ALEXANDRE VALE OLIVEIRA

FLOTAÇÃO DE QUARTZO GROSSO EM COLUNAS: INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE DINÂMICA DE BOLHAS E ÂNGULO DE CONTATO

São Paulo

2021

ALEXANDRE VALE OLIVEIRA

FLOTAÇÃO DE QUARTZO GROSSO EM COLUNAS: INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE DINÂMICA DE BOLHAS E ÂNGULO DE CONTATO

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

Área de Concentração: Engenharia Mineral

Orientador: Prof. Dr. 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 em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de Abril de 2021

Assinatura do autor: AVOliveira

Assinatura do orientador: Caminda de S Rabelo

Catalogação-na-publicação

Oliveira, Alexandre Vale
Flotação de quartzo grosso em colunas: influência da pressão sobre dinâmica de bolhas e ângulo de contato / A. V. Oliveira -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
86 p.

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

1.Flotação 2.Ângulo de contato 3.Diâmetro da bolha 4.Coluna de flotação 5.Pressão hidrostática I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

À minha mãe, Eunice Vale, cujo amor e apoio incondicionais possibilitaram meu crescimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser onipresente, onisciente e onipotente em minha vida.

Ao meu orientador, Professor Laurindo de Salles Leal Filho, pela acolhida, amizade, e por todas as oportunidades que me foram oferecidas.

Aos meus colegas e amigos do LFQI: Ivani, Lívia, Jean, José Tadeu, Elaine, Eva, André, Arash e Professora Patrícia Matai, pelo bom ambiente de trabalho e companheirismo.

Ao Professor Podalyro Amaral de Souza e ao Dr. Thiago César de Souza Pinto, pelas observações e sugestões que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores, funcionários, técnicos e secretárias do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo.

Ao Instituto Tecnológico Vale (ITV) por viabilizar a presente dissertação, financiando os custos deste trabalho. Em especial agradeço à Flavia Silvas, por todo incentivo e apoio durante o processo de instalação do equipamento DSA100HP.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio e fomento à pesquisa.

À minha família, em especial, à minha mãe, Eunice Vale, por toda dedicação, cumplicidade e exemplo.

A todos meus amigos, que sempre torceram pelo meu sucesso pessoal e profissional. Em especial, ao Julianderson Silva e Ricardo Figueredo, com quem compartilhei os melhores e os piores momentos.

Ao Renan, por me acompanhar durante todo esse processo e me amparar nos momentos de cansaço e tristeza, tornando essa caminha mais leve.

Enfim, a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, muito obrigado!

RESUMO

OLIVEIRA, Alexandre Vale. **Flotação de quartzo grosso em colunas: influência da pressão sobre dinâmica de bolhas e ângulo de contato**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

A concentração de hematita a partir de itabiritos no Quadrilátero Ferrífero (MG) tem sido conduzida há mais de 40 anos por flotação catiônica reversa de quartzo em meio básico, utilizando-se células mecânicas e também colunas. Todavia, enquanto as primeiras são usadas na flotação de partículas de qualquer tamanho, existe consenso entre as mineradoras de que colunas não são adequadas para a flotação de partículas grossas (diâmetro > 100µm). A literatura fornece evidências de que a baixa recuperação de partículas grossas se deve, principalmente, à ação da turbulência presente nas células de flotação, causando a ruptura do agregado partícula/bolha. Como intuitivamente se pode supor que células mecânicas operem em um ambiente muito mais turbulento do que as colunas (células mecânicas operam em escala industrial com Número de Reynolds do impelidor > $1{,}0 \times 10^6$), a preferência das empresas por células mecânicas para concentrar partículas grossas justifica um estudo para entender a razão de tal atitude. Foi considerada uma hipotética coluna de flotação de 23m de altura, localizada a 760m acima do nível do mar (pressão atmosférica – P_{atm} = 93kPa), concentrando minério de ferro (ρ_{polpa} = 1426kg/m³) cuja polpa contém 50% de sólidos (w/w) e 10% de ar. Sob tais condições de contorno, uma bolha gerada na base desse equipamento está submetida a uma pressão externa (P_e) da ordem de 393 kPa. Todavia, tal bolha sofre contínuo alívio de pressão à medida que ascende ao longo do eixo da coluna. Com base nesta premissa, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da pressão externa sobre a estabilidade do agregado partícula/bolha. Para isso, mediu-se o diâmetro da bolha (d_b) e o ângulo de contato (θ) do quartzo em água pura versus em solução de 5mg/L de Flotigam®EDA (pH = 10,5 e T = 20ºC), variando-se a pressão externa de 393kPa (base do equipamento) até 93kPa (topo). Além disso, estimou-se a velocidade de ascensão das bolhas a fim de inferir seu comportamento, baseando-se em dois números hidrodinâmicos adimensionais: Número de Eötvos (Eo) e Número de Weber (We). Com isto, observou-se que, à medida que o agregado partícula/bolha ascende verticalmente na coluna de flotação; devido ao constante alívio de pressão, θ diminui de (47,1 ± 0,3)º para (15,7 ± 0,2)º em água destilada e de (60,5 ± 0,1)º para (42,4 ± 0,2)º na presença de Flotigam®EDA. Por outro lado, d_b aumenta na ordem de 60% nas duas situações simuladas (água pura versus solução de Flotigam®EDA). Complementarmente se verificou que bolhas de ar com diâmetro de até 1,86mm estão sob o domínio das forças de superfície (Eo < 0,59 e We < 1) e, a partir deste tamanho, as forças inerciais a elas se sobrepõem (We>1), gerando intensas tensões de cisalhamento que podem fazer com que bolhas se soltem das partículas grossas de quartzo, causando sua destruição. Finalmente, foi possível relacionar a altura da coluna onde a bolha deixa

o domínio das forças de superfície e entra no domínio das forças inerciais (aqui chamada de altura crítica - $h_{crítica}$) versus diâmetro inicial da bolha (d_i), ou seja, diâmetro na base da coluna. Assim, bolhas com d_i igual a 1,39; 1,46; 1,63; 1,68 e 1,73mm atingiram $h_{crítica}$ em 15,7; 13,5; 9,8; 7,7 e 5,9m, nesta ordem. Esses resultados permitem inferir a altura máxima que colunas de flotação precisam exibir a fim de concentrarem hematita por flotação catiônica reversa de quartzo em meio básico.

Palavras-chave: Ângulo de contato; Diâmetro da bolha; Coluna de flotação; Pressão hidrostática; Quartzo.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Alexandre Vale. **Flotation of coarse quartz in columns: the influence of pressure on bubble diameter and contact angle**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Concentration of hematite from itabirite in the Quadrilátero Ferrífero (MG) has been conducted for over 40 years by reverse cationic flotation of quartz in a basic medium, using mechanical cells and also columns. While the former is used for flotation of coarse particles (diameter > 100µm), the latter have been adopted only to float fine particles. Literature provides evidence that the low recovery of coarse particles is mainly due to the action of turbulence in flotation cells, which causes the detachment of the particle/bubble aggregate. As mechanical cells operate in a much more turbulent environment than columns (mechanical cells operate on an industrial scale with an impeller Reynolds Number of the order of $1.5x10^6$), companies' preference for mechanical cells to concentrate coarse particles justifies a study to understand the reason for such an attitude. A hypothetical 23m-high flotation column was considered, located at 760m above the sea level (atmospheric pressure - P_{atm} = 93kPa), which concentrates iron ore (ρ_{polpa} = 1426kg/m³) with a slurry containing 50% of solids (w/w) and 10% of air. A bubble generated at the bottom of that equipment is under an external pressure (P_e) of the order of 393 kPa. That bubble undergoes continuous pressure relief as it ascends through the column axis. Based on this premise, the aim of this work was to evaluate the influence of external pressure on the stability of the particle/bubble aggregate. For this purpose, the bubble diameter (d_b) and the contact angle (θ) of quartz were measured in pure water and in a 5mg/L solution of Flotigam®EDA (pH = 10.5 and T = 20ºC), varying the external pressure between 393kPa (bottom of column) and 93kPa (top of column). In addition, the rise velocity of bubbles was calculated in order to infer their behavior based on two dimensionless hydrodynamic numbers: Eötvos Number (Eo) and Weber Number (We). Furthermore, it was observed that as the particle/bubble aggregate rises in a column flotation, due to the constant pressure relief, θ decreases from (47.1 ± 0.3)º to (15.7º ± 0.2)º in pure water and from (60.5 ± 0.1)º to (42.4 ± 0.2)º in the presence of Flotigam®EDA. On the other hand, d_b increases on the order of 60% in both liquids. Furthermore, it was found that air bubbles up to d_b = 1.86mm are under the domain of surface forces (Eo < 0.59 and We < 1) after this size, the inertial forces overwhelm them (We>1), creating shearing stresses which can be able to detach particles from the bubbles. Eventually, it was possible to relate the height of the column where the bubble leaves the domain of surface forces and enters the domain of inertial forces, here called critical height ($h_{critical}$) with the diameter of the bubble. Thus, bubbles with initial diameters (di) equal to 1.39; 1.46; 1.63; 1.68 and 1.73 mm reached the $h_{critical}$ in 15.7; 13.5; 9.8; 7.7 and 5.9m, in that order. Those results allow to infer the maximum height flotation columns must exhibit to float quartz coarse particles via reverse cationic flotation.

Keywords: Contact angle. Bubble diameter. Column flotation. Hydrostatic pressure. Quartz.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Recuperação típica de quartzo e apatita versus tamanho das partículas nos maiores circuitos industriais de flotação no Brasil. 14
Figura 2 – Forças intermoleculares no seio da fase. 17
Figura 3 – Formação do ângulo de contato (θ) em uma gota de água no ar (esquerda) e uma bolha de ar na água sobre uma superfície sólida (direita). 18
Figura 4 – Ilustração do ângulo de avanço e de retrocesso. 19
Figura 5 – Ilustração dos três subprocessos da flotação. 21
Figura 6 – Eficiência de colisão (E_c), de adesão (E_a) e de estabilidade (E_s) em função do diâmetro da partícula de calcopirita na flotação. 23
Figura 7 – Esboço da definição de eficiência de colisão. 25
Figura 8 – Representação de uma partícula (d_p) deslizando ao redor de uma bolha (d_b) em que Θ_a é o ângulo de adesão e θ_t é o máximo ângulo de colisão. 29
Figura 9 – Efeito do tamanho da bolha na eficiência de adesão para tempos de indução de 10, 20, 30 e 50 milissegundos. 31
Figura 10 – Perfil de dissipação de energia em uma célula mecânica de flotação. ..33
Figura 11 – Representação esquemática de uma coluna de flotação. 34
Figura 12 – Relação entre a velocidade superficial do gás e o *hold-up*. 36
Figura 13 – Velocidade da bolha em função da distância da agulha em água. 37
Figura 14 – Velocidade terminal das bolhas de ar em água a 20ºC. 38
Figura 15 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos. 41
Figura 16 – Diagrama das formas típicas de bolhas. 41
Figura 17 – (a) Velocidade terminal da bolha em função do diâmetro da bolha; (b) *Aspect ratio* da bolha em função do diâmetro da bolha. 42
Figura 18 – Velocidade da bolha em função da distância da agulha em solução aquosa de glicerol. 43
Figura 19 – Velocidade de ascensão da bolha em função do *aspect ratio* para diferentes concentrações de MIBC. 44
Figura 20 – Esboço de uma hipotética coluna de flotação usada como paradigma para o desenvolvimento desta dissertação. 46
Figura 21 – Pressão interna (P_i) e externa (P_e) a que está submetida uma bolha de ar localizada dentro de uma célula de flotação. 47
Figura 22 – Seção polida de cristal de quartzo embutida em resina. 48

Figura 23 – (a) Visão geral do tensiômetro K100C; (b) objetos usados na medição, cubeta de vidro e placa de platina. 49
Figura 24 – Equipamento *Drop Shape Analyzer High Pressure* (DSA100HP) utilizado para medir o ângulo de contato e o diâmetro da bolha. 50
Figura 25 – Câmara de Pressão. 50
Figura 26 – Variação da tensão superficial de solução de 5mg/L de Flotigam®EDA versus tempo. 52
Figura 27 – Esboço do DSA100HP. 53
Figura 28 – Ilustração do resultado de uma medição de ângulo de contato 54
Figura 29 – Perfil do comportamento do ângulo de contato em função do tempo. ... 55
Figura 30– Medida do diâmetro da bolha. 56
Figura 31 – Relação entre o diâmetro no plano horizontal (d_h) e diâmetro volumétrico equivalente (d_{eq}). 56
Figura 32 – Velocidade ascensional de bolhas (v) versus diâmetro (d_b) gerados por Sam, Gomez e Finch (1996). 58
Figura 33 – Variação do ângulo de contato versus tempo na presença de água pura sob diferentes pressões manométricas (0 – 300kPa). 61
Figura 34 – Variação do ângulo de contato versus tempo na presença de solução contendo 5mg/L de Flotigam®EDA sob diferentes pressões manométricas (0 – 300kPa). 62
Figura 35 – Efeito da pressão externa total à bolha (pressão atmosférica + pressão manométrica) sobre a magnitude do ângulo de contato. 63
Figura 36 – Efeito da pressão total no diâmetro equivalente da bolha em água destilada. 65
Figura 37 – Efeito da pressão total no diâmetro equivalente da bolha na presença de Flotigam®EDA. 66
Figura 38 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos das bolhas em água pura. 69
Figura 39 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos das bolhas na presença de surfactante. 70
Figura 40 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos das bolhas na presença de Flotigam®EDA. 73
Figura 41 – Comportamento da bolha em função da altura para diferentes diâmetros iniciais para flotação de minério de ferro. 75

Figura 42 – Variação da altura crítica da coluna de flotação em função do diâmetro equivalente da bolha gerada em sua base.....76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de A e n em função do regime de fluxo. 26
Tabela 2 – Valores de a e b de acordo com o número de Reynolds. 28
Tabela 3 – Pressão hidrostática (P_{hid}) e pressão total (P_e) experimentada por bolhas de ar ao longo do eixo vertical da coluna hipotética ilustrada na Fig. 20. 46
Tabela 4 – Especificações dos reagentes utilizados nesta pesquisa. 48
Tabela 5 – Correspondência entre pressão aplicada em laboratório versus pressão existente em hipotética coluna de flotação (pressão atmosférica ~ 93kPa). 59
Tabela 6 – Diâmetro das bolhas geradas (diâmetro inicial) em água pura versus solução de Flotigam®EDA (5mg/L). 67
Tabela 7 – Velocidade ascensional das bolhas (v) relativos aos valores de d_b medidos nesta dissertação. 72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO, RELEVÂNCIA E OBJETIVOS 14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 ENERGIA LIVRE INTERFACIAL 16
2.2 ÂNGULO DE CONTATO 18
2.3 EFICIÊNCIA DE COLETA E CINÉTICA DA FLOTAÇÃO 20
2.3.1 Eficiência de colisão 24
2.3.2 Eficiência de adesão 28
2.3.3 Eficiência de preservação 31
2.4 COLUNA DE FLOTAÇÃO 33
2.5 DINÂMICA DE BOLHAS DE AR EM COLUNAS DE ÁGUA 37
2.5.1 Dinâmica das bolhas de ar em água pura 37
2.5.2 Dinâmica das bolhas de ar na presença de surfactantes 43
3 MATERIAIS E MÉTODOS 45
3.1 RACIONAL USADO NA PESQUISA 45
3.2 MATERIAIS 48
3.2.1 Amostra de quartzo e reagentes 48
3.2.2 Equipamento para medir a tensão superficial de soluções 48
3.2.3 Equipamento para medir o ângulo de contato e o diâmetro da bolha 49
3.3 MÉTODOS 50
3.3.1 Preparação e limpeza da amostra de quartzo 50
3.3.2 Preparação dos reagentes 51
3.3.3 Tensão superficial (γ) 51
3.3.4 Ângulo de contato (θ) 53
3.3.5 Diâmetro de bolha (d_b) 55
3.3.6 Construção do diagrama dos domínios hidrodinâmicos para as bolhas na ausência e presença de surfactante 57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 59
4.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE O ÂNGULO DE CONTATO 59
4.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE O DIÂMETRO DE BOLHAS 64
4.2.1 Na presença de água destilada 64
4.2.2 Na presença de Flotigam®EDA 66
4.3 DIAGRAMA DOS DOMÍNIOS HIDRODINÂMICOS 68

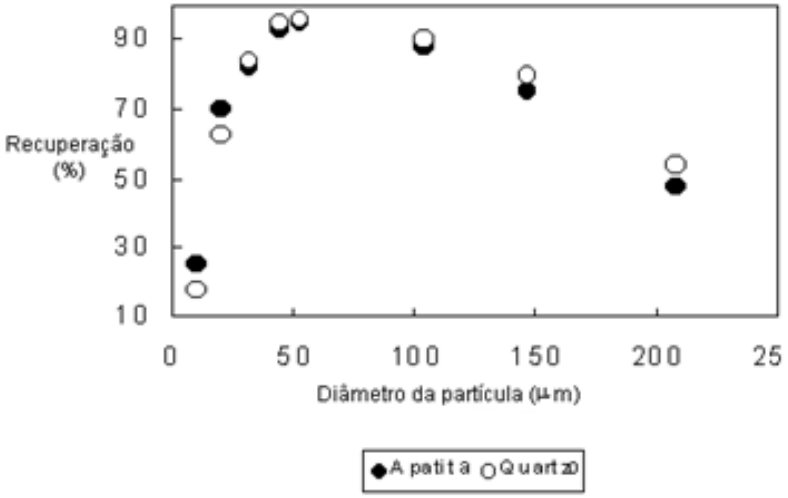
4.3.1 Diagramas construídos somente com dados da literatura.....68
4.3.2 Diagrama construído com dados da dissertação e literatura 71
4.4 APLICAÇÃO DOS DOMÍNIOS HIDRODINÂMICOS AO RACIONAL DA PESQUISA.....73
5 CONCLUSÕES.....77
REFERÊNCIAS.....78

1 INTRODUÇÃO, RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

Flotação é uma operação unitária largamente utilizada para concentração de minerais, fazendo uso de sua molhabilidade seletiva (natural ou induzida) para efetuar a separação. O Grupo de Pesquisa em Tratamento de Minérios da Escola Politécnica da USP desenvolve estudos neste ramo do conhecimento há mais de 30 anos, buscando o entendimento e solução para problemas reais da indústria mineral com base em estudos de caráter fundamental. Esta é a filosofia desta dissertação.

Para que partículas hidrofóbicas sejam coletadas por bolhas de ar e se reportem ao produto flutuado, é necessário que ocorram com sucesso três eventos que também são chamados de subprocessos: i) colisão entre partículas e bolhas ii) adesão para formar agregados partícula/bolha; iii) preservação dos agregados durante sua trajetória até o produto flutuado. Se algum dos eventos falhar, o desempenho do processo é comprometido (recuperação mais baixa ou cinética mais lenta). É o que ilustra a Fig. 1 com apatita e quartzo, os minerais que são mais flutuados nos circuitos industriais brasileiros de flotação.

Figura 1 – Recuperação típica de quartzo e apatita versus tamanho das partículas nos maiores circuitos industriais de flotação no Brasil.



Fonte: Leal Filho (2009).

Conforme ilustra a Fig. 1, partículas com diâmetro na faixa de 30-100µm respondem bem ao processo, enquanto que partículas mais finas que 30µm ou mais grossas que 100µm exibem recuperação decrescente. No caso das partículas finas, a literatura atribui seu mau desempenho a uma baixa eficiência de colisão com as bolhas de ar. Já as partículas grossas, embora capazes de colidir e aderir às bolhas

com maior eficiência, podem se soltar das mesmas em decorrência do nível de turbulência existente nos equipamentos de flotação. Com base neste racional, espera-se que colunas de flotação, por aparentemente apresentarem nível de turbulência mais baixo que células mecânicas, sejam mais adequadas para a flotação de partículas grossas. Todavia, com base na experiência prática, o pessoal técnico das mineradoras considera colunas de flotação inadequadas para recuperação de partículas grossas de quartzo. Este paradoxo entre a teoria e a prática industrial motivou este estudo.

Com base nas premissas expostas nos parágrafos anteriores, este trabalho buscou endossar ou refutar tecnicamente o racional adotado pelas mineradoras de que partículas grossas somente podem ser flotadas eficientemente em células mecânicas. Assim, os seguintes objetivos específicos foram perseguidos:

i. Estudar a influência da pressão hidrostática de uma polpa de minério de ferro (massa específica = 1.426kg/m^3) sobre o diâmetro das bolhas de ar que são geradas na base de uma coluna de flotação, ascendendo por 23 metros da referida coluna;
ii. Avaliar o comportamento do ângulo de contato do quartzo na presença de éter-amina em meio básico (pH = 10,5), em função da pressão hidrostática e da tensão superficial do meio aquoso;
iii. Com base na velocidade ascensional das bolhas de ar e seu diâmetro equivalente, avaliar se forças inerciais ou gravitacionais superam aquelas que garantem a adesão entre partículas e bolhas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma característica marcante das colunas de flotação é o fato de apresentarem elevada relação altura/diâmetro. Tal condicionante geométrico indica que, ao longo de sua trajetória axial ascendente, bolhas de ar sofrem um alívio de pressão maior do que aquele que ocorre nas células mecânicas de capacidade semelhante. Tomando esta premissa como ponto inicial para o desenvolvimento desta dissertação, buscou-se levantar o estado da arte no que diz respeito à dinâmica de bolhas de ar em colunas, assim como a formação e preservação do agregado partícula/bolha neste tipo particular de equipamento. Uma vez que a formação e preservação do agregado partícula/bolha envolve fenômenos interfaciais, conceitos fundamentais envolvendo energia livre interfacial (Seção 2.1) e molhabilidade de minerais por água (Seção 2.2) são apresentados e discutidos sob um viés prático. O processo de coleta de partículas hidrofóbicas por bolhas de ar é apresentado na Seção 2.3, através de uma revisão dos eventos (também chamados de subprocessos) de colisão, adesão e preservação do agregado partícula/bolha. Aspectos gerais sobre colunas de flotação são apresentados na Seção 2.4, enfatizando-se o efeito de sua altura e da granulometria do minério no desempenho da flotação executada em tal equipamento. Para finalizar, a Seção 2.5 aborda a dinâmica de bolhas de ar em colunas d'água, buscando associar sua forma às condições hidrodinâmicas dominantes no interior das colunas.

2.1 ENERGIA LIVRE INTERFACIAL

Entre duas fases imiscíveis há uma região chamada interface que constitui o limite entre elas. Se uma dessas fases for um gás, pode-se utilizar o termo superfície em substituição ao termo interface (ROSEN, 2004). Em toda superfície de comprimento L atua uma força F que age contra um aumento da área interfacial. De acordo com a Eq. (1), o quociente entre F e L é chamado de tensão superficial (γ). Tal conceito associa a tensão superficial a um fenômeno puramente mecânico (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

$$\gamma = \frac{F}{L} \tag{1}$$

A tensão superficial também pode ser abordada sob o ponto de vista termodinâmico. Neste caso, γ é o trabalho W necessário para criar ou expandir a área da interface de uma unidade, conforme expressa a Eq. (2). Ademais, este trabalho, à pressão (p) e temperatura (T) constantes, corresponde a uma variação de energia livre do sistema. Em outras palavras, a energia livre interfacial (G) por unidade de área (A) é o que se mede quando se determina a tensão superficial entre duas fases, conforme Eq. (3) (ROSEN, 2004; SOMORJAI, 1972).

$$\gamma = \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{dA}} \tag{2}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{A}}\right)_{\mathrm{T,p}} \tag{3}$$

A tensão superficial pode ser ilustrada com o que ocorre entre a água líquida em equilíbrio com o seu vapor. Neste caso, as moléculas no interior da fase líquida ("bulk") são atraídas umas pelas outras em todas as direções. No entanto, as moléculas expostas na superfície são atraídas para o interior do líquido, fazendo com que este fluido contraia sua área superficial o máximo possível, conforme Fig. 2 (YUAN; LEE, 2013).

Figura 2 – Forças intermoleculares no seio da fase.

Fonte: Yuan e Lee (2013).

As interações intermoleculares que promovem a coesão que é necessária para que substâncias possam existir no estado líquido sob uma determinada temperatura e pressão são as mesmas que promovem o fenômeno da tensão superficial. Elas são geralmente agrupadas em dois tipos de forças: “dispersivas” e “não dispersivas”. O primeiro termo se refere a interações do tipo dipolo induzido-dipolo induzido (forças de dispersão de London) que se manifestam em todos os tipos de materiais (FOWKES, 1964). O segundo termo se refere às interações do tipo íon-dipolo, dipolo permanente-dipolo permanente (onde as pontes de hidrogênio constituem um caso particular), assim como as ligações metálicas. Ao contrário das forças de London, que

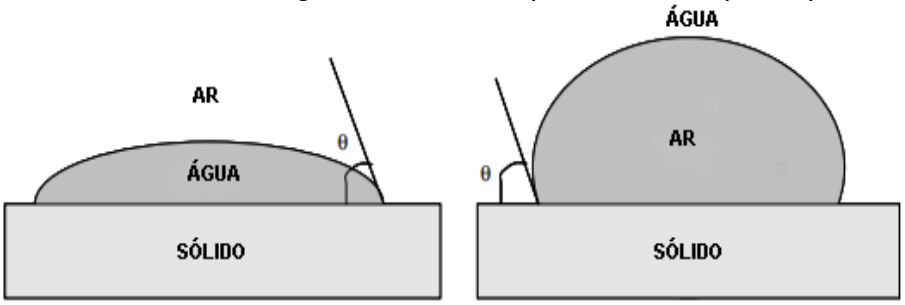
se fazem presentes em qualquer tipo de material, as forças “não dispersivas” ocorrem em função da natureza das moléculas que interagem entre si. Assim, no mercúrio líquido se manifestam as ligações metálicas, enquanto na água as interações não dispersivas são as pontes de hidrogênio. Através da Eq. (4), Fowkes (1962; 1964) propôs que a energia livre superficial de um líquido seja a soma das contribuições de natureza "dispersiva" (γ^d) e "não dispersiva", (γ^n). No caso da água, a 20ºC, o valor total de 72,8 mN/m corresponde à soma de 22,2 mN/m (forças de London) com 50,6 mN/m (pontes de hidrogênio).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \tag{4}$$

2.2 ÂNGULO DE CONTATO

Quando a fase sólida está em equilíbrio com a fase gasosa e líquida ocorre a formação de um ângulo de contato (θ) entre elas. Este ângulo, segundo a Fig. 3, é definido como o ângulo formado entre a fase sólida e a fase gasosa, medido através da fase líquida (RABOCKAI, 1979).

Figura 3 – Formação do ângulo de contato (θ) em uma gota de água no ar (esquerda) e uma bolha de ar na água sobre uma superfície sólida (direita).



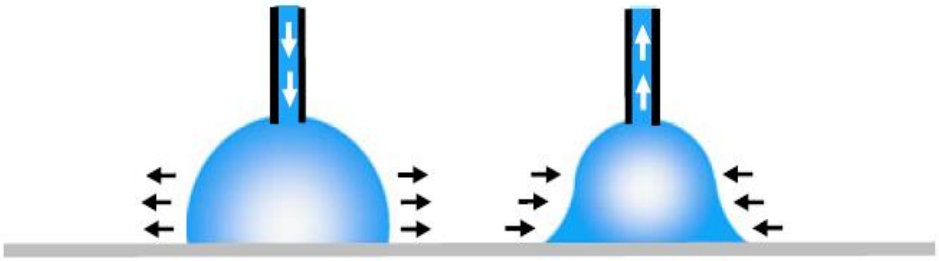
Fonte: Adaptado de Chau (2009).

Tal como ilustrado na Fig. 3, o ângulo de contato é definido como o equilíbrio mecânico entre a gota de água ou a bolha de ar sobre uma superfície sólida onde ocorre a ação de três tensões interfaciais: sólido/gás ($\gamma_{S/G}$), sólido/líquido ($\gamma_{S/L}$) e líquido/gás ($\gamma_{L/G}$). Essa relação é conhecida como Equação de Young, expressa pela Eq. (5) (CHAU, 2009).

$$\gamma_{S/G} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/G} \cos\theta \tag{5}$$

Se as três fases que compõem a linha de contato estão em movimento, o ângulo de contato produzido é chamado dinâmico. Desta forma, θ depende da expansão e da contração do líquido sobre uma superfície, conforme Fig. 4. Estes movimentos são referidos ao ângulo de avanço (θ_a) e ângulo de retrocesso (θ_r). A diferença entre estes dois valores é denominada histerese e é atribuída à heterogeneidade de composição do sólido, assim como à rugosidade da sua superfície (YUAN; LEE, 2013).

Figura 4 – Ilustração do ângulo de avanço e de retrocesso.



Fonte: Yuan e Lee (2013).

Da mesma forma que a tensão superficial, o ângulo de contato (θ) é uma consequência das interações intermoleculares presentes no sistema. Um sólido cuja superfície foi gerada pela quebra de ligações apolares (forças de dispersão de London) apresentará fraca interação com moléculas polares como as da água, resultando num ângulo de contato muito maior que zero. Por outro lado, minerais cuja superfície é portadora de oxigênio, por exemplo, interagirão com moléculas de água através de pontes de hidrogênio, favorecendo a formação de um ângulo de contato nulo ou muito próximo de zero. Assim, tomando como referência o meio aquoso, pode-se dizer que o ângulo de contato é um parâmetro capaz de caracterizar o grau de afinidade de um mineral pela água, ou seja, sua molhabilidade. Assim, partículas que apresentam intensa afinidade por água (hidrofílicas) apresentarão ângulo de contato nulo ou próximo de zero, enquanto partículas cuja superfície repele o meio aquoso apresentarão ângulo de contato mais alto (CHAU et al., 2009; HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

Levando o conceito de ângulo de contato ao processo de flotação, pode-se dizer que minerais com baixo ângulo de contato, por exibirem forte interação com o meio aquoso e com isto serem molhados intensamente pela água, apresentam baixa probabilidade de aderir às bolhas de ar e flutuar. Consequentemente, suas partículas tendem a sedimentar e se reportar ao *underflow* das células de flotação. Por outro

lado, minerais que exibem mais alto ângulo de contato, por repelirem o meio aquoso, tendem a aderir às bolhas de ar e flutuar, reportando-se ao *overflow* das células de flotação (LEJA, 1982; ROSEN, 2004).

2.3 EFICIÊNCIA DE COLETA E CINÉTICA DA FLOTAÇÃO

A flotação é um processo físico-químico amplamente utilizado para separar seletivamente partículas hidrofóbicas (alto ângulo de contato) de hidrofílicas (baixo ângulo de contato), visto que as primeiras tendem a aderir às bolhas de ar e flutuar, enquanto as demais tendem a não aderir às bolhas e afundar (CHAU et al., 2009; DEGLON; EGYA-MENSAH; FRANZIDIS, 2000; NGUYEN et al., 2003). Embora somente um pequeno número de minerais exiba repulsão natural ao meio aquoso (hidrofobicidade natural), a repelência por água e consequente afinidade por ar (hidrofobicidade) pode ser promovida através do uso de surfactantes (coletores) que se adsorvem na interface mineral/solução, nela induzindo o caráter hidrofóbico. A seletividade da separação é obtida através da adição de reagentes chamados de modificadores (ativadores, depressores, reguladores). Condições de espuma convenientes ao bom desempenho do processo são geradas através de surfactantes classificados como espumantes. Este assunto não pertence ao escopo desta dissertação, recomendando-se ao leitor interessado no assunto a consultar obras de referência (LEJA, 1982; FUERSTENAU; MILLER; KUHN, 1985).

O sucesso da flotação depende da captura das partículas hidrofóbicas pelas bolhas que as transportam até a camada de espuma existente no topo das células. Para que isto aconteça três processos consecutivos devem ocorrer: a colisão partícula/bolha, a adesão entre elas e a preservação/estabilidade do agregado formado (Fig. 5) (RALSTON; FORNASIERO; HAYES, 1999; TAO, 2004). Proposto inicialmente por Derjaguin e Dukhin (1961), a eficiência da coleta na flotação corresponde ao produto da eficiência individual desses três subprocessos, como descreve a Eq. (6) (CHAU, 2009; JAMESON; NAM; MOO YOUNG, 1977; NGUYEN; EVANS, 2004; RALSTON, 2000).

$$\mathrm{E_k} = \mathrm{E_c}.\mathrm{E_a}.\mathrm{E_s} \tag{6}$$

Sendo:

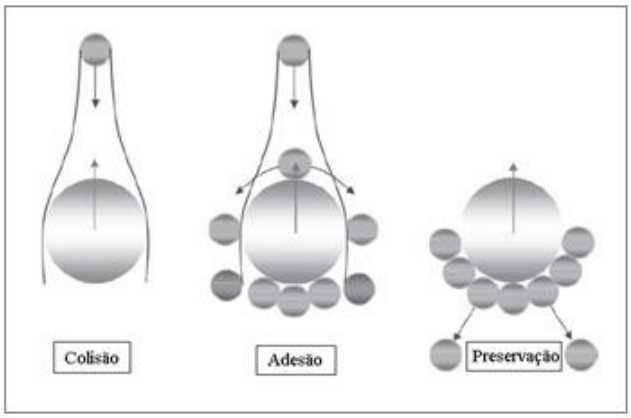
E_k = eficiência de coleta;

E_c = eficiência de colisão;

E_a = eficiência de adesão;

E_s = eficiência de estabilidade do agregado partícula/bolha.

Figura 5 – Ilustração dos três subprocessos da flotação.



Fonte: Adaptado de Tao (2004).

A eficiência de colisão é influenciada principalmente pelo tamanho das partículas e das bolhas, embora também sofra influência das condições hidrodinâmicas existentes na célula de flotação (estado de suspensão das partículas, nível de turbulência, velocidade de ascensão das bolhas) e das características intrínsecas das partículas minerais (velocidade de sedimentação, densidade e hábito). Por outro lado, a eficiência de adesão é governada pelas propriedades interfaciais de partículas e bolhas que se aproximam: nível de hidrofobicidade (ângulo de contato), tempo de indução e tensão superficial. Após terem ocorrido com sucesso os fenômenos de colisão e adesão, formam-se agregados partícula/bolha que deverão flutuar até a camada de espuma. A integridade do agregado é normalmente ameaçada por forças inerciais (tensões de cisalhamento) existentes em todas as células de flotação. Portanto, uma alta eficiência de preservação do agregado partícula/bolha está associada à habilidade de tal agregado em resistir aos esforços de cisalhamento que são causados pela dinâmica presente nos equipamentos. Altos valores de ângulo de contato reforçam a adesão entre partícula e bolha, aumentando a eficiência de preservação. As partículas mais grossas e densas, por apresentarem maior inércia,

são as mais suscetíveis a se soltarem das bolhas (DUAN; FORNASIERO; RALSTON, 2003; GRANO, 2006; RODRIGUES; LEAL FILHO, 2010).

De acordo com a Eq. (6), quando os eventos de colisão, adesão e preservação acontecem com sucesso, eficiência de coleta (E_k) é alta, favorecendo a cinética do processo. Todavia, se algum desses eventos falhar, ocorrerá atraso na cinética, que é caracterizada por uma diminuição na magnitude da constante cinética (k) do modelo de primeira ordem, conforme expressa a Eq. (7) (YOON; MAO, 1996).

$$k = \frac{1}{4} S_b E_k \tag{7}$$

Sendo:
k a constante cinética de flotação de 1ª ordem;
S_b o fluxo de superfície de bolha;
E_k a eficiência de coleta.

Segundo Finch e Dobby (1990), S_b é um parâmetro que exibe dimensão s^{-1}, visto que representa a razão entre a área total de bolhas por unidade de tempo (m^2/s) que passa pela seção transversal do equipamento e a área de tal seção transversal (m^2). Tal parâmetro constitui uma variável que caracteriza a dispersão de gás na célula de flotação e pode ser determinada pela Eq. (8) (FINCH; DOBBY, 1990).

$$S_b = \frac{6J_g}{d_b} \tag{8}$$

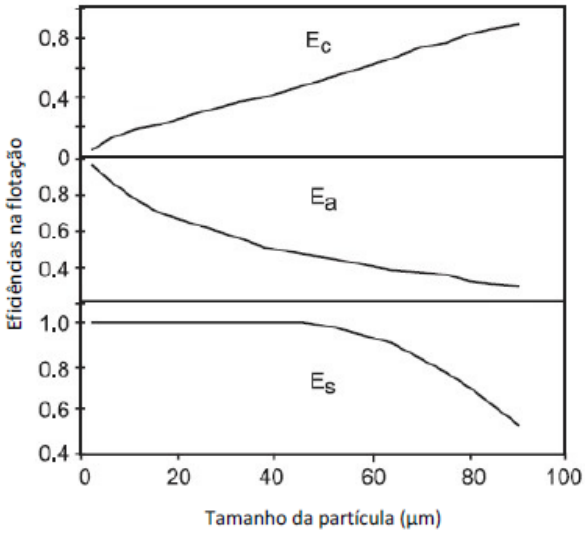
Sendo:
J_g a velocidade superficial do gás (razão entre a vazão de gás e a área da seção transversal do equipamento);
d_b o diâmetro médio das bolhas de ar presentes na célula de flotação.

Diferentemente da colisão, as etapas de adesão e preservação do agregado partícula/bolha são mais complexas e menos compreendidas uma vez que são controladas por diversos fatores químicos e físico-químicos das partículas e das bolhas (NGUYEN; EVANS, 2004).

Duan, Fornasieiro e Ralston (2003) mostraram, a partir de seus experimentos com calcopirita, que a eficiência da flotação está intimamente relacionada com o tamanho das partículas, como mostra a Fig. 6. Nela observa-se que a eficiência de colisão (E_c) e a eficiência de adesão (E_a) apresentam comportamentos opostos, isto

é, o aumento do tamanho da partícula provoca elevação do valor de E_c e redução no valor de E_a. Por outro lado, a eficiência de estabilidade (E_s) apresenta um valor máximo com partículas de até 50µm, aproximadamente, mas vai decrescendo a partir de então para tamanhos maiores de partículas.

Figura 6 – Eficiência de colisão (E_c), de adesão (E_a) e de estabilidade (E_s) em função do diâmetro da partícula de calcopirita na flotação.



Fonte: Adaptado de Duan, Fornasiero e Ralston (2003).

Se a hidrofobicidade da superfície mineral for alta, a baixa recuperação de partículas finas na flotação é atribuída principalmente à sua baixa probabilidade de colisão, uma vez que elas seguem as linhas de fluxo ao redor das bolhas sem conseguir se aproximar das mesmas e colidir. Este comportamento é devido à sua pequena massa e, consequentemente, menor quantidade de movimento (*momentum*). Caso ocorra a colisão entre elas, a massa e a inércia das partículas são pequenas demais para romperem o filme líquido de água entre a partícula e a bolha (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; PHAN et al., 2003; SIVAMOHAN, 1990; TRAHAR; WARREN, 1976).

Em relação às partículas mais grossas, sua baixa flotabilidade está associada aos altos níveis de turbulência das células, o que leva a uma baixa eficiência de estabilidade do agregado. Além disso, a eficiência de adesão também diminui com o aumento da partícula, isto porque o tempo de deslizamento da partícula diminui enquanto o tempo de indução aumenta (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; DUAN; FORNASIERO; RALSTON, 2003; TAO, 2004). Tais definições de tempo serão melhores definidas no item 2.3.2, onde mostrará que a eficiência de adesão está diretamente

relacionada com o tempo de indução, o qual diminui com a hidrofobicidade da partícula, ou seja, com o aumento do ângulo de contato.

2.3.1 Eficiência de colisão

A colisão entre bolhas e partículas é o primeiro subprocesso que demanda êxito para que ocorra a coleta de partículas por bolhas de ar (DARABI et al., 2019; PHAN et al., 2003). Schulze (1989) definiu a eficiência de colisão como sendo “a razão entre o número de partículas que encontram uma bolha e o número de partículas que se aproximam dela a uma grande distância em um tubo de fluxo com uma área transversal igual à área projetada da bolha”.

O mecanismo de colisão tornou-se amplamente aceito após a publicação de Sutherland (1948). Neste modelo, admitiu-se que as partículas não têm inércia e, portanto, seguem as linhas de corrente ao redor das bolhas, que por sua vez, são consideradas como esferas não deformáveis. Além disso, considerou-se o regime de fluxo na superfície como sendo um regime potencial (Re > 100).

A Fig. 7 retrata o modelo de Sutherland, no qual mostrou que um fluxo de raio de colisão R pode ser definido de modo que todas as partículas de raio r_p dentro deste tubo serão, por ventura, capturadas e relacionadas com o raio da bolha (r_b) através da Eq. (9). Ou seja, as partículas colidirão com a bolha desde que elas estejam localizadas a uma distância R (AHMED; JAMESON, 1989).

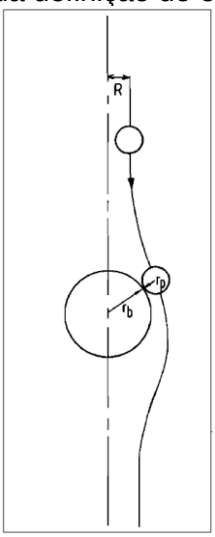
$$\frac{R}{r_b} = \left(\frac{3r_p}{r_b}\right)^{1/2} \tag{9}$$

Sendo:
R o raio de colisão;
r_b o raio da bolha;
r_p o raio da partícula.

Deste modo, Sutherland (1948) definiu a eficiência de colisão (E_c) como sendo a relação entre a área do tubo de colisão e a área projetada da bolha, dado pela Eq. (10).

$$E_c = \frac{R^2}{r_b^2} = \frac{3r_p}{r_b} \tag{10}$$

Figura 7 – Esboço da definição de eficiência de colisão.



Fonte: Ahmed e Jameson (1989).

Embora seja um modelo simples, o qual apresenta imprecisões, como por exemplo, a superestimação da eficiência de colisão devido ao desprezo da inércia das partículas, os conceitos básicos delineados por Sutherland forneceram embasamento para desenvolvimento de modelos posteriores (DAI et al., 1998; DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000).

Considerando-se a inércia das partículas, o fluxo de Stokes e o fluxo potencial, Flint e Howarth (1971) determinaram a eficiência de colisão (E_c) de acordo com a relação representada pela Eq. (11) (YOON; LUTTRELL, 1989).

$$E_c \propto \left(\frac{d_p}{d_b}\right)^2 \tag{11}$$

Sendo:

d_p o diâmetro da partícula;

d_b o diâmetro da bolha.

Posteriormente, o modelo de colisão de Yoon e Luttrell (1989) foi desenvolvido com base em suposições similares ao modelo de Sutherland, no qual as partículas se mantêm inerciais. Porém, neste modelo são considerados três tipos de fluxo: Stokes, potencial e intermediário (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000):

i. O fluxo de Stokes se dá para baixos valores de número de Reynolds (Re < 0,2) e a eficiência de colisão (E_c) para esta condição é obtida pela Eq. (12);

$$E_c = \frac{3}{2}\left(\frac{r_p}{r_b}\right)^2 \tag{12}$$

ii. Para condições de fluxo potencial, em que o número de Reynolds é elevado (Re > 100), a eficiência de colisão é idêntica ao modelo de Sutherland, descrita pela Eq. (10);

iii. Para situações em que o número de Reynolds (Re) não é nem baixo e nem alto (0,2 < Re < 100), tem-se a condição de fluxo intermediário, no qual a eficiência de colisão é dada pela Eq. (13).

$$E_c = \left(\frac{3}{2} + \frac{Re^{0.72}}{15}\right)\left(\frac{r_p}{r_b}\right)^2 \tag{13}$$

Todas essas expressões aplicadas para diferentes condições de fluxo podem ser resumidas em uma única expressão, Eq. (14), na qual o parâmetro A e n são funções do número de Reynolds, conforme Tabela 1, onde para cada regime de fluxo existe um valor para o parâmetro A e n (YOON; LUTTRELL, 1989). .

$$E_c = A\left(\frac{r_p}{r_b}\right)^n \tag{14}$$

Tabela 1 – Valores de A e n em função do regime de fluxo.

Condições de Fluxo	**A**	**n**
Stokes	$^3/_2$	2
Intermediário (YOON; LUTTRELL, 1989)	$\frac{3}{2} + \frac{4Re^{0.72}}{15}$	2
Intermediário (WEBER; PADDOCK, 1983)	$\frac{3}{2}\left[1 + \frac{(3/16)Re}{1 + 0.249Re^{0.56}}\right]$	2
Potencial	3	1

Fonte: Yoon e Luttrell (1989).

Schulze (1989) propôs que a colisão de partículas resulta de três efeitos diferentes, isto é, efeitos de interceptação, inercial e gravitacional. E que a eficiência total de colisão equivale ao somatório de colisões individuais (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000).

O primeiro efeito, de interceptação, estabelece que a trajetória da partícula e a linha de fluxo do fluido ao redor da bolha são idênticas. Desta forma, a eficiência de colisão é definida apenas como campo de fluxo da bolha, que é função de fluxo

dependente do número de Reynolds. Matematicamente a eficiência de colisão com base no efeito de interceptação (E_{int}) pode ser definida pelas Eq. (15) e Eq. (16) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; SCHULZE, 1989).

$$E_{int} = \frac{2\psi_c}{v_b.Re_b^2} = 2\psi_c^* \tag{15}$$

para $v_r = v_b$, e

$$E_{int} = \left(\frac{1}{1+v_s^*}\right) 2\psi_c^* \tag{16}$$

para $v_r = v_b + v_p$

com $v^*_s = v_p / v_b$.

Sendo:

ψ_c a função de fluxo, valor adimensional

v_b a velocidade da bolha;

Re_b o número de Reynolds da bolha;

v_r a velocidade relativa da partícula;

v_p a velocidade de sedimentação da partícula;

Quantidades com (*) = adimensionais.

A eficiência de colisão com base no efeito inercial (E_{in}) pode ser expressa pela Eq. (17). O número de Stokes (S_t) é definido pela Eq. (18) e as constantes a e b são dependentes do número de Reynolds, que são apresentados na Tabela 2 (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; SCHULZE, 1989).

$$E_{in} = \left(\frac{1}{1+v_s^*}\right)\left[\left(1+\frac{d_p}{d_b}\right)\right]^2 \left(\frac{S_t}{S_t+a}\right)^b \tag{17}$$

$$S_t = \frac{\rho_p d_p^2 v_b}{9\eta d_b} \tag{18}$$

Sendo:

η a viscosidade dinâmica;

ρ_p a densidade da partícula;

d_b o diâmetro da bolha;

d_p o diâmetro da partícula.

Tabela 2 – Valores de a e b de acordo com o número de Reynolds.

Re	> 500	250-500	100-250	50-100	25-50	5-25	< 5
a	0,5	0,6	0,8	1,12	2,06	2,48	1,3
b	2	2	2	1,84	2,06	1,95	3,7

Fonte: Schulze (1989).

A eficiência de colisão devido ao efeito gravitacional (E_g) é expressa pela Eq. (19), em que $\theta_c = f\,(Re)$ é o ângulo de colisão (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; SCHULZE, 1989).

$$E_g = \left[1 + \left(\frac{d_p}{d_b}\right)\right]^2 \left(\frac{v_s^*}{1+v_s^*}\right) \mathrm{sen}^2\theta_c \tag{19}$$

Logo a eficiência de colisão total, segundo Schulze (1989) é representada pela Eq. (20).

$$E_\Sigma = E_{int} + E_g + \left(1 - \frac{E_s}{\left[1+\left(\frac{d_p}{d_b}\right)\right]^2}\right) E_{in} \tag{20}$$

Vários modelos podem ser usados para calcular a eficiência de colisão, contudo suas aplicações são inerentes a cada um e restritas às aproximações, isto é, às condições de fluxo, por exemplo. De forma geral, todos os modelos admitem que o aumento da eficiência de colisão é alcançada para tamanho de partículas maiores e tamanho de bolhas menores (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; DUAN; FORNASIERO; RALSTON, 2003).

2.3.2 Eficiência de adesão

Após o processo de colisão, a partícula adere-se à superfície da bolha formando um agregado estável o qual é direcionado ao topo da célula de flotação onde o material é recuperado. Porém nem todas as partículas que colidem com a bolha irão se aderir a ela. Para que isso aconteça o tempo de indução (t_{ind}) deverá ser menor que o tempo de deslizamento (t_s) (SUTHERLAND, 1948; YOON; LUTTRELL, 1989).

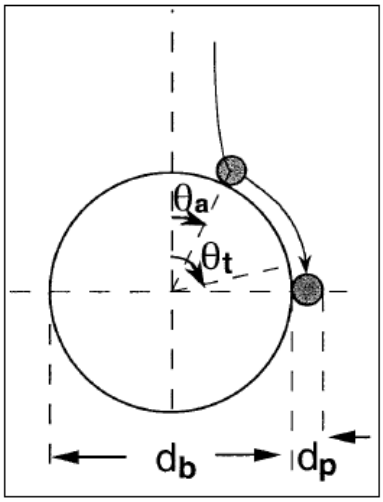
O tempo de deslizamento representa um tempo finito em que a partícula começa a deslizar ao longo da superfície da bolha. O tempo de indução corresponde

ao tempo necessário para que ocorra o afinamento do filme líquido entre a bolha e a partícula até a sua ruptura, gerando uma linha de contato entre as três fases (AHMED; JAMESON, 1989; DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; NGUYEN; SCHULZE; RALSTON, 1997; PHAN et al., 2003).

O modelo de adesão de Dobby e Finch (1987), usado para calcular a eficiência de adesão entre a bolha e a partícula, correlaciona a área correspondente ao ângulo de adesão (θ_a) e a área equivalente ao ângulo máximo de colisão (θ_t) (Fig. 8). A equação básica deste modelo é expressa matematicamente pela Eq. (21) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999).

$$E_a = \frac{\mathrm{sen}^2\theta_a}{\mathrm{sen}^2\theta_t} \tag{21}$$

Figura 8 – Representação de uma partícula (d_p) deslizando ao redor de uma bolha (d_b) em que θ_a é o ângulo de adesão e θ_t é o máximo ângulo de colisão.



Fonte: Dai, Fornasiero e Ralston (1999).

O ângulo θ_a é definido como um ângulo específico de colisão no qual o tempo de deslizamento é igual ao tempo de indução (t_{ind}) expresso pela Eq. (22) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; RALSTON; FORNASIERO; HAYES, 1999).

$$\theta_a = 2\arctan\exp\left[-t_{ind}\frac{2(v_p+v_b)+v_b\left(\frac{d_b}{d_p+d_b}\right)^3}{d_p+d_b}\right] \tag{22}$$

Sendo

θ_a o ângulo de adesão;

t_{ind} o tempo de indução;

v_b a velocidade da bolha;
v_p a velocidade da partícula;
d_b o diâmetro da bolha.
d_p o diâmetro da partícula;

O tempo de indução é relacionado com o tamanho da partícula de acordo com uma equação empírica, Eq. (23), no qual o parâmetro A diminui com o aumento do ângulo de contato e o parâmetro B é independente dos tamanhos da partícula e da bolha e do ângulo de contato, tendo um valor constante igual a 0,6 (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; RALSTON; FORNASIERO; HAYES, 1999).

$$t_{ind} = Ad_p^B \tag{23}$$

O ângulo θ_t é função do número de Reynolds da bolha sendo representado pela Eq. (24) na qual β é um número adimensional obtido pela Eq. (25) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999).

$$\mathrm{sen}^2\theta_t = 2\beta[(1+\beta^2)^{0,5} - \beta] \tag{24}$$

$$\beta = \frac{4d_p\rho_p}{3S_t d_b(\rho_p - \rho_f)} \tag{25}$$

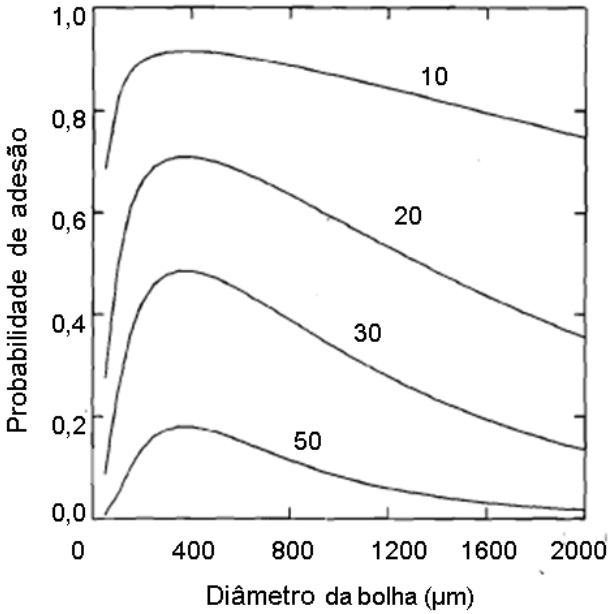
Sendo:
θ_t o ângulo máximo de colisão;
d_p a diâmetro da partícula;
d_b a diâmetro da bolha;
ρ_p a densidade da partícula;
ρ_f a densidade do fluido;
S_t número de Stokes;

Dai, Fornasiero e Ralston (1999) calcularam a eficiência de adesão variando o tamanho das partículas de quartzo e o ângulo de contato. Eles mostraram que esta eficiência diminui à medida que o tamanho da partícula aumenta o que é justificado pelo tempo de deslizamento, o qual reduz com o tamanho da partícula. Foi apontado também que o aumento da eficiência de adesão está relacionado com o acréscimo do ângulo de contato, isto porque, segundo eles o aumento do ângulo intensifica a

atração entre a partícula e a bolha enquanto ocorre a redução da espessura crítica do filme líquido proporcionando, assim, diminuição do tempo de indução.

Com relação ao tamanho das bolhas, Yoon e Lutrell (1989) mostraram que para um dado tempo de indução, a eficiência de adesão aumenta com a redução do diâmetro da bolha, visto que à medida que a bolha diminui, sua velocidade de ascensão também reduz, resultando dessa maneira em um maior tempo de deslizamento. Entretanto, uma maior redução do diâmetro da bolha gera diminuição na distância de deslizamento o que promove menor tempo de contato e, portanto, decréscimo na eficiência de adesão, tal como mostra a Fig. 9.

Figura 9 – Efeito do tamanho da bolha na eficiência de adesão para tempos de indução de 10, 20, 30 e 50 milissegundos.



Fonte: Adaptado de Yoon e Lutrell (1989).

2.3.3 Eficiência de preservação

Após a formação da linha de contato entre as três fases, para o agregado partícula/bolha se manter estável é necessário que as forças que garantem a adesão da partícula à bolha (F_a) sejam superiores ou iguais àquelas que agem no sentido de separá-las (F_d). Assim, enquanto F_a consiste em forças de capilaridade e pressão, F_d está relacionada a forças de inércia, gravidade e viscosidade. Desta forma, a eficiência de estabilidade é calculada através da relação entre essas forças, conforme Eq. (26) (NGUYEN; SCHULZE, 2003).

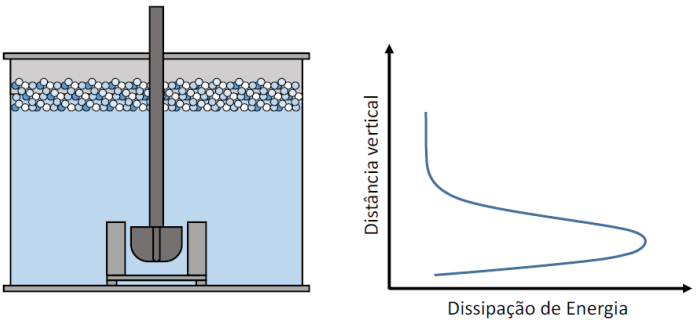
$$E_s = 1 - \exp\left(1 - \frac{F_a}{F_d}\right) \quad (26)$$

Segundo Bazin e Proulx (2001) uma insuficiente cobertura hidrofóbica das partículas grossas pode causar a ruptura do agregado partícula/bolha, reduzindo então a recuperação dessas partículas. Isso porque as forças de adesão aumentam com o aumento da hidrofobicidade, ou seja, quanto mais hidrofóbica for uma partícula maior será a força de fixação compensando a força de destacamento, o que resulta em um agregado partícula/bolha estável (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999). Além da hidrofobicidade, esta estabilidade é afetada por uma série de outros fatores, tais como tamanho da bolha, da partícula e turbulência (JAMESON; GOEL, 2012; PYKE; FORNASIERO; RALSTON, 2003; WANG et al., 2016).

A recuperação de partículas grossas é muito afetada pela turbulência existente nas células de flotação, principalmente nas mecânicas, visto que altos níveis de turbulência são capazes de destruir o agregado partícula/bolha devido à maior inércia que essas partículas apresentam. Desta forma, haverá maior probabilidade do agregado partícula/bolha se romper, atrasando a cinética do processo de flotação (AHMED; JAMESON, 1985; CHENG; HOLTHAM, 1995; LEAL FILHO et al, 2006). Por esse motivo, segundo Tao (2004), a coluna de flotação torna-se mais favorável do que a célula mecânica para a flotação de partículas grossas.

Gautam e Jameson (2019) investigaram a estabilidade do agregado partícula/bolha em função da taxa local de dissipação da energia com o aumento da distância do impelidor em uma célula mecânica. Eles verificaram que, à medida que a distância entre o agregado partícula/bolha e o impelidor aumenta, menor é a energia dissipada e, consequentemente, mais estável é o agregado. A Fig. 10 ilustra o perfil da energia dissipada em uma célula mecânica de flotação.

Figura 10 – Perfil de dissipação de energia em uma célula mecânica de flotação.



Fonte: Testa (2016).

Com relação à energia dissipada, Safari et al. (2016) investigaram o efeito desta energia na flotação de três minerais sulfetados (galena, pirita e pentlandita) e três minerais oxidados (apatita, hematita e quartzo), variando o tamanho das partículas, diâmetro da bolha e dosagem dos coletores. Para isso foi utilizada uma célula de flotação especial (*oscillating grid cell*), que é caracterizada por turbulência relativamente homogênea e isotrópica. Os resultados mostraram que o efeito da energia na flotabilidade é influenciado por todas as variáveis utilizadas no trabalho concluindo, de modo geral, que a flotação de partículas finas é favorecida para altos valores de energia dissipada visto que aumenta o número de colisões entre partículas e bolhas. Por outro lado, as partículas grossas são prejudicadas pelo aumento de turbulência do meio que reduz a eficiência de estabilidade do agregado partícula/bolha. Além disto, a flotabilidade é favorecida por outras duas razões: com a redução do tamanho de bolhas, visto que a eficiência de colisão aumenta e pelo aumento da dosagem de coletor, uma vez que isso favorece a eficiência de adesão.

2.4 COLUNA DE FLOTAÇÃO

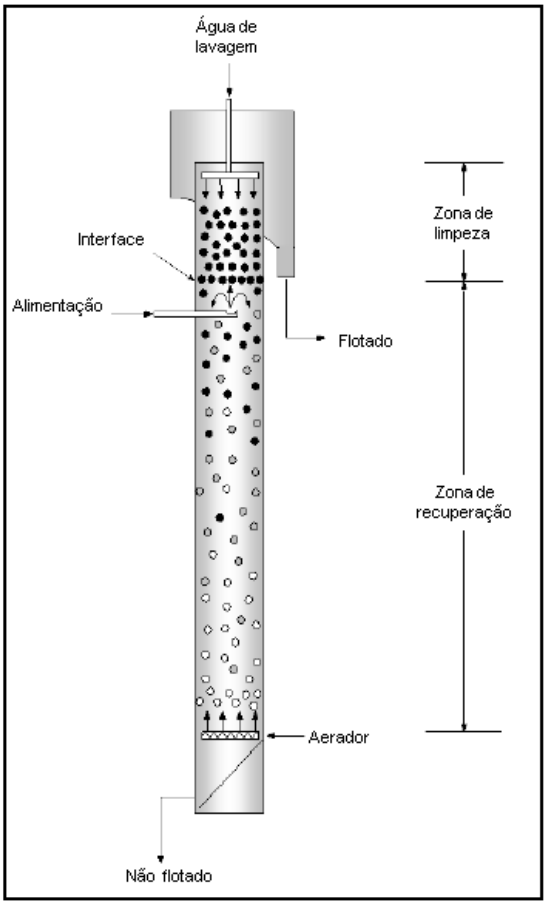
As colunas de flotação se distinguem das células mecânicas em quatro aspectos: (i) espesso leito de espuma que permite adição de água de lavagem para arrastar de volta para a polpa as partículas que foram transportadas para a espuma por *entrainment*, o que permite um aumento do teor do mineral útil no produto flotado; (ii) ausência de agitação mecânica, o que proporciona um ambiente menos turbulento favorecendo a preservação do agregado partícula/bolha, principalmente na flotação de grossos; (iii) sistema de geração de bolhas, podendo ser interno ou externo; e (iv) geometria, apresentando uma maior relação altura/diâmetro (AHMED; JAMESON, 1989; AQUINO, 1998; FINCH; DOBBY, 1990).

Este equipamento é formado por duas zonas: zona de recuperação, também chamada de zona de coleta ou de flotação, e zona de limpeza, também conhecida como zona de espuma, conforme Fig. 11 (AQUINO; OLIVEIRA; FERNANDES, 2010; FINCH; DOBBY, 1990; FLINT; BURSTEIN, 2000):

i. Zona de recuperação: compreendida entre a entrada de ar e a interface polpa/espuma, é a região onde ocorre colisão e adesão entre partículas e bolhas. Tal contato é promovido pelo fluxo em contracorrente da polpa e das bolhas ascendentes de ar;

ii. Zona de limpeza: situada entre a interface polpa/espuma e a descarga da fração flutuada. É a região onde ocorre remoção, por meio da água de lavagem, das partículas hidrofílicas que se reportaram à espuma por arraste hidrodinâmico e também por aquelas que passaram do ponto de alimentação para a zona de espuma. O papel principal da camada de espuma é criar um ambiente para separar minerais que se deseja flotar daqueles que se deseja afundar.

Figura 11 – Representação esquemática de uma coluna de flotação.



Fonte: Aquino, Oliveira e Fernandes (2010).

A altura da zona de recuperação interfere significativamente no desempenho da coluna, visto que ela impacta no tempo de residência das partículas e bolhas (AQUINO; OLIVEIRA; FERNANDES, 2010; GARIBAY et al., 2002; OLIVEIRA; AQUINO, 2006). Analisando o efeito da altura da coluna na flotação de partículas grossas de apatita, Santana (2011) mostrou que, à medida que a relação altura/diâmetro da coluna aumentava de 12,5 para 62,5, maior era o teor de fósforo obtido, o que foi justificado pelo maior tempo de residência do agregado partícula/bolha dentro do equipamento, possibilitando maior drenagem das partículas que sofreram arraste hidrodinâmico. Por outro lado, ele ainda mostrou que o comportamento da recuperação foi inverso, ou seja, ela diminuiu com a altura da coluna. Isto porque o agregado partícula/bolha formado por essas partículas levaram maior tempo para chegar ao topo da célula, uma vez que apresentaram menor velocidade de ascensão. Consequentemente, tal agregado pode se romper, principalmente, se a partícula não tiver reagente suficiente adsorvido em sua superfície. Além disso, as partículas grossas, por estarem sujeitas a maior intensidade das forças gravitacionais e inerciais, chegam mais rápido ao fundo das colunas (FUERSTENAU, 1980; MAZON, 2006; OLIVEIRA; AQUINO, 2006).

Segundo Nguyen (2003), no caso de partículas grossas, a instabilidade do agregado partícula/bolha e subsequente rompimento pode ser causada pelo peso da partícula e por uma possível turbulência durante a ascensão na zona de recuperação.

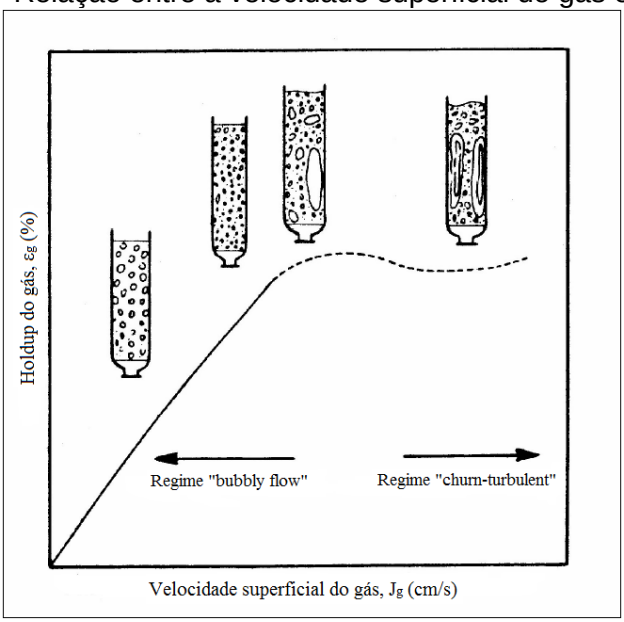
No caso da turbulência em uma coluna de flotação, embora seja menos intensa que uma célula mecânica ela não pode ser desconsiderada (NGUYEN, 2003). A hidrodinâmica de uma coluna de flotação está relacionada com a dispersão de gás no equipamento que é avaliada, principalmente, através da velocidade superficial do ar (J_g), *hold-up* do ar (ε_g) e diâmetro da bolha (d_b) (FINCH et al., 2000; SHAH et al., 1982). A velocidade superficial do ar é definida pela razão entre a vazão de ar (Q_g) e a área da seção transversal da coluna (A_c), conforme Eq. (27) e o *hold-up* representa a fração volumétrica ocupada pelo ar em uma polpa de flotação (AQUINO; OLIVEIRA; FERNANDES, 2010; SHAH et al., 1982).

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \tag{27}$$

Existe uma relação entre J_g e ε_g na qual para baixos valores de J_g as bolhas de ar são pequenas, esféricas e apresentam velocidade de ascensão constante, além de

serem distribuídas uniformemente ao longo da coluna. Esse regime de fluxo é denominado *bubbly flow*. À medida que J_g aumenta, o tamanho das bolhas também aumenta contribuindo para geração de um regime de fluxo heterogêneo no qual bolhas maiores apresentam alta velocidade de ascensão produzindo um ambiente mais turbulento. Esse regime é chamado *churn turbulent flow* (FINCH; DOBBY, 1990; KANTARCI; BORAK; ULGEN, 2005; SHAH et al., 1982). A aeração não uniforme em uma coluna de flotação reduz significativamente a eficiência da coleta, devido ao aparecimento de circulação de líquido em larga escala (RUBINSTEIN, 1997). A Fig. 12 mostra a relação entre a velocidade superficial do gás, *hold-up* e turbulência em colunas.

Figura 12 – Relação entre a velocidade superficial do gás e o *hold-up*.



Fonte: Takata (2008).

Conforme disposto até aqui, embora as colunas de flotação apresentem um meio menos turbulento que as células mecânicas, elas não são utilizadas para flotação de partículas grossas, como é o caso do minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero (ULIANA, 2017). Portanto, além da maior velocidade de sedimentação destas partículas outros fatores devem ser levados em consideração para justificar o fato de não se utilizar colunas para flotação de partículas grossas, como a influência da pressão hidrostática no ângulo de contato entre partícula e bolha, e na dinâmica ascensional das bolhas. Esta premissa constitui o cerne desta dissertação.

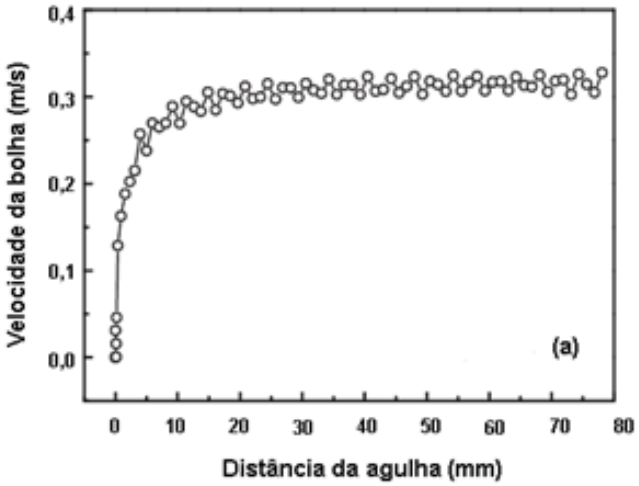
2.5 DINÂMICA DE BOLHAS DE AR EM COLUNAS DE ÁGUA

A dinâmica das bolhas (diâmetro, velocidade, trajetória e formato) tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores nos últimos 50 anos (GOVIER; AZIZ, 1972; CLIFT; GRACE; WEBER, 1978; ESKANLOU et al., 2019; MALDONADO et al., 2013; WU; GHARIB, 2002). Como já foi discutido nas seções anteriores, o diâmetro da bolha desempenha um papel fundamental na cinética da flotação visto que ele afeta os três subprocessos (colisão, adesão e preservação) que determinam a eficiência de coleta (E_k) das partículas pelas bolhas, conforme expressa a Eq. (6), apresentada na Seção 2.3.

2.5.1 Dinâmica das bolhas de ar em água pura

Uma bolha de ar ascendendo em um líquido estagnado está sob o domínio de três forças: empuxo, peso e arraste. Quando o equilíbrio entre elas for atingido, a velocidade terminal da bolha será praticamente constante (LIU et al., 2016; SCHULZE, 1984). Utilizando uma câmera de alta velocidade e software de análise de imagem, Liu et al. (2016) investigaram a dinâmica de uma bolha em água, mostrando que, tal como ilustrado na Fig. 13, a velocidade ascensional da bolha aumentava à medida que esta se distanciava da agulha de onde fora lançada, atingindo um valor constante a uma altura de 8cm acima do seu ponto de geração. Todavia, os pesquisadores não mostraram o que acontecia com o diâmetro das bolhas (e consequente velocidade) quando as mesmas continuavam se afastando do ponto de onde foram geradas.

Figura 13 – Velocidade da bolha em função da distância da agulha em água.

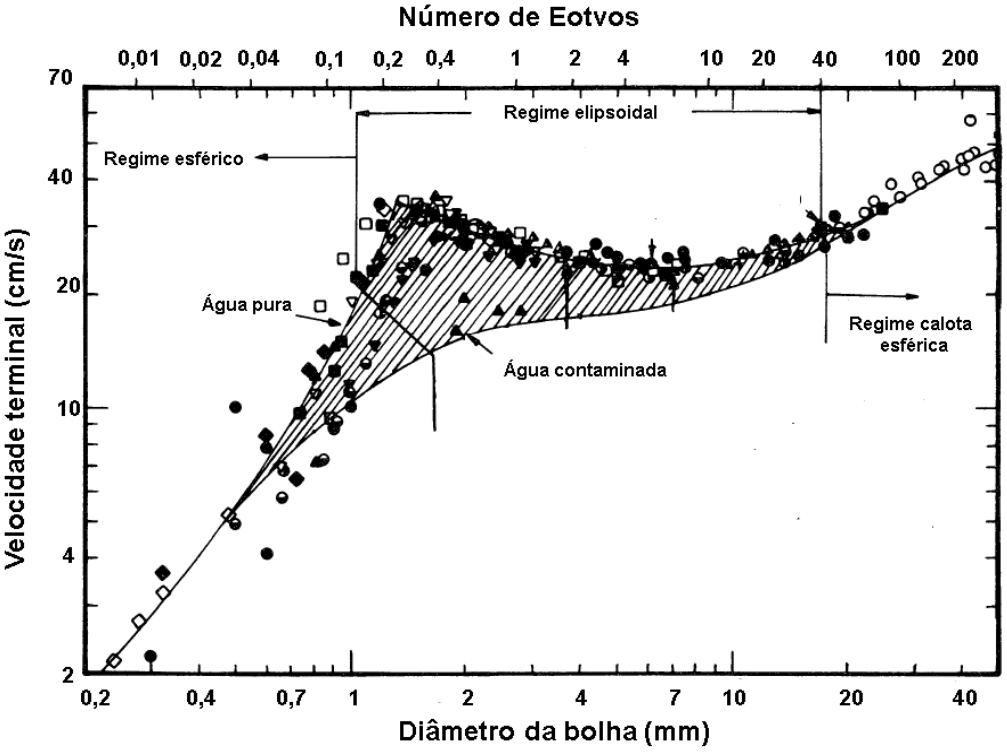


Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).

A velocidade da bolha é um dos parâmetros fundamentais na flotação, visto que ela interfere na hidrodinâmica e, consequentemente, no desempenho do processo. Porém estimar essa velocidade não é fácil devido ao fato de ela estar relacionada a muitos fatores tais como propriedades físicas dos fluidos, tamanho da bolha, formato, trajetória e modo de injeção da bolha (ESKANLOU et al., 2019; LIU et al., 2016).

Clift, Grace e Weber (1978) publicaram um considerável conjunto de dados de velocidade ascensional de bolhas em função do seu diâmetro (Fig. 14). Na ausência de surfactantes, as bolhas aumentaram sua velocidade continuamente em função do aumento do diâmetro até atingir um valor máximo, a partir do qual a velocidade diminuiu com o aumento do diâmetro, atingindo um mínimo local e voltando novamente a crescer. Já na presença de “água contaminada”, a velocidade ascensional das bolhas mostrou-se estritamente crescente com o aumento do seu diâmetro. Infelizmente, os autores não caracterizaram tal “água contaminada”, prejudicando uma análise mais profunda e completa sobre o comportamento das bolhas (velocidade versus diâmetro) em soluções aquosas. Supondo que tal contaminação fosse devida à presença de surfactantes, então seria necessário informar a tensão superficial da solução.

Figura 14 – Velocidade terminal das bolhas de ar em água a 20ºC.



Fonte: Adaptado de Clift, Grace e Weber (1978).

Baseando-se na velocidade ascensional versus diâmetro das bolhas, três regimes podem ser identificados em função do seu formato (Fig. 14): esférico, elipsoidal e calota esférica. Tais regimes/formatos foram associados ao número de Eötvos da bolha (CLIFT; GRACE; WEBER, 1978). Este número adimensional, definido pela Eq. (28), representa a relação entre forças gravitacionais e forças de superfície (LEJA, 1982).

$$\mathrm{Eo} = \frac{g d_b^2 (\rho_l - \rho_g)}{\gamma_{L/G}} \tag{28}$$

Sendo:

g a aceleração da gravidade;

d_b o diâmetro da bolha;

ρ_l a densidade do líquido;

ρ_g a densidade do gás;

$\gamma_{L/G}$ a tensão superficial líquido/ar.

Com relação aos regimes ascensionais das bolhas e seus respectivos formatos, é importante destacar:

i. Quando Eo < 0,13 (para água pura) ou Eo < 0,40 (para água contaminada), as bolhas são pequenas e exibem formato esférico. Sua superfície é estável e sem oscilações;
ii. Para a condição 0,13 < Eo < 40 (água pura) ou 0,40 < Eo <40 (água contaminada), o regime ascensional é caracterizado por bolhas de tamanhos intermediários e formato elipsoidal;
iii. Quando Eo > 40, o regime ascensional é caracterizado por bolhas maiores que 17mm cujo formato é de calota esférica.

Observa-se que o trabalho de Clift e colaboradores (1978) não considera outro importante parâmetro hidrodinâmico, o número de Weber, que representa a razão entre forças inerciais e forças de superfície (LEJA, 1982), expresso matematicamente pela Eq. (29). Como visto na Seção 2.3, forças inerciais (como tensões de cisalhamento) são as principais causas para que partículas se soltem das bolhas de ar, ocasionando a destruição do agregado partícula/bolha. Esta dissertação pretende abordar os regimes hidrodinâmicos (caracterizados pelo formato das bolhas) não somente por Eo, mas também por We.

$$We = \frac{v^2 \rho_l d_b}{\gamma_{L/G}} \quad (29)$$

Sendo:
v a velocidade de ascensão da bolha;
ρ_l a densidade do líquido;
d_b o diâmetro da bolha;
$\gamma_{L/G}$ a tensão superficial líquido/ar.

O Número de Froude (Fr) representa a razão entre forças inerciais e gravitacionais. Ele pode ser calculado pela Eq. (30). Assim, a condição Fr = 1 indica a ocorrência de equilíbrio entre tais forças (LEJA, 1982).

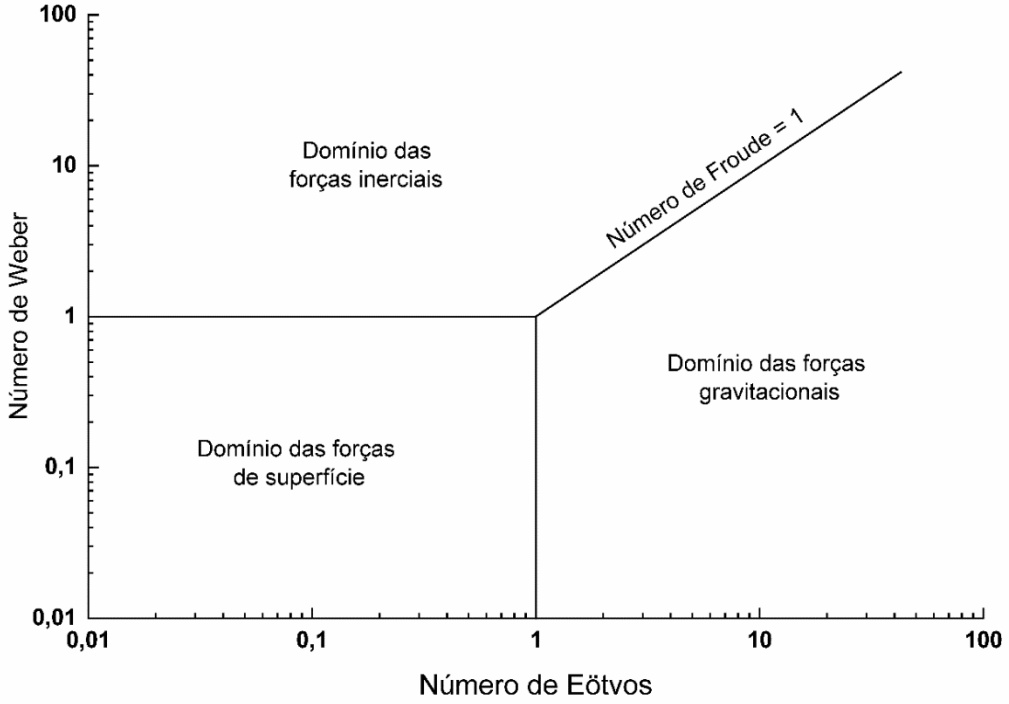
$$Fr = \frac{v^2}{d_b g} \quad (30)$$

Sendo:
v a velocidade de ascensão da bolha;
d_b o diâmetro da bolha;
g a aceleração da gravidade.

Com base no Número de Weber (We), Número de Eötvos (Eo) e Número de Froude (Fr), é possível desenhar um diagrama de domínios hidrodinâmicos (Fig. 15) que indica que tipo de força é preponderante em sistemas bifásicos (líquido/ar e líquido/líquido). No diagrama da Fig. 15, é importante destacar:

i. Forças superficiais (capilaridade) são predominantes quando We < 1 e Eo < 1. Elas são responsáveis pelo formato esférico das bolhas, assim como pela preservação do agregado partícula-bolha (LEJA, 1982; SCHULZE, 1984);
ii. Forças inerciais são predominantes quando We > 1 e Fr > 1. Elas conferem formato elipsoidal às bolhas, além de proporcionar tensões de cisalhamento capazes de fazer com que partículas de destaquem das bolhas (SCHULZE, 1984);
iii. Forças gravitacionais predominam quando Eo > 1 e Fr < 1. Elas são capazes de deformar o formato das bolhas de elipsoide para calota esférica (CLIFT; GRACE; WEBER, 1978).

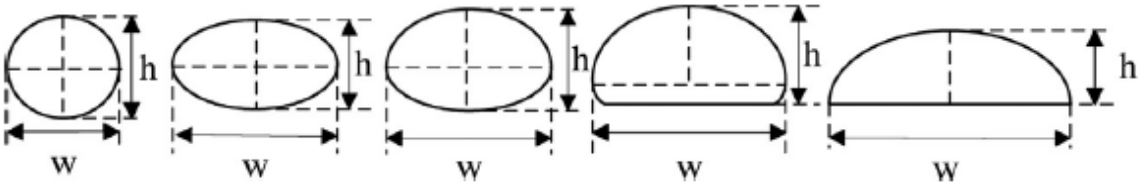
Figura 15 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos.



Fonte: Adaptado de Leja (1982).

Diferentemente de Clift e colaboradores (1978), Liu et al. (2016) analisaram a variação da velocidade das bolhas em função de seus respectivos diâmetros, levando em consideração o *aspect ratio* (E) das bolhas. Este parâmetro representa o quanto a bolha encontra-se deformada. A Fig. 16 apresenta as formas típicas das bolhas. Uma das maneiras de definir o *aspect ratio*, matematicamente, é por meio da razão entre os raios da bolha, expresso pela Eq. (31) (LIU et al., 2016).

Figura 16 – Diagrama das formas típicas de bolhas.



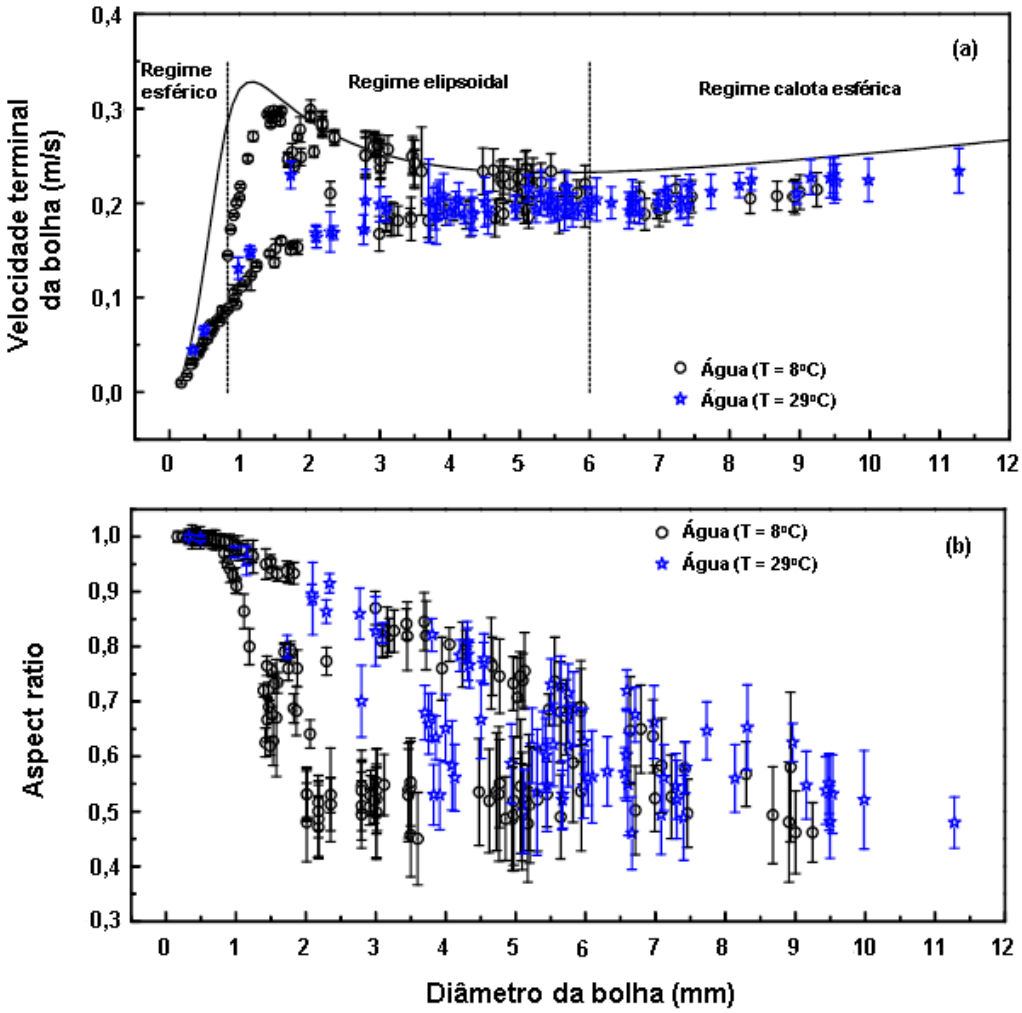
Fonte: Adaptado de Liu et al (2016).

$$E = \frac{h}{w} \tag{31}$$

Liu et al. (2016) mostraram que no primeiro regime, governado pela viscosidade, a velocidade da bolha aumentava enquanto o *aspect ratio* diminuía gradualmente com o aumento do diâmetro da bolha. No segundo regime, dominado pela tensão superficial, bolhas elipsoidais apresentavam deformação que variava de

0,40 a 0,99. Enquanto no último regime, quando a força inercial prevalecia, a velocidade terminal aumentava gradualmente à medida que a deformação estava entre 0,40 e 0,70. Esta relação é apresentada na Fig. 17.

Figura 17 – (a) Velocidade terminal da bolha em função do diâmetro da bolha; (b) *Aspect ratio* da bolha em função do diâmetro da bolha.



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).

A fim de melhor compreender a dinâmica das bolhas na flotação, Eskanlou e colaboradores (2018) avaliaram a trajetória e a velocidade de ascensão de bolhas individuais, cujo tamanho variou de 1,3 a 2,0mm. Algumas estavam carregadas de partículas de quartzo que exibiam tamanho na faixa granulométrica de 150 a 300µm. Observou-se que bolhas sem partículas aderidas exibiram trajetória em ziguezague por experimentarem força lateral e torque ao longo de seu caminho, além de exibirem dois vórtices contra rotativos atrás das mesmas. Além disso, o aumento do tamanho da bolha causou desvio da trajetória linear ascensional. Por outro lado, bolhas carregadas de partículas exibiram trajetória mais retilínea. Outro ponto observado foi

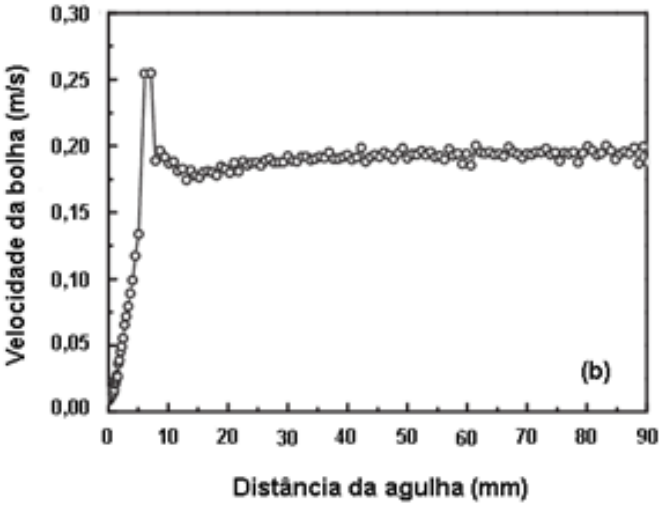
o aumento da velocidade ascensional das bolhas gerado pelo aumento do diâmetro, independentemente do fato delas estarem ou não carregadas por partículas. No entanto, as bolhas carregadas de quartzo apresentaram velocidade 20% menor que as bolhas sozinhas devido à força peso das partículas aderidas à superfície da bolha.

2.5.2 Dinâmica das bolhas de ar na presença de surfactantes

O efeito causado pela adição de surfactantes na velocidade de ascensão das bolhas também tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores (CLIFT; GRACE; WEBER, 1978; KRZAN; MALYSA, 2002; RODRIGUE, 2001; TOMIYAMA et al., 2002). A presença de surfactante na água causa uma redução da velocidade, isto porque, segundo Dukhin, Miller e Loglio (1998), suas moléculas são varridas para a parte de trás da bolha, criando uma força acionada pelo gradiente de tensão superficial correspondente na direção oposta ao fluxo de água, aumentando assim o arraste.

Além dos testes em água, Liu e colaboradores (2016) exploraram a dinâmica da bolha na presença de glicerol (surfactante). Foi observado que a velocidade das bolhas aumentava até certo limite e, depois, reduzia-se até atingir um valor constante, de acordo com a Fig. 18. Isto porque as bolhas ficavam progressivamente cobertas com surfactantes à medida que subiam, até a saturação ser alcançada (KRZAN; LUNKENHEIMER; MALYSA, 2004; ZHANG; FINCH, 1999).

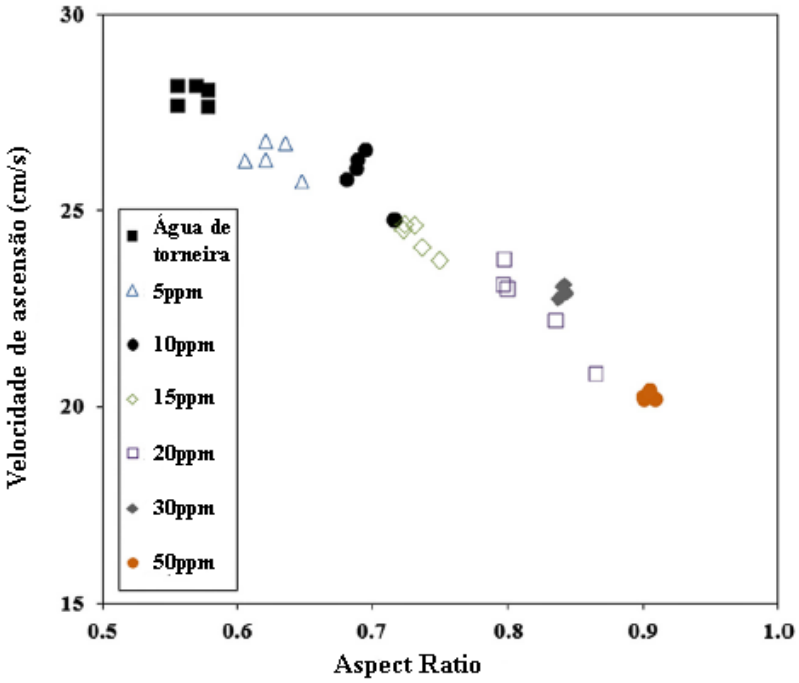
Figura 18 – Velocidade da bolha em função da distância da agulha em solução aquosa de glicerol.



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).

Maldonado et al. (2013) também correlacionaram o formato da bolha com a sua velocidade de ascensão na presença de surfactante, neste caso, o metil isobutil carbinol (MIBC). Conforme Fig. 19, o aumento da concentração desse reagente foi responsável pelo aumento do "*aspect ratio*", ou seja, pela redução da taxa de deformação da bolha, tornando-a mais esférica, e pela redução de sua velocidade.

Figura 19 – Velocidade de ascensão da bolha em função do *aspect ratio* para diferentes concentrações de MIBC.



Fonte: Adaptado de Maldonado et al. (2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve o racional que fundamenta esta pesquisa, assim como os materiais e métodos utilizados para seu desenvolvimento.

3.1 RACIONAL USADO NA PESQUISA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi considerada uma coluna hipotética de 23m de altura e 1m de diâmetro (relação altura/diâmetro = 23) localizada a 760m acima do nível do mar. Ela se encontra ilustrada na Fig. 20.

Com base em informações providas por Uliana (2017), como densidade do minério de ferro 3.840kg/m³ e porcentagem de sólidos de 50% p/p na polpa que alimenta a flotação de minério grosso (d_{80} = 171μm) do circuito industrial da Samarco (Mariana-MG), calculou-se para a polpa uma massa específica (ρ_{polpa}) de 1.426kg/m³, considerando-se um valor de *hold-up* do ar de 10%.

Ao longo da zona de recuperação da coluna hipotética ilustrada na Fig. 20, foram assinalados quatro pontos que correspondem a quatro pressões hidrostáticas: 0, 100, 200 e 300kPa. A partir de tais valores de pressão hidrostática (P_{hid}), quatro alturas (h) foram determinadas com base na Eq. (32).

$$P_{hid} = \rho_{polpa} . g . h \tag{32}$$

De acordo com a Fig. 20, observa-se que o Nível-1 (considerado como linha de base) está localizado na entrada de ar do equipamento, onde a altura da coluna de flotação é zero (X = 0), mas a altura da coluna de polpa acima da bolha é máxima (h = 22). De acordo com a Tabela 3, uma bolha localizada no Nível-1 recebe uma pressão total de 393,2kPa, que corresponde à soma da pressão hidrostática (P_{hid} = 300kPa) mais a pressão atmosférica (P_{atm} = 93,2kPa). Os outros níveis estão posicionados em X = 7,1m (Nível-2), X = 14,3m (Nível-3) e X = 21,4m (Nível-4). Observa-se que a pressão hidrostática diminui continuamente do Nível-1 (300kPa) para o Nível-4 (0kPa), conforme a altura da coluna de polpa (h) diminui.

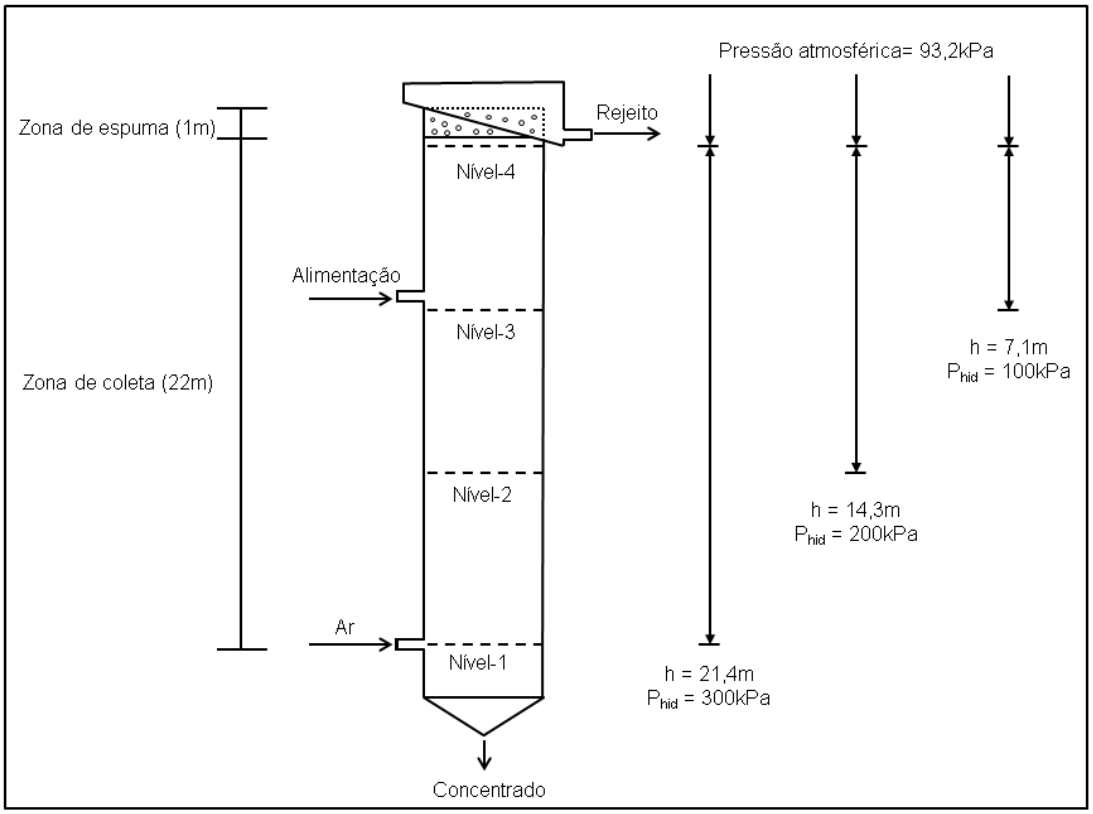
Tabela 3 – Pressão hidrostática (P_{hid}) e pressão total (P_e) experimentada por bolhas de ar ao longo do eixo vertical da coluna hipotética ilustrada na Fig. 20.

Níveis	Distância (X) da linha de base (m)	Altura (h) da coluna de polpa acima de cada nível (m)	Pressão (kPa)		
			Pressão atmosférica (P_{atm})	Pressão hidrostática (P_{hid})	Pressão total (*) ($P_e = P_{atm} + P_{hid}$)
Nível-1	0	22,0	93,2	300	393,2
Nível-2	7,1	14,3	93,2	200	293,2
Nível-3	14,3	7,1	93,2	100	193,2
Nível-4	21,4	0	93,2	0	93,2

(*) Exercida sobre a parede externa das bolhas de ar.

Fonte: Próprio autor.

Figura 20 – Esboço de uma hipotética coluna de flotação usada como paradigma para o desenvolvimento desta dissertação.



Fonte: Próprio autor.

Após uma bolha de ar ter sido gerada na base da hipotética coluna de flotação (Fig. 20), ela experimentará um movimento ascensional ao longo do eixo vertical dessa coluna. Durante sua ascensão até o topo (interface polpa/camada de espuma), tal bolha sofrerá continuamente um alívio de pressão. O seu diâmetro será consequência do equilíbrio entre a pressão que o gás exerce na parede interna da

bolha (pressão interna – P_i) versus a pressão que a polpa exerce sobre sua parede externa (pressão externa – P_e), de acordo com a Fig. 21. Neste caso, a pressão externa (P_e) é controlada pela pressão hidrostática (P_{hid}), visto que a pressão atmosférica é constante (P_{atm} = 93,2 kPa). Para bolhas de formato esférico, a relação entre seu diâmetro (d_b), tensão superficial do líquido (γ) e diferença de pressão (ΔP) ao longo da interface L/G (superfície da bolha) é representada pela Eq. (33), também chamada de equação de Young-Laplace (LEJA, 1982).

$$\Delta P = \frac{4\gamma_{L/G}}{d_b} \tag{33}$$

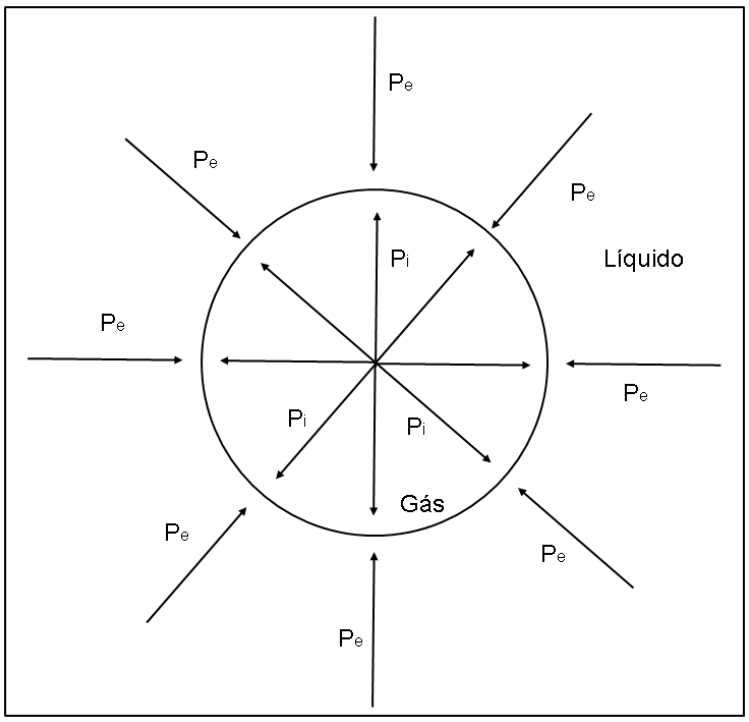
Sendo:

$\Delta P = (P_i - P_e)$ = diferença de pressão ao longo da interface L/G (superfície da bolha);

d_b o diâmetro da bolha;

$\gamma_{L/G}$ tensão superficial líquido/gás.

Figura 21 – Pressão interna (P_i) e externa (P_e) a que está submetida uma bolha de ar localizada dentro de uma célula de flotação.



Fonte: Próprio autor.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Amostra de quartzo e reagentes

Cristal de quartzo oriundo da Mina de Vargem Grande-MG foi cortado e polido de modo a produzir uma placa com seção circular de 30mm de diâmetro, conforme Fig. 22. Tal seção foi utilizada nas medidas de ângulo de contato e diâmetro de bolha (seção 3.2.3).

Figura 22 – Seção polida de cristal de quartzo embutida em resina.

Fonte: Próprio autor.

Reagentes utilizados são apresentados na Tabela 4, indicando fornecedor, grau de pureza e o propósito do seu uso.

Tabela 4 – Especificações dos reagentes utilizados nesta pesquisa.

Produtos (pureza)	Composição	Fornecedor	Propósito do uso
Flotigam®EDA (comercial)	C_{10}-O-C_2H_2-$NH_3^+CH_3COO^-$	Clariant	Agente coletor para quartzo
Ácidos clorídrico e nítrico (PA)	HCl, HNO_3	LabSynth	Limpeza da seção polida de quartzo.
Hidróxido de sódio (PA)	NaOH	LabSynth	Regulador de pH
Água destilada	H_2O	-	Preparação de soluções

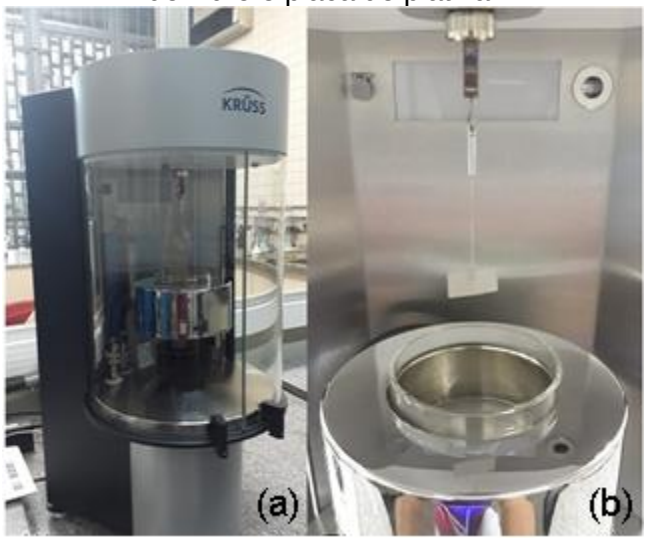
Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Equipamento para medir a tensão superficial de soluções

Para medir a tensão superficial das soluções, foi utilizado o tensiômetro K100C (fabricado pela Krüss). De acordo com a Fig. 23, tal instrumento possui uma

plataforma móvel a qual se deposita uma cubeta de vidro (onde repousa o líquido de interesse) e um suporte onde se posiciona uma placa de platina de superfície rugosa e dimensões definidas (19,9mm x 10mm x 0,2mm). Durante o processo de medida, os resultados são enviados para o computador e analisados pelo software ADVANCE (Krüss).

Figura 23 – (a) Visão geral do tensiômetro K100C; (b) objetos usados na medição, cubeta de vidro e placa de platina.

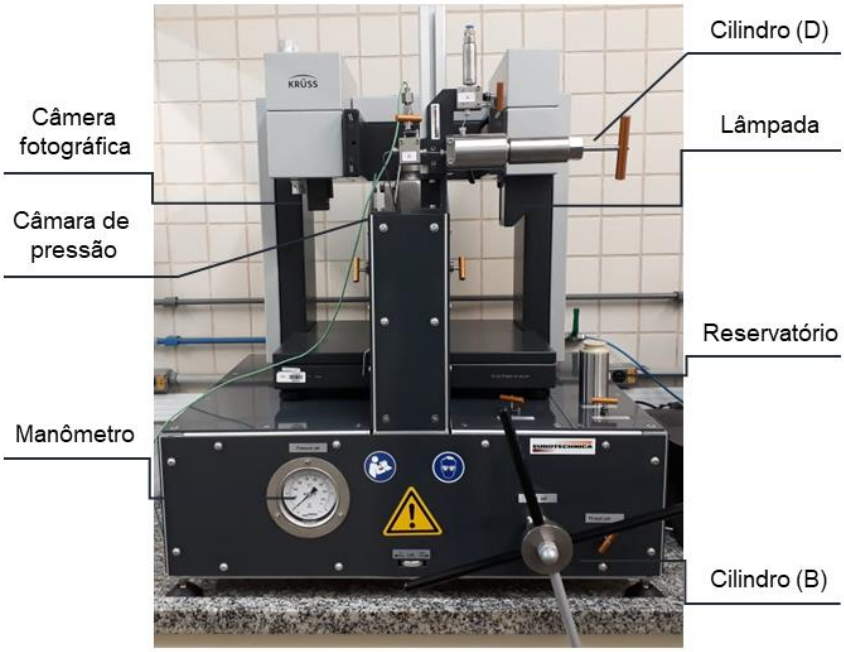


Fonte: Próprio autor.

3.2.3 Equipamento para medir o ângulo de contato e o diâmetro da bolha

Medidas de diâmetro de bolha e ângulo de contato foram realizadas por meio do equipamento DSA100HP (*Drop Shape Anayzer High Pressure* – Krüss), ilustrado na Fig. 24. Tal aparato é dotado de uma câmara de pressão (Fig. 25), que é preenchida por um líquido (água ou solução), onde a seção polida do mineral em estudo encontra-se imersa. O DSA100HP é composto por um dispositivo de geração individual de bolha no qual o ar passa (em regime de bateladas) através de uma agulha cujo diâmetro interno é de 0,8mm. Após o desprendimento da agulha, a bolha ascende até colidir e se aderir à placa de quartzo. Em seguida, sua imagem é capturada por uma câmera que a transfere para o computador, onde é analisada pelo software ADVANCE (Krüss). Além disso, uma fonte de luz é integrada ao equipamento, cujo adequado ajuste de intensidade é de importância fundamental para a qualidade das imagens geradas.

Figura 24 – Equipamento *Drop Shape Analyzer High Pressure* (DSA100HP) utilizado para medir o ângulo de contato e o diâmetro da bolha.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 – Câmara de Pressão.

Fonte: Próprio autor.

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Preparação e limpeza da amostra de quartzo

A seção polida de quartzo foi preparada de acordo com o procedimento padrão do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Petróleo da USP. Para isto, utilizaram-se resina e endurecedor do fabricante Struers® na proporção de 8:1. Após embutimento do mineral na resina, o conjunto foi submetido ao vácuo por 10 min, seguido de 12 horas para o processo de cura.

Previamente a cada medida, a seção polida de quartzo foi submetida à limpeza. Este processo consistiu em inserir a amostra em uma solução de água régia (mistura de ácido nítrico e clorídrico na proporção molar de 1:3), durante 5 minutos, seguido de 5 minutos em banho no ultrassom. Ao final de tal procedimento, a seção de quartzo foi lavada com álcool etílico, seguida por exaustiva lavagem com água destilada.

3.3.2 Preparação dos reagentes

As soluções de Flotigam®EDA foram usadas nas medidas de ângulo de contato, diâmetro da bolha e tensão superficial a (20±1)ºC. Soluções-mãe de 1% foram preparadas conforme os passos a seguir:

i. 1g de Flotigam®EDA foi pesado em um béquer;
ii. Adicionaram-se 30mL de água destilada para solubilizar todo o reagente. Em seguida, a solução foi avolumada com água destilada em um balão de 100mL;
iii. Novas soluções foram preparadas imediatamente antes de serem usadas para evitar a degradação microbiológica. A partir da solução mãe, preparou-se solução de 5mg/L por diluição;
iv. Após preparação das soluções, adicionava-se NaOH (1% p/v) para corrigir seu pH para o valor de 10,5 com o intuito de reproduzir as condições químicas da flotação catiônica reversa adotada em escala industrial para concentrar minério de ferro (ULIANA, 2017).

3.3.3 Tensão superficial (γ)

As medidas de tensão superficial da água destilada e da solução de 5mg/L de Flotigam®EDA foram realizadas através do Método de Wilhelmy sob temperatura de (20±1)ºC em obediência aos seguintes procedimentos experimentais:

i. A borda inferior da placa entra em contato com a superfície do líquido que avança sobre a mesma, puxando-a para si a fim de contrabalançar o esforço que o líquido exerce sobre ela;
ii. O equipamento aplica uma força de igual magnitude, porém com direção e sentido contrários, denominada de Força de Wilhelmy (F_W);

iii. A tensão superficial do líquido ($\gamma_{L/G}$) é calculada automaticamente pelo software ADVANCE a partir desta força, utilizando a Eq. (34).

$$\gamma_{L/G} = \frac{F_w}{l_w.\cos\theta} \tag{34}$$

Sendo:

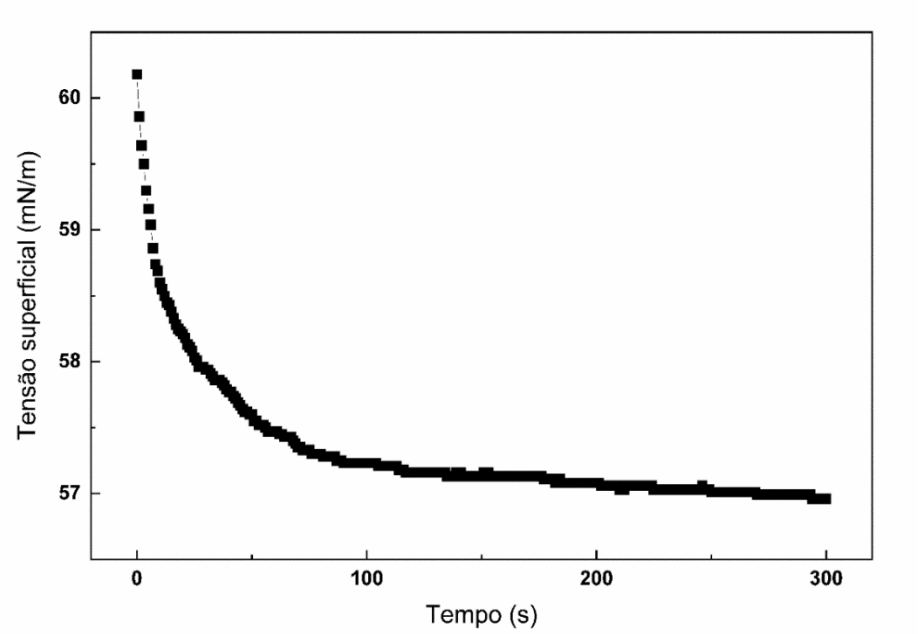
F_W a força de Wilhelmy;

l_W o comprimento da placa;

θ o ângulo de contato = 0º[1].

Os valores de tensão superficial gerados pelo equipamento variam com o tempo, conforme Fig. 26. Para determinar um valor final de tensão superficial para uma dada condição, por exemplo, solução de 5mg/L de Flotigam®EDA, o equipamento é programado para realizar as medidas até que o valor da tensão se torne estável (desvio padrão, σ = 0,01mN/m). O resultado corresponde à média das medidas realizadas nos últimos 60 segundos (na Fig. 26, entre 240s e 300s).

Figura 26 – Variação da tensão superficial de solução de 5mg/L de Flotigam®EDA versus tempo.



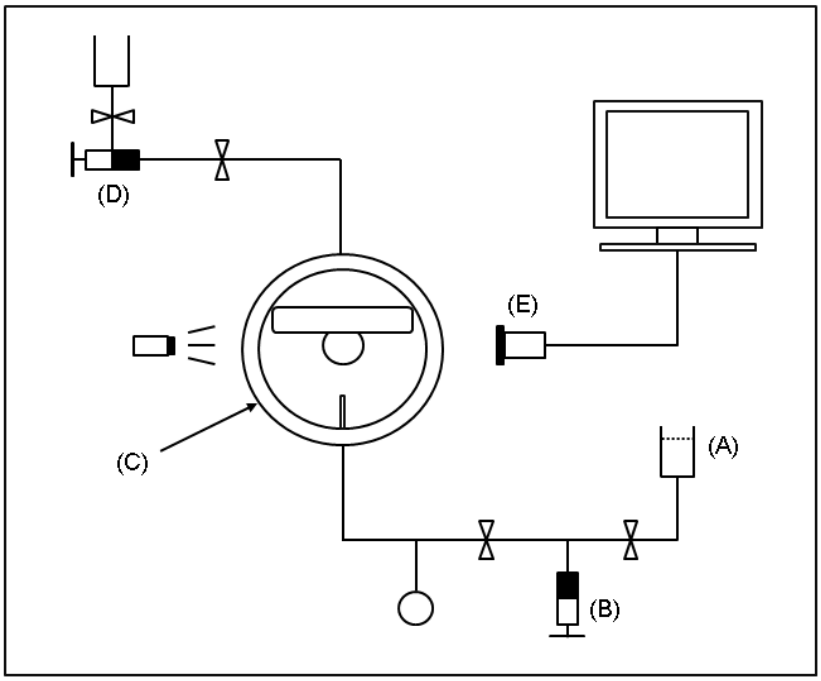
Fonte: Próprio autor.

[1] Devido ao fato da platina exibir 2.000mN/m de energia livre interfacial, então água (γ = 72mN/m) ou soluções de surfactantes (γ < 72mN/m) molham completamente a placa (TRAN et al., 2016).

3.3.4 Ângulo de contato (θ)

Um esboço do aparato usado para adquirir imagens da bolha de ar imersa em água/solução e em contato com a placa de quartzo é apresentado na Fig. 27. Tais imagens permitem a medição do ângulo de contato (θ) e do diâmetro da bolha (d_b). Os seguintes procedimentos foram realizados nesta sequência: (i) a solução em estudo foi adicionada no reservatório (A) e encaminhada para o cilindro (B); (ii) o fluido foi direcionado para a câmara de pressão (C), onde estava a placa de quartzo; (iii) o ar presente no cilindro (D) foi pressionado para dentro da célula gerando uma bolha que aderiu à placa de quartzo; (iv) para se modular a pressão externa, o dispositivo (B), responsável por elevar a pressão da câmara, pressurizou a solução até o valor desejado, que variou de 0kPa a 300kPa; (v) a imagem da bolha foi capturada por uma câmera fotográfica (E) e exportada para o computador onde, através do software ADVANCE, os valores de ângulo de contato (θ) e diâmetro das bolhas (d_b) foram medidos.

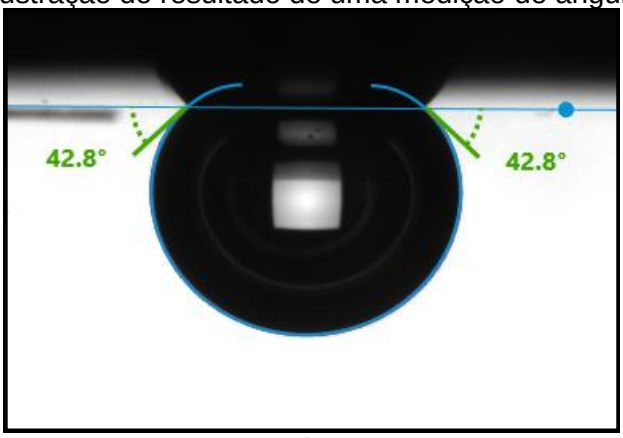
Figura 27 – Esboço do DSA100HP.



Fonte: Adaptado do manual Eutotechnica (2017).

As medidas de ângulo de contato (θ) foram executadas pelo Método da Bolha Cativa, que consiste em uma bolha sobre a superfície polida do mineral em contato com a fase líquida (Fig. 28).

Figura 28 – Ilustração do resultado de uma medição de ângulo de contato.

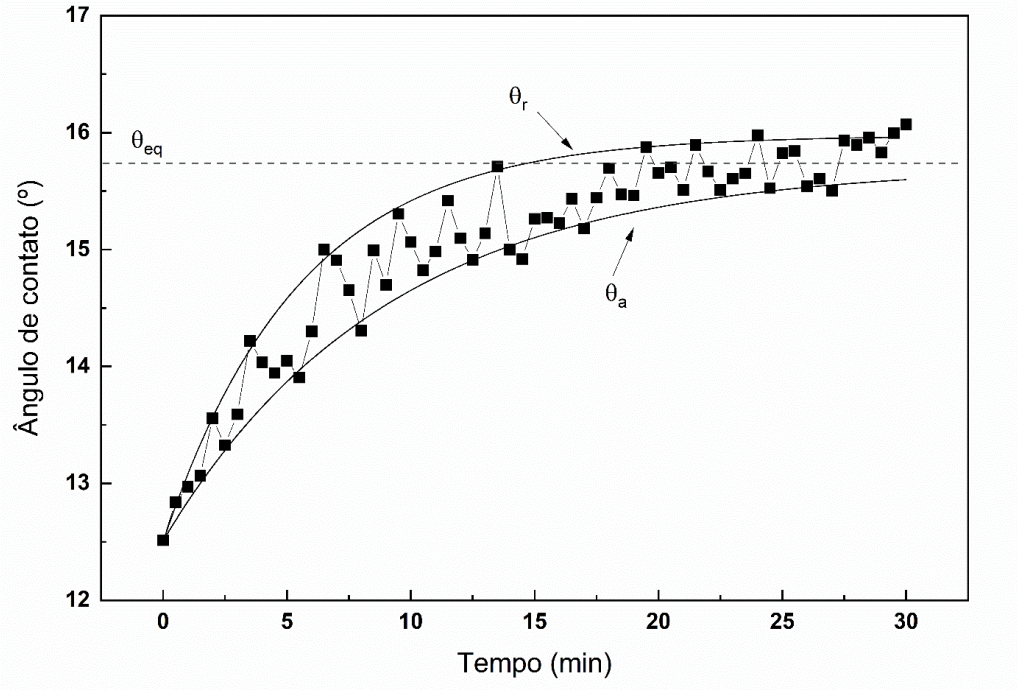


Fonte: próprio autor.

Após adesão entre a bolha e a superfície do mineral, o software realizou medidas do ângulo a cada 30s até que um valor constante para θ fosse atingido. Após alcançar o equilíbrio (θ_{eq}), o teste foi finalizado e uma nova bolha foi gerada. Vale destacar que para os ensaios envolvendo as pressões manométricas 100, 200 e 300 kPa, as bolhas foram lançadas na menor pressão (0kPa) e submetidas, imediatamente à pressão manométrica desejada, dando início à medição.

A Fig. 29 representa um perfil típico do comportamento do ângulo de contato em função do tempo. Ela mostra que a linha de contato entre as três fases está em movimento, ou seja, o líquido avança (θ_a) e retrocede (θ_r) sobre a superfície sólida, gerando um ângulo de contato dito dinâmico (YUAN; LEE, 2013). Cada valor de θ corresponde à média aritmética de três medidas. Observa-se na Fig. 29 que o sistema atinge o equilíbrio (θ_{eq}), após decorridos 25 minutos, aproximadamente.

Figura 29 – Perfil do comportamento do ângulo de contato em função do tempo.



Fonte: Próprio autor.

3.3.5 Diâmetro de bolha (d_b)

Embora o mesmo equipamento fornecesse tanto o diâmetro da bolha quanto ângulo de contato, a análise da imagem da bolha foi feita de maneira diferente para estas duas variáveis de estudo.

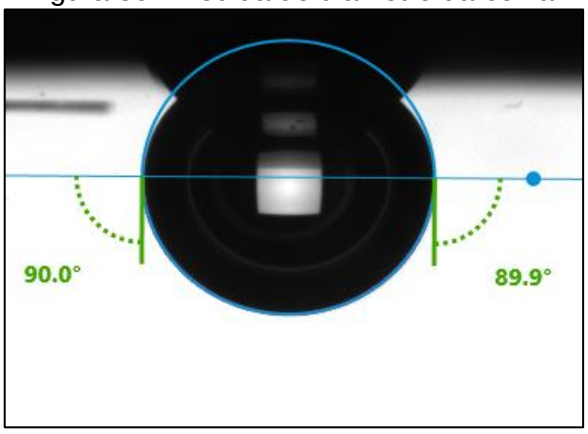
Durante o processo de flotação, as bolhas de ar são geradas na base da coluna, ou seja, sob a mais alta pressão hidrostática. Devido a uma questão operacional do equipamento usado nesta pesquisa, não foi possível lançar uma bolha sob alta pressão manométrica (P_{man} = 300kPa) e a partir deste ponto reduzi-la até 0kPa, tal como ocorre num sistema real. Portanto, a bolha era lançada na menor pressão manométrica (0kPa). Aproximadamente 1min após a sua adesão à seção polida (tempo gasto para ajustar as configurações da imagem), aproximadamente 20 medidas eram registradas pelo software. Em seguida, o sistema era submetido a uma pressão de 100kPa e os valores de diâmetro eram gravados após os ajustes da imagem. O procedimento se repetia até atingir a pressão de 300kPa.

Como as bolhas geradas nem sempre exibiam um mesmo tamanho, foi registrado um grande número de medidas (entre 16 e 18) de diâmetro de bolha que

foi, posteriormente, dividido em grupos contendo diâmetros iniciais das bolhas com desvio padrão de até 0,01mm.

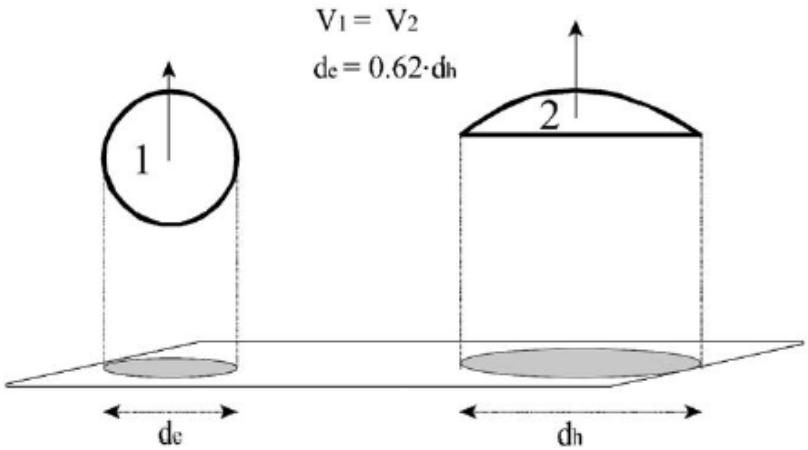
A Fig. 30 ilustra como era medido o diâmetro da bolha. Pelo fato de ela estar aderida ao mineral, seu formato não era totalmente esférico. Segundo Karamanev, Dewsbury e Margaritis (2005) admitindo uma bolha com um determinado volume (v), d_h representa a projeção da bolha no plano horizontal, enquanto que d_{eq} refere-se ao diâmetro desta bolha considerando-a esférica, conforme Fig. 31. Como o software informava o diâmetro projetado sobre o plano horizontal (d_h) e o volume da bolha, era possível obter o diâmetro volumétrico equivalente (d_{eq}), valor este que foi utilizado neste trabalho.

Figura 30– Medida do diâmetro da bolha.



Fonte: Próprio autor.

Figura 31 – Relação entre o diâmetro no plano horizontal (d_h) e diâmetro volumétrico equivalente (d_{eq}).



Fonte: Adaptado de Karamanev, Dewsbury e Margaritis (2005).

3.3.6 Construção do diagrama dos domínios hidrodinâmicos para as bolhas na ausência e presença de surfactante

Diagramas dos domínios hidrodinâmicos do tipo Número de Weber (We) versus Número de Eötvos (Eo) foram construídos tanto para dados obtidos da literatura quanto para dados experimentais gerados por esta dissertação. No primeiro caso, a partir de um levantamento na literatura sobre valores de velocidade ascensional das bolhas em função de seus diâmetros (tanto em água pura quanto na presença de surfactante), foi possível calcular os Números de Weber e Eötvos e assim, obter os diagramas. No segundo caso, para os dados experimentais, foi construído apenas o diagrama para as bolhas na presença de surfactante.

Dado que as velocidades das bolhas não foram medidas neste trabalho, foi necessário determiná-las tendo como base os resultados obtidos na literatura que exibiam tensão superficial próxima àquela adotada nos experimentos desta dissertação. Por isto, tomou-se como base os resultados de d_b e velocidade ascensional obtidos por Sam, Gomez e Finch (1996), que foram gerados usando-se uma solução do produto DF250, cuja solução aquosa exibia tensão superficial de 55mN/m. A escolha desses dados é justificada por apresentar tensão superficial próxima da tensão superficial da solução de 5mg/L de Flotigam®EDA (57mN/m) que foi usada nos experimentos desta dissertação.

Partindo-se dos dados de velocidade ascensional de bolhas (v) versus seu diâmetro (d_b) que foram publicados por Sam, Gomez e Finch (1996), verificou-se que eles ajustavam a um modelo exponencial que é representado pela Eq. (35) ($R^2 = 0,98$) e graficamente ilustrado pela Fig. 32. Com base na Eq. (35), foi possível inferir valores de velocidade ascensional de bolhas (v) que são relativos ao diâmetro das bolhas geradas pelos experimentos desta dissertação.

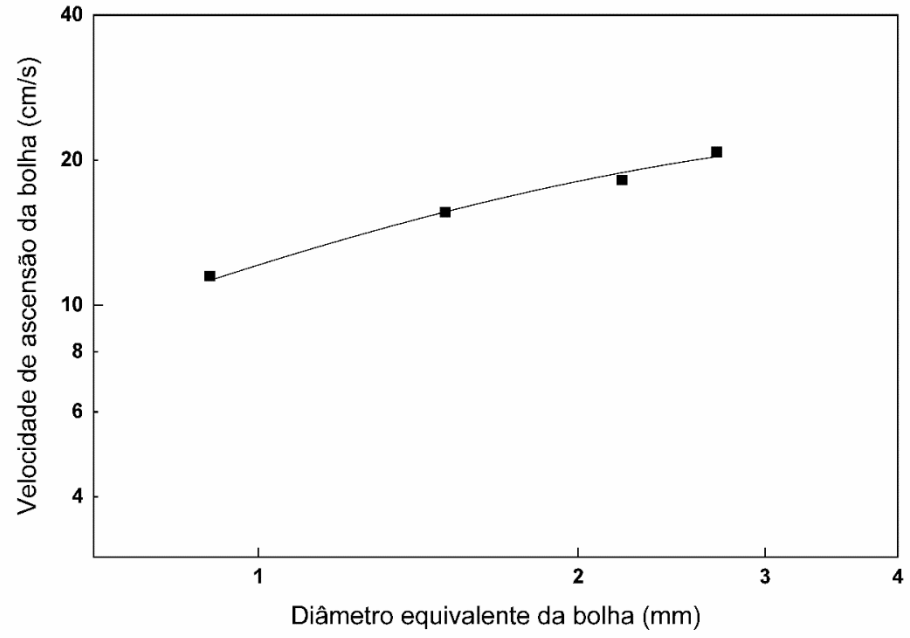
$$v = 23,85 * (1 - e^{-0,71 d_b}) \tag{35}$$

Sendo:

v a velocidade ascensional da bolha;

d_b o diâmetro da bolha.

Figura 32 – Velocidade ascensional de bolhas (v) versus diâmetro (d_b) gerados por Sam, Gomez e Finch (1996).



Fonte: Próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos neste trabalho. As seções 4.1 e 4.2 abordam o comportamento do ângulo de contato e diâmetro de bolhas, respectivamente, frente à variação da pressão manométrica, correlacionando-os com o racional adotado nesta pesquisa. A Seção 4.3 apresenta e discute os domínios hidrodinâmicos construídos tanto com dados obtidos da literatura como dados experimentais gerados por esta dissertação. A Seção 4.4 infere o comportamento de partículas grossas em colunas de flotação com base nos domínios hidrodinâmicos.

Para se reproduzir em escala de laboratório as pressões experimentadas pelas paredes externas de bolhas de ar (pressão externa) em diferentes alturas da hipotética coluna de flotação ilustrada na Fig. 20, variou-se a pressão manométrica aplicada pelo goniômetro DSA100HP na faixa de 0 a 300kPa à parede externa de bolhas cativas. A correspondência entre tais pressões é sumarizada na Tabela 5.

Tabela 5 – Correspondência entre pressão aplicada em laboratório versus pressão existente em hipotética coluna de flotação (pressão atmosférica ~ 93kPa).

Pressão manométrica (*) aplicada pelo goniômetro DSA100HP sobre a parede externa de bolhas cativas (kPa)	Pressão total (pressão hidrostática + pressão atmosférica) existente sobre a parede externa de bolhas que ascendem ao longo do eixo vertical de uma hipotética célula de coluna (Fig. 20) (kPa)
0	93
100	193
200	293
300	393

(*) Pressão manométrica = Pressão absoluta – Pressão atmosférica.

Fonte: Próprio autor.

4.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE O ÂNGULO DE CONTATO

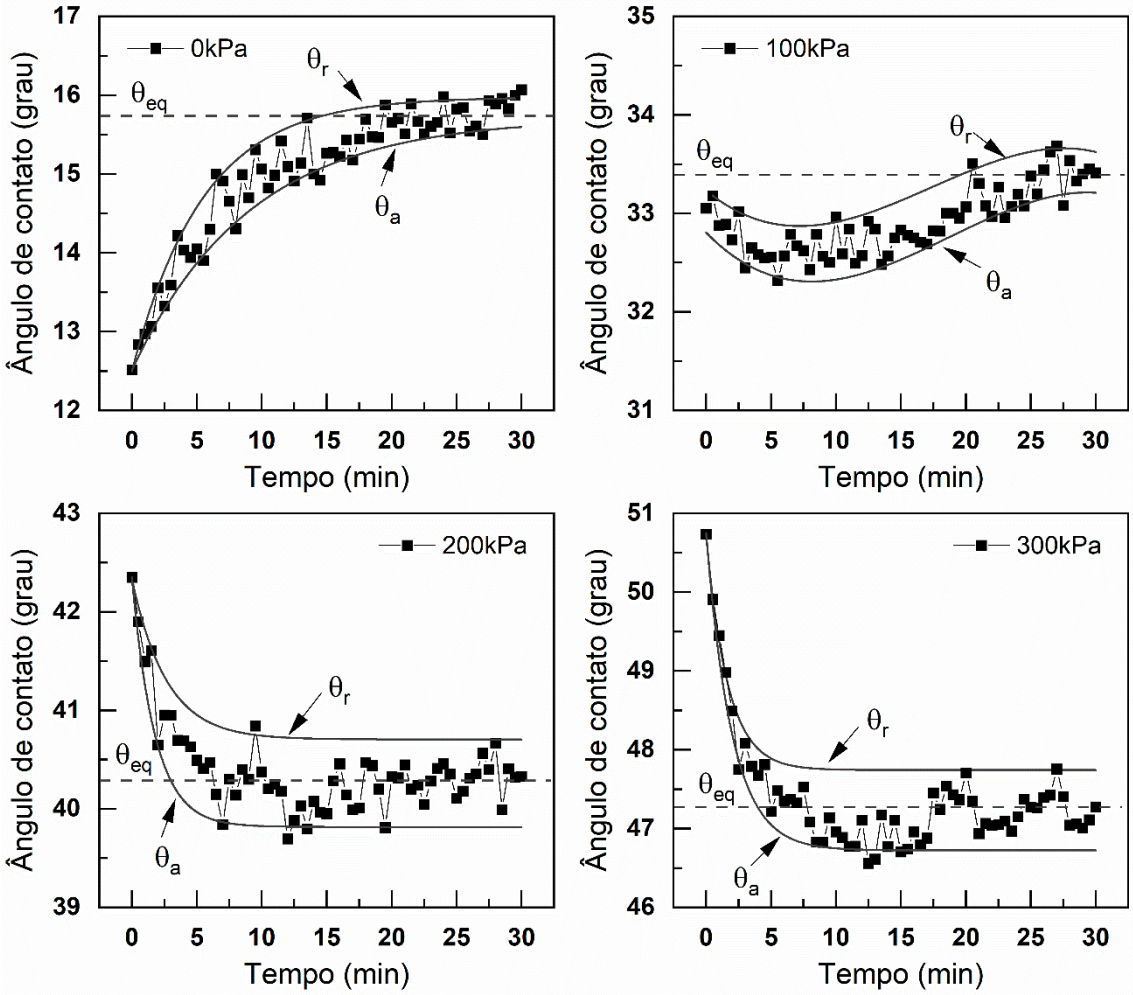
Nas colunas de flotação, a pressão externa às paredes das bolhas (pressão atmosférica + pressão hidrostática) foi reproduzida no sistema experimental desta dissertação através do ajuste da pressão manométrica (de 0 a 300 kPa) aplicada a bolhas cativas durante as medidas de ângulo de contato (θ). Assim, mediram-se

ângulos de contato em função do tempo para cada um dos valores de pressão manométrica (0 a 300kPa) adotados nos experimentos. A Fig. 33 exibe resultados de medidas de θ obtidos apenas com água destilada, enquanto a Fig. 34 apresenta valores de θ obtidos com soluções aquosas do surfactante Flotigam®EDA na concentração de 5mg/L (tensão superficial = 57,0mN/m).

Realizando-se medidas de θ à pressão ambiente (pressão manométrica = 0kPa), observa-se na Fig. 33 (tensão superficial = 72,8 mN/m) e Fig. 34 (tensão superficial = 57,0mN/m) que a magnitude de θ aumenta com o tempo até atingir o valor de equilíbrio (θ_{eq}). Por outro lado, sob pressões manométricas mais altas (intervalo de 100 a 300 kPa), os valores de θ são estritamente decrescentes com o tempo até atingir o valor de equilíbrio, independentemente de as medidas terem sido feitas na ausência (Fig. 33) ou presença de surfactante (Fig. 34). Conforme se comentou no item 3.3.4 desta dissertação, durante os experimentos, a bolha de ar era gerada sob pressão ambiente (pressão manométrica = 0kPa) e, após sua adesão à seção polida de quartzo, o sistema era submetido à pressão manométrica desejada (100, 200 ou 300 kPa). Deste modo, sob pressões manométricas mais altas (100, 200 ou 300 kPa), a bolha era intensamente pressionada contra a placa de quartzo e, talvez por isso, o ângulo de contato se mostre mais alto nos instantes iniciais, mas se tornando estritamente decrescente com o passar do tempo até atingir seu valor de equilíbrio. É interessante ressaltar que tal comportamento independe da presença (tensão superficial = 57,0 mN/m) ou ausência (tensão superficial = 72,8 mN/M) de surfactante. Todavia, uma única situação experimental exibiu comportamento anômalo: na presença de água pura, sob pressão manométrica de 100kPa, o ângulo de contato cai durante os primeiros 10 minutos, mas torna a subir até atingir o valor de equilíbrio. A explicação para a ocorrência dessa queda extrapola o escopo desta dissertação.

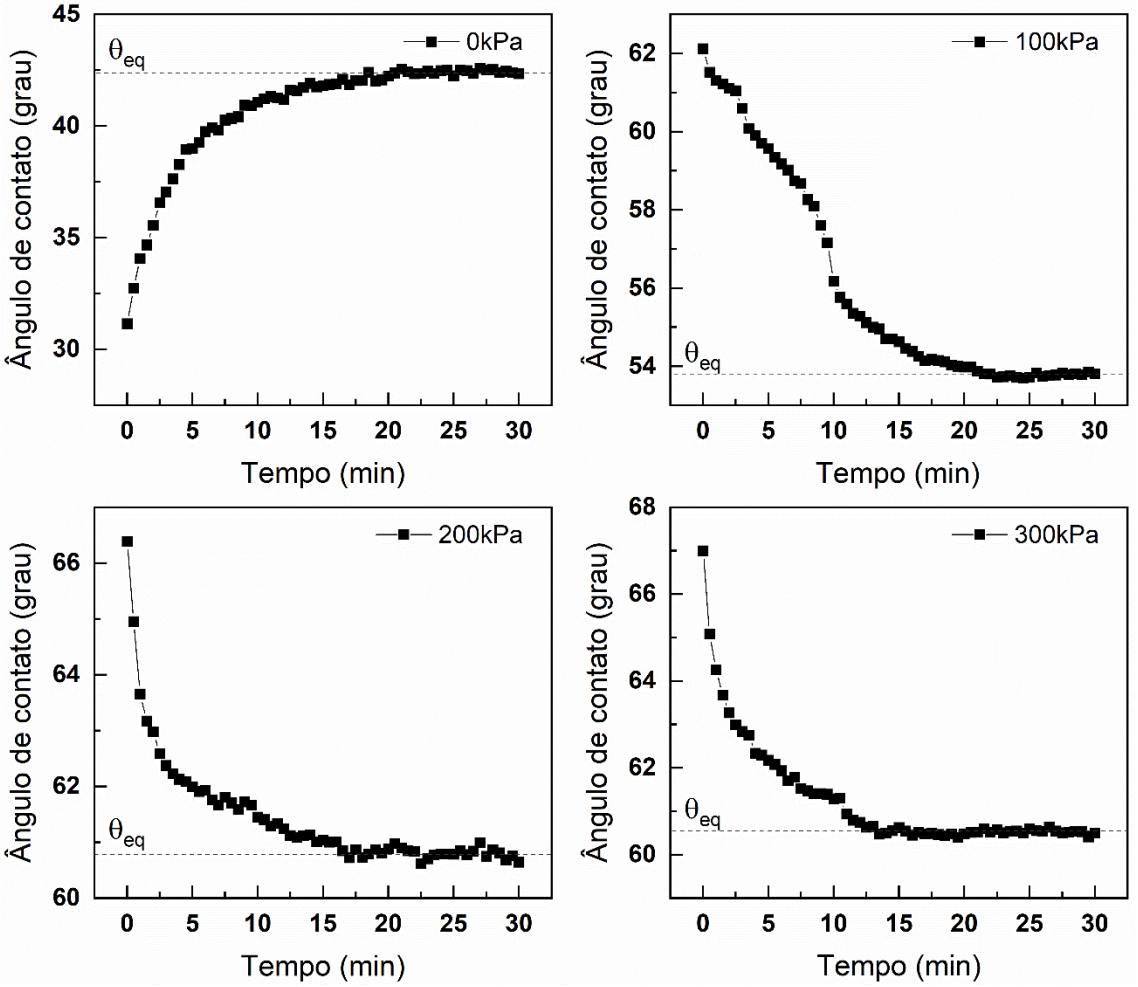
Ao comparar os resultados entre os perfis de ângulo de contato em função do tempo, na ausência (Fig. 33) e presença do surfactante Flotigam®EDA (Fig. 34), percebe-se que os ângulos de avanço (θ_a) e retrocesso (θ_r) não são tão nítidos na presença de Flotigam®EDA, ou seja, a histerese do ângulo é desprezível comparada com a que se observou em água pura. De acordo com Hanumantha Rao e Fosberg (1997), quando a interface mineral/solução contém espécies surfactantes nela adsorvidas, a bolha de ar estando fortemente aderida à superfície do mineral, não apresenta tanta mobilidade do que na situação em que não há surfactante no meio.

Figura 33 – Variação do ângulo de contato versus tempo na presença de água pura sob diferentes pressões manométricas (0 – 300kPa).



Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – Variação do ângulo de contato versus tempo na presença de solução contendo 5mg/L de Flotigam®EDA sob diferentes pressões manométricas (0 – 300kPa).



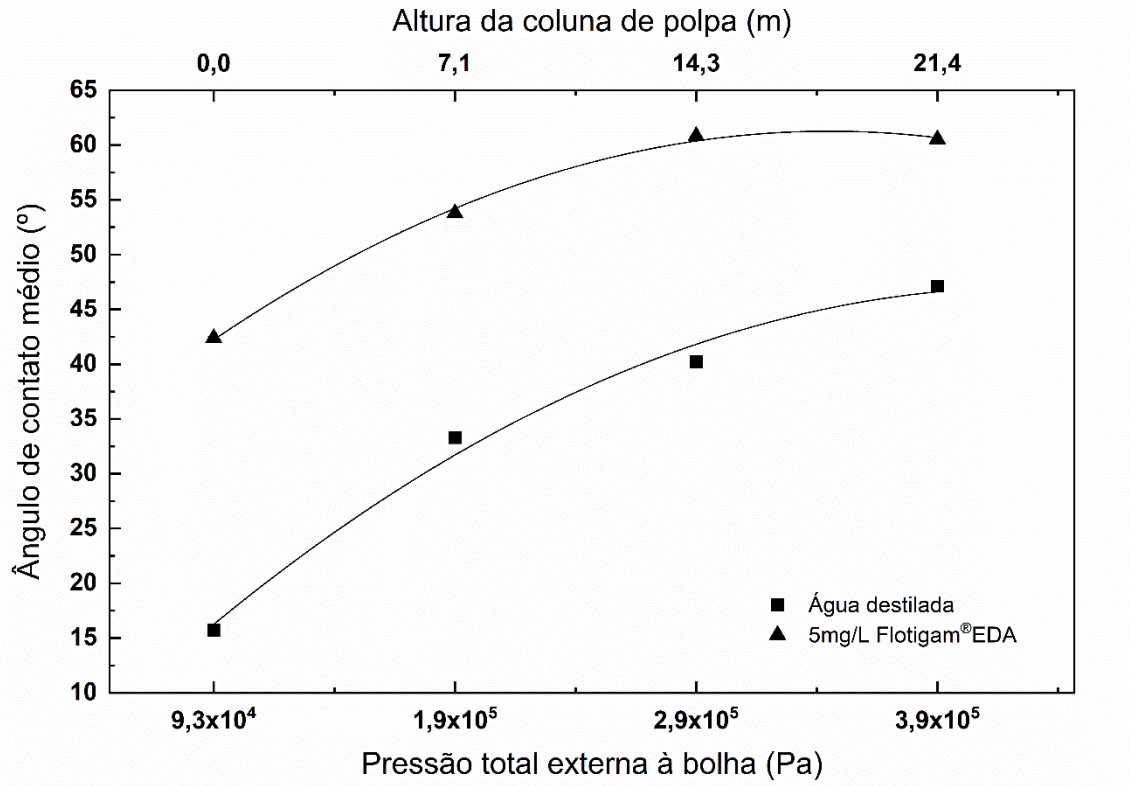
Fonte: Próprio autor.

Trazendo os valores de ângulo de contato (θ_{eq}) de quartzo versus pressão manométrica obtidos em escala de laboratório para a realidade da hipotética coluna ilustrada na Fig. 20, temos os resultados exibidos na Fig. 35, onde se plotou no eixo das abscissas a pressão total (pressão hidrostática + pressão atmosférica) externa às paredes das bolhas presentes na hipotética coluna.

Observa-se na Fig. 35 que na presença de água pura, o ângulo de contato do quartzo aumenta de (15,7 ± 0,2)º para (47,1 ± 0,3)º quando a pressão total varia de 93kPa (pressão ambiente) para 393kPa. Tais resultados indicam que um aumento na magnitude da pressão externa à bolha faz com que a fase gasosa (apolar) avance sobre a superfície do quartzo, mesmo que este seja um mineral naturalmente hidrofílico. Semelhante aumento do ângulo de contato com a pressão externa à bolha é observado para medidas de θ_{eq} realizadas na presença de solução de Flotigam®EDA (5mg/L), já que o valor de θ_{eq} cresce de (42,4 ± 0,2)º para (60,5 ± 0,1)º quando a

pressão externa à bolha é elevada de 93kPa para 393kPa. Os mais altos valores de θ_{eq} observados na presença de Flotigam®EDA do que somente com água pura se devem ao fato de tal produto atuar como agente coletor na flotação catiônica reversa de quartzo em meio básico (pH 10,5). Deste modo, sua adsorção na interface quartzo/solução e consequente aumento da magnitude do ângulo de contato era esperada.

Figura 35 – Efeito da pressão externa total à bolha (pressão atmosférica + pressão manométrica) sobre a magnitude do ângulo de contato.



Fonte: Próprio autor.

Partindo-se da constatação experimental de que o ângulo de contato da placa de quartzo aumenta à medida que se incrementa a pressão externa aplicada sobre o sistema (Fig. 35), pode-se inferir através da Lei de Young, ou Eq. (5), que a tensão superficial da água deveria aumentar. Devido ao fato de $\gamma_{S/G}$ e $\gamma_{S/L}$ serem independentes da pressão (visto que são grandezas de natureza eletromagnética), o produto $\gamma_{L/G}$ x $\cos\theta$ deverá permanecer constante para manter a igualdade expressa pela Eq. (5). Portanto, se o ângulo de contato (θ) aumentar em decorrência de um incremento na pressão, o seu cosseno ($\cos\theta$) diminuirá e, consequentemente, a magnitude da tensão superficial $\gamma_{L/G}$ deverá aumentar a fim de manter a igualdade na Eq. (5) (HANSEN; HAMOUDA; DENOYEL, 2000; JAEGER; PIETSCH, 2009;

WIEGAND; FRANCK, 1994). Todavia, nesta dissertação, a tensão superficial foi medida somente à pressão ambiente, visto não se dispor de equipamento adequado para medir tensão superficial sob pressão maior do que a ambiental.

Jaeger e Pietsch (2009) correlacionaram o valor da tensão interfacial óleo/água ($\gamma_{L/L}$) com a pressão externa aplicada a um sistema composto por óleo/água/arenito, simulando o que ocorre no interior de reservatórios de petróleo. Eles mostraram que, para uma variação de pressão de 300kPa (como é o caso desta dissertação) a tensão interfacial teve um aumento de somente 1%. Este valor é pequeno comparado aos 100% de aumento na magnitude de $\gamma_{L/L}$ quando aplicaram sobre o sistema uma pressão de 55.000kPa. Além disso, Wiegand e Franck (1994) afirmaram que a influência da pressão sobre a tensão interfacial é diferente para os sistemas líquido/líquido e líquido/gás. Sendo que para o primeiro, a tensão interfacial tende a aumentar com a pressão, enquanto que para o segundo, ela tende a diminuir.

Com base na constatação experimental (Fig. 35) de que o ângulo de contato aumenta em função da pressão externa aplicada à bolha de ar, podemos convir que: quando o agregado partícula/bolha ascende em uma coluna de flotação, estando ele sujeito a um alívio de pressão, terá seu ângulo de contato reduzido e, consequentemente, estará mais susceptível a se destacar da bolha de ar, caso as condições hidrodinâmicas favoreçam a ocorrência de tal fenômeno.

4.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE O DIÂMETRO DE BOLHAS

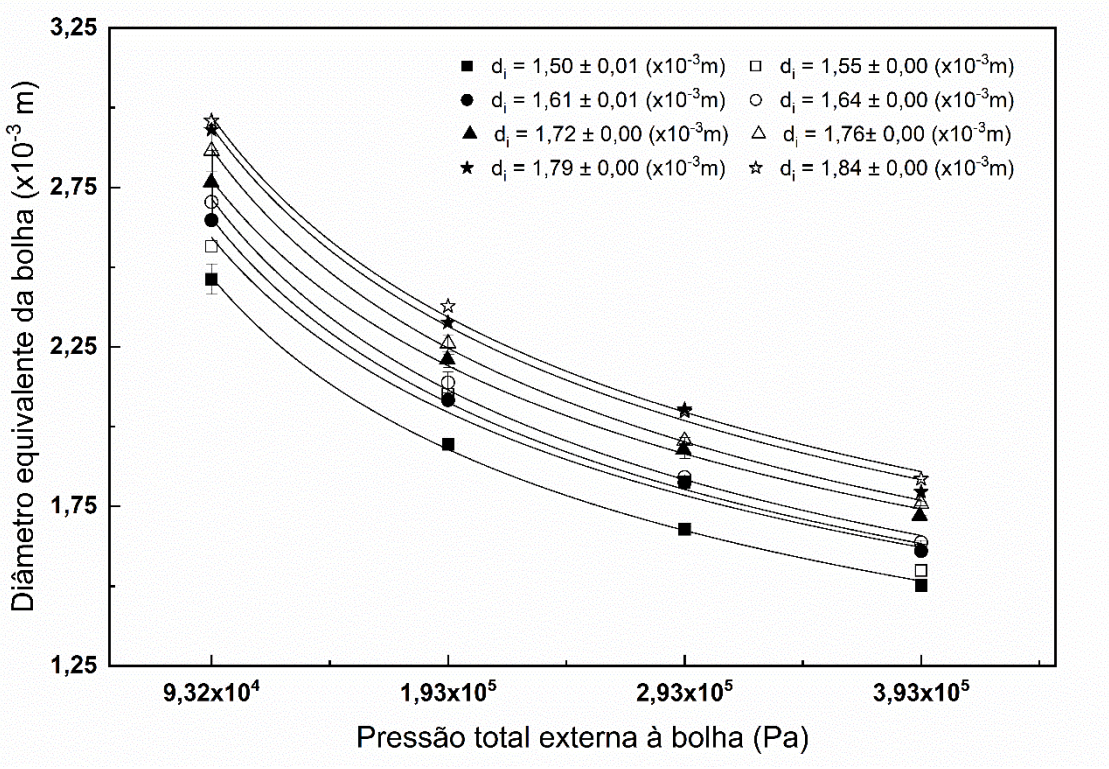
4.2.1 Na presença de água destilada

Tomando como referência a hipotética coluna de flotação ilustrada na Fig. 20, as bolhas estão submetidas a diferentes valores de pressão hidrostática (P_{hid}) em função da altura em que se encontram no interior do equipamento. À medida que as bolhas de ar ascendem da base em direção ao topo da célula, a espessura da coluna d'água sobre elas diminui, acarretando numa redução do valor de P_{hid}. Uma vez que a pressão externa às paredes da bolha (pressão total) constitui o somatório entre pressão hidrostática e pressão atmosférica (93kPa a 760m de altitude), no topo da coluna hipotética a pressão total (externa à bolha) equivale a 93kPa, visto que P_{hid} é nula, enquanto que no ponto em que as bolhas alimentam o sistema (base do equipamento) a pressão total externa à bolha é de 393kPa (P_{hid} = 300kPa + P_{atm} =

93kPa). Da base ao topo da coluna hipotética ilustrada na Fig. 20 temos aproximadamente 22m e, portanto, ao longo desses 22m, a pressão externa às bolhas (pressão total) diminui de 393 kPa ($3{,}93x10^5$ Pa) para 93kPa ($9{,}3x10^4$ Pa).

Uma vez que o diâmetro das bolhas varia com a pressão externa total de acordo com a Eq. (33), também chamada de Equação de Young-Laplace, mediu-se o diâmetro de bolhas (d_b) dentro do intervalo de 9,3 $x10^4$Pa até $3{,}93x10^5$Pa, simulando o que ocorre da base ao topo da hipotética coluna ilustrada na Fig. 20. Os resultados são apresentados na Fig. 36, onde verifica-se que um alívio da pressão externa de $3{,}93x10^5$Pa para $9{,}3x10^4$Pa implica num aumento do diâmetro das bolhas (d_b) da ordem de 64%. Numa célula mecânica, supondo que a distância entre base e topo seja de 3m, tal variação na magnitude de d_b seria inferior a 10%, ou seja, desprezível se comparada à esperada para coluna com 21m de zona de coleta. O contínuo aumento de d_b da base ao topo de uma coluna pode prejudicar o desempenho da flotação, visto que tal variável influencia a eficiência de coleta de partículas por bolhas de ar. Esta possibilidade será vista posteriormente em maior detalhe nesta dissertação, após apresentação e discussão de resultados complementares.

Figura 36 – Efeito da pressão total no diâmetro equivalente da bolha em água destilada.



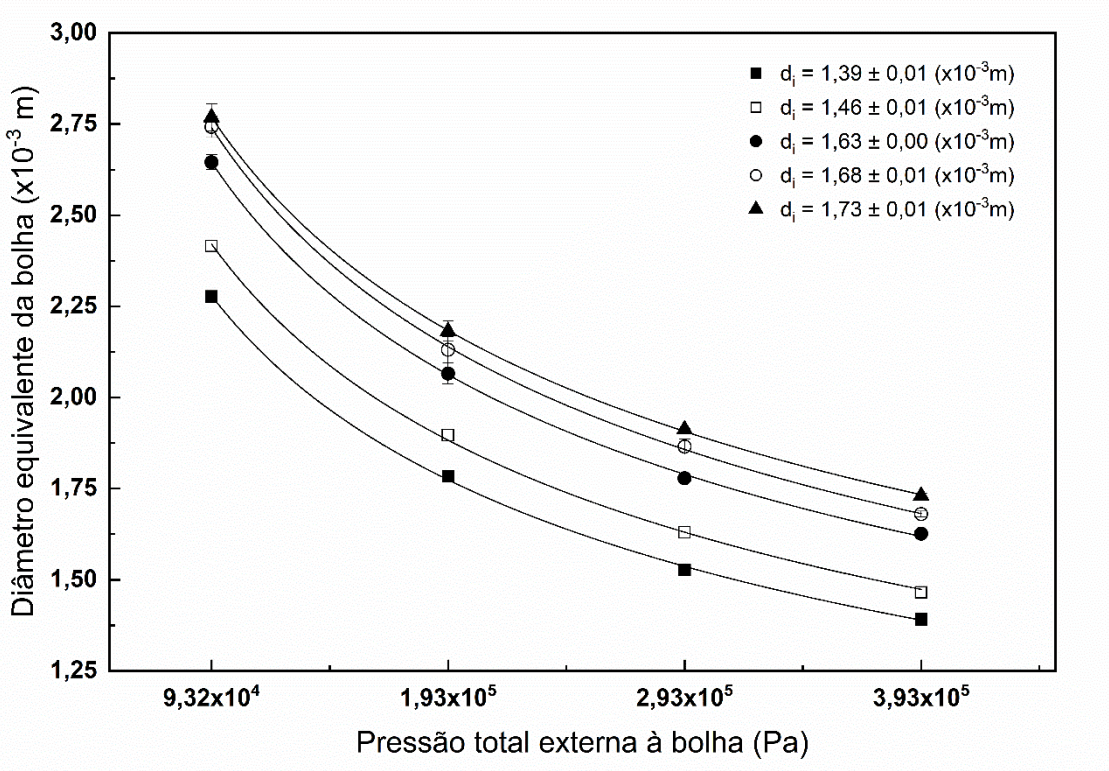
Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Na presença de Flotigam®EDA

Gerando-se bolhas de ar em solução de Flotigam®EDA (5mg/L) e, na sequência, medindo-se seu diâmetro (d_b) sob diferentes valores de pressão manométrica (de 0 a 300 kPa), obtiveram-se resultados que são expressos na Fig. 37, onde os valores de d_b são plotados em função da pressão total externa às bolhas.

Observa-se na Fig. 37 que a variação do diâmetro das bolhas é semelhante àquela apresentada pelas bolhas geradas na presença de água destilada. Isto significa que, na presença do coletor Flotigam®EDA, as bolhas geradas na base da coluna também cresceram conforme a pressão total externa diminuía. A bolha, ao atingir o topo da coluna, apresentou expansão média em torno de 63% em relação ao seu diâmetro inicial, coincidindo com o que se observou na presença de água pura: aumento de 64%.

Figura 37 – Efeito da pressão total no diâmetro equivalente da bolha na presença de Flotigam®EDA.



Fonte: Próprio autor.

O produto Flotigam®EDA, além de atuar como coletor de quartzo (adsorção na interface mineral/solução), também age como espumante (adsorção na interface ar/solução). Por isto, além de reduzir a tensão superficial da água, ele também pode

contribuir para a redução no tamanho das bolhas geradas (BRAGA, 2015). A influência do produto Flotigam®EDA no diâmetro inicial das bolhas é ilustrado na Tabela 6, verificando-se que: i) quando as bolhas foram geradas na presença de água pura, elas exibiram diâmetro inicial (d_i) na faixa de 1,50 a 1,84mm; ii) na presença de solução de Flotigam®EDA (5mg/L), as bolhas geradas apresentaram d_i na faixa de 1,39 a 1,73mm.

Tabela 6 – Diâmetro das bolhas geradas (diâmetro inicial) em água pura versus solução de Flotigam®EDA (5mg/L).

Meio em que as bolhas foram geradas	Tensão superficial (mN/m)	Diâmetro inicial (d_i) das bolhas geradas (mm)
Água pura	72,8	De 1,50 a 1,84
Solução de Flotigam®EDA	57,0	De 1,39 a 1,73

Fonte: Próprio autor.

No sistema experimental desta dissertação, as bolhas eram geradas em batelada por injeção de ar no meio aquoso (água pura ou solução de Flotigam®EDA) através do orifício de uma agulha que exibia diâmetro interno de 0,8mm. No entanto, as bolhas produzidas apresentaram diâmetro (d_i) muito superior a 0,8mm (Tabela 6), ou seja: 1,50mm $\leq$ di $\leq$ 1,84mm em água pura versus 1,39mm$\leq$ di $\leq$1,73mm na presença de solução de Flotigam®EDA (5mg/L). Segundo Cho e Laskowski (2002), quando a bolha é gerada por *sparger* de um único orifício, o tamanho da bolha produzida (d_i) depende apenas do diâmetro interno do orifício e não da concentração de surfactante (tensão superficial). Tal informação não é coerente com os resultados obtidos pelo nosso sistema experimental, visto que bolhas geradas em água pura (72,8mN/m) versus solução de surfactante (57,0 mN/m) geraram bolhas com diâmetro inicial (d_i) em intervalos distintos (Tabela 6). De fato, a geração de bolhas através da passagem de ar por *spargers* gera diâmetros iniciais (d_i) de forma aleatória e não determinística (TUFAILE, 2000), embora isto não queira dizer que não seja possível prever intervalos de d_i que sejam característicos para cada sistema particular de geração de bolhas (TAN et al., 2013).

4.3 DIAGRAMA DOS DOMÍNIOS HIDRODINÂMICOS

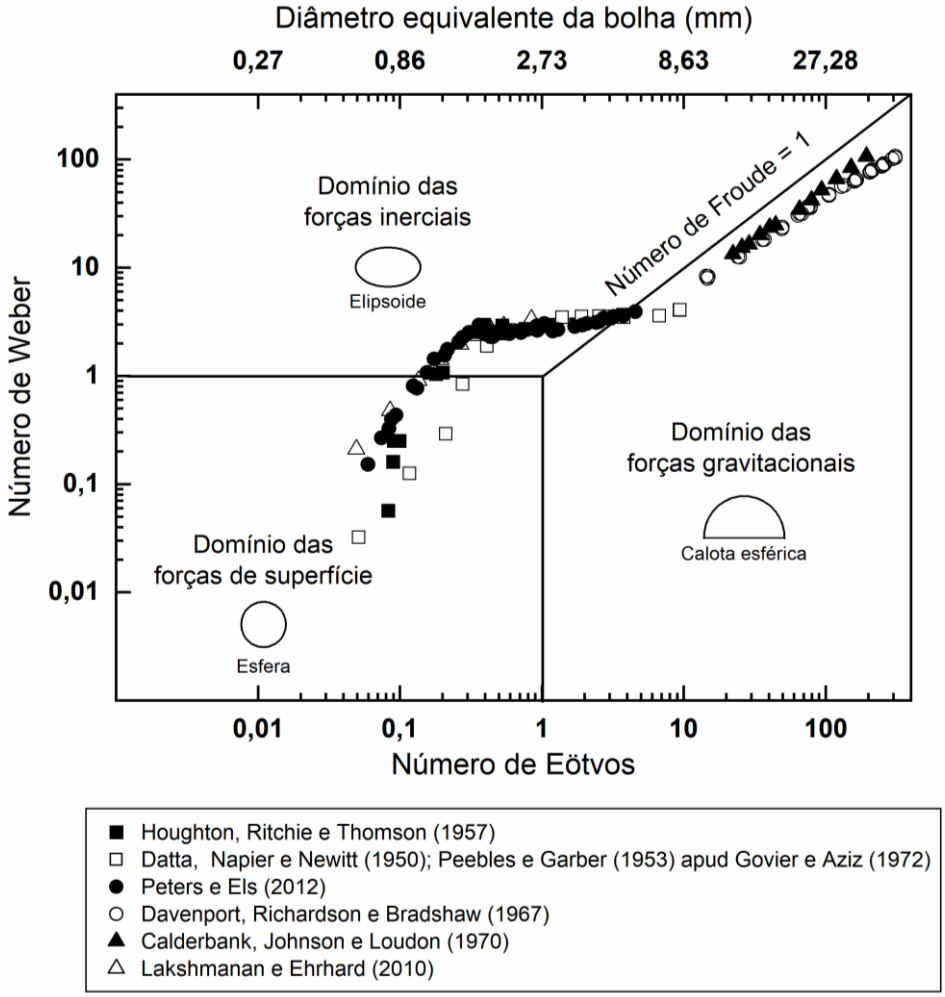
Para se construir diagramas hidrodinâmicos do tipo Número de Weber (We) versus Número de Eötvos (Eo), é necessário conhecer o diâmetro das bolhas (d_b) e sua velocidade ascensional (v), assim como a massa específica (ρ) e tensão superficial (γ) do meio em que tais bolhas se movimentam (água pura ou solução de Flotigam®EDA). Os valores dessas variáveis devem alimentar Eq. (28) e Eq. (29) para calcular Eo e We, respectivamente. Eles também devem alimentar a Eq. (30) para se determinar a fronteira entre forças inerciais e gravitacionais, ou seja, o Número de Froude (Fr). Desse elenco de variáveis, somente os valores de velocidade ascensional (v) das bolhas não foi determinado experimentalmente. Por isto, se fez necessário encontrar tais informações na literatura.

4.3.1 Diagramas construídos somente com dados da literatura

A Fig. 38 apresenta o diagrama We versus Eo para bolhas de ar que ascendem em água pura. O limite entre forças inerciais e gravitacionais é definido pela reta Fr = 1. Os valores de We, Eo e Fr foram calculados em função do diâmetro de bolhas (d_b) e sua velocidade ascensional (v) que são apresentados na Fig. 14 (Seção 2.5). Tais dados foram publicados por Clift, Grace e Weber (1978).

Com relação ao formato das bolhas (esferas, elipsoides ou calotas esféricas), observa-se na Fig. 38 que bolhas de formato esférico ocorrem sob o domínio das forças superficiais (Eo < 1 e We < 1); elipsoides ocorrem sob o domínio das forças inerciais (We > 1, Fr > 1) e calotas esféricas sob o domínio de forças gravitacionais (Eo > 1 e Fr < 1).

Figura 38 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos das bolhas em água pura.

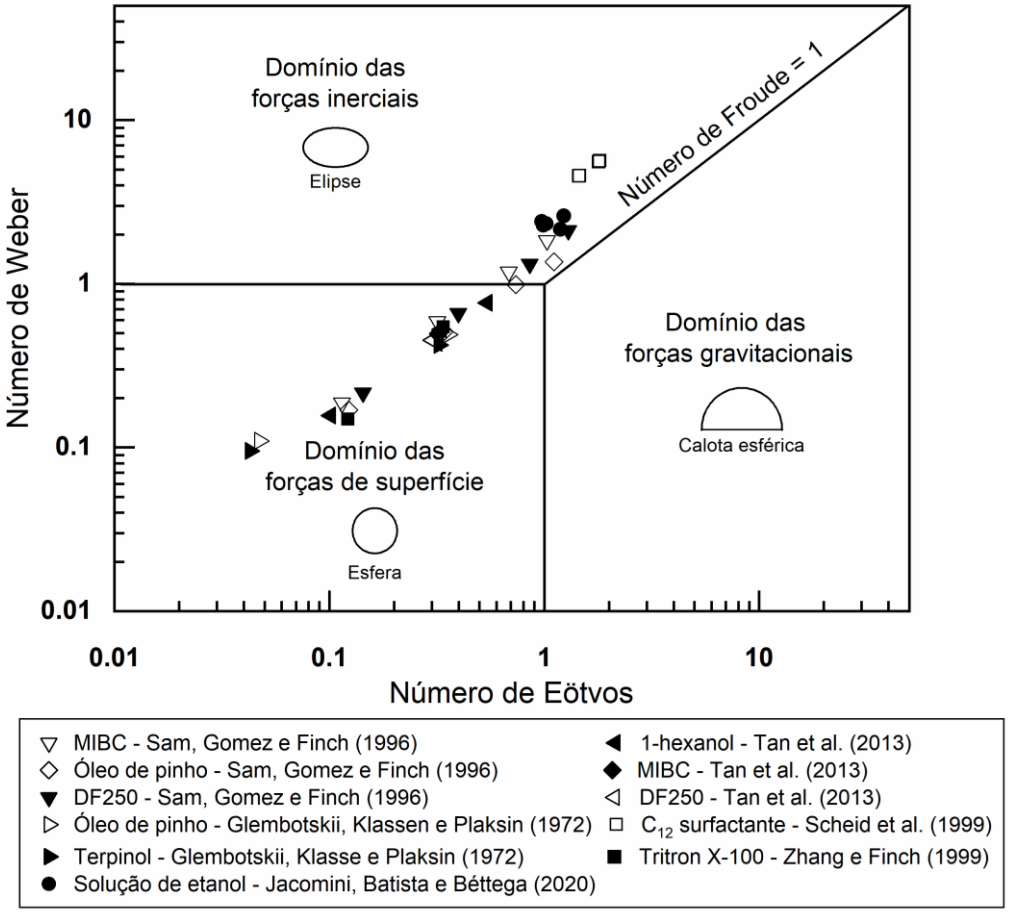


Fonte: Próprio autor.

Ainda na Fig. 38, quando se aborda o tamanho das bolhas (diâmetro equivalente), observa-se que bolhas esféricas ocorrem quando d_b < 1mm. Elas se encontram sob o domínio das forças de superfície. À medida que as bolhas ascendem nas colunas, aumentando seu diâmetro equivalente devido ao alívio de pressão, sua esfericidade diminui, assumindo o formato elipsoides. Isso ocorre quando o número de Weber das bolhas ultrapassa uma unidade. Neste momento as forças inerciais passam a prevalecer. A partir de 6mm de diâmetro as bolhas adquirem formato de calota esférica, passando a serem governadas pelas forças gravitacionais.

Diferentemente do que acontece para a condição de água pura, na presença de surfactantes (metil isobutil carbinol, óleo de pinho, DF250, terpineol, hexanol, Triton X100), temos os resultados exibidos na Fig. 39.

Figura 39 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos das bolhas na presença de surfactante.



Fonte: Próprio autor.

Clift, Grace e Weber (1978) abordaram a hidrodinâmica das bolhas ascendentes somente através do Número de Eötvos. Assim, bolhas apresentam formato esférico para Eo < 0,4. Através de nossos cálculos, verificamos que essa condição exibe We < 1. A partir deste valor, as bolhas apresentam formato elipsoide. Segundo Sam, Gomez e Finch (1996) o formato da bolha sofre uma transição de esférica para elipsoide, quando seu diâmetro se encontra no intervalo entre 1,5 e 2,2mm (0,4 < Eo < 0,86). Nossos cálculos indicam que tal situação apresenta We > 1 para a maior parte dos resultados, justificando o uso não somente do Número de Eötvos, mas também o Número de Weber para caracterizar a hidrodinâmica das bolhas em colunas. Até atingir esta região de transição, as bolhas estão sob o domínio das forças de superfície. Todavia, ao cruzar a linha We = 1, as forças inerciais passam a dominar o sistema, conforme mostra a Fig. 39.

Comparando-se o diâmetro máximo de bolha (d_{max}) que se encaixa no domínio das forças de superfície na ausência (Fig. 38) versus presença (Fig. 39) de surfactantes, observa-se que: i) d_{max} = 1mm na ausência de surfactantes ii) na

presença de surfactantes, o diâmetro máximo foi 200% superior (d_{max} = 2,2mm). Esta nítida diferença é justificada pelo fato de que bolhas de ar geradas em água pura apresentam superfície móvel, visto que não possuem surfactantes nela adsorvidos e, consequentemente, são menos resistentes às forças cisalhantes. Com a adição de surfactante ocorre a imobilização e arredondamento da superfície da bolha devido ao acúmulo de suas moléculas na interface líquido/ar. Além disso, as bolhas oferecem maior resistência ao fluxo de água, aumentando o coeficiente de arrasto (SAM; GOMEZ; FINCH, 1966). Portanto, o contínuo aumento do diâmetro da bolha a partir desses diâmetros críticos (1mm x 2mm) tornam as bolhas vulneráveis às forças de cisalhamento. Ao levar em consideração uma coluna de flotação, o constante aumento do diâmetro da bolha ao longo do seu eixo vertical pode provocar uma mudança no regime de fluxo, podendo sair do regime ideal, *bubbly flow*, para o regime indesejado, *churn turbulent flow* (SAM; GOMEZ; FINCH, 1996)

4.3.2 Diagrama construído com dados da dissertação e literatura

O diagrama We versus Eo apresentado na Fig. 40 foi construído com os valores de diâmetro equivalente de bolha (d_b) que foram medidos durante o desenvolvimento experimental desta dissertação sob pressão manométrica na faixa de 0 a 300 kPa e na presença de solução de Flotigam®EDA (5mg/L) que exibia tensão superficial de 57,0 mN/m. Tais valores de d_b são apresentados na Fig. 37.

Os valores da velocidade ascensional das bolhas (v) foram inferidos através da Eq. (35) que foi obtida a partir de dados experimentais publicados por Sam, Gomez e Finch (1996) na presença de soluções de surfactantes que exibiam tensão superficial de 55mN/m. Tais dados experimentais se mostraram aderentes (*curve fitting* com R^2 = 0,98) a um modelo exponencial cuja representação gráfica é ilustrada pela Fig. 32. Levando-se valores de d_b medidos pelo trabalho experimental desta dissertação na Eq. (35), obtiveram-se os valores de velocidade ascensional das bolhas (v) que são exibidos na Tabela 7.

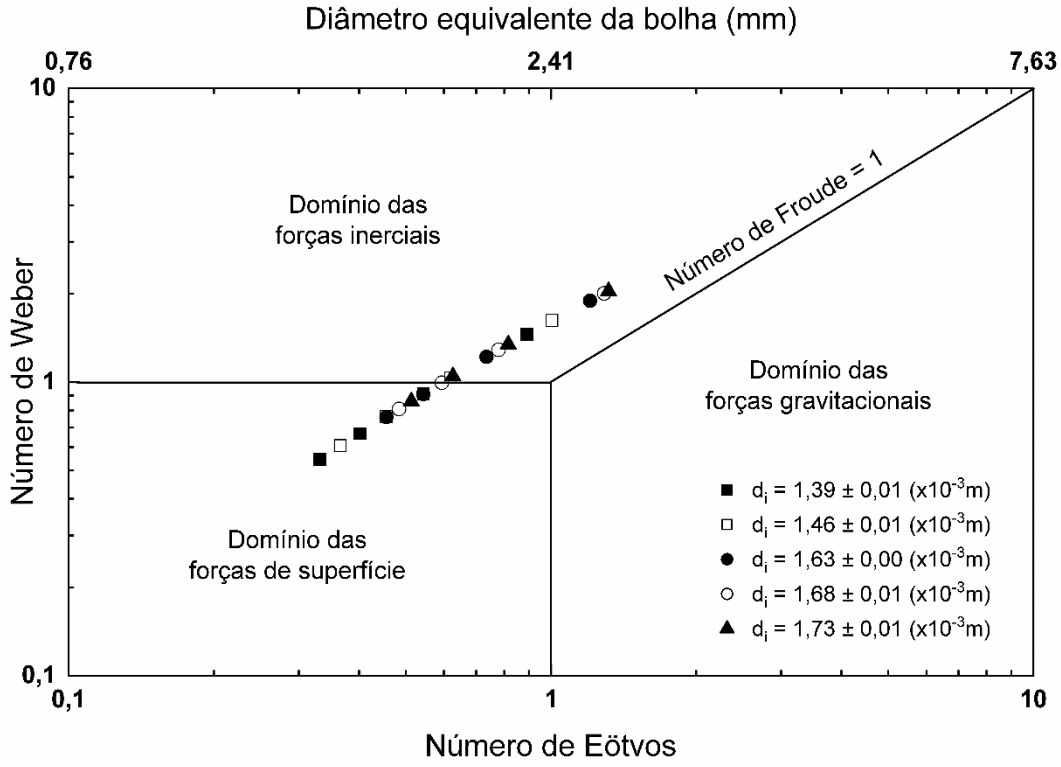
Tabela 7 – Velocidade ascensional das bolhas (v) relativos aos valores de d_b medidos nesta dissertação.

Diâmetro equivalente das bolhas (*) (mm)	Velocidade ascensional das bolhas (**) (cm/s)
1,39	14,96
1,53	15,78
1,78	17,12
2,28	19,10
1,46	15,41
1,63	16,34
1,90	17,63
2,42	19,55
1,63	16,32
1,78	17,09
2,07	18,34
2,65	20,19
1,68	16,60
1,86	17,49
2,13	18,59
2,74	20,44
1,73	16,86
1,91	17,70
2,18	18,77
2,77	20,50

(*) Reportados na Fig. 37. (**) Obtidos através da Eq. 35: $v = 23{,}85 * (1 - e^{-0{,}71 d_b})$.
Fonte: Próprio autor.

Verifica-se no diagrama da Fig. 40 que as bolhas estão sob o domínio das forças de superfície até, aproximadamente, Eo = 0,59, o que corresponde a bolhas com diâmetro máximo de 1,86mm. Para diâmetros superiores, as forças inerciais se sobrepõem às forças de superfície, fazendo com que as bolhas de ar sofram influência preponderante de forças inerciais (cisalhamento). Como se viu anteriormente, tais forças inerciais são capazes de deformar o hábito esférico para elipsoidal.

Figura 40 – Diagrama dos domínios hidrodinâmicos das bolhas na presença de Flotigam®EDA.



Fonte: Próprio autor.

4.4 APLICAÇÃO DOS DOMÍNIOS HIDRODINÂMICOS AO RACIONAL DA PESQUISA

Conforme se viu na revisão bibliográfica, para que partículas grossas apresentem alta recuperação na flotação, faz-se necessário que estas, após adesão às bolhas de ar, não se soltem das mesmas (JOWETT, 1980; CRAWFORD; RALSTON, 1988; CHENG; HOLTHAM, 1995; GAUTAM; JAMESON, 2019). Mais ainda, são as forças superficiais (como a pressão capilar) que asseguram que partículas hidrofóbicas não se destaquem das bolhas, reportando-se ao *overflow* das células de flotação (SCHULZE, 1984). Portanto, espera-se que o agregado formado entre partículas grossas e bolhas de ar seja mais susceptível à destruição em regiões das células de coluna onde forças inerciais ou gravitacionais preponderem em detrimento das forças superficiais (GAUTAN; JAMESON, 2019). Desta forma, vinculando os resultados apresentados pela Fig. 40 ao racional adotado neste trabalho focado na flotação catiônica reversa de quartzo a partir de minério de ferro (Seção 3.1), é possível determinar qual altura da hipotética coluna de flotação (Fig. 20) que

corresponde ao limite entre o domínio das forças superficiais e inerciais (We = 1) para cada diâmetro de bolha que é gerado na base de tal coluna (diâmetro inicial). Tal altura pode ser denominada de "Altura Crítica" ($h_{crítica}$), visto que separa o domínio das forças superficiais (que mantêm bolha e partícula unidas) do domínio das forças inerciais (que trabalham no sentido de soltar as partículas das bolhas). É o que ilustra a Fig. 41.

Os resultados apresentados na Fig. 41 indicam que:

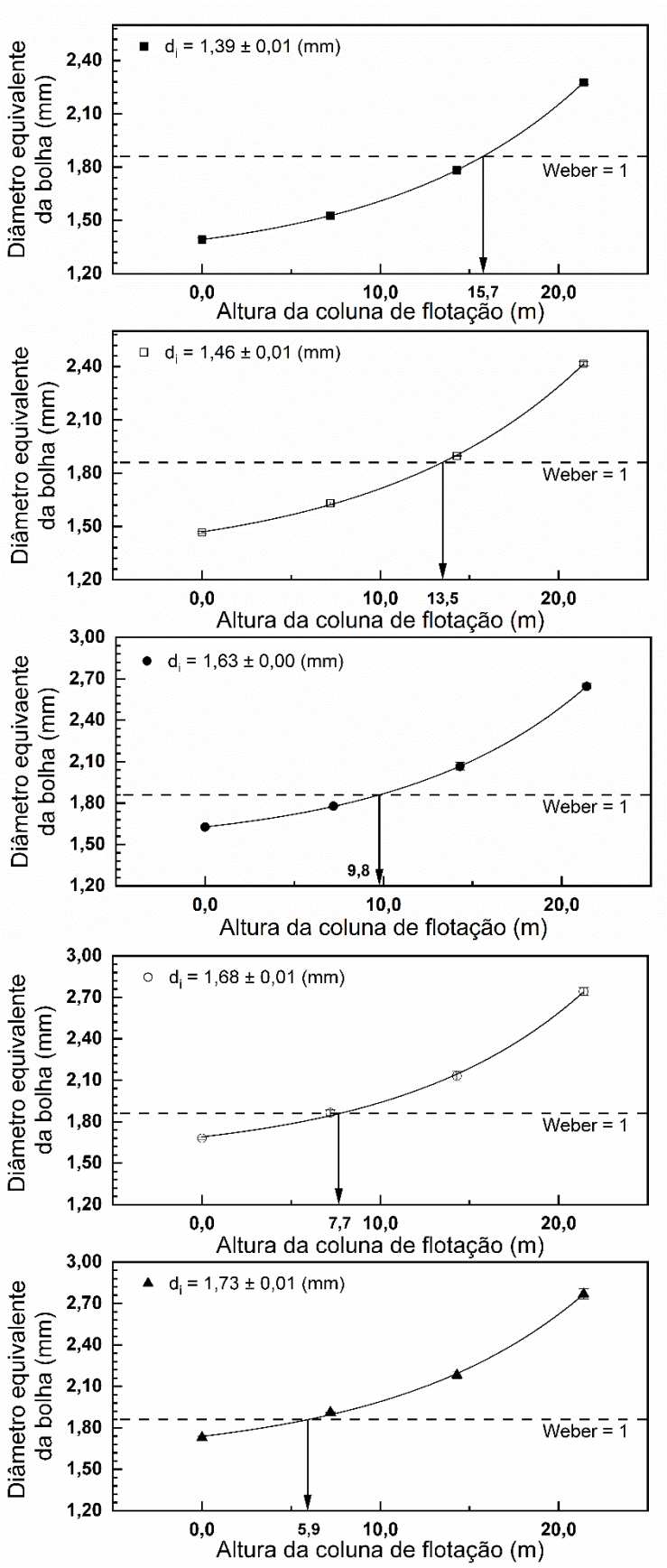
i. Se uma bolha for gerada na base da coluna hipotética com diâmetro inicial de d_i = 1,39mm, quando ela ascender a cotas acima de 15,7m em tal coluna, experimentará forças inerciais (cisalhamento) superiores às forças superficiais (responsáveis pela preservação da adesão partícula/bolha). Trata-se de um indicativo de que, em cotas superiores a 15,7m, partículas grossas serão mais susceptíveis de se destacar das bolhas, prejudicando sua flotação ($h_{crítica}$=15,7m);

ii. Bolhas com diâmetro inicial (d_i) de 1,46mm x 1,63mm x 1,68mm e 1,73mm adentrarão o domínio das forças inerciais quando ultrapassarem as seguintes cotas (alturas críticas) da coluna hipotética, respectivamente: 13,5m x 9,8m x 7,7m e 5,9m;

iii. Na hipotética coluna de flotação ilustrada na Fig. 20, para cada diâmetro de bolha gerado na base da célula (d_i) há um valor de altura crítica ($h_{critica}$), acima do qual a hidrodinâmica da célula não favorece a flotação de partículas grossas de quartzo, visto que forças inerciais (cisalhamento) são preponderantes sobre forças superficiais (que contribuem para manter a união entre partícula e bolha.

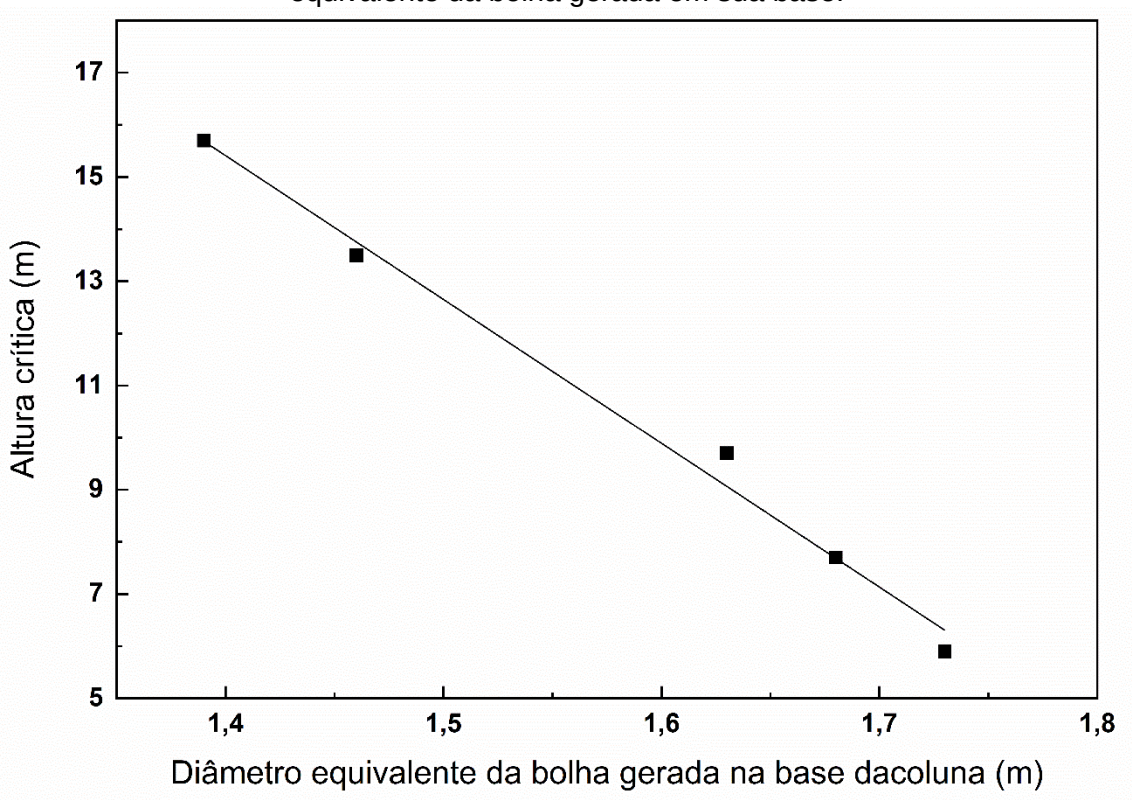
Plotando-se os valores de $h_{crítica}$ em função do diâmetro equivalente inicial das bolhas geradas na base da coluna, tem-se os resultados exibidos na Fig. 42. Nela verifica-se que quanto maior for o diâmetro equivalente da bolha gerada na base da coluna (diâmetro inicial – d_i) menor será o valor da altura crítica ($h_{crítica}$). Deste modo, preservação do agregado partícula/bolha na coluna hipotética (Fig.20) somente será garantido (forças superficiais predominando sobre forças inerciais) até a altura de 15,7m caso a bolha gerada na base apresente diâmetro equivalente de 1,39mm. Como o início da camada de espuma ocorre na cota (altura) de 22m, há risco das partículas grossas de quartzo se destacarem das bolhas muito antes de atingirem a camada de espuma e serem removidas no transbordo da célula.

Figura 41 – Comportamento da bolha em função da altura para diferentes diâmetros iniciais para flotação de minério de ferro.



Fonte: Próprio autor.

Figura 42 – Variação da altura crítica da coluna de flotação em função do diâmetro equivalente da bolha gerada em sua base.



Fonte: Próprio autor.

A lei matemática que relaciona a altura crítica ($h_{crítica}$) com o diâmetro das bolhas geradas na base da coluna (diâmetro inicial – d_i) é representada pela Eq. (36) ($R^2 = 0,99$). Ela pode ser usada para indicar qual deve ser o diâmetro inicial de bolhas que permitirá que o agregado partícula/bolha percorra toda a altura da coluna hipotética sem entrar no domínio das forças inerciais.

$$h_{crítica} = -27,58 * d_i + 54,03 \quad (36)$$

Sendo:

$h_{crítica}$ a altura crítica;

d_i o diâmetro inicial.

5 CONCLUSÕES

Dentro do universo desta investigação, verificou-se que:

i. À medida que o agregado partícula/bolha ascende em uma coluna de flotação, devido ao constante alívio de pressão ao qual se encontra sujeito, seu ângulo de contato diminui de (47,1 ± 0,3)º para (15,7º ± 0,2)º em água destilada e de (60,5 ± 0,1)º para (42,4 ± 0,2)º na presença de Flotigam®EDA. Por esse motivo, o agregado partícula/bolha está mais vulnerável ao rompimento, caso as condições hidrodinâmicas favoreçam a ocorrência de tal fenômeno;

ii. O diâmetro da bolha de ar (d_b) gerada na base de uma coluna de flotação aumenta com alívio da pressão externa (P_e) ao longo de sua trajetória vertical ascendente. Tal aumento é da ordem de 60% tanto para bolhas em água pura quanto para aquelas presentes em solução de 5mg/L de Flotigam®EDA;

iii. Bolhas de ar de até 1,86mm de diâmetro estão sob o domínio das forças de superfície (Eo < 0,59 e We < 1) que favorece a preservação do agregado partícula/bolha. Todavia, o contínuo aumento do diâmetro das bolhas a partir deste valor as tornam vulneráveis às forças de cisalhamento, isto é, as forças inerciais se sobrepõem às forças superficiais. Tal situação pode favorecer uma o rompimento do agregado partícula/bolha;

iv. Para cada diâmetro de bolha gerado na base da hipotética coluna de flotação é possível determinar uma altura crítica ($h_{crítica}$) a qual corresponde ao limite entre o domínio das forças superficiais e inerciais. Desta forma, bolhas de diâmetro inicial (d_i) iguais a 1,39; 1,46; 1,63; 1,68 e 1,73mm atingiram $h_{crítica}$ em, aproximadamente, 15,7; 13,5; 9,8; 7,7 e 5,9m, nesta ordem.

v. $h_{crítica}$ é dependente do tamanho inicial da bolha, ou seja, quanto maior o d_b gerada na base da coluna, menor será a $h_{crítica}$. Por esse motivo há risco das partículas grossas de quartzo se destacarem das bolhas de ar antes mesmo de atingir a camada de espuma e serem removidas no transbordo da célula.

REFERÊNCIAS

AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. **International Journal of Mineral Processing**, 1985.

AHMED, N.; JAMESON, G. J. Flotation Kinetics. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n. 1–4, p. 77–99, 1989.

AQUINO, J. A. **Estudo de flotação em coluna convencional, agitada e de recheio**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

AQUINO, J. A.; OLIVEIRA, M. L. M.; FERNANDES, M. D. Flotação em Coluna. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**, 5ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM, 2010, p. 515 – 556.

BAZIN, C.; PROULX, M. Distribution of reagents down a flotation bank to improve the recovery of coarse particles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 61, n. 1, p. 1–12, 2001.

BRAGA, A. S. **Medidas de dispersão de gás em célula mecânicas industriais e seus condicionantes**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

BRAGA, A. S; SOUZA PINTO, T. C.; MATAI, P. H. L. S.; LEAL FILHO, L. S. Concentração micelar críica concentração crítica de coalescência de reagentes de flotação. **Holos**, v. 7, p. 140–147, 2015.

CALDERBANK, P. H.; JOHNSON, D. S. L.; LOUDON, J. Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquids. **Chemical Engineering Science**, v. 25, n. 2, p. 235–256, 1970.

CHAU, T. T. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 3, p. 213–219, 2009.

CHAU, T. T.; BRUCKARD, W. J.; KOH, P. T. L.; NGUYEN, A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, n. 2, p. 106–115, 2009.

CHENG, T. W.; HOLTHAM, P. N. The particle detachment process in flotation. **Minerals Engineering**, 1995.

CHO, Y. S.; LASKOWSKI, J. S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, v, 64, p. 69–80, 2002.

CLIFT, R.; GRACE, J. R.; WEBER, M. E. **Bubbles, Drops and Particles**. New York: Academic Press, 1978, 380p.

CRAWFORD, R.; RALSTON, J. The influence of particle size and contact angle in

mineral flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 23, n. 1–2, p. 1–24, 1988.

DAI, Z.; DUKHIN, S.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, p. 275–292 1998.

DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle – Bubble Attachment in Mineral Flotation. v. 76, p. 70–76, 1999.

DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle-bubble collision models - a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2, p. 231–256, 2000.

DARABI, H.; KOLEINI, S.M. J.; DEGLON, D.; REZAI, B., ABDOLLAHY, M. Investigation of bubble-particle interactions in a mechanical flotation cell, part 1: Collision frequencies and efficiencies. **Minerals Engineering**, v. 134, n. January, p. 54–64, 2019.

DATTA, R. L.; NAPIER, D. H.; NEWITT, D. M. The properties and behavior of gas bubbles formed at a circular orifice. **Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)**, v. 14, p. 3–16, 1950.

DAVENPORT, W. G.; RICHARDSON, F. D.; BRADSHAW, A. V. Spherical cap bubbles in low density liquids. **Chemical Engineering Science**, v. 22, n. 9, p. 1221–1235, 1967.

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

DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S. S. Theory of flotation of small and medium-size particles. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 70, p. 221–246, 1961.

DOBBY, G. S.; FINCH, J. A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. **International Journal of Mineral Processing**, v. 21, n. 3–4, p. 241–260, 1987.

DUAN, J.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1–4, p. 227–237, 2003.

DUKHIN, S. S.; MILLER, R.; LOGLIO, G. Physico-chemical hydrodynamics of rising bubble. **Studies in Interface Science**, v. 6, p. 367–432, 1998.

ESKANLOU, A.; KHALESI, M. R.; MIRMOGADDAM, M., CHEGENI, M. H., HASSAS, B. V.Investigation of trajectory and rise velocity of loaded and bare single bubbles in flotation process using video processing technique. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 54, n. 11, p. 1795–1802, 2019.

FINCH, J. A.; XIAO, J.; HARDIE, C.; GOMEZ, C. O. Gas dispersion properties: bubble surface area flux and gas holdup. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 4, p. 365–372, 2000.

FINCH, J. A.; DOBBY, G. S. **Column flotation**. Oxford: Pergamon Press, 1990, 198p.

FLINT, I. M.; BURSTEIN, M. A. FLOTATION | Froth Processes and the Design of Column Flotation Cells. In: **Encyclopedia of Separation Science**, Elsevier, 2000, 1521–1527.

FLINT, L. R.; HOWARTH, W. J. The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles. **Chemical Engineering Science**, v. 26, n. 8, p. 1155–1168, 1971.

FOWKES, F.M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 66, p. 383, 1962.

FOWKES, F. M Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v. 56, n. 12, p. 40–50, 1964.

FUERSTENAU, D. W. Fine particle flotation. In: SOMASUNDARAM, P. (Ed), **Fine Particles Processing**. p. 669–705, 1980.

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. Chemistry of flotation, New York: AIME, 1985,177p.

GARIBAY, R. P.; ACEVEDO, P. M. G.; SALAS, A. U.; ALONSO, F. N. Effect of collection zone height and operating variables on recovery of overload flotation columns. **Minerals Engineering**, 2002.

GAUTAM, S.; JAMESON, G. J. The detachment of particles from bubbles at various locations in a turbulent flotation cell. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 316–325, 2019.

GLEMBOTSKII, V. A.; KLASSEN, V. I.; PLAKSIN, I. N. **Flotation**. New York: Primary Sources, 1972.

GOVIER, G. W.; AZIZ, K. Vertical flow of gas-liquid and liquid-liquid mixtures. In: GOVIER, G. W.; AZIZ, K. **The flow of complex mixtures in pipes**. New York: Van Nostrand-Reinhold Company, 1972, cap. 4, p. 362–387.

GRANO, S. Effect of impeller rotational speed on the size dependent flotation rate of galena in full scale plant cells. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 13, p. 1307–1318, 2006.

HANSEN, G.; HAMOUDA, A. A.; DENOYEL, R. The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/n-decane system and the calcite+stearic acid/water/n-decane system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and**

Engineering Aspects, v. 172, n. 1–3, p. 7–16, 2000.

HANUMANTHA RAO, K.; FORSSBERG, K. S. E. Mixed collector systems in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1–4, p. 67–79, 1997.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Colloid and Surface Chemistry: In: **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, 3ª Edição, New York: Marcel Dekker, Inc. 1997, p. 1–59.

HOUGHTON, G.; RITCHIE, P. D.; THOMSON, J. A. Velocity of rise of air bubbles in sea-water, and their types of motion. **Chemical Engineering Science**, v. 7, p. 111–112, 1957.

JACOMINI, H. H.; BATISTA, J. N.; BÉTTEGA, R. Análise do diâmetro e da velocidade de bolhas de ar sob diferentes tensões superficiais: estudo experimental e simulação numérica cfd. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 3, p. 0221–0227, 2020.

JAEGER, P.; PIETSCH, A. Characterization of reservoir systems at elevated pressure. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 64, n. 1–4, p. 20–24, 2009.

JAMESON, G. J. Advances in fine and coarse particle flotation. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 49, n. 4, p. 328–330, 2010.

JAMESON, G. J.; GOEL, S. **New approaches to particle attachment and detachment in flotation**. Separation Technologies for Minerals, Coal, and Earth Resources. **Anais**...2012

JAMESON, G. J.; NAM, S.; MOO YOUNG, M. Physical factors affecting recovery rates in flotation. **Miner Sci Eng**, 1977.

JENNINGS, H. Y. The effect of temperature and pressure on the interfacial tension of benzene-water and normal decane-water. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 24, n. 3, p. 323–329, 1967.

JOWETT, A. Formation and disruption of particle-bubble aggregates in flotation. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed.) Proc. Int. Symp. Fine particles processing, New York, 1980, p. 720-754.

KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K. O. Bubble column reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2263–2283, 2005.

KARAMANEV, D.; DEWSBURY, K.; MARGARITIS, A. **Comments on the free rise of gas bubbles in non-Newtonian liquidsChemical Engineering Science**, 2005.

KRZAN, M.; LUNKENHEIMER, K.; MALYSA, K. On the influence of the surfactant's polar group on the local and terminal velocities of bubbles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, p. 431–441, 2004.

KRZAN, M.; MALYSA, K. Profiles of local velocities of bubbles in n-butanol, n-hexanol and n-nonanol solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 207, n. 1–3, p. 279–291, 2002.

LAKSHMANAN, P.; EHRHARD, P. Marangoni effects caused by contaminants adsorbed on bubble surfaces. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 647, p. 143–161, 2010.

LEAL FILHO, L. S.; RODRIGUES, W. J.; LIMA, O. A.; BARROS, L. A. F. The hole of hydrodynamics in coarse apatite flotation (chapter 3). In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; MILLER, J.; STANA, R. **Beneficiation of Phosphates – Technology and Sustainability**. American Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc (SME), Littleton (no prelo), 2006.

LEAL FILHO, L.S. Flotação de Apatita em Células Mecânicas: Aumento da recuperação de partículas grossas através do controle de variáveis hidrodinâmicas (Fase II). Relatório Final submetido ao CNPq. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2009, 31p.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press, 1982.

LIU, L. YAN, H.; ZHAO, G.; ZHUANG, J. Experimental studies on the terminal velocity of air bubbles in water and glycerol aqueous solution. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 78, p. 254–265, 2016.

MALDONADO, M.; QUINN, J. J.; GOMEZ, C. O.; FINCH, J. A. An experimental study examining the relationship between bubble shape and rise velocity. **Chemical Engineering Science**, v. 98, p. 7–11, 2013.

MAZON, R. **Efeito do tempo de residência sobre a recuperação metálica da flotação colunar reversa de minério de ferro**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

NGUYEN, A.; SCHULZE, H. J. **Colloidal Science of Flotation**. CRC Press, 2003, 850p.

NGUYEN, A. V.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J. D.; BUTT, H. J. Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1–4, p. 215–225, 2003.

NGUYEN, A. V. New method and equations for determining attachment tenacity and particle size limit in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, 2003.

NGUYEN, A. V.; EVANS, G. M. Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 28, n. 5, p. 381–385, 2004.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J.; RALSTON, J. Elementary steps in particle-bubble attachment. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1–4, p. 183–

195, 1997.

OLIVEIRA, A. V.; SOUZA PINTO, T. C.; LEAL FILHO, L. S. Simulação experimental da expansão do diâmetro e área de bolhas de ar ao longo do eixo vertical de células de flotação.In: XXVIIIEncontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2019, Belo Horizonte.

OLIVEIRA, M. L. M.; AQUINO, J.A. Aspectos relevantes das colunas de flotação. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2006, Natal.

PEEBLES, F. N.; GARBER, H. J. Studies on the motion of gas bubbles in liquids. **Chem. Engr. Progress**, v. 49, n. 2, p. 88, 1953.

PETERS, F.; ELS, C. An experimental study on slow and fast bubbles in tap water. **Chemical Engineering Science**, v. 82, p. 194–199, 2012.

PHAN, C. M.; NGUYEN, A. V.; MILLER, J. D.; EVANS, G. M.;JAMESON, G. J. Investigations of bubble-particle interactions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1–4, p. 239–254, 2003.

PYKE, B.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 1, p. 141–151, 2003.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington: OEA, 1979. 128p.

RALSTON, J. FLOTATION Bubble – Particle Capture. **Encyclopedia of Separation Science**, p. 1464–1471, 2000.

RALSTON, J.; FORNASIERO, D.; HAYES, R. Bubble-particle attachment and detachment in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, n. 1–4, p. 133–164, 1999.

RODRIGUE, D. Drag coefficient-Reynolds number transition for gas bubbles rising steadily in viscous fluids. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, n. 1, p. 119–123, 2001.

RODRIGUES, W. J.; LEAL FILHO, L. S. L. Importância da hidrodinâmica na cinética de flotação de partículas grossas. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 4, p. 615–620, 2010.

RODRIGUES, W. J.; LEAL FILHO, L. S.; MASINI, E. A. Hydrodynamic dimensionless parameters and their influence on flotation performance of coarse particles. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 9, p. 1047–1054, 2001.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. New York: John Wiley & Sons, 2004. 444p.

RUBINSTEIN, J. B. Flotación en columna: procesos, diseños y prácticas. Madrid:

Editorial Rocas y Minerales, 1997, 196p.

SAFARI, M. et al. The effect of energy input on flotation kinetics. **International Journal of Mineral Processing**, v. 156, p. 108–115, 2016.

SAM, A.; GOMEZ, C. O.; FINCH, J. A. Axial velocity profiles of single bubbles in water/frother solutions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 47, n. 3–4, p. 177–196, 1996.

SANTANA, R. C. **Efeito da altura da coluna na flotação de minério fosfático em diferentes granulometrias**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2011.

SCHEID, C. M.; PUGET, F. P.; HALASZ, M. R. T.; MASSARANI, G. Fluid dynamics of bubbles in liquid. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, 1999.

SCHULZE, H. J. New theoretical and experimental investigations on stability of bubble/particle aggregates in flotation: A theory on the upper particle size of floatability. **International Journal of Mineral Processing**, v. 4, n. 3, p. 241–259, 1977.

SCHULZE, H.J. Physico-chemical elementary processes in flotation: an analysis from the point of view of colloid science including process engineering considerations, Amsterdam, Elsevier, 1984, 348 p.

SCHULZE, H. J. Hydrodynamics of Bubble-Mineral Particle Collisions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n. 1–4, p. 43–76, 1989.

SHAH, Y. T.; KELKAR, B. G.; GODBOLE, S.P.; DECKWER, W. D. Design parameters estimations for bubble column reactors. **AIChE Journal**, v. 28, n. 3, p. 353–379, 1982.

SIVAMOHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing - A review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 28, n. 3–4, p. 247–288, 1990.

SOBHY, A.; TAO, D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 124, p. 109–116, 2013.

SOMORJAI, G. A. **Principles of surface chemistry**. New Jersey: Prentice-Hall, 1972. Cap. 2, p. 52–81.

SUTHERLAND, K. L. Physical chemistry of flotation. XI: Kinetics of the flotation process. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**, 1948.

TAKATA, L. A. Flotação em Coluna. In: CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**: volume 4, 2ª Edição. São Paulo: Signus Editora, 2008, p.45 – 71.

TAN, Y. H.; RAFIEI, A. A.; ELMAHDY, A.; FINCH, J. A. Bubble size, gas holdup and bubble velocity profile of some alcohols and commercial frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 119, p. 1–5, 2013.

TAO, D. Role of Bubble Size in Flotation of Coarse and Fine Particles - A Review. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 741–760, 2004.

TESTA, F. G. **Influência da dissipação de energia na cinética da flotação aniônica direta de apatita em meio básico**. Tese de doutorado, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2016, 117p.

TOMIYAMA, A.; CELATA, G. P.; HOSOKAWA, S.; YOSHIDA, S. Terminal velocity of single bubbles in surface tension force dominant regime. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 28, n. 9, p. 1497–1519, 2002.

TRAHAR, W. J. The selective flotation of galena from sphalerite with special reference to the effects of particle size. **International Journal of Mineral Processing**, v. 3, n. 2, p. 151–166, 1976.

TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. The flotability of very fine particles - A review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 3, n. 2, p. 103–131, 1976.

TRAN, R.; XU, Z.; RADHAKRISHNAN, B.; WINSTON, D.; SUN, W.; PERSSON, K.; ONG, S. Data Descriptor: Surface energies of elemental crystals. **Scientific Data**, 2016.

TUFAILE, A. **Estudo da formação de bolhas em líquidos viscosos: uma abordagem usando a teoria do caos**. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

ULIANA, A. **A célula pneumática e sua aplicabilidade à flotação reversa do minério de ferro itabirítico**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

WANG, G.; NGUYEN, A. V.; MITRA, S.; JOSHI, J. B.; JAMESON, G. J.; EVANS, G. M. A review of the mechanisms and models of bubble-particle detachment in froth flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 155–172, 2016.

WEBER, M. E.; PADDOCK, D. Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers. **Journal of Colloid And Interface Science**, v.94, n. 2, p. 328–335, 1983.

WIEGAND, G.; FRANCK, E. U. Interfacial tension between water and non-polar fluids up to 473 K and 2800 bar. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 98, n. 6, p. 809–817, 1994.

WU, M.; GHARIB, M. Experimental studies on the shape and path of small air bubbles rising in clean water. **Physics of Fluids**, v. 14, n. 7, 2002.

YOON, R. H.; LUTTRELL, G. H. The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation.

Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 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**, v. 181, n. 2, p. 613–626, 1996.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques.** Berlin: Springer, 2013. cap. 1, p. 3–34.

ZHANG, Y.; FINCH, J. A. Single bubble terminal velocity-experiment and modelling. In: PAREKH, B. K.; MILLER, J. D. (Eds.), **Advances in Flotation Technology**. Littleton: Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc, 1999, p. 83–94.