

**Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas - UFPE**

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESPUMANTE NAS CARACTERÍSTICAS
DE ESPUMA PRODUZIDA NA FLOTAÇÃO**

por

Moacir Medeiros Veras

Dissertação para a Obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Recife, 2010

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESPUMANTE NAS CARACTERÍSTICAS DE ESPUMA
PRODUZIDA NA FLOTAÇÃO**

**Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral-PPGEMinas, como
parte dos requisitos para obtenção do Título de**

MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL

Área de concentração: Minerais Industriais

por

Moacir Medeiros Veras

Tecnólogo em Materiais

Recife, 2010

Esta dissertação foi julgada e adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de concentração: Tecnologia Mineral e Flotação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
DEMINAS/PPGEMinas/UFPE
Co-orientador: Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo
DEQ/PPgEQ/UFRN

Banca Examinadora:

Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
DEMINAS/PPGEMinas/UFPE

Dr. João Bosco de Araújo Paulo
DEQ/PPgEQ/UFRN

Dr. João Alves Sampaio
CETEM-MCT

Dr. Áureo Octavio Del Vecchio Machado
DEMINAS/PPGEMinas/UFPE

Coordenador do PPGEMinas:

Prof. Dr. Júlio Cezar de Souza
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

V476i

Veras, Moacir Medeiros.

Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação / Moacir Medeiros Veras. - Recife: O Autor, 2010.
xiv, 64 folhas; il., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar
Inclui Referências e Anexos.

**1. Engenharia Mineral. 2. Flotação-Espumante.
3. Controle da espuma. 4. Coalescência-Processo.
I. Título.**

623.26 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2010-173



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA

DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

MOACIR MEDEIROS VERAS

**“INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESPUMANTE NAS
CARACTERÍSTICAS DE ESPUMA PRODUZIDA NA
FLOTAÇÃO”**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Tecnologia de Minerais Industriais

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência da
Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar, considera o candidato.

Moacir Medeiros Veras, **Aprovado.**

Recife, 13 de Agosto de 2010.

Drº. Carlos Adolpho Magalhães Baltar - Primeiro Examinador Interno (UFPE)

Dr. João Bosco de Araújo Paulo - Segundo Examinador Externo (UFRN)

Dr. João Alves Sampaio - Terceiro Examinador Externo CETEM-MCT)

Dr. Aureo Octávio Del-Vecchio Machado Quarto Examinador Interno (UFPE)

À minha mãe e ao meu irmão,

Zuleide e Lourival

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Carlos Adolpho e João Bosco, pela amizade e orientação, paciência, confiança e incentivos, que foram de fundamental importância para o amadurecimento acadêmico, profissional e pessoal.

Ao professor José Yvan, por ser o facilitador e orientador que deu apoio e incentivos para enfrentar a jornada em busca de aprimorar os conhecimentos.

A todos os colegas do IFRN que participaram, direta ou indiretamente de todas as dificuldades enfrentadas em nossas viagens semanais.

Ao PPgEQ da UFRN pela parceria por complementar alguns créditos pelo programa da universidade.

Aos funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Pernambuco, pela receptividade e pelo zelo com o aprendizado.

Ao Laboratório de Petróleo e Gás da UFRN pelas análises de tensão superficial.

Aos colegas e professores do Laboratório de Tratamento de Minérios do IFRN.

Ao CNPq, Fapern, Funcern, IFRN e UFPE por apoiarem todas as atividades e eventos ocorridos durante o período do mestrado.

Ao Projeto Fortalecimento da Estrutura de Apoio a Pesquisa para o APL Mineral do RN, por apoiar com bolsa a jornada de participação do mestrado.

A toda família Galdino por sempre serem prestativos e apoiarem em todos os momentos do mestrado.

Ao Gabriel Araújo, por colaborar com a estadia na cidade do Recife.

A todos, aos quais não tenho como elencar, mas que colaboraram de alguma forma ou indiretamente para a conclusão do mestrado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Flotação	4
3.1.1 Importância da Flotação	4
3.1.2 Princípios da Flotação	5
3.1.3 Etapas da Flotação	7
3.1.4 Sistema de Reagentes na Flotação	7
3.2 Espumantes	9
3.2.1 Fenômenos na Interface Líquido/Gás	10
3.2.1.1 Tensão Superficial	11
3.2.1.2 Coalescência	12
3.2.2 Função dos Espumantes	13
3.2.3 Tipos de Espumantes.....	13
3.3 Importância do Tamanho das Bolhas	15
3.3.1 Colisão.....	17
3.3.2 Adesão	17
3.3.2.1 Ângulo de Contato	19
3.3.3 Transporte.....	21
3.4 Zonas na Célula de Flotação.....	22
3.4.1 Zona de Polpa	22
3.4.2 Zona de Espuma.....	23
3.4.2.1 Estabilidade da Espuma	25
3.4.2.2 Película de Água	26
3.4.3 Influência das Partículas.....	27
3.4.3.1 Tamanho das Partículas.....	27
3.4.3.2 Influência da Concentração do Espumante	28

4 EXPERIMENTAL	29
4.1 MATERIAL.....	29
4.1.1 Reagentes.....	29
4.1.2 Amostras.....	30
4.1.3 Equipamentos	30
4.2 METODOLOGIA	31
4.2.1 Descrição da Técnica Hydromess.....	31
4.2.2 Determinação do Tamanho de Bolhas	38
4.2.3 Determinação da Tensão Superficial	40
4.2.4 Preparação das Amostras.....	41
4.2.5 Determinação do Tamanho das Partículas	42
4.2.6 Testes de Flotação.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 INFLUÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL.....	44
5.2 CAPACIDADE DE PREVINIR A COALESCÊNCIA	45
5.3 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO.....	48
5.3.1 Granulometria das Amostras	48
5.3.2 Efeito Coletor dos Espumantes.....	49
5.3.3 Estabilidade de Espuma.....	51
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
7 CONCLUSÕES	54
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
GLOSSÁRIO	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Eficiência das operações de processamento mineral por faixas granulométricas (Fonte: Baltar, 2010).	5
Tabela 2. Classificação dos espumantes de flotação quanto ao pH com as respectivas designações das famílias dos espumantes (Adaptado de Bulatovic, 2007).....	14
Tabela 3. Condições para simulação da determinação de concentração do espumante em ppm.	30
Tabela 4. Tensão superficial dos espumantes estudados.....	44
Tabela 5. Aumento da flotabilidade da grafita, em relação à flotabilidade natural, em função da concentração dos espumantes testados	50
Tabela 6. Aumento do arraste da calcita, em relação ao arraste verificado na ausência de surfactante, em função da concentração dos espumantes testados.	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do mecanismo de flotação de partículas naturalmente hidrofóbicas e hidrofílicas.	6
Figura 2. Modelo de estruturação das moléculas surfactantes na película de água.	10
Figura 3. Ilustração das forças de tensão superficial resultante na interface líquido gás.	11
Figura 4. Encapsulamento entre bolhas por mecanismo de ação da coalescência.	12
Figura 5. Forças de repulsão matêm a estabilidade da bolha para evitar a coalescência.	16
Figura 6. Fenômenos que ocorrem no processo de adesão entre uma partícula hidrofobizada e outra naturalmente hidrofílica.	19
Figura 7. Ilustração do comportamento do ângulo de contato que se forma em sólidos hidrofílicos e hidrofóbicos.	20
Figura 8. Detalhe da região de captura na zona de polpa.	23
Figura 9. Escoamento de sólidos hidrofílicos com sólidos hidrofóbicos fixos na espuma.	24
Figura 10. Ilustração do efeito Marangoni exercido entre as moléculas dos espumantes.	25
Figura 11. Medidor de pH utilizado para a aferição de pH das soluções.	31
Figura 12. Sonda de sucção fotoelétrica para captura de bolhas de ar e formação de elipsóide-cilíndrico.	32
Figura 13. Partícula de ar deformada no capilar para leitura com sinal idealizado do cilindro-elipsóide.	32
Figura 14. Variação da tensão do fototransistor que registra o ponto de leitura em que ocorre a perturbação dos feixes luminosos registrados pelo fototransistores.	33
Figura 15. Leitura do sinal bruto e transformação em sinal quadrado.	34
Figura 16. Distribuição da curva de tamanho de bolhas com o diâmetro em mm no eixo das abscissas e a frequência da distribuição no eixo das ordenadas.	38
Figura 17. Aparato para determinação do diâmetro médio de bolhas pela técnica do <i>Hydromess</i> em coluna de flotação.	39
Figura 18. Tensiômetro Krüss, modelo K100, utilizado para realização de ensaios de tensão superficial (a), medido pelo método da placa (b), em que os dados são plotados pelo <i>software</i> (c).	40
Figura 19. Moinho planetário utilizado para redução de tamanho do mineral de calcita.	41
Figura 20. ATP-laser Malvem, modelo <i>Master Sizer 2000</i> utilizado para caracterização da grafita e calcita.	42

Figura 21. Aparto composto por Tubo de Hallimond, bomba de vácuo e kitazato empregado nos ensaios de flotação de grafita e calcita.....	43
Figura 22. Efeito da concentração do espumante na tensão superficial da solução.	45
Figura 23. Efeito da concentração do espumante na redução da coalescência e estabilidade do tamanho das bolhas.	46
Figura 24. Variação do tamanho médio de bolhas, em função do pH para o MIBC, o α -Terpinol e o Éter Glicol.....	47
Figura 25. Comportamento da fração granulométrica de calcita e grafita empregadas nos ensaios de flotação.	49
Figura 26. Influência da concentração do espumante na flotabilidade da grafita.....	50
Figura 27. Influência da concentração do espumante no arraste mecânico de partículas de calcita aprisionadas na espuma.	51

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo	Descrição	Unidade
P_f	Probabilidade de flotação	-
P_c	Probabilidade colisão	-
P_a	Probabilidade adesão	-
P_D	Probabilidade do agregado partícula/bolha não entrar em colapso	-
P_t	Probabilidade transporte	-
D_p	Diâmetro da partícula	mm
D_b	Diâmetro da bolha	mm
t_c	Tempo de contato na bolha	s
t_i	Tempo de indução na bolha	s
R_f	Recuperação de flotação na zona de espuma	%
f	Fator flotabilidade entre o reagente e partícula do minério	-
τ	Tempo de residência na zona de espuma	s
A	Área transversal do vaso da célula de flotação	cm ²
h	Altura do corpo da espuma	cm
Q_a	Taxa de aeração	cm ³ /s
Q_c	Taxa do fluxo de espuma na célula	cm ³ /s
C_1	Concentração inicial da solução	ppm
C_2	Concentração final da solução	ppm
V_1	Volume inicial da solução	ml
V_2	Volume final da solução	ml
U_{asp1} e U_{asp2}	Velocidade de aspiração do elipsóide-cilíndrico no capilar de vidro	m/s
t_1 e t_2	Tempo do início de passagem do elipsóide-cilíndrico	s

	diante da célula luminosa 1 e 2	
t_3 e t_4	Intervalo de tempo de leitura de uma célula luminosa	s
a	Distância entre as duas células luminosas da sonda fotoelétrica	mm
l	Comprimento do elipsóide-cilíndrico dentro do capilar de vidro	mm
d_v	Diâmetro equivalente ao volume da partícula	mm
d_{cap}	Diâmetro interno do capilar de vidro	mm
$d_{1,0}$	Diâmetro médio aritmético da bolha	mm
$d_{1,2}$	Diâmetro médio hidrodinâmico da bolha	mm
$d_{1,3}$	Diâmetro médio de Sauter da bolha	mm
$M_{m,r}$	Momento do tipo de medida diâmetro podendo ser em função do número ($M_{1,0}$), área ($M_{1,2}$) e volume ($M_{1,3}$)	-
d^m	Diâmetro médio da bolha	mm
q	Função de distribuição de densidade em número, área ou volume	-
q_0, q_2 e q_3	Frequência de distribuição das bolhas pelos diâmetros médios aritmético; hidrodinâmico e Sauter	-
d_j	Melhor diâmetro de um intervalo de classe de bolhas	mm
N_j	Número de bolhas de uma determinada classe	-
$S_{1,0}, S_{1,2}$ e $S_{1,3}$	Desvio padrão para as medidas dos diâmetros aritmético; hidrodinâmico e Sauter	-
d_{50}	Diâmetro médio das bolhas	mm

RESUMO

O controle da espuma é um passo importante para se conseguir um processo de flotação eficiente. Características como o tamanho de bolhas, estabilidade e intensidade de espumação estão fortemente relacionados ao tipo de espumante utilizado, e a presença de partículas na película de água existente entre as bolhas na zona de espuma.

O estudo compara a ação de diferentes espumantes com relação ao tamanho médio das bolhas, estabilidade da espuma e poder coletor. O tamanho das bolhas foi determinado com o uso de uma nova técnica adaptada com base no *hydromess*, que é um equipamento projetado para a medição do tamanho de gotas e bolhas. Os demais indicadores foram obtidos por meio de testes de flotação com a adição de partículas hidrofóbicas (grafita) e hidrofílicas (calcita).

A análise dos resultados apresenta o MIBC (metil-isobutil-carbinol) como o espumante mais eficiente para o controle da coalescência, com a concentração crítica de coalescência (CCC) sendo atingida a 20 ppm. Além disso, o MIBC possui maior potencial para uma ação seletiva já que, na concentração de 30 ppm, aumentou o arraste mecânico da calcita em apenas 2,3%. Ao contrário do MIBC, os testes de flotação com adição de calcita constatou-se que o éter glicol gera espumas mais estáveis, pois reteve uma maior quantidade de partículas hidrofílicas. Nos testes de flotação com adição de grafita, confirmaram que o α -terpinol é o espumante que menos atua na superfície do mineral.

Palavras-chave: flotação, espumante, controle da espuma, coalescência, tensão superficial, estabilidade da espuma.

ABSTRACT

The bubbles size and froth control is important step to achieve flotation process efficiency. Features such as bubbles size and frothing stability and intensity are strongly related to the type of frother used and the presence of particles in the water film between the bubbles in the column froth.

The study compares the action of different frothers with respect to average size of bubbles, froth stability and power collector. The size of the bubbles was determined using a new technique known as HYDROMESS, which is an equipment designed for measurement of drop and bubble size. Other indicators are obtained through flotation tests with the addition of hydrophobic (graphite) and hydrophilic (calcite) particles.

Results showed that MIBC (methyl isobutyl carbinol) is the frother more efficient to control the coalescence with the critical coalescence concentration (CCC) achieved at the concentration of 20 ppm. Further, the MIBC has the greater selectivity action potential, with a 30 ppm frother concentration, increased only 2.3% of the amount of entrained particles. The glycol ether frother presented the most stable froth with a greater amount of retained hydrophilic particles in the froth column. In the graphite tests, the α -terpineol showed the minor collector action.

Keywords: froth flotation, frothers, frothing control, coalescence, collector action, entrainment.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de recursos minerais, geralmente, exige que o minério passe por processos de beneficiamento até atingir a pureza desejada. No processamento mineral pode-se fazer uso de técnicas de concentração gravítica, centrífuga, magnética ou físico-química para separar os minerais de interesse dos demais que não agregam valor comercial.

A flotação é uma técnica que faz uso das diferenças de características físico-químicas dos minerais para separá-los. Apesar de sua complexidade, a flotação é uma técnica versátil e eficiente para recuperação de espécies minerais que não poderiam ser concentradas por outras técnicas.

As variáveis operacionais da flotação são reguladas com base nas características do minério. Parâmetros como: reagentes (coletores, depressores e reguladores), granulometria do sólido, percentual de sólidos na polpa, tempo de condicionamento, temperatura, entre outros, devem ser cuidadosamente ajustados visando uma maior eficiência do processo de flotação. A escolha do espumante influencia as características das bolhas e da espuma, cujo controle é de fundamental importância para a otimização do processo em uma usina de flotação.

A probabilidade de contato bolha/partícula depende diretamente da coalescência, que quanto menos ocorre menor será o tamanho da bolha. A coalescência pode ser evitada adicionando espumantes ao sistema de flotação.

Outro fator que também está relacionado aos espumantes é a estabilidade da espuma. Uma boa espuma é aquela que é suficientemente estável para permitir que as partículas hidrofóbicas aderidas às bolhas de ar possam ser removidas na parte superior da célula de flotação, e ao mesmo tempo, permita o retorno das partículas hidrofílicas aprisionadas.

Alguns espumantes possuem a capacidade de hidrofobizar as superfícies assumindo características de coletor, o que causa problemas na seletividade e no controle de processo.

O trabalho compara a influência de três dos principais espumantes (MIBC, α -Terpinol e Éter Glicol) nas características das bolhas e da espuma, objetivando investigar:

- a capacidade de impedir o fenômeno da coalescência, tendo a finalidade de aumentar a probabilidade de contato bolha-partícula;
- o efeito coletor do espumante;
- a estabilidade das espumas produzidas.

A determinação do tamanho de bolhas foi feita adaptando-se uma nova tecnologia desenvolvida pela TU Clausthal (Technische Universität Clausthal) da Alemanha para medir tamanho de gotas e bolhas. Este equipamento permite fazer a leitura do tamanho de bolhas através do capilar de vidro anexado a uma sonda fotoelétrica, que faz a leitura do tamanho de bolhas comparando os índices de refração da fase contínua dispersas no capilar.

Para avaliação do poder coletor dos três espumantes foram realizados ensaios de flotação de um mineral com superfície naturalmente hidrofóbica (grafita), em tubo de *Hallimond*.

A estabilidade da espuma foi avaliada com relação ao arraste mecânico de partículas hidrofílicas realizando-se testes de flotação com um mineral hidrofílico (calcita). Uma vez que uma espuma estável tende reter uma maior quantidade de partículas hidrofílicas, pode-se inferir a estabilidade da espuma por meio da quantidade de partículas arrastadas.

2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO

Muitos estudos de flotação evidenciam algumas particularidades que visam melhorar a eficiência do processo. Esse fato se deve a inúmeros fatores que antes desconhecidos, hoje foram desvendados. Atualmente, a comunidade científica vem dando maior atenção para os efeitos dos espumantes na eficiência dos processos de flotação, pois estudos recentes mostram que o tipo de espumante pode acentuar ou prejudicar a recuperação do processo. Desta maneira, o presente estudo busca entender:

- A influência do tipo de espumante na qualidade da espuma;
- A importância da qualidade da espuma no teor do concentrado e na recuperação do processo;
- A importância do fenômeno da coalescência na recuperação do processo;
- A importância do efeito coletor do espumante no controle do processo;
- A pouca quantidade de informações que ajudem na escolha do tipo de espumante.

O trabalho tem como objetivo comparar a ação dos três principais espumantes usados em flotação, em relação à capacidade de prevenir o fenômeno da coalescência entre bolhas e as características das espumas formadas, visando contribuir para uma escolha do reagente de acordo com as necessidades do processo em relação:

- À capacidade de impedir o fenômeno da coalescência, tendo a finalidade de aumentar a probabilidade bolha partícula;
- Ao efeito coletor do espumante;
- À estabilidade das espumas produzidas nos processos de flotação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Flotação

Os primeiros registros dos processos de flotação, relatando interações entre óleo e água, foram publicados em uma patente por volta do ano de 1860. Em 1877, Bessels usou uma pequena quantidade de petróleo e agitou em uma polpa para observar o revestimento do óleo na partícula objetivando melhorias na seletividade dos processos de flotação (Taggart, 1945).

3.1.1 Importância da Flotação

Os processos de concentração mineral por meio físicos tradicionais, gravimétricos, magnéticos e eletrostáticos se baseiam nas propriedades naturais dos minerais para promover a concentração das partículas de interesse comercial.

Os métodos de concentração operam em faixa granulométrica específica de acordo com as características de cada equipamento, que não abrangem faixas de tamanho de concentração muito extensas. Comumente são empregadas no beneficiamento de jazidas com teores de elementos elevados, que possibilitam a concentração por métodos convencionais.

O crescimento das demandas e consumo dos recursos minerais não renováveis tem exaurido os jazimentos mais ricos e mais simples de ser concentrados, aumentando a complexidade para concentração dos minerais. Diante do empobrecimento das jazidas e a necessidade de produzir concentrados com características mais criteriosas, o processo de flotação apresenta sua importância na concentração de minerais sob o cenário mundial (Penna *et al.*, 2003).

A Tabela 1 apresenta a eficiência operacional para processamento mineral com especificações dos limites de granulometria em cada equipamento de concentração convencional bem como a flotação (Oliveira, 2007).

Tabela 1. Eficiência das operações de processamento mineral por faixas granulométricas (Fonte: Baltar, 2010).

MÉTODOS	SEPARADOR	TIPO	TAMANHO LIMITE (μm)	REFERÊNCIA
FÍSICOS	GRAVÍTICO	Mesas vibratórias	60	Peres <i>et al.</i> , 2007
		Espirais	50	Sampaio e Tavares, 2005
		Jigue	150	Peres <i>et al.</i> , 2007
		Cone Reichert	50	Lins, 2004
		Meio-denso	600	Campos <i>et al.</i> , 2004
	MAGNÉTICO	A Seco	70	Peres <i>et al.</i> , 2007
		A Úmido	20	Peres <i>et al.</i> , 2007
	ELÉTRICO	Eletrostático	100	Peres <i>et al.</i> , 2007
		Eletrodinâmico	70	Peres <i>et al.</i> , 2007
FÍSICO-QUÍMICO	FLOTAÇÃO		10	Warren, 1984

Os equipamentos de concentração física são limitados para concentrar partículas finas, além de incluírem uma zona de recuperação parcial e outra completa, ou seja, sua aplicabilidade é limitada. A produção de cobre, chumbo, zinco, níquel, bem como os metais nobres, não seria possível em larga escala por meio de concentração convencional, mas passou a ser viabilizada após a implementação de processos por flotação (Andery, 1980 e Oliveira, 2007).

3.1.2 Princípios da Flotação

Cada mineral possui uma característica química e estrutura cristalina única. Quando a estrutura e as ligações químicas são rompidas durante o processo de cominuição, gera-se uma nova área com muita energia livre tornando as superfícies polares. Quando há ruptura de ligações fracas, a superfície do mineral apresenta pouca energia livre caracterizando a superfície do sólido como apolar (Baltar, 2008).

A flotação de minerais se deve a interações de natureza físico-químicas que são exploradas nas diferentes características entre a interface partícula/bolha. Os minerais são

naturalmente hidrofílicos ou hidrofóbicos por apresentarem um dipolo permanente (Gupta, Banerjee, Mishra, & Satish, 2007). As características de hidrofília ou hidrofobia são conhecidas quando na superfície da partícula, há propriedades polares ou apolares, respectivamente.

As partículas, constituídas na sua estrutura por moléculas polares na superfície, compartilham ligações a fim de baixar os níveis de energia livre, fazendo com que tenham afinidade pela água. As partículas constituídas por moléculas apolares na superfície (ligações químicas fracas - Van der Waals), apresentam baixos níveis de energia na superfície. Sendo assim, não havendo a necessidade de compartilhar ligações com as moléculas de água, identificam-se melhor com o ar. Pode-se dizer então, que ambas procuram estabilizar as forças de tensão superficial nas interfaces sólido/líquido ou líquido/gás, com o objetivo de permanecerem na polpa (hidrofílicas) ou serem capturadas pelas bolhas de ar (hidrofóbicas) e serem flotadas (Andery, 1980 e Baltar, 2008).

Quando o processo de flotação é empregado para flotar minerais com superfícies naturalmente hidrofóbicas, deve-se adicionar espumantes para auxiliar na coleta e facilitar o transporte em meio fluido. Um mineral com caráter hidrofílico, por apresentar boa molhabilidade, tende a ficar em suspensão na polpa. Para que esta partícula possa ser flotada, a superfície pode ser alterada em suas propriedades químicas passando a ser hidrofóbica e assim viabilizar a flotação (Wills, 1985).

A Figura 1 ilustra o princípio da flotação seletiva em um sistema trifásico, em que partículas hidrofílicas e hidrofóbicas atravessam um sistema bifásico (ar disperso em água). As bolhas capturam as partículas hidrofóbicas e as transportam para zona de espuma e em sequência para fora do sistema, enquanto as partículas hidrofílicas atravessam o sistema.

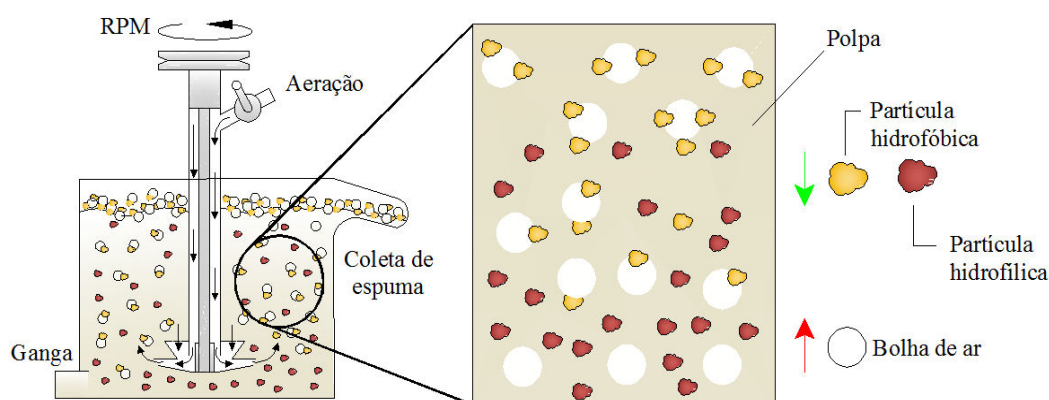


Figura 1. Ilustração do mecanismo de flotação de partículas naturalmente hidrofóbicas e hidrofílicas.

3.1.3 Etapas da Flotação

Para que a separação dos minerais seja possível, vários são os fatores associado ao processo de flotação. Segundo Baltar (2008), para que ocorra flotação são necessárias três etapas fundamentais denominadas colisão, adesão e transporte que estão diretamente relacionadas à otimização do processo. Alguns autores estudaram estes fenômenos na flotação discutindo os aspectos probabilísticos para ocorrer a flotação, o modelo pode ser observado segundo a Equação 1.

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \quad \text{Eq. [1]}$$

em que:

P_f = probabilidade de flotação;

P_c = probabilidade de colisão;

P_a = probabilidade de adesão;

P_t = probabilidade de transporte.

As três etapas da flotação dependem diretamente de fenômenos hidrodinâmicos. A colisão é beneficiada pela agitação, a adesão espontânea depende da interação bolha/partícula, que é favorecida pela hidrofobicidade da partícula, enquanto que o transporte depende da estabilidade do agregado e da espuma. Desta forma, o sucesso da flotação inclui sinergismo das três etapas do processo que devem ser bem sucedidas (Baltar, 2008).

3.1.4 Sistema de Reagentes na Flotação

A possibilidade do uso de reagentes para o enriquecimento de espécies minerais em variadas associações mineralógicas resulta em grande versatilidade da tecnologia da flotação. Os reagentes químicos são adicionados à polpa permitindo reforçar ou inibir as propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas das espécies minerais. As proporções e tipos dos reagentes que são adicionados a polpa dependem das características mineralógicas das espécies minerais de interesse comercial (Dudenkov, Shubov, & Glazunov, 1980).

Bulatovic (2007) considera os reagentes como a parte mais importante da flotação sugerindo que os principais avanços da técnica estão relacionados a estes compostos químicos. No processo de flotação a atenção está voltada à escolha dos reagentes que serão aplicados para separação das espécies a serem flotadas.

Ainda em Dudenkov *et al.* (1980) e Bulatovic (2007), a classificação dos reagentes de flotação é elencada conforme o papel que exercem no processo, podendo ser classificados em coletores, espumantes, depressores, reguladores e modificadores.

- Coletores – são espécies químicas orgânicas com um grupo funcional iônico: polar ou apolar. Estes reagentes têm a finalidade básica de se adsorverem a superfície das partículas a fim de induzir ou reforçar a hidrofobicidade de uma partícula mineral objetivando aumentar a seletividade.
- Modificadores – são espécies químicas que atuam tanto na interface sólido/líquido como no seio da solução (*bulk*) podendo ser classificados de acordo com sua função:
 - Depressores – são sais ou polímeros utilizados com o intuito de adsorverem-se seletivamente na superfície dos minerais que não se tem interesse em flotar. Neste caso, os depressores competem com o coletor nos sítios da interface sólido/líquido reforçando a hidroflicidade dos minerais que não se deseja flotar.
 - Ativadores - são sais inorgânicos que, quando adicionados à polpa antes da adição do coletor, promovem ou facilitam a adsorção do coletor na superfície do mineral. Um dos principais reagentes usados como ativador é o Sulfato de cobre em sistemas contendo esfarelita, cerussita e outros.
 - Reguladores - O principal objetivo destes reagentes é o de modificar a ação do coletor na superfície mineral e, como consequência, governar a seletividade do processo de flotação. Na presença dos reguladores, o coletor somente adsorve nas partículas que são direcionadas para a recuperação do mineral. A variação dos íons de hidrogênio na polpa, aumentando ou diminuindo o pH, ajuda na

interação entre o coletor e o mineral, reduzindo a interação entre o coletor e demais minerais indesejáveis.

- Espumantes - são espécies que se concentram na interface líquido/gás reduzindo a tensão superficial. A nova membrana estruturada com moléculas surfactantes reduz os efeitos de coalescência, proporcionando às bolhas diâmetros menores e estáveis inclusive auxilia na formação e estabilidade da espuma.

3.2 Espumantes

Os espumantes são compostos heteropolares que contêm um grup

o polar (OH, COOH, CO, OSO₂ e SO₂OH) em uma das extremidades e um radical hidrocarbônico que se orienta no sentido da fase gasosa (Monte e Peres, 2004; Bulatovic, 2007).

Segundo Dudenkov *et al.* (1980), os espumantes são substâncias tensoativas heteropolares que se concentram na interface líquido/gás. A facilidade das moléculas espumantes em se concentrar nesta interface se deve ao fato dos espumantes terem a competência de formar filmes gasosos bidimensionais na interface líquido/gás. Por este motivo, os espumantes possuem cadeia hidrocarbônica curta (C₅-C₈) e ramificadas em sua estrutura molecular. Este é um dos motivos que levam os espumantes de flotação a produzirem pouco corpo de espuma, exceto quando existem coletores na polpa (Monte e Peres, 2004; Bulatovic, 2007).

O radical hidrocarbônico em uma extremidade e na outra um grupo polar não iônico, fazem com que as moléculas dos espumantes se abriguem na interface líquido/gás. O radical que contém moléculas orgânicas se posiciona em direção ao ar e o radical polar se posiciona para água (Comley *et al.*, 2002). A Figura 2 ilustra a disposição das moléculas de espumantes na interface líquido/gás.

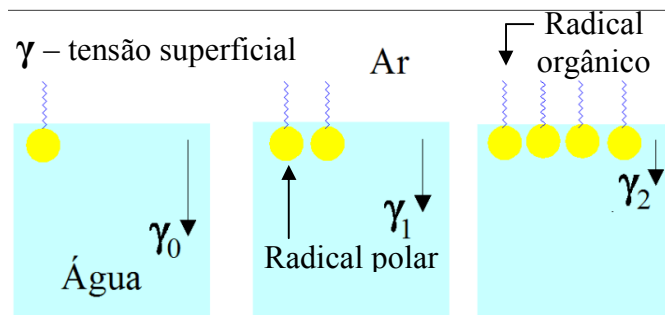


Figura 2. Modelo de estruturação das moléculas surfactantes na película de água.

3.2.1 Fenômenos na Interface Líquido/Gás

Sabe-se que as forças de curto alcance de atração existentes entre moléculas são responsáveis pela existência do estado líquido. Fenômenos como tensão interfacial e coalescência podem ser explicados em termos dessas forças. As moléculas que são localizadas no seio de um líquido, em média, são sujeitas a iguais forças de atração em todas as direções (Herzhaft, 1999). Assim, as bolhas tendem a uma forma esférica, enquanto aquelas localizadas na superfície onde se encontra na interface líquido/gás tendem a entrar em colapso, por surgir um desequilíbrio entre as forças de tensão superficial (Paulo J. B., 1996 *apud* Veras *et al.*, 2009).

Segundo Shaw (1992) e Rabockai (1979) *apud* Paulo (2008), as forças que atuam sobre as moléculas de água na superfície têm uma resultante no sentido do interior da fase líquida. As moléculas superficiais tendem a penetrar no interior do líquido. Em consequência a superfície contrai-se espontaneamente para adquirir área mínima possível, gerando um gradiente de tensões na superfície, que deforma a bolha até entrar em colapso (Leja, 1982). O modelo das forças que atuam na superfície pode ser observado na Figura 3.

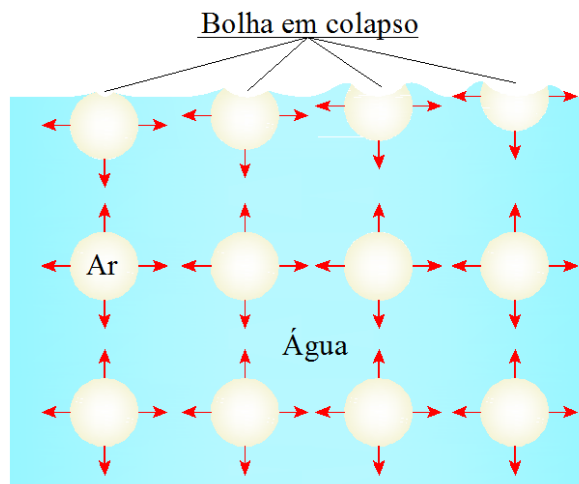


Figura 3. Ilustração das forças de tensão superficial resultante na interface líquido gás. (Imagem ilustrativa: Adaptado de Leja, 1982)

Os fenômenos de tensão na interface vão adquirindo importância cada vez maior à medida que aumenta a área entre a extensão da superfície e a quantidade de matéria que encerra. A interface é a superfície que separa duas fases podendo envolver processos de adsorção, catálise heterogênea, lubrificação, adesão entre outras (Leja, 1982).

3.2.1.1 Tensão Superficial

Consiste no trabalho necessário para aumentar a área de superfície (interface) de uma unidade, num processo isotérmico e reversível (Rabockai, 1979 *apud* Paulo, 2008). Na interface líquido/gás, a tensão superficial pode ser determinada por vários métodos. Dentre os que mais se destacam estão o método da gota pendente, método da placa e método da ascensão capilar baseado na altura do menisco formado em uma proveta com água. Todavia, pode-se ainda fazer uso de métodos mais avançados como o tensiômetro eletrônico que desfruta de software em computador. (Giese e Oss, 2002; Baltar, 2008).

Muitos autores referenciam a tensão superficial como a energia livre por unidade de área, desta forma a tensão superficial pode ser considerada como a força por unidade de área. Os minerais em suas particularidades adquirem uma carga elétrica de superfície quando suas ligações químicas são quebradas nos processos de fragmentação fazendo com que surja um gradiente de tensão na superfície.

Os minerais possuem ligações químicas fortes (iônicas, covalentes e metálicas) ou fracas (moleculares). As partículas que possuem as ligações fortes na superfície terão maior necessidade de interagir espontaneamente com o meio, a fim de baixar os níveis de energia

livre na superfície, esta necessidade de reduzir a energia caracteriza essas partículas terem afinidade pela água (hidrofílicas). Já as partículas com ligações fracas na superfície (ligações de natureza molecular), por estarem próximas ao seu estado de equilíbrio energético, são consideradas lipofílicas (hidrofóbicas) por terem pouca afinidade pela água (Shaw, 1992).

3.2.1.2 Coalescência

Em um sistema de flotação, a agitação é responsável por promover a colisão entre bolha/partículas. Nesta etapa as bolhas podem passar pelo fenômeno da coalescência quando há aproximação entre elas (Veras *et al.*, 2009 *apud* Paulo, 1996). Segundo Chanson (1996) e Ata *et al.* (2003), a coalescência é um processo na qual duas ou mais bolhas, de tamanhos diferentes em um líquido, colidem formando uma nova bolha com diâmetro maior que as anteriores.

O fenômeno de coalescência entre bolhas no processo de flotação ocorre quando uma bolha 2, com diâmetro menor que a bolha 1, se aproximam ocorrendo a fusão e dando origem a uma bolha 3 (Figura 4). A fusão ocorre devido à pressão interna (P_2) na bolha 2 ser maior que a pressão interna (P_1) na bolha 1. Observa-se que quando há aproximação entre a bolha de menor diâmetro e maior pressão interna, com a de maior diâmetro e menor pressão interna ocorre o encapsulamento dando origem a uma bolha 3 de diâmetro maior e menor pressão interna que as anteriores.

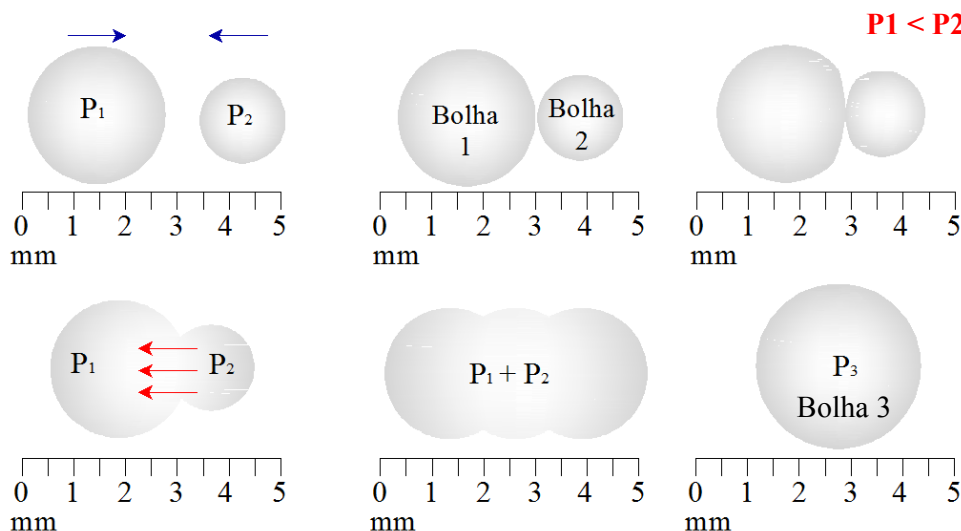


Figura 4. Encapsulamento entre bolhas por mecanismo de ação da coalescência.

Quando o fluxo de ar entra no fluido gera-se uma bolsa de ar (bolhas) com diâmetros variados. Ao longo do percurso de ascensão da bolha, até a superfície do fluido, sob turbulência, as bolhas colidem uma com as outras, quando as bolhas menores se aproximam da região da bolha de maior tamanho, ocorre a coalescência (Dudenkov, Shubov & Glazunov, 1980).

A coalescência interfere diretamente na forma da espuma. Na ausência de surfactante, as bolhas coalescem ao primeiro contato. A adição de um surfactante de cadeia curta em uma bolha reduz imediatamente os efeitos da coalescência mantendo as bolhas com tamanhos menores (Taggart, 1945).

3.2.2 Função dos Espumantes

Por serem reagentes surfactantes que reduzem a tensão interfacial, os espumantes agrupam suas moléculas na interface líquido/gás. A existência das moléculas nesta interface ajuda a manter a estabilidade da bolha dificultando a coalescência. Quando a bolha é formada na presença de moléculas de espumante, pode transportar partículas de minérios em repouso ou em movimento na película da interface líquido/gás. O desempenho do espumante difere em função do comprimento do radical hidrocarbônico, que tende a acentuar a fixação das moléculas do espumante na interface líquido/gás (Taggart, 1945).

A densidade da espuma se altera quando mineralizada por partículas hidrofóbicas. Um bom espumante permite que os minerais de ganga escoem pela película de água da espuma até a polpa. Uma boa drenagem de partículas indesejáveis aumenta o poder de concentração na superfície da camada de espuma transportando o material flotado até o ponto da descarga do concentrado (Taggart, 1945).

Sendo assim os espumantes têm a responsabilidade de minimizar os efeitos de coalescência e produzir camadas de espumas estáveis. Quanto menor é a tensão superficial na interface líquido/gás mais estável é a espuma (Gourram-Bradi *et al.* 1997; Gupta *et al.* 2007).

3.2.3 Tipos de Espumantes

Os espumantes são empregados de acordo com as propriedades dos minerais que se deseja flotar. Na Tabela 2 consta a classificação dos espumantes quanto ao pH (Dudenkov, Shubov, & Glazunov, 1980; Bulatovic, 2007).

Tabela 2. Classificação dos espumantes de flotação quanto ao pH com as respectivas designações das famílias dos espumantes (Adaptado de Bulatovic, 2007).

Ácido	Neutro	Alcalino
Fenóis Sulfatos Alquila	Alcoóis alifáticos Alcoóis cíclicos Parafinas alcoxis Éter de polipropileno glicol Éter poliglicol Éter poliglicol glicerol	Base piridina

Os espumantes ácidos foram expressivamente usados nos anos 60, cujo uso vem sendo reduzido por motivos ambientais. São comumente utilizados dois tipos de espumantes ácidos: fenóis e os sulfatos de alquila. Os espumantes alcalinos são pouco usados por reduzirem as propriedades de espumação (Bulatovic, 2007). Os espumantes neutros são formados por uma grande família de reagentes e são muito utilizados atualmente por não agredirem o meio-ambiente, tendo expressivas aplicações em minerais diversos nas últimas décadas.

Os espumantes neutros são de grande importância para indústria mineral nos últimos anos. Alguns se destacam por serem empregados com maior frequência na flotação de minerais diversos, dentre os quais se destacam: metil-isobutil-carbinol (MIBC), óleo de pinho (α -terpinol) e os éter glicólicos.

O MIBC é constituído por 6-8 átomos de carbono sob fórmula química $(CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3$ e possui um radical (-OH) na extremidade hidrofílica. Comumente é aplicado na flotação de uma gama de minerais, devido à versatilidade no sentido de apresentar bom desempenho em relação a outros reagentes químicos, além de ter custo baixo. Grande parcela do uso deste espumante na flotação se deve à boas propriedades para trabalhabilidade com densidade em $0,808 \text{ g/cm}^3$; solubilidade de até $17,0 \text{ g/L}$; ponto de fusão em -90°C e ebulição em 132°C . Estas características permitem ao MIBC ser usado em condições naturais, desde baixas e elevadas temperaturas do meio (ambiente), além de apresentar boa solubilização. Deste modo, o MIBC é um excelente espumante na flotação de metais não-ferrosos e minerais não metálicos (Gourram-Bradi *et al*, 1997; Tan *et al.*, 2005 e Bulatovic, 2007).

O Óleo de Pinho (α -Terpinol) é derivado da terebintina vegetal (resina de pinho), composto de uma mistura de alcoóis terpênicos e hidrocarbonetos. Possui o radical -OH na extremidade da radical hidrofílica ligado a 10 átomos de carbono sob a fórmula $CH_3(C=CHCH_2CHCH_2CH_2)-(C)-OHCH_3CH_3$, constituída por cadeia cíclica. A quantidade de

alcoóis terpênicos é o que irá determinar sua concentração molar podendo ser de 65-75%. As características deste espumante é o ponto de ebulição de 185°C, ponto de fusão a -36°C e ponto de fulgor igual a 65°C. A densidade é de aproximadamente 0,925 g/cm³ com solubilidade de 2,09 g/L.

O α -Terpinol é empregado na flotação de minérios de cobre pórfiro e metais base contendo argilominerais, bem como apresenta expressiva utilização como aditivos em óleos gordurosos com alta acidez e na flotação de ácidos graxos, a fim de melhorar a estabilidade da espuma. Devido à produção do α -terpinol ser oriunda de fontes naturais (orgânica), estes reagentes dificilmente possuem uma composição padrão promovendo uma variação nas propriedades de espuma. Este impasse faz com que o α -terpinol seja desvantajoso em relação aos espumantes sintéticos (Bulatovic, 2007; Baptistella *et al.* 2009).

O Flomin 671 SNF (Éter Glicol) é uma mistura de poliglicóis que também possui o radical -OH em sua extremidade hidrofílica ligado ao radical hidrocarbônico sob fórmula CH₃(OC₃H₆)_n-OH. É um espumante sintético geralmente produzido por condensação com butanol, esse processo caracteriza as propriedades de peso molecular e comprimento da cadeia orgânica.

O Éter glicol com peso molecular elevado resulta na produção de espumas mais consistentes, que respondem por menor seletividade comparada àqueles oriundos de espumantes com baixo peso molecular. O Éter Glicol apresenta características físico-químicas com ponto de ebulição de 235°C, ponto de fulgor a 93°C, e geralmente é empregado na flotação de metais não-ferrosos, bem como minerais não metálicos (Ketttenis, 2005; Bulatovic, 2007).

3.3 Importância do Tamanho das Bolhas

A influência do tamanho de bolha repercute na eficiência dos processos de flotação. Quanto menor o tamanho das bolhas melhor a recuperação de finos devido à maior área superficial da bolha (Ralston e Dukhin, 1999).

Alguns fenômenos são dependentes da estabilidade da bolha, a qual está relacionada à tensão superficial na interface líquido/gás. O uso dos surfactantes (espumantes) ajuda a manter a estabilidade da bolha devido as moléculas dos espumantes se alojarem na interface e reduzirem a tensão superficial (Shi e Zheng, 2003).

Os fenômenos de colisão, adesão e transporte fazem parte do processo de flotação e estão relacionados aos tamanhos das bolhas. Assim, segundo Cho e Laskowski (2002), pode-se afirmar que:

- (i) a probabilidade de colisão aumenta com a redução do diâmetro da bolha;
- (ii) a probabilidade de adesão aumenta quando a bolha apresenta boa estabilidade que resulta em uma boa fixação da partícula durante a coleta;
- (iii) o transporte será bem sucedido se a bolha mantiver a estrutura do agregado, este processo depende diretamente da estabilidade da bolha, pois quanto menor mais estável o agregado.

O tamanho das bolhas está relacionado também aos fenômenos de formação da espuma. O agregado formado na zona de polpa é transportado para zona de espuma onde as partículas são recuperadas (Xu *et al.*, 2003). Quando o agregado atinge a zona de espuma, as bolhas estáveis passam a tomar uma nova forma, com tendência a esfericidade, devido à aglomeração de bolhas na zona de polpa. Muitas bolhas chegam a sofrer coalescência, fazendo com que algumas partículas que foram capturadas escapem da zona de fixação da bolha, escoando com as partículas hidrofílicas que foram transportadas pelo arraste mecânico. No entanto, entende-se que bolhas menores e estáveis promovem um corpo de espuma de melhor estabilidade (Aldrich & Feng, 2000).

A estabilidade das bolhas se deve às forças de repulsão eletrostática entre os radicais polares das moléculas surfactantes, ao mesmo tempo em que as forças de Van der Waals as atraem pela diferença de pressão, como pode ser visto na Figura 5 (Farajzadeh *et al.*, 2008).

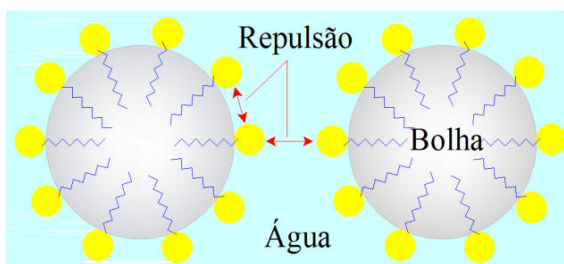


Figura 5. Forças de repulsão matêm a estabilidade da bolha para evitar a coalescência.

O posicionamento das moléculas surfactantes ao produzirem as forças de repulsão quando duas bolhas se aproximam, ajudam a manter a estabilidade da bolha evitando a

coalescência. O arranjo molecular dos espumantes contribui para que as bolhas formem um agregado de espumas na parte superior da célula de flotação (Farajzadeh *et al.* 2008).

3.3.1 Colisão

Para que ocorra a flotação é necessário que haja a colisão entre bolhas de ar e partículas minerais. A turbulência do sistema aumenta a probabilidade de aproximação entre bolha/partícula. Quando o sólido se aproxima da bolha, a elasticidade resulta em deformação na superfície da bolha no momento do choque. A probabilidade de colisão pode ser determinada de acordo com a Equação 2 (Oliveira, 2007; Baltar, 2008).

$$P_c = (D_p/D_b)^2 \quad \text{Eq. [2]}$$

em que:

P_c – probabilidade de colisão;

D_p – diâmetro da partícula;

D_b – diâmetro da bolha de ar.

A influência do tamanho de bolhas na colisão ainda é pouco estudada, todavia, um trabalho desenvolvido por Liu e Schwars (2009), mostrou que o aumento do tamanho das partículas minerais ou a redução do tamanho das bolhas aumenta a probabilidade de colisão de forma significativa nos processos de flotação. Outro fator importante que contribuiu para o aumento da probabilidade de colisão foi o crescimento da turbulência.

3.3.2 Adesão

Os fenômenos que ocorrem na etapa de adesão têm caráter termodinâmico, no qual a energia livre do sistema na nova interface formada (sólido/gás), gera um ângulo de contato deve ser maior que zero ou a tensão líquido/gás tem que ser maior que a tensão do sólido. Para que a adesão ocorra espontaneamente, segundo Baltar (2008), a energia livre do sistema na nova interface deve ser menor do que as energias livres existentes na interface anterior, assim a probabilidade de adesão pode ser expressa pela Equação 3.

$$P_a = t_c/t_i$$

Eq. [3]

em que:

P_a – probabilidade de adesão;

t_c – tempo de contato;

t_i – tempo de indução.

A adesão ocorre de forma seletiva, quando às partículas hidrofobizadas são capturadas e formam um agregado que deve ser estável o que se refere aos fenômenos de coalescência e ao não colapso do agregado.

O sucesso de adesão está diretamente ligado aos fenômenos hidrodinâmicos no sistema de flotação, pois a probabilidade de adesão aumenta quando se reduz o tamanho da bolha ou da partícula. Esta redução promove um aumento da área de contato para aderir à superfície da bolha.

Na adesão, as partículas situam-se entre a interface líquido/gás, em que as moléculas de água estão em constante deslocamento no filme da bolha (Santos, 2010). Na Figura 6 elucidam-se as etapas de adesão relacionada ao tamanho de bolha, quando uma partícula é hidrofobizada e a outra é hidrofílica. A partícula hidrofílica colide com a bolha, mas não se fixa na interface, enquanto a partícula hidrofobizada colide e adere espontaneamente.

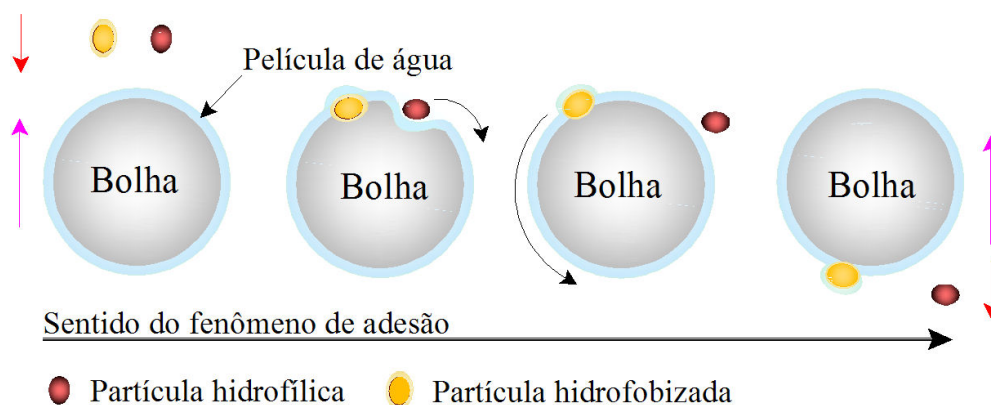


Figura 6. Fenômenos que ocorrem no processo de adesão entre uma partícula hidrofobizada e outra naturalmente hidrofílica.

Segundo Dobby (1984) *apud* Santos (2010), a probabilidade de adesão está relacionada ao tamanho de bolha, tamanho de partícula, propriedade de superfície das fases dispersas, temperatura, propriedades físico-químicas da fase contínua e das condições hidrodinâmicas.

A influência do tamanho das bolhas durante a adesão reúne fenômenos cinéticos e termodinâmicos. Na etapa de adesão, a fixação da partícula deve ser espontânea. Além da aderência natural esta partícula se manterá na superfície da bolha por determinado tempo para ser transportada até a camada de espuma sem que o agregado entre em colapso. O tamanho da bolha, neste processo, tem fundamental importância, pois o tamanho estável da bolha vai fazer com que o agregado passe pelas três fases da adesão (fixação espontânea, tempo de indução ideal e estabilidade do agregado) com sucesso até o corpo da espuma.

Uma investigação realizada por Nguyen *et al.* (1998, 2006), mostra que o efeito do tamanho de bolhas na adesão foi maior quando as bolhas passaram de 1,2 mm para 2 mm de diâmetro, mostrando que a probabilidade de adesão só pode aumentar se houver um crescimento no diâmetro das bolhas até um determinado tamanho ou reduzindo-se o tamanho das partículas a serem flotadas.

3.3.2.1 Ângulo de Contato

O ângulo de contato, também conhecido como o ângulo de molhabilidade, é uma característica que identifica o grau de hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade nos sólidos. O ângulo de contato depende da tensão superficial nas interfaces sólido/gás, líquido/gás e sólido/líquido. O ângulo de contato é formado quando a contração ou espalhamento de uma gota de água, na superfície do sólido, é exposto ao ar (Figura 7).

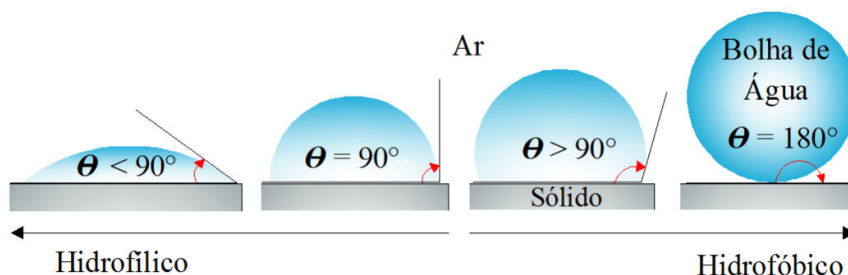


Figura 7. Ilustração do comportamento do ângulo de contato que se forma em sólidos hidrofílicos e hidrofóbicos.

Quando as forças de tensão estabilizam, surge um ângulo tangencial que permite determinar a variação da energia livre pela equação de Young-Dupre (Equação 4). A medida do ângulo de contato pode facilitar o entendimento de diversos fenômenos como adsorção, flotação, adesão e problemas gerais da química coloidal. Podendo auxiliar no conhecimento das propriedades de superfície da partícula, possibilitando alterar as características conforme a necessidade do processo (Rabockai, 1979 apud Silva *et al.*, 2007).

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos\theta - 1) \quad \text{Eq. [4]}$$

em que:

ΔG – variação da energia livre;

γ_{LG} – tensão superficial da interface líquido/gás;

$\cos\theta$ – cosseno do ângulo formado entre o sólido e a bolha de água.

Neste sentido, pode-se dizer que o ângulo de contato é a medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido, podendo ser definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Quando estes se encontram com uma terceira fase (gás) disponibiliza uma nova interface sólido/gás (Behrin *et al.*, 2004).

A determinação do ângulo de contato pode contribuir com informações importantes, como por exemplo: quando uma superfície de sólido é molhável o sólido possui muita energia livre na superfície e, portanto essa característica identifica o sólido como sendo uma partícula hidrofílica. O inverso também ocorre com partículas que possuem pouca energia de

superfície, identificando uma superfície não-molhável e caracterizando-a como um sólido hidrofóbico (Wolf *et al.*, 2005; Toshev e Platikanov, 2006).

Na flotação, o ângulo de contato surge na colisão partícula/bolha, quando as interfaces sólido/líquido e líquido/gás dão origem a uma nova interface sólido/gás devido às três fases (sólido, líquido e gás) na flotação serem bem definidas. De fato, os fenômenos envolvidos para gerar a nova interface devem ocorrer quando a energia potencial na nova interface é mínima. A espontaneidade ocorre na adesão bolha/partícula em minerais hidrofóbicos (Taggart, 1945).

A finalidade do ângulo de contato é identificar se uma partícula irá aderir espontaneamente ou não na superfície da bolha quando ocorrer a colisão. O grau de hidrofobicidade da partícula identifica se o sólido possui característica de superfície para ser naturalmente flotado ou se há necessidade de modificar a estrutura química de superfície do mineral.

3.3.3 Transporte

O sistema de transporte na flotação ocorre quando o agregado bolha/partícula apresenta densidade relativa menor que a solução aquosa, promovendo o deslocamento para a superfície da solução. Em termos hidrodinâmicos o deslocamento é favorecido quando a pressão que atua por baixo da bolha é maior a pressão na região superior. O agregado bolha/partícula deve apresentar boa estabilidade para transportar as partículas hidrofóbicas até ao corpo da espuma, mas se o agregado entrar em colapso e causar a ruptura, a eficiência de flotação passa a ser prejudicada (Shi e Zheng, 2003).

O transporte ocorre após a colisão e a adesão, arrastando o agregado até a superfície da coluna de flotação. No topo da espuma da coluna de flotação o agregado bolha/partícula pode sofrer coalescência e todas as partículas que estavam aderidas naquela região passam para fase líquida podendo ficar retidas na espuma. Desta forma a probabilidade de transporte pode ser determinada pela Equação 5 (Gourram-Bradi, *et al.*, 1997; Ata *et al.*, 2003; Seaman *et al.*, 2004 apud Baltar, 2008).

$$P_t = (1 - P_D)^2 \quad \text{Eq. [5]}$$

em que:

P_t = probabilidade de transporte;

P_D = probabilidade de ruptura do agregado (bolha/partícula).

O papel do tamanho da bolha é fundamental no transporte da partícula até a camada de espuma. De fato, a partícula só irá ser transportada se a força de empuxo da bolha for maior que o peso da partícula. Desta forma, entende-se que quanto maior o tamanho da bolha em relação ao tamanho da partícula, maior será a probabilidade de sucesso no transporte até a zona da espuma.

Uma investigação sobre o transporte de bolhas na flotação com partículas, realizada por Van Deventer *et al.* (2001) e Seaman *et al.* (2004), mostraram que bolhas com diâmetros pequenos (microbolhas) levam mais tempo para chegar à superfície que as bolhas grandes e que mesmo as bolhas de forte empuxo (maior tamanho) podem retardar o tempo para chegar à camada de espuma quando estão muito carregadas, ou seja, quando transportam partículas pesadas.

3.4 Zonas na Célula de Flotação

3.4.1 Zona de Polpa

Os equipamentos de flotação são dotados de dispersores de ar na zona de polpa para capturar as partículas hidrofóbicas e possibilitar a recuperação das partículas de forma seletiva (Harbort *et al.*, 2004). Os principais parâmetros que influenciam na zona de polpa são: granulometria da partícula; alimentação e percentual de sólidos na polpa, pois estão ligados às características da viscosidade da polpa. A Figura 8 ilustra o momento em que as bolhas capturam as partículas hidrofóbicas em diferentes granulometrias na zona de polpa.

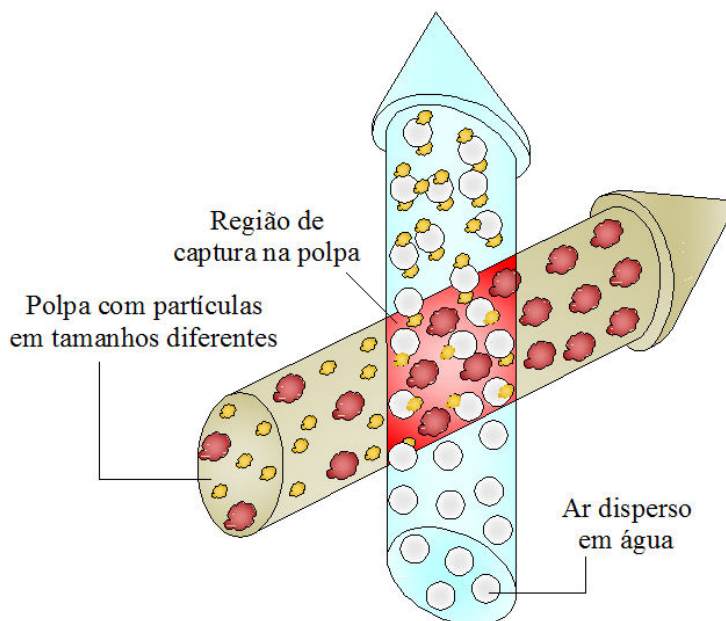


Figura 8. Detalhe da região de captura na zona de polpa.

A zona de polpa é responsável pelos primeiros eventos de seletividade na flotação. As três etapas da flotação (colisão, adesão e transporte) ocorrem nessa zona sob forte agitação (Seaman *et al.*, 2004).

3.4.2 Zona de Espuma

A zona de espuma é responsável pelo transporte das partículas que foram capturadas na zona de polpa. A recuperação nesta região (Equação 6) ocorre em função do tempo de residência (τ) na zona de espuma, que por sua vez é determinado pela taxa de aeração (Q_a), a taxa de fluxo da célula (Q_c), o corte transversal da área da célula (A), a altura da camada de espuma (h), e (f) que é um fator de flotabilidade determinado por reagentes espumantes e tamanhos de partícula minerais (Harbort *et al.*, 2004).

$$R_f = f \cdot \tau = f \cdot A \cdot h / (Q_a + Q_c) \quad \text{Eq. 6}$$

Dentre os principais fatores que influenciam nas características da espuma estão: densidade de espuma, temperatura, espessura da membrana da película d'água, tipo e concentração do espumante e tamanho de bolhas.

Alguns fenômenos que ocorrem na zona da espuma ainda são pouco estudados, como a movimentação das moléculas dos surfactantes na superfície da espuma e o efeito Marangoni, que interfere nos escoamento das partículas que foram arrastadas pelas bolhas contaminando o concentrado. Partículas com granulometria finas e hidrofílicas quando próximas a zona de espumante, podem ser arrastadas até a superfície.

Desta forma, quando as partículas hidrofílicas escoam sem impedimento, tem como resultado uma espuma com boas características para o processo de flotação em questão (Shi e Zheng, 2003; Xu *et al.*, 2003). Na Figura 9 está esquematizado o escoamento de partículas hidrofílicas nas lamelas existentes na camada da espuma, e quando a água é drenada as partículas hidrofóbicas permanecem fixadas às cavidades de ar (bolha).

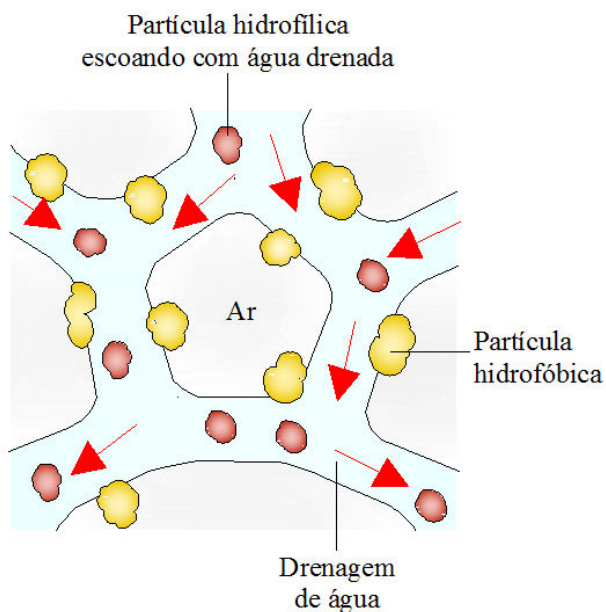


Figura 9. Escoamento de sólidos hidrofílicos com sólidos hidrofóbicos fixos na espuma.

O efeito Marangoni ocorre quando a gravidade exerce um gradiente de pressão que empurra as moléculas de água para a região inferior da bolha. O deslocamento das moléculas de água arrasta as moléculas do espumante para a região inferior da bolha (Xu *et al.*, 2003). A movimentação das moléculas bem como o efeito Marangoni gerado no agrupamento das moléculas do espumante, estão detalhados na Figura 10.

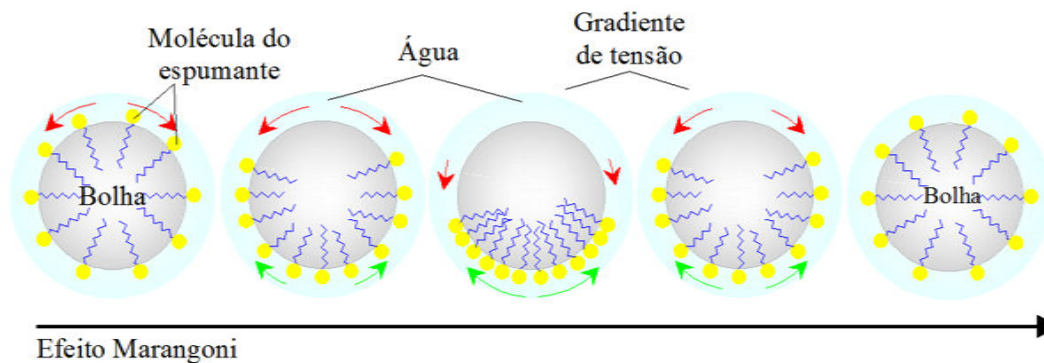


Figura 10. Ilustração do efeito Marangoni exercido entre as moléculas dos espumantes.

A concentração dessas moléculas na região inferior da bolha fez o gradiente de tensão provocar a difusão das moléculas surfactantes. O processo de difusão na região de concentração dessas moléculas faz com que o líquido na camada seja contraído quando o gradiente de tensão for baixo e expandido quando for maior em relação ao gradiente de contração. Este movimento oscilante promove uma constante circulação de moléculas do filme de água na espuma (Tan *et al.* 2005).

3.4.2.1 Estabilidade da Espuma

Dentre os processos de flotação, o controle da espuma é tão importante quanto às outras variáveis operacionais. A estabilidade da espuma está relacionada à espessura da película de água existente entre as bolhas e pela quantidade, tamanho e molhabilidade dos sólidos retidos (Barbian *et al.* 2003).

A natureza da estabilidade da espuma pode ser entendida pelos processos que ocorrem dentro da espuma durante sua formação, inclusive o escoamento de partículas e a drenagem da solução aquosa, que dependem da estabilidade da espuma (Shi e Zheng, 2003).

Quando a espuma mantém a altura do seu corpo estável por um tempo muito longo, diz-se que a espuma é bastante estável. No entanto, espumas com tempo de vida longo prejudicam o escoamento das partículas hidrofílicas e a drenagem da solução aquosa contaminando o concentrado. Por outro lado, se a espuma possui um tempo de vida curto, ou seja, quando o corpo da espuma se deforma muito rápido ao ponto de reduzir a altura do corpo da espuma em 50%, também prejudica a flotação. Neste caso, ocorre a deformação da parte superior da espuma e as partículas hidrofóbicas se desprendem da bolha, ficando

vulneráveis para serem drenadas com as partículas hidrofílicas promovendo uma redução na eficiência de flotação (Aktas *et al.*, 2008).

Do ponto de vista termodinâmico as espumas são instáveis e tendem atingir a estabilidade próxima a concentração micelar crítica (CMC) das moléculas surfactantes. No caso dos reagentes espumantes de flotação, a cadeia orgânica é complementada com os coletores, permitindo assim atingirem a CMC com pouca massa de espumante no processo.

Outro fator que dificulta o entendimento na estabilidade da espuma é a existência de uma terceira fase (partículas sólidas) que compõe a espuma. Em geral, as partículas finas agem eficazmente como "tensoativos sólidos" tendendo a estabilizar a espuma. Neste sentido, pode-se dizer que no sistema de flotação a ocorrência de sólidos finos, tensão superficial, propriedades reológicas de superfície, elasticidade da película de espuma são fatores que geram efeitos significativos na estabilidade das espumas (Wang e Yoon, 2008).

3.4.2.2 Película de Água

As moléculas dos espumantes se organizam na interface líquido/gás. Quando duas bolhas se aproximam na zona de espuma são repelidas pelas forças de resistência da parte polar das moléculas dos espumantes, gerando um aglomerado de bolhas e dando origem a películas de água (filmes ou lamelas).

Ao surgirem às lamelas entre as bolhas, que são hidratadas pelo líquido presente no corpo da espuma, a água é favorecida para ser drenada. A rigor, lamelas grossas favorecem a drenagem do líquido com mais facilidade, comumente situadas entre bolhas pequenas e grandes, com tendência à formação de lamelas finas que desfavorecem a drenagem (Bulatovic, 2007).

A drenagem da água ocorre sob influência da gravidade e da tensão superficial. Quanto menor a tensão superficial, mais larga são as lamelas e melhor será a drenagem. No entanto, as bolhas que chegam ao corpo da espuma devem transportar uma quantidade significativa de moléculas de água, para manter a espuma hidratada, pois caso a drenagem seja maior que a hidratação, a película de água fica fina desidratando as bolhas e levando-as ao colapso (Grau *et al.*, 2005).

3.4.3 Influência das Partículas

São inúmeros os fatores que causam efeitos na estabilidade das espumas. Substâncias ativas na solução, partículas hidrofóbicas, percentual de sólido e tamanho de bolha, são fatores que tem maior influência na estabilidade da espuma. Além disso, as questões da aeração e tensão superficial na interface líquido/gás, também se relacionam com a estabilidade da bolha (Subrahmanyam e Forssberg, 1998).

Segundo Aktas *et al.* (2008), quanto maior a hidrofobicidade do sólido, maior é a estabilidade da espuma. A estabilidade da espuma, além de estar relacionada à hidrofobicidade, depende também do tamanho da partícula que, quando grande, tende a deixar a espuma instável.

Livshits e Dudenkov (1965), relataram que partículas esféricas e hidrofóbicas causam efeito na coalescência da espuma, por facilitarem uma ponte entre as duas faces das lamelas finas, tendendo a desestabilizar a espuma no sentido de diminuir seu volume.

3.4.3.1 Tamanho das Partículas

Muitos estudos sobre o efeito do tamanho das partículas vêm sendo realizados com a finalidade de melhorar a eficiência dos processos de flotação. Não há uma granulometria específica que determine se uma partícula é grossa ou fina, embora na prática de flotação seja conhecido que as frações grossas (1.000 a 75 μm) e finas (<10 μm), do minério desfavorecem a eficiência do processo (ver Tabela 1) (Knelson, 1998; Rodrigues, 2004).

De acordo com Rodrigues (2004), a baixa eficiência na flotação dos finos está relacionada à dificuldade de colisão entre partícula/bolha. Outros fatores como aumento da rigidez da espuma, aumento do consumo de reagentes, maior viscosidade da polpa, maior energia superficial promove adsorção não seletiva e baixa velocidade de precipitação, são fatores que desfavorecem a flotação dos finos (Preuss e Butt, 1998; Baltar, 2008).

Dentre os mecanismos relacionados à eficiência de flotação a estabilidade da espuma também é prejudicada. Entende-se que partículas grossas promovem mais instabilidade na espuma que as partículas finas. As análises dos estudos realizados por Aktas *et al.* (2008) sobre o efeito dos sólidos na estabilidade da espuma, constatam que partículas com aproximadamente 300 μm de diâmetro deixam a espuma três vezes menos estável que espumas contendo partículas com diâmetro de aproximadamente 100 μm .

3.4.3.2 Influência da Concentração do Espumante

Sabe-se que os espumantes são reagentes redutores de tensão superficial na interface líquido/gás. Nos processos de flotação, a diminuição da tensão superficial pelos surfactantes pode reduzir a coalescência e estabilizar o diâmetro de bolha, da mesma forma, que a espuma na parte superior da célula de flotação.

A influência da concentração do espumante nos tamanhos de bolhas ocorre de forma expressiva. Azgomi *et al.* (2007) estudaram o comportamento de diferentes espumantes aplicados à flotação e constataram que o tamanho das bolhas diminui com o aumento da concentração do espumante. Os diferentes espumantes, devido suas características particulares como composição, comprimento da cadeia, densidade entre outras, podem gerar bolhas com vários tamanhos para uma mesma concentração. Este fenômeno também foi notado por Laskowski *et al.* (2003).

Por outro lado, o mecanismo que mantém as bolhas estáveis pode ser também justificado pela redução da coalescência nas bolhas. A estabilidade e geração de bolhas com tamanho menores, produzidas com o aumento da concentração, estão diretamente ligadas aos fenômenos de coalescência, evitada pela redução da tensão superficial. A redução do tamanho de bolhas tem um limite, essa limitação é conhecida como concentração crítica de coalescência (CCC) (Cho e Laskowski, 2002).

4 EXPERIMENTAL

A primeira parte do trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), utilizando o equipamento e software Hydromess para investigar a influência do espumante no diâmetro de bolha. Já a segunda parte do trabalho foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (LPMR-IFRN), onde foram feitos os ensaios de flotação visando definir o efeito coletor dos espumantes e a estabilidade da espuma.

Durante as atividades experimentais alguns parâmetros operacionais foram mantidos constantes como:

- a) o fluxo de ar, mantido em $122 \text{ cm}^3/\text{min}$, para todos os ensaios com aeração comum a todas as etapas;
- b) a velocidade de sucção, mantida em aproximadamente $1,5 \text{ m/s}$, para os ensaios que fizeram uso do conjunto capilar/sonda fotoelétrica;
- c) a granulometria mantida em $8,74 \text{ }\mu\text{m}$ para a calcita e $42 \text{ }\mu\text{m}$ para grafita, empregados nos ensaios de flotação.

4.1 MATERIAL

4.1.1 Reagentes

Foram utilizados três reagentes espumantes (metil-isobutil-carbinol ou MIBC – fabricado pelo CYTEC, Óleo de Pinho ou α -Terpinol – fabricado por Hercules Yarmor F e um Éter Glicólico – fabricado pela Flomin Inc). As soluções foram preparadas variando a concentração entre 0 a 50 ppm de espumantes em água destilada. A varredura da concentração dos espumantes foi mantida a mesma para os ensaios de tamanho de bolha, tensão superficial e flotação. A escolha das concentrações foi baseada em pesquisas de revistas e periódicos uma vez, que esta, é considerada a concentração próxima do que a indústria utiliza nos processos de flotação.

Nos cálculos para diluição da concentração dos espumantes foram usados os valores da densidade (ρ), da massa (m) e do volume (V) para fazer a solução mãe. Os valores da

solução mãe para se obter as diluições nas concentrações entre 10 a 50 ppm, estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições para simulação da determinação de concentração do espumante em ppm.

Parâmetro	MIBC	α -Terpinol	Éter Glicol	Unidade
ρ	0,803	0,807	0,954	g/cm ³
m	0,209	0,2110	0,283	g
V	0,2604	0,262	0,297	ml

A Equação 7 foi empregada para encontrar as proporções de diluição das soluções dos espumantes.

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad \text{Eq. [7]}$$

Desta forma, com base na solução mãe foram obtidas as concentrações entre 10 a 50 ppm.

4.1.2 Amostras

Foram utilizadas amostras de grafita e de calcita com elevada pureza para os testes de flotação. Usou-se uma grafita comercial com granulometria definida da marca Vonder e uma calcita oriunda da Mina Brejuí localizada em Currais Novos/RN.

4.1.3 Equipamentos

Sistema Hydromess, composto de sonda fotoelétrica e capilar de vidro com diâmetro interno de 0,8 mm, usado para medir o tamanho de bolhas.

Tubo de Hallimond modificado com diâmetro de 1", dotado de placa porosa (10 μ m), foi empregado nos testes de flotação.

Tensiômetro, marca Krüss, modelo K100, disponível, usado para medir a tensão superficial das soluções.

Analizador de Tamanho de Partículas a Laser, marca MALVERN, modelo *Mastersizer* 2000, empregado na caracterização da grafita e da calcita.

Medidor de pH, marca Digimed, modelo DM-22 (Figura 11) disponível no Laboratório de Tecnologia de Materiais da UFRN, que foi usado para aferir os valores de pH das soluções no estudo do efeito do pH no tamanho de bolhas.



Figura 11. Medidor de pH utilizado para a aferição de pH das soluções.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Descrição da Técnica Hydromess

O equipamento dispõe de *software Hydromess* e sonda fotoelétrica que é constituída de duas células luminosas e dois fototransistores acoplados a um capilar de vidro. Uma sucção, a velocidade constante, gerada no capilar de vidro, aspira uma série de bolhas que passam pela sonda. A célula luminosa 1, que fica a uma distância “a” de 2 mm da célula luminosa 2, com inclinação de 90° entre elas, emite os feixes de luz para os fototransistores, que se encontram alinhados com as células luminosas. Estas detectam, com auxílio do índice de refração das fases, o início e o fim do elipsóide-cilíndrico dentro do capilar de vidro. O modelo para o entendimento deste fenômeno pode ser observado na Figura 12.

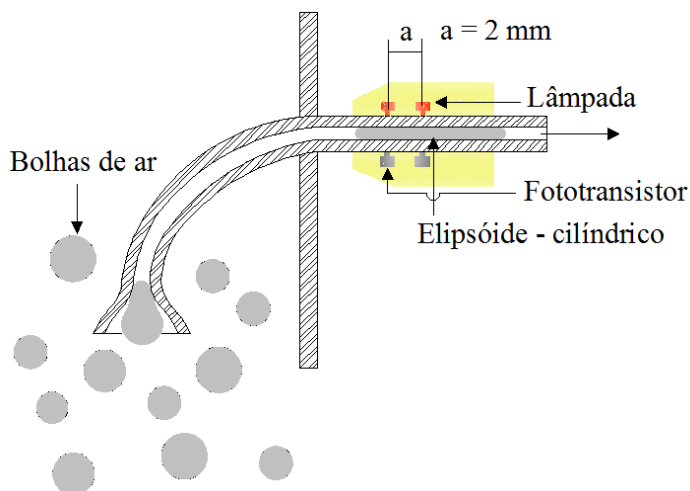


Figura 12. Sonda de sucção fotoelétrica para captura de bolhas de ar e formação de elipsóide-cilíndrico (Imagem ilustrativa: Paulo *et al.*, 2003).

O modelo de uma bolha (cavidade) de ar deformada no capilar de vidro sem o filme da fase contínua é detalhada na Figura 13. O limiar idealizado é equivalente à metade da esfera, sendo que de um lado, certo volume da fase contínua é medido com a elipse porque a sonda registra somente o comprimento de um cilindro marcado pelo início de ajuste, que regula o sinal para fazer os volumes das duas extremidades equivalentes (Paulo, 1996).

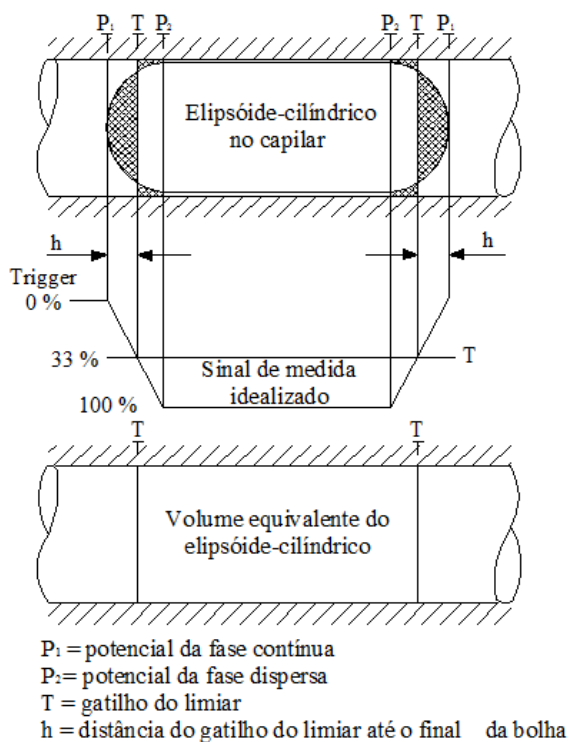


Figura 13. Partícula de ar deformada no capilar para leitura com sinal idealizado do cilindro-elipsóide (Imagem ilustrativa: Paulo *et al.*, 2003).

O *software* do equipamento faz uma varredura para identificar os índices de refração das fases, que serve para comparar as diferenças da tensão registradas nos fototransistores. A variação da tensão no fototransistor relacionada à tensão da lâmpada é ilustrada na Figura 14. Essas variações possuem um ponto de inflexão na curva em determinado valor da tensão da lâmpada, que corresponde ao momento em que a tensão aumenta devido à interferência da passagem da bolha. Isso ocorre devido ao índice de refração da fase contínua ser maior que o da fase dispersa.

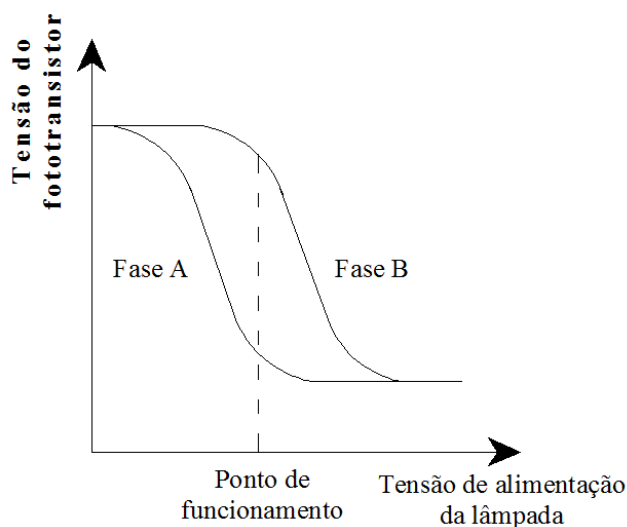


Figura 14. Variação da tensão do fototransistor que registra o ponto de leitura em que ocorre a perturbação dos feixes luminosos registrados pelo fototransistores (Imagem ilustrativa: Paulo *et al.*, 2003).

Quando o elipsóide cilíndrico (Figura 12) passa pelos feixes das células luminosas, provocando uma perturbação no sinal feito através da leitura do índice de refração da fase contínua, dois fototransistores detectam o início e final da interferência do sistema. O sinal bruto é tratado e convertido em sinal quadrado para determinar o tempo de passagem do elipsóide cilíndrico diante das células 1 (t_1) e 2 (t_2). A possível decalagem entre os sinais gerados pelas células 1 e 2 é designada pelos tempos t_3 e t_4 respectivamente (Figura 15).

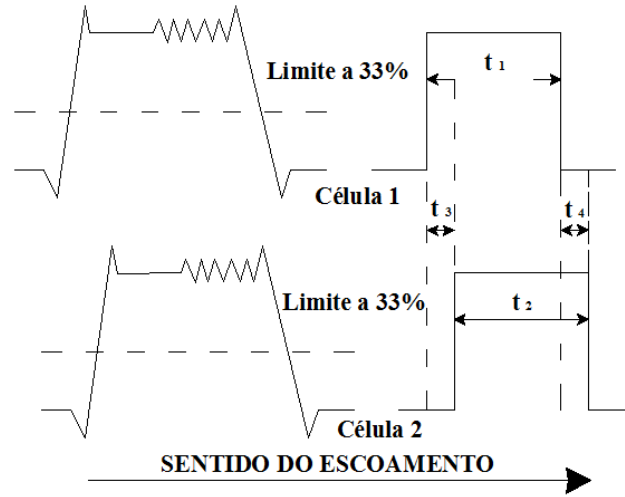


Figura 15. Leitura do sinal bruto e transformação em sinal quadrado (Imagem ilustrativa: Paulo *et al.* 2003).

Segundo Paulo (1996), a velocidade de sucção da sonda (U_{asp1} e U_{asp2}) pode ser calculada pela Equação 8. No caso ideal em que t_3 e t_4 são idênticos, as velocidades de sucção são iguais. Desta forma, quando o elipsóide cilíndrico formado no capilar de vidro apresentar intervalo conveniente, a sonda pode determinar o comprimento (l) pela Equação 9.

$$U_{asp1} = \frac{a}{t_3} \text{ e } U_{asp2} = \frac{a}{t_4} \quad \text{Eq. [8]}$$

$$l = U_{asp1} \cdot t_1 \text{ ou } l = U_{asp2} \cdot t_2 \text{ (para } t_1 = t_2) \quad \text{Eq. [9]}$$

em que:

a – distância entre as duas células luminosas;

t_3 e t_4 – obtidos com base nas diferenças dos tempos t_1 e t_2 entre as duas células (conforme figura 5);

l – comprimento do elipsóide cilíndrico (gota deformada no interior do capilar);

t_1 e t_2 – tempo de passagem do elipsóide cilíndrico diante das células luminosas 1 e 2.

Se o elipsóide cilíndrico preencher a secção transversal do capilar, o diâmetro da esfera equivalente ao volume da partícula (d_v), que possui o mesmo volume do elipsóide

cilíndrico, pode ser calculado pela Equação 10, onde d_{cap} corresponde ao diâmetro interno do capilar.

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{3}{2} d_{cap}^2 \cdot l} \quad \text{Eq. [10]}$$

A relação do diâmetro da bolha dada pela Equação 10, só é válida se a forma do elipsóide-cilíndrico se aproximar de um cilindro. Na prática, as formas arredondadas do elipsóide-cilíndrico devem formar um arco com raio tendendo ao de uma meia esfera nas duas extremidades. No entanto, além das formas idealizadas da bolha, outras variáveis operacionais são levadas em consideração, tais como a velocidade de sucção no capilar, que deve ser aproximadamente de $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ e os efeitos de coalescência. O comprimento do elipsóide-cilíndrico não pode ser menor que 5% ou maior que 15%, valores esse proporcionais ao diâmetro interno do capilar.

Estes dois fatores são os que comumente geram o maior número de erros na leitura do diâmetro médio de bolha que pode ser resultante da não uniformidade constante da velocidade de sucção ou dos limites de comprimento do elipsóide. Quando os erros são identificados pelo *software* o programa identifica os elipsóide-cilíndricos fora dos limites de leitura por considerar como medida ruim, e o número bolhas que se enquadram dentro das variáveis de leitura são considerados como medida ideal (Paulo *et al.*, 2003).

Após tratar o sinal bruto e transformar em sinal quadrado, o *software* de aquisição gera três tipos de medidas de diâmetros característicos determinados pelas Equações 11, 12 e 13.

- o diâmetro médio aritmético $d_{2,1}$, chamado no programa $d_{1,0}$;

$$d_{1,0} = M_{1,0} \quad \text{Eq. [11]}$$

- o diâmetro médio hidrodinâmico $d_{3,2}$, chamado no programa $d_{1,2}$;

$$d_{1,2} = M_{1,2} = \frac{M_{3,0}}{M_{2,0}} \quad \text{Eq. [12]}$$

- o diâmetro de Sauter $d_{4,3}$, no programa chamado $d_{1,3}$;

$$d_{1,3} = M_{1,3} = \frac{M_{4,0}}{M_{3,0}} \quad \text{Eq. [13]}$$

O diâmetro de Sauter é uma medida dada pela s expressões de 14 a 15 o momento ($M_{m,r}$) resulta das seguintes expressões:

$$M_{m,r} = \int_0^{\infty} d^m q r(d) dd \quad \text{Eq. [14]}$$

$$M_{m,r} = \frac{M_{m+r,0}}{M_{r,0}} \quad \text{Eq. [15]}$$

em que:

$M_{m,r}$ – números inteiros que determinam o tipo de diâmetro característico (número área e volume);

d – diâmetro médio da gota;

q – função de distribuição de densidade em número, área ou volume;

dd – variação de diâmetro médio da gota.

Na prática, o *software* gera os três tipos de diâmetros característicos calculados pelas Equações 11, 12 e 13. Estes diâmetros são denominados: diâmetro médio obtido com auxílio da distribuição da densidade em número de bolhas ($d_{1,0}$) ou diâmetro médio aritmético; diâmetro médio obtido considerando a distribuição da densidade em área de bolhas ($d_{1,2}$) ou diâmetro médio hidrodinâmico e o diâmetro médio obtido baseando-se na distribuição da densidade em volume de bolhas ($d_{1,3}$) ou diâmetro de Sauter.

Após a coleta e distribuição das respectivas determinações e distribuição de tamanhos característicos, o *software* plota os dados em gráfico para as três medidas previstas em termos de q_m . As funções que representam as frequências de distribuição são apresentadas nas Equações 16 a 18.

- Frequência de distribuição do diâmetro médio aritmético;

$$q_0(d_j) = \frac{N_j}{N \Delta d} \quad \text{Eq. [16]}$$

- Frequência de distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico;

$$q_2(d_j) = \frac{d_j^2 N_j}{\Delta d \sum_{j=1}^M d_j^2 N_j} \quad \text{Eq. [17]}$$

- Frequência de distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico.

$$q_3(d_j) = \frac{d_j^3 N_j}{\Delta d \sum_{j=1}^M d_j^3 N_j} \quad \text{Eq. [18]}$$

Para expressar as equações entre 16 a 18, d_j é o melhor diâmetro de um intervalo de classes de bolhas j . O N_j corresponde ao número de bolhas de uma determinada classe e o Δd é a variação do diâmetro destas classes.

O programa *Hydromess* também calcula as variações padrões $S_{1,0}$, $S_{1,2}$ e $S_{1,3}$ que exprimem o desvio padrão estimado nas Eq. [19, 20 e 21].

- Desvio padrão da distribuição do diâmetro médio aritmético;

$$S_{1,0} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (d_j - d_{1,0})^2 q_0(d_j) \Delta d} \quad \text{Eq. [19]}$$

- Desvio padrão da distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico;

$$S_{1,2} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (d_j - d_{1,2})^2 q_2(d_j) \Delta d} \quad \text{Eq. [20]}$$

- Desvio padrão da distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico.

$$S_{1,3} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (d_j - d_{1,3})^2 q_3(d_j) \Delta d} \quad \text{Eq. [21]}$$

Com as informações compiladas, o *software* gera os dados para visualização na forma de gráfico ou impresso. A análise dos gráficos (Figura 16) revela que os valores são expressos em milímetros no eixo das abscissas e no eixo das ordenadas os valores são expressas em frequência, nos quais um determinado número de bolhas obtém o mesmo diâmetro. O maior pico observado no gráfico exprime o diâmetro médio de bolhas (d_{50}) seguido do desvio padrão (S) e o erro (Error).

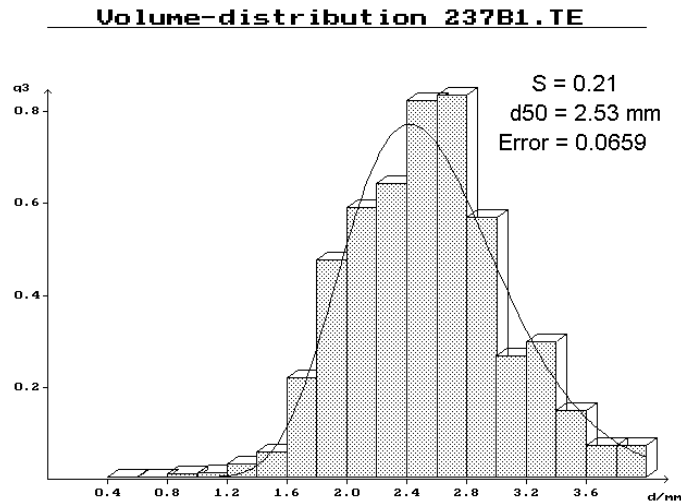


Figura 16. Distribuição da curva de tamanho de bolhas com o diâmetro em mm no eixo das abscissas e a frequência da distribuição no eixo das ordenadas.

4.2.2 Determinação do Tamanho de Bolhas

Para caracterizar o diâmetro médio de bolhas, foi usado aparato experimental com tecnologia desenvolvida pela *TU Clausthal (Technische Universität Clausthal)* da Alemanha. A tecnologia faz uso de equipamento e *software* de aquisição *Hydromess® 1.40*, disposto no Laboratório de Tecnologia de Materiais do Departamento de Engenharia Química da UFRN, que estima o diâmetro médio de bolha combinando a interface capilar/sonda fotoelétrica. O

resultado das leituras das bolhas capturadas é enviado por sinal elétrico baseado nos índices de refração das fases do sistema.

O aparato é composto por capilar de vidro, sonda fotoelétrica, coluna de flotação, kitazato, válvula de escape para controle da velocidade de aspiração das bolhas, bomba de vácuo acoplado ao kitazato para gerar vácuo e sucção das bolhas no capilar de vidro imerso na solução, aerador em placa porosa e rotâmetro para controlar fluxo de ar que entra no sistema. A ilustração do aparato em bancada de laboratório para operação é detalhado na Figura 17.

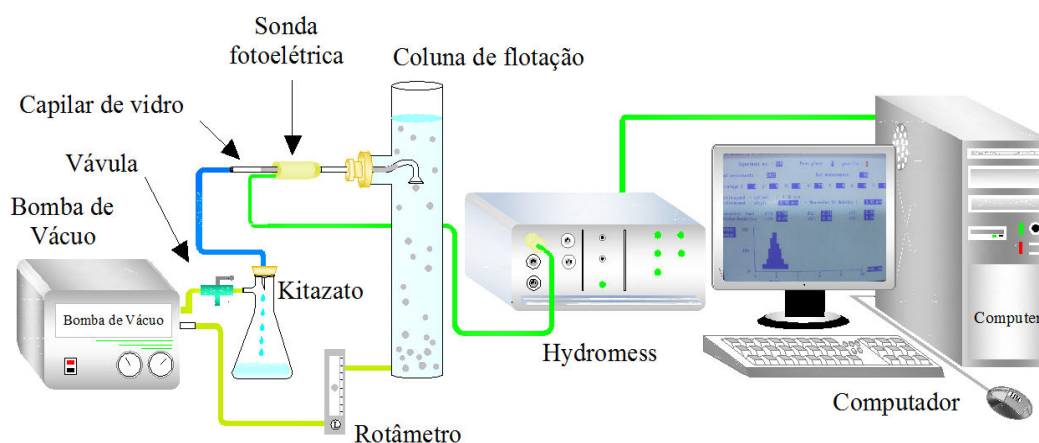


Figura 17. Aparato para determinação do diâmetro médio de bolhas pela técnica do *Hydromess* em coluna de flotação.

Foram estimados diâmetros de bolhas para os três reagentes distintos, variando-se a concentração do espumante. Usou-se água destilada com pH natural. Adotaram-se os seguintes procedimentos para a determinação do tamanho de bolhas:

- preparo das soluções dos reagentes;
- montagem do aparato - os capilares de vidro utilizados na sonda possuem diâmetro interno de 0,8 mm;
- calibração automática do equipamento para determinação dos índices de refração;
- a velocidade de sucção foi ajustada em valores próximos de 1,5 m/s com auxílio de bomba de vácuo;
- ajuste da vazão de ar se manteve constante em $7,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ para todos os ensaios.

Inicialmente, verificou-se a influência da concentração dos espumantes no tamanho das bolhas. As concentrações variaram de 0 a 50 ppm. Em seguida, variou-se o pH entre os valores de 2 a 10, adotando-se a concentração de 10 ppm constante para todos os ensaios da varredura do pH.

Para a regulação do pH foram usados reagentes como ácido clorídrico (HCl) para calibrar o valor do pH ácido e o hidróxido de sódio (NaOH) para calibrar os valores de pH alcalino.

4.2.3 Determinação da Tensão Superficial

Os ensaios para determinar a tensão superficial dos três espumantes investigados foram realizados no Laboratório do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (Lab.NUPEG) da UFRN, através da utilização de um Tensiômetro da marca Krüss, modelo K100. A Figura 18 ilustra o equipamento empregado para as medidas de tensão superficial.

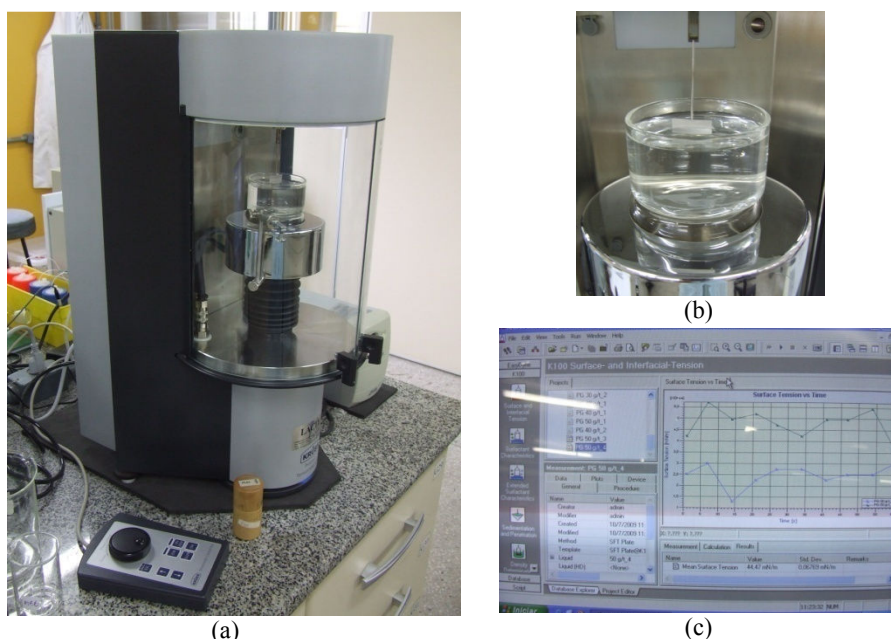


Figura 18. Tensiômetro Krüss, modelo K100, utilizado para realização de ensaios de tensão superficial (a), medido pelo método da placa (b), em que os dados são plotados pelo *software* (c).

O *software* do equipamento faz leitura de 10 pontos para gerar uma média da tensão superficial da solução analisada. As soluções dos reagentes (MIBC, α -TERPINOL e ÉTER

GLICOL) foram preparadas no momento do ensaio visando minimizar possíveis erros de leitura. Os reagentes puros também foram submetidos a ensaios de tensão superficial com o objetivo de comparar com os valores que a literatura fornece. Durante as medidas de tensão superficial houve a necessidade de flamar a lâmina do tensiômetro em chama azul para eliminar possíveis impurezas ou contaminações oriundas de outros ensaios.

4.2.4 Preparação das Amostras

A calcita oriunda da Mina Brejuí localizada em Currais Novos/RN foi submetida a um processo de cominuição em moinho planetário da marca BP Engenharia, modelo CB2-T, disponível no LPMR do IFRN, conforme pode ser observado na Figura 19.



Figura 19. Moinho planetário utilizado para redução de tamanho do mineral de calcita.

O moinho planetário opera em movimentos horizontais circulares. As amostras foram acondicionadas a uma proporção de três quantidades de bolas para uma de massa (3:1). A amostra submetida à cominuição em moinho planetário sofre abrasão entre as bolas e a parede do vaso, fazendo com que as forças cisalhantes desbastem a superfície da partícula reduzindo-a em frações finas.

Uma massa de 200 g de calcita foi submetida à moagem em moinho planetário, com 600 g em massa de bolas de porcelana durante 15 min de operação. Na sequência a calcita cominuída foi passada na peneira de 400 mesh (37 μm) para ser submetida a ensaios de flotação.

4.2.5 Determinação do Tamanho das Partículas

A determinação do tamanho das partículas da grafita e da calcita foi feita em Analisador de Tamanho de Partícula a *laser* (ATP). O equipamento baseia-se no índice de refração da luz *laser* (*Light Amplification by Stimulate Emission of Radiation*). A medida é possível devido à difração da luz *laser* projetada pela partícula formar um ângulo inversamente proporcional ao tamanho da partícula. As análises para as medidas de tamanho de partícula foram realizadas no Laboratório de Química de Interface do Grupo de Tecnologia Mineral da UFPE. O equipamento Granulômetro a *laser*, Malvern, modelo Master Sizer 2000, usado nas análises de tamanho de grão pode ser observado na Figura 20.



Figura 20. ATP-*laser* Malvern, modelo *Master Sizer* 2000 utilizado para caracterização da grafita e calcita.

As amostras foram homogeneizadas e quarteadas para obtenção de alíquota. Uma pequena fração de massa foi submetida ao ATP-*laser* para determinação do tamanho de grão. Tendo em vista que a grafita é um mineral naturalmente hidrofóbico, houve a necessidade de alterar a característica de superfície da partícula de hidrofóbica em hidrofílica, com o auxílio de tensoativo (detergente), objetivando melhorar a molhabilidade da partícula e minimizar possíveis erros de leitura.

4.2.6 Testes de Flotação

Os testes de flotação foram realizados em Tubo de *Hallimond*, com bomba de vácuo acoplada para aeração e rotâmetro a fim de controlar o fluxo de ar, além de kitazato conectado a bomba de vácuo com funil para auxiliar a filtragem da massa flotada. Uma foto ilustrativa do aparato pode ser melhor visualizado na Figura 21.



Figura 21. Aparato composto por Tubo de Hallimond, bomba de vácuo e kitazato empregado nos ensaios de flotação de grafita e calcita.

Para os ensaios de flotação de grafita e calcita as condições operacionais foram mantidas constantes. O sistema foi aerado com fluxo de ar em $7,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ sob temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) e pH da água destilada em 5,8 (natural). As soluções dos espumantes (MIBC, α -TERPINOL e ÉTER GLICOL) tiveram as concentrações variadas entre 0, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm nas condições de diluição conforme descrito no item 3.1.

O tempo de condicionamento assim como o de flotação foi de um minuto. As massas de grafita e calcita foram medidas em balança de precisão com aproximadamente 0,5 g. O material flotado foi filtrado em bomba de vácuo e em seguida, secado em estufa a 85°C para pesagem posterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INFLUÊNCIA DA TENSÃO SUPERFICIAL

Os espumantes investigados (MIBC, α -Terpinol, Éter Glicol) têm o grupamento -OH em uma das extremidade da molécula, se direcionando para a água em um sistema bifásico líquido/gás.

Os ensaios de tensão superficial foram realizados objetivando verificar o poder espumante de cada um dos reagentes estudados, já que a capacidade de abaixamento da tensão superficial está diretamente relacionada ao poder espumante do surfactante.

Os três espumantes, enquanto puro, possuem uma tensão superficial muito baixa conforme pode ser observado na Tabela 4. Os resultados obtidos para tensão superficial dos reagentes puros estão próximos dos valores encontrados na literatura.

Tabela 4. Tensão superficial dos espumantes estudados.

Espumante	Tensão Superficial, mN/m
MIBC	22,7
α -Terpinol	30,2
Éter Glicol	29,6

A tensão superficial das soluções medidas nas concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, e 50 ppm estão relacionadas na Figura 22. Observa-se que, para concentrações até 15 ppm, o MIBC proporciona a maior redução da tensão superficial. A partir da concentração de 15 ppm, o éter glicol aparece com maior poder espumante até a concentração de 40 ppm.

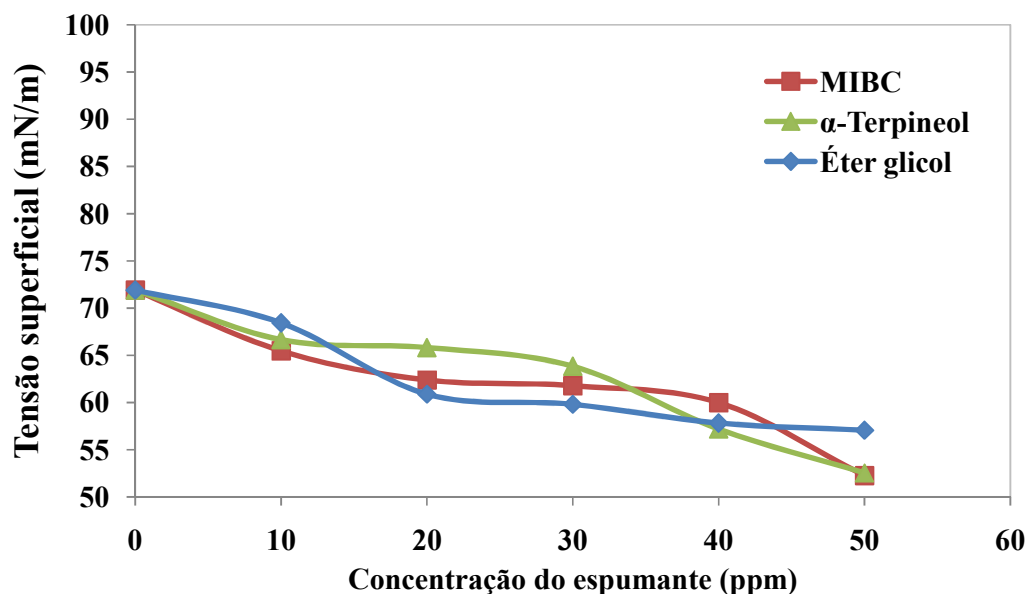


Figura 22. Efeito da concentração do espumante na tensão superficial da solução.

Os resultados confirmam que os espumantes reduzem a tensão superficial devido ao agrupamento das moléculas surfactantes na interface líquido/gás. Pode-se notar também que, com o aumento da concentração do espumante a tensão superficial se reduz a valores próximos daqueles encontrados para os respectivos reagentes. Este conceito foi também mencionado por Bulatovic (2007).

5.2 CAPACIDADE DE PREVINIR A COALESCÊNCIA

Foram realizados ensaios para determinar o tamanho de bolhas objetivando relacionar o tamanho médio das bolhas com a capacidade do espumante em minimizar a coalescência. O fluxo de ar foi mantido constante em $122 \text{ cm}^3/\text{min}$, com o intuito de reproduzir as mesmas condições da forma de bolhas.

A estabilidade das bolhas é atingida quando a concentração do espumante atinge a concentração crítica de coalescência (CCC). Os diâmetros característicos de bolhas foram medidos em equipamento denominado *Hydromess*. Os espumantes MIBC, α -terpinol, éter glicol apresentaram características distintas quanto ao tamanho de bolhas ao variar a concentração para determinar a CCC. A Figura 23 apresenta as curvas dos tamanhos característicos de bolhas onde se pode notar que o diâmetro médio de bolha sem aditivo (reagente espumante) é de 2,71 mm.

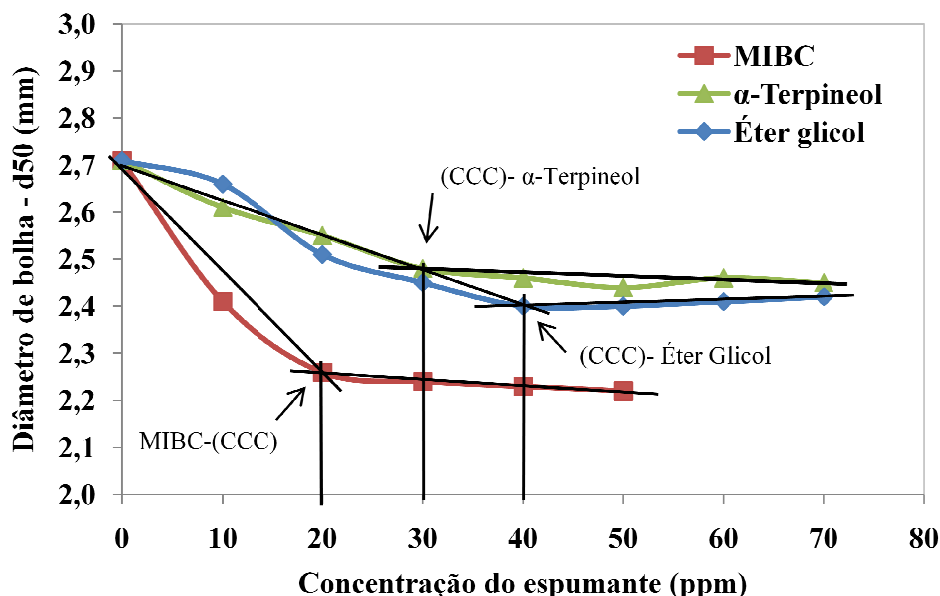


Figura 23. Efeito da concentração do espumante na redução da coalescência e estabilidade do tamanho das bolhas.

A análise dos resultados (Figura 23) mostra que os menores tamanhos de bolha foram obtidos com o MIBC, indicando que esse reagente é o mais eficiente na prevenção à coalescência. A CCC para o MIBC foi obtida na concentração de 20 ppm, na qual o tamanho médio das bolhas foi estabilizado em 2,2 mm, significando que esse é o diâmetro original das bolhas que alimentam a célula de flotação. Pode-se notar que a redução máxima do tamanho das bolhas é de aproximadamente de 18% se comparado ao diâmetro de bolha sem aditivo.

Cho e Laskowski (2002) ao realizarem estudos do efeito dos espumantes de flotação no tamanho de bolhas, reproduziram bolhas com tamanhos de 2,4 mm sem aditivos, com gás pulverizado em placa. A CCC do MIBC, foi encontrada com aproximadamente 10 ppm, promovendo uma redução de aproximadamente 28% no tamanho de bolhas comparado ao tamanho de bolhas geradas em solução sem aditivo.

Vários são os fatores que se diferenciam entre os dois estudos, pode-se citar as condições operacionais e os métodos e equipamentos adotados para a determinação do tamanho de bolhas. No entanto, é importante observar que em ambos os estudos foi comprovada a eficiência do MIBC com relação à proteção das bolhas contra a coalescência.

Entre os três reagentes investigados, o α -Terpinol (óleo de pinho) proporcionou menor capacidade de prevenir a coalescência. Nota-se que a redução máxima do tamanho médio de

bolha após a CCC é de aproximadamente 10% se comparado ao tamanho médio de bolha sem aditivo. Szyszka *et al.* (2006) encontrou a CCC para o α -Terpinol na concentração de 2 ppm com diâmetro de bolha correspondente à CCC em aproximadamente 3,3 mm. As propriedades do α -Terpinol também foram estudadas por Gupta *et al.* (2007), identificando em sua pesquisa que a CCC é atingida para valores em torno de 10 ppm com diâmetros característicos em cerca de 1 mm, produzindo bolhas com até 2 mm em sistema sem aditivo.

Com relação a capacidade de prevenir a coalescência, o Éter Glicol demonstrou ser um pouco mais eficiente do que o α -Terpinol. O tamanho médio de bolhas foi estabilizado em torno de 2,4 mm representando 11% da redução do tamanho de bolha comparado ao diâmetro médio de bolhas medido sem aditivo.

Devido ao fato de que os processos de flotação manipulam o pH da polpa para acentuar a seletividade das partículas, foi necessário investigar o comportamento de bolhas fazendo varredura do pH.

A concentração de espumante escolhida para a série de testes foi de 10 ppm, por se encontrar em uma zona de concentração com grande aplicação na flotação de minerais diversos. Na Figura 24 consta a variação do tamanho das bolhas em função do pH, para os espumantes MIBC, α -Terpinol e Éter Glicol em concentração de 10 ppm.

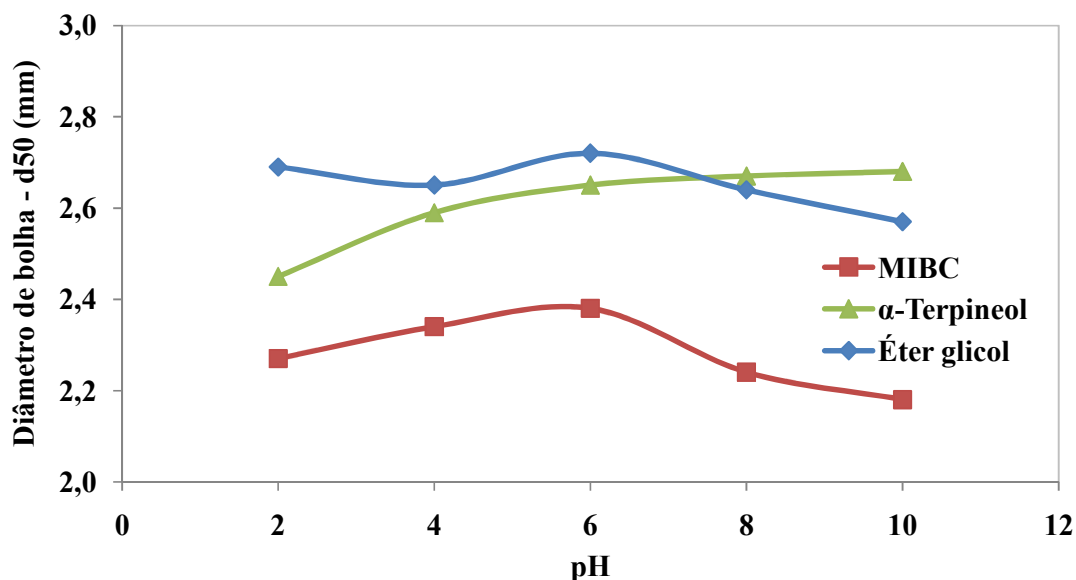


Figura 24. Variação do tamanho médio de bolhas, em função do pH para o MIBC, o α -Terpinol e o Éter Glicol.

Os resultados expressos na Figura 24 confirmam a maior capacidade do MIBC na prevenção à coalescência, já que as bolhas em soluções aquosas com mais espumante possuem os menores tamanhos em toda a faixa de pH estudada. Os tamanhos médios variaram entre 2,2 e 2,4 mm, com o maior tamanho sendo observado em pH próximo ao natural.

O α -Terpinol respondeu com maior sensibilidade com relação à variação de pH, em que os resultados sugerem que o óleo de pinho atua de forma mais eficiente na prevenção à coalescência em meio ácido.

Por outro lado, o éter glicol foi o mais insensível à variação de pH e parece mostrar uma tendência a ser mais eficiente na prevenção à coalescência em meio alcalino. A variação do tamanho de bolha apresenta valores de redução do tamanho de bolha dentro do erro na ordem de 0,09mm.

5.3 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

5.3.1 Granulometria das Amostras

A distribuição de tamanho de partículas das amostras de calcita e grafita pode ser visualizada na Figura 25. A amostra de calcita foi cominuída em moinho planetário durante 15 min, obtendo granulometria de 2,0 μm para o d_{10} , 8,7 μm para o d_{50} e 46,7 μm para o d_{90} , em ATP-Laser. A grafita, com a granulometria original do produto fornecido pelo fabricante, constata granulometria de 13,9 μm para o d_{10} , 43 μm para o d_{50} e 105 μm para o d_{90} , em ATP-Laser. O comportamento da curva de tamanho também pode ser analisado sob o percentual de volume cumulativo.

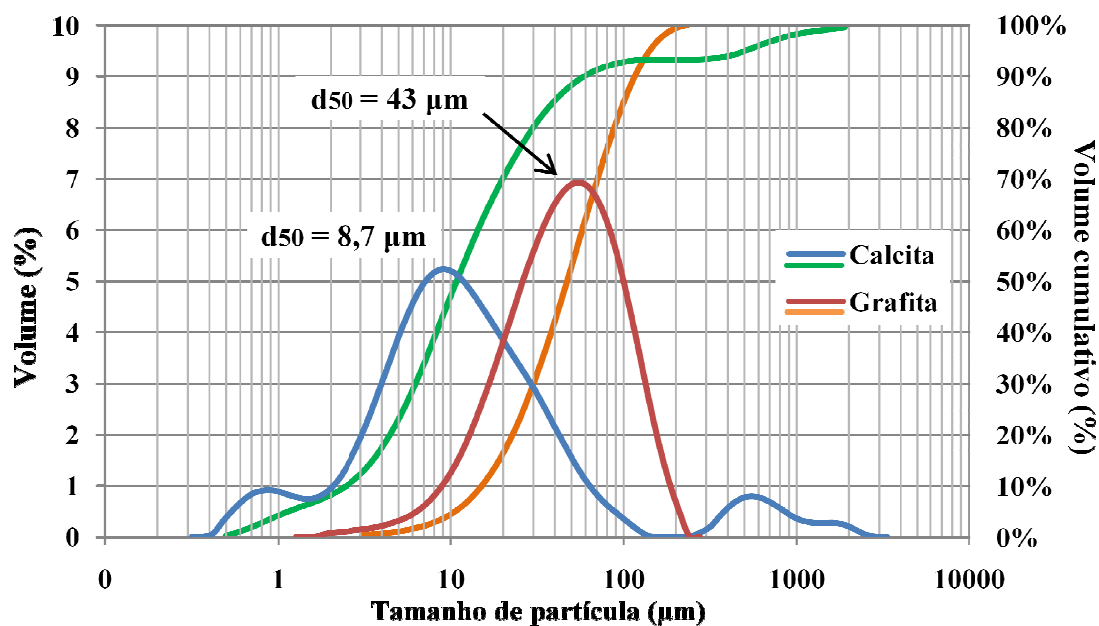


Figura 25. Comportamento da fração granulométrica de calcita e grafita empregadas nos ensaios de flotação.

5.3.2 Efeito Coletor dos Espumantes

A grafita, em granulometria média de aproximadamente 43 μm , foi submetida a ensaio de flotação, permitindo investigar o efeito coletor do espumante sob partículas naturalmente hidrofóbicas. A influência da concentração dos espumantes na flotação de grafita pode ser observada na Figura 26.

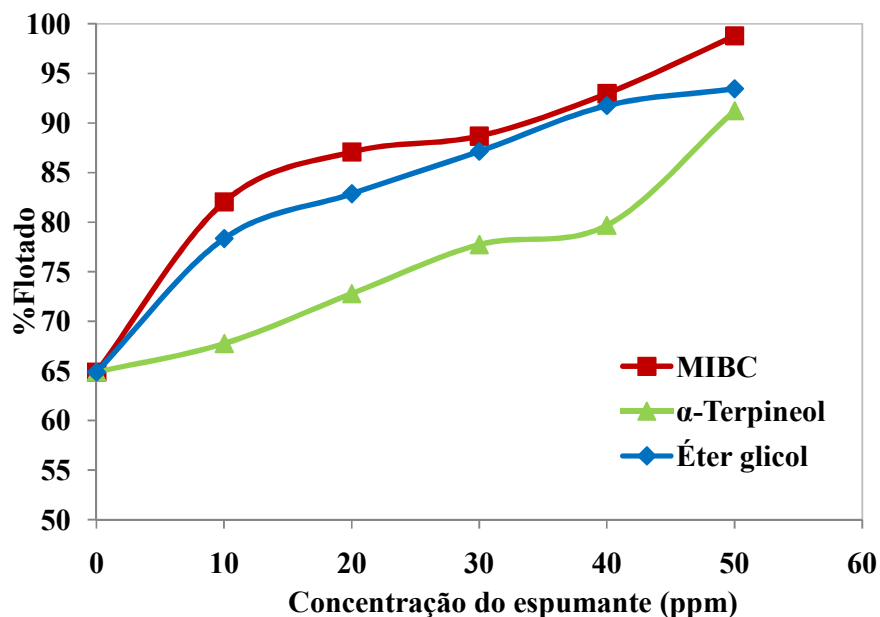


Figura 26. Influência da concentração do espumante na flotabilidade da grafita.

A grafita, por ser naturalmente hidrofóbica, flutuou em aproximadamente 65%, sem a adição de qualquer surfactante, nas condições operacionais conforme discriminado na metodologia. A adição de espumante proporcionou um aumento da flotabilidade, indicando um aumento na hidrofobização do mineral e, portanto, no efeito coletor do espumante promovido pelo arraste mecânico das bolhas. O percentual de grafita flotada aumenta em relação à flotabilidade natural (sem a adição de surfactantes) pode ser visualizado na Tabela 5.

Tabela 5. Aumento da flotabilidade da grafita, em relação à flotabilidade natural, em função da concentração dos espumantes testados

Espumante	Aumento da flotabilidade (%)	
	10 ppm	30 ppm
MIBC	17	24
α-Terpinol	3	13
Éter Glicol	13	22

O maior poder coletor foi observado com o MIBC, seguido pelo éter glicol. O α-terpinol possui maior potencial para seletividade já que demonstrou menor poder coletor. Esse resultado não está de acordo com a literatura (Baltar, 2008) que referencia o MIBC como o espumante mais seletivo.

5.3.3 Estabilidade de Espuma

A estabilidade da espuma é um parâmetro de fundamental importância para os processos de flotação. Espumas estáveis favorecem a recuperação, mas dificultam a seletividade em virtude do maior arraste mecânico de partículas de ganga, além disso, dificulta o transporte da polpa por bombeamento.

Como a calcita é um mineral com superfície hidrofílica, a única possibilidade de flotação seria por arraste mecânico. Os testes de flotação com calcita objetivam observar a estabilidade da espuma, uma vez que, há relação direta entre a estabilidade e a quantidade de finos arrastados para espuma. Em geral, entende-se que quanto mais estável a espuma, maior será a quantidade de partículas hidrofílicas aprisionada entre as bolhas. A influência do espumante na flotação de mineral hidrofílico variando a concentração pode ser visualizada na Figura 27.

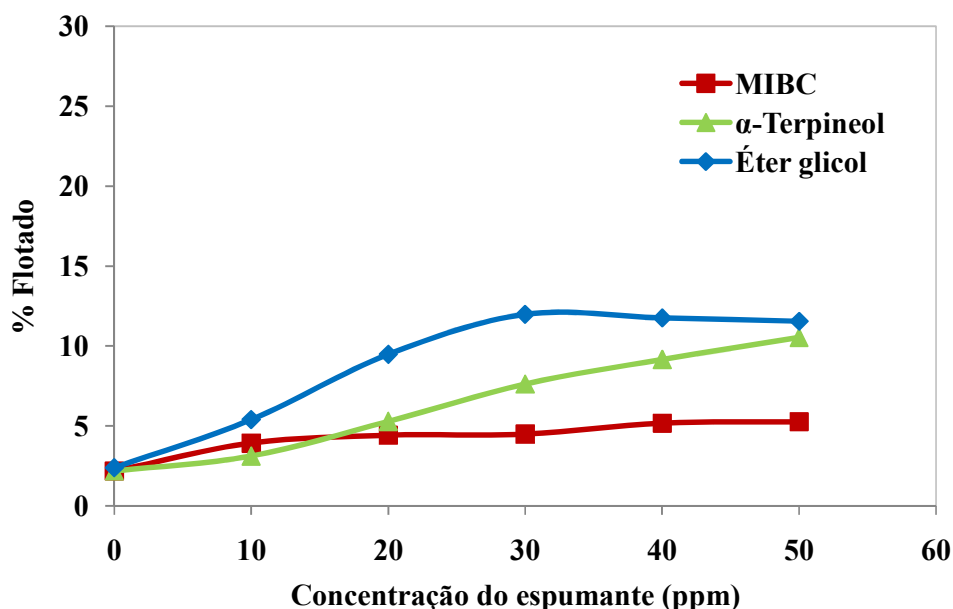


Figura 27. Influência da concentração do espumante no arraste mecânico de partículas de calcita aprisionadas na espuma.

A espuma produzida pelo Éter Glicol possui maior estabilidade por conter maior percentual de massa flotada de calcita, que aumentou proporcionalmente com a concentração do espumante. Comparada à massa de calcita flotada sem aditivo, o aumento foi de aproximadamente 2%.

O α -Terpinol mostrou ser o espumante com desempenho intermediário em relação à estabilidade de espuma. Comparando os resultados de material flotado na solução com α -Terpinol com a solução sem aditivo, pode-se notar que o α -Terpinol obteve um aumento na ordem de 1% a 10 ppm, 7% a 30 ppm e 8% a 50 ppm.

O MIBC, dentre os três espumantes investigados, proporcionou menor poder de estabilidade de espuma tendo em vista ser o espumante que menos arrastou calcita, quando comparado ao α -Terpinol e Éter Glicol. O aumento percentual, em relação ao arraste mecânico, provocado pelo uso de espumante pode ser visualizado na Tabela 6.

Tabela 6. Aumento do arraste da calcita, em relação ao arraste verificado na ausência de surfactante, em função da concentração dos espumantes testados.

Espumante	Aumento do arraste (%)	
	10 ppm	30 ppm
MIBC	1,7	2,3
α -Terpinol	1,0	7,0
Éter Glicol	3,0	9,5

Os resultados sugerem que a espuma mais instável e, portanto, a mais seletiva (menos arraste) foi verificado com o uso do MIBC, o que está de acordo com a literatura (Baltar C. A., 2008).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estudo de tamanho de bolhas, o equipamento e *software* de aquisição *Hydromess* adequaram-se na medida de bolhas. No entanto, o equipamento consta sensibilidades na parte operacional, relacionadas ao controle de popularização de bolhas na entrada do capilar de vidro e ao controle da velocidade de aspiração de bolhas. Em concentrações elevadas, acima de 80 ppm, o número de bolhas dispersas na polpa passa a ser significativo para análise no *Hydromess*, por gerar aglomeração de bolhas promovendo erros de leitura relacionados ao índice de refração da fase contínua.

A redução do tamanho e bolha devido à elevadas concentrações do espumante ultrapassa as limitações de operação do equipamento, tendo em vista que, para um determinado capilar de vidro, essas limitações são toleráveis a leitura de bolhas com diâmetro variando entre 5% menor e 15% maior que o diâmetro interno do capilar de vidro.

Com relação aos ensaios de tensão superficial, deve-se ter cuidados operacionais para não gerar erros de leitura quando se trata de surfactante. Todavia, as moléculas surfactantes de uma solução, embora seja ela de menor concentração, interfere nos resultados das análises seguintes. Para minimizar os erros de leitura, deve-se lavar as lâminas do tensiômetro em água destilada e na sequência flamar em chama azul.

Ao que diz respeito aos espumantes, não produzem camadas de espumas consistentes em sistemas bifásicos pelo fato de carregarem cadeia hidrocarbônica curta, podendo ser complementada por uma terceira fase ou por um coletor.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram avaliar o desempenho dos três espumantes quanto a sua capacidade em prevenir os fenômenos de coalescência entre bolhas e apontar as principais características das espumas formadas:

- Os dados da tensão superficial sugerem que o MIBC possua maior poder espumante em concentrações até 15 ppm, enquanto o Éter Glicol apresenta maior poder espumante em concentrações maiores até 40 ppm. Com o aumento da concentração do espumante, a tensão superficial se reduz a valores próximos aos encontrados para os reagentes.
- Os ensaios no equipamento *Hydromess* mostraram que a técnica pode ser empregada para medição de tamanho de bolhas em sistema bifásico. Os baixos erros de leitura, dentro das limitações do equipamento, colocam a técnica na condição de viável para análise de tamanho de bolhas em sistemas bifásicos.
- Dentre os espumantes testados, observou-se que a maior eficiência para prevenção da coalescência de bolhas em toda a faixa de pH estudada foi identificada no MIBC. A Concentração Crítica de Coalescência (CCC) foi atingida a uma concentração do espumante de 20 ppm, estabilizando-se o diâmetro de bolha na ordem de 2,2 mm, o que significa uma redução de aproximadamente 18% em relação aos tamanhos de bolhas geradas em sistema sem aditivo. Não se observa diferenças significativas com relação à eficiência do éter glicol e do α -terpinol na prevenção à coalescência em pH natural. No entanto, o α -terpinol é mais sensível à variação de pH, funcionando melhor em meio ácido.
- A flotação de minerais naturalmente hidrofóbicos costuma ser realizada com o uso apenas do reagente espumante. Os ensaios de flotação com partículas hidrofóbicas confirmaram que o MIBC possui maior característica de coletor. Com a adição de 50 ppm de MIBC a recuperação da grafita aumentou de 65% para aproximadamente 99%. Por sua vez, o α -terpinol proporcionou o menor aumento na hidrofobicidade da superfície.

- Com relação à seletividade, o MIBC foi o espumante que expressou maior potencial para flotação. Mas em 50 ppm de concentração, arrastou apenas cerca de 5% das partículas hidrofílicas. Por outro lado, o éter glicol promoveu o maior arraste sugerindo, que esse espumante produz espumas mais estáveis.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos sugerem a realização dos seguintes estudos futuros:

- Parte das informações geradas nesse estudo foi baseada em resultados obtidos em tubo de *Hallimond* com amostras puras. Sugere-se testar os dados obtidos em sistemas de flotação com minério em célula convencional.

- Produzir uma coluna de flotação que possibilite fazer medidas de tamanho de bolhas em vários estágios diferentes de captura com capilar de vidro;

- Estudar o *software Hydromess* para produzir um novo *software* e empregar na medida de tamanho de bolhas;

- Estudar o comportamento da coalescência em sistemas com coletores diversos.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKTAS, Z., CILLIERS, J. J. e BANFORDA, A. W. Dynamic froth stability: Particle size, airflow rate and conditioning time effects. **International Journal of Mineral Processing**, v. 87, p. 65–71, 2008.
- ALDRICH, C. e FENG, D. The effect of frothers on bubble size distributionns in flotation pulp phases and surface froths. **Minerals Engineering**, v. 13, p. 1049-1057, (2000).
- ANDERY, P. A. **Tratamento de minérios e hidrometalúrgico**. In: Memoriam ao Professor Paulo Abib Andery. Recife: Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, 1980.
- ATA, S., AHMED, N. e JAMESON, G. J. A study of bubble coalescence in flotation frothers. **Internetonial Journal of Mineral Procesing** , v. 72, p. 255-266, 2003.
- AZGOMI, F., GOMEZ, C. O., e FINCH, J. A. Correspondence of gas holdup and bubble size in presence of different frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, p. 1-11, 2007.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação no tramanento de minério**. Departamento de Engenharia de Minas - UFPE, Recife-PE, Brasil, 2008.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação no tratamento de minérios**. Depart. de Eng. de Minas-UFPE. Recife-PE, Brasil, ed. 2, 2010.
- BAPTISTELLA, L. H., IMAMURA, P. M., MELO, L. V. e CASTELLO, C. Preparação do (+)- α -terpineol a partir do (+)-limoneno: monoterpenos de odor agradável em um projeto para química orgânica experimental. **Rev. Química Nova**, v. 32. 4º ed., p. 1069-1071, 2009.
- BARBIAN, N., VENTURA-MEDINA, E., e CILLIERS, J. J. Dynamic froth stability in froth flotation. **Minerals ineering**, v. 16, p. 1111-1116, 2003.
- BEHRIN, J. L., LUCAS, M., MACHADO, C. e BARCELLOS, I. O. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para quantificação da cmc de surfactantes no ensiono de química. **Química Nova** , v. 27, 3º ed., p. 492-495, 2004.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents**. United Kingdom, Ed. Elsevier Science e Technology Books, Netherlands, v. 1, 2007.
- CHANSON, H. **Air bubble entrainment in free-surface turbulent shear flows**. Ed. Elsevier, Queensland, Australia, 1996.

- CHO, Y. S. e LASKOWSKI, J. Seffect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International journal of Mineral Processing**, v. 64, p. 69-80, 2002.
- COMLEY, B. A., HARRIS, P. J., BRADSHAW, D. J. e HARRIS, M. C. Frother characterisation using dynamic surface tension measurements. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, p. 81-100, 2002.
- DOBBY, G. S. **A fundamental flotation model and flotation column scale-up. Doctor Thesis**, McGill University, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Montreal-Canadá, 1984.
- DUDENKOV, S. V., SHUBOV, L. Y. e GLAZUNOV, L. A. **Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación**. Trad. URSS: MIR, 1980.
- FARAJZADEH, R., KRASSTEV, R. e ZITHA, P. L. Foam film permeability: Theory and experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 137, p. 27-44, 2008.
- GIESE, R. F. e OSS, C. J. Colloid and surface properties os clays and related minerals: **surfactant science series**. v. 105. New York, USA: Marcel Dekker Inc, 2002.
- GOURRAM-BRADI, F., CONIL, P. e MORIZOT, G. Measurements of selectivity due to coalescence between two mineralized bubbles and characterzation of MIBC action on frother flotation. **International Journal of Mineral Processing**, p. 197-208, 1997.
- GRAU, R. A., LASKOWSKI, J. S. e HEISKANEN, K. Effect of frothers on bubble size. **International Journal of mineral processing**, v. 76, p. 225-233, 2005.
- GUPTA, A. K., BANERJEE, P. K., MISHRA, A., SATISH, P. e PRADIP. Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, p. 126-137, 2007.
- HARBORT, G. J., COWBURN, J. A. e MANLAPING, E. V. Recovery interactions between the froth Zone, pulp zone and downcomer within a Jameson Cell. **10th Australian Coal Preparation Conference**, Australian, 2004.
- HERZHAFT, B. Rheology of Aqueous Foams: **a Literature Review of some Experimental Works**. Oil & gas science and technology, v. 54, p. 587-596, 1999.
- HEWITT, D., FORNASIERO, D. e RALSTON, J. Bubble particle attachment. **Journal Chemistre Societ Faraday Trans.**, v. 91, 1997.

- KETTENIS, P. D. The historic and current use of glycol ethers: a picture of change. **Toxicology Letters**, v. 156, p. 5-11, 2005.
- KNELSON, H. C. **Specification subject to change without notice concentrator**. Longley, Canadá, 1998.
- LASKOWSKI, J. S., TLHONE, T., WILLIAMS, P. e DING, K. Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, p. 289-299, 2003.
- LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Vancouver: Plenum Pub Corp, 1982.
- LIU, T. Y. e SCHWARS, M. P. CFD-based modelling of bubble-particle collision efficiency with mobile bubble surface in a turbulent environment. **International Journal of Mineral Processing**, v. 90, p. 45-55, 2009.
- LIVSHITS, A. K. e DUDENKOV, S. V. Some factors in flotation froth stability. **VII th Int.Mineral Processing Congress**, p. 367-371, 1965.
- MELO, F. e LASKOWSKI, J. S. Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 766-773, 2006.
- MONTE, M. B. e PERES, A. E. Química de superfície na flotação. Eds. LUZ A. B., SAMAPIO, J. A. e ALMEIDA S. L. In: **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM. ed. 4, p. 339-402, 2004.
- NGUYEN, A. V., PAN, C. M. e EVANS, G. M. Effect of the bubble size on the dynamic adsorption of frothers and collectors in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, p. 18-26, 2006.
- NGUYEN, A. V., RALSTON, J. e SCHULZE, H. J. On modelling of bubble-particle attachment probability in flotation. **International journal of Mineral Processing**, v. 53, p. 225-249, 1998.
- OLIVEIRA, J. F. Flotação. In: F. R. FERNANDES, EDS. MATOS, G. M., CASTILHO, Z. C e LUZ, A. B. **Tendências Tecnológicas Brasil 2015: geociências e tecnologia mineral**. Rio de Janeiro: SGB/CPRM/CETEM, 2007.
- PAULO, J. B. **Apostila de físico-química de interface e superfície**. UFRN, PPGEq, Natal/RN. (2008).

PAULO, J. B. **Operação otimizada de um novo misturador-decantador à inversão de fase: Aplicação à extração de cobre** (título traduzido). Tese, Instituto Nacional Politécnico de Toulouse, Toulouse, 1996.

PAULO, J. B., FERNANDES JR., W. E., MORAES, N. A., SOUZA, E. M. e LIRA, B. B. Medida de tamanho e distribuição de gotas em novo design de extrator líquido-líquido. **Sociedade Brasileira de Metrologia-SBM**. 2003.

PENNA, R., OLIVEIRA, M. L., VALADÃO, G. E. e PERES, A. E. Estudo comparativo entre dois sistemas de aeração de coluna de flotação. **Revista Escola de Minas**, v. 56, p. 195-200, 2003.

PREUSS, M. e BUTT, H. J. Direct measurement of particle-bubble interactions in aqueous electrolyte: **dependence on surfactant**. **Langmuir**, v. 14, p. 3164-3174, 1998.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfície**. Washington, USA. Publicação do Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria Geral da OEA, 1979.

RALSTON, J. e DUKHIN, S. S. The interaction between particles and bubbles. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, p. 3-14. 1999.

RALSTON, J., FORNASIERO, D. e HAYER, R. Bubble-particle attachment and detachment. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, p. 133-164, 1999.

RODRIGUES, R. T. **Desenvolvimento da técnica LTM-Bsize para a caracterização de bolha e avaliação de parâmetros no processo de flotação**. Tese, UFRGS, PPGEM, Porto Alegre. 2004.

SANTOS, E. P. **Alternativa para o tratamento de ultrafinos de minério de ferro da Mina do Pico/MG por flotação em coluna**. Dissertação, UFRGS, PPGE-3M, Porto Alegre. 2010.

SEAMAN, D. R., FRANZIDIS, J. P. e MANLAPIG, E. V. Bubble load measurement in the pulp zone of industrial flotation machines-a new device for determining the froth recovery of attached particles. **International Journal Mineral Processing**, v. 74, p. 1-13, 2004.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. London: Butterworth-Heinemann. Ed. 4, 1992.

SHI, F. N. e ZHENG, X. F. The rheology of flotation frother. **International Journal of Mineral Processing**, v. 69, p. 115-128, 2003.

SILVA, J. P., VERAS, M. M. e LEITE, J. Y. Determinação de ângulo de contato usando aparato didático. **II CONNEPI**, 2007.

SUBRAHMANYAM, T. V. e FORSSBERG, E. Froth stability, particle entrainment and drainage in flotation: a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 23, p. 33-53, 1998.

SZYSZKA, D., DRZYMALA, J., LUCZYNSKI, J., WILK, K. A. e PATKOWSKI, J. Concentration of alfa-terpineol and (2-dodecanoyloxyethyl) trimethyl ammonium bromide required for prevention of air bubble coalescence in aqueous solutions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 40, p. 53-59, 2006.

TAGGART, A. F. **Handbook of mineral dressing: ores and industrial minerals**. New Yourk: Columbia Univerty, 1945.

TAN, S. N., FORNASIERO, D., SEDEV, R. e RALSTON, J. Marangoni effects in aqueous polypropylene glycol foams. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 286, p. 719-729, 2005.

TAN, S. N., PUGH, R. J., FORNASIERO, D., SEDEV, R. e RALSTON, J. Foaming of polypropylene glycols and glycol/MIBC mixtures. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 179-188, 2005.

TOSHEV, B. V. e PLATIKANOV, D. Wetting: Gibb's superficial tension revisited. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistre Engineering Aspects**, v. 291, p. 177-180, 2006.

VAN DEVENTER, J. J., FENG, D. E BURGER, A. J. The use of bubble loads to interpret transport phenomena at the pulp–froth interface in a flotation column. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 6313–6319, 2001.

VERAS, M. M., BALTAR, C. A., PAULO, J. B., & LEITE, J. Y. 2009. Aplicação do hydromess para caracterização de bolhas em coluna de flotação. **XXIII ENTMME**, v. 1, p. 399-404, 2009.

VERAS, M. M., BALTAR, C. A., PAULO, J. B. e LEITE, J. Y. Caracterização de Bolhas com uso de espumante MIBC e Alfa-Terpineol em coluna de flotação aplicando a técnica hydromess. **Holos**, v. 3, p. 42-51, 2009.

WANG, L. e YOON, R. H. Effects of surface forces and film elasticity on foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, p. 101-110, 2008.

WILLS, B. A. Minerals processing technology: **an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. Queensland: Pergamon Press. 1985.

WOLF, F. G., SANTOS, L. O. e PHILIPPI, P. C. Modelagem da molhabilidade sobre suerficies sólidas pelo método LATTICE-BOLTZMANN baseado em mediadores de campo. **3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás**, 2005.

XU, W., NIKOLOV, A., WASAN, D. T., GONSALVES, A. e BORWANKAR, R. P. Foam film rheology and thickness stability of foam-based food products. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistre Engineering Aspects**, v. 214, p. 13-21. 2003.

GLOSSÁRIO

Adesão na flotação	Propriedade da matéria pela qual se unem duas superfícies de substâncias iguais ou diferentes quando entram em contato, e se matem juntas por adsorverem na superfície.
Bolha de ar	Cavidade cheia de gás, que se forma em substância fluida.
Coalescência	Fenômeno que ocorre quando uma cavidade de ar, em meio fluido, encapsula outra cavidade ar de menor tamanho.
Colisão na flotação	Evento em que dois ou mais corpos em movimento exercem forças fortes entre si, por um tempo relativamente curto.
Concentração crítica de coalescência	Concentração máxima de um reagente surfactante em um líquido que minimiza os fenômenos de coalescência entre cavidades de ar ou gotas.
Decalagem	Compensação ou correção da diferença entre ângulos congruentes ou leitura de sinais elétricos.
Encapsular	Envolver ou rodear em cápsula dando forma a um único corpo
Espumante	Reagente composto por moléculas surfactante
Gradiente de temperatura	Taxa de variação de uma determinada distância entre temperaturas
Hidrofilia	Propriedade que um sólido possui em ter a superfície molhável.
Hidrofobia	Propriedade que um sólido possui em não molhar a superfície.
Inflexão	Momento que há alteração no registro da tensão da lâmpada em que promove um efeito curvo no gráfico da Figura 14
Jazida	Depósitos ou reservas minerais
Limiar	Início, entrada ou começo
Refração	Mudança de direção da luz, quando passa de um meio para outro alterando o comprimento de onda da luz
Surfactante	Substância que tem a capacidade de modifica a propriedade de superfície de um líquido ou da interface entre líquido/líquido,

líquido/sólido ou líquido/gás.

Tensão superficial

Força que existe na superfície de um líquido em repouso.

**Transporte na
flotação**

Estágios da flotação que envolve desde os fenômenos da colisão até a coleta do flotado na zona de espuma.

Turbulência

Escoamento de fluido em que as partículas se misturam de forma não linear, aleatória ou caótica.