ANDRÉ SOARES BRAGA

Cinética de flotação de silicatos: macro e micro abordagem

São Paulo

2021

ANDRÉ SOARES BRAGA

Cinética de flotação de silicatos: macro e micro abordagem

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Profº. Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Braga, André Soares

Cinética de flotação de silicatos: macro e micro abordagem / A. S. Braga -
versão corr. -- São Paulo, 2021.
123 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Flotação 2.Cinética 3.Silicatos I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

Nome: BRAGA, André Soares.

Título: Cinética de flotação de silicatos: macro e micro abordagem.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Dedico a Davi e Eric, meus filhos amados,
e a Laila, minha esposa querida.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa sua gratidão àqueles que definitivamente contribuíram para que esta tese fosse elaborada e devidamente fundamentada:

Ao Professor Laurindo de Salles Leal Filho, pela orientação, acadêmica e profissional, tenazmente dedicada desde o primeiro dia em que entrei no LFQI.

Ao amigo e Dr. Thiago Cesar de Souza Pinto, por ser um dos grandes colaboradores deste trabalho e por contribuir significativamente para meu crescimento profissional.

À amiga e técnica Ivani Villanova pelos anos de convivência, por seu exemplo de vida, pelos cafés com bolos de goiabada, pela paciência e principalmente pelas críticas, pois foi “pegando no meu pé” que muito me ensinou.

À amiga e pesquisadora Livia Marques Faustino pela parceria e franca colaboração.

À Prof^a Patrícia Matai pela confiança em mim depositada na condução de diversos projetos de pesquisa, além de sempre capitanear ótimas e interessantes conversas.

À Eva França, uma super secretária que muito me auxiliou em várias ocasiões.

Ao Instituto Tecnológico Vale pelos investimentos para realização das campanhas de amostragem e pela oportunidade de crescer e aprender simultaneamente.

À empresa Vale S/A pela oportunidade de estudar dois complexos e interessantes circuitos industriais de flotação, fornecendo materiais humanos e estrutura para a difícil execução das grandes campanhas de amostragem.

Aos parceiros de longa data, companheiros do dia a dia de LFQI, que fizeram o tempo passar (sem o sentir) sempre de forma produtiva e divertida: Virgínia, Jean, Alexandre, Wilmar, Wilson, Zé, Elaine e Derick.

Aos colegas pesquisadores do Instituto Tecnológico Vale, destacando o incrível time de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, pela troca de experiências, boas risadas e amizade: William Whitaker, Gabriela Moreira, Flávia Silvas, Iranildes Santos, Alfredo Sarkis.

Ao meu pai, minha mãe e minhas irmãs, pela disciplina, cuidado e carinho, pois fizeram de mim quem sou hoje. Joás, Conceição, Raquel e Lídia: eu amo vocês.

À minha família tão especial, Laila, Davi e Eric: vocês são meu refrigerio, minha alegria, meu incentivo, minha energia, meu fôlego, minha harmonia, meu amor, minha vida.

Ao Senhor, meu grande exemplo e inseparável amigo. Toda glória seja dada ao rei dos reis, Jesus.

*“Tudo tem o seu tempo determinado,
e há tempo para todo o propósito debaixo do céu”
(Bíblia Sagrada)*

RESUMO

BRAGA, André Soares. **Cinética de flotação de silicatos: macro e micro abordagem**. 2020. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Esta tese busca contribuir para a integração de aspectos macro e micro da cinética de flotação de silicatos, no contexto de dois circuitos industriais brasileiros: Cajati e Brucutu. A cinética do processo de flotação sofre influência de variáveis que atuam em micro escala (tempo de indução, ângulo de contato, tensão superficial, tamanho de bolhas) e em macro escala, como oferta de ar (*surface bubble flux* - S_b) e qualidade da mistura. Aspectos macro e micro do processo de flotação se integram de modo sinérgico no modelo cinético de primeira ordem, onde a recuperação metalúrgica (R) depende do tempo de residência (t) da polpa no interior da célula de flotação e também da constante cinética (k), que é função da oferta de ar (S_b) e da Eficiência de Coleta (E_k) de partículas minerais por bolhas de ar. No circuito industrial de Brucutu, o mineral que se deseja flotar (quartzo) apresentou elevado ângulo de contato ($\Theta=57^\circ$), baixo tempo de indução ($\sigma_i=15\text{ms}$) e adequada tensão superficial ($\gamma=51\text{mN/m} > \text{tensão crítica de molhabilidade do quartzo, } \gamma_c$), indicando alta probabilidade de coleta (E_k). Já no circuito industrial de Cajati, a polpa exibe tensão superficial ($\gamma=28\text{mN/m}$) inferior à tensão superficial crítica de molhabilidade dos silicatos ($\gamma_c = 35\text{mN/m}$), destacando-se o mineral flogopita que exibe baixo ângulo de contato ($\Theta=12^\circ$) e $\sigma_i > 6.10^5\text{ms}$, o que aponta para uma baixa E_k . O circuito de Brucutu opera com adequada dispersão de gás, exibindo na primeira célula *rougher* (Wemco#164) $J_g = 1,0\text{cm/s}$, $D_{3,2} = 1,5\text{mm}$, $\varepsilon_g = 14,4\%$ e $S_b = 40\text{s}^{-1}$. O circuito de Cajati, sob condições de $N = 130\text{min}^{-1}$, opera com inadequada dispersão de gás, apresentando $J_g = 0,7\text{cm/s}$, $D_{3,2} = 1,6\text{mm}$, $\varepsilon_g = 8,0\%$ e $S_b = 26\text{s}^{-1}$ na primeira célula (Wemco#190) do banco de flotação. A análise de distribuição de tempos de residência (DTR) para 1ª célula de cada banco de flotação resultou em: a) Brucutu: tempo médio (t_m) de 4,6min e número de tanques ideais $n = 1,2$; enquanto que sua polpa passa pelo impelidor 4,6 vezes (n_{to}); b) Cajati (sob uma rotação de $N = 130\text{min}^{-1}$): $t_m = 4,2\text{min}$, $n = 2,4$ e $n_{to} = 1,7$, indicando menor probabilidade de coleta de partículas por bolhas de ar. Os resultados experimentais de recuperação metalúrgica em função do tempo mostraram adequada aderência aos modelos clássicos de cinética de 1ª ordem, tanto em escala industrial quanto em laboratório. A constante cinética (k) do circuito de Brucutu ($0,10\text{min}^{-1}$) é 2,5 vezes a do circuito de Cajati ($0,04\text{min}^{-1}$). Em relação ao tempo de residência médio total, em Brucutu tem-se 37,6min de flotação, enquanto Cajati observou-se apenas 16,8min. Utilizando-se valores experimentais de k e de S_b , foi possível estimar E_k de Brucutu como sendo 72% maior que Cajati. O sinergismo entre t_m , S_b e E_k resulta numa recuperação de SiO_2 em Cajati de 35,5% versus 99,2% em Brucutu. O desempenho inferior de Cajati se deve à flotação ocorrer em menor tempo, em um ambiente com menor oferta de ar e cinética mais lenta.

Palavras-chave: Células mecânicas. Cinética de flotação. Tempo de indução. Distribuição de tempos de residência.

ABSTRACT

BRAGA, André Soares. **Flotation kinetics of silicates: macro and micro approaches**. 2020. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

This thesis aims at contributing towards the integration of macro and micro aspects of flotation kinetics of silicates within the domain of two Brazilian industrial circuits: Brucutu and Cajati. Flotation kinetics is either influenced by variables that actuate in micro scale (induction time, contact angle, surface tension, bubble diameter) or macro scale, as air offer (Surface Bubble Flux – S_b) and quality of mixing. Both macro and micro variables are synergistically integrated in the existing first order kinetic models, where the metallurgical recovery (R) depends largely on the residence time (t) of the slurry in the cells and also on the kinetic constant (k) which is function of surface bubble flux (S_b) and collection efficiency (E_k). For the Brucutu site, the mineral quartz presents high contact angle ($\Theta=57^\circ$), low induction time ($\sigma_i=15\text{ms}$) and adequate surface tension ($\gamma=51\text{mN/m} > \gamma_c$). For the Cajati site, bulk silicate flotation exhibits $\gamma=28\text{mN/m}$ ($<\gamma_c = 35\text{mN/m}$), highlighting that the mineral phlogopite exhibits low contact angle ($\Theta=12^\circ$) and high σ_i ($>6.10^5\text{ms}$), which points out to a low value for E_k . The industrial circuit of Brucutu operates with an adequate gas dispersion, showing in the 1st rougher cell (Wemco#164) $J_g = 1,0\text{cm/s}$, $D_{3,2} = 1,5\text{mm}$, $\varepsilon_g = 14,4\%$ e $S_b = 40\text{s}^{-1}$. The industrial circuit of Cajati (flotation cells operating at impeller rotational speed of 130min^{-1}) works with inadequate gas dispersion, presenting $J_g = 0,7\text{cm/s}$, $D_{3,2} = 1,6\text{mm}$, $\varepsilon_g = 8,0\%$ e $S_b = 26\text{s}^{-1}$ in the 1st cell (Wemco#190) of the flotation bank. The residence time distribution (RTD) for the 1st cell of each flotation bank resulted in: a) Brucutu average time (t_m) of 4.6 min and number of ideal tanks $n = 1.2$, while the pulp passes through the impeller 4.6 times (n_{to}); b) Cajati ($N = 130\text{min}^{-1}$): $t_m = 4.2$ min, $n = 2.4$ and $n_{to} = 1.7$, indicating lower probability of collecting particles by air bubbles. The experimental data of metallurgical recovery as a function of time showed adequate adherence to the classic 1st order kinetic models, in industrial scale as in laboratory. The kinetic constant (k) of the Brucutu circuit (0.10min^{-1}) is 2.5 times higher than the one for the Cajati circuit (0.04min^{-1}). Regarding the average total residence time, in Brucutu there is 37.6 min of flotation, while Cajati was observed only 16.8 min. By applying experimental values of k and S_b , it was possible to estimate E_k of Brucutu as 72% higher than Cajati. The synergism between t_m , S_b and E_k results in a 35.5% SiO_2 recovery in Cajati versus 99.2% in Brucutu. The lower performance presented in the Cajati flotation circuit is due to the shorter flotation time, in an environment with less air supply and slower kinetics.

Keywords: Mechanical cells. Flotation kinetics. Induction time. Residence time distribution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície sólida em meio gasoso	24
Figura 2.2 – Representação esquemática da formação do agregado bolha-partícula em comparação a uma reação química	27
Figura 2.3 – Comportamento cinético da flotação de fluorita em função do pH	32
Figura 2.4 – Processo de adesão bolha-partícula: (1) tempo de indução (σ_i); (2) tempo de ruptura (t_r); (3) tempo de contato trifásico (t_{ct}).	33
Figura 2.5 – Aparato experimental para obtenção do tempo de indução por IT.....	38
Figura 2.6 – Gráfico para estimativa do tempo de indução através da técnica de Glembotsky (bolha em leito de partículas).	39
Figura 2.7 – Aparato Milli-Timer para determinação do tempo de indução	41
Figura 2.8 – Tempo de indução e recuperação metalúrgica na flotação de carvão em função do tempo de oxidação superficial	42
Figura 2.9 – Influência da dosagem de coletor (cloreto de dodecilpiridínio, CDP) no tempo de adesão e recuperação na flotação de partículas de quartzo	43
Figura 2.10 – Modelo de ação do espumante no realinhamento de dipolos	44
Figura 2.11 – Efeito da adição de α -terpineol no tempo de indução de partículas de calcocita em pH 9,7. Curva 1: 0.2 mg de etil-xantato por grama de mineral; Curva 2: 1.0 mg de etil-xantato por grama de mineral.....	45
Figura 2.12 – Diagrama de especiação do cloridrato de dodecilamina <i>versus</i> pH....	47
Figura 2.13 – Influência do pH no tempo de indução e recuperação na flotação de quartzo	47
Figura 2.14 – Influência da temperatura no tempo de adesão em partículas de quartzo de tamanhos diferentes.....	48
Figura 2.15 – Efeito da concentração de KCl no t_i e recuperação da flotação de partículas de quartzo em pH = 6,75	49
Figura 2.16 – Evolução do DCT em superfície de Teflon com diferentes rugosidades em função do tempo.....	51
Figura 2.17 – Tempo de indução com partículas de quartzo em função do diâmetro de bolhas. Solução de dodecilamina $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 2, T = 25°C	51
Figura 2.18 – Zonas de interação bolha-partícula e leis físico-químicas: (1) hidrodinâmica, (2) difuso-forética, (3) forças de interface	58

Figura 2.19 – Valores de S_b típicos para laboratório e indústria.....	62
Figura 3.1 – Vista esquemática superior do banco de flotação da usina de Cajati-SP	66
Figura 3.2 – Desenho técnico em vista lateral da célula Wemco #190	67
Figura 3.3 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação de Cajati	68
Figura 3.4 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação de Brucutu	70
Figura 3.5 – Sonda utilizada para medidas de <i>hold-up</i> em células mecânicas industriais	71
Figura 3.6 – Equipamento utilizado para medidas de d_b e J_g	72
Figura 3.7 – a) Fotômetro de chama DM-63; b) Tensiômetro K12 Mk6 (Kruss).....	73
Figura 3.8 – Célula mecânica de flotação de laboratório tipo Denver	74
Figura 3.9 – Esboço em vista superior de dois pontos (1 e 2) de amostragem do ε_g numa célula de flotação industrial	77
Figura 3.10 – Exemplo de curva de cinética em ensaio de flotação.....	79
Figura 3.11 – Desenho esquemático dos testes de Θ e σ_i	80
Figura 3.12 – Exemplo de imagens capturadas pelo DSA25 com mineral flogopita (da mina de Cajati-SP), em pH = 10,5: a) água deionizada; b) 148 mg/L de coletor, contendo Lilaflo [®] 730	81
Figura 3.13 – Exemplo de imagens obtidas no software do DSA25 para determinar σ_i : 1) início do contato; 2) início da deformação da bolha; 3) instante imediatamente anterior ao rompimento do filme líquido; 4) filme líquido rompido; 5) avanço do contato trifásico; 6) adesão completa.....	83
Figura 5.1 – Distribuição de tempos de residência (DTR) da primeira célula Wemco#190 do circuito de Cajati operando sob diferentes rotações do impelidor ...	94
Figura 5.2 – Distribuição de tempos de residência (DTR) da primeira célula (Wemco#164) do banco rougher e primeira célula (Wemco#144) do banco cleaner do circuito de Brucutu.....	95
Figura 5.3 – Fração de traçador que deixa o reator no t_{circ} e no t_m	98
Figura 6.1 – Curva cinética de flotação: a) rejeito de fosfato (Cajati); b) minério de ferro (Brucutu)	102
Figura 6.2 – Curva de aderência da Recuperação de SiO_2 : calculada pelos modelos clássicos <i>versus</i> observada experimentalmente	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Modelos de recuperação metalúrgica flotação	31
Tabela 2.2 – Valores de A e z para a Equação 2.17 em função de diferentes condições de regime de escoamento da bolha	36
Tabela 2.3 – A influência do pH no tempo de adesão e na recuperação metalúrgica de partículas de quartzo em solução 10^{-4} M de POEME.....	46
Tabela 2.4 – Alguns modelos de descrição da DTR para células de flotação.....	56
Tabela 2.5 – Algumas equações de cinética na flotação em função de fatores hidrodinâmicos e termodinâmicos	64
Tabela 3.1 – Informações sobre células mecânicas utilizadas no circuito de Cajati .	67
Tabela 3.2 – Teores da alimentação do banco de flotação de Cajati.....	68
Tabela 3.3 – Dosagem de reagentes e concentração de sólidos no circuito de Cajati	69
Tabela 3.4 – Informações sobre células mecânicas utilizadas no circuito de Brucutu	69
Tabela 3.5 – Teores da alimentação de flotação da Linha 1, da usina de Brucutu ...	70
Tabela 3.6 – Dosagem de reagentes e percentual de sólidos no circuito de Brucutu	71
Tabela 3.7 – Condições de rotação (N) das células de flotação industriais para estudos de DTR	76
Tabela 3.8 – Condições experimentais adotadas nos testes de ângulo de contato e tempo de indução.....	80
Tabela 4.1 – Resultados de medidas de ângulo de contato e tempo de indução em função da dosagem de reagentes para os minerais de Cajati	84
Tabela 4.2 – Resultados de tensão superficial em condições de dosagem industrial (depressor = 130 g/t; coletor = 300 g/t)	87
Tabela 4.3 – Resultados de medidas de ângulo de contato e tempo de indução em função da dosagem de reagentes para os minerais de Brucutu	87
Tabela 4.4 – Resultados de tensão superficial do circuito rougher de Brucutu	89
Tabela 4.5 – Resultados qualitativos de E_k para Cajati.....	91
Tabela 4.6 – Resultados qualitativos de E_k para Brucutu.....	91
Tabela 5.1 – Medidas de dispersão de ar e recuperação de SiO_2 para células mecânicas (*) do circuito de Cajati e Brucutu.....	92

Tabela 5.2 – Medidas de dispersão de ar e recuperação de SiO ₂ para célula Wemco#190 (*) do circuito de Cajati.	93
Tabela 5.3 – Resultados de DTR para células (*) do circuito de Cajati e Brucutu.....	96
Tabela 6.1 – Cinética de flotação em bancada <i>versus</i> industrial para minério/circuito de Cajati e Brucutu.....	101
Tabela 6.2 – Eficiência de Coleta (E_k), parâmetros cinéticos e desempenho dos circuitos industriais de Cajati e Brucutu.....	107

LISTA DE SÍMBOLOS

$-r_A$	taxa de consumo da espécie química A [$\text{NL}^{-1}\text{T}^{-1}$]
k	constante cinética da reação de 1ª ordem [T^{-1}]
C_A	concentração do reagente A [NL^{-1}]
C_B	concentração do reagente B [NL^{-1}]
X_A	fator de conversão da espécie A [-]
R	recuperação metalúrgica de um elemento útil [-]
R_m	recuperação mássica do concentrado da flotação [-]
c	teor do elemento útil no concentrado de flotação [-]
a	teor do elemento útil na alimentação da flotação [-]
C_p	concentração de partículas na célula de flotação [ML^{-3}]
k_{xy}	constante cinética da reação de ordem $x + y$ [T^{-1}];
C_b	concentração de bolhas na célula de flotação [ML^{-3}]
x	coeficiente de ordem de reação relacionado a bolha [-]
y	coeficiente de ordem de reação relacionado a partícula [-]
C_t	concentração de partículas final na célula de flotação [ML^{-3}]
C_o	concentração de partículas inicial antes da flotação [ML^{-3}]
t	tempo da flotação [T]
$R(t)$	recuperação metalúrgica de um elemento útil em função do tempo [-]
R_∞	recuperação metalúrgica máxima de um elemento útil, com $t \rightarrow \infty$ [-]
t_m	tempo de residência médio [T]
t_c	tempo de contato [T]
t_a	tempo de adesão [T]
t_r	tempo de ruptura [T]
t_{ct}	tempo de contato trifásico [T]
J_g	velocidade superficial do gás [LT^{-1}]
$D_{3,2}$	diâmetro de bolha médio de Sauter [L]
E_k	Eficiência de coleta das partículas na flotação [-]
E_c	Eficiência da colisão entre partículas e bolhas [-]
E_a	Eficiência de adesão entre partículas e bolhas [-]
E_p	Eficiência de preservação do agregado partícula-bolha [-]
d_p	Diâmetro da partícula [L]
d_b	diâmetro de bolha [L]

u_b	velocidade de ascensão de uma bolha de ar [LT^{-1}]
Re_b	número de Reynolds da bolha de ar [-]
n_b	número de bolhas [-]
t_0	constante de tempo [T]
E	energia de ativação para adesão bolha-partícula [ML^2T^{-2}]
k_b	constante de Boltzmann [$ML^2T^{-2}\theta^{-1}$]
T	temperatura absoluta [θ]
Q_b	capacidade de bomeamento [L^3T^{-1}]
N_Q	número de bomeamento [-]
N	velocidade de rotação do impelidor [T^{-1}]
D	diâmetro do impelidor [L]
V	volume do reator ou da célula de flotação [L^3]
Q	vazão de alimentação de uma célula de flotação [L^3T^{-1}]
$E(t)$	função de distribuição de tempo de residência [T^{-1}]
$C(t)$	função da concentração do traçador em função do tempo [ML^3]
$F(t)$	função de $E(t)$ normalizada [-]
t_{circ}	tempo de circulação [T]
t_{mix}	tempo de mistura [T]
V_{liq}	volume efetivo do tanque [L^3]
n	número de tanques ideais [-]
k_i	constante cinética de flotação para uma classe de partículas i [T^{-1}]
R_p	raio da partícula [L]
R_b	raio da bolha [L]
h_0	espessura inicial do filme líquido entre bolha de ar e partícula [L]
h_c	espessura crítica do filme líquido entre bolha de ar e partícula [L]
$\bar{F}$	força de adesão entre partícula e bolha de ar [MLT^{-2}]
r_1	raio de espaçamento do filme, adotado como 719 nm [L]
g	aceleração da gravidade [LT^{-2}]
a_m	aceleração da máquina turbulenta [LT^{-2}]
r_{pb}	soma do diâmetro da partícula com o diâmetro da bolha [L]
S_b	fluxo de superfície de bolha [T^{-1}]
C_a	concentração de ar na polpa [ML^3]
J	fluxo de ar [LT^{-1}]
N_{af}	número de bombeamento de ar [-]

Q_a	vazão de ar [L^3T^{-1}]
i	energia de agitação específica [L^2T^{-3}]
P	potência de agitação o impelidor [ML^2T^{-3}]
p	densidade aparente da polpa [ML^3]
C_R	concentração de espumante [ML^3]
C_0	percentual de sólidos na polpa [-]
T	largura do tanque / célula de flotação [L]
C	quantidade de carbonos em uma cadeia carbônica [-]
n_{to}	número de <i>tank turnover</i> [-]
k_{BRU}	constante cinética industrial de Brucutu [T^{-1}]
k_{CAJ}	constante cinética industrial de Cajati [T^{-1}]
t_{BRU}	tempo médio total da flotação do circuito de Brucutu [T]
t_{CAJ}	tempo médio total da flotação do circuito de Cajati [T]

Letras Gregas

Θ	ângulo de contato do mineral [-]
γ_{LG}	tensão na interface líquido-gás [MT^{-2}]
γ_{SG}	tensão na interface sólido-gás [MT^{-2}]
γ_{SL}	tensão na interface sólido-líquido [MT^{-2}]
α	coeficiente de ordem de reação relacionado a espécie A [-]
β	coeficiente de ordem de reação relacionado a espécie B [-]
σ_i	tempo de indução [T]
ρ	densidade do líquido [ML^{-3}];
μ	viscosidade do líquido [$ML^{-1}T^{-1}$]
Δh	distância vertical percorrida pelas bolhas de ar [L]
Δt	tempo de ascensão das bolhas de ar [T]
τ	tempo espacial ou tempo de residência nominal [T]
σ^2	variância ou quadrado do desvio padrão [T]
ϵ_g	hold-up do gás [-]
τ_M	tempo de residência do tanque de mistura [T]
τ_D	tempo de residência do tempo morto [T]

τ_S	tempo de residência do tanque de mistura pequeno [T]
τ_L	tempo de residência do tanque de mistura grande [T]
γ	tensão superficial do líquido [MT ⁻²]
γ_c	tensão superficial crítica de molhabilidade [MT ⁻²]
$\Delta\rho$	diferença entre as densidades da partícula e do líquido [ML ⁻³]
ε	taxa de dissipação de energia turbulenta [L ² T ⁻³]

SUMÁRIO

Capítulo 1 : Introdução, relevância e objetivos	21
Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica	23
2.1 A flotação	23
2.2 Aspectos micro: princípios da interação bolha-partícula	25
2.2.1 A cinética química e a flotação	25
2.2.2 Tempo de indução e a cinética da flotação	32
2.2.2.1 Métodos de medição de tempo de indução	34
2.2.2.2 Fatores que influenciam o tempo de indução	41
2.3 Aspectos macro: a qualidade da mistura em células de flotação	52
2.3.1 Formas de determinação da DTR – A função $E(t)$ e $F(t)$	53
2.3.2 Momentos da DTR – t_m , σ^2 , t_{circ} e t_{mix}	54
2.3.3 Número de tanques ideais e a modelagem da DTR	56
2.4 Sinergismo entre micro e macro aspectos na flotação	57
2.4.1 A eficiência de colisão (E_c)	57
2.4.2 A eficiência de adesão (E_a)	58
2.4.3 A eficiência de preservação (E_p)	60
2.4.4 A constante cinética na flotação	61
Capítulo 3 : Materiais e Métodos	66
3.1 Caracterização do circuito industrial de Cajati	66
3.2 Caracterização do circuito industrial de Brucutu	69
3.3 Equipamentos adotados nos experimentos em escala industrial	71
3.4 Equipamentos adotados em experimentos de laboratório	73
3.5 Métodos	75

3.5.1 Determinação experimental da DTR nos circuitos industriais	75
3.5.2 Medidas de hold-up do ar em escala industrial	76
3.5.3 Medidas de J_g e d_b nos circuitos industriais	77
3.5.4 Determinação do desempenho metalúrgico.....	78
3.5.5 Ensaio cinéticos de flotação	79
3.5.6 Medidas de ângulo de contato e tempo de indução	79
3.5.7 Medidas de tensão superficial.....	83
Capítulo 4 : Resultados e Discussão – Abordagem Micro	84
4.1 Circuito de Cajati.....	84
4.2 Circuito de Brucutu	87
4.3 Avaliação qualitativa da E_k dos silicatos (Cajati x Brucutu).....	89
Capítulo 5 : Resultados e Discussão – Abordagem Macro	92
5.1 Parâmetros de dispersão de gás e sua influência na flotação.....	92
5.2 Distribuição de tempos de residência (DTR) de células industriais	94
Capítulo 6 : Sinergismo entre micro e macro variáveis na cinética de flotação	100
6.1 Modelamento da recuperação metalúrgica versus tempo de flotação.....	100
6.2 Estimativa do valor da Eficiência de Coleta (E_k) a partir de dados cinéticos ..	105
Capítulo 7 : Conclusões.....	108
Referências Bibliográficas	110
Apêndice A – Curvas de cinética separadas e com maior detalhamento	122

Capítulo 1 : Introdução, relevância e objetivos

No âmbito da engenharia mineral, flotação é um processo de separação de minerais conduzido em meio aquoso e na presença de bolhas de ar. Embora possa ser executada em células de coluna, pneumáticas ou mecânicas, estas últimas, por seu uso mais consagrado, são enfocadas nesta tese. Historicamente, a flotação de minerais portadores de oxigênio (silicatos, óxidos e sais semi-solúveis) tem sido objeto de várias dissertações e teses desenvolvidas dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), constituindo uma importante linha de pesquisa na qual se insere este trabalho.

A seletividade da separação entre espécies minerais por flotação é função da intensidade com que sua superfície repele água, ou seja, do seu grau de hidrofobicidade. Este é quantificado através da magnitude do ângulo de contato (Θ), que será abordado no Capítulo 2 desta tese. Partículas hidrofóbicas exibem altos valores de Θ e, por isto, apresentam tendência de aderir às bolhas de ar, formando agregados bolha-partícula que, se resistirem à turbulência existente no meio, vão se reportar ao *overflow* do equipamento. Partículas que exibem baixos valores de Θ (hidrofílicas) colidem, mas não aderem às bolhas de ar. Por isto, afundam e se reportam ao *underflow* dos equipamentos. Para garantir a seletividade da separação, reagentes químicos (coletores, modificadores e espumantes) são adicionados à polpa mineral para induzir ou magnificar a hidrofobicidade das espécies minerais que se deseja flotar, ao mesmo tempo reforçando o caráter hidrofílico (afinidade por água) das espécies minerais que se intenta afundar.

Embora o desempenho do processo de flotação dependa fundamentalmente do sucesso da formação do agregado bolha-partícula e seu consequente transporte até o *overflow* do equipamento, sua cinética pode ser abordada por macro ou micro variáveis envolvidas neste mecanismo. No interior das células mecânicas, o fluxo contínuo de polpa e ar gerado pela ação dos seus impelidores promove colisões entre bolhas e partículas, assim como também gera níveis de turbulência que são capazes de destruir os agregados bolha-partícula então formados. A formação e consequente flutuação de tais agregados tem que ocorrer dentro de um intervalo de tempo compatível com o de residência da polpa no interior dos equipamentos. Tal

abordagem cinética é caracterizada por macro variáveis, como vazão de polpa, vazão de ar, frequência de rotação dos rotores, dissipação de energia e qualidade da mistura entre as fases envolvidas. Por outro lado, abordando-se a cinética de flotação sob uma perspectiva micro, quando bolhas se aproximam de partículas pela ação de colisões, a formação de agregados bolha-partícula tem de ocorrer dentro de um intervalo de tempo menor do que o tempo de contato entre as fases. Tal abordagem envolve parâmetros que referem à microescala, como: tempo de indução e ângulo de contato.

Apesar dos aspectos macro e micro da cinética de flotação serem dependentes e complementares, a literatura tradicionalmente os aborda de forma segregada. A integração conceitual de ambos os aspectos, correlacionando-os ao desempenho (recuperação metalúrgica) de dois circuitos industriais que envolvem a flotação de silicatos (quartzo e flogopita) constitui o objetivo geral desta tese. Para isto, será necessário cumprir os seguintes objetivos específicos:

- a) Medir tempo de indução (σ_i), ângulo de contato (Θ) e tensão superficial (γ) da solução da flotação em condições experimentais controladas (escala de laboratório), utilizando minerais específicos (quartzo e flogopita) sob condições de contorno que reproduzem a realidade industrial;
- b) Caracterizar a cinética de flotação de silicatos em células mecânicas, através da análise da distribuição de tempos de residência (DTR) em escala industrial: tempo de residência nominal (τ), tempo de residência médio (t_m), dispersão da DTR (variância e desvio-padrão), número de tanques ideais operando em série (n) e tempo de circulação (t_{circ});
- c) Avaliar o desempenho do processo (recuperação metalúrgica) e determinar a constante cinética de flotação (k) em escala industrial e em escala de laboratório, realizando correlações entre aspectos macro e micro da cinética de flotação de silicatos.

Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica

Este capítulo desenvolve uma revisão da literatura sobre assuntos relacionados ao tema em desenvolvimento neste trabalho. Inicialmente (Seção 2.1) faz-se uma breve introdução à flotação com suas características principais e, sequencialmente (Seção 2.2), apresentam-se os conceitos da cinética química, sua contextualização à flotação, modelos de cinética atualmente utilizados e sua relevância no processo como um todo. A Seção 2.3 apresenta conceitos sobre a qualidade da mistura sob a óptica da análise da distribuição de tempos de residência (DTR), enquanto que a última parte (Seção 2.4) dedica-se a explicitar a interface existente entre o macro e o micro, abordando a eficiência de coleta e a constante cinética na flotação.

2.1 A flotação

A flotação é um método industrialmente utilizado para separar diferentes minerais de forma seletiva, utilizando a propriedade diferenciadora grau de hidrofobicidade (característica de superfície), que pode ser medido através do ângulo de contato (Θ). A Figura 2.1 apresenta um exemplo das tensões interfaciais existentes num sistema trifásico (γ_{LG} = tensão na interface líquido-gás; γ_{SG} = tensão na interface sólido-gás; γ_{SL} = tensão na interface sólido-líquido) como é o ambiente da polpa de flotação, ao mesmo tempo que define Θ como sendo o ângulo formado entre a fase sólida (mineral) e a fase gasosa (bolhas de ar), medido sempre através da fase líquida (polpa de flotação). A partir desta figura e de referência da literatura (DRZYMALA, 1994), pode-se afirmar que:

- a) partículas cuja superfície apresenta $\Theta \gg 0^\circ$ são classificadas como hidrofóbicas, pois repelem a água. Elas apresentam alta probabilidade de aderirem às bolhas de ar e flutuar, sendo removidas no processo de separação no *overflow* (camada de espuma) das células de flotação;
- b) partículas que possuem $\Theta \approx 0^\circ$ são molhadas pela água, sendo classificadas como hidrofílicas. Portanto, estas apresentam baixa chance de sofrerem adesão em bolhas de ar e, por isto, permanecem na fase líquida e afundam, reportando-se ao *underflow* na flotação.

Figura 2.1 – Representação do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície sólida em meio gasoso

Fonte: Braga (2015).

Devido ao fato de a grande maioria dos minerais não ser naturalmente hidrofóbica, a flotação é abrangente pelo fato de permitir a aplicação de tensoativos que induzem o caráter hidrofóbico em determinados minerais, utilizando-se um grupo de reagentes que recebem o nome de coletores. Para evitar que o agente coletor atue sobre minerais que não se desejam flotar, isto é, para garantir a seletividade da separação mineral, complementarmente pode-se utilizar agentes modificadores (ativadores, depressores, reguladores de pH). As melhores condições de espuma para execução do processo são obtidas através do uso de agentes espumantes (CHAVES, 2013).

Para que uma partícula se reporte ao produto flutuado é necessário o sucesso de três processos fundamentais: a) sua colisão com bolhas de ar; b) adesão e formação do agregado partícula-bolha; c) preservação do agregado durante sua ascensão ao *overflow* (RALSTON et al., 1999). O raio das partículas minerais, assim como das bolhas de ar, influenciam o desempenho do processo de flotação: por uma questão hidrodinâmica, partículas muito finas apresentam resistência de colisão com as bolhas de ar, enquanto que partículas muito grossas, embora colidam prontamente com as bolhas de ar para formação do agregado partícula-bolha, este último é facilmente destruído pela grande turbulência que ocorre em determinada região nas células de flotação. Considerando-se que o tamanho das bolhas de ar deve se encontrar no intervalo ótimo de 1,0-1,5 mm (VERA; FRANZIDIS; MANLAPIG, 1999; DEGLON; EGYA-MENSAH; FRANZIDIS, 2000; YIANATOS et al., 2001), a faixa de tamanho ótimo para partículas minerais na flotação ocorre na faixa de 5 a 500 μm (KELLY; SPOTTSWOOD, 1982) ou ainda, sob um prisma mais restrito, de 44 a 150 μm (GONTIJO; FORNASIERO; RALSTON, 2007).

De acordo com Massey, Harris e Deglon (2012) e Tabosa, Runge e Holtham (2016), células mecânicas de flotação são equipamentos projetados para produzir estratificação de regimes ao longo da altura da célula mecânica de flotação, subdividindo-se em três zonas:

- a) zona turbulenta: caracterizada por um regime turbulento na região inferior da célula, próxima ao impelidor, que fornece energia suficiente para promover homogeneidade da mistura trifásica e suspensão dos sólidos. Tal região desempenha importante papel na promoção de colisões entre bolhas e partículas, além de permitir adequada dispersão do ar;
- a) zona quiescente: com menor energia dissipada ao longo da polpa, na porção imediatamente superior à zona turbulenta da célula, essa região objetiva a preservação do agregado partícula-bolha;
- b) zona de espuma: essa região consiste numa camada de espuma que deve ter estabilidade suficiente para promover a coleta de partículas hidrofóbicas. Ao mesmo, tal zona deve apresentar drenagem suficiente para permitir o retorno de partículas hidrofílicas (finas) que eventualmente se reportaram a esta região por arraste hidrodinâmico (MALYSA, 1998).

2.2 Aspectos micro: princípios da interação bolha-partícula

2.2.1 A cinética química e a flotação

A cinética é o ramo da engenharia química dedicada a estudar taxas de reações químicas (velocidade) e mecanismos das reações. Sob determinadas condições, espécies químicas perdem sua identidade através de reações, sofrendo transformações, como por exemplo reações de decomposição, de síntese ou de isomerização. Cada espécie química em uma reação sofre transformações, sendo associada à uma velocidade característica denominada taxa de reação. A taxa de reação é propriedade extensiva do sistema e está relacionada com uma quantia de matéria (moles) que é consumida (reage) para tornar-se outra espécie química em determinado tempo (FOGLER, 1998; DAVIS, 2003). A reação destacada na Equação 2.1 consiste num exemplo de reação de síntese, na qual apresenta taxa de reação que atende a lei das velocidades, conforme explicitada na Equação 2.2, na qual a somatória dos expoentes α e β reflete a ordem geral da reação.

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.2)$$

Sendo:

- a, b e c = Coeficientes estequiométricos da reação química;
- A, B e C = Espécies químicas presentes na reação química;
- $-r_A$ = Taxa de consumo da espécie química A;
- k = Constante cinética da reação de ordem $\alpha + \beta$;
- C_A = Concentração do reagente A;
- C_B = Concentração do reagente B;
- α e β = Coeficientes relacionados a ordem geral da reação.

No caso de reações denominadas como elementares, os próprios coeficientes estequiométricos da reação química substituem os termos α ($= a$) e β ($= b$), tornando a taxa de reação de A como sendo descrita na Equação 2.3 (caso $a = 1$ e $b = 1$), ao mesmo tempo que a reação adquire cinética de 2ª ordem ($\alpha + \beta = 2$).

$$-r_A = kC_A C_B \quad (2.3)$$

O progresso de uma reação é definido em termos de um parâmetro denominado conversão (X), pois reflete quanto moles de C são formados para cada mole de A consumido, ou seja, qual o percentual do elemento A se converte em C ao longo da reação, de acordo com o indicado pela Equação 2.4 (FOGLER, 1998).

$$X_A = \frac{\text{moles de A que reagem}}{\text{moles de A que alimentam o processo}} \quad (2.4)$$

Na flotação, no que diz respeito aos minerais, não ocorrem reações químicas, ou seja, a matéria (os minerais) não se transforma, apenas é fisicamente separada (concentração). Assim, fazendo-se um paralelo, o que se denomina conversão (X) na engenharia química pode ser considerado como recuperação metalúrgica (R) na engenharia de minas, descrevendo quais minerais úteis se reportam ao concentrado da flotação, conforme ilustra a Equação 2.5.

$$R = R_m \frac{c}{a} 100 \quad (2.5)$$

Sendo:

- R = Recuperação metalúrgica de um elemento útil (%);
 R_m = Recuperação mássica do concentrado da flotação (%);
 c = Teor do elemento útil no concentrado de flotação (%);
 a = Teor do elemento útil na alimentação da flotação (%).

A quantificação dos parâmetros cinéticos na flotação é relevante do ponto de vista de engenharia, pois relaciona a recuperação metalúrgica de um mineral útil ao tempo de flotação, fator importante no dimensionamento de circuitos industriais e também na avaliação e controle das condições de processo (ASGHAR; AHMAD; BEHNAM, 2015; GUERRERO-PÉREZ; BARRAZA-BURGOS, 2017). Desta forma, o modelo clássico de 1ª ordem relaciona a cinética de uma reação química à cinética da flotação, sendo o mais aplicado historicamente (POLAT; CHANDER, 2000) e considerado relevante até os dias atuais (VINNETT et al., 2015; ALVAREZ-SILVA, et al., 2016; BU et al., 2017). Eventualmente, estudos também são apresentados na literatura sobre diferentes abordagens, considerando modificações da cinética de 1ª ordem e até mesmo modelando a flotação em uma cinética de 2ª ordem, porém o modelo clássico permanece como sendo o mais aderente aos resultados experimentais observados (SALEH, 2010). Considerando-se uma reação química (Equação 2.1), é possível fazer uma alusão à coleta (colisão, adesão e preservação) na flotação, na qual o termo A seria uma bolha, o termo B uma partícula e o termo C o agregado bolha-partícula, conforme ilustra a Figura 2.2.

Figura 2.2 – Representação esquemática da formação do agregado bolha-partícula em comparação a uma reação química

Fonte: adaptado de Guerrero-Pérez e Barraza-Burgos (2017).

De acordo com Guerrero-Pérez e Barraza-Burgos (2017), para modelagem clássica da cinética de flotação, o ponto de partida consiste em aproximar uma célula mecânica de flotação a um reator do tipo batelada com volume constante. A partir de então, a equação diferencial descrita na Equação 2.6 indica que C_b e C_p são, respectivamente, as concentrações das bolhas e das partículas na célula de flotação (equivalente ao reator).

$$-\frac{dC_p}{dt} = k_{xy} C_b^x C_p^y \quad (2.6)$$

Sendo:

$-\frac{dC_p}{dt}$ = Taxa de redução da concentração de partículas na célula de flotação pela coleta das bolhas de ar no flutuado [MT^{-1}];

k_{xy} = Constante cinética da reação de ordem $x + y$ [T^{-1}];

C_b = Concentração de bolhas na célula de flotação [ML^{-3}];

C_p = Concentração de partículas na célula de flotação [ML^{-3}];

x e y = Coeficientes que relacionam a ordem da reação [-].

A premissa clássica considera que a cinética de flotação é de 1ª ordem. Como a concentração de bolhas não se altera no interior da célula de flotação (vazão de alimentação de ar constante), uma aproximação adequada como $C_b^x = 1$ e $y = 1$ é indicada para simplificar a equação diferencial. Assim, a Equação 2.6 pode ser reduzida para a Equação 2.7 e integrada para a Equação 2.8.

$$-\frac{dC_p}{dt} = k C_p \quad (2.7)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = -kt \quad (2.8)$$

Sendo:

$-\frac{dC_p}{dt}$ = Taxa de redução da concentração de partículas na célula de flotação por conta da coleta das bolhas de ar no flutuado [MT^{-1}];

k = Constante cinética da reação 1ª de ordem [T^{-1}];

C_p = Concentração de partículas na célula de flotação [ML^{-3}];

C_t = Concentração de partículas final que permanecem na célula de flotação [ML^{-3}];

C_o = Concentração de partículas inicial antes da flotação [ML^{-3}];

t = Tempo da flotação [T].

Já que se trata de um percentual de material que se reporta ao produto flutuado, a recuperação metalúrgica pode ser expressa de acordo com a Equação 2.9, sendo possível descrevê-la como uma relação de partículas que flutam ($C_o - C_t$) pelas que existiam inicialmente (C_o) no reator (célula de flotação).

$$R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \quad (2.9)$$

Sendo:

R = Recuperação metalúrgica de um elemento útil [-];

C_o = Concentração de partículas inicial antes da flotação [ML^{-3}];

C_t = Concentração de partículas final que permanecem na célula de flotação [ML^{-3}].

Assim, a Equação 2.8 pode ser modificada como ilustra a Equação 2.10 que relaciona a constante cinética da flotação diretamente com a recuperação metalúrgica.

$$\ln(1 - R) = -kt \quad (2.10)$$

Sendo:

R = Recuperação metalúrgica de um elemento útil [-];

k = Constante cinética da reação 1ª de ordem [T^{-1}];

t = Tempo da flotação [T].

Como a recuperação metalúrgica real (R) é sempre menor que a máxima teórica (R_∞ , com $t \rightarrow \infty$), o termo (R) é substituído por uma fração da recuperação máxima (R/R_∞). Rearranjando-se a Equação 2.10, encontra-se a Equação 2.11, expressão clássica que coloca a recuperação metalúrgica (R) em função da

constante cinética e do tempo de flotação (YIANATOS; DÍAZ; RODRÍGUEZ, 2002; OFORI et al., 2014; VINNETT et al., 2015; ASGHAR; AHMAD; BEHNAM, 2015; KOWALCZUK; ZAWALA, 2016; NI et al., 2018).

$$R(t) = R_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (2.11)$$

Sendo:

$R(t)$ = Recuperação metalúrgica de um elemento útil em função do tempo (%);

R_{∞} = Recuperação metalúrgica máxima de um elemento útil, com $t \rightarrow \infty$ (%)

k = Constante cinética da reação 1ª de ordem (min^{-1});

t = Tempo da flotação (min).

Alguns autores (OFORI et al., 2014) classificam a cinética de 1ª ordem subdividindo a recuperação metalúrgica em dois grupos: a) reatores pistonados (coluna de flotação) e bateladas; b) e reatores de mistura perfeita (células mecânicas). A Equação 2.11 reflete a $R(t)$ que pode ser aplicada tanto para células do tipo bateladas quanto para células de flotação do tipo coluna, enquanto que a Equação 2.12 é referente a recuperação metalúrgica para células mecânicas industriais.

$$R(t) = R_{\infty} \left(\frac{kt_m}{1+kt_m} \right) \quad (2.12)$$

Sendo:

$R(t)$ = Recuperação metalúrgica de um elemento útil em função do tempo (%);

R_{∞} = Recuperação metalúrgica máxima de um elemento útil, com $t \rightarrow \infty$ (%)

k = Constante cinética da reação 1ª de ordem (min^{-1});

t_m = Tempo de residência médio na flotação (min).

A Tabela 2.1 apresenta outros modelos de recuperação metalúrgica em função da cinética da flotação, indicando que apesar de o modelo clássico ser o mais utilizado, outras aproximações podem produzir maior aderência entre valores previstos e os dados experimentais, dependendo de condições operacionais e do tipo de minério em estudo.

Tabela 2.1 – Modelos de recuperação metalúrgica flotação

Modelo	Equação	Comentários
Clássico de 1ª ordem	$R(t) = R_{\infty}(1 - e^{-kt})$	Reportado para predição em testes em batelada
1ª ordem com distribuição retangular de flotabilidade	$R(t) = R_{\infty} \left[1 - \frac{1}{kt} (1 - e^{-kt}) \right]$	Indicado como mais aderente entre os modelos, pois distribuição retangular dá maior flexibilidade de adequação
Reator de mistura perfeita	$R(t) = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + t/k} \right)$	Assume que os componentes da flotação são exponencialmente distribuídos, aumentando a flexibilidade do modelo clássico de 1ª ordem
Adsorção gas/sólido melhorado	$R(t) = R_{\infty} \left(\frac{k_a t}{1 + k_a t} \right)$	Similar ao modelo de reator de mistura perfeita, porém modificando $k_a = 1/k$
Cinético de 2ª ordem	$R(t) = \frac{R_{\infty}^2 kt}{1 + R_{\infty} kt}$	Flotação descrita com alimentação monodispersa com partículas com flotabilidade constante
Cinético de 2ª ordem com distribuição retangular de flotabilidade	$R(t) = R_{\infty} \left\{ 1 - \frac{1}{kt} [\ln(1 + kt)] \right\}$	Similar ao de 1ª ordem com distribuição retangular, este perde aderência quanto mais próximo de 100% é a recuperação metalúrgica
Kelsall (*)	$R(t) = (1 - z)(1 - e^{k_1 t}) + z(1 - e^{k_2 t})$	Modelo com componentes de flotação com diferentes cinéticas de flotabilidade (rápida e lenta)

(*) z = corresponde a fração (%) de componentes de flotação com constante cinética lenta; k_1 = constante cinética rápida; k_2 = constante cinética lenta.

Fonte: Asghar, Ahmad e Behnam (2015); Ni et al. (2018).

A cinética de flotação consiste num parâmetro que recebe interferência de variáveis termodinâmicas, como por exemplo o potencial hidrogeniônico (pH) da polpa de flotação. Kowalczyk e Zawala (2016) relatam que cada condição de pH está relacionada a uma curva cinética distinta, conforme apresentado na Figura 2.3. Cada pH resulta numa recuperação metalúrgica característica, atingindo um máximo em padrão que se assemelha a um polinômio de grau 2 com concavidade para baixo.

Figura 2.3 – Comportamento cinético da flotação de fluorita em função do pH

Fonte: Kowalczyk e Zawala (2016).

2.2.2 Tempo de indução e a cinética da flotação

De acordo com Derjaguin e Dukhin (1960), na flotação quando uma partícula (hidrofóbica) aproxima-se à uma bolha de ar, existe uma barreira física separando ambas que atrapalha a adesão. Tal obstáculo é simplesmente o meio aquoso e consiste num filme líquido que, conforme a partícula se aproxima, se adelgaça até um limite mínimo o suficiente para que se rompa e ocorra a adesão com consequente formação do agregado bolha-partícula. O intervalo de tempo para que este fenômeno de afinamento da lamela líquida ocorra é denominado de tempo de indução (σ_i), contabilizado a partir do momento que o afinamento se inicia até o instante anterior ao rompimento. Em contraposição, todo o período em que a partícula se encontra na zona de interação bolha-partícula consiste no tempo de contato (t_c). Portanto, o critério cinético para que a adesão se concretize é $\sigma_i < t_c$ (LEJA; HE, 1984).

Conforme descrito anteriormente na Seção 2.2.1, a cinética na flotação pode ser descrita em termos de recuperação metalúrgica como sendo de 1ª ordem, assim, do ponto de vista de processos e dimensionamento de equipamentos, pode trazer uma dimensão de tempo macro. Já o tempo de indução é relacionado a uma dimensão que ocorre na escala micro de adesão bolha-partícula (NGUYEN; SCHULZE; RALSTON, 1997), desta forma, diversos fatores físicos e termodinâmicos

exercem influência na magnitude de σi , tais como: a natureza hidrofóbica dos minerais; tipo e concentração de reagentes; pH; temperatura; íons dissolvidos; tamanho e forma das partículas; tamanho e carga superficial das bolhas de ar.

O tempo relacionado ao subprocesso de adesão bolha-partícula é descrito na literatura sob diversas perspectivas, ora limitando-se apenas ao tempo de indução (NGUYEN; SCHULZE; RALSTON, 1997; XING et al., 2019), ora detalhando cada uma das fases separadamente, conforme a Equação 2.13 indica e a Figura 2.4 apresenta (ALBIJANIC et al., 2010).

$$t_a = \sigma i + t_r + t_{ct} \quad (2.13)$$

Sendo:

t_a = Tempo de adesão [ms]; σi = Tempo de indução [ms]; t_r = Tempo de ruptura [ms]; t_{ct} = Tempo de contato trifásico [ms].

Figura 2.4 – Processo de adesão bolha-partícula: (1) tempo de indução (σi); (2) tempo de ruptura (t_r); (3) tempo de contato trifásico (t_{ct}).

Fonte: adaptado de Albijanic et al. (2010).

A Equação 2.13 e a Figura 2.4 mostram uma divisão do tempo de adesão em três etapas, apresentando o tempo em cada uma delas como:

- a) σ_i ou tempo de indução, conforme explicitado anteriormente é o tempo para afinamento do filme líquido até um valor crítico;
- b) t_r ou tempo de ruptura, que é efetivamente o instante de ruptura do filme líquido e formação do núcleo de contato trifásico. Geralmente este intervalo de tempo fica na ordem de 1 ms, podendo até mesmo ser negligenciado para fins de estimativa do tempo de adesão;
- c) t_{ct} ou tempo de contato trifásico, momento que parte do ponto de ruptura do filme logo após t_r e segue pela expansão da linha trifásica (sólido, líquido, gás) até o equilíbrio e formação do ângulo de contato.

2.2.2.1 Métodos de medição de tempo de indução

Até o presente momento, a literatura reporta diversos métodos para se medir ou estimar o σ_i . Todos os métodos apresentam vantagens e desvantagens, considerando-se que nenhum deles é ideal ou isento de limitações. Os principais métodos para determinar o tempo de indução (σ_i) apresentados na literatura são:

- a) equações teóricas, através de modelos e métodos iterativos que contam com medições experimentais de diversos outros parâmetros mensuráveis para se calcular o tempo de indução (YOON; LUTTRELL, 1989; FINCH; DOBBY, 1990; SCHULZE, 1993; ALBIJANIC et al., 2015; HASSANZADEH et al., 2018; ZHOU et al., 2019);
- b) técnica de Glembotsky, que consiste em interagir uma bolha com um leito de partículas e analisar o percentual de adesões (GLEMBOTSKY¹, 1953 apud ALBIJANIC et al., 2010, p. 3-4; YE; KHANDRIKA; MILLER, 1989; YOON; YORRDAN, 1991; GU et al., 2003; ALBIJANIC et al., 2010);
- c) microscopia de força atômica que atua fazendo com que uma partícula se aproxime de uma bolha estática ou ainda aproximando uma bolha de uma superfície mineral (BUTT, 1994; DUCKER; XU; ISRAELACJVILI, 1994; JOHNSON; MILES; HILAL, 2006; MANOR et al., 2008);
- d) aparato CSIRO Milli-Timer, um dispositivo que consiste em avaliar uma população de partículas que decantam, em meio aquoso, sobre uma bolha

¹Glembotsky, V.A. The time of attachment of air bubble to minerals in flotation and its measurement (em Russo). Izv. Akad. Nauk SSSR 11, p. 1524– 1531, 1953.

estática. Todo o fenômeno é filmado com o auxílio de uma câmera de alta velocidade (VERRELLI; KOH, 2010; VERRELLI; KOH; NGUYEN, 2011)

O método a) (equações teóricas) consiste em utilizar equações e modelos, partindo de algumas medições empíricas e cálculos iterativos para estimar o σ_i . Finch e Dobby (1990) estabeleceram uma relação entre a constante cinética e a eficiência de coleta, conforme a Equação 2.14.

$$k = \frac{3}{2} \frac{J_g}{D_{3,2}} E_k \quad (2.14)$$

Sendo:

- k = Constante cinética de flotação de 1ª ordem (s^{-1});
- J_g = Velocidade superficial do gás (cm/s);
- $D_{3,2}$ = Diâmetro de bolha médio de Sauter (mm);
- E_k = Eficiência de coleta (%);

Os parâmetros J_g e d_b (ou $D_{3,2}$) podem ser determinados a partir de medições com aparato específico e software para tratamento de imagens, como o Bubble Sizer Analyzer (APBS-UCT) que captura imagens de bolhas ascendentes da polpa de flotação com câmera de alta velocidade (VENKATESAN; HARRIS; GREYLING, 2014). A constante cinética k também pode ser determinada empiricamente através de testes de microflotação de laboratório, avaliando-se teor e recuperação metalúrgica em diferentes intervalos de tempo. Desta forma, o termo eficiência de coleta (E_k) torna-se a incógnita, sendo que ele pode ser subdividido em três eficiências (Eq. 2.15) que são relacionadas diretamente aos subprocessos da flotação: colisão, adesão e preservação (RALSTON; FORNASIERO; HAYES, 1999).

$$E_k = E_c E_a E_p \quad (2.15)$$

Sendo:

- E_k = Eficiência de coleta de partículas (%);
- E_c = Eficiência da colisão entre partícula e bolhas (%);
- E_a = Eficiência de adesão partícula-bolha (%);
- E_p = Eficiência de preservação do agregado partícula-bolha (%).

Considerando-se testes de microflotação com partículas finas, nos quais a eficiência de preservação pode ser descartada ($E_p = 100\%$), a Eq. 2.14 pode ser reescrita como:

$$k = \frac{3}{2} \frac{J_g}{D_{3,2}} E_c E_a \quad (2.16)$$

Ofori et al. (2014), Hassanzadeh et al. (2018) e Zhou et al. (2019) detalham equacionamentos para determinar E_c e E_a , (conforme as Equações 2.17 e 2.18), sendo d_p , d_b , u_b e σ_i , respectivamente, o diâmetro da partícula, o diâmetro da bolha, velocidade de ascensão da bolha de ar e o tempo de indução. Os parâmetros A e z da Eq. 2.17 são relacionados ao número de Reynolds para bolhas de ar, podendo ser considerados como, respectivamente, $2/3$ e 2 para as condições experimentais utilizadas em testes feitos em tubo de Hallimond (microflotação).

$$E_c = A \left[\frac{d_p}{d_b} \right]^z \quad (2.17)$$

$$E_a = \sin^2 \left\{ 2 \tan^{-1} \exp \left[\frac{-3u_b \sigma_i}{d_p + d_b} \right] \right\} \quad (2.18)$$

Os valores de A e z podem ser determinados através de correlações apresentadas na Tabela 2.2, assim como o número de Reynolds da bolha pode ser calculado a partir da Equação 2.19 (ZHOU, et al., 2019).

Tabela 2.2 – Valores de A e z para a Equação 2.17 em função de diferentes condições de regime de escoamento da bolha

Condições de Regime	Número de Re_b	A	z
Stokes	<1	$2/3$	2
Intermediário	$1 < Re < 200$	$3/2 + (4Re^{0,72})/15$	2
		$\frac{3}{2} \left[1 + \frac{(3/16)Re}{1 + 0,249Re^{0,56}} \right]$	2
Turbulento	>200	3	1

Fonte: Yoon (2000).

$$Re_b = \frac{\rho u_b d_b}{\mu} \quad (2.19)$$

Sendo:

Re_b = Número de Reynolds das bolhas de ar;

ρ = Densidade do líquido (kg/m^3);

u_b = Velocidade de ascensão das bolhas de ar (cm/s);

d_b = Diâmetro das bolhas de ar (mm);

μ = Viscosidade do líquido (Pa.s)

A velocidade de ascensão das bolhas de ar (u_b) pode ser calculada da Equação 2.20 (ZHOU et al., 2019).

$$u_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{nb} \left[\frac{(\Delta h)_i}{(\Delta t)_i} \right] \quad (2.20)$$

Sendo:

nb = Número total de bolhas;

i = Número de uma bolha específica;

Δh = Distância vertical percorrida pelas bolhas (cm);

Δt = Tempo de ascensão das bolhas de ar (s).

Rearranjando a Eq. 2.18, o tempo de indução pode ser descrito como indica a Equação 2.21. Utilizando parâmetros obtidos experimentalmente (d_b , u_b e k) e cálculos de métodos iterativos com as Equações 2.16-18,21 é possível estimar o tempo de indução.

$$\sigma i = \frac{-(d_p + d_b)}{3u_b} \ln \left[\tan \left(\frac{\sin^{-1} \sqrt{E_a}}{2} \right) \right] \quad (2.21)$$

O método equacional acima descrito é interessante do ponto de vista prático, pois minimiza os efeitos que a camada de espuma exerce na flotação, bem como os problemas convencionais de arraste hidrodinâmico, já que trabalha com microflotação para levantamento experimental da curva cinética e E_c . No entanto, algumas aproximações adotadas neste método podem trazer inconsistências e devem ser consideradas, como as constantes A e z (Eq. 2.17) e o próprio diâmetro das partículas, pois a realidade da flotação implica que se tenha uma distribuição de tamanho. Além disto, a trajetória das partículas no meio aquoso não é considerada nas equações. Conforme Verrelli et al. (2011) ressalta, outro detalhe relevante é que experimento considera uma quantidade pequena de partículas no *bulk* da

microflotação (1% de sólidos), criando uma condição hidrodinâmica desfavorável à adesão que não existe quando se compara com uma polpa de flotação convencional com maior percentual de sólidos (30-60% em massa). Apesar disto, Dai et al. (1998) observa que este método reporta boa aderência em relação à teoria e resultados esperados para determinado tamanho de partícula.

A técnica apresentada em b), também conhecida como técnica de Glembotsky ou *Induction Timer* (IT) (VERRELLI; ALBIJANIC, 2015), consiste em imergir uma bolha à ponta de um capilar em um leito de partículas em meio aquoso. A Figura 2.5 ilustra o aparato para medir o tempo de indução, que consiste em um sistema complexo e interconectado entre computador, câmera CCD (*charge-couple device*, ou simplesmente dispositivo de carga acoplada) e regulador de altura do capilar.

Figura 2.5 – Aparato experimental para obtenção do tempo de indução por IT

Fonte: adaptado de Albijanic, Bradshaw e Nguyen (2012).

O aparato descrito na Figura 2.5 promove a imersão de uma bolha à uma velocidade baixa (dada em mm/s) num leito de partículas fluidizado, por uma distância pré-estabelecida e num intervalo de tempo pré-definido. Todo o procedimento é monitorado através da câmera CCD e, quando o contato bolha-partículas resulta em adesão (de qualquer número de partículas) o arquivo é salvo. Variando-se o tempo de contato a cada imersão da bolha, consegue-se quantificar quantas investidas retornam com partículas aderidas. Desta forma, o processo é repetido diversas vezes (ao menos 10 vezes) para cada tempo de contato definido, e então cada ponto resulta numa probabilidade de adesão dividindo-se o número de contatos que tiveram sucesso (adesão) pelo número total de contatos.

Convencionalmente, considera-se que o tempo de indução corresponde ao tempo em que 50% da probabilidade de adesão ocorre (YOON; YORDAN, 1991; ALBIJANIC et al., 2010). A Figura 2.6 mostra o gráfico que se obtém através das sucessivas investidas da bolha no leito de partículas em tempos de contato diferentes, mostrando também o “corte” em 50% para determinação do tempo de indução para este método.

Figura 2.6 – Gráfico para estimativa do tempo de indução através da técnica de Glembotsky (bolha em leito de partículas).

Fonte: adaptado de Albijanic et al., 2010.

A grande limitação técnica de Glembotsky para estimativa do tempo de indução é que não se tem controle da força com que a bolha de ar é comprimida ao leito de partículas. Esta é particularmente determinada pelo usuário, bem como todos os outros parâmetros como a abordagem da bolha e as posições de entrada, bem como a velocidade de entrada e saída no leito de partículas. Gu et al. (2003) mostram resultados que ilustram a grande dependência que a técnica tem destes parâmetros mencionados. Adicionalmente, a força de contato com cada partícula individual depende da natureza e arranjo caótico natural do leito de partículas, o que torna a reprodutibilidade da técnica mais complexa (VERRELLI; ALBIJANIC, 2015).

O método descrito em c), apresentado como microscopia de força atômica, nada mais é do que a aplicação do microscópio de força atômica (MFA) para carregar uma partícula de dimensões micrométricas contra uma bolha de ar estacionária (BUTT, 1994). Como alternativa, pode-se utilizar o mesmo equipamento para carregar uma bolha contra uma placa de mineral (MANOR et al., 2008). O MFA, durante o experimento que simula a adesão bolha-partícula, detecta sinais de força transiente com sensibilidade suficientemente detectável, podendo mapear esta grandeza em comparação com as fases isoladas (bolha e partícula). Assim sendo, o tempo de indução (σ_i) pode ser definido como o momento em que as forças hidrodinâmicas na proximidade da bolha e da partícula tornam-se significativas até o instante em que a adesão efetivamente ocorre quando uma parte da partícula é bruscamente “engolida” e contata diretamente a bolha de ar (SNYDER; ASTON; BERG, 1997). Algumas das dificuldades encontradas neste tipo de método consistem: a) na restrição de movimentação axial, ou seja, não há tridimensionalidade nem possibilidade de rotação tanto da bolha quanto da partícula; b) na velocidade de aproximação, definida pelo operador do MFA; c) na limitação de aproximação da ponta do equipamento em até 20 μm (WANG, 2013).

O método para medição do tempo de indução indicado em d), também denominado aparato Milli-Timer (MT), é apresentado de forma simplificada na Figura 2.7 e consiste em uma bolha estacionária que recebe partículas que decantam em um meio aquoso. A grande vantagem deste método é que as partículas avaliadas são de tamanho real, tais quais se encontram na flotação, além de as partículas poderem deslizar sobre toda a superfície da bolha, aumentando a chance de contato da mesma forma que acontece numa célula de flotação. Outra grande vantagem deste método é que os minerais são reais, enquanto nos outros métodos se utilizam

minerais puros (ALBIJANIC; BRADSHAW; NGUYEN, 2012). Todo o arredor da bolha é filmado com o auxílio de uma câmera de alta velocidade, considerando-se que o contato se inicia a partir do momento que a partícula tem alteração em sua trajetória. O ponto exato de adesão também é detectado pela filmagem, pois a partícula faz um movimento repentino e salta para a interface da bolha (VERRELLI; KOH, 2010; VERRELLI; KOH; NGUYEN, 2011). A limitação deste método é que ele apenas avalia a colisão por gravidade, não mensurando outras formas de interação bolha-partícula com maior energia de impacto.

Figura 2.7 – Aparato Milli-Timer para determinação do tempo de indução

Fonte: adaptado de Verrelli, Koh e Nguyen (2011).

2.2.2.2 Fatores que influenciam o tempo de indução

O tempo de indução refere-se a um intervalo de tempo essencial para o fenômeno de adesão, sendo indiretamente relevante para todo o processo de flotação. Desta forma, diversos parâmetros influenciam na magnitude deste tempo, como por exemplo a composição das partículas. Poucos minerais são naturalmente hidrofóbicos (LEJA, 1982) e ainda assim, mesmo os naturalmente hidrofóbicos sofrem oxidação superficial e com o tempo aumentam o tempo de adesão em bolhas de ar (Figura 2.8). Neste caso, o aumento do tempo de indução é diretamente relacionado à redução da recuperação na flotação. De semelhante forma,

analogamente enquanto o ângulo de contato aumenta, de minerais hidrofílicos à minerais hidrofóbicos, o tempo de indução diminui (ALBIJANIC et al., 2010; KOH; SMITH, 2011).

Figura 2.8 – Tempo de indução e recuperação metalúrgica na flotação de carvão em função do tempo de oxidação superficial

Fonte: adaptado de Yoon (2000).

Outro fator de grande impacto no tempo de indução é o efeito da aplicação de reagentes, notadamente as classes conhecidas como coletores e espumantes. Coletores são adsorvidos quimicamente e/ou fisicamente na superfície mineral e alteram sua molhabilidade natural, conferindo aumento da hidrofobicidade seletiva (ângulo de contato). Este aumento do ângulo de contato promove menor resistência de adesão entre bolha e partícula, diminuindo o tempo de indução. Yoon e Yordan (1991) realizaram um estudo no qual mostram que o tempo de indução diminui à medida que se aumenta a concentração de coletores até um valor crítico, também conhecido como concentração micelar crítica (CMC). Albijanic et al. (2010) descrevem que a partir da CMC, as micelas podem formar uma dupla camada de moléculas de surfactantes na superfície do mineral, atrapalhando o contato entre

partícula e bolha de ar. Além disso, em dosagens de coletor acima do ponto de CMC, o aumento da concentração de coletor também foi relacionado com o aumento do σ e consequente queda da recuperação metalúrgica na flotação de quartzo, conforme ilustra a Figura 2.9.

Figura 2.9 – Influência da dosagem de coletor (cloreto de dodecilpiridínio, CDP) no tempo de adesão e recuperação na flotação de partículas de quartzo

Fonte: adaptado de Furstenau e Jia² (2004) apud Albijanic et al. (2010).

Outra classe de reagentes que exerce influência direta na adesão bolha-partícula são os espumantes. Tais produtos apresentam o potencial de alterar o grau de estabilidade das espumas, possibilitando que o filme lamelar inter-bolhas seja mais ou menos espesso. A atuação dos espumantes interfere diretamente no desempenho da flotação (ENGELBRECHT; WOODBURN, 1975; TAO; LUTTRELL; YOON, 2000; MELO; LASKOWSKI, 2007; WIESE; HARRIS; BRADSHAW, 2010; KHOSHDAST et al., 2011) e uma das principais funções é prevenir a coalescência das bolhas de ar (CHO; LASKOWSKI, 2002). Conforme ilustrado na Figura 2.10, sob

² Furstenau D.W.; Jia R. Colloids Surfaces A: physicochemical and engineering aspects. p.223–231, 2004.

a óptica de influência no tempo de indução, Leja e He (1984) apresentaram um mecanismo de rearranjo de dipolos no qual a presença de espumantes na interface líquido-gás (superfície das bolhas de ar) é fundamental para facilitar o alinhamento das cargas das interfaces. Desta forma, tal alinhamento de dipolos diminui a resistência da barreira de filme líquido existente entre bolha e partícula, reduzindo, assim, o tempo de indução e favorecendo a adesão.

Figura 2.10 – Modelo de ação do espumante no realinhamento de dipolos

Fonte: adaptado de Leja e He (1984).

Coletores e espumantes exercem influência direta no tempo de indução e, por conseguinte, afetam a recuperação metalúrgica da concentração de minerais por flotação. A Figura 2.11 mostra como ambos os reagentes têm efeito direto no tempo de indução, através de medidas experimentais realizadas por Lekki e Laskowski (1971), sendo possível verificar que:

- a) observando-se da perspectiva de influência de coletor (etil-xantato), a Curva 2 tem tempo de indução aproximadamente 20 vezes menor que o σ_i da Curva 1, sendo a dosagem daquela 5 vezes maior que desta, ou seja, o aumento da dosagem de coletor provocou provável aumento do ângulo de contato, diminuindo o tempo de indução;
- b) avaliando-se o efeito da ação espumante, considerando qualquer uma das duas curvas, o aumento da dosagem de α -terpineol (espumante) também reduz o tempo de indução, resultado que comprova a relação direta de influência de espumantes sobre σ_i .

Figura 2.11 – Efeito da adição de α -terpineol no tempo de indução de partículas de calcocita em pH 9,7. Curva 1: 0.2 mg de etil-xantato por grama de mineral; curva 2: 1.0 mg de etil-xantato por grama de mineral

Fonte: adaptado de Lekki e Laskowski (1971).

É amplamente conhecido que o pH é uma das variáveis termodinâmicas mais importantes na flotação (SUTHERLAND; WARK, 1955), atuando na carga de superfície das partículas e das bolhas de ar, bem como também interfere no potencial de cargas dos reagentes iônicos presentes na polpa de minério. Considerando-se que o princípio de interação entre bolhas e partículas minerais pode ser também eletrostático (e não apenas por caráter de afinidade hidrofóbico de

ambas), Yoon e Yordan (1991) mostram, de acordo com a Tabela 2.3, duas condições de pH num experimento de flotação de quartzo, previamente condicionado com 10^{-4} M de polioxietileno-metil-eter (POEME) como coletor. Através destes resultados apresentados, é possível verificar um cenário em que bolha e partícula apresentam sinais de carga superficial contrários (pH = 4,5), enquanto no outro apresentam cargas com mesmo sinal (pH = 9,8). O tempo de adesão quando o pH = 4,5 foi reportado como 10 ms, enquanto no pH mais alcalino, 125 ms. É importante verificar que a interação de sinais contrários foi favorável, reduzindo o tempo de adesão significativamente e promovendo a flotação devido a força de atração eletrostática existente entre bolha e partícula.

Tabela 2.3 – A influência do pH no tempo de adesão e na recuperação metalúrgica de partículas de quartzo em solução 10^{-4} M de POEME

pH	Potencial Zeta (mV)		Tempo de Adesão (ms)	Recuperação na Flotação (%)
	Bolha	Partícula		
4,5	30	-30	10	22
9,8	-40	-50	125	0

Fonte: Yoon e Yordan (1991).

No mesmo trabalho, Yoon e Yordan (1991) confirmam que o pH é fator decisivo na especiação dos reagentes, conforme ilustrado na Figura 2.12. Os mesmos autores apresentam resultados de tempo de indução na Figura 2.13, evidenciando-se como o pH interfere na magnitude do tempo de indução. Os resultados sugerem que ao aumentar-se o pH do meio até um valor crítico ($8,5 < \text{pH} < 10,0$) tem-se um mínimo de tempo de indução juntamente com o máximo de recuperação metalúrgica. Este intervalo de mínimo de σ_i é associado à formação de espécies ionomoleculares ($\text{RNH}_2.\text{RNH}_3^+$) que apresentam maior peso molecular e maior energia livre de adsorção que suas contrapartes iônicas, aumentando-se a afinidade pela superfície mineral, conforme proposto por Somasundaran³ (1976, apud YOON; YORDAN, 1991). Após o pH = 10,5 verifica-se que o tempo de indução aumenta (com consequente redução da recuperação) devido a redução das

³ Somasundaran, P. International Journal of Mineral Processing, 3, 35, 1976.

espécies ionomoleculares e aumento da precipitação de amina neutra (RNH_2), espécie esta que não adsorve na superfície do quartzo.

Figura 2.12 – Diagrama de especiação do cloridrato de dodecilamina *versus* pH

Fonte: adaptado de Yoon e Yordan (1991).

Figura 2.13 – Influência do pH no tempo de indução e recuperação na flotação de quartzo

Fonte: adaptado de Yoon e Yordan (1991).

A temperatura consiste em outra variável termodinâmica importante para a flotação e que também interfere no tempo de indução. A literatura reporta que o aumento da temperatura reduz o tempo de indução, conforme indica a relação descrita na Equação 2.22, baseada na equação de Arrhenius (Yoon e Yordan, 1991), e ilustra a Figura 2.14. Este comportamento de redução do σ_i em função do aumento da temperatura muito provavelmente se deve pela redução do tempo de vida do filme (LAZAROV; ALEXANDROVA; NISHKOV, 1994).

$$\sigma_i = t_0 \exp (E/k_b T) \quad (2.22)$$

Sendo:

- σ_i = tempo de indução (s);
- t_0 = constante de tempo (s);
- E = energia de ativação para adesão bolha-partícula (J);
- k_b = constante de Boltzmann (J/K);
- T = temperatura absoluta (K).

Figura 2.14 – Influência da temperatura no tempo de adesão em partículas de quartzo de tamanhos diferentes

Fonte: adaptado de Eigeles⁴ (1964) apud Albijanic et al. (2010).

⁴ Eigeles, M.A. Fundamentals of the flotation of nonsulfide minerals. Moscow: Nedra, 1964.

A presença de íons dissolvidos em solução contribui para a inibição ou a ativação da flotabilidade dos minerais devido a capacidade dos eletrólitos de situarem-se em todas as interfaces. Conforme amplamente reportado na literatura, estes íons podem determinar interações coloidais entre bolhas e partículas durante a flotação comprimindo a dupla camada elétrica que as cerca, fazendo com que se aproximem com menor dificuldade (COLLINS; MOTARJEMI; JAMESON, 1978; GUIMARÃES; PERES, 1999; DEMIR et al., 2003). Assim sendo, não é de se surpreender que a presença de íons dissolvidos na polpa de flotação também exerça influência no tempo de indução.

A Figura 2.15 ilustra resultados obtidos em um estudo realizado por Yoon e Yordan (1991), avaliando-se o efeito da concentração de KCl no tempo de indução por meio de ensaios de flotação de quartzo com dodecilamina (com duas dosagens) em pH = 6,75.

Figura 2.15 – Efeito da concentração de KCl no tempo de indução e recuperação da flotação de partículas de quartzo em pH = 6,75

Fonte: adaptado de Yoon e Yordan (1991).

Na concentração mais alta de dodecilamina ($5 \cdot 10^{-4}$ M), o σ_i permanece constante com o aumento de KCl até aproximadamente 10^{-3} M quando se observa um brusco aumento com consequente queda na recuperação de quartzo. A presença do eletrólito a partir desta concentração reduz a CMC do coletor, fazendo com que micelas ou ainda coletores com formação de dupla camada adsorvam na superfície do mineral, diminuindo a flotabilidade do quartzo. Já na concentração de coletor mais baixa ($5 \cdot 10^{-6}$ M), o σ_i diminui conforme aumenta a concentração do KCl o que fornece indícios de que a presença do eletrólito acelera a ruptura da barreira de filme líquido e favorece a adesão bolha-partícula.

Diversos autores reportam na literatura (YE; KHANDRIKA; MILLER, 1989; YOON; YORDAN, 1991) que o tempo de indução aumenta significativamente conforme o diâmetro das partículas também aumenta, enquanto a recuperação da flotação cai bruscamente. Isto pode ser justificado devido ao longo tempo que o filme líquido demora a se deslocar em partículas grandes (ALBIJANIC et al., 2010). A Figura 2.14 que foi apresentada para ilustrar o efeito da temperatura no σ_i também mostra o efeito do aumento do tamanho das partículas no tempo de indução. Outro fator relacionado às partículas que impacta diretamente no tempo de indução é o formato: Dippenaar (1982) apresentou um trabalho no qual esferas de vidro tratadas com alto grau de hidrofobicidade ($\theta = 102^\circ$) apresentaram $\sigma_i = 12$ ms, enquanto que partículas de galena retangulares com menor ângulo de contato ($\theta = 80^\circ \pm 8^\circ$) apresentaram $\sigma_i = 2$ ms, mostrando que as arestas das partículas de galena facilitaram o adelgaçamento do filme líquido e permitiram que a adesão ocorresse em um tempo menor. Além disso, a rugosidade superficial das partículas também influencia sensivelmente o tempo de expansão do diâmetro de contato trifásico (DCT), conforme ilustra a Figura 2.16, pois o aumento da aspereza da superfície reduz o tempo desde a primeira colisão bolha-partícula até o momento da formação do contato trifásico, tornando-o mais rápido (KRASOWSKA; MALYSA, 2007; ZAWALA; DRZYMALA; MALYSA, 2008).

Além das dimensões das partículas, o diâmetro das bolhas de ar também interfere no tempo de indução, de forma que quanto menor o tamanho das bolhas menor o σ_i (GU et al., 2003; WANG et al., 2005). Assim sendo, não apenas a eficiência de colisão aumenta com a redução do tamanho das bolhas (Equação 2.17) como também a eficiência de adesão, ou seja, em geral bolhas menores são benéficas para a flotação. A Figura 2.17 mostra resultados experimentais que

indicam a relação entre o diâmetro das bolhas e o tempo de indução, reforçando o explicitado sobre o assunto.

Figura 2.16 – Evolução do DCT em superfície de Teflon com diferentes rugosidades em função do tempo

Fonte: adaptado de Krasowska e Malysa (2007).

Figura 2.17 – Tempo de indução com partículas de quartzo em função do diâmetro de bolhas. Solução de dodecilamina $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 2, T = 25°C

Fonte: adaptado de Gu et al. (2003).

2.3 Aspectos macro: a qualidade da mistura em células de flotação

A análise do tempo de residência parte do pressuposto que nenhum reator ou célula de flotação é ideal, ou seja, as partículas do processo não permanecem o mesmo tempo no reator, mas apresentam-se numa distribuição de tempo de residência (DTR). Considerando-se que células mecânicas de flotação se assemelham a um reator contínuo de tanque agitado (CSTR), deve-se ressaltar que algumas partículas deixam o reator quase que instantaneamente (curto-circuito) enquanto outras permanecem infinitamente em seu interior. Este comportamento se deve ao fato de que a entrada e a saída são contínuas, sem completo esvaziamento do reator. Assim, a DTR é uma característica da qualidade de mistura de células de flotação, permitindo analisar criticamente um desvio do real em relação a reatores ideais (FOGLER, 1998; LELINSK et. al., 2002). A mistura promovida pelos impelidores objetiva ampliar a homogeneidade e reduzir o gradiente de concentração entre pontos distintos numa célula de flotação (UHL; GRAY, 1966). Como células de flotação apresentam a peculiaridade de uma composição trifásica (sólido, líquido e gás) a taxa de mistura, o consumo energético e o escalonamento são parâmetros relevantes que afetam o padrão de mistura e o contato entre as três fases (CHHABRA; RICHARDSON, 1999).

O impelidor das células mecânicas de flotação é comumente comparado com bombas, da família das turbo-máquinas, pois o fluido é continuamente recalado para cotas superiores e recirculado novamente para o impelidor (ARBITER; HARRIS; YAP, 1976). Diversos estudos da literatura (GORAIN; FRANZIDIS; MANLAPIG, 1996, 1997; SCHUBERT, 1999; DEGLON; SAWYERR; O'CONNOR, 1999) mostram a importância da agitação promovida pelos impelidores no desempenho da flotação, principalmente em parâmetros relacionados com a E_c (eficiência de colisão) e a E_p (eficiência de preservação) como J_g , D_b e a própria constante cinética (k) da flotação (Equação 2.14-15, Seção 2.2.2.1). O desempenho dos impelidores é avaliado em termos de capacidade de bombeamento (Q_b) ou ainda através do número de bombeamento (N_Q), conforme indica a Equação 2.23. É importante ressaltar que, de acordo com o regime de escoamento, o N_Q , a circulação e a qualidade da mistura podem ser benéficamente afetadas para o caso de ambiente turbulento (JOSHI; PANDIT; SHARMA, 1982; TATTERSON, 1991; NIENOW, 1997). Conforme descrevem Perry e Green (2007), a presença de ar e

sólidos geralmente exigem um aumento da velocidade crítica de agitação dos impelidores, bem como aumentam o tempo de circulação da polpa de flotação. Apesar desta informação, os catálogos de fabricantes de células mecânicas de flotação (FLSMIDTH, 2010) trazem dados sobre velocidade de rotação apenas em água, ou seja, sem considerar as bolhas de ar ou sólidos em suspensão um grande desvio é esperado.

$$N_Q = \frac{Q_b}{ND^3} \quad (2.23)$$

Sendo:

N_Q = Número de bombeamento

Q_b = Capacidade de bombeamento (m^3/s);

N = Velocidade de rotação do impelidor (s^{-1});

D = Diâmetro do impelidor (m).

Considerando que o intervalo de tempo que os sólidos permanecem no interior de uma célula de flotação é denominado tempo de residência nominal (τ), este pode ser calculado através da Equação 2.24 que simplesmente correlaciona o volume do reator pela vazão. Este τ também é chamado de tempo espacial e ele estima um tempo médio em que a polpa permanece no equipamento em condições de vazão volumétrica (Q) de alimentação constante ($dQ/dt = 0$) (FOGLER, 1998).

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2.24)$$

Sendo:

τ = Tempo espacial nominal (s);

V = Volume do reator ou da célula de flotação (m^3);

Q = Vazão de alimentação do sistema (m^3/s).

2.3.1 Formas de determinação da DTR – A função $E(t)$ e $F(t)$

A DTR pode ser determinada experimentalmente de diversas formas como através da injeção (em pulso ou em degrau) de um traçador, condutividade ou métodos colorimétricos (NIENOW, 1997; TAKENAKA et al., 2005). A partir do

controle da concentração $C(t)$, é possível discretizar o tempo t e $t+dt$ em que cada elemento de fluido permanece no reator, elaborando uma curva denominada $E(t)$, conforme a Equação 2.25 (FOGLER, 1998).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (2.25)$$

Sendo:

$C(t)$ = A função da concentração do traçador em função do tempo;

$E(t)$ = A função de distribuição de tempo de residência, que quantifica quanto tempo diferentes elementos de fluido residem no reator.

Outra curva característica que ilustra uma função distribuição cumulativa é denominada $F(t)$, pois ela indica uma fração do fluido que permaneceu por um intervalo de tempo menor do que t no interior do reator, podendo ser calculada como descreve a Equação 2.26 (FOGLER, 1998).

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (2.26)$$

Sendo:

$F(t)$ = A função que indica a fração do fluido que permaneceu por um intervalo de tempo menor do que t ;

$E(t)$ = A função de distribuição de tempo de residência, que quantifica quanto tempo diferentes elementos de fluido residem no reator (min^{-1});

t = Tempo, sendo que quando $t \rightarrow \infty$, $F(t) = 1$ (min).

2.3.2 Momentos da DTR – t_m , σ^2 , t_{circ} e t_{mix}

Em condições ideais ($dQ/dt = 0$) $\tau = t_m$, porém conforme existe variação da vazão de alimentação, o t_m precisa ser calculado através da Equação 2.27. Além do tempo médio, outro momento relevante de ser estimado consiste na variância ou quadrado do desvio padrão (σ^2), sendo este um parâmetro indicativo da dispersão da distribuição, podendo ser calculado pela Equação 2.28 (FOGLER, 1998).

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (2.27)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (2.28)$$

Sendo:

t_m = Tempo médio que as partículas permanecem no reator (min);

$E(t)$ = A função de distribuição de tempo de residência, que quantifica quanto tempo diferentes elementos de fluido residem no reator (min^{-1});

σ^2 = Variância ou quadrado do desvio padrão (min).

Outra forma de avaliar o padrão de mistura através da DTR é referente ao conceito de tempo de circulação (t_{circ}) ou tempo de “*turnover*” que consiste no tempo que um volume útil de tanque (polpa) demora para ser completamente bombeado através do impelidor, sendo diretamente afetado pela capacidade de bombeamento do impelidor. Um t_{circ} pequeno significa padrão de mistura satisfatório, refletindo adequada suspensão de sólidos e boa dispersão de gás (TATTERSON, 1991; NIENOW, 1997; DEGLON; EGYA-MENSAH; FRANZIDIS, 2000; YIANATOS et al., 2008), sendo calculado de acordo com a Equação 2.29. O tempo de mistura (t_{mix}) pode ser associado como um tempo 3 a 5 vezes maior que t_{circ} (NIENOW, 1997; CARLETTI et al., 2016), enquanto Uhl e Gray (1966) apresentam um fator menor em relação ao t_{circ} , chegando a uma magnitude de 2 a 2,3 vezes. Outra abordagem sugere que o t_{mix} corresponde ao instante em que 95% do traçador deixou o volume de controle do reator.

$$t_{\text{circ}} = \frac{V_{\text{liq}}(1 - \varepsilon_g)}{Q_b} \quad (2.29)$$

Sendo:

t_{circ} = Tempo que um volume útil de tanque (polpa) demora para ser completamente bombeado através do impelidor (s);

V_{liq} = Volume efetivo do tanque (m^3);

ε_g = Hold-up do gás (%);

Q_b = Capacidade de bombeamento (m^3/s).

2.3.3 Número de tanques ideais e a modelagem da DTR

Para células mecânicas de flotação, o modelo mais utilizado para descrever sistemas é o dos *tanques ideais em série* devido a sua simplicidade de cálculo, conforme destaca a Equação 2.30 (FOGLER, 1998), bem como o fornecimento de informações sobre o desempenho do sistema em relação a quanto o sistema real se distancia do ideal. Yianatos et al. (2015) conclui em seu estudo que o número de células ideais (n) deve ser de 75 a 100% do número em tanques reais (n_r) encontrados no sistema, ou seja, $0.75n_r \leq n \leq 1.00n_r$.

$$n = \frac{t_m^2}{\sigma^2} \quad (2.30)$$

Sendo:

n = número de tanques ideais;

t_m = Tempo médio que as partículas permanecem no reator (s);

σ^2 = Variância ou quadrado do desvio padrão (s).

Apesar do modelo clássico de DTR aplicável a células mecânicas de flotação ser o de tanques ideais em série, vários modelos são descritos na literatura para tipos distintos de células de flotação, conforme apresenta a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Alguns modelos de descrição da DTR para células de flotação.

Modelo	Equação
Mistura perfeita (LEVENSPIEL ⁵ , 1972 apud YIANATOS et al., 2017, p. 141)	$E(t) = \frac{1}{\tau_M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right)$
Mistura perfeita com zona morta (YIANATOS et al., 2008; YIANATOS et al., 2015)	$E(t) = \frac{1}{\tau_M} \exp\left(-\frac{(t - \tau_D)}{\tau_M}\right)$
Modelo de tanques em série com dois tamanhos distintos (YIANATOS et al., 2005)	$\tau = \tau_M + \tau_D, \quad t \geq \tau_D$ $E(t) = \frac{\left[\frac{-(t - \tau_D)}{\tau_S} - \alpha\right] \exp\left(\frac{-(t - \tau_D)}{\tau_S}\right) + \alpha \exp\left(\frac{-(t - \tau_D)}{\tau_L}\right)}{(\tau_L - \tau_S)}$ $\alpha = \frac{\tau_S}{(\tau_L - \tau_S)}$

⁵ Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 2ª ed. New York: J. Wiley & Sons, 1972.

Sendo:

$E(t)$ = A função de distribuição de tempo de residência;

τ = Quantificação do tempo que diferentes elementos de fluido residem no reator (s);

τ_M = Tempo de residência do tanque de mistura (s);

τ_D = Tempo de residência do tempo morto (s);

τ_S = Tempo de residência do tanque de mistura pequeno (s);

τ_L = Tempo de residência do tanque de mistura grande (s);

2.4 Sinergismo entre micro e macro aspectos na flotação

Um grande número de pesquisadores desenvolveu modelos de constante cinética que levam em consideração tanto fatores macro quanto fatores micro (DOBBY; FINCH, 1987; YOON; MAO, 1996; GORAIN et al., 1997; RALSTON; FORNASIERO; HAYES, 1999). Numa grande parte destes estudos, os modelos podem ser descritos como uma função abrangente como explicitado na Equação 2.31 (adaptado de OFORI et al., 2014).

$$k_i = f(H, O, E_k) \quad (2.31)$$

Sendo:

k_i = A constante cinética de flotação para uma classe de partículas i ;

H = Uma componente para fatores hidrodinâmicos da célula de flotação;

O = Uma componente de condições operacionais;

E_k = Eficiência de coleta que consiste no produto da eficiência de três fenômenos distintos: colisão (E_c), adesão (E_a) e preservação (E_p), conforme demonstrado na Equação 2.15.

2.4.1 A eficiência de colisão (E_c)

A eficiência de colisão entre uma partícula e uma bolha (E_c) corresponde ao percentual de partículas que saem das linhas de campo fluido-hidrodinâmicas que percolam a bolha, adentrando na zona de interface líquido-gás. De acordo com Ralston, Fornasiero e Hayes (1999), a E_c é influenciada pela densidade e diâmetro da partícula, pela velocidade superficial do gás (J_g) e o diâmetro das bolhas ($D_{3,2}$). A

Figura 2.4 mostra as linhas de fluido e as três zonas que envolvem a interação bolha-partícula, bem como as leis físicas e/ou químicas implícitas em cada região destacada. Segundo Finch e Dobby (1990), uma partícula em queda livre, aproximando-se de uma bolha, sofre influência de arraste hidrodinâmico, evitando uma colisão. Em contrapartida, a força inercial e a força gravitacional impulsionam a partícula para que ocorra um choque efetivo. A Equação 2.17 (Seção 2.2.2.1) relaciona a E_c com os diâmetros da partícula e da bolha, indicando que bolhas com menor raio aumentam a eficiência de colisão. Considerando-se a alimentação de vazão de ar como constante, a redução do diâmetro das bolhas de ar aumenta a área superficial disponível para que o choque ocorra, ampliando, assim, a eficiência de colisão.

Figura 2.18 – Zonas de interação bolha-partícula e leis físico-químicas: (1) hidrodinâmica, (2) difuso-forética, (3) forças de interface

Fonte: adaptado de Derjaguin e Dukhin (1960).

2.4.2 A eficiência de adesão (E_a)

Quando ocorre uma colisão entre uma bolha e uma partícula, apenas partículas suficientemente hidrofóbicas ($\theta \gg 0^\circ$) proporcionam boa adesão, desta forma este parâmetro é definitivamente a grande contribuição termodinâmica à eficiência de coleta da flotação. A eficiência de adesão (E_a) corresponde a fração do total de partículas que colidiram com as bolhas de ar e formaram agregados bolha-partícula. Para que a adesão entre bolhas e partículas aconteça, é necessário que o filme líquido existente entre elas seja rompido. A E_a é dependente de uma função

(Equação 2.18, Seção 2.2.2) entre: a) o diâmetro das bolhas e das partículas que determinam o tempo de interação entre ambas; b) o tempo de indução (σ_i).

O tempo de indução é o fator que está mais relacionado com as propriedades de superfície dos minerais, pois quanto maior o ângulo de contato (grau de hidrofobicidade do mineral) maior é a força de atração entre bolhas e partículas e, conseqüentemente, menor é o tempo de indução. Wang et al. (2005) desenvolveram um modelo que permite calcular o tempo de indução baseando-se em fatores físicos (raio das partículas e das bolhas) e também em fatores termodinâmicos (força necessária para mover a partícula de uma distância inicial até a crítica de rompimento do filme líquido), conforme a Equação 2.32 demonstra.

$$\sigma_i = - \frac{6\pi\mu R_b^2}{\left(1 + \frac{R_b}{R_p}\right)^2 \bar{F}} \ln\left(\frac{h_c}{h_0}\right) \quad (2.32)$$

Sendo:

σ_i = Tempo de indução (s);

R_p = Raio da partícula (m);

R_b = Raio da bolha (m);

μ = Viscosidade do fluido (Pa.s);

h_0 = Espessura inicial (no início do t_c) do filme líquido existente entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofóbica (m);

h_c = Espessura crítica (imediatamente antes do rompimento) do filme líquido existente entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofóbica (m);

$\bar{F}$ = Força de adesão que move uma partícula a romper o filme líquido existente entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofóbica (kg.m/s²).

Ofori et al. (2014) sugerem uma forma de calcular a espessura crítica de rompimento do filme (h_c) através da Equação 2.33, na qual é possível verificar novamente a interferência que o ângulo de contato (Θ) exerce na E_a , pois quanto maior o Θ maior são as dimensões do filme crítico, tornando assim mais fácil de se romper o filme líquido existente entre bolha e partícula.

$$h_c = \frac{r_1 \sin \theta}{2} \quad (2.33)$$

Sendo:

h_c = Espessura crítica (imediatamente antes do rompimento) do filme líquido existente entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofóbica (m);

r_1 = raio do espaçamento de rompimento do filme, adotado como 719 nm;

θ = Ângulo de contato do mineral (°).

A tensão superficial (γ) é outra contribuição termodinâmica à E_a , pois uma baixa magnitude de tensão superficial modifica o comportamento da fase líquida em relação ao sólido. Ainda que este seja (ou esteja) hidrofóbico, caso a tensão superficial do meio seja menor que a tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c) do sólido a adesão bolha-partícula não ocorre (MARTINS, 2009).

2.4.3 A eficiência de preservação (E_p)

A eficiência de preservação (E_p) diz respeito à fração de partículas que permanecem agregada às bolhas de ar, movendo-se desde a zona turbulenta, passando pela zona quiescente e sendo coletada na zona de espuma. Se as forças de destaque superarem as forças hidrofóbicas de adesão, o agregado bolha-partícula se desfaz (OFORI et al., 2014). Quanto maior a hidrofobicidade existente entre bolha e partícula (ângulo de contato), maior a força de adesão, promovendo aumento consequente da E_p . Um exemplo de forças de destaque, a turbulência no interior da célula de flotação exerce interferência direta na E_p , pois a energia de agitação que o impelidor transfere à polpa de minério pode romper o agregado bolha-partícula (RALSTON; FORNASIERO; HAYES, 1999). Sob o aspecto do grau de agitação, a densidade e tamanho das partículas também podem impactar na eficiência de preservação.

De acordo com Nguyen e Schulze⁶ (2004, apud Ofori et al., 2014, p. 79) a eficiência de preservação pode ser descrita de acordo com a Equação 2.34 que relaciona a estabilidade do agregado às forças de destaque, como por exemplo a

⁶ Nguyen, A.V.; Schulze, H.J. Colloidal Science of Flotation. Marcel Dekker Inc., New York, p. 640-645, 2004.

aceleração do impelidor que é função direta da energia de dissipação (Equação 2.35).

$$E_p = 1 - \exp \left[1 - \frac{3\gamma(1-\cos\theta)}{d_p^2(a_m+g)\Delta\rho} \right] \quad (2.34)$$

$$a_m = 1.9\varepsilon^{2/3}r_{pb}^{-1/3} \quad (2.35)$$

Nas quais:

- E_p = Eficiência de preservação do agregado partícula-bolha [-];
- γ = Tensão superficial do líquido [MT⁻²];
- Θ = Ângulo de contato do mineral [-];
- d_p = Diâmetro da partícula [L];
- g = Aceleração da gravidade [LT⁻²];
- $\Delta\rho$ = Diferença entre as densidades da partícula e do líquido [ML⁻³];
- a_m = Aceleração da máquina turbulenta [LT⁻²];
- ε = Taxa de dissipação de energia turbulenta [L²T⁻³];
- r_{pb} = Soma do diâmetro da partícula com o diâmetro da bolha [L].

2.4.4 A constante cinética na flotação

O modelo clássico que relaciona a constante cinética com parâmetros de hidrodinâmica da flotação está descrito na Equação 2.16, na qual é possível observar que os parâmetros de dispersão de gás desempenham importante função na cinética da flotação (VINNETT; CONTRERAS; YIANATOS, 2012; DUAN; FORNASIERO; RALSTON, 2003). Convém ressaltar que a Equação 2.16 não apresenta em seu cálculo a eficiência de preservação (E_p) pelo fato de, para o caso específico estudado por Duan, Fornasiero e Ralston (2003), admitir-se que ela fosse ideal (100%).

Observando-se a Equação 2.16, através de um rearranjo multiplicando-se a equação por 6/6, tem-se a Equação 2.36. Este procedimento faz-se necessário para obtenção do termo correspondente ao fluxo de superfície de bolha (S_b , Equação 2.37), tal algebrismo simplificará a expressão posteriormente.

$$k = \frac{1}{4} 6 \frac{J_g}{D_{3,2}} E_c E_a \quad (2.36)$$

$$S_b = 6 \frac{J_g}{D_{3,2}} \quad (2.37)$$

Sendo:

- k = Constante cinética de flotação de 1ª ordem (s^{-1});
 E_c = Eficiência da colisão partícula-bolha (%);
 E_a = Eficiência de adesão partícula-bolha (%);
 S_b = Fluxo de área de superfície de bolha (s^{-1});
 J_g = Velocidade superficial do gás (m/s);
 $D_{3,2}$ = Distribuição de Sauter para diâmetros de bolha (m).

De acordo com Vera (2002), o tipo de célula de flotação e as dimensões de escala são alguns dos fatores que determinam a magnitude do S_b , conforme indica a Figura 2.19.

Figura 2.19 – Valores de S_b típicos para laboratório e indústria

Fonte: adaptado de Vera, Franzidis e Manlapig (1999) e de Vera (2002).

Como ilustrado na Figura 2.19, valores referenciados na literatura para escala de bancada são menores que $30 s^{-1}$, enquanto para escala industrial a magnitude encontra-se entre $50 s^{-1}$ e $120 s^{-1}$. Já quando se compara células de flotação do tipo

mecânicas com colunas, os valores usuais encontram-se num intervalo intermediário. De acordo com medidas estimadas por Yianatos et al. (2001), valores de S_b típicos para célula mecânica do modelo Wemco #190 ($V = 42,5 \text{ m}^3$) encontram-se no intervalo $54 \text{ s}^{-1} \leq S_b \leq 91 \text{ s}^{-1}$.

A hidrodinâmica da dispersão de gás em células de flotação é um importante fator para avaliação em termos de rendimento do processo. Sendo que diversos parâmetros de equipamentos e máquinas de flotação, como por exemplo o tipo de impelidor, o tipo de célula e a vazão de ar, criam condições hidrodinâmicas favoráveis ao sistema (FINCH et al., 2000). Neste aspecto, o S_b combina dois fatores de dispersão de gás (J_g e $D_{3,2}$) e também é relacionado diretamente com a constante cinética da flotação.

Incorporando a eficiência de preservação (E_p) no produto dos termos da equação e substituindo-se (2.37) em (2.36), tem-se a Equação 2.38 destacada abaixo.

$$k = \frac{1}{4} S_b E_c E_a E_p \quad (2.38)$$

Sendo:

- S_b = Fluxo de área de superfície de bolha (1/s);
- E_c = Eficiência da colisão partícula-bolha (%);
- E_a = Eficiência de adesão partícula-bolha (%);
- E_p = Eficiência de preservação do agregado partícula-bolha (%).

Por fim, substituindo-se (2.15) em (2.38) é possível verificar que a taxa de flotação é dependente tanto do fluxo de superfície de bolha (S_b) como também da eficiência de coleta das partículas (E_k), conforme indica a Equação 2.39 (FINCH; DOBBY, 1990; YOON; MAO, 1996; GORAIN; FRANZIDIS; MANLAPIG, 1997), destacando-se a importância de um sinergismo entre o micro e o macro para um adequado comportamento cinético na flotação.

$$k = \frac{1}{4} S_b E_k \quad (2.39)$$

Sendo:

k = Constante cinética de flotação, sendo do tipo de cinética de 1ª ordem (s^{-1});

E_k = Eficiência de coleta de partículas (%);

S_b = Fluxo de área de superfície de bolha (s^{-1}).

Guerrero-Pérez e Barraza-Burgos (2017) formularam um modelo matemático para explicitar a cinética da flotação de um minério de carvão. No arcabouço teórico da pesquisa, os autores ilustraram vários modelos cinéticos da literatura que incorporam parâmetros hidrodinâmicos em suas considerações, de acordo com a Tabela 2.5 apresenta.

Tabela 2.5 – Algumas equações de cinética na flotação em função de fatores hidrodinâmicos e termodinâmicos

#	Referência bibliográfica	Equações
1	Stokowski e Freyberger ⁷ (1985) (*)	$k = A \frac{d_p(0.806C_a^{-0.33} - 0.5)J}{(V_s d_b)^2}$
2	Inoue e Imaizumi ⁸ (1980) (*)	$k = ANa_f^{0.5}i^{0.75} + B$ $Na_f = \frac{Q_a}{ND^3} \quad i = \frac{P}{pV_s}$
3	Trahar ⁹ (1981) (*) Hernáinz e Calero ¹⁰ (2001) (*)	$k = Ad_p^n$
4	Guerrero-Pérez e Barraza-Burgos (2017)	$k = 0.55 \frac{J_g}{d_p} \left(\frac{C_R}{C_0} \right)^{1.57} \left(\frac{Vi + L}{I + MM} \right)^{0.77}$

(*) apud GUERRERO-PÉREZ e BARRAZA-BURGOS, 2017, p. 145.

Sendo:

k = Constante cinética de flotação (s^{-1});

d_p = Diâmetro da partícula (m);

d_b = Diâmetro das bolhas (m);

C_a = Concentração de ar na polpa (kg/m^3);

⁷ Stokowski, H.; Freyberger, W.L. Model describing mechanism of the flotation process. Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy, 94, C 61-69, 1985.

⁸ Inoue, T.; Imaizumi, T. A series of work related to flotation kinetics. 4th Joint Meeting MMIJ-AIME Proceedings, p. 84-100, 1980.

⁹ Trahar, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. International Journal of Mineral Processing, 8, p. 289-327, 1981.

¹⁰ Hernáinz, F.; Calero, M. Froth flotation: kinetic models based on chemical analogy. Chemical Engineering and Processing, 40, p. 269-275, 2001.

J = Fluxo de ar (m/s);
V_s e V = Volume de polpa (m³);
A e B = Coeficientes de proporcionalidade;
Na_f = Número de bombeamento de ar;
Q_a = Vazão de ar (m³/s);
N = Rotação do impelidor (s⁻¹);
D = Diâmetro do impelidor (m);
i = Energia de agitação específica (J);
P = Potência de agitação o impelidor (J/s);
p = Densidade aparente da polpa (kg/m³);
J_g = Velocidade superficial do gás (m/s);
C_R = Concentração de espumante (kg/m³);
C₀ = Percentual de sólidos na polpa (%);
V_i, L, I = Vitrinite, liptinite e inertinite, respectivamente;
MM = Teor de matéria mineral.

A equação nº 4, apresentada na Tabela 2.5, é um modelo matemático desenvolvido por Guerrero-Pérez e Barraza-Burgos (2017) para uma condição específica de minério de carvão, indicando que tanto parâmetros hidrodinâmicos (diâmetro de partículas, d_p; velocidade superficial do ar, J_g; concentração de sólidos na polpa, C₀) quanto parâmetros termodinâmicos (concentração de espumante, C_R; composição mineralógica, V, L, I e MM, que impactam diretamente no grau de hidrofobicidade do minério de carvão) exercem influência direta ou indireta na cinética de flotação.

Capítulo 3 : Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os circuitos industriais avaliados, subdividindo-os em circuito de Cajati (Seção 3.1) e circuito de Brucutu (Seção 3.2). As Seções 3.3 e 3.4 são destinadas a apresentar os equipamentos utilizados nas medições, tanto nos circuitos industriais quanto no laboratório. Por fim, a Seção 3.5 é dedicada a apresentar toda a metodologia empregada nesta tese, descrevendo tanto os experimentos em laboratório quanto os testes executados nos circuitos industriais.

3.1 Caracterização do circuito industrial de Cajati

Esse circuito de flotação atualmente pertence à mineradora Mosaic Fertilizantes, mas durante a fase de amostragem pertencia à Vale Fertilizantes, destacando que a coleta dos dados industriais foi realizada entre 2015 e 2016. A usina de concentração de fosfato de Cajati-SP (Usina 320) produz um concentrado de apatita e um rejeito que contém carbonatos e alto teor de MgO. Tal produto, para ser usado na fabricação de cimento Portland ($\text{MgO} < 5,5\%$, segundo Schnellrath, Silva e Shimabukuro, 2002), demanda a remoção dos silicatos de magnésio (flogopita, olivina, piroxênio) por flotação catiônica reversa em meio básico ($\text{pH} \sim 10,5$). Esse processo é conduzido num banco de quatro células mecânicas FLSmidth (Wemco #190) dispostas na configuração em série de acordo com o ilustrado na Figura 3.1. Informações sobre as células são apresentadas na Tabela 3.1, assim como um desenho técnico é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.1 – Vista esquemática superior do banco de flotação da usina de Cajati-SP

Fonte: Braga (2015).

Tabela 3.1 – Informações sobre células mecânicas utilizadas no circuito de Cajati

Célula	Volume útil (V)	Largura do tanque (T)	Diâmetro do rotor (D)
Wemco #190	42,5 m ³	3,62 m	0,99 m

Figura 3.2 – Desenho técnico em vista lateral da célula Wemco #190

Fonte: adaptado de FLSmidth (2010), Manual de Instalação.

A composição química do material que alimenta tal banco de células é apresentada na Tabela 3.2, sendo tais resultados obtidos através de fluorescência de raios-X (PANanalytical - modelo Axios Fast). Sobre os dados da Tabela 3.2, é importante observar:

- a) baixo teor de P_2O_5 (0,7%), corroborando o fato deste material ser um rejeito da concentração de apatita;
- a) alto teor de CaO (45,8%), sinalizando a abundância de carbonato de cálcio característico do minério calcítico de Cajati;
- b) teor elevado de MgO (5,8%) que, quando superior a 5,5%, inviabiliza o uso desse material como insumo na fabricação de cimento, justificando a necessidade do circuito de purificação;
- c) um teor médio de SiO_2 de 4,3%, também indicando a presença de silicatos de magnésio como piroxênios, olivina e flogopita.

Tabela 3.2 – Teores da alimentação do banco de flotação de Cajati

Elemento	Teor (%)
P ₂ O ₅	0,7
MgO	5,9
CaO	45,8
Fe ₂ O ₃	1,9
SiO ₂	4,3
K ₂ O	0,2
SO ₃	0,6

A Figura 3.3 demonstra a distribuição granulométrica da alimentação da flotação, sendo tais resultados obtidos por peneiramento a úmido. Considerando-se um diâmetro de partículas adequado para flotação (GONTIJO; FORNASIERO; RALSTON, 2007), é possível observar que:

- 59% da massa da alimentação da flotação exibe tamanho de partículas com diâmetro maior ou igual a 0,15 mm e, por isto, pode ser chamada de fração grossa, que se encontra em faixa de tamanho de difícil concentração por flotação;
- Partículas com diâmetro inferior a 0,044 mm correspondem a 11% da massa da alimentação da flotação. Tal faixa de tamanho pode ser classificada como fina e se encontra fora da faixa ótima para flotação em células mecânicas;
- 30% da massa da alimentação da flotação se encontra na faixa de tamanho adequada ao processo de flotação (-0,15 mm +0,044 mm).

Figura 3.3 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação de Cajati

Fonte: autor, baseado em resultados de granuloquímica da usina de Cajati-SP.

A flotação catiônica reversa dos silicatos (flogopita, olivina e piroxênio) é executada em meio básico (pH~10,5) com o coletor Lilaflot®730, que é fornecido pela empresa Nouryon. Ele é constituído principalmente por um sal quaternário de amônio dotado de cadeia longa ($C > 10$). Partículas de calcita são deprimidas por amido de milho gelatinizado. A Tabela 3.3 informa a dosagem e concentração de depressor (amido) e coletor (Lilaflot®730) na polpa de flotação durante o período de amostragens realizadas no circuito industrial de Cajati, assim como a concentração de sólidos.

Tabela 3.3 – Dosagem de reagentes e concentração de sólidos no circuito de Cajati

Amido		Coletor		% sólidos (massa)
130 g/t	165 mg/L	300 g/t	382 mg/L	56%

3.2 Caracterização do circuito industrial de Brucutu

A usina de Brucutu está localizada em São Gonçalo do Rio Abaixo (MG) e pertence à mineradora Vale S.A, destacando a amostragem industrial foi realizada em meados de 2016. Esse circuito industrial realiza flotação catiônica reversa de quartzo ao longo de quatro linhas, contendo em cada uma delas 30 células mecânicas de flotação assim agrupadas: oito células operando no estágio *rougher* (RG), seis no *cleaner* (CL), seis no *recleaner* (RCL), cinco no *scavenger-1* (SCV-1) e cinco no *scavenger-2* (SCV-2). Informações sobre as células que compõem esse circuito (e que foram abordadas neste trabalho) são exibidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Informações sobre células mecânicas utilizadas no circuito de Brucutu

Célula	Estágio	Volume útil	Largura do tanque	Diâmetro do rotor
Wemco#164	RG e SCV	28,3 m ³ ,	3,04 m	0,89 m
Wemco#144	RG e SCV	14,2 m ³ ,	2,76 m	0,76 m

A composição química do minério que alimenta a flotação é apresentada na Tabela 3.5, sendo os teores determinados através de FRX (PANanalytical - modelo Axios Fast). A partir destes dados, destaca-se:

- teor de SiO₂ de 32,5%, justificando a necessidade de remoção do quartzo por flotação catiônica reversa que visa à adequação do concentrado de hematita (teor de SiO₂ < 1%);

- b) teor de Fe de 46,4%, característico de itabiritos do Quadrilátero Ferrífero;
- c) traços de outros elementos, como Al, P e Mn.

Tabela 3.5 – Teores da alimentação de flotação da Linha 1, da usina de Brucutu

Elemento	Teor (%)
Fe	46,4
SiO ₂	32,5
Al ₂ O ₃	0,3
P	0,0
Mn	0,1

A Figura 3.4 demonstra a distribuição granulométrica da alimentação da flotação. A partir destes dados, também obtidos por peneiramento a úmido, é possível observar que:

- a) 18% da massa é constituída de partículas com diâmetro maior que 0,15 mm. Tal faixa de tamanho está fora da faixa ótima para se executar o processo de flotação e pode ser considerada como grossa;
- b) partículas com diâmetro inferior a 0,044 mm podem ser chamadas de “finas”. Elas correspondem a 19% da massa total e se encontram fora da faixa ótima para se realizar a flotação;
- c) partículas com tamanho compatível com o processo de flotação (-0,15 mm +0,044 mm) correspondem a 63% da massa total.

Figura 3.4 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação de Brucutu

Fonte: autor, baseado em resultados de granuloquímica da usina de Brucutu.

A flotação catiônica reversa do quartzo é executada em meio básico (pH~10,2) com o coletor Flotigam®7100, que é fornecido pela Clariant. Tal produto é um acetato de éter amina produzido a partir do decanol (cadeia com 10 carbonos). A hematita é deprimida pela ação de amido de milho gelatinizado. A Tabela 3.6 informa a dosagem e concentração de depressor (amido) e coletor (Flotigam®7100) na polpa de flotação durante o período de amostragens realizadas no circuito industrial de Brucutu, assim como a concentração de sólidos.

Tabela 3.6 – Dosagem de reagentes e percentual de sólidos no circuito de Brucutu

Amido		Coletor		% sólidos (massa)
500 g/t	215mg/L	60 g/t	75 mg/L	55%

3.3 Equipamentos adotados na amostragem em escala industrial

Para medidas de *hold-up* (ϵ_g) em células industriais, utilizou-se um aparato fornecido pela Universidade de Queensland, que é amplamente utilizado para este tipo de medição. A Figura 3.5 ilustra o equipamento que consiste em um tubo plástico de volume conhecido (1,1 L) que tem por função capturar um volume de polpa. Através da utilização de dois cilindros pneumáticos e uma linha de ar pressurizada, é possível aprisionar um volume de polpa instantaneamente. Através de determinado procedimento experimental (Seção 3.5.3) é possível estimar o ϵ_g da célula mecânica industrial.

Figura 3.5 – Sonda utilizada para medidas de *hold-up* em células mecânicas industriais

Fonte: adaptado de Ojeda et al. (2012).

A análise de dispersão de gás é complementada pelos parâmetros de diâmetro de bolhas (d_b) e velocidade superficial do gás (J_g), sendo determinados com o auxílio do equipamento Bubble Sizer Analyzer, desenvolvido pela Universidade da Cidade do Cabo (UCT). Este equipamento, conforme ilustrado na Figura 3.6, consiste num sistema de medição composto por câmera de medição de alta velocidade e um cilindro de volume graduado.

Figura 3.6 – Equipamento utilizado para medidas de d_b e J_g

Fonte: adaptado de Venkatesan, Harris e Greyling (2014).

Para analisar a distribuição de tempo de residência (DTR) em células mecânicas de flotação em escala industrial, utilizou-se a inserção de um traçador químico (LiCl) com dosagem aplicada (tipo pulso) na alimentação do banco de células, retirando-se alíquotas de polpa do produto afundado em intervalos regulares de tempo. A concentração de Li nas amostras temporais geradas pelo ensaio de determinação da DTR foi detectada por fotometria de chama (Fotômetro Digimed, modelo DM-63), conforme ilustra a Figura 3.7a.

A medição da tensão superficial da água da flotação foi realizada utilizando-se o tensiômetro K12 Mk6 (Kruss). Uma imagem do equipamento utilizado encontra-se destacada na Figura 3.7b.

Figura 3.7 – a) Fotômetro de chama DM-63; b) Tensiômetro K12 Mk6 (Kruss)

Fonte: a) Digimed (2018); b) autor.

3.4 Equipamentos adotados em experimentos de laboratório

Para os ensaios de flotação em escala de laboratório, foi utilizada uma célula mecânica sub-aerada do tipo Denver (Figura 3.8), localizada no Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces (LFQI) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP. O volume da cuba de flotação (reator) é de 1,5 L, sendo o impelidor radial do tipo “*bar turbine*” (OLDSHUE, 1983), com 72 mm de diâmetro e 8 barras horizontais (levemente inclinadas) soldadas diretamente no disco, sendo a tensão de alimentação 220 V trifásico.

Para análise do tempo indução e do ângulo de contato, foi utilizado o *Drop Shape Analyzer* (DSA25, Krüss), na modalidade de bolha cativa. Juntamente ao fornecedor, foi realizada a substituição da câmera original do equipamento por um modelo que permitiu medidas em tempo real através de vídeos e imagens em alta resolução e alta velocidade (até 3.400 quadros por segundo). Assim, foi possível registrar desde o momento da colisão bolha-partícula até a estabilidade do sistema de contato trifásico. Posteriormente às medições, através de um software do equipamento, foi possível determinar o ângulo de contato e o tempo de indução em diversas condições experimentais. A Figura 3.9 apresenta uma foto do equipamento

DSA25, que possui iluminação de contraste, câmera de alta velocidade, plataforma ajustável, sistema de seringa do tipo agulha anzol (capilar para geração de bolhas de ar).

Figura 3.8 – Célula mecânica de flotação de laboratório tipo Denver

Fonte: autor, foto tirada em LFQI (PMI-EPUSP).

Figura 3.9 – Equipamento DSA25 (Krüss) utilizado para a determinação de tempo de indução e ângulo de contato

Fonte: autor.

A medição da tensão superficial da água de flotação em escala de laboratório desta tese foi realizada utilizando-se o Tensiômetro K100 (Krüss). Uma imagem do equipamento encontra-se destacada na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Tensiômetro K100 para medidas de tensão superficial em laboratório.

Fonte: autor.

3.5 Métodos

Em relação à metodologia, é importante destacar que as campanhas de amostragem nos circuitos industriais de Cajati e de Brucutu foram realizadas em momentos de plena estabilidade do circuito industrial, visando coleta de dados em condições de operação padrão. Naturalmente essa observação não é aplicável para os ensaios realizados em laboratório, pois são conduzidos sob condições mais controladas quando comparadas à realidade industrial.

3.5.1 Determinação experimental da DTR nos circuitos industriais

A DTR para cada condição experimental foi determinada através da utilização de um traçador inerte ao processo (LiCl), na forma de injeção de pulso. Para isto, calculou-se a massa de traçador necessária para atingir 30 ppm no volume útil da célula de flotação, inserindo-se a massa completa instantaneamente na caixa de bomba de alimentação. A partir disto, a amostragem, realizada em intervalos de tempo regulares, captura uma alíquota que é reservada num recipiente para

posterior análise em fotômetro de chama. Cada ponto apresenta uma concentração de Li^+ característico que permite a elaboração da curva de concentração em função do tempo, $C(t)$. A Tabela 3.7 mostra as condições experimentais adotadas para cada ensaio de DTR nos circuitos industriais, incluindo a variação de rotação do impelidor (N) no circuito de Cajati (célula Wemco#190). Convém mencionar que a coleta de amostra nas usinas de flotação industriais foi realizada com o auxílio de uma bomba peristáltica, inserida na polpa de flotação 10-20 cm abaixo da camada de espuma.

Tabela 3.7 – Condições de rotação (N) das células de flotação industriais para estudos de DTR

Modelo	D (m)	V (m^3)	N (min^{-1})
#190	0,990	42,5	130, 140 e 154
#164	0,889	28,3	155
#144	0,762	14,2	175

3.5.2 Medidas de hold-up do ar em escala industrial

As medidas de ε_g foram obtidas utilizando a sonda de *hold-up* (detalhada na Seção 3.3), iniciando-se por inserir o amostrador com cilindro pneumático aberto no interior da polpa (posicionado abaixo da camada de espuma). Após aguardar alguns segundos para que o conteúdo do interior do tubo estivesse homogeneizado em relação à polpa de minério, com o auxílio de um controle de válvulas, provoca-se o fechamento do cilindro pneumático que aprisiona o conteúdo no volume fixo do amostrador (1,1 L). Após despressurização dos pistões e liberação da polpa capturada em uma proveta graduada, a diferença do volume de calibração do tubo com o volume mensurado na proveta consiste no volume de ar presente na polpa da célula de flotação amostrada. Coletou-se cada polpa em ao menos dois pontos diametralmente opostos, em posições específicas na célula de flotação. A Figura 3.9 indica um exemplo esquemático, a partir de um esboço em vista superior, para obtenção do ε_g da célula mecânica industrial.

Figura 3.9 – Esboço em vista superior de dois pontos (1 e 2) de amostragem do ε_g numa célula de flotação industrial

Fonte: autor.

É importante mencionar que as medidas de ε_g apresentadas no Capítulo 5 correspondem a médias aritméticas dos pontos de amostragem, pois se considerou que o valor de média calculado representa adequadamente o *hold-up* do ar na célula em determinada condição de processo.

3.5.3 Medidas de J_g e d_b nos circuitos industriais

A metodologia de medição de J_g e d_b foi realizada baseando-se no estudo de dispersão de gás apresentado por Braga (2015), inserindo-se o tubo amostrador do equipamento BubbleSizer em três pontos distintos das células de flotação industriais. Para preenchimento do interior da coluna do equipamento, utilizou-se uma solução com espumante metil-isobutil-carbinol na concentração 10 mg/L visando evitar coalescência das bolhas de ar durante o experimento. A partir de então, através de abertura/fechamento de válvulas permite-se a entrada das bolhas de ar da célula de flotação. Tais bolhas ascendem e são registradas, em contraste com fonte de iluminação, através de câmera de alta velocidade (cerca de 30 fotos por condição experimental), sendo analisadas posteriormente por tratamento de software de imagens. Além de calcular o $d_{3,2}$ (distribuição de d_b pelo diâmetro médio de Sauter), com o reservatório de água graduado do equipamento é possível monitorar o nível de coluna líquida em função do tempo, determinando também o J_g .

3.5.4 Determinação do desempenho metalúrgico

Para avaliar o desempenho dos circuitos industriais, realizou-se campanha de amostragem com coletas de polpa de minério em diferentes intervalos de tempo, visando análise de teor de elementos químicos (FRX) médio e percentual de sólidos que compõem cada fluxo do processo: alimentação, concentrados e rejeitos. Essa amostragem foi realizada utilizando-se amostradores manuais de corte de fluxo, também conhecidos como amostradores tipo pelicano, que permitem captura de pequenos volumes de polpa e diminuem a probabilidade de amostragem segregada (ou seja, enviesada).

Para fechamento do balanço metalúrgico, além de composição química, também se determinou a vazão de sólidos para todas as correntes de entrada e saída dos circuitos industriais, ou seja, alimentação, concentrados e rejeitos (espuma da flotação). Para tal amostragem de vazão, considerando-se volumes pouco turbulentos como espumas de flotação, utilizou-se embalagens plásticas, balança e cronômetro, fazendo correlação de massa em função do tempo. Em amostragens de fluxos mais intensos como alimentação e concentrado, a vazão foi determinada através do auxílio de medidores magnéticos de vazão, coletando resultados diretamente do painel de controle. Levou-se em consideração o percentual de sólidos de cada fluxo para determinação da vazão em base seca.

As amostragens de teor, percentual de sólidos e vazões de fluxo foram realizadas a cada intervalo de 30 minutos, totalizando 3h30min de campanha de amostragem. Contando o incremento no tempo zero, as amostras de teor de percentual de sólidos foram compostas de um total de oito incrementos. Especificamente para amostragem dos rejeitos, alternou-se coletas entre os lados opostos da célula de flotação, ou seja, simultaneamente uma amostragem foi realizada para determinação da vazão de polpa em um lado da célula, enquanto na outra extremidade de *overflow* outra amostragem era realizada para retirada de incremento (para análise de teor e percentual de sólidos). Desta forma, as amostragens de vazão e incremento de teor se revezavam nos lados opostos da célula, sempre realizando-se uma amostragem em cada intervalo de tempo.

A recuperação de SiO_2 na flotação em cada circuito foi calculada utilizando-se os resultados das análises químicas e respectivas taxas de vazão de sólidos, fazendo-se a conciliação dos dados experimentais de cada balanço metalúrgico através do auxílio do software JKSimFloat.

3.5.5 Ensaios cinéticos de flotação

Os ensaios para estimativa dos parâmetros cinéticos da flotação foram realizados para escala de laboratório e escala industrial. Para cada teste, realizou-se a coleta de produto flotado em função de intervalos de tempo regulares até o instante em que se alcançou a exaustão ou simplesmente por limitação do processo industrial. A partir de análises químicas via FRX, assim como também quantificação da massa de cada produto em função do tempo, é possível obter uma curva, conforme exemplificado na Figura 3.10. Deste modo, obtém-se uma recuperação metalúrgica acumulada ao longo do tempo de flotação e, com isto, é possível determinar, através do uso de softwares de análise estatística (neste caso, utilizou-se o Origin®2019), as constantes da Equação 2.11 ou Equação 2.12 (R_{∞} e k) para cada condição de estudo.

Para a escala industrial, no caso do circuito de Brucutu a determinação da curva cinética foi realizada através de três estágios do circuito industrial (rougher, cleaner, recleaner), utilizando-se a recuperação metalúrgica acumulada em função da referência de tempo médio (obtidos pela DTR) em cada equipamento. Considerando-se o circuito de Cajati, a curva cinética industrial foi elaborada apenas para a condição de rotação 130 min^{-1} por ser a única com recuperação metalúrgica avaliada no banco completo.

Figura 3.10 – Exemplo de curva de cinética em ensaio de flotação

Fonte: autor.

3.5.6 Medidas de ângulo de contato e tempo de indução

As medidas de tempo de indução e ângulo de contato foram realizadas utilizando-se o equipamento DSA25, através do método conhecido como bolha

cativa, ou seja, submerge-se uma seção polida de mineral puro em solução preparada sob determinadas condições experimentais, liberando-se uma bolha de ar através do auxílio de uma agulha anzol. Conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 3.11, a placa do mineral é submersa, sendo a análise das imagens feitas pelo software do equipamento, gerando linhas de aderência por contraste da interface da bolha, de acordo com imagem exemplificada na Figura 3.12. As condições experimentais aplicadas em cada teste, como tipo de mineral, dosagens e tipos de reagentes utilizados e pH foram baseadas em parâmetros industriais e são apresentadas na Tabela 3.8.

Figura 3.11 – Desenho esquemático dos testes de Θ e σ_i .

Tabela 3.8 – Condições experimentais adotadas nos testes de ângulo de contato e tempo de indução

Mineral	Depressor (mg/L)	Coletor (mg/L)	pH	Temperatura
Hematita e quartzo	0	0	10,2	20°C
	0	75		
	215	75		
Calcita e flogopita	0	0	10,5	
	64	148		
	165	382		

Cristais de minerais puros (Tabela 3.8) foram coletados a mão nas respectivas minas. Eles foram embutidos em resina, formando um corpo de prova de 3 cm de diâmetro, sendo posteriormente submetidos a polimento. Previamente ao

início das medidas de tempo de indução e ângulo de contato, as seções polidas foram limpas, obedecendo à seguinte metodologia padrão:

- imersão da seção mineral em uma solução de água régia durante 5 minutos, sendo posteriormente submetida a banho de ultrassom por mais 5 minutos, imersa em água destilada;
- após o ultrassom, cada placa foi lavada três vezes com álcool etílico e água destilada, nesta sequência.

Figura 3.12 – Exemplo de imagens capturadas pelo DSA25 com mineral flogopita (da mina de Cajati-SP), em pH = 10,5: a) água deionizada; b) 148 mg/L de coletor, contendo Lilafлот®730

Fonte: autor.

Posteriormente à etapa de limpeza, cada seção polida foi condicionada com reagentes, seguindo a condição de dosagem industrial e que foi apresentada na Tabela 3.8. O depressor utilizado (amido de milho) foi previamente gelatinizado com NaOH na relação mássica de 5:1 (amido:NaOH). O condicionamento de cada seção polida foi realizado submergindo-a em béquer pelo tempo de 5 minutos para solução com depressor, acrescentando-se coletor e aguardando mais 1 minuto de condicionamento. O pH foi medido e ajustado (quando necessário) com hidróxido de

sódio para se atingir o valor estabelecido de cada condição de processo industrial (Cajati, pH = 10,5; Brucutu, pH = 10,2). Todas as medidas de ângulo de contato foram realizadas em triplicata para cada condição experimental estudada.

As medidas de tempo de indução foram realizadas através de uma câmera de alta velocidade acoplada ao analisador de ângulo de contato DSA25, que filmou a interação bolha/mineral durante todo o processo de adesão. O processo de medição registrado pode ser dividido em várias etapas, cujas imagens são resgatadas posteriormente e analisadas, destacando-se o seguinte procedimento:

- a) gera-se uma bolha de ar no fundo da cubeta em que está imerso o corpo de prova;
- b) A bolha ascende e, devido à velocidade adquirida pela força de empuxo, colide várias vezes com a superfície polida do mineral. Todas essas colisões são ignoradas;
- c) A última colisão, que precede o processo de adesão, é ilustrada na Figura 3.13(1);
- d) O processo de adesão é caracterizado por uma nítida deformação da bolha, conforme apresenta a Figura 3.13(2). Este constitui o tempo inicial (t_1) para determinação do tempo de indução;
- e) O processo de adesão progride através do adelgaçamento do filme líquido que separa a fase gasosa da superfície do corpo de prova, conforme exhibe a Figura 3.13(3);
- f) O filme se rompe, conforme ilustra a Figura 3.13(4). Este momento foi estabelecido como o tempo final (t_2) para determinação do tempo de indução (σ_i), que foi calculado pela diferença entre t_2 e t_1 ;
- g) O processo de adesão progride com o avanço da linha de contato trifásica, como ilustrado na Figura 3.13(5) até Figura 3.13(6), caracterizando a formação do agregado partícula/bolha estabilizado.

Figura 3.13 – Exemplo de imagens obtidas no software do DSA25 para determinar σ : 1) início do contato; 2) início da deformação da bolha; 3) instante imediatamente anterior ao rompimento do filme líquido; 4) filme líquido rompido; 5) avanço do contato trifásico; 6) adesão completa

Fonte: autor.

3.5.7 Medidas de tensão superficial

Medições de tensão superficial da fase aquosa da polpa de flotação foram todas conduzidas a 20°C, seguindo o método da placa de Wilhelmy (MARTINS, 2009). Por isto, após amostragem da polpa, ela era submetida à filtragem para remoção do sólido, analisando-se apenas a fase líquida (isenta de partículas de minério).

Capítulo 4 : Resultados e Discussão – Abordagem Micro

A cinética de flotação em microescala é controlada pelo tempo de indução e ângulo de contato que, por sua vez, influenciam a magnitude da Eficiência de Coleta (E_k) das partículas hidrofóbicas pelas bolhas de ar. Este capítulo apresenta e discute resultados de medidas de tempo de indução e ângulo de contato de minerais de interesse do circuito de Cajati (flogopita e calcita) assim como no circuito de Brucutu (quartzo e hematita), tendo como condições de contorno a concentração dos reagentes de flotação e pH do meio adotados em escala industrial.

4.1 Circuito de Cajati

Resultados de medidas de ângulo de contato (Θ) e tempo de indução (σ_i) que foram obtidos para calcita (mineral útil) e flogopita (mineral de ganga, representando os silicatos que se deseja flotar) são apresentados na Tabela 4.1. Tais resultados foram obtidos reproduzindo-se as concentrações de amido (165 mg/L) e Lilaflot[®]730 (382 mg/L) que são típicas do processo industrial (Tabela 3.3) e também do laboratório (64 mg/L de amido e 148 mg/L de Lilaflot[®]730).

Tabela 4.1 – Resultados de medidas de ângulo de contato e tempo de indução em função da dosagem de reagentes para os minerais de Cajati

Mineral	Dosagem (mg/L)		Ângulo de Contato (°)		Tempo de Indução (ms)
	Depressor	Coletor	Média	DesvPad	
Calcita	0	0	5,7	2,9	$> 6.10^5$
	64	148	5,7	2,3	$> 6.10^5$
	165	382	9,3	0,4	ND (*)
Flogopita	0	0	7,5	2,5	$> 6.10^5$
	64	148	30,7	2,5	385±3 ms
	165	382	41,3	1,8	ND (*)
			12,1 (**)	3,4	$> 6.10^5$

(*) ND = Não determinado, em função da alta turbidez da solução que interferiu na captura de imagens; (**) $\gamma = 28,0$ mN/m

Com relação ao mineral calcita, observa-se na Tabela 4.1 que:

- a) a magnitude do ângulo de contato ($6^\circ \leq \theta \leq 9^\circ$) pouco varia em função do aumento da dosagem de coletor, sugerindo uma eficiente ação depressora do amido;
- b) o tempo de indução (σ_i) foi superior a 6×10^5 ms (10 minutos), indicando baixa probabilidade de coleta de partículas de calcita por bolhas de ar. Pode parecer estranho ter sido possível medir ângulo de contato na concentração de coletor de 382 mg/L sem o respectivo tempo de indução. Todavia, por uma limitação do equipamento (DSA25), a opacidade da solução na modalidade zoom impediu a avaliação das imagens nesta concentração de coletor.

Com relação ao mineral que se deseja flotar (flogopita), observa-se na Tabela 4.1 que:

- a) o ângulo de contato aumenta de $\Theta = 7,5^\circ$ para $\Theta = 41,3^\circ$ quando a concentração do coletor aumenta de 0 mg/L para 382 mg/L;
- b) O tempo de indução (σ_i) cai de valores superiores a 6×10^5 ms (na ausência de coletor) para $\sigma_i = 385$ ms na presença de 148 mg/L de coletor. Não foi possível medir σ_i para a concentração de coletor de 382 mg/L por limitações do método.

De acordo com a revisão bibliográfica (Seção 2.2.2 e 2.4.2), o tempo de indução influencia a magnitude da Eficiência de Coleta (E_k) de partículas hidrofóbicas por bolhas de ar através da Eficiência de Adesão (E_a): quanto mais baixo o tempo de indução, maior será o valor de E_a . Os resultados apresentados na Tabela 4.1 indicam que:

- a) as partículas de calcita são muito pouco hidrofóbicas ($6^\circ \leq \Theta \leq 9^\circ$) e exibem altíssimos valores de tempo de indução. Por isto, apresentarão baixa Eficiência de Adesão e consequente comportamento de não se reportar ao produto flutuado, isto é, vão afundar;
- b) no que diz respeito às partículas de flogopita, um ângulo de contato de 41° (em 382 mg/L de coletor) indica um moderado grau de hidrofobicidade. Todavia valores de tempo de indução superiores a 100 ms podem constituir um indicativo de baixa E_a .

A tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c) por água dos minerais que se deseja flotar constitui outro indicativo da probabilidade de flotação. Quando a tensão superficial da polpa é inferior a γ_c ($\gamma \leq \gamma_c$), o valor do ângulo contato tende a zero, indicando baixa Eficiência de Coleta (E_k). Na Tabela 4.2 são apresentados valores de tensão superficial do meio aquoso em que se encontram imersos os minerais calcita e flogopita. A partir desses resultados, é possível afirmar que:

- a) embora a dosagem de 300 g/t de coletor seja a mesma tanto em laboratório como em industrial, a concentração (em mg/L) de coletor em laboratório (148 mg/L) é apenas 38% da concentração praticada em escala industrial (382 mg/L). Isto se deve à concentração de sólidos praticada em laboratório (33%) versus industrial (56%);
- b) a polpa que alimenta o circuito de flotação industrial é proveniente do rejeito da flotação de apatita, que faz uso de coletor a base de sarcosina (BeroI®867, da empresa Nouryon). Desta forma, a tensão superficial da fase líquida já exibe baixa magnitude (39,2 mN/m) e, após adição de Lilaflot®730 para flotar silicatos, a tensão superficial da polpa diminui ainda mais: 28,3 mN/m.
- c) A tensão superficial observada em laboratório (35,3 mN/m) é consideravelmente superior àquela praticada em escala industrial (28,3 mN/m);
- d) Sabe-se que a tensão superficial crítica de molhabilidade da apatita ($\gamma_c = 34$ mN/m; MARTINS, 2009) e quartzo ($\gamma_c = 35$ mN/m; INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE, 2019) sob concentração de coletor que provoca máxima adsorção, reside num patamar de 34-35 mN/m. Tal valor crítico é muito superior a 28,3 mN/m, que é o valor de tensão superficial praticado no circuito industrial de Cajati. Esta informação constitui mais um indicativo de que os silicatos presentes no minério de Cajati apresentam baixa probabilidade de coleta, provavelmente diminuindo sua flotabilidade.

Tabela 4.2 – Resultados de tensão superficial em condições de dosagem industrial (depressor = 130 g/t; coletor = 300 g/t)

Escala	% sólidos	Depressor (mg/L)	Coletor (mg/L)	γ (mN/m)	
				Média	DesvPad
Industrial	56%	165	0	39,2	2,6
			382	28,3	0,3
Laboratório	33%	64	148	35,3	0,4

4.2 Circuito de Brucutu

Resultados de medidas de ângulo de contato (Θ) e tempo de indução (σ_i) que foram obtidos para hematita (mineral útil) e quartzo (mineral de ganga que se deseja flotar) são apresentados na Tabela 4.3. Tais resultados foram obtidos reproduzindo-se as concentrações de amido (215 mg/L) e Flotigam®7100 (75 mg/L) que são típicas do processo industrial (Tabela 3.6).

Tabela 4.3 – Resultados de medidas de ângulo de contato e tempo de indução em função da dosagem de reagentes para os minerais de Brucutu

Mineral	Dosagem (mg/L)		Ângulo de Contato (°)		Tempo de Indução (ms)	
	Depressor	Coletor	Média	DesvPad	Média	DesvPad
Hematita	0	0	10,1	2,0	47	3
	0	75	33,7	0,5	15	1
	215	75	10,4	1,9	25	3
Quartzo	0	0	10,5	1,7	52	6
	0	75	61,7	0,9	15	3
	215	75	56,7	1,4	15	3

Com relação ao mineral hematita, observa-se na Tabela 4.3 que:

- a) Na ausência de depressor (0 mg/L de amido), a magnitude do ângulo de contato aumenta de 10° para 34° quando a concentração do coletor aumenta de 0 mg/L para 75 mg/L. Tal comportamento indica que, na ausência de depressor, o coletor torna flotáveis as partículas de hematita;
- b) Na ausência de depressor (0 mg/L de amido), o valor do tempo de indução é de 47 ms. Todavia, na presença de coletor (75 mg/L de Flotigam®7100) o tempo de indução é reduzido para 15 ms;
- c) Nas condições de processo industrial (215 mg/L de amido e 75 mg/L de Flotigam®7100), partículas de hematita exibem menor ângulo de contato (10° versus 34°) e mais alto tempo de indução (25 ms x 15 ms) em relação à condição “com coletor / sem depressor”. Conclui-se, portanto, que a presença de amido cria condições mais adequadas à não interação das partículas de hematita com as bolhas de ar, favorecendo a seletividade da separação hematita/quartzo.

Com relação ao mineral que se deseja flotar (quartzo), observa-se na Tabela 4.3 que, nas condições que caracterizam o processo industrial (215 mg/L de amido e 75 mg/L de coletor), as partículas de quartzo apresentam ângulo de contato mais alto que as de hematita (57° versus 10°) e tempo de indução mais baixo (15 ms versus 25 ms). Trata-se, pois, de um indicativo de que o processo industrial opera em condições que favorecem a coleta de partículas de quartzo por bolhas de ar.

De acordo com a revisão bibliográfica (Seção 2.2.2 e 2.4.2), o tempo de indução influencia a magnitude da Eficiência de Coleta (E_k) de partículas hidrofóbicas por bolhas de ar através da Eficiência de Adesão (E_a): quanto mais baixo o tempo de indução, maior será o valor de E_a . Na Tabela 4.3, sob condições em que opera o circuito industrial de Brucutu (amido = 215 mg/L e coletor = 75 mg/L), pode-se inferir que:

- a) as partículas de hematita, por serem pouco hidrofóbicas ($\Theta = 10^\circ$) e exibirem tempo de indução mais alto que o do quartzo (25 ms versus 15 ms), apresentarão mais baixa E_a e maior probabilidade de afundar;
- b) no que diz respeito às partículas de quartzo, um ângulo de contato de 57° indica um adequado grau de hidrofobicidade que, quando associado a um

tempo de indução de 15 ms cria condições favoráveis à coleta por bolhas de ar.

A Tabela 4.4 apresenta resultados de tensão superficial da água da flotação em escala industrial. Nela se observa que $\gamma = 51,2$ mN/m é muito superior à tensão superficial crítica de molhabilidade do quartzo, que é de $\gamma_c = 35$ mN/m (INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE, 2019). A condição $\gamma \gg \gamma_c$ corrobora o bom desempenho do circuito industrial de Brucutu.

Tabela 4.4 – Resultados de tensão superficial do circuito rougher de Brucutu

Escala	% sólidos	Depressor (mg/L)	Coletor (mg/L)	γ (mN/m)	
				Média	DesvPad
Industrial	55%	215	75	51,2	0,5

4.3 Avaliação qualitativa da E_k dos silicatos (Cajati x Brucutu)

Sabendo-se que a Eficiência de Coleta (E_k) é o produto da Eficiência de Colisão (E_c), Eficiência de Adesão (E_a) e Eficiência de Preservação (E_p) do agregado partícula/bolha (Equação 2.15) e conhecendo-se os parâmetros em escala micro que mais influenciam cada uma delas, é possível avaliar qualitativamente E_k para cada um dos circuitos industriais, partindo-se das seguintes premissas:

- o tamanho das partículas é a variável que mais influencia a magnitude de E_c (Equação 2.17), considerando-se que a distribuição de tamanho das bolhas de ar é constante num determinado sistema de flotação;
- o tempo de indução (σ_i) e grau de hidrofobicidade (Θ) são as variáveis que mais influenciam o valor de E_a (Equações 2.18 e 2.32), já que o tamanho de bolhas é o mesmo para todas as partículas candidatas à adesão;
- ângulo de contato e tensão superficial constituem indicativo para avaliar a intensidade de E_p (Equação 2.34), uma vez que o nível de turbulência presente num banco de células industriais (ou célula de bancada) é o mesmo para partículas grossas, médias e finas.

Com base nas premissas acima apresentadas, realizou-se um exercício de avaliação qualitativa de E_k dos silicatos, tanto para o circuito de Cajati (Tabela 4.5) quanto para o circuito de Brucutu (Tabela 4.6). Considerou-se que, no produto $E_c \times E_a \times E_p$, a presença de pelo menos uma eficiência considerada como “baixa” resulta num produto (E_k) mais baixo; enquanto a ausência de alguma eficiência baixa resulta num valor de E_k considerado alto.

No que concerne ao circuito de Cajati (Tabela 4.5), podemos comentar que:

- a) A alta quantidade de partículas grossas e intermediárias na Alimentação da Flotação (AF), isto é, 89% da massa, indica um alto valor de E_c para os silicatos presentes nesse minério. Partículas finas, mesmo apresentando baixa E_c , respondem por apenas 11% da massa de AF. Consequentemente, baixa eficiência de colisão entre bolhas e partículas não parece ser uma causa para um desempenho insuficiente em escala industrial;
- b) A abordagem experimental adotada nesta tese não permite que se avalie E_a por faixa de tamanho de partículas. Todavia, aproximando-se ambas as fases (flogopita e bolha de ar) num sistema de medida controlado, verifica-se que alto tempo de indução ($\sigma_i > 6.10^5$ ms) e baixo ângulo de contato ($\Theta = 12^\circ$) contribuem muito fortemente para baixos valores de E_a ;
- c) Sabe-se da literatura que a E_p é baixa somente para as partículas grossas, visto que são estas susceptíveis a se destacarem das bolhas em função de baixo ângulo de contato ($\Theta = 12^\circ$) e alto nível de turbulência existente na célula de flotação. Uma vez que o ângulo de contato é função da tensão superficial do meio aquoso, um valor de 28 mN/m se encontra abaixo da tensão superficial crítica de molhabilidade dos silicatos de Cajati, de acordo com resultados reportados por Martins e Leal Filho (2010). Uma vez que as partículas grossas respondem por 59% da massa da AF, faz sentido esperar que E_p seja muito baixa para tal fração;
- d) Em função do que se apresentou e discutiu nos itens de (b) a (c) acima, espera-se baixa E_k para as partículas de silicatos do minério de Cajati e isto está coerente com o desempenho deficiente do seu circuito industrial.

No que diz respeito ao circuito de Brucutu (Tabela 4.6), é possível verificar que:

- a) Partículas grossas e intermediárias respondem por 81% da AF. Portanto, elas terão alta probabilidade de colidir com as bolhas de ar. As finas, embora apresentem colisão ineficiente, respondem por apenas 19% da massa da AF;
- b) Alto ângulo de contato ($\Theta = 57^\circ$), baixo tempo de indução ($\sigma_i = 15$ ms) e alto valor de tensão superficial da água da flotação ($\gamma = 51$ mN/m) promovem alta E_k em função de valores adequados de E_a e E_p .

Tabela 4.5 – Resultados qualitativos de E_k para Cajati

Tamanho das partículas	E_c	E_a	E_p	E_k
Grossas (+0,15mm) (*)	Alta	Baixa $\Theta = 12^\circ$ $\sigma_i > 6.10^5$ ms	Baixa $\Theta = 12^\circ / \gamma = 28$ mN/m	Baixa
Intermediárias (-0,15mm +0,044mm) (**)	Alta		Alta (mesmo para baixos valores de Θ e γ)	Baixa
Finas (-0,044mm) (***)	Baixa			Baixa

(*) Respondem por 59% da alimentação da flotação (AF);

(**) Respondem por 30% da AF;

(***) Respondem por 11% da AF.

Tabela 4.6 – Resultados qualitativos de E_k para Brucutu

Tamanho das partículas	E_c	E_a	E_p	E_k
Grossas (+0,15mm) (*)	Alta	Alta $\Theta = 57^\circ$ $\sigma_i = 15$ ms	Alta $\Theta = 57^\circ / \gamma = 51$ mN/m	Alta
Intermediárias (-0,15mm +0,044mm) (**)	Alta		Alta	Alta
Finas (-0,044mm) (***)	Baixa			Baixa

(*) Respondem por 18% da AF;

(**) Respondem por 63% da AF;

(***) Respondem por 19% da AF.

Capítulo 5 : Resultados e Discussão – Abordagem Macro

Nas células mecânicas, a cinética de flotação em macro escala é controlada pela hidrodinâmica do sistema, baseada fundamentalmente na ação dos impelidores que suspendem as partículas sólidas, dispersam as bolhas de ar e promovem o contato entre partículas e bolhas. O sucesso da coleta tem que ocorrer durante um finito intervalo de tempo em que as partículas residem no interior das células. Este Capítulo apresenta os resultados de DTR e de dispersão de gás para os circuitos industriais de Cajati e Brucutu correlacionando-os com a cinética do processo e seu desempenho (recuperação metalúrgica).

5.1 Parâmetros de dispersão de gás e sua influência na flotação

Velocidade superficial do ar (J_g), hold-up do ar (ε_g) e diâmetro de bolhas ($D_{3,2}$) foram medidos nos circuitos industriais de Cajati e Brucutu de acordo com métodos descritos no Capítulo 3. Os resultados foram correlacionados com a recuperação de SiO_2 observada na primeira célula rougher de cada circuito. Escolheu-se a primeira célula do banco *rougher* por ser esta a de mais alta cinética de flotação.

Tabela 5.1 – Medidas de dispersão de ar e recuperação de SiO_2 para células mecânicas (*) do circuito de Cajati e Brucutu

Usina	Modelo	N (min^{-1})	J_g (cm/s)	$D_{3,2}$ (mm)	S_b (s^{-1}) (**)	ε_g (%)	Rec SiO_2 (%)
Cajati	#190	130	$0,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	26,3	$8,0 \pm 0,6$	11,0
Brucutu	#164	155	$1,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	40,3	$14,4 \pm 0,6$	42,0
	#144	175	$1,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	35,7	$11,3 \pm 0,3$	40,0

(*) 1ª célula do banco de flotação de cada circuito industrial.

(**) Valor calculado pela Equação 2.37.

Observa-se na Tabela 5.1 que a recuperação de SiO_2 na primeira célula (Wemco#190) do circuito *rougher* de Cajati é de 11,0%. Tal valor é da ordem de 4 vezes inferior à recuperação observada pela primeira célula do circuito rougher de Brucutu (Wemco#164), que é de 42%. A primeira célula do circuito *cleaner* de

Brucutu (Wemco#144) também exibe desempenho semelhante (recuperação de $\text{SiO}_2 = 40\%$).

Tomando como referência as variáveis macro relativas à dispersão de gás, é possível comparar os dois circuitos com base nos resultados da Tabela 5.1:

- Todas as células exibem bolhas de ar com diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) na mesma faixa: 1,5 a 1,6 mm. Todavia, a célula Wemco#190 opera com menos ar do que Wemco#164, haja vista os valores de *hold-up* (8% versus 14%) e velocidade superficial do ar (0,7 cm/s versus 1,0 cm/s). Mesmo raciocínio pode ser feito por *benchmarking* com a célula Wemco#144;
- Uma vez que o parâmetro S_b (fluxo de superfície de bolhas ou *surface bubble flux*) é função da velocidade superficial do ar (Equação 2.38), faz sentido verificar que Wemco#190 ($S_b = 26,3 \text{ s}^{-1}$ e recuperação de $\text{SiO}_2 = 11\%$) apresente desempenho inferior à Wemco#164 ($S_b = 40,3 \text{ s}^{-1}$ e recuperação de $\text{SiO}_2 = 42\%$) e Wemco#144 ($S_b = 35,7 \text{ s}^{-1}$ e recuperação de $\text{SiO}_2 = 40\%$).

Objetivando melhorar o desempenho da flotação de SiO_2 na primeira célula (Wemco#190) do circuito rougher de Cajati na tentativa de tornar mais adequada a dispersão de ar, aumentou-se a rotação do seu impelidor de 130 min^{-1} para 140 min^{-1} e 154 min^{-1} . Os novos parâmetros de dispersão de ar e recuperação de SiO_2 são exibidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Medidas de dispersão de ar e recuperação de SiO_2 para célula Wemco#190 (*) do circuito de Cajati.

Usina	Modelo	N (min^{-1})	J_g (cm/s)	$D_{3,2}$ (mm)	S_b (s^{-1}) (**)	ϵ_g (%)	Rec SiO_2 (%)
Cajati	#190	130	$0,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	26,3	$8,0 \pm 0,6$	11,0
		140	$0,9 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	28,5	$10,0 \pm 0,6$	18,0
		154	$1,4 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$	41,1	$12,0 \pm 1,2$	21,0

(*) 1ª célula do banco de flotação de cada circuito industrial.

(**) Valor calculado pela Equação 2.37.

Ao se aumentar a rotação do impelidor da célula Wemco#190 de Cajati de 130 min^{-1} para 140 min^{-1} e 154 min^{-1} , verifica-se (Tabela 5.2) que todos os parâmetros de dispersão de gás também aumentaram: J_g (de 0,7cm/s para 1,4cm/s), ϵ_g (de 8% para 12%) e S_b (de $26,3 \text{ s}^{-1}$ para $41,1 \text{ s}^{-1}$). Tais aumentos se aproximaram

dos parâmetros de dispersão de ar mostrados para as células de Brucutu (Wemco#164 e Wemco#144, na Tabela 5.1). Tal aumento também favoreceu um acréscimo da recuperação de SiO_2 de 11% para 21%. Não obstante, a recuperação de SiO_2 no circuito de Cajati gerada sob condições hidrodinâmicas mais favoráveis (recuperação de SiO_2 = 21%) ainda é muito inferior à observada no circuito de Brucutu (recuperação de SiO_2 = 42%). Tal constatação sugere que macro variáveis referentes à célula Wemco#190 do circuito de Cajati (como parâmetros de dispersão de gás), mesmo que em condições otimizadas (Tabela 5.2), não vão promover a máxima recuperação de SiO_2 se as micro variáveis (tempo de indução e ângulo de contato (Tabela 4.5) apresentarem valores deficientes.

5.2 Distribuição de tempos de residência (DTR) de células industriais

Se abordarmos a variável resposta $E(t)$, que é a concentração do traçador químico (LiCl) na descarga da primeira célula (Wemco#190) do circuito *rougher* de Cajati operando sob três diferentes rotações (130min^{-1} para 140min^{-1} e 154min^{-1}), temos os resultados exibidos na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Distribuição de tempos de residência (DTR) da primeira célula Wemco#190 do circuito de Cajati operando sob diferentes rotações do impelidor

Fonte: autor, publicado em Souza Pinto et al. (2018).

Observa-se na Figura 5.1 que um aumento na rotação do impelidor de 130 min^{-1} para 154 min^{-1} acarreta numa redução do tempo necessária para que o traçador atinja sua máxima concentração na descarga da célula: de 2,5 min (rotação = 130 min^{-1}) para 1,5min (rotação = 154 min^{-1}). Isto significa que uma mais alta rotação propicia melhores condições de mistura no interior da célula de flotação.

O tempo necessário para que o traçador químico atinja o pico de máxima concentração pode ser chamado de “tempo de pico” (t_{pico}). Define-se tempo de circulação (t_{circ}) como o intervalo necessário para que todo o volume de água presente no interior da célula passe pelo menos uma vez pelas pás do seu respectivo impelidor. Souza Pinto et al. (2018) verificaram que, para o sistema mecânico em questão (células Wemco#190, Wemco#164 e Wemco#144), houve coincidência entre “tempo de pico” e tempo de circulação, ou seja, $t_{\text{pico}} \approx t_{\text{circ}}$. Trazendo tal informação para a realidade desta tese, pode-se inferir que quanto mais baixo o valor do t_{pico} , mais vezes a polpa recircula no interior da célula e, portanto, proporciona mais oportunidades para que os eventos de colisão, adesão e preservação tenham sucesso no decorrer do processo de flotação.

Analisando-se a variável resposta $E(t)$ na descarga da primeira célula (Wemco#164) do circuito *rougher* de Brucutu e também na primeira célula (Wemco#144) do circuito *cleaner* de Brucutu, temos o resultado exibido na Figura 5.2, onde se verifica que: $t_{\text{pico}} = t_{\text{circ}} = 1,0 \text{ min}$.

Figura 5.2 – Distribuição de tempos de residência (DTR) da primeira célula (Wemco#164) do banco rougher e primeira célula (Wemco#144) do banco cleaner do circuito de Brucutu

Fonte: autor, publicado em Souza Pinto et al. (2018).

Resultados da análise da Distribuição de Tempos de Residência (DTR) das três células abordadas nesta tese são sumarizados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Resultados de DTR para células (*) do circuito de Cajati e Brucutu

Modelo	N (min ⁻¹)	$t_{circ} = t_{pico}$ (min)	t_m (min)	τ (min)	DesvPad (min)	$t_m/t_{pico}=n_{to}$	n	R SiO ₂ (%)
#190	130	2,5	4,2	5,1	2,7	1,7	2,4	11
	140	2,0	4,1	5,0	2,7	2,1	2,3	18
	154	1,5	3,7	4,8	2,6	2,5	2,1	21
#164	155	1,0	4,6	3,7	4,2	4,6	1,2	42
#144	175	1,0	3,2	3,0	3,2	3,2	1,0	40

(*) 1ª célula de cada banco.

Com relação ao circuito de Cajati, com base nas informações apresentadas na Tabela 5.3, é importante ressaltar que, na condição de rotação mais baixa do impelidor (130 min⁻¹) a polpa reside na célula Wemco#190 por um tempo médio de $t_m = 4,2$ min. Ao aumentarmos progressivamente a rotação do impelidor para 140 min⁻¹ e 154 min⁻¹, o tempo médio (t_m) cai de $t_m = 4,2$ min para $t_m = 4,1$ min e $t_m = 3,7$ min, respectivamente. Todavia, se analisarmos a razão t_m/t_{pico} (também conhecido como número de *tank turnover*, n_{to}), veremos que ela aumenta de 1,7 (N = 130 min⁻¹) para 2,1 (N = 140 min⁻¹) e, finalmente, 2,5 (N = 154 min⁻¹). Isto significa dizer que a polpa recircula mais vezes dentro da célula (1,7 vezes x 2,1 vezes x 2,5 vezes), criando mais oportunidades para que ocorra a coleta das partículas hidrofóbicas pelas bolhas de ar. Esta constatação é corroborada pelo aumento da recuperação de SiO₂ no produto flutuado: R SiO₂ = 11% (N= 130 min⁻¹), R SiO₂ = 18% (N = 140 min⁻¹) e R SiO₂ = 21% (N = 154 min⁻¹).

O tempo de residência da polpa na célula Wemco#190 que é calculado pela Equação 2.24 (τ) nada mais é do que a razão entre volume de polpa (volume útil total menos hold-up do ar) e vazão de polpa que alimenta a célula. Por não ser um tempo medido através de cronômetro, ele pode ser chamado de *tempo espacial*. Na Tabela 5.3 verifica-se queda da magnitude de τ com aumento da rotação (N) do impelidor: 5,1 min (N = 130 min⁻¹), 5,0 (N = 140 min⁻¹) e 4,8 (N = 154 min⁻¹). Tal

queda é função do aumento do *hold-up* do ar na polpa advindo do acréscimo na rotação do impelidor. Embora o tempo espacial tenha diminuído com o aumento da rotação do impelidor, verificou-se aumento de recuperação de SiO₂ de R = 11% para $\tau = 5,1$ min, R = 18% $\tau = 5,0$ min e R = 21% para $\tau = 4,8$ min. Esta tendência é a mesma observada para o tempo médio de residência (t_m) e pode ser explicada pelo maior número de vezes que as partículas e bolhas têm para colidir, aderir e flotar.

Na Tabela 5.3, comparando-se resultados de DTR da célula *rougher* de Brucutu (Wemco#164) com a célula *rougher* de Cajati (Wemco#190) operando em condições hidrodinâmicas mais favoráveis ($N = 154\text{min}^{-1}$), pode-se ressaltar:

- a) A célula *rougher* de Brucutu (Wemco#164) gera uma recuperação de SiO₂ de 42% enquanto a célula *rougher* de Cajati Wemco#190 produz recuperação de SiO₂ de 21%. Por isto, pode-se dizer que a célula de Brucutu opera em condições operacionais mais favoráveis à flotação do que a célula que trabalha no circuito de Cajati.
- b) Na célula *rougher* de Brucutu (melhor desempenho, R = 42%) a polpa reside por um tempo médio de $t_m = 4,6$ min, tempo espacial $\tau = 3,7$ min e passa pelo impelidor da ordem de 4,6 vezes (t_m/t_{pico}). Por outro lado, na célula de desempenho inferior (Cajati, R = 21%) a polpa exibe um tempo médio de $t_m = 3,7$ min, tempo espacial $\tau = 4,8$ min e passa pelo impelidor por aproximadamente 2,5 vezes (t_m/t_{pico}). Daí se infere que o parâmetro cinético mais relevante para se atingir mais alta recuperação é o número de oportunidades que se dá a bolhas e partículas de colidir, aderir e flotar. Com base nesta premissa, explica-se a também alta recuperação de SiO₂ (R = 40%) apresentada pela célula Wemco#144 de Brucutu, onde a polpa passa pelo impelidor 3,2 vezes em média, ofertando mais chances para que partículas e bolhas colidirem, aderirem e flotarem.

Células mecânicas são tanques de mistura e, por isto, susceptíveis ao fenômeno do curto-circuito (*by-pass*), isto é, uma fração volumétrica da polpa é descartada da célula de flotação sem recircular. Este fenômeno influencia o desvio padrão que ocorre em torno do tempo médio (t_m) de residência e reflete no número de tanques ideais em série, conforme revisão bibliográfica (Seção 2.3.3). Na Tabela 5.1 observa-se que a célula Wemco#190, operando na rotação que propicia a mais alta recuperação ($N = 154\text{min}^{-1}$ e R = 21%), apresenta $\text{DesvPad}/t_m = 0,70$, enquanto

a célula Wemco#164 propicia recuperação de $R = 42\%$ e exibe $\text{DesvPad}/t_m = 0,91$. De acordo com Foggler (1998), a melhor condição de mistura (menor curto-circuito) ocorre quando $\text{DesvPad}/t_m = 1$. Portanto, a célula rougher de Brucutu opera com menos *by-pass* do que a de Cajati.

Os resultados da DTR também permitem calcular a quantidade de traçador que deixa a célula em determinado tempo, utilizando a função $F(t)$ (Equação 2.26). A Figura 5.3 ilustra a fração de traçador (LiCl) que deixa a célula de flotação no tempo de circulação (t_{circ}) e no tempo médio (t_m), sendo possível constatar que a quantidade de traçador que deixa o volume do tanque antes do t_{circ} é diretamente relacionada à existência de curto-circuito nas linhas de fluxo internas.

Figura 5.3 – Fração de traçador que deixa o reator no t_{circ} e no t_m

Fonte: autor, publicado em Souza Pinto et al. (2018).

Na Figura 5.3 verifica-se que no modelo Wemco#190, operando com menor rotação (130 min^{-1}), um percentual de 30% do traçador deixa o sistema antes do t_{circ} , isto é, antes mesmo da polpa realizar a primeira completa circulação. Todavia, quando a rotação do impelidor é aumentada para 154 min^{-1} , este valor cai para 20%. O aumento de recuperação de SiO_2 de 11% para 21% sugere que melhores condições de mistura favorecem a coleta das partículas hidrofóbicas pelas bolhas de

ar. No modelo Wemco#164 (que produz recuperação de $R = 42\%$), o percentual de traçador que deixa o sistema antes de se completar t_{circ} é de 14%. Isto significa que uma fração menor de polpa sofreu curto-circuito, influenciando positivamente o desempenho do processo de flotação. Complementarmente, ao se observar a quantidade de traçador que sai no t_m , os modelos #164 e #144 apresentam, aproximadamente, 65% de material deixando as células no tempo médio (ou seja, 35% saiu antes de t_m), enquanto no modelo #190 (130 min^{-1}) apenas 57% deixa o tanque no t_m (43% deixou a célula antes do t_m), mais uma vez ressaltando a importância do curto-circuito no desempenho de células mecânicas de flotação.

Através de resultados de DTR, aplicando-se a Equação 2.30, pode-se determinar o número de tanques ideais em série (n) que corresponde ao desempenho de uma única célula real. Valores de n apresentados na Tabela 5.3 indicam que a célula de modelo Wemco#190 está operando como 2,1-2,4 tanques em série, enquanto que os outros modelos apresentam valores reais que se aproximam da unidade (#164 com $n = 1,2$; #144 com $n = 1,0$). Yianatos et al. (2015) sustentam que o número de tanques reais deve ser entre 75%-100% do número de tanques ideais, ou seja, a célula #190 tem operado com desvio de 50% deste patamar. Trata-se, pois, de mais uma justificativa para o desempenho inadequado da célula Wemco#190, mesmo em condições hidrodinâmicas otimizadas ($N = 154 \text{ min}^{-1}$).

Capítulo 6 : Sinergismo entre micro e macro variáveis na cinética de flotação

A cinética de flotação em células mecânicas sofre influência de variáveis que controlam a interação bolha-partícula (abordagem do processo na escala micro), assim como de outras variáveis que configuram uma abordagem do processo em escala macro, tais como: oferta de ar (fluxo superficial de bolhas - S_b) e o tempo que o sistema concede para que tais interações bolha-partícula ocorram com sucesso dentro das células de flotação. Ambos os tipos de variáveis atuam de forma sinérgica, influenciando no valor da recuperação metalúrgica R em função do tempo de flotação t , conforme ilustram Equação 2.11 (ensaios de flotação em bateladas) e Equação 2.12 (flotação em escala industrial). Por isto, este capítulo aborda a cinética de flotação de silicatos em dois estudos de caso (Cajati e Brucutu), salientando o sinergismo entre o macro e o micro em escala industrial *versus* bancada, tendo como base modelos cinéticos de primeira ordem.

6.1 Modelamento da recuperação metalúrgica versus tempo de flotação

No Capítulo 5, trabalhou-se com a primeira célula de cada banco de flotação industrial. Neste capítulo, trabalhou-se com o tempo total 4 células de Cajati (Wemco#190) e 10 células de Brucutu (4 Wemco#164 do *rougher* + 6 Wemco#144 do *cleaner*). O tempo total de cada banco foi extrapolado a partir do tempo médio (t_m) da primeira célula de cada banco, obtidos pela DTR. O comportamento da recuperação (R) *versus* tempo foi levantado para o sistema de Cajati (recuperação de SiO_2 e CaO) e Brucutu (recuperação de SiO_2 e Fe) através dos resultados de experimentos de laboratório e campanhas de amostragem executadas nos respectivos circuitos industriais. A Equação 2.11 (regime de bateladas - laboratório) e Equação 2.12 (regime contínuo – escala industrial) relacionam a recuperação metalúrgica (R) com o tempo de flotação. Elas foram aplicadas aos dados experimentais para obtenção dos parâmetros cinéticos, ilustrados na Tabela 6.1 e Figura 6.1 (e Apêndice 1). A aderência dos pontos experimentais ao modelo é evidenciada tanto pelos baixos desvios-padrão que foram calculados, quanto pelo fator R^2 próximo da unidade. Tal aderência é explicitada graficamente na Figura 6.2.

Tabela 6.1 – Cinética de flotação em bancada *versus* industrial para minério/circuito de Cajati e Brucutu.

Site	Escala	R(t) (*)	Elemento	k (min ⁻¹)		R _∞ (%)		R ²
				Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão	
Cajati	Laboratório	$R = R_{\infty} (1 - e^{-kt})$	SiO ₂ (**)	1,28	0,10	85,3	2,2	0,9964
			CaO (***)	0,61	0,09	27,1	2,2	0,9928
	Industrial	$R = R_{\infty} \left(\frac{kt}{1 + kt} \right)$	SiO ₂ (**)	0,04	0,01	94,1	9,5	0,9992
Brucutu	Laboratório	$R = R_{\infty} (1 - e^{-kt})$	SiO ₂ (**)	1,98	0,27	84,2	3,4	0,9845
			Fe (+)	0,83	0,10	22,4	1,2	0,9930
	Industrial	$R = R_{\infty} \left(\frac{kt}{1 + kt} \right)$	SiO ₂ (**)	0,10	0,03	100,0 (++)	14,6	0,9832

(*) Baseando-se no modelo cinético de 1ª ordem.

(**) SiO₂ representa os minerais da família dos silicatos tanto em Brucutu como em Cajati

(***) CaO representa o mineral calcita do circuito de Cajati

(+) Fe representa os óxidos de ferro (hematita, goethita) do circuito de Brucutu;

(++) O valor de 100,0% foi adotado por ser uma condição de contorno do **processo**, em detrimento do valor de $R_{\infty} = 133,2\%$ fornecido pelo modelo.

Figura 6.1 – Curva cinética de flotação: a) rejeito de fosfato (Cajati); b) minério de ferro (Brucutu)

Fonte: autor.

Figura 6.2 – Curva de aderência da Recuperação de SiO₂: calculada pelos modelos clássicos *versus* observada experimentalmente

Fonte: autor.

O circuito industrial de Cajati objetiva flutuar os minerais da família dos silicatos (flogopita, olivina e piroxênios) existentes no rejeito da flotação de apatita da Usina 320, gerando um produto afundado que deve se adequar às especificações de mercado impostas pela indústria cimenteira. De acordo com o que ilustra a Tabela 6.1 e Figura 6.1(a), o valor da constante cinética para a recuperação de SiO₂ versus tempo em escala de laboratório é de $k = 1,28 \text{ min}^{-1}$, enquanto que o valor da constante cinética para a recuperação de CaO (calcita) em laboratório é de $k = 0,61 \text{ min}^{-1}$. Além disto, a recuperação que teoricamente poderia ser obtida após um tempo infinito de flotação (R_{∞}) é de 85,3% para os minerais portadores de SiO₂ e apenas 27,1% para os minerais portadores de CaO (calcita). Tais resultados indicam uma separação seletiva, que certamente justificou a construção de um circuito industrial de flotação, mas que na realidade tem apresentado dificuldades para se atingir o mesmo patamar da recuperação prometida pelos ensaios de bancada.

Uma característica do circuito de Cajati abordado nesta tese é que sua alimentação constitui o rejeito de uma primeira flotação de apatita, previamente

realizada com o coletor Berol[®]867 no mesmo pH. Deste modo, a alimentação do circuito de flotação reversa dos silicatos exhibe, antes de se adicionar o coletor Lilaflo[®]730, uma tensão superficial de 39,2 mN/m (temperatura ~ 20°C) que, após adição de Lilaflo[®]730 cai para 28,3 mN/m (temperatura ~20°C). Tal valor encontra-se abaixo da tensão superficial crítica de molhabilidade dos silicatos de Cajati (MARTINS; LEAL FILHO, 2010) que é da ordem de 34 mN/m (20°C). Deste modo, as partículas dos minerais portadores de SiO₂, mesmo após sofrerem adsorção do coletor catiônico Lilaflo[®]730, serão molhadas em alguma extensão pela fase aquosa (solução em que ocorre a flotação). De fato, de acordo com o que informa a Tabela 6.1, a constante cinética da flotação dos silicatos em escala de laboratório ($k = 1,28 \text{ min}^{-1}$) é 32 vezes mais alta do que a constante obtida para a escala industrial ($k = 0,04 \text{ min}^{-1}$). O que diferencia a escala de laboratório da industrial é que, na primeira, a polpa é preparada com água da SABESP (tensão superficial da água = 72,0 mN/m a 20°C) enquanto que a polpa que alimenta o circuito industrial apresenta resíduo do coletor usado na etapa anterior (flotação de apatita). Deste modo, as partículas de silicatos colidem com as bolhas, têm tendência de pouco aderir às mesmas (na Tabela 4.1 e 4.5, $\Theta = 12^\circ$ e $\sigma_i > 6.10^5 \text{ ms}$) e, mesmo após a adesão, um valor de tensão superficial da polpa (28 mN/m) abaixo da tensão superficial crítica de molhabilidade ($\gamma_c \sim 34 \text{ mN/m}$) faz com que as partículas se soltem das bolhas e reiniciem o processo de coleta através de nova colisão com bolhas de ar. Este fenômeno pode explicar o baixo valor da constante cinética observada no circuito industrial.

Outro resultado interessante encontrado na Tabela 6.1 é o valor de R_∞ em laboratório ($R_\infty = 85,3\%$) versus industrial ($R_\infty = 94,1\%$). Quanto a este fato, pode-se comentar:

- a) ambos os valores são suficientemente altos para sinalizar que as partículas dos silicatos estão predominantemente liberadas em relação às de calcita;
- b) Os resultados cinéticos obtidos em escala industrial se referem ao minério que alimentava o circuito no dia da amostragem. O material utilizado nos ensaios de laboratório, embora seja oriundo da mesma mina, não foi coletado na data da amostragem. Portanto, a diferença no valor de R_∞ observada para as duas escalas pode ser resultado de diferenças no grau de liberação entre silicatos e calcita.

O circuito industrial de Brucutu objetiva flutuar partículas de quartzo (predominantemente) para que o produto afundado (concentrado de hematita) atenda à especificação posta para o produto comercial denominado de *pellet feed* ($\text{SiO}_2 < 2,0\%$, conforme LIMA, 1997). De acordo com o que ilustra a Tabela 6.1 e Figura 6.1(b), o valor da constante cinética para a recuperação de SiO_2 versus tempo em escala de laboratório é de $k = 1,98 \text{ min}^{-1}$, enquanto que o valor da constante cinética para a recuperação de Fe (hematita e goethita) em laboratório é de $k = 0,83 \text{ min}^{-1}$. Além disto, a recuperação que teoricamente poderia ser obtida após um tempo infinito de flotação (R_∞) é de 84,2% para os minerais portadores de SiO_2 e apenas 22,4% para os minerais portadores de Fe (hematita e goethita), indicando uma efetiva separação entre os minerais. Conforme se observa na Tabela 6.1, existe uma considerável diferença entre as cinéticas de laboratório ($k = 1,98 \text{ min}^{-1}$) e industrial ($k = 0,10 \text{ min}^{-1}$) atingindo uma ordem de quase 20 vezes. Esta diferença de magnitude, no entanto, não se traduz em impactos negativos no desempenho metalúrgico (como ocorre no circuito de Cajati), pois o circuito de Brucutu, além de ter uma cinética industrial 2,5 vezes maior que a cinética de Cajati ($k_{\text{BRU}} = 0,10 \text{ min}^{-1}$ versus $k_{\text{CAJ}} = 0,04 \text{ min}^{-1}$), permite tempo de residência para que se atinja recuperações maiores de SiO_2 , haja vista que seu tempo médio total (t_{BRU}) é de 37,6 min (somando-se o banco completo), enquanto que no circuito de Cajati o tempo médio total (t_{CAJ}) é de 16,8 min, ou seja, $t_{\text{CAJ}} = 0,45 t_{\text{BRU}}$.

6.2 Estimativa do valor da Eficiência de Coleta (E_k) a partir de dados cinéticos

O modelo cinético de 1ª ordem se relaciona com a micro abordagem através da Eficiência de Coleta (E_k) que constitui o produto da eficiência com que ocorrem três eventos: colisão entre partícula e bolha (E_c), adesão entre ambas para formar um agregado partícula/bolha (E_a) e, finalmente, a flotação do agregado, que se mantém preservado (E_p) até atingir a camada de espuma e se reportar à camada de espuma (produto flutuado). A Eficiência de Coleta (E_k) se incorpora ao modelo cinético de primeira ordem através da Equação 6.1, que já foi apresentada no Capítulo 2, mas aqui é novamente exibida com o intuito de clarear a discussão:

$$k = \frac{1}{4} S_b E_k \quad (6.1)$$

Onde:

k = Constante cinética (s^{-1});

S_b = *Surface bubble flux* ou fluxo superficial de bolhas (s^{-1});

E_k = Eficiência de coleta (%).

Por meio da aplicação da Equação 6.1, utilizando-se valores de k (Tabela 6.1) e de S_b (Tabelas 5.1 e 5.2) que foram calculados a partir de dados experimentais obtidos nos circuitos industriais (Cajati e Brucutu), foi possível estimar a magnitude da Eficiência de Coleta (E_k) representativa para cada banco de células de flotação. Os resultados são apresentados na Tabela 6.2, onde se observa que as células de Cajati operam com oferta de ar (caracterizada pelo parâmetro *Surface Bubble Flux*) de $S_b = 26,3 s^{-1}$ inferior que àquela que é praticada em Brucutu ($S_b = 40,3 s^{-1}$). Além disto, em Cajati, as partículas candidatas a flotar permanecem no interior das células por 16,8 min (4 células em série), enquanto em Brucutu (10 células em série) permanecem por 37,6 min. Estes resultados indicam que a flotação dos silicatos em Cajati opera com menor oferta de ar e menos tempo do que em Brucutu. Na Tabela 6.2, ainda se pode observar que a constante cinética que representa o banco de 4 células de Cajati ($k = 0,04 min^{-1}$) é 2,5 vezes menor do que a constante cinética que representa as 10 células que operam em série em Brucutu ($k = 0,10 min^{-1}$). Tal diferença é devida não somente à menor oferta de ar, mas também ao menor valor de E_k , já que neste quesito Brucutu apresenta magnitude 72% maior que Cajati. Estes dados de E_k apresentados permitem dizer que, em Brucutu, de cada 100.000 partículas que encontram uma única bolha de ar em seu percurso ascendente, 17 são coletadas e se reportam à espuma da flotação, enquanto em Cajati, sob as mesmas condições, apenas 10 encontram a camada de espuma. Desta forma, a taxa de sucesso de coleta em Brucutu é quase duas vezes maior que em Cajati.

O sinergismo entre tempo de residência da polpa no sistema, oferta de ar (S_b) e Eficiência de Coleta (E_k) resulta numa recuperação de SiO_2 em Cajati de 35,5% versus 99,2% em Brucutu. Isto porque, em Cajati, a flotação ocorre em menor tempo (16,8 min x 37,6 min), opera com menor oferta de ar ($26,2s^{-1}$ x $38,3s^{-1}$) e cinética mais lenta ($0,04 min^{-1}$ x $0,10 min^{-1}$).

Tabela 6.2 – Eficiência de Coleta (E_k), parâmetros cinéticos e desempenho dos circuitos industriais de Cajati e Brucutu.

Circuito	Dados do circuito industrial			Parâmetros cinéticos		Desempenho	
	Descrição	S_b (s^{-1})	Volume total das células (m^3)	Tempo total (min)	k (min^{-1})	E_k (10^5)	Recuperação de SiO_2 acumulada
Cajati	4 células Wemco#190 (42,5 m^3) operando em série com rotação de $130min^{-1}$.	26,3	170	16,8 (*)	0,04	10,1	35,5%
Brucutu	4 células Wemco#164 de 28,3 m^3 (rougher) + 6 células Wemco#144 de 14,2 m^3 (cleaner) operando em série num único banco.	38,3 (***)	198	37,6 (**)	0,10	17,4	99,2%

(*) tempo total = somatório do t_m de cada uma das 4 células Wemco#190 ($t_m = 4,2$ min na Tabela 5.3).

(**) tempo total = somatório do t_m de 4 células Wemco#164 ($t_m = 4,6$ min da Tabela 5.3) + 6 células Wemco#144 ($t_m = 3,2$ da Tabela 5.3).

(***) Média ponderada do S_b de 4 células Wemco#164 (Volume = 28,3 m^3 e $S_b = 40,3 s^{-1}$ na Tabela 5.1) e de 6 células Wemco#144 (Volume= 14,2 m^3 e $S_b = 35,7 s^{-1}$ na Tabela 5.1).

Capítulo 7 : Conclusões

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir:

1. No circuito industrial de Brucutu, o mineral quartzo, em condições industriais de dosagem de reagentes e pH, apresentou elevado ângulo de contato ($\Theta = 57^\circ$), baixo tempo de indução ($\sigma_i = 15$ ms) e tensão superficial ($\gamma = 51$ mN/m) acima da tensão superficial crítica de molhabilidade do quartzo ($\gamma_c = 35$ mN/m). Tais resultados indicam alta probabilidade de adesão (E_a) e alta probabilidade de preservação (E_p). Já o mineral hematita apresentou baixo ângulo de contato ($\Theta = 10^\circ$) e maior tempo de indução em relação ao quartzo (25 ms x 15 ms). Estes resultados indicam baixa E_a e E_p para a hematita, apontando para uma alta seletividade na separação de sílica e hematita por flotação reversa.
2. No circuito industrial de Cajati, o mineral flogopita apresentaria algum grau de hidrofobicidade ($\Theta = 41^\circ$) caso a dosagem de coletor fosse aplicada em água nova. No entanto, como este circuito parte do rejeito da flotação de apatita, a tensão superficial é de 28 mN/m, abaixo de γ_c de silicatos (35 mN/m). Portanto, a flogopita apresentou baixo ângulo de contato ($\Theta = 12^\circ$) e alto tempo de indução ($\sigma_i > 6.10^5$ ms). Tais resultados apontam para uma baixa Eficiência de Coleta (E_k) e desempenho metalúrgico inadequado na flotação de silicatos.
3. O circuito industrial de Brucutu opera com adequada dispersão de gás, exibindo na 1ª célula rougher (Wemco#164) $J_g = 1,0$ cm/s, $D_{3,2} = 1,5$ mm, $\varepsilon_g = 14,4\%$ e $S_b = 40$ s⁻¹. O circuito de Cajati, sob condições não otimizadas de rotação do impelidor ($N = 130$ min⁻¹), opera com inadequada dispersão de gás, apresentando $J_g = 0,7$ cm/s, $D_{3,2} = 1,6$ mm, $\varepsilon_g = 8,0\%$ e $S_b = 26$ s⁻¹ na 1ª célula (Wemco#190) do banco de flotação. Aumentando-se a rotação do impelidor de Cajati ($N = 154$ min⁻¹), observa-se sensível melhora na dispersão de gás, destacando $J_g = 1,4$ cm/s, $D_{3,2} = 2,1$ mm, $\varepsilon_g = 12,0\%$ e $S_b = 41$ s⁻¹.
4. A análise de DTR permitiu identificar que a 1ª célula *rougher* de Brucutu apresenta tempo médio (t_m) de 4,6 min e número de tanques ideais calculado como $n = 1,2$, enquanto sua polpa passa pelo impelidor 4,6 vezes (n_{to})

durante o tempo de residência na célula de flotação. Já a 1ª célula do circuito de Cajati ($N = 130 \text{ min}^{-1}$) apresenta $t_m = 4,2$, $n = 2,4$ e $n_{to} = 1,7$, indicando que esta célula está aquém da idealidade, enquanto que sua polpa, por passar menos vezes no impelidor, apresenta mistura deficitária e menos tempo para oportunidade de coleta de partículas por bolhas de ar. Estes resultados de qualidade de mistura se refletem diretamente na recuperação metalúrgica de SiO_2 de cada primeira célula dos circuitos industriais em avaliação: $R = 42\%$ (Brucutu, Wemco#164) versus $R = 11\%$ (Cajati, Wemco#190).

5. Os modelos clássicos de 1ª ordem para recuperação em função do tempo se mostraram adequados para modelar a recuperação de SiO_2 , tanto para a escala de bancada quanto para a escala industrial. A aderência dos pontos experimentais aos modelos foi evidenciada tanto pelos baixos desvios-padrão apresentados, quanto pelo fator R^2 próximo da unidade.
6. O circuito de Brucutu apresenta uma cinética industrial 2,5 vezes maior que a cinética de Cajati ($k_{BRU} = 0,10 \text{ min}^{-1}$ versus $k_{CAJ} = 0,04 \text{ min}^{-1}$). Em relação ao tempo de residência médio total, o circuito de Brucutu permite que a flotação aconteça em 37,6 min (t_{BRU}), enquanto que no circuito de Cajati observou-se $t_{CAJ} = 16,8 \text{ min}$, ou seja, $t_{CAJ} = 0,45.t_{BRU}$.
7. Utilizando-se valores experimentais de k e de S_b , foi possível estimar a magnitude da Eficiência de Coleta (E_k) para cada circuito, encontrando-se que a E_k de Brucutu é 72% maior que a de Cajati.
8. O sinergismo entre tempo de residência da polpa no sistema, oferta de ar (S_b) e Eficiência de Coleta (E_k) resulta numa recuperação de SiO_2 em Cajati de 35,5% versus 99,2% em Brucutu. Isto porque, em Cajati, a flotação ocorre em menor tempo (16,8 min x 37,6 min), opera com menor oferta de ar ($26,2 \text{ s}^{-1}$ x $38,3 \text{ s}^{-1}$) e cinética mais lenta ($0,04 \text{ min}^{-1}$ x $0,10 \text{ min}^{-1}$).

Como sugestões, o autor propõe:

- a) Realizar curvas de cinética industrial sob outras condições industriais, como diferentes rotações de impelidores;
- b) Modelar o tempo de flotação industrial em função do tempo de laboratório.

Referências Bibliográficas

ALBIJANIC, B.; BRADSHAW, D.J.; NGUYEN, A.V. The relationships between the bubble-particle attachment time, collector dosage and the mineralogy of a copper sulfide ore. **Minerals Engineering**, 36-38, p. 309-313, 2012.

ALBIJANIC, B.; SUBASINGHE, G.K.N.; BRADSHAW, D.J.; NGUYEN, A.V. Influence of liberation on bubble-particle attachment time in flotation. **Minerals Engineering**, 74, p. 156-162, 2015.

ALBIJANIC, B.; OZDEMIR, O.; NGUYEN, A.V.; BRADSHAW, D. A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation. **Advances in Colloid and Interface Science**, 159, p. 1-21, 2010.

ALVAREZ-SILVA, M.; VINNETT, L.; LANGLOIS, R.; Waters, K.E. A comparison of the predictability of batch flotation kinetic models, **Minerals Engineering**, 99, p. 142-150, 2016.

ARBITER, N.; HARRIS, C.C.; YAP, R.F. The air flow number in flotation machine scale-up. **International Journal of Mineral Processing**, 3, 257-280, 1976.

ASGHAR, A.; AHMAD, H.; BEHNAM, F. Investigating the first-order flotation kinetics models for Sarcheshmeh copper sulfide ore, **International Journal of Mining Science and Technology**, 25 (5), p. 849-854, 2015.

BRAGA, A.S. **Medidas de dispersão de gás em células mecânicas industriais e seus condicionantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015, 87 p.

BU, X.; XIE, G.; PENG, Y.; GE, L.; NI, C. Kinetics of flotation. Order of process, rate constant distribution and ultimate recovery. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 53, p. 342-365, 2017.

BUTT, H.J. A technique for measuring the force between a colloidal particle in water and a bubble. **J. Colloid Interface Sci.** 166 (1), p. 109-117, 1994.

CARLETTI, C.; MONTANE, G.; DE BLASIO, C.; PAGLIANTE, A. Liquid mixing dynamics in slurry stirred tanks based on electrical resistance tomography. **Chemical Engineering Science**, 152, 478-487, 2016.

CHAVES, A.P., org. **Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil**. 3ª ed. rev. e ampl. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. 512 p.

CHHABRA, R.P.; RICHARDSON, J.F. **Non-Newtonian flow in the process industries**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

CHO, Y.S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam Stability. **Int. J. of Mineral Processing**, 64, p. 69-80, 2002.

COLLINS, G.L.; MOTARJEMI, M.; JAMESON, G.J. A method for measuring the charge on small gas bubbles, **Journal of Colloid and Interface Science**, 63 (1), p. 69-75, 1978.

DAI, Z.; DUKHIN, S.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces. **J. Colloid Interface Sci.**, 197 (2), p. 275-292, 1998.

DAVIS, M. E. **Fundamentals of chemical reaction engineering** / Mark E. Davis, Robert J. Davis, 1ª ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 384 p.

DEGLON, D.A; EGYA-MENSAH, D.; FRANZIDIS, J.P. Review of hidrodynamics and gas dispersion in flotation cells on South African platinum concentrators. **Minerals Engineering**, 13 (3), p. 235-244, 2000.

DEMIR, C.; BENTLI, I.; GULGONUL, I.; ÇELIK, M.S. Effects of bivalent salts on the flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar, **Minerals Engineering**, 16(6), p. 551-554, 2003.

DERJAGUIN, B.V.; DUKHIN, S.S. Theory of flotation of small and medium size particles. **Transactions of IMM**, 70, p. 221-246, 1960.

DIGIMED. Site da Digimed Analítica Ltda, Grupo Digicrom Analítica. Disponível em: https://www.digimed.ind.br/br/produtos/fot%C3%B4metro_de_chama_para_laborat%C3%B3rio/dm-63>. Acesso em janeiro, 2018.

DIPPENAAR, A. The destabilization of froth by solids. I. The mechanism of film rupture. **International Journal of Mineral Processing**, 9(1), p. 1-14, 1982.

DOBBY, G.S.; FINCH, J.A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of capture process. **Int. J. of Mineral Processing**, 21, p. 241-260, 1987.

DRZYMALA, J. Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.50, p. 143-185, 1994.

DUAN, J; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Calculation of the flotation rate constant of chalcopryite in an ore. **Int. J. of Mineral Processing**, 72, p. 227-237, 2003.

DUCKER, W.A.; XU, Z.; ISRAELACHVILI, J.N. Measurements of hydrophobic and DLVO forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions. **Langmuir** 10, 9, p. 3279-3289, 1994.

ENGELBRECHT, J.A.; WOODBURN, E.T. The effects of froth height. aeration rate. and gas precipitation on flotation. **J. South Afr. IMM**, 76, p. 125-131, 1975.

FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. **Column flotation**. Oxford: Pergamon Press, 1990. 180 p.

FINCH, J.A.; XIAO, J.; HARDIE, C.; GOMEZ, C.O. Gas dispersion properties: bubble surface area flux and gas holdup. **Minerals Engineering**, Vol 13, No. 4, p. 365-372, 2000.

FLSMIDTH. **Manual de Instalação, Operação e Manutenção**: Célula de Flotação Mod. 190 (42,5 m³). TAG: RE-01-BF, 2010, 582 p.

FOGLER, H.S. **Elements of chemical reaction engineering**. H. Scott Fogler, 3^a ed., New Jersey: Prentice Hall, 1998. 1008 p.

GONTIJO, C.F.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The limits of fine and coarse flotation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 85 (5), p. 739-747, 2007.

GORAIN, B.K.; FRANZIDIS, J.-P.; MANLAPIG, E.V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 3: Effect on superficial gas velocity. **Minerals Engineering**, 9 (6), p. 639-654, 1996.

GORAIN, B.K.; FRANZIDIS, J.-P.; MANLAPIG, E.V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation. **Minerals Engineering**, 10 (4), p. 367-379, 1997.

GU, G.; XU, Z.; NANDAKUMAR, K.; MASLIYAH, J.H. Effects of physical environment on induction time of air-bitumen attachment. **International Journal of Mineral Processing**, 69, p. 235-250, 2003.

GUERRERO-PÉREZ, J.S.; BARRAZA-BURGOS, J.M. A new mathematical model for coal flotation kinetics. **Dyna**, 84 (203), p. 143-149, 2017.

GUIMARÃES, R.C.; PERES, A.E.C. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column, **Minerals Engineering**, 12(7), p. 757-768, 1999.

HASSANZADEH, A.; FIROUZI, M.; ALBIJANIC, B.; CELIK, M.S. A review on determination of particle-bubble encounter using analytical, experimental and numerical methods. **Minerals Engineering**, 122, p. 296-311, 2018.

INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE. Relatório de Pesquisa - Projeto Subsídios para Concentrar o Minério de Ferro: do Laboratório a Indústria. São Paulo: ITV, 2019.

JOHNSON, D.J.; MILES, N.J.; HILAL, N. 2006. Quantification of particle–bubble interactions using atomic force microscopy: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 127, p. 67-81, 2006.

JOSHI, J.B.; PANDIT, A.B.; SHARMA, M.M. Mechanically agitated gas-liquid reactors, Review article number 7. **Chemical Engineering Science**, 37 (6), 813-844, 1982.

Kelly, E.G.; Spottiswood, D.J. **Introduction to mineral processing**. New York: Willey Interscience inc., 1982. 516 p.

KHOSHDAST, H.; SAM, A.; VALI, H.; NOGHABI, K.A. Effect of rhamnolipid biosurfactants on performance of coal and mineral flotation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 65, p. 1238-1243, 2011.

KOH, P.T.L.; SMITH, L.K. The effect of stirring speed and induction time on flotation, **Minerals Engineering**, 24 (5), p. 442-448, 2011.

KOWALCZUK, P.B.; ZAWALA, J. A relationship between time of three-phase contact formation and flotation kinetics of naturally hydrophobic solids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 506, p. 371-377, 2016.

KRASOWSKA, M.; MALYSA, K. Wetting films in attachment of the colliding bubble. **Advances in Colloid and Interface Science**, 134-135, p. 138-150, 2007.

LAZAROV, D.; ALEXANDROVA, L.; NISHKOV, I. Effect of temperature on the kinetics of froth flotation, **Minerals Engineering**, 7 (4), p. 503-509, 1994.

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

LEJA, J.; HE, B.Q. The role of flotation frothers in the particle-bubble attachment process. In: Jones, M.H.; Woodcock, J.T. **The principles of mineral flotation – The Wark Symposium**. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, p.77-90, 1984.

LEKKI, J.; LASKOWSKI, J.S. On the dynamic effect of frother-collector joint action in flotation. **Trans. IMM**, Section C, 80, p. 174-C180, 1971.

LELINSK, D.; ALLEN, J.; REDDEN, L.; WEBER, A. Analysis of the residence time distribution in large flotation machines. **Minerals Engineering**, 15, 499-505, 2002.

LIMA, R.M.F. **Adsorção de amido e amina na superfície de hematita e do quartzo e sua influência na flotação**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997, 238 p.

MALYSA, K. Water contents and distribution in flotation froths. In: Laskowski, J.S., Woodburn, E.T. **Frothing in Flotation II**. Gordon and Breach, New York, p. 81-108, 1998.

MANOR, O.; VAKARELSKI, I.U.; STEVENS, G.W.; GRIESER, F.; DAGASTINE, R.R.; CHAN, D.Y.C. Dynamic forces between bubbles and surfaces and hydrodynamic boundary conditions. **Langmuir** **24**, 20, p. 11533-11543, 2008.

MARTINS, M. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MARTINS, M.; LEAL FILHO, L.S. **Surface tension of solution and its influence on the selectivity of the separation between apatite and gangue minerals by flotation with long chain anionic collector**. In: _____. Beneficiation of Phosphates - Advance and Adoption. 1ed, Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 2010 p. 19-25.

MASSEY, W.T.; HARRIS, M.C.; DEGLON, D.A. The effect of energy input on the flotation of quartz in an oscillating grid flotation cell. **Minerals Engineering**, 36-38, p. 145-151, 2012.

MELO, F.; LASKOWSKI, J.S. Effect of frothers and solid particles on the rate of water transfer to froth. **Int. J. Mineral Processing**, 84, p. 33-40, 2007.

NGUYEN, A.V., SCHULZE, H.J., RALSTON, J. Elementary steps in particle–bubble attachment. **Int. J. Miner. Process.** 51 (1–4), p. 183–195, 1997.

NI, C.; BU, X.; XIA, W.; PENG, Y.; XIE, G. Effect of slimes on the flotation recovery and kinetics of coal particles. **Fuel**, 220, p. 159-166, 2018.

NIENOW, A.W. On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime. **Chemical Engineering Science**, 52 (15), 2557-2565, 1997.

OFORI, P.; O'BRIEN, G.; HAPUGODA, P.; FIRTH, B. Distributed flotation kinetics models – A new implementation approach for coal flotation. **Minerals Engineering**, 66-68, p. 77-83, 2014.

OJEDA, R.J.M.; LIMA, O.A.; ZANIN, M.; LEAL FILHO, L.S. Parâmetros de dispersão de ar em células mecânicas de flotação em usinas brasileiras. **Revista da Escola de Minas (REM)**, 65 (2), 271-277, 2012.

OLDSHUE, J.Y. **Fluid mixing technology**. New York: McGraw-hill, 1983, 574 p.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Chemical Engineering Handbook**, 8^a ed, 2007. McGraw-Hill.

POLAT, M.; CHANDER, S. First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. **International Journal of Mineral Processing**, 58 (1–4), p. 145-166, 2000.

RALSTON, J; FORNASIERO, D; HAYES, R. Bubble-particle attachment and detachment in flotation. **Int. J. of Mineral Processing**, 56, p. 133-164, 1999.

SALEH, A.M. A study on the performance of second order models and two phase models in ore flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 44, p. 215-230, 2010.

SCHNELLRATH, J.; SILVA, A.O.; SHIMABUKURO, N.T. **Fosfato – Mina de Cajati – Serrana**. CT2002-187-00, CETEM, Rio de Janeiro, p. 1-13, 2002.

SCHUBERT, H. On the thurbulence-controlled microprocess in flotation machines. **Int. J. of Mineral Processing**, 56, p. 257-276, 1999.

SCHULZE, H. J. Flotation as heterocoagulation process: possibilities of calculating the probability of flotation. In B. Dobias (Ed.), **Coagulation and flocculation**. New York: Dekker, 1993. p. 321-353.

SNYDER, B.A.; ASTON, D.E.; BERG, J.C. Particle_drop interactions examined with an atomic force microscope. **Langmuir** **13** (3), p. 590-593, 1997.

SOUZA PINTO, T.C; BRAGA, A.S.; LEAL FILHO, L.S.; DEGLON, D.A. Analysis of key mixing parameters in industrial Wemco mechanical flotation cells, **Minerals Engineering**, 123, p. 167-172, 2018.

SUTHERLAND, K.L.; WARK, I.W. **Principles of flotation**. Melbourne : Aust. Inst. Min. Metall., 1955. 489 p.

TABOSA, E.; RUNGE, K.; HOLTHAM, P. The effect of cell hydrodynamics on flotation performance. **International Journal of Mineral Processing**, Volume 156, p. 99-107, 2016.

TAKENAKA, K.; TAKAHASHI, K.; BUJALSKI, W.; NIENOW, A.; PAOLINI, S.; PAGLIANTI, A.; ETCHELLS, A. Mixing time for different diameters of impeller at a high solid concentration in agitated vessel. **J. Chem. Eng. Sci**, 38 (5), p. 309-315, 2005.

TAO, D.; LUTTRELL, G.H.; YOON, R.-H. A parametric study of froth stability and its effect on column flotation of fine particles. **Int. J. of Mineral Processing**, 59, p. 25–43, 2000.

TATTERSON, G.B., 1991. **Fluid mixing and gas dispersion in agitated tanks**. McGraw-Hill.

UHL, V.W.; GRAY, J.B. **Mixing theory and practice**. New York: Academic Press Inc., v.1, 1966.

VENKATESAN, L.; HARRIS, A.; GREYLING, M. Optimisation of air rate and froth depth in flotation using a CCRD factorial design – PGM case study. **Minerals Engineering**, 66-68, p. 221-229, 2014.

VERA, M. **A touch of froth: how bubble-particle aggregates take the strain**. Tese de Doutorado - University of Queensland, Brisbane, 2002, 370 p.

VERA, M.A; FRANZIDIS, J.-P.; MANLAPIG, E.V. The JKMRC high bubble surface área flux flotation cell. **Minerals Engineering**, 12 (5), p. 477-484, 1999.

VERRELLI, D.I.; ALBIJANIC, B. A comparison of methods for measuring the induction time for bubble–particle attachment, **Minerals Engineering**, 80, p. 8-13, 2015.

VERRELLI, D.I.; KOH, P.T.L. Understanding particle-bubble attachment: experiments to improve flotation modelling. In: Chemeca 2010. **IChemE in Australia/EA/RACI/SCENZ-IChemE N.Z**, 2010.

VERRELLI, D.I.; KOH, P.T.L.; NGUYEN, A.V. Particle-bubble interaction and attachment in flotation. **Chem. Eng. Sci.**, 66 (23), p. 5910-5921, 2011.

VINNETT, L.; ALVAREZ-SILVA, M.; JAQUES, A.; HINOJOSA, F.; YIANATOS, J. Batch flotation kinetics: Fractional calculus approach. **Minerals Engineering**, 77, p. 167-171, 2015.

VINNETT, L.; CONTRERAS, J.; YIANATOS, J. Gas dispersion pattern in mechanical flotation cells. **Minerals Engineering**, 26, p. 80-85, 2012.

WANG, L. **A study of interactions between an air bubble and a solid surface in a liquid**. Ph.D. Thesis (Department of Chemical and Materials Engineering) - University of Alberta, Alberta, 2013. 212 p.

WANG, W.; ZHOU, Z.; NANDAKUMAR, K.; MASLIYAH, J.H.; Xu, Z. An induction time model for the attachment of an air bubble to a hydrophobic sphere in aqueous solutions. **International Journal of Mineral Processing**, 75 (1–2), p. 69-82, 2005.

WIESE, J.G.; HARRIS, P.J.; BRADSHAW D.J. The effect of increased frother dosage on froth stability at high depressant dosages. **Minerals Engineering**, 23, p. 1010-1017, 2010.

XING, Y.; XU, M.; GUO, F.; LUO, J.; ZHANG, Y.; CAO, Y.; GUI, X. Role of different types of clay in the floatability of coal: Induction time and bubble-particle attachment kinetics analysis. **Powder Technology**, 344, p. 814-818, 2019.

YE, Y.; KHANDRIKA, S.M.; MILLER, J.D. Induction-time measurements at a particle bed. **International Journal of Mineral Processing**, 25 (3–4), p. 221-240, 1989.

YIANATOS, J.; BERGH, L.; CONDORI, P.; AGUILERA, J. Hydrodynamic and metallurgical characterization of industrial flotation banks for control purposes. **Minerals Engineering**, 14 (9), p. 1033-1046, 2001.

YIANATOS, J.; BERGH, L.; VINNETT, L.; PANIRE, I.; DÍAZ, F. Modelling of residence time distribution of liquid and solid in mechanical flotation cells. **Minerals Engineering**, 78, p. 69-73, 2015.

YIANATOS, J.; DÍAZ, F.; 'RODRÍGUEZ, J. INDUSTRIAL FLOTATION PROCESS MODELLING: RTD MEASUREMENT BY RADIOACTIVE TRACER TECHNIQUE, **IFAC Proceedings**, 35 (1), p. 55-60, 2002.

YIANATOS, J.; LARENAS, J.; MOYS, M.; DÍAZ, F. Short time mixing response in a big flotation cell. **International Journal of Mineral Processing**, 89, 1-8, 2008.

YIANATOS, J.; VINNETT, L.; PANIRE, I.; ALVAREZ-SILVA, M.; DÍAZ, F. Residence time distribution measurements and modelling in industrial flotation columns. **Minerals Engineering**, 110, p. 139-144, 2017.

YIANATOS, J.B.; BERGH, L.G.; DÍAZ, F.; RODRÍGUEZ, J. Mixing characteristics of industrial flotation equipment. **Chemical Engineering Science**, 60 (8–9), p. 2273-2282, 2005.

YOON, R.-H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. **International Journal of Mineral Processing** 58 (1-4), p. 129-143, 2000.

YOON, R.-H.; LUTTRELL, G.H. The effect of bubble size on fine particle flotation. **Miner. Process. Extractive Metall. Rev.** 5, p. 101–122, 1989.

YOON, R.-H.; MAO, L. Application of Extended DLVO Theory, IV: Derivation of Flotation Rate Equation from First Principles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 181 (2), p. 613-626, 1996.

YOON, R.-H.; YORDAN, J.L. Induction time measurements for the quartz-amine flotation system. **Journal of Colloid and Interface Science**, 141 (2), p. 374-383, 1991.

ZAWALA, J.; DRZYMALA, J.; MALYSA, K. An investigation into the mechanism of the three-phase contact formation at fluorite surface by colliding bubble, **International Journal of Mineral Processing**, 88 (3-4), p. 72-79, 2008.

ZHOU, Y.; ALBIJANIC, B.; TADESSE, B.; WANG, Y.; YANG, J. Investigation of bubble-particle attachment interaction during flotation. **Minerals Engineering**, 133, p. 91-94, 2019.

Apêndice A – Curvas de cinética separadas e com maior detalhamento

Figura A1 – Curvas de cinética com minério de Brucutu: a) laboratório; b) circuito industrial

Figura A2 – Curvas de cinética com minério de Cajati: a) laboratório; b) circuito industrial