

FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS: ESTADO DA ARTE E CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA SOBRE O PONTO DE MÍNIMO NA EFICIÊNCIA DE CAPTURA BOLHA-PARTÍCULA

A.H. Englert, R.T. Rodrigues, J. Rubio

Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Av. Bento Gonçalves, 9500 Prédio 75, Campus do Vale/UFRGS, Porto Alegre, RS, 91501-970.

e-mail: alexandre.englert@ufrgs.br (A.H. Englert), rafael.teixeira@ufrgs.br (R.T. Rodrigues), jrubio@ufrgs.br (J. Rubio)

RESUMO

Partículas minerais ultrafinas ($d_p < 13 \mu\text{m}$) apresentam baixa recuperação por flotação em células convencionais, principalmente à baixa eficiência de colisão e adesão das mesmas com as bolhas, tipicamente com diâmetros (d_b) entre 600 e 2500 μm . A probabilidade de contato físico entre bolhas e partículas é reduzida pelo baixo *momentum* das partículas e maior tendência de seguir as linhas de fluxo ao redor da bolha. Diversos autores têm discutido recentemente a existência de um ponto de mínimo na eficiência de captura (coleta) bolha-partícula em função do d_p , evidenciando um diferente mecanismo de captura por difusão. Nesses ultrafinos, o movimento Browniano se torna significativo e a captura dependeria do movimento destas partículas, determinado por forças de difusão. Este trabalho mostra resultados de flotação de partículas micrométricas com microbolhas e uma revisão e discussão crítica acerca dos fatores envolvidos na localização do mínimo. Partículas de quartzo (d_p volumétrico de $13,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$) foram condicionadas com uma amina (coletor: 1 mg/g) e flotadas via FAD (flotação por ar dissolvido), com microbolhas (d_b médio aritmético de $56 \pm 3 \mu\text{m}$). A recuperação por flotação real em função de d_p mostrou um mínimo (12 %) em aproximadamente 3-5 μm , embora as partículas fossem hidrofóbicas e na presença de um alto valor de S_b (e, portanto de uma alta probabilidade de colisão). Em outro estudo, esferas de sílica monodispersas com 1 μm de d_p , hidrofobizadas ou não, apresentaram a mesma baixa flotação real (10-25 %). Os resultados mostram que o mínimo deve estar associado ao problema de deslocamento do filme de água, pela baixa energia de colisão que ocorre na difusão. A localização deste mínimo, controverso na literatura (100 nm ou 1-5 μm) deve depender também da densidade e *momentum* das partículas, hidrodinâmica do sistema e d_b médio das bolhas na célula de flotação.

PALAVRAS-CHAVE: flotação; ultrafinos; difusão; colisão; mecanismos

1. INTRODUÇÃO

Os fenômenos que ocorrem na flotação de micropartículas ($d_p < 100 \mu\text{m}$) com o uso de microbolhas ($d_b < 100 \mu\text{m}$), tanto em tratamento de água/efluentes como no beneficiamento mineral, não são ainda completamente compreendidos. Particularmente, estudos teórico-experimentais relatam a existência de um ponto de mínimo na curva de eficiência de captura bolha-partícula (E_{cap}) versus tamanho de partícula (d_p), evidenciando uma possível mudança de mecanismo de captura de convecção para difusão (Fukui e Yuu, 1980; Nguyen *et al.*, 2006; Ramirez *et al.*, 1999; Reay e Ratcliff, 1973; Stearnes, 2001, Miettinen *et al.*, 2010).

A captura de uma partícula por uma bolha de ar ascendente é geralmente modelada como composta de três etapas consecutivas: (a) colisão entre a partícula e a bolha, (b) união (*attachment*) da partícula com a bolha e (c) ascensão do agregado bolha-partícula e sua respectiva estabilidade (Dai *et al.*, 1998; Dai *et al.*, 2000; Ralston *et al.*, 2002; Sarrot *et al.*, 2005). Desta forma, a eficiência de captura (E_{cap}) é dada pelo produto das respectivas eficiências das três etapas, expresso na Equação 1 (Dai *et al.*, 1998; Dai *et al.*, 2000):

$$E_{cap} = E_{col} E_{un} E_{est} \quad (1)$$

, onde E_{col} , E_{un} e E_{est} são as respectivas eficiências de colisão, união e estabilidade bolha-partícula.

Ramirez *et al.* (1999) observaram um mínimo na eficiência de captura bolha-partícula (E_{cap}) com relação ao tamanho de partícula (d_p), para um dado tamanho de bolha (d_b), via aplicação de um modelo teórico para a flotação de partículas coloidais esféricas por pequenas bolhas esféricas (20-100 μm). De acordo com estes autores, quando as partículas possuem tamanho similar ao tamanho das bolhas (i.e. $d_p/d_b \sim 1$), estas são capturadas por convecção. Neste caso, a velocidade relativa entre a partícula e a bolha e as suas respectivas trajetórias determinísticas resultam principalmente da presença de forças gravitacionais. Na convecção, quando estas trajetórias resultam em contato físico, a partícula é capturada pela bolha (considerando-se E_{un} igual à unidade). Quando partículas menores são consideradas (i.e. menor valor de d_p/d_b), a chance de que ocorra contato físico é reduzida já que estas partículas possuem maior tendência de seguir as linhas de fluxo ao redor da bolha ascendente, resultando em uma menor eficiência de captura. Entretanto, se o tamanho das partículas for suficientemente pequeno para que o movimento Browniano das mesmas se torne significativo, o mecanismo de captura sofre uma alteração já que o movimento destas partículas é determinado por forças de difusão. A taxa segundo a qual elas direcionam-se à bolha de ar aumenta com um decréscimo da razão d_p/d_b , já que a difusividade de uma partícula é proporcional ao inverso de seu d_p (Ramirez *et al.*, 1999).

Outros autores também estudaram, tanto teoricamente quanto experimentalmente, este fenômeno (Fukui e Yuu, 1980; Nguyen *et al.*, 2006; Reay e Ratcliff, 1973; Stearnes, 2001). Fukui e Yuu (1980) previram teoricamente um mínimo na recuperação de partículas para um tamanho de 1 μm (d_p), abaixo do qual a eficiência de flotação aumentaria devido à captura por difusão (movimento Browniano) e acima do qual aumentaria de acordo com uma captura “hidrodinâmica” (convecção). Reay e Ratcliff (1973) conduziram uma análise teórica sobre a captura partícula-bolha através dos mecanismos de “colisão” (convecção) e difusão, levando em consideração somente bolhas menores que 100 μm (i.e. microbolhas). De acordo com os autores, partículas de d_p maior que 3 μm não são afetadas pelo movimento Browniano e sofrerão colisão com a bolha somente se suas trajetórias (i.e. centro da partícula), determinadas hidrodinamicamente, alcançarem uma distância inferior a $d_p/2$ da superfície da bolha. Levando-se em conta estas considerações, a localização do mínimo de eficiência de captura pode estar na faixa de 1-3 μm e não necessariamente em 1 μm .

Ao estudar a flotação de partículas de sílica sub-micrométricas e nanométricas utilizando bolhas de ar dispersas de 150 μm (diâmetro médio) em uma pequena célula de flotação de laboratório, Nguyen *et al.* (2006) encontraram um mínimo na eficiência de captura partícula-bolha localizado em aproximadamente 100 nm (d_p). Este fato demonstra que existem diferentes valores relatados na literatura para a localização (d_p) deste ponto de mínimo. Ainda, praticamente todos os estudos que objetivaram a verificação de uma mudança de mecanismo de captura bolha-partícula (convecção/difusão) foram principalmente conduzidos com bolhas isoladas (*single bubbles*). Somente alguns poucos trabalhos foram conduzidos com populações de bolhas (*bubble swarms*), as quais representam as condições reais em equipamentos de flotação industriais.

De acordo com Reay e Ratcliff (1973), assumindo-se que a eficiência de união (E_{un}) é igual à unidade e que uma máxima “força motriz” para transferência de massa por difusão ocorra, a eficiência de captura no regime de difusão é uma ordem de magnitude menor que no regime de “colisão” (convecção). Entretanto, qualquer melhoria, mesmo que pequena, na recuperação de partículas finas (incluindo partículas coloidais) de minerais valiosos possui extrema importância econômica e ambiental para a indústria de mineração (Rodrigues e Rubio, 2007).

A Figura 1 mostra uma representação (esquemática) do ponto de mínimo na curva de eficiência de captura (E_{cap}) versus diâmetro de partícula (d_p) na flotação, referente à mudança de mecanismo difusão-convecção.

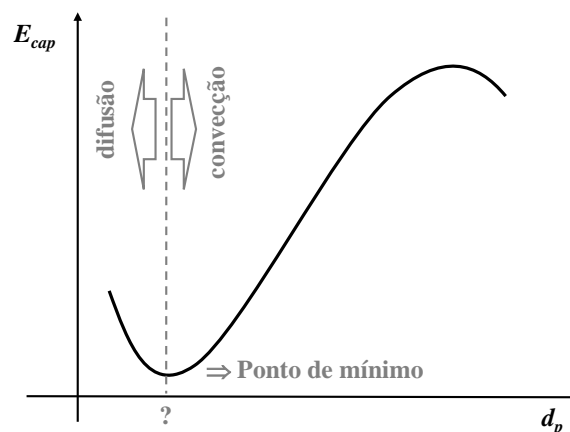


Figura 1. Representação esquemática do ponto de mínimo na curva de eficiência de captura (E_{cap}) versus diâmetro de partícula (d_p) na flotação, referente à mudança de mecanismo difusão-convecção.

O objetivo geral deste trabalho é apresentar os principais resultados de flotação de partículas micrométricas de quartzo com microbolhas (i.e. flotação por ar dissolvido - FAD), recentemente publicados pelos autores (Englert, 2008; Englert *et al.*, 2009), no qual foi observado um ponto de mínimo na recuperação por flotação em função do tamanho das partículas. Visando validar os efeitos já citados, o trabalho foi complementado com resultados de FAD de esferas de sílica monodispersas ($d_p = 1 \mu\text{m}$), hidrofobizadas ou não. Este estudo visa contribuir para a discussão acerca da localização do referido ponto de mínimo, ainda controverso na literatura (100 nm ou 1-5 μm).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e reagentes

Quartzo pulverizado, preparado a partir de um cristal de rocha (Brasil), foi utilizado nos estudos de flotação por ar dissolvido com os Sistemas FAD n° 1 e 2. Soluções aquosas de um coletor (amina, Flotigam EDA, Clariant®) foram preparadas com água deionizada para uso nos Sistemas FAD n° 1 e 2. Um espumante comercial (DF 250, Dowfroth®) foi empregado no Sistema FAD n° 1. Água de abastecimento público (Porto Alegre, RS) e água deionizada foram utilizadas para os estudos com o Sistema FAD n° 1 e os Sistemas FAD n° 2 e 3, respectivamente. Partículas esféricas de sílica (Angstromsphere®, Fiber Optic Center, Inc.) com tamanho (d_p) nominal de $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (monodispersas) foram utilizadas nos estudos de flotação por ar dissolvido com o Sistema FAD n° 3. Trimetilclorosilano (redesilado, Sigma-Aldrich®) e ciclohexano (anidro, Sigma-Aldrich®) foram utilizados no tratamento superficial (hidrofobização) das partículas esféricas de sílica.

O Sistema FAD n° 1 consistiu basicamente de uma coluna de flotação ($7,7 \text{ dm}^3$ de capacidade, 2 m de altura e 7 cm de diâmetro interno), acessórios (bombas, tanques, etc.) e o sistema LTM-BSizer para determinação da distribuição de tamanho de bolhas (Rodrigues e Rubio, 2003). O Sistema FAD n° 2 consistiu em uma célula de flotação cilíndrica de bancada, com capacidade de 2 dm^3 (32 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno), e um vaso saturador. O sistema experimental (Sistema FAD n° 3) utilizado na flotação por ar dissolvido das partículas esféricas de sílica de $1 \mu\text{m}$ consistiu basicamente em uma célula cilíndrica de flotação de bancada, com uma válvula “T” de três vias, e um saturador de aço inox. A válvula “T” é utilizada a fim de obter-se uma coluna d’água acima da suspensão das partículas, minimizando o arraste (*entrainment*) das mesmas para a zona do material flotado.

2.2. Metodologia

A flotação por ar dissolvido (Sistemas FAD n° 1 e 2) de partículas de quartzo foi conduzida utilizando-se distintas quantidades de coletor (amina). As microbolhas, geradas pela despressurização da água saturada com ar proveniente do saturador, foram conduzidas à coluna de flotação após o tempo de saturação (30 min.). A flotação foi conduzida em batelada (Féris e Rubio, 1999; Gochin e Solari, 1983; Rodrigues e Rubio, 2007) e o material flotado foi coletado, tendo sua massa total e distribuição granulométrica (CILAS® 1064) determinados para obtenção dos resultados de recuperação mássica total e por faixa de tamanho.

Os estudos de flotação por ar dissolvido das partículas esféricas de sílica ($d_p = 1 \mu\text{m}$) foram realizados utilizando o Sistema FAD n° 3. Uma modificação superficial (hidrofobização) das partículas esféricas de sílica foi feita através da reação de metilação com trimetilclorosilano (TMCS) em solução com ciclohexano (Blake e Ralston, 1985). A hidrofobicidade das partículas de sílica (amostras original e metilada) foi verificada pelas técnicas de flotação em filme (Fuerstenau *et al.*, 1991) e ascensão capilar (técnica de Washburn) (Diggins *et al.*, 1990). Fotomicrografias digitais das partículas de sílica foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de verificar a forma esférica e a monodispersão de tamanho ($d_p = 1 \mu\text{m}$) das mesmas. Os experimentos de FAD com as partículas de sílica (amostras original e metilada) foram realizados em diferentes volumes de água saturada adicionada à célula de flotação (10, 20, 30 e 40 cm^3), mantendo-se constante a pressão de saturação ($P_{sat} = 294 \text{ kPa}$, manométrica) e a concentração de partículas na suspensão aquosa (3 g dm^{-3}). Os resultados obtidos (i.e. valores de recuperação mássica, dada pela relação massa de partículas flotadas/massa total de partículas) foram comparados com valores correspondentes previstos por um modelo teórico de captura bolha-partícula via flotação real (Sarrot *et al.*, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os resultados de recuperação de quartzo (por flotação real) em função do tamanho de partícula para as concentrações de coletor (amina) estudadas, utilizando-se os Sistemas FAD n° 1 e 2.

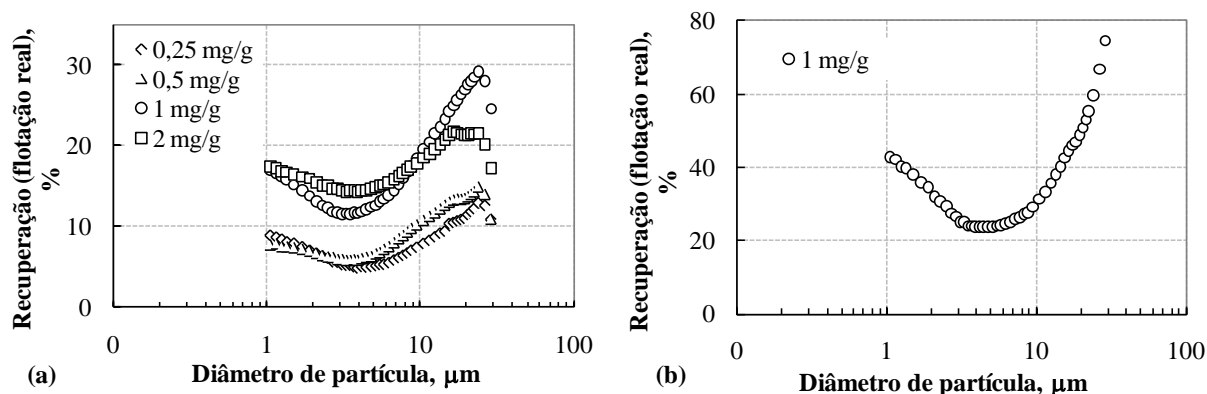


Figura 2. Recuperação de quartzo (por flotação real) em função do tamanho de partícula para diferentes concentrações de coletor (amina) utilizando (a) o Sistema FAD n° 1 e (b) o Sistema FAD n° 2.

Conforme a Figura 2, todas as curvas exibem um mínimo local na recuperação de quartzo por flotação real (i.e. sem arraste hidrodinâmico; George *et al.*, 2004) em um tamanho de partícula (d_p) de aproximadamente 3-5 µm. Esta localização do ponto de mínimo é relativamente próxima ao valor (1-2 µm) observado experimentalmente por Stearnes (2001) ao estudar a flotação por ar disperso de partículas finas de quartzo. Ainda, o valor observado encontra-se próximo à faixa de tamanho de partícula (1-3 µm) prevista teoricamente por Reay e Ratcliff (1973) para a ocorrência de um mínimo na eficiência de captura bolha-partícula, situando-se dentro da região intermediária onde co-existem os mecanismos de difusão (movimento Browniano) e convecção (“colisão”). Entretanto, a localização do ponto de mínimo obtida é significativamente distinta daquela observada por Nguyen *et al.* (2006) em aproximadamente 100 nm (d_p). Mesmo assim, o mínimo observado no presente trabalho pode ser atribuído provavelmente à referida mudança de mecanismo de captura bolha-partícula.

A observação experimental de um mínimo na recuperação de quartzo em função do tamanho de partícula (em aproximadamente 3-5 µm), verificada para ambos os sistemas de FAD utilizados (Sistemas FAD n° 1 e 2), consiste em um resultado particularmente original ao levar-se em consideração que o mesmo foi obtido utilizando-se somente microbolhas geradas por despressurização de água saturada com ar (FAD), não havendo resultados similares na literatura. As bolhas geradas na FAD de micropartículas de quartzo (diâmetro médio volumétrico de 13 µm) mostraram diâmetros médios de Sauter (d_{32}) e aritmético de 79 µm e 56 µm, respectivamente.

Fotomicrografias das partículas de sílica (original), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), são mostradas na Figura 3(a). Os resultados da flotação por ar dissolvido (FAD) destas partículas (amostras original e metilada) são mostrados na Figura 3(b).

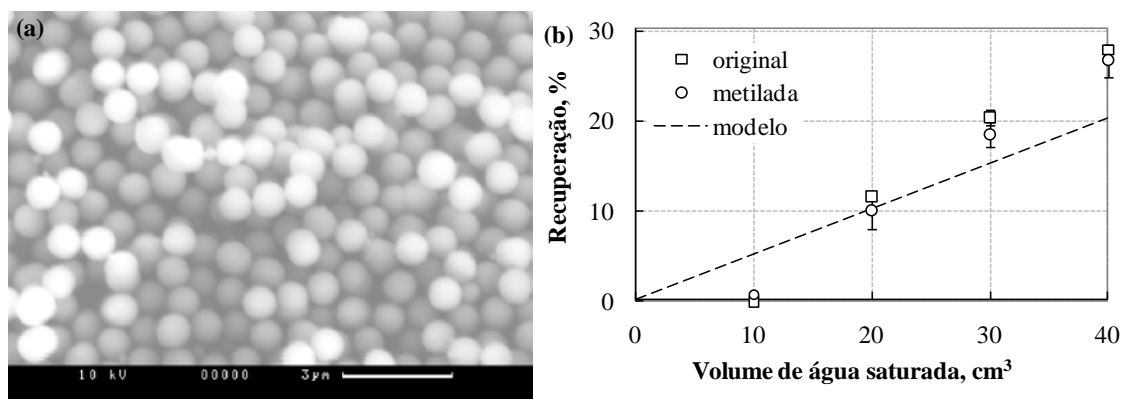


Figura 3. (a) Fotomicrografias das partículas de sílica (Angstromsphere[®]) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (b) Recuperação mássica total das partículas esféricas de sílica de 1 μm (original e metilada) por FAD (Sistema FAD n^o 3) para diferentes volumes de água saturada adicionada.

A Figura 3(a) mostra que as partículas de sílica utilizadas possuem tamanho uniforme (i.e. monodispersão) em aproximadamente 1 μm (d_p) e são altamente esféricas, conforme especificações fornecidas pelo fabricante (Fiber Optic Center, Inc.). As técnicas de flotação em filme e ascensão capilar demonstraram (dados não incluídos aqui) uma maior hidrofobicidade das partículas metiladas com relação às partículas de sílica não-tratadas com TMCS (amostra original).

Os resultados de FAD (Figura 3b) mostraram não haver diferença significativa entre as recuperações mássicas obtidas para as partículas de sílica original e metilada, sendo observado um aumento linear na recuperação (0,1 % a 27,0 %) com um aumento do volume de água saturada utilizado (10 a 40 cm^3 , respectivamente). Os valores de recuperação medidos experimentalmente mostraram-se relativamente próximos aos correspondentes valores previstos pelo modelo teórico de captura bolha-partícula (flotação real). A baixa recuperação por FAD (via flotação real) observada com estas partículas esféricas deve-se ao fato das mesmas possuírem tamanho ($d_p = 1 \mu\text{m}$) próximo ao ponto de mínimo discutido anteriormente ($\sim 3 \mu\text{m}$), estando possivelmente na região onde ocorrem a difusão (movimento Browniano) e a convecção (“colisão”).

Os resultados apresentados sugerem ainda que o ponto de mínimo exposto possa estar associado ao problema de deslocamento do filme de água (entre partícula e bolha), pela baixa energia de colisão que ocorre na difusão. A localização deste mínimo pode depender também da densidade e *momentum* das partículas, hidrodinâmica do sistema e d_b médio das bolhas na célula de flotação.

4. CONCLUSÕES

Os resultados de recuperação de partículas de quartzo (diâmetro médio volumétrico de 13 μm) por FAD (via flotação real) exibiram um ponto de mínimo local em um tamanho de partícula (d_p) de aproximadamente 3-5 μm . Esta observação é atribuída a uma mudança no mecanismo de captura bolha-partícula de convecção para difusão (movimento Browniano) em baixos valores de d_p , contribuindo para a discussão existente na literatura sobre a existência e localização deste ponto de mínimo na eficiência de captura bolha-partícula. Valores de recuperação mássica total de quartzo entre 6 % e 53 % foram obtidos na FAD em distintas concentrações de coletor (até 2 mg g^{-1}). Os resultados de FAD das partículas esféricas de sílica (monodispersão com $d_p = 1 \mu\text{m}$) mostraram não haver diferença significativa entre as recuperações mássicas obtidas para as partículas de sílica original e metilada (com trimetilclorosilano), sendo observados valores de até 27 % nas condições experimentais utilizadas. A baixa recuperação observada com estas partículas esféricas deve-se ao fato das mesmas possuírem tamanho próximo ao ponto de mínimo discutido ($\sim 3 \mu\text{m}$), estando possivelmente na região intermediária na qual ambos os mecanismos de difusão (movimento Browniano) e convecção (“colisão”) estão presentes.

5. AGRADECIMENTOS

Dr. Alexandre H. Englert gostaria de agradecer à CAPES pelo apoio financeiro (bolsas de doutorado - LTM/UFRGS - e de estágio de doutorando no exterior - PDEE) durante a realização do trabalho e ao CNPQ pela bolsa (atual) de pós-doutorado no LTM-DEMIM-UFRGS. Aos colegas do LTM, nossos reconhecimentos pela colaboração na parte experimental.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Blake, P. & Ralston, J. Controlled methylation of quartz particles. *Colloids and Surfaces*, 15, p.101-118, 1985.

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*, 197:2, p.275-292, 1998.

Dai, Z., Fornasiero, D. & Ralston, J. Particle–bubble collision models - a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85:2-3, p.231-256, 2000.

Diggins, D., Fokkink, L.G. & Ralston, J. The wetting of angular quartz particles: Capillary pressure and contact angles. *Colloids and Surfaces*, 44, p.299-313, 1990.

Englert, A.H. Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 139 p., 2008.

Englert, A.H., Rodrigues, R.T. & Rubio, J. Dissolved air flotation (DAF) of fine quartz particles using an amine as collector. *International Journal of Mineral Processing*, 90:1-4, p.27-34, 2009.

Féris, L.A. & Rubio, J. Dissolved air flotation (DAF) performance at low saturation pressures. *Filtration & Separation*, 36:9, p.61-65, 1999.

Fuerstenau, D.W., Diao, J. & Williams, M.C. Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 1. Experimental investigation. *Colloids and Surfaces*, 60:1-2, p.127-144, 1991.

Fukui, Y. & Yuu, S. Collection of submicron particles in electro-flotation. *Chemical Engineering Science*, 35:5, p.1097-1105, 1980.

George, P., Nguyen, A.V. & Jameson, G.J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. *Minerals Engineering*, 17:7-8, p.847-853, 2004.

Gochin, R.J. & Solari, J.A. The role of hydrophobicity in dissolved air flotation. *Water Research*, 17:6, p.651-657, 1983.

Miettinen, T., Ralston, J. & Fornasiero, D. The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 23:5, p.420-437, 2010.

Nguyen, A.V., George, P. & Jameson, G.J. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment. *Chemical Engineering Science*, 61:8, p.2494-2509, 2006.

Ralston, J., Dukhin, S.S. & Mishchuk, N.A. Wetting film stability and flotation kinetics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95:2-3, p.145-236, 2002.

Ramirez, J.A., Zinchenko, A., Loewenberg, M. & Davis, R.H. The flotation rates of fine spherical particles under Brownian and convective motion. *Chemical Engineering Science*, 54:2, p.149-157, 1999.

Reay, D. & Ratcliff, G.A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51, p.178-185, 1973.

Rodrigues, R.T. & Rubio, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, 16:8, p.757-765, 2003.

Rodrigues, R.T. & Rubio, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 82:1, p.1-13, 2007.

Sarrot, V., Guiraud, P. & Legendre, D. Determination of the collision frequency between bubbles and particles in flotation. *Chemical Engineering Science*, 60:22, p.6107-6117, 2005.

Sarrot, V., Huang, Z., Legendre, D. & Guiraud, P. Experimental determination of particles capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 62:24, p.7359-7369, 2007.

Stearnes, J.V. Fine particle flotation and the influence of dissolved gas on interparticle interactions. Tese de Doutorado. Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Austrália, 173 p., 2001.