29 - NEUMANN, A. W.; VARGHA-BUTLER, E. I.; HAMZA, H. A. & ABSOLOM, D. R. Surface Properties of Coal Particles in Aqueous Media I Solidification Front, Measurements. Colloids and Surfaces, 17, 1986, 131-142 p.
- 30 - KELLER Jr., D. V. The Contact Angle of Water on Coal. Colloids and Surfaces, 22, 1987, 21-37 p.

- 31 - GUTIERREZ-RODRIGUEZ, J.A.; PURCELL Jr., R.J. & APLAN, F.F. Estimating the Hydrophobicity of Coal. Colloids and Surfaces, 12, 1984, 1-25 p.
- 32 - MURATA, T. Wettability of Coal Estimated from the Contact Angle. Fuel, 60, 1981, 744-746 p.
- 33 - SUN, S.C. Hypothesis for Different Floatabilities of Coals, Carbons, and Hydrocarbon Minerals, Transactions Aime, 1954, Mining Engineering, 67-75 p.
- 34 - CASSIE, A. B. D., Contact Angles, Discuss. Farad. Soc., 3, 1948, 11-16 p.
- 35 - BAXTER, S. & CASSIE, A.B.D., J. Text Inst., 36, 1945, 67-78 p.
- 36 - JACQUES, M. T.; HOVARONGKURA, A. D. & HENRY Jr., J. D. Feasibility of Separation Processes in Liquid-Liquid Systems: Free Energy and Stability Analysis. Aiche Journal, 25, N° 1, 1979, 160-170 p.
- 37- SHERGOLD, H.L. & MELLGREN, O. Concentration of Mineral at the Oil-Water Interface. Trans. Soc. Min. Engrs., AIME, 247, 1970, 149-159 p.
- 38 - SCHULMAN, J.H. & LEJA, J. Control of Contact Angles at the Oil - Water-Soil Interfaces. Transactions of the Faraday Society, 50, 1954, 598-605 p.
- 39 - BUSSCHER, H. J.; VAN PELT, A. W. J.; DE BOER, P.; DE JONG, H. P. & ARENDS, J. The Effects of Surface Roughening of Polymers on Measured Contact Angles of Liquids. Colloids and Surfaces, 9, 1984, 319-331 p.

- 40 - PENN, L. S. & MILLER, B. A Study of the Primary Cause of Contact angle Hysteresis on Some Polymeric Solids, J. Colloids Interface Sci., 78, 1980, 238-241 p.
- 41 - PITT, W. G.; YOUNG, B.R. & COOPER, S.L. Measurements of Advancing and Receding Contact Angles Inside Polymer Tubing, Colloids and Surfaces, 27, 1987, 345-355 p.
- 42 - SPELT, S. K.; ROTENBERG, Y.; ABSOLOM, D.R. & NEUMANN, A. W. Sessile-Drop Contact Angle Measurements Using Axisymmetric Drop Shape Analysis, Colloids and Surfaces, 24 , 1987, 127-137 p.
- 43 - WENZEL, R. N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, Ind. Engng. Chem., 28 , 1936, 988-994 p.
- 44- GOOD, R.J. A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles; Together with Theory of Hysteresis. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, 5041-5042 p.
- 45- FOWKES, F. M. Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensão, Contact Angles, and Heats of Immersion. Kendall Award Symposium. Los Angeles 1983. Contact Angle, Wettability and Adhesion. Washington D.C. American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, 43, 1964, 99-111 p.
- 46 - NEUMANN, A. W. & GODD, R. J. Thermodynamics of Contact Angle I. Heterogeneous Solid Surfaces. J. Colloid Interface Sci. 38, 1972, 341-358 p.

- 47 - BRADY, G. A. & GAUGER, A. W. Properties of Coal Surfaces. Industrial and Engineering Chemistry, 32, N° 12, 1940, 1599-1604 p.
- 48 - NEUMANN, A. W. & GOOD, R. J. Techniques of Measuring Contact Angle. Surface and Colloid Science. GOOD, R. J. & STROMBERG, R. R., Eds. Vol. 11, Plenum Press, New York 1979, 31-91 p.
- 49 - ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons, 3th Ed, 1976, New York.
- 50 - NEUMANN, A. W. Contact Angles and Their Temperature Dependence Thermodynamic Status, Measurement, Interpretation and Application, in: Advances in Colloid and Interface Science, 4 , 1974, 105-191 p.
- 51 - ADAM ,N.K. & JOSSOP , J. J. Chem. Soc. 1925, 1863 p.
- 52- ADAM, N.K. The Physics and Chemistry of Surfaces. Copyright 1968, Dover Publications Inc., New York.
- 53 - HERZBERG, W. J. & MARIAN, J. E. Relationship Between Contact Angle and Drop Size, Journal of Colloids and Interface Science, 33, N° 1, 1970, 161-163 p.
- 54- OTTEWILL, R.H. Citado por A.W. ADAMSON. The Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Son, 3th Ed., 1976, New York.
- 55 - LEJA, J. & POLING, G. W. On the Interpretation of Contact Angle, Proceeding of the International Mineral Congress, London, 1960, 325 -341 p.

- 56 - SEYLER, C.A. Petrology and the Classification of Coal. Proc. South Wales Inst. Engng., 53, 1938, Nº 4, 254-325 p.
- 57- VAN CLEVELLEN, D.W. Coal. Elsevier Press, London, 1961.
- 58- IYENGAR, M.S. & LAHIRI, A. The Nature of the Reactive Groups in Coal . Fuel 36, 1957, 286-297 p.
- 59 - STACH, E.; MACKOWSKY, M.TH.; TEICHMULLER, M.; TAYLOR, M.G.; CHADRA, D. & TEICHMULLER, R. Stach's Textbook of Coal Petrology, 2^o Ed., Berlin, Gebrüder Borntraeger, 1975.
- 60 - STOPES, M.C. On the Petrology of Banded Bituminous Coal. Fuel 14, 1935, 4-13 p.
- 61 - McCLUNG, J. D. & GEER, M.R. Properties of Coal and Coal Impurities. Coal Preparation 4th Ed. Leonard, W.I. Ed. AIME , New York, 1979, 1-79 p.
- 62 - CORREA DA SILVA, Z.C. Características Petrológicas de Frações de Beneficiamento do Carvão de Recreio, Jazida de Leão - Butiá, Rio Grande do Sul. Acta Geológica Leopoldensia Nº 22, Vol.X, 1986, 111-127 p.
- 63- SAMPAIO, C.H. Caracterização para o Beneficiamento do Carvão de Candiota. Porto Alegre, UFRGS, 1983, Diss. de Mestrado.
- 64- BERGMANN, C.P. Beneficiamento de Finos de Carvão por Aglomeração Oleosa. Porto Alegre, UFRGS, 1982, Diss. de Mestrado.

- 65- GUERRA, E.A. Estudos de Beneficiamento de Ultrafinos de Carvão de Santa Catarina. Porto Alegre, UFRGS, 1985, Diss. de Mestrado.
- 66 - BROWN, D. J. Coal Flotation in Froth Flotation-50th. Anniversary Volume, FUERSTENAU, D. W. (Ed.) Am. Inst. Min. Engr., 1962. 518-538 p.
- 67- SWANN, P.D. & EVANS, D.G., Low Temperature Oxidation of Brown Coal 3. Reaction with Molecular Oxygen at Temperatures close to Ambient. Fuel. Guildford, 58, (4), 1979, 276-280 p.
- 68- GAUDIM, A.M. Flotation , 1957, McGaw-Hill, New York, 168-171 p.
- 69- DAVIS, D.H., Froth Flotation of Minus 48- mesh Bituminous Coal Slurries. AIME Tech. Publ. 2009, Coal Technol., 2 (3), 1947.
- 70 - FUERSTENAU, D. W.; YANG, G. C.C. & LASKOWSKI, J. S. Oxidation Phenomena in Coal Flotation, Part I. Correlation Between Oxygen Functional Group Concentration, Immersion Wettability and Salt Flotation Response. Coal Preparations 2, 1987, 161-182 p.
- 71- GRAY, R.J.; RHOADES, A.H. & KING, D.T. Detection of Oxidized Coal and the Effect of Oxidation on the Technological Properties. Trans. AIME. 260, 1976, 334-341 p.

- 72 - GUTIERREZ-RODRIGUEZ, J. A. & APLAN, F. F. The Effect of Oxygen on the Hydrophobicity and Floatability of Coal, in: Colloids and Surfaces, 12, 1984, 27-51 p.
- 73- SUN, S.C. Effects of Oxidation on their Flotation Properties. Trans. AIME, 4, (6), 1954, 396-401 p.
- 74- WEN, W.W. & SUN, S.C. An Electrokinetic Study on the Amine Flotation of Oxidized Coal. Trans. AIME, 262, 1977, 147-180 p.
- 75- CAMPBELL, J.A L. & SUN, S.C. Bituminous Coal Electrokinetic. Trans. AIME, 247, 1970, 111-114 p.
- 76- CAMPBELL, J. A. L. & SUN, S. C. Anthracite Coal Electrokinetic. Trans. AIME (247), 1970, 120-122 p.
- 77- MORGAN, G.T. & JONES, J.J. Studies on the Constitution of Coal. Journal of the Society of Chemical Industry, 9, (57), 1938, 12-14 p.
- 78 - UNLU, M. The Effect of Surface Properties on Fine Coal Processing. PhD Thesis Department of Mineral Exploitation, University College, Cardiff, 1984.
- 79 - CRAWFORD, R. & RALSTON, J. The Influence of Particle Size and Contact Angle in Mineral Flotation, International Journal of Mineral Processing, 23, 1988, 1-24 p.
- 80 - BUSNOWSKA, B. Studies on Floatability of Macerals of Bituminous Coals of Various Coalification Degree. Fuel Processing Technology, 16, 1987, 191-204 p.
- 81 - BOTSARIS, G.D. & GLAZMAN, Y.M. Interfacial Phenomena in Coal Technology. 1989 , New York.

- 82- LASKOWSKI, J. Surface Chemistry Aspects of Fine Coal Beneficiation. Encontro Nacional De Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 9, RJ, 1982, Anais.... Rio de Janeiro, 1982, 59-69 p.
- 83- FUERSTENAU, D.W. ; ROSEMBAUM, J.M. & LASKOWSKI, J. Effects of Surface Functional Groups on the Flotation of Coal. Colloids and Surfaces, 8 , 1983, 153-174 p.
- 84- BUSTAMANTE ,H. & WARREN, L.J. Relation Between the Relative Density of Composite Coal Grains and their Flotation Recuperation. Inter. J. Miner. Process., 10 (2), 1983, 95-111 p.
- 85- SUN, S.C. & CAMPBELL, J.A.L. Anthracite Lithology and Electrokinetic Behavior. Coal Science, Advances in Chemical Series, American Chem. Soc., Vol. 55, 1966, 363-375 p.
- 86- MORI, S.; HARA, T.; ASO, K. & OKAMOTO, H. Zeta Potential of Coal Fine Particles in Aqueous Suspension. Powder Technology, 40, 1984, 161-165 p.
- 87- SHAFRIN, E.G. & ZISMAN, W.A. Critical Surface Tension for Spreading on a Liquid Substrate. J. Phys. Chem. Ithaca, 71, 1967, 1309-1316 p.
- 88 - PAREKH, B. K. & APLAN, F. F. The Critical Surface Tension of Wetting of Coal Recent Developments in Separation Science, N.N. Li, Ed. Cleveland, Ohio, 1978, 107-113 p.

- 89- YARAR, B. Correlation of Zeta-potencial and Flotability of Wethered Coal. SME - AIME. Trans. 272, 1983, 1979 - 1983 p.
- 90- WAKAMATSU, T. & FUERSTENAU, D. W. Effect of Alkyl Sulfonates on the Wettability os Alumina. Trans. Soc. Min. Engrs. AIME, 254, 1973, 123-126 p.
- 91- SMITH, G. H. & SALMAN, T. The adsorptions of Dehydroabetylamine Acetate on Mineral Oxides. Can. Min. Metall. Bull. 64, 1971, 70-75 p.
- 92- GAUDIN, A.M. & MORROW, J.G. Adsorption of Dodecylamine Acetate on Hematite and its Flotation Effect. Trans. Soc. Min. Engrs. AIME 199, 1954, 1196-1202 p.
- 93- HARKING, W.D. The Physical Chemistry of Surface Films. New York, Reinhold 1952. Chap. 2.
- 94- FREUNDLICH, H. Colloid and Capillary Chemistry. London, Methuen. 1926.
- 95- SOMASUNDARAN, P. The Relationship Between Adsorption at Different Interface and Flotation Behavior. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 241. 1968. 105 - 108 p.
- 96- ZIMMELS, Y.; LIN, I.J. & FRIEND, J.P. Relation Between Stepwise Bulk Association and Interfacial Phenemena for Some Aqueous Surfactants Solutions. Colloid. Polymer Sci. 253, 1975, 404-421 p.
- 97- YARAR, B. Gamma Flotation. A New Approach to Flotation Using Liquid Vapor Surface Tens Ions Control. Anexos II Congreso Latinoamericano de Flotación. Universidad de Concepción - Chile. 1, 1985, 35 p.

- 98- MOXON, N.T.; BENSLEY, L.N.; KEAST-JONE, R. & NICOL, S.K.
Insoluble Oils in Coal Flotation : The Effects of
Surface Spreadings and Pore Penetration. Inter. Jour.
Min. Process., 21, 1987, 261- 274 p.
- 99- ROSENBAUM, J. M. & FUERSTENAU, D.W. On the Variation of
Contact Angle With Coal Rank. International Journal
of Mineral Processing, 12, 1984, 313-316 p.
- 100- EISSLER, R. L. & VAN HOLDE, K. E. Wettability of
Coal, Graphite, and Naphthalene as Measured by
Contact Angles. Illinois State Geological Survey
Circular 333 , 1962, 1-20 p.
- 101- VARGHA-BUTLER, E. I.; SOULARD, M. R. & NEUMANN, A. W.
Contact - Angle Measurements on Coal Particles from
Solidifications Front Experiments. CIM BULLETIN, 74,
1981, N° 836, 54-58 p.
- 102- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder
Diffraction File. Alphabetic Index Inorganic
Compounds. Swarthmore, Publication SMA-28, 1978.
- 103- SMITH, S. M. et al. Selected Powder Diffraction Data
for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction
Standards. Southmore Penn., 1974, U.S.A.
- 104- VARGHA- BUTLER, E.I.; KASHI, M.; HAMZA, H.A. & NEUMAN,
A.W. Direct Contact Angle Measurements on Polished
Sections of Coal. Coal Preparation, 3, 1986, 53-75 p.
- 105- CORREA da SILVA, Z. C., 1981. Origin and facies of some
South Brazilian coal seams. Proc.Int. Conf. Coal
Sci., DÜsseldorf 1981, 38-44 p.

- 106- SILVA, Z. C. C.; PUTTMANN & WOLF, M. Studies on the Rank Determination of South Brazilian Gondwana Coals. International Conference on Coal Science Ed., MOULIJN, J. A. et al., Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1987.
- 107- SILVA, Z. C. C. The Rank Evaluation of South Brazilian Gondwana Coals on the Basis of Different Chemical and Physical Parameters. International Journal of Coal Geology, 13, 1989, 21-39 p.