



INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE



INSTITUTO SUPERIOR POLITÉCNICO DE TETE

INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas e Processamento Mineral

PAULO ANTÓNIO MANDUNDE

**MOLHABILIDADE POR ÁGUA E TEMPO DE INDUÇÃO DE DUAS AMOSTRAS
DE CARVÃO DA CAMADA CHIPANGA – MOATIZE.**

Tete

2019

PAULO ANTÓNIO MANDUNDE

**MOLHABILIDADE POR ÁGUA E TEMPO DE INDUÇÃO DE DUAS AMOSTRAS
DE CARVÃO DA CAMADA CHIPANGA – MOATIZE.**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Profissional em Engenharia Mineral do Instituto Superior Politécnico de Tete e do Instituto Tecnológico Vale, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de Minérios

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

Coorientador: MSc. André Soares Braga

Tete
2019



INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE



Mestrado Profissional em Engenharia de Minas e de Processamento Mineral
Convênio Instituto Superior Politécnico de Tete e Instituto Tecnológico Vale

ACTA DA SESSÃO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE PROCESSAMENTO MINERAL

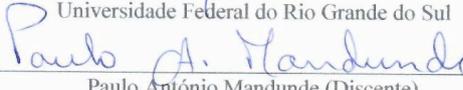
Aos trinta dias do mês de janeiro do ano de dois mil e dezanove, realizou-se às quinze horas, no Auditório do Instituto Superior Politécnico de Tete, a sessão de defesa de dissertação do candidato ao grau de Mestre em Engenharia de Processamento Mineral, Paulo António Mandunde intitulada "Molhabilidade por Água e Tempo de Indução de Duas Amostras de Carvão da Camada Chipanga-Moatize". O Júri Examinador foi constituído pelos Professores, Laurindo de Salles Leal Filho da Universidade de São Paulo, Marisa Bezerra de Mello Monte do Centro de Tecnologia Mineira e Irineu Antônio Schadach de Brum da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. De acordo com o Regulamento do Curso de Mestrado, o Presidente do Júri Examinador, Bernardo Miguel Bene, do Instituto Superior Politécnico de Tete, abriu a sessão, passando a palavra ao candidato, que fez a exposição do seu trabalho. Em seguida, foi realizada a sessão de perguntas pelos examinadores acima citados, com a respectiva defesa do candidato. Finalizada a sessão, o Júri Examinador se reuniu, sem a presença do candidato, tendo deliberado pela sua: Aprovação; Aprovação, sugerindo a incorporação das observações dos examinadores; Aprovação, condicionada ao cumprimento das exigências dos examinadores; Reprovação. Considerando o prazo máximo de seis meses, a data limite para entrega da versão final será aos vinte e nove dias do mês de julho do ano de dois mil e dezanove. Nada mais havendo para constar, lavrou-se a presente acta, que segue assinada pelos membros do Júri Examinador.


Doutor Bernardo Miguel Bene (Presidente)


Prof. Doutor Laurindo de Salles Leal Filho (Supervisor)
Universidade de São Paulo


Prof.^a. Doutora Marisa Bezerra de Mello Monte (Examinadora)
Centro de Tecnologia Mineira


Prof. Doutor Irineu Antônio Schadach de Brum (Examinador)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Paulo António Mandunde (Discente)

DEDICATÓRIA

À minha mãe Fanajo Mutenga, minha esposa
Hortência José e minhas filhas Letícia, Islainy.e
Ariela

AGRADECIMENTOS

Os sinceros agradecimentos do autor vão para o Professor **Laurindo de Salles Leal Filho** e ao mestre **André Soares Braga**, pela oportunidade de tornar este trabalho uma realidade e pela supervisão e orientações prestadas para o desenvolvimento dessa dissertação.

À **Vale**, **ITV** e **ISPT**, pela concessão da bolsa de estudo em várias fases distintas, para a efectivação deste trabalho.

À todos professores que prestaram seu apoio desde o Nivelamento até ao curso propriamente dito.

Aos colegas da turma, pelo apoio incondicional que prestaram nessa maratona que ora termina.

À minha esposa, **Hortência José**, pela paciência, carinho, apoio incondicional que prestou durante este curso que ora termina.

Aos colegas funcionários e Estagiários do LFQI, **Ivani**, **Derick**, **Eva**, **Jean**, **Livia** e a **Luíza** que com amor e carinho, receberam, acolheram e instruíram o autor deste trabalho a manusear diversos equipamentos que posteriormente foram usados para a realização dos experimentos.

Aos amigos, **José Passe**, **Edson Razo**, pelo apoio de várias ordens, desde material até emocional.

Aos meus familiares e entes queridos, a minha mãe **Fanajo Mutenga**, minhas filhas **Letícia**, **Islainy** e **Ariela**, meus irmãos **Armando** e **Manuel**, que directa ou indirectamente, prestaram o seu incondicional apoio.

À todos aqueles que directa ou indirectamente deram o seu apoio incondicional, contribuição e forças para o presente trabalho tornasse uma realidade.

Muito obrigado!

RESUMO

Esta dissertação objectiva a caracterização da molhabilidade por água de duas amostras de carvão (UCT e LC38) oriundas da Camada Chipanga, jazida de Moatize (Província de Tete - República de Moçambique), através de medidas de parâmetros de caracterização superficial de partículas (ângulo de contacto, tempo de indução e determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade). Resultados de medidas de ângulo de contacto, realizadas na ausência de espumantes, mostraram que o carvão retirado da base da Camada Chipanga (LC38) é mais hidrofóbico ($\theta=82^\circ$) do que o carvão retirado do topo (UCT) da mesma camada ($\theta=77^\circ$). Este resultado é coerente com a composição química e mineralógica de ambas as amostras: UCT é mais pobre em carbono e mais rica em oximinerais. Na ausência de agentes espumantes, o tempo de indução (σ_i) medido para a amostra UCT ($\sigma_i = 25\text{ms}$) foi maior do que aquele medido para LC38 ($\sigma_i = 20\text{ms}$). Tal diferença pode ser explicada pelo menor conteúdo de ganga exibido pela amostra LC38, que é mais rica em carbono e, portanto, mais repelente à água. Todos os agentes espumantes testados nesta investigação (álcoois de cadeia curta e Glucopon[®]225DK) foram capazes de reduzir o tempo de indução (σ_i) para valores abaixo daqueles obtidos com água pura. Valores determinados para a tensão superficial crítica de molhabilidade não mostraram uma grande diferença entre as amostras estudadas, visto que tanto UCT quanto LC38 apresentaram um valor crítico de aproximadamente 29 mN/m. Medidas de tensão superficial (γ) de soluções contendo espumantes revelaram que, para todas as concentrações adotadas, a magnitude de γ é sempre superior à da tensão superficial crítica de molhabilidade das amostras UCT e LC38. Estes resultados revelam que UCT e LC38 continuam a repelir água, mesmo quando imersas em soluções aquosas que contêm espumantes em concentrações dentro da faixa abordada por este estudo. Como a composição química e mineralógica das duas amostras evidencia que UCT possui mais minerais portadores de oxigênio. Porém, os resultados de medidas de parâmetros de caracterização superficial de partículas (ângulo de contacto, tempo de indução e tensão superficial crítica de molhabilidade) não indicam que houve oxidação superficial evidente.

Palavras Chave: Molhabilidade de carvão, ângulo de contacto, tempo de indução, tensão superficial crítica de molhabilidade.

ABSTRACT

This dissertation aims to evaluate the characterization of the water wettability for two coal samples (UCT and LC38) from the Chipanga Layer, Moatize deposit (Tete - Republic of Mozambique), by measuring particle surface characterization parameters, such as contact angle, induction time and critical surface tension of wettability). Results of contact angle measurements, performed in the absence of frothers, showed that the coal found on the base of the Chipanga layer (LC38) is more hydrophobic ($\theta = 82^\circ$) than the topcoat (UCT) from the same layer ($\theta = 77^\circ$). This finding is in agreement with the chemical and mineralogical composition of both samples: UCT is poorer in carbon and richer in oximinerals. In the absence of frothers, the induction time (σ_i) measured for the UCT sample ($\sigma_i = 25\text{ms}$) was higher than that measured for LC38 ($\sigma_i = 20\text{ms}$). Such difference can be explained by the lower gangue content found in sample LC38, which is richer in carbon, and, therefore more water repellent. All foaming agents tested in this investigation (short chain alcohols and GlucoPON®225DK) were efficient for induction time (σ_i) reduction to values below those obtained with pure water. Critical surface tension of wettability results did not convey discrepant difference among studied samples, since both UCT and LC38 presented a critical value of 29 mN /m, approximately. Surface tension measurements (γ) of frother solutions showed that, for all concentrations adopted, the magnitude of γ is always higher than the critical surface tension of the UCT and LC38 samples. These findings show that UCT and LC38 continue to repel water even when immersed in frother solutions exhibiting concentrations within the range addressed by this study. Being seeing that the chemical and mineralogical composition of the samples shows that UCT presents more minerals carrying oxygen. However, the particle surface characterization parameters (contact angle, induction time and critical surface tension of wettability) did not indicate that evident surface oxidation has occurred.

Keywords: Coal wettability, contact angle, induction time, critical surface tension of wettability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Localização da mina de Moatize dentro da Província de Tete (MAE 2005).	14
Figura 2.1: Reacção de oxidação de carvão estocado em pilha (adaptado de FLORES; 2014).	17
Figura 2.2: Representação gráfica do ângulo de contacto entre bolha de ar e superfície sólida imersas em uma fase líquida.(FUERSTENAU; URBINA, 1987).....	20
Figura 2.3: Representação gráfica do ângulo de contacto quando uma gota de líquido é posicionada sobre a superfície do sólido (NEUMANN; GOOD, 1979)	20
Figura 2.4: Ângulos de contacto versus molhabilidade: (a) líquido molha o sólido perfeitamente; (b) líquido molha os sólido parcialmente; (c) o sólido repele o líquido em alguma extensão; (d) o líquido não molha o sólido.	21
Figura 2.5: Ilustração do método de Washburn para medir ângulo de contacto (MARTINS, 2009). ...	23
Figura 2.6: Analogia entre as propriedades mecânicas da interface e as de uma mola (DE BRUYN; AGAR, 1962, p.111, adaptação de MARTINS, 2009).....	25
Figura 2.7: Efeito de surfatantes e electrólitos na Tensão superficial de soluções (MONTE & PERES, 2004).	27
Figura 2.8: Representação do conceito da tensão crítica demolhabilidade de Zisman (OZCAN, 1992, adaptação MARTINS 2009).	28
Figura 2.9: Esquema ilustrativo de factores que provocam a histerese do ângulo de contacto: rugosidade da superfície do substrato sólido (Asthana 2006).	29
Figura 2.10: Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reacção nas medidas do ângulo de contacto. L = material líquido, PR= produto de reacção (Asthana 2006).....	30
Figura 2.11: Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reacção nas medidas do ângulo de contacto. L = material líquido, PR= produto de reacção (Asthana 2006).....	30
Figura 2.12: Variação do ângulo de contato devido a evaporação do material resultando na diminuição do volume do líquido. (ASTHANA 2006).	32
Figura 2.13: Imagens sequenciais da evolução do formato da gota durante os testes de molhabilidade com o aumento da temperatura. (Ribeiro 2008).....	33
Figura 2.14: Ilustração do fenómeno do contacto bolha-partícula: 1. Partícula hidrofóbica; 2. Partícula hidrofílica (Material didáctico cedido pela professora Elenice Maria Schons da Universidade Federal de Goiás).	34
Figura 2.15: Relação entre o tempo de indução e o rompimento do filme ou película de água.....	35
Figura 3.1: Distribuição dos principais elementos químicos nas amostras de carvão.	40
Figura 3.2: Ilustração dos briquetes usados como corpos de prova nos experimentos.	41

Figura 3.3: Vista esquemática do BSA em uma célula de flotação (Venkatesan et al., 2014).	43
Figura 3.4: Exemplo de captura de bolhas de ar do BSA e contraste para análise de software (Braga, 2015).	43
Figura 3.5: Aparato usado para medir tempo de indução (Manual de Procedimentos da KRUSS)	44
Figura 3.6: Esquema representativo do método da Placa de Wilhelmy.	45
Figura 3.7: Goniômetro de contato DSA100 (Manual de Procedimentos da KRUSS).....	47
Figura 4.1: Tensão superficial crítica de molhabilidade versus $\cos\theta$ da amostra LC38.....	50
Figura 4.2: Tensão superficial crítica de molhabilidade versus $\cos\theta$ da amostra UCT.	50
Figura 4.3: Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de MIBC	51
Figura 4.4. Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de n-propanol.	52
Figura 4.5. Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de 2-etilhexanol.....	52
Figura 4.6. Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de Glucopton [®] 225DK.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Energia livre superficial de líquidos e suas contribuições dispersivas e não-dispersivas (20°C) (FOWKES, 1964).....	26
Tabela 3.1: Composição química das amostras de carvão.	39
Tabela 3.2: Composição mineralógica qualitativa das amostras de carvão estudadas.	40
Tabela 3.3: Valores de concentração dos espumantes para cálculo da CCC.	42
Tabela 3.4: Concentrações de espumante adotadas nas medidas de tensão superficial.	46
Tabela 4.1: Ângulo de contacto versus tensão superficial para amostra LC38.	48
Tabela 4.2: Ângulo de contacto versus tensão superficial para amostra UCT.	48
Tabela 4.3: Parâmetros da equação de Laskowski (Equação 12) e a CCC dos espumantes.	54
Tabela 4.4: Concentrações de espumante adotadas nas medidas de tempo de indução.	54
Tabela 4.5: Tempo de indução na CCC.....	55
Tabela 4.6: Tempo de indução abaixo da CCC.	56
Tabela 4.7: Tempo de indução acima da CCC.	56
Tabela 4.8: Tempo de indução na mesma concentração (15 ppm).	57
Tabela 4.9: Resultados da tensão superficial exibidas pelos reagentes.	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Lista de Siglas

UCT – Upper Chipanga

LC38 - Lower Chipanga com 38% de cinzas

ISPT – Instituto Superior Politécnico de Tete

ITV – Instituto Tecnológico Vale

NO_x – Número de oxidação

SI – Sistema Internacional

CGS - Centímetro-Grama-Segundo

PR – Produto da Reação

CCC - Concentração crítica de coalescência

MIBC – Metilisobutilcarbinol

PF – Perda ao fogo

USP – Universidade de São Paulo

LFQI – Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces

BSA - Bubble Sizer Analyser

DSA - Drop Shape Analyzer

TPC - Three-phase contact line

MAE – Ministério de Administração Estatal

Lista de Símbolos

γ – Tensão superficial

γ^{SG} - Energia livre da interface sólido/gás por unidade de área;

γ^{SL} - Energia livre da interface sólido – líquido por unidade de área;

γ^{LG} - Energia livre da interface líquido/gás por unidade de área.

θ - Ângulo de contacto.

L – Líquido

G=V – Gás

S- Sólido

η – Viscosidade

ρ – Densidade

ΔP – Variação da pressão

r – Raio

t – Tempo

h – Altura

F – Força

L – Comprimento

W – Trabalho

dA – Diferencial de área

dG – diferencial de energia livre

LG – Interface líquido-gás

SG – Interface Sólido-gás

tc – Tempo de contato

σ_i – Tempo de Indução

ms – Milissegundos

hc – Altura crítica de roptura

Ek - Eficiência de colecta;

Ec - Eficiência de colisão;

Ea - Eficiência de adesão;

Es - Eficiência de estabilidade do agregado partícula/bolha

D_{3,2} - Diâmetro médio de Sauter

ppm – Parte por milhão

d_L - Diâmetro de bolha mínimo (mm);

A - Redução de diâmetro de bolha (mm);

B - Constante de decaimento;

C - Concentração de espumante (ppm).

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS.....	14
1.1.	Introdução.....	14
1.2.	Objectivos.....	15
1.2.1.	Objectivo Geral	16
1.2.2.	Objectivos Específicos	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1.	Oxidação do carvão mineral.....	17
2.2.	Molhabilidade de minerais e ângulo de contacto	18
2.3.	Medida do ângulo de contacto.....	22
2.4.	Energia livre da interface liquido/gás (tensão superficial de um líquido).....	25
2.5.	Medida da tensão superficial de soluções	27
2.6.	Tensão superficial crítica de molhabilidade	28
2.7.	Fatores que influenciam o comportamento da molhabilidade.....	29
2.8.	Tempo de Indução	33
2.9.	Concentração crítica de coalescência	35
2.10.	Flotação de minerais.....	37
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1.	Materiais	39
3.2.	Métodos	41
3.2.1.	Preparação das amostras.....	41
3.2.2.	Preparação de soluções de espumantes	42
3.2.3.	Medição do Tempo de Indução	43
3.2.4.	Medição da tensão superficial	44
3.2.5.	Medição do ângulo de contacto.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1.	Resultados de medidas de tensão superficial crítica de molhabilidade.....	48
4.2.	Resultados de diâmetros de bolhas de ar e CCC.....	50
4.3.	Resultados do tempo de indução	54
4.4.	Resultados de tensão superficial.....	57
5.	CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	59
5.1.	Conclusões.....	59
5.2.	Sugestões para pesquisas futuras.....	60
6.	REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

1.1. Introdução

A Jazida de carvão de Moatize está localizada na Província de Tete – República de Moçambique (Figura 1.1). Ela constitui uma das maiores reservas naturais de carvão no mundo com aproximadamente 2,5 bilhões de toneladas. No entanto, até os dias de hoje, somente o carvão existente na camada Chipanga constitui objecto de lavra e beneficiamento pela empresa Vale (JOSÉ, etall. 2017).



Figura 1.1: Localização da mina de Moatize dentro da Província de Tete (MAE 2005).

No ano de 2007, a mineradora Vale recebeu autorização de lavra e iniciou a implantação do empreendimento cujo projecto apresenta capacidade nominal máxima de produzir 22 milhões de toneladas/ano de carvão energético (30%) e metalúrgico ou coque (70%), mas actualmente a capacidade instalada é de 11 milhões de toneladas/ano, com o início de produção datada desde 2011. Para a geração deste último produto (coque) é necessário concentrar a fração fina (-0,25mm) por flotação.

Para simular oxidação do carvão dentro desta dissertação, cujo tema é “**Molhabilidade Por Água e Tempo de Indução de Duas Amostras de Carvão da Camada Chipanga – Moatize**”, tomou-se uma amostra do topo da Camada Chipanga (UCT – Upper Chipanga) e outra amostra do fundo da referida camada: LC38 (Lower Chipanga).

Importa frisar que, após a lavra, o carvão é estocado em pilhas antes de alimentar a usina de beneficiamento. Devido à exposição prolongada do carvão à intempérie, as partículas minerais podem sofrer oxidação superficial, que pode influenciar negativamente o desempenho do processo de flotação (CHAVES; 2013). Esta suspeita motivou o desenvolvimento de pesquisa que embasou esta dissertação.

Praticamente todos os carvões, quando em contacto com a atmosfera, cedo ou tarde mostrarão sinais de degradação, resultando, principalmente, em perdas acentuadas do poder calorífico, das propriedades coqueificantes e de plasticidade. A oxidação muitas vezes não é detectada por análises químicas convencionais. Por isto, para avaliar a extensão da oxidação superficial e a potencial influência no processo de flotação, faz-se necessário caracterizar amostras através de medidas de parâmetros relevantes ao processo, como ângulo de contacto, tempo de indução e tensão superficial crítica de molhabilidade. (CHAVES, 2013). Este trabalho é pertinente na medida em que faz a caracterização de amostras de carvão da camada Chipanga da Mina de Moatize sobre variáveis fundamentais que influenciam o processo de flotação (ângulo de contacto, tensão superficial crítica de molhabilidade e tempo de indução), gerando subsídios de cunho científico e tecnológico que podem ajudar no controle ou optimização do processo de flotação.

1.2. Objectivos

Devido ao facto da oxidação do carvão ser potencialmente nociva à flotação, é importante caracterizar e controlar o fenómeno através de medidas de parâmetros fundamentais que influenciam tal processo. Adotando como universo desta investigação as amostras UCT e LC38 da Camada Chipanga, esta dissertação tem como objectivos:

1.2.1. Objectivo Geral

Caracterizar duas amostras de carvão da camada Chipanga através de parâmetros que retratam as condições da sua superfície e, com isto, contribuir para melhor condução do processo de flotação.

1.2.2. Objectivos Específicos

- ✓ Executar medidas de ângulo de contacto para caracterizar a hidrofobicidade das amostras, determinando a tensão superficial crítica de molhabilidade de cada uma delas;
- ✓ Medir tempo de indução na presença de álcoois de cadeia curta (metil isobutil carbinol, n-propanol, 2-etil-hexanol) e o Glucopon®225DK em concentrações relevantes ao estudo;
- ✓ Verificar quais condições experimentais que favorecem a máxima hidrofobicidade e menor tempo de indução.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Oxidação do carvão mineral

Sabe-se que o ar atmosférico contém aproximadamente 20% de oxigênio e, por isto, um fragmento de carvão exposto ao ar será passível de oxidação. Depois de ser lavrado, quanto mais tempo o *run of mine* ficar exposto à intempérie antes de alimentar a usina de concentração, maior será a probabilidade de oxidação da superfície de suas partículas, prejudicando o desempenho da flotação (CHAVES; 2013).

As reacções de oxiredução caracterizam-se pela transferência de electrões entre pelo menos duas espécies envolvidas (CHANG, 2005).

- ✓ A que se oxida, perde electrões e sofre aumento do número de oxidação (NOx). Caso do carvão, os átomos de carbono desempenham este papel;
- ✓ A que se reduz, ganhando electrões e sofrendo redução do NOx. O oxigênio do ar desempenha este papel na oxidação do carvão.

De facto, o carvão exposto ao ar à temperatura ambiente é oxidado lentamente por uma reacção exotérmica, ocorrendo simultaneamente fixação de oxigênio e perda de produtos de oxidação (CO₂ e H₂O) (Figura 2.1). Por um lado, segundo CHENG et al (2006) a fixação de oxigênio origina inicialmente peróxidos intermediários, com a formação de radicais orgânicos de carácter ácido. Por outro lado, leva a eliminação de hidrogênio não aromático na forma de água (Figura 2.1).

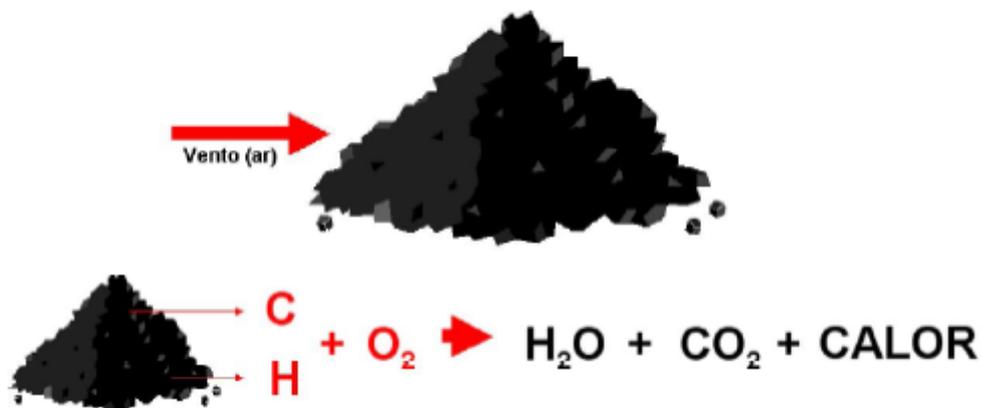


Figura 2.1: Reacção de oxidação de carvão estocado em pilha (adaptado de FLORES; 2014).

Segundo Flores (2014), alguns dos factores que influenciam a oxidação do carvão são a granulometria, temperatura, humidade, pressão parcial de O₂ etc. A granulometria é um dos parâmetros mais importantes, pois aumenta a área superficial do carvão, acelerando as reacções de oxidação.

O processo de flotação é amplamente utilizado na mineração de carvão para concentrar partículas finas (diâmetro inferior a 150µm). A selectividade da separação ocorre pelos seguintes motivos (CHAVES; 2013).

- ✓ Partículas do mineral de minério (carvão), por apresentar algum grau de hidrofobicidade natural, aderem a bolhas de ar e são transportadas para a espuma;
- ✓ Partículas dos minerais de ganga (principalmente silicatos), por sua natureza hidrofílica, são molhados pela água e, por isto, não aderem a bolhas de ar e afundam;
- ✓ A oxidação das partículas de carvão, por inserirem átomos de oxigênio na superfície das partículas, pode contribuir para aumentar a sua afinidade por água e, por isto, levá-las a não aderir a bolhas de ar e afundar, causando perda de recuperação.

Com base nessas premissas técnicas, foi feito o levantamento bibliográfico para fundamentar esta pesquisa.

2.2. Molhabilidade de minerais e ângulo de contato

Entende-se por molhabilidade, o deslocamento de um fluido por outro sobre uma determinada superfície sólida (ROSEN, 1989). No contexto desta dissertação, os fluidos são a água e o ar, enquanto que o carvão constitui o substrato sólido. Por isto, de acordo com o que postula GRAY (1992), a molhabilidade é definida como a facilidade e a eficácia com que a água pode se espalhar sobre a superfície do carvão. Esta situação pode ser definida termodinamicamente através da equação de Young-Laplace (BUTT et al, 2003; OWENS e WENDT (1969):

$$\gamma^{SG} = \gamma^{SL} + \gamma^{LG} \cos\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

γ^{SG} é a energia livre da interface sólido/gás por unidade de área;

γ^{SL} é energia livre da interface sólido – líquido por unidade de área;

γ^{LG} é energia livre da interface líquido/gás por unidade de área.

θ é o ângulo de contacto entre a superfície sólida e a bolha de ar, medido através da fase líquida (Figura 2.2)

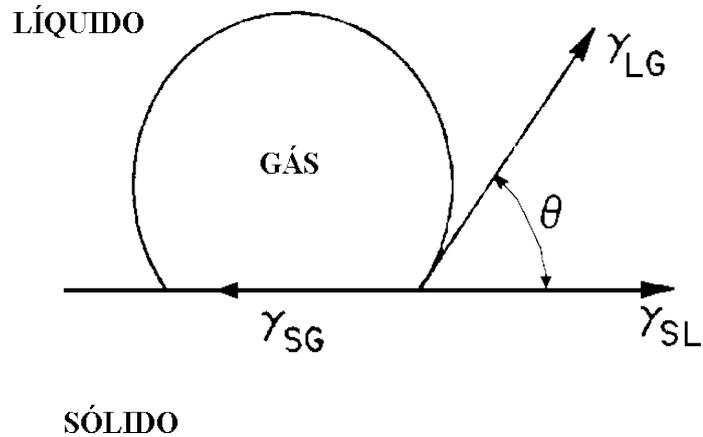


Figura 2.2: Representação gráfica do ângulo de contacto entre bolha de ar e superfície sólida imersas em uma fase líquida.(FUERSTENAU; URBINA, 1987).

DRZYMALA (1994) diz que em um sistema composto por uma gota de líquido sobre uma determinada superfície sólida, em meio gasoso, o ângulo de contacto é definido como aquele formado entre uma recta tangente ao perfil da gota e outra tangente à interface sólido/líquido, ambas de origem do ponto de contacto entre as três fases envolvidas, isto é, gás/sólido/líquido (Figura 2.3).

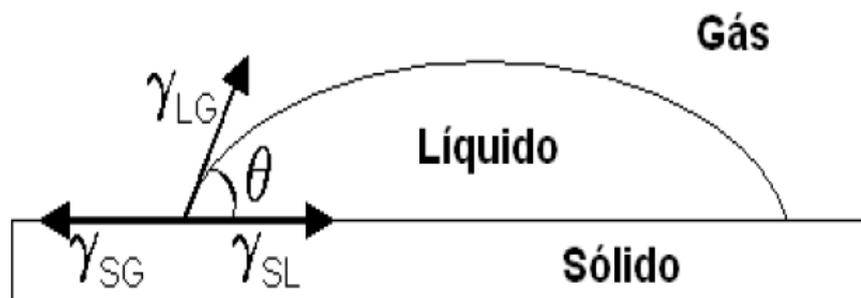


Figura 2.3: Representação gráfica do ângulo de contacto quando uma gota de líquido é posicionada sobre a superfície do sólido (NEUMANN; GOOD, 1979)

Uma vez que ângulo de contacto (Θ) é o ângulo entre a fase sólida e a fase gasosa, mas medido através da fase líquida, se uma bolha de ar é posicionada em cima de um substrato sólido que está imerso em fase líquida (Figura 2.2), Θ encontra-se externo à bolha. Por outro lado, se uma gota de líquido é posicionada sobre um substrato sólido, Θ é interno à gota (Figura 2.3).

Ainda com relação à Equação 2.1, é importante ressaltar que:

- ✓ Interface sólido/gás é o contacto entre a superfície do carvão e da bolha de ar;
- ✓ Interface sólido/líquido é o contacto entre a superfície do carvão e o meio aquoso;
- ✓ Interface líquido/gás é o contacto entre a bolha de gás e o meio aquoso.

Observando a Figura 2.2 e 2.3 temos ilustração do fenômeno descrito por BUTT e colaboradores (2003). Eles postulam que, quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma determinada superfície, dois fenômenos ocorrem de uma forma bastante distinta:

- ✓ Espalhamento completo da gota sobre a superfície ($\theta = 0^\circ$);
- ✓ Ocorrência de uma linha de contacto envolvendo as três fases ($\theta > 0^\circ$).

Deste modo, a magnitude do ângulo de contacto expressa a extensão do espalhamento do líquido sobre o sólido (molhabilidade), conforme ilustra a Figura 2.4.

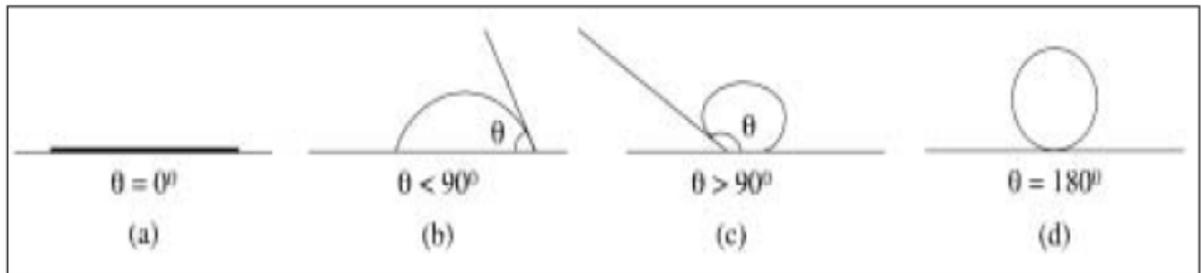


Figura 2.4: Ângulos de contacto versus molhabilidade: (a) líquido molha o sólido perfeitamente; (b) líquido molha o sólido parcialmente; (c) o sólido repele o líquido em alguma extensão; (d) o líquido não molha o sólido.

Importante ainda ressaltar que a Equação 2.1 (Equação de Young) estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas (carvão, água e ar), onde o grau de hidrofobicidade do carvão (caracterizado pelo seu ângulo de contacto) depende da energia livre da interface água/ar por unidade de área (γ^{LG}), também chamada de tensão superficial, e também das outras duas interfaces que compõem o sistema: carvão/água (γ^{SL}) e carvão/ar (γ^{SG}), com base no que postulou FINCH et al, (1979). Para CHAU e colaboradores (2009), a equação de Young só é válida para superfícies lisas, planas, homogêneas, de um sólido inerte, não poroso e não deformável. Assim sendo, uma superfície com estas características é dita ideal. Contudo, sabe-se que muitas das superfícies não reúnem essas características (superfícies

não ideiais), por isso, o ângulo de contacto medido sobre essas superfícies é referido como ângulo de contacto aparente. Nesta dissertação, as superfícies foram polidas antes de qualquer medida de ângulo de contacto.

Segundo LEJA (1982), um sólido é dito hidrofílico quando é completamente molhado pela água (ou seja, $\Theta=0^\circ$ ou $\cos\Theta=1$), ao passo que quando um determinado sólido é molhado parcialmente pela água ($0^\circ < \Theta < 90^\circ$ ou $0 < \cos\Theta < 1$), diz-se que é hidrofóbico. Com base nesta premissa, espera-se que o carvão apresente ângulo de contacto na faixa de $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, enquanto que a ganga (silicatos) exiba ângulo de contacto nulo ($\Theta=0^\circ$) ou próximo de zero ($\Theta\sim 0^\circ$). Por isto, partículas de carvão são candidatas a aderir a bolhas de ar e flutuar, enquanto que partículas de ganga (silicatos) tendem a não aderir a bolhas e, com isto, afundar. O ângulo de contacto é uma importante medida da hidrofobicidade da superfície de um material sólido, desempenhando por isto, um papel importante na compreensão do fenómeno da molhabilidade do carvão pela água e sua consequente influência na flotação.

2.3. Medida do ângulo de contacto

De acordo com CHAU (2009), a medida do ângulo de contacto pode ser executada através de duas vertentes metodológicas distintas: medição directa do ângulo (goniometria) ou percolação de líquido através de leito de partículas previamente empacotado (Método de Washburn). Uma revisão bastante extensa das duas vertentes metodológicas foi realizada por MARTINS (2009). Através de um goniómetro de contacto, pode-se medir o ângulo de contacto (Θ) das seguintes maneiras (NEUMANN e GOOD, 1979):

- ✓ Conforme Figura 2.2, o ângulo de contacto é directamente medido através do perfil de uma bolha de ar posicionada sobre uma superfície sólida. Esta técnica é chamada de Bolha Cativa;
- ✓ Conforme Figura 2.3, o ângulo de contacto é directamente medido através do perfil de uma gota de um líquido que é posicionada sobre uma superfície sólida. Esta técnica recebe nomes específicos que caracterizam a maneira como a gota foi posicionada sobre o substrato sólido: Gota Sésil (*Sessile Drop*), Gota Pendente (*Pendant Drop*) e outros nomes que se referem a técnicas de uso mais raro.

Um fenómeno observado na medição directa do ângulo de contacto é a histerese, visto que Θ avança e retrocede durante uma mesma medida em função de vários factores que são apresentados e discutidos na Secção 2.6.

Para determinar o ângulo de contacto através do método da ascensão capilar, adota-se a abordagem Washburn que descreve o movimento do menisco de um líquido (de viscosidade η , peso específico ρ e tensão superficial γ^{LG}) que percola um tubo capilar em fluxo laminar e regime estacionário (Figura 2.5) de acordo com MARTINS, 2009.

Experimentalmente, as partículas minerais são empacotadas em um tubo de vidro fechado em sua extremidade inferior por um filtro (vidro sinterizado usualmente). Conforme ilustra a Figura 2.5, o tubo é colocado em contacto com a superfície do líquido teste, sendo a razão de ascensão medida pela altura ou pela massa de líquido adquirida pelo leito de partículas em função do tempo (SIEBOLD et al., 2000). Nesta abordagem, os espaços vazios entre as partículas minerais são considerados como um conjunto de capilares de raio médio r e a razão de ascensão do líquido (dh/dt) é expressa pela lei de Poiseuille através da Equação 2 (MARTINS, 2009).

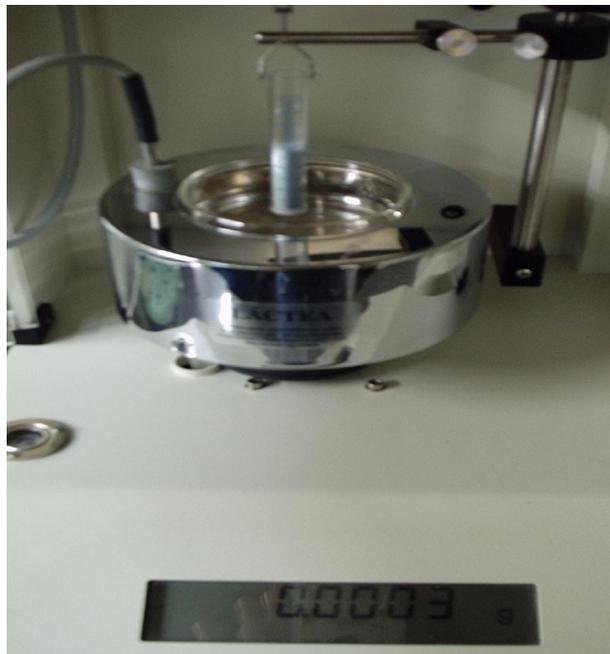


Figura 2.5: Ilustração do método de Washburn para medir ângulo de contacto (MARTINS, 2009).

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta h}$$

(Equação 2)

Onde h é a altura de ascensão do menisco do líquido no capilar no tempo t e ΔP é a diferença entre a pressão capilar e a pressão hidrostática, conforme mostra a Equação 3 (SIEBOLD et al., 2000).

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta}{r} - \rho gh \quad (\text{Equação 3})$$

Onde θ é o ângulo de contacto de avanço do líquido sobre o sólido. Assumindo que a pressão hidrostática pode ser negligenciada nos estágios iniciais do processo a Equação 3 pode ser reescrita na forma da Equação 4.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta}{r} \quad (\text{Equação 4})$$

Para que a pressão capilar seja positiva, $\cos \theta$ tem de ser positivo e conseqüentemente a magnitude do ângulo de contacto reside entre 0° e 90° (KISSA, 1999). A Equação 5 é obtida substituindo a Equação 4 na Equação 3:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r \gamma_{LG} \cos \theta}{4\eta h} \quad (\text{Equação 5})$$

Da integração da Eq. (31) resulta a conhecida equação de Washburn (Equação 6):

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r \gamma_{LG} \cos \theta}{2\eta} \quad (\text{Equação 6})$$

Deste modo, para se usar a Equação 6, é necessário medir a altura (h) em que um líquido (de viscosidade η e tensão superficial γ^{LG}) sobe num leito empacotado de partículas dentro do intervalo de tempo t , sendo que o leito apresenta um raio capilar médio de valor r . Nesta técnica, mede-se sempre o ângulo de contacto de avanço.

2.4. Energia livre da interface líquido/gás (tensão superficial de um líquido)

Segundo RABOCKAI (1979), entre duas fases adjacentes, existe uma região tridimensional denominada “interfase” onde ocorre uma transição contínua das propriedades de uma fase à da outra fase. Uma vez que o comprimento e largura (área) de uma interfase são infinitamente maiores que sua espessura, seu volume pode ser desprezado e, por conveniência, o termo “interface” pode ser utilizado para designar uma fronteira geométrica e bidimensional entre duas fases que se encontram em contacto. Por outro lado, o termo “superfície” corresponde a uma interface onde uma das fases é um gás, usualmente ar (ROSEN, 1989). No caso da interface líquido/gás, suas propriedades mecânicas podem ser relacionadas com as de uma membrana elástica hipotética que se encontra em permanente estado de tensão. Conforme ilustra a Figura 2.6, assim como uma mola que, dentro de certos limites, ao ser estendida, tende a voltar a sua posição inicial devido à acção de uma força elástica restauradora; interfaces fluidas comportam-se de maneira semelhante através da acção de uma “força restauradora” (F) que actua ao longo de seu comprimento L , sempre se opondo a qualquer aumento da área interfacial. De acordo com a Equação 7, a razão entre a força restauradora (F) e o comprimento do segmento de recta (L) sobre o qual a mesma actua é denominada “tensão superficial”, quando se trata da interface líquido/gás. Através de análise dimensional pode-se verificar que γ^{LG} exhibe as dimensões mN/m no SI ou dina/cm no sistema CGS (RABOCKAI, 1979; SOMORJAI, 1972).

$$\gamma = \frac{F}{L} \quad (\text{Equação 7})$$

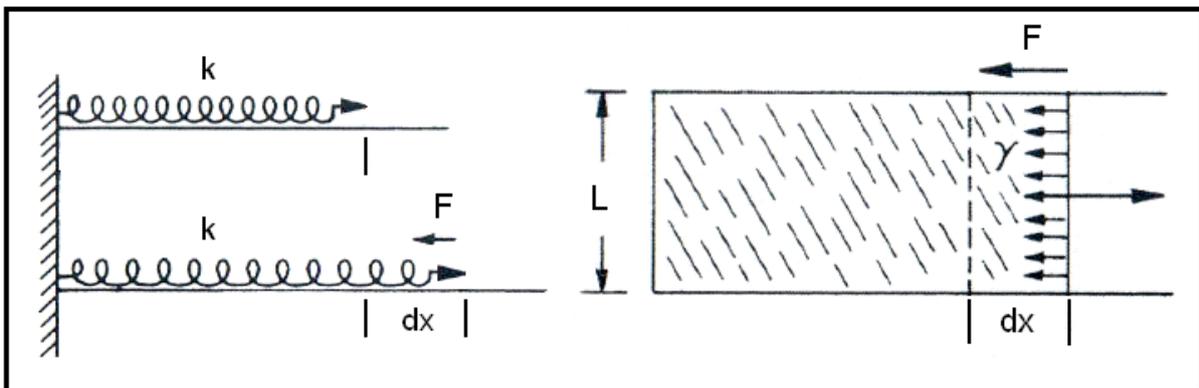


Figura 2.6: Analogia entre as propriedades mecânicas da interface e as de uma mola (DE BRUYN; AGAR, 1962, p.111, adaptação de MARTINS, 2009).

Partindo do princípio de que γ^{LG} se opõe a qualquer processo que resulte no aumento da área da interface, ela também pode ser definida como o trabalho (W) necessário para aumentar a área da interface de uma unidade, num processo isotérmico e reversível, de acordo com a relação matemática expressa pela Equação 8. Neste caso, é mais coerente expressar a magnitude de γ^{LG} em mN/m no Sistema Internacional ou erg/cm² no Sistema CGS (SOMORJAI, 1972; MARTINS, 2009).

$$\gamma^{LG} = \frac{W}{dA} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

γ = Tensão superficial do líquido, ou γ^{LG} ;

W = Trabalho para aumentar a área da interface;

dA = Incremento diferencial da área da interface.

Por ser um processo termodinamicamente reversível, o trabalho realizado à pressão e temperatura constantes corresponderá a uma variação da energia livre do sistema e, conseqüentemente, γ^{LG} poderá ser definida como a variação da energia livre interfacial por unidade de área, de acordo com a Equação 9 (SOMORJAI, 1972; MARTINS, 2009).

$$\gamma^{LG} = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,p} \quad (\text{Equação 9})$$

A tensão superficial (γ^{LG}) da água e hexano é apresentada na Tabela 2.1, onde se verifica que o valor de γ^{LG} para a água (líquido usado na flotação de minerais) é de 72,8mN/m a uma temperatura de 20°C. Já o hexano exibe γ^{LG} de 18,4mN/m.

Tabela 2.1: Energia livre superficial de alguns líquidos (20°C) (FOWKES, 1964).

Substância	Energia Livre Superficial (mN/m)		
	γ^{LG}	γ^d	γ^n
Água	72,8	21,8	51,0
Hexano	18,4	18,4	-

Segundo FOWKES (1964) estes valores diferentes apresentados pelos dois líquidos refletem as ligações moleculares quebradas quando se cria uma nova interface L/G:

- ✓ No caso da água, quebram-se pontes de hidrogênio, ligação mais forte de todas forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, que ocorre quando a molécula possui hidrogénio ligado a flúor, nitrogênio ou oxigênio (átomos fortemente electronegativos) ($\gamma^n = 51,0\text{mN/m}$) e forças de dispersão de London que é uma interação intermolecular do tipo dipolo-dipolo, mais fraca de todas e que ocorre em moléculas apolares, isto é, não há atração eléctrica entre as moléculas ($\gamma^d = 21,8\text{mN/m}$);
- ✓ No caso do hexano, por ser um líquido totalmente apolar, $\gamma^{LG} = \gamma^d = 18,4\text{mN/m}$.

2.5. Medida da tensão superficial de soluções

A tensão superficial de líquidos pode ser medida por diferentes métodos. Todavia, para medir a tensão superficial de soluções que contêm surfactantes (álcoois que atuam no processo de flotação como agentes espumantes), o método da Placa de Wilhelmy é o mais indicado devido ao facto dele oferecer adequada acurácia e não ser influenciado pelo tempo de adsorção/dessorção do surfactante na interface LG, ou seja, a superfície das bolhas de ar (HUNTER, 1987). Detalhes sobre o método da Placa de Wilhelmy é apresentado no Capítulo 3. Medindo-se a tensão superficial em função de um soluto (surfactante x electrólitos), temos o comportamento ilustrado na Figura 2.7, onde se verifica que:

- ✓ No caso do soluto ser um electrólito (NaCl , KCl , MgSO_4), quando maior sua concentração, mais alta é a tensão superficial da solução (γ^{LG});
- ✓ Quando o soluto é um surfactante, a tensão superficial decresce com o aumento da concentração do soluto.

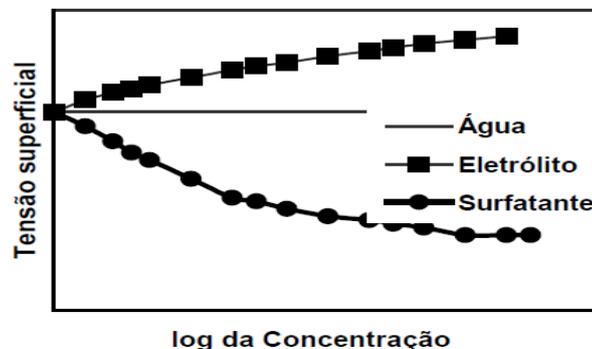


Figura 2.7: Efeito de surfatantes e electrólitos na Tensão superficial de soluções (MONTE & PERES, 2004).

2.6. Tensão superficial crítica de molhabilidade

FOX e ZISMAN (1955 e 1964), respectivamente, desenvolveram uma técnica para a avaliação da molhabilidade de sólidos, estudando o espalhamento de líquidos puros (série homóloga de n-alcanos), sobre determinados sólidos de energia baixa (como o carvão) e concluíram que o gráfico $\cos\theta$ versus tensão superficial do líquido era uma linha recta, isto é, função linear. E que a intersecção em $\cos\theta = 1$ resulta na tensão crítica de molhabilidade do sólido. Assim sendo, líquidos ou soluções que apresentam maior tensão superficial que o valor da tensão crítica de molhabilidade não molham o sólido, caso contrário, molharão o sólido completamente. Conforme a Figura 2.8. Importante ressaltar que a interface LV é o mesmo que LG.

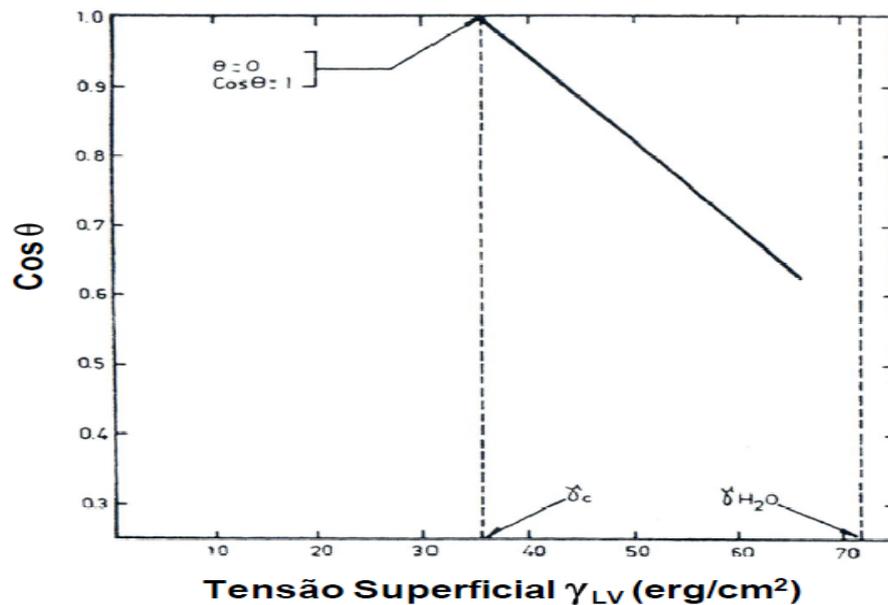


Figura 2.8: Representação do conceito da tensão crítica de molhabilidade de Zisman (OZCAN, 1992, adaptação MARTINS 2009).

Uma vez que esta dissertação busca caracterizar a oxidação da superfície de partículas de carvão, acredita-se que as amostras em estudo, quanto mais oxidadas estiverem, mais alto será o valor da sua tensão superficial crítica de molhabilidade. Isto porque a superfície de um sólido de baixa energia (como o carvão) se torna plenamente molhável pelo líquido ou solução ($\cos\theta=1$) quando tal líquido ou solução apresenta tensão superficial (γ^{LG}) menor ou igual ao valor da tensão superficial crítica de molhabilidade (OZCAN, 1992).

2.7. Factores que influenciam o comportamento da molhabilidade

Segundo OSTROVSKI e colaboradores (2000) por mais que a partícula seja naturalmente hidrofóbica, uma série de factores pode influenciar a sua molhabilidade devido a alteração no valor do ângulo de contacto. Assim, os principais factores que podem afectar o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido são:

- ✓ Rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato;
- ✓ Reacções entre líquido e o sólido;
- ✓ Atmosfera do ensaio;
- ✓ Tempo de exposição;
- ✓ Temperatura.

Os substratos preparados para os testes de molhabilidade devem ser lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos e inertes e estáveis na temperatura e atmosfera do ambiente do experimento. Porém as superfícies dos sólidos não são perfeitas e em virtude disto pode haver alterações locais nas energias superficiais, proporcionando então a obtenção de valores de ângulo de contacto diferentes de uma condição de equilíbrio (CHEN et al, 2005). Para evitar este problema, as amostras usadas nesta dissertação sofreram polimento antes de cada medida.

Segundo NOGI e colaboradores (2005), a esta variação do molhamento eles chamam de histerese do ângulo de contacto, e ela é definida como sendo a diferença entre o maior e o menor valor de θ ($\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min}$), para uma determinada condição experimental, conforme a Figura 2.9.

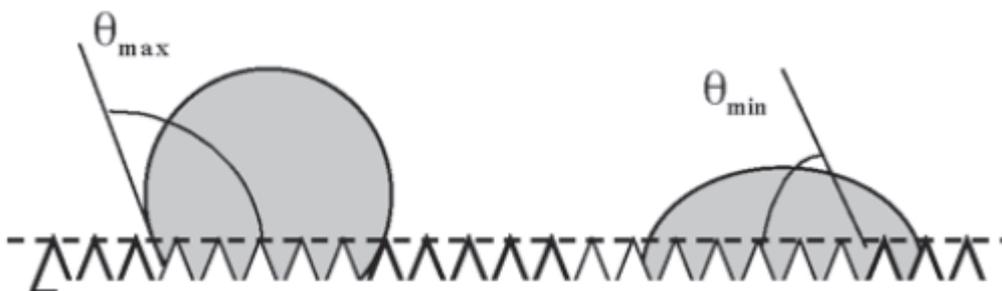


Figura 2.9: Esquema ilustrativo de factores que provocam a histerese do ângulo de contacto: rugosidade da superfície do substrato sólido (Asthana 2006).

Muitas são as tentativas de se fazer o modelamento que melhor descreva o comportamento de molhabilidade em diferentes tipos de superfícies sólidas, mas a maioria dos estudos apresentados é realizada em superfícies polidas, e assim o factor rugosidade passa a ser desconsiderado nos resultados experimentais.

Em algumas situações, pode haver reacção entre o líquido/solução molhante e o substrato sólido, formando-se um terceiro produto denominado de PR (Produto da Reacção) como ilustrado na Figura 2.10 e Figura 2.11. A Dissolução do PR para dentro da gota pode afectar o molhamento e mascarar o valor do ângulo de contacto medido (ASHTANA et al, 2006). Na Figura 2.10 o produto da reacção não afectou o valor do ângulo de contacto. Já na Figura 2.11, o PR atinge o contacto entre as três fases (S,L,G) alterando o valor do ângulo de contacto.

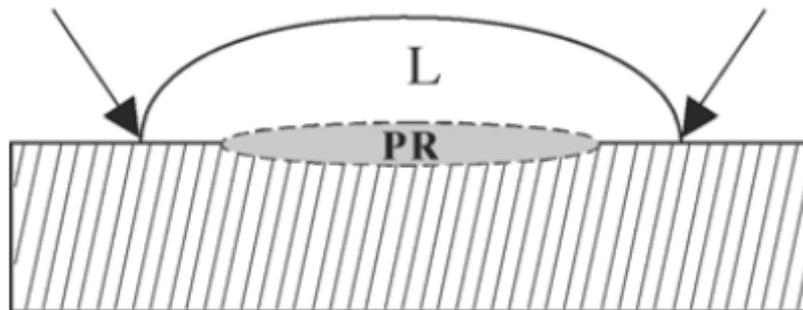


Figura 2.10: Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reacção nas medidas do ângulo de contacto. L = material líquido, PR= produto de reacção (Asthana 2006).

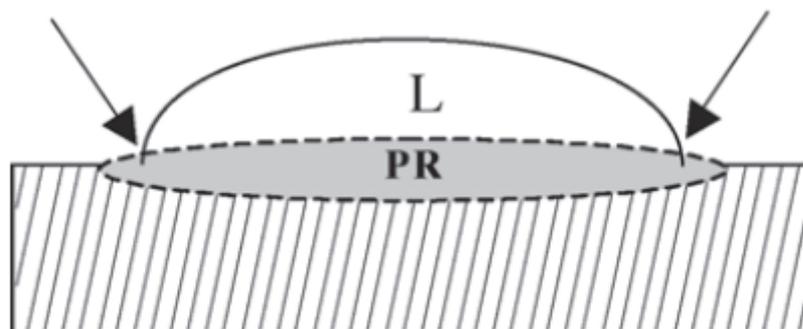


Figura 2.11: Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reacção nas medidas do ângulo de contacto. L = material líquido, PR= produto de reacção (Asthana 2006).

Para sistemas reactivos, alguns autores como RIBEIRO (2006) afirmam que, muitas vezes, a medida do ângulo de contacto é determinada pelo produto de reacção (PR) e não pelo substrato sólido em si, uma vez que, em alguns casos, o líquido fica em contacto directo com esta nova fase formada na interface. Conforme mostra a Figura 2.11.

Os gases presentes na atmosfera em que é realizado o ensaio de molhabilidade, particularmente a pressão parcial de oxigênio, podem afectar directamente os valores das energias interfaciais γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} . Esta situação é particularmente verdadeira quando é medida a molhabilidade de minerais da família dos sulfetos. Todavia, não se pode totalmente descartar a reacção entre oxigênio do ar e carvão da superfície do substrato sólido. Assim, a atmosfera tem influência significativa no comportamento do ângulo de contacto, uma vez que, de acordo com as equações que descrevem a molhabilidade, sempre se considera a variação das energias interfaciais líquido-vapor (GÃO 2006).

Geralmente, falar de atmosfera do meio, é mesmo que falar de abundância ou não de oxigênio no ambiente onde esteja uma partícula ou onde esteja a decorrer um determinado experimento, assim como a temperatura em que o experimento é realizado. Para o caso deste trabalho, a atmosfera do meio, sobre tudo a temperatura de exeperimento, foi ajustada até 20°C.

O comportamento de formação da gota do líquido sobre o substrato sólido e posterior espalhamento do mesmo sobre a interface SG sofre mudanças drásticas com a variação do tempo e da temperatura. Em altas temperaturas e tempos prolongados de exposição do liquido ao sólido, pode-se observar a variação do formato da gota líquida principalmente devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também pela evaporação do material, que resulta na obtenção de valores de θ distintos de uma situação em equilíbrio. Em temperaturas elevadas há uma crescente diminuição da viscosidade do líquido formado, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido. Para uma melhor avaliação do comportamento da molhabilidade é necessário o uso de equipamentos que possibilitem o acompanhamento de todo o processo que se inicia com a formação do líquido, com posterior deformação da gota até a etapa em que pode ocorrer a evaporação do líquido com o passar do tempo. (ASTHANA 2006).

Existe uma grande dificuldade de estabelecer uma correlação da dependência do tempo com a cinética de molhamento para vários sistemas apresentados na literatura. Para o conjunto escória/grafite devido a natureza complicada da reacção e a diversidade das condições experimentais, não há um acordo entre os vários autores sobre o mecanismo de reacção e os passos limitantes do processo de molhamento (OSTROVSKI 2000). Tal inconsistência nos resultados pode ser atribuída parcialmente ao efeito do fenómeno interfacial escória/ carbono, que depende da composição química da escória e outros factores incluindo o tipo de material a base de carbono. Na verdade, o factor tempo de exposição da bolha depois do contacto desta com a superfície da partícula, pode ser determinante na obtenção de resultados equivocados, visto que ela vai perdendo o seu formato (altura diminui) com o tempo e conseqüente variação do ângulo de contacto. De referir que este factor também foi acautelado pelo autor. É possível verificar na Figura 2.12 que o diâmetro da gota permanece constante, mas há uma variação visível de sua altura e a formação de um pseudo-ângulo.

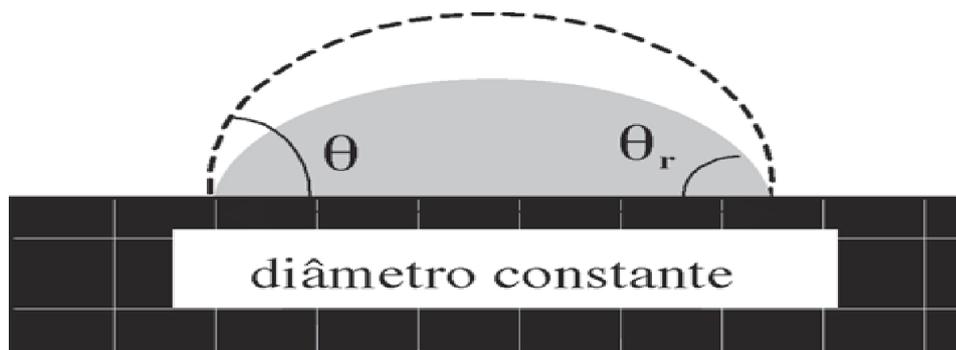


Figura 2.12: Variação do ângulo de contato devido a evaporação do material resultando na diminuição do volume do líquido. (ASTHANA 2006).

De acordo com ASTHANA (2006) na maioria dos trabalhos encontrados, o efeito da temperatura no comportamento da molhabilidade está relacionado com o aumento do espalhamento do líquido e conseqüente diminuição do ângulo de contacto. Medidas precisas da temperatura são extremamente importantes para análise dos dados experimentais. A influência do tempo e da temperatura no comportamento de espalhamento do líquido sobre um sólido depende directamente do sistema em estudo e também da possibilidade de haver reacções entre as fases envolvidas. Em alguns sistemas é desejável a ocorrência de reacções entre o sólido e o líquido, pois a formação de uma nova fase na interface dos materiais proporcionará uma mudança no balanço das energias interfaciais e assim o espalhamento será favorecido.

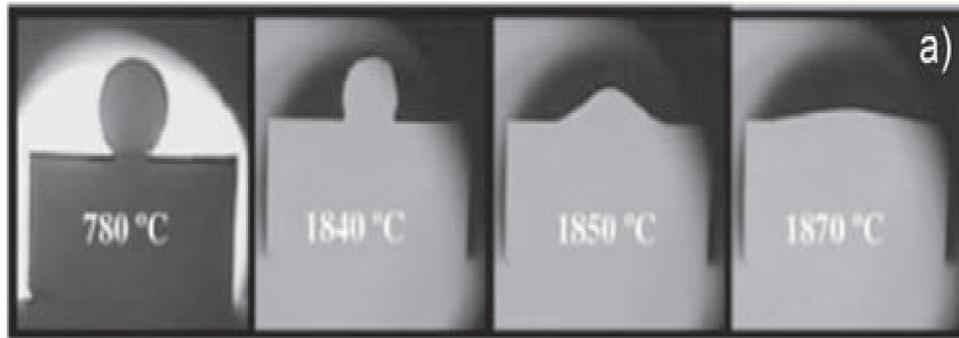


Figura 2.13: Imagens sequenciais da evolução do formato da gota durante os testes de molhabilidade com o aumento da temperatura. (Ribeiro 2008).

2.8. Tempo de Indução

Quando partículas colidem com uma bolha de ar (Figura 2.14), temos duas situações:

- ✓ Quando a partícula é hidrofílica, ela colide com a bolha, mas não adere à mesma e se reporta ao produto afundado. Isto porque um filme aquoso que existe entre a bolha e a partícula não se rompeu durante o tempo em que a partícula e a bolha estiveram em contacto;
- ✓ Quando a partícula hidrofóbica colide com a bolha, ocorre um adelgaçamento contínuo do filme aquoso que existe entre a bolha e a partícula. Para que a partícula hidrofóbica sofra adesão à bolha, o filme hidrofóbico tem que se adelgaçar e romper antes que se passe o tempo de contacto entre a bolha e partícula;
- ✓ O tempo decorrido para a colisão e o movimento da partícula sobre a superfície da bolha é denominado tempo de contacto (T_c).
- ✓ Chama-se de tempo de indução (σ_i) o tempo necessário para que o filme aquoso existente entre bolha e partícula se rompa permitindo a adesão entre partícula e bolha;
- ✓ Portanto, para que a adesão entre partícula e bolha aconteça, é necessário que o tempo de rompimento do filme aquoso (σ_i) seja menor do que o tempo de contacto (T_c), conforme inequação ilustrado na Equação 10. (RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 2002; FINCH; DOBBY, 1990, LEAL FILHO; RODRIGUES; RALSTON, 2002).

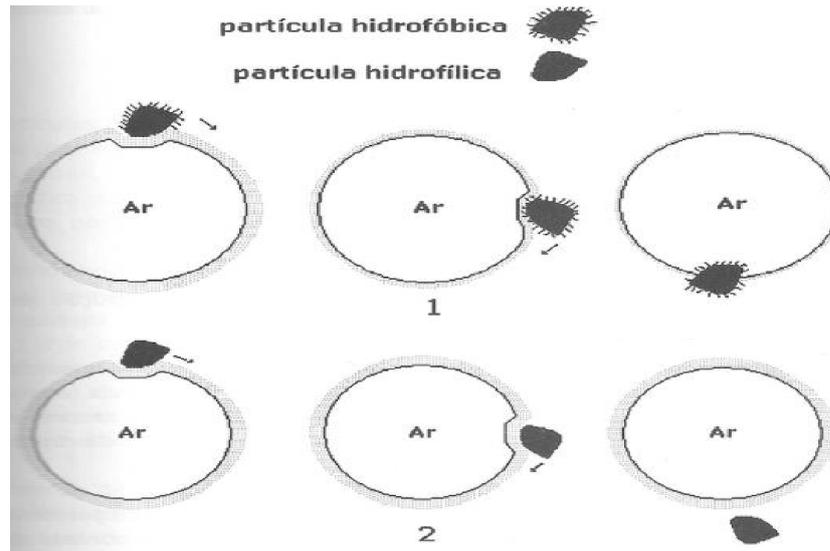


Figura 2.14: Ilustração do fenômeno do contacto bolha-partícula: 1. Partícula hidrofóbica; 2. Partícula hidrofílica (Material didático cedido pela professora Elenice Maria Schons da Universidade Federal de Goiás).

$$\sigma_i < T_c$$

(Equação 10)

O tempo de indução é determinado através do uso de câmara de alta velocidade (*high speed camera*) acoplada a um goniômetro de contacto. Ao aproximar uma bolha a um substrato sólido imerso em um líquido, filma-se o fenômeno e depois se verifica o tempo gasto para início do rompimento do filme líquido que existia entre a bolha e o substrato sólido. Na Figura 2.15, observa-se que o rompimento do filme líquido existente entre a bolha e sólido inicia-se aos 0,97ms. Portanto, este é o tempo de indução.

Ainda na Figura 2.15, observa-se que o tempo para o total escoamento da água que existia entre a bolha e a partícula é de 6,82ms. Por outro lado, o tempo para início da ruptura da película (σ_i) é de somente 0,97ms.

De facto, o adelgaçamento do filme ocorre até que se atinja uma espessura crítica de ruptura (h_c), quando corre o início do rompimento. Portanto, a espessura crítica de ruptura (h_c), tem grande influência no tempo de indução. A velocidade de escoamento do líquido que causa afinamento da película depende das condições hidrodinâmicas (velocidade da colisão entre

partícula e bolha), enquanto a espessura crítica da ruptura (h_c) depende das condições termodinâmicas do sistema: ângulo de contacto, tensão superficial e temperatura.



Figura 2.15: Relação entre o tempo de indução e o rompimento do filme ou película de água (Material didático cedido pelo professor John Ralston – University of South Australia).

2.9. Concentração crítica de coalescência

Num sistema composto de água e bolhas de ar sempre ocorrerá o fenómeno da coalescência: bolhas menores podem se fundir com outras para formar bolhas maiores. Este facto influencia a medida do tamanho das bolhas de ar. Para evita-lo, pode-se adicionar agentes espumantes.

Uma adição continua de espumantes à solução faz com que o diâmetro da bolha diminua até certo ponto em que se torna constante, visto que os espumantes adsorvidos na interface LG minimizam e até mesmo suprimem o fenómeno da coalescência. A esta concentração de espumante em que o tal fenómeno ocorre, chama-se Concentração Crítica de Coalescência (CCC).

Importante ressaltar que, no processo de flotação, a diminuição de tamanho de bolhas aumenta a probabilidade de colisão bolha-partícula e promove a estabilização da espuma (CHO E LASKOWSKI, 2002; FINCH et al., 2008; SOBHY E TAO, 2013; SANTOS, 2014). Todavia, pouco controle efectivo e contínuo se pode exercer sobre esta variável, visto que ela está associada ao sistema de aeração da célula de flotação (OLIVEIRA, 2006).

A distribuição de tamanho de bolhas constitui uma variável física operacional bastante importante e que mais influencia a fluidodinâmica dos sistemas gás-líquido, como é o caso da flotação (ZHOU et al., 1993; AHMED e JAMESON, 1985). Daí que foi necessário nesse presente trabalho determinar a CCC dos espumantes usados nas análises (MIBC, n-Propanol, Glucopon[®]225DK e 2-etilhexanol), através do sistema de geração (descrito na Seção 3.2.2) de bolhas e posterior cálculo do diâmetro médio das partículas, ou seja, diâmetro de Sauter (D_{32}), que pode ser calculado por meio da Equação 11.

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad \text{Equação 11}$$

onde:

n_i = Número de bolhas em determinado diâmetro;

d_{bi} = O diâmetro das bolhas.

D_{32} = Diâmetro de Sauter

De acordo com KRACHT e FINCH (2009) ao se falar do tamanho de bolhas, importa realçar dois fenómenos que directamente influenciam no tamanho das bolhas que são: A coalescência e a quebra das bolhas. Sendo a Coalescência um processo pelo qual as bolhas se unem para formar uma nova bolha, observando-se durante este processo, a colisão, o afinamento e a ruptura do filme líquido. Importa frisar que o afinamento e a ruptura do filme líquido é indispensável para que a coalescência ocorra, ou seja, o tempo de adesão das bolhas à superfície mineral deve ser maior que o tempo de afinamento do filme. No que concerne o fenómeno de quebra de bolhas, ele surge como consequência da colisão de bolhas em linhas turbulentas. É notório que durante esta quebra, observa-se a formação de uma distribuição de tamanho de “bolhas filhas”, cujo volume corresponde a uma fracção do volume da “bolha mãe”.

2.10. Flotação de minerais

O processo de flotação é amplamente utilizado na indústria para separar o mineral de interesse (que também se chama mineral de minério) da ganga com o intuito de produzir um concentrado rico do mineral de minério. A flotação baseia-se em um processo físico-químico, onde as partículas hidrofóbicas aderem às bolhas de ar e são por elas carregadas à superfície, enquanto que as partículas hidrofílicas não são colectadas pelas bolhas, afundam e saem pelo *underflow* da célula. (ARAUJO et al., 2005)

Segundo HALL (1996) a flotação é um processo empregado industrialmente há mais de 100 anos para a concentração de diferentes classes de minerais (óxidos, sulfetos, carvão, ouro, diamante, platina, sais, entre outros), sendo o método mais selectivo para a concentração de partículas na faixa de 10 a 250 μ m e utilizado para misturas heterogêneas de partículas suspensas em polpa.

Para que uma partícula hidrofóbica se reporte ao produto flutuado, DERJAGUIN e DUKHIN (1999) traduziram o fenômeno através da ocorrência com sucesso de três eventos fundamentais: colisão, adesão e estabilidade do agregado partícula/bolha. A cada um desses três eventos está associada uma eficiência ou probabilidade de ocorrência. Deste modo, temos a Equação 12.

$$E_k = E_c \times E_a \times E_s \quad (\text{Equação 12})$$

Onde: E_k = Eficiência de colecta; E_c = Eficiência de colisão; E_a = Eficiência de adesão; E_s = Eficiência de estabilidade do agregado partícula/bolha até chegar à camada de espuma.

Após uma partícula hidrofóbica ter sido levada por uma bolha desde a polpa até à camada de espuma, ela ainda corre risco de não flotar. Isto pode ocorrer no caso da camada de espuma não ser suficientemente competente para manter as partículas flotadas na espuma até seu transbordo da célula. Este fenômeno é chamado de *drop back*. Portanto, mesmo que um sistema tenha alta eficiência de colecta (E_k), se a camada de espuma não prover as condições necessárias para que as partículas flotadas permaneçam na espuma até serem transbordadas para fora da célula, o fenômeno do *drop back* vai ocorrer, atrasando a cinética de flotação.

Nos próximos parágrafos far-se-à uma revisão dos três eventos (colisão, adesão e preservação) com base no que postulou SCHUHMANN, 1942; SUTHERLAND, 1948; TOMLISON & FLEMING, 1965): considera-se que ocorre uma colisão quando uma partícula e uma bolha se aproximam tanto que as interações físico-químicas entre as partes começam a operar. A Eficiência de colisão é dependente das condições hidrodinâmicas do equipamento de flotação:

- ✓ Densidades da partícula e da polpa;
- ✓ Viscosidade da polpa;
- ✓ Velocidade relativa partícula-bolha;
- ✓ Tamanho da partícula.

A Eficiência de Colisão (E_c) não poderia ser afectada de forma significativa pela natureza química do meio, onde nenhum termo relacionado ao ângulo de contacto aparece em quaisquer das expressões de colisão. Partículas grossas que sedimentam dentro da célula têm quantidade de movimento (*momentum*) para não acompanhar as linhas de fluxo do fluido que contornam a bolha, mas sim vencer a resistência do fluido e atingir a bolha. Partículas finas, devido à pequena quantidade de movimento, tendem a desviar a trajetória de colisão seguindo as linhas de fluxo do fluido que contornam a superfície da bolha. A consequência disso é a baixa velocidade de flotação e a baixa recuperação que usualmente se observa na flotação de finos. Este problema pode ser contornado com um aumento da intensidade de agitação e a geração de bolhas de menor tamanho para favorecer a colisão (JAMESON, 1977). Após colisão de uma partícula com uma bolha, é necessário que ocorra adesão para se formar o agregado partícula-bolha. A este fenómeno está associada à Eficiência de Adesão (E_a). A Eficiência de adesão (E_a) é maior para partículas hidrofóbicas (ângulo de contacto alto) que obedecem à desigualdade expressa pela Equação 8: tempo de indução < tempo de contacto. Partículas mais finas e bolhas mais finas produzem os maiores tempos de contacto e, com isto, favorecem o evento da adesão. Após a formação do agregado partícula/bolha, é necessário que o mesmo resista às condições turbulentas existentes nos equipamentos de flotação. A Eficiência de estabilidade ou preservação (E_s) depende da intensidade da dissipação de energia dentro do equipamento, assim como da magnitude do ângulo de contacto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Duas amostras de carvão da Camada Chipanga (UCT e LC38) foram colectadas na Mina de Moatize e adotadas para os estudos. Sua composição química foi determinada por fluorescência de raios-x e perda ao fogo (Tabela 3.1 e Figura 3.1), enquanto que a mineralogia qualitativa foi determinada por difracção de raios-x (Tabela 3.2).

Tabela 3.1: Composição química das amostras de carvão.

Componentes (%)	Amostra	
	UCT	LC38
Na ₂ O	0,156	0,110
MgO	0,511	0,298
Al₂O₃	22,4	17,0
SiO₂	52,4	34,0
P ₂ O ₅	0,077	0,113
Cl	<0,001	0,029
K ₂ O	1,83	1,02
CaO	0,096	0,089
TiO ₂	1,71	0,952
Cr ₂ O ₃	0,023	0,020
Fe ₂ O ₃	0,809	0,706
NiO	<0,001	<0,001
CuO	0,012	<0,001
ZnO	0,008	0,003
Ga ₂ O ₃	0,005	<0,001
SrO	0,023	0,024
ZrO ₂	0,042	0,022
Nb ₂ O ₃	0,005	0,002
BaO	0,032	0,028
PbO	<0,001	0,006
ThO ₂	<0,001	<0,001
Rb ₂ O	0,016	0,009
PF	19,3	44,5

Considerando-se somente os elementos de maior abundância, isto é, Si, Al e C (este último inferido através da perda ao fogo PF), observa-se na Tabela 3.1 e Figura 3.1 que a amostra de carvão retirada do topo da Camada Chipanga (UCT) apresenta maior conteúdo de Al e Si que

a LC38, indicando ser tal amostra mais rica em minerais de ganga. Por outro lado, a amostra UCT exibe perda ao fogo muito inferior que a LC38: 19,3% (UCT) < 44,5% (LC38), mostrando que UCT é mais pobre em matéria carbonosa do que LC38.

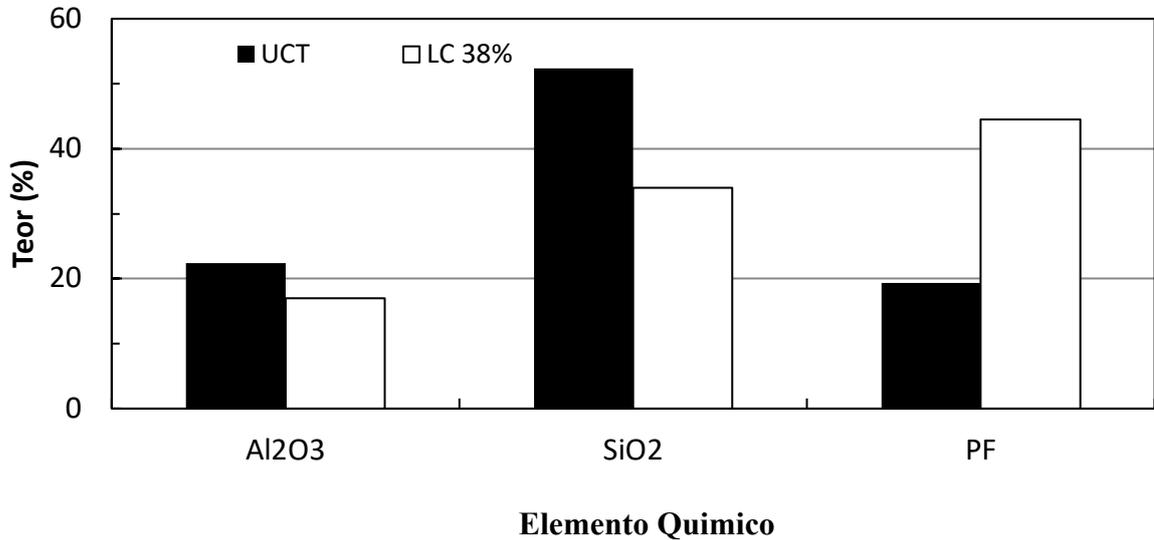


Figura 3.1: Distribuição dos principais elementos químicos nas amostras de carvão.

Os resultados apresentados na Tabela 3.2 indicam que os minerais de ganga presentes nas duas amostras (UCT e LC38) são praticamente os mesmos: quartzo, caulinita, anatásio e moscovita. Todos eles são espécies portadoras de oxigênio que lhes confere carácter hidrofílico. Todavia, a amostra LC38 exibe em sua composição mineralógica um mineral não muito comum (tobelita), que é um tipo de filossilicato da família das micas e que contém amônio em sua estrutura, formado a altas temperaturas e pressões (MANZANARE & CRUZ, 2012).

Tabela 3.2: Composição mineralógica qualitativa das amostras de carvão estudadas.

Minerais na amostra		Fórmula Química
UCT	LC38	
Quartzo	Quartzo	SiO ₂
Caulinita	Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Anatásio	Anatásio	TiO ₂
Muscovita	-	KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂
-	Tobelita	(NH ₄ , K)Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂

Para determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade das duas amostras de carvão abordadas nesta dissertação, foram usadas soluções de metanol (pureza analítica) e água deionizada que foram misturados em diferentes proporções de modo a se obter os seguintes valores de tensão superficial (valores obtidos a 20°C): 72,86 mN/m (água pura) > 59,17 mN/m (90,2% de água + 9,8% de metanol) > 46,25 mN/m (73,0% de água + 27,0% de metanol) > 38,81 mN/m (52,0% de água + 48,0% de metanol) > 22,86 mN/m (metanol puro).

Álcoois de cadeia curta (2-etil hexanol, metil isobutil carbinol e n-propanol) de pureza industrial e também uma amostra de espumante comercial (Glucopon[®]225DK) foram fornecidos pela empresa química BASF do Brasil. Tais reagentes foram utilizadas como agentes espumantes nos ensaios de determinação do tempo de indução.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação das amostras

Uma vez recebidas amostras UCT e LC38, seus fragmentos foram briquetados no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, gerando os corpos de prova ilustrados na Figura 3.2. Eles foram utilizados para medidas de ângulo de contacto e tempo de indução. Após cada medida, a superfície dos briquetes era polida.



Figura 3.2: Ilustração dos briquetes usados como corpos de prova nos experimentos.

3.2.2. Preparação de soluções de espumantes

Para medição do tempo de indução foram preparadas três soluções com água deionizada para cada um dos seguintes reagentes: MIBC (Metil isobutil carbinol), Glucopon[®]225DK, n-Propanol e 2-etil hexanol (Tabela 3.3). Como se viu na Secção 2.9, para trabalhar com espumantes, é necessário conhecer sua concentração crítica de coalescência (CCC). Isto porque a concentração crítica de coalescência é a concentração acima da qual uma bolha não modifica seu diâmetro como resultado da coalescência.

O diâmetro das bolhas de ar foi medido através do equipamento Bubble Sizer Analyser fornecido pela empresa sul-africana MPTech (Figura 3.3) disponível no Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces (LFQI) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP.

O Bubble Sizer Analyser consiste em um sistema de sonda que é inserido na célula de flotação para captura de imagens de bolhas de ar ascendentes, através de uma câmera de alta velocidade (1.000 frames/segundo). As imagens são posteriormente analisadas por um software próprio do equipamento que, por contraste de imagem (exemplificado na Figura 3.4), fornece como resultado o diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), calculado de acordo com a Equação 11.

Tabela 3.3: Valores de concentração dos espumantes para cálculo da CCC.

Reagente	Concentrações testadas (ppm)
MIBC	0, 1, 2, 3, 4, 5, 9, 11 e 12
n-propanol	0, 0,5, 1-10, 15, 20, 30, 50 e 100
2-etil-hexanol	
Glucopon [®] 225DK	

De salientar que, depois da preparação das soluções, elas foram levadas ao ajuste da temperatura até 20⁰C antes das medidas de diâmetro de bolhas.

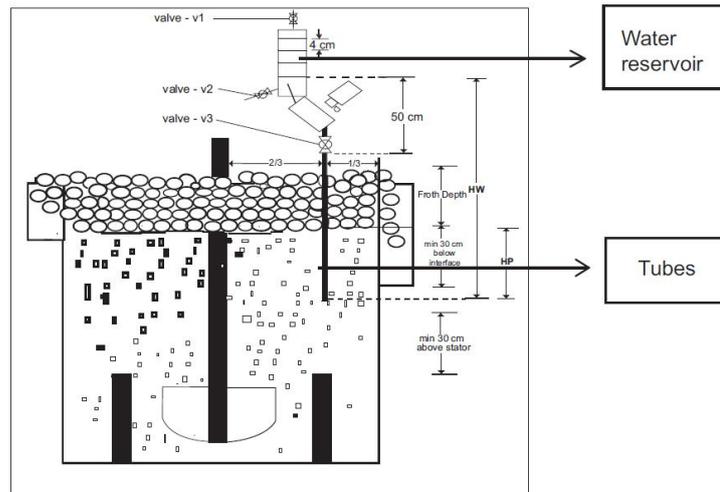


Figura 3.3: Vista esquemática do BSA em uma célula de flotação (Venkatesan et al., 2014).

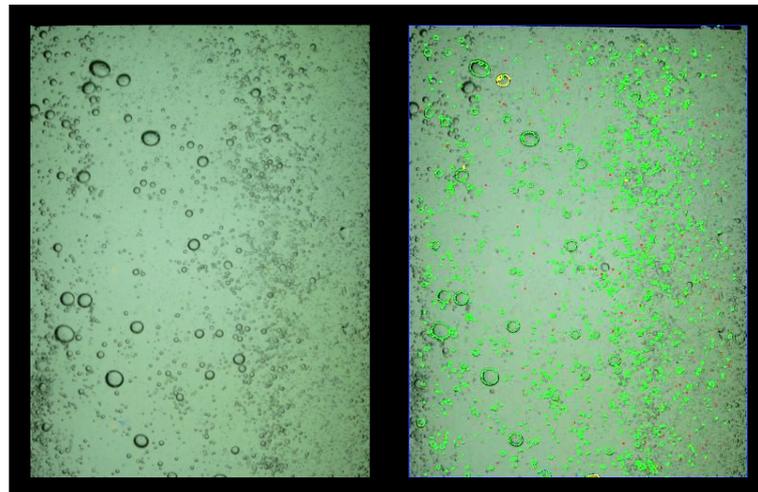


Figura 3.4: Exemplo de captura de bolhas de ar do BSA e contraste para análise de software (Braga, 2015).

3.2.3. Medição do Tempo de Indução

A medição do tempo de indução foi realizada no goniômetro de contacto DSA25 (Figura 3.5) que foi fornecido pela empresa KRUSS. A aproximação bolha/partícula foi filmada por câmara de alta velocidade (3.400 frames/segundo) que se encontrava acoplada ao equipamento. Os resultados foram analisados por software fornecido pelo fabricante. Este equipamento também disponível no LFQI. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura de 20°C.



Figura 3.5: Aparato usado para medir tempo de indução (Manual de Procedimentos da KRÜSS)

Para cada solução de espumante, foram feitas três medidas de tempo de indução em três pontos diferentes da amostra briquetada. Assim sendo, a média dos três tempos foi considerada como o tempo de indução da amostra, isto é, o tempo que a bolha precisou para romper a película ou o filme aquoso que existia entre a superfície mineral e a bolha. Após cada medida, a amostra mineral embutida no briquete era submetida a polimento. As concentrações adotadas para medição do tempo de indução consideraram os valores obtidos no levantamento da CCC, partindo-se de três concentrações para cada reagente estudado, ou seja, uma concentração abaixo da CCC, uma na CCC e outra acima da CCC.

3.2.4. Medição da tensão superficial

A medição da tensão Superficial foi feita através de um Tensiómetro K100 fornecido pela empresa KRÜSS (Figura 3.6), aplicando-se o método da Placa de Wilhelmy que utiliza uma placa de platina com geometria definida e superfície rugosa (para melhorar sua molhabilidade). A borda inferior da placa é colocada em contacto com a superfície do líquido, ocorrendo os seguintes fenômenos (Figura 3.6):

- ✓ O líquido avança sobre a placa, puxando-a para si;

- ✓ Para contrabalançar o esforço que o líquido exerce sobre a placa, deve-se aplicar uma força de igual magnitude, mas com direcção e sentido contrários. Ela é chamada de “força de Wilhelmy”;
- ✓ Uma vez que o líquido tem que obrigatoriamente molhar completamente a placa ($\theta=0^\circ$), esta deve ser feita de material que exiba energia superficial muito superior à do líquido, como é o caso da platina.

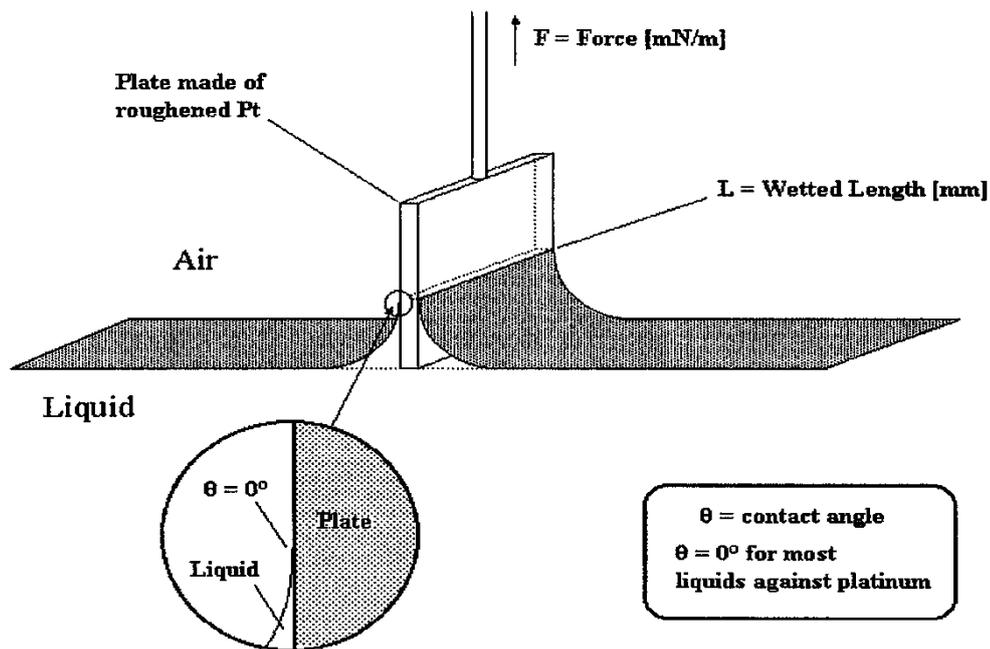


Figura 3.6: Esquema representativo do método da Placa de Wilhelmy.

Uma vantagem do método da Placa de Wilhelmy é que os valores medidos não necessitam de correcção. A tensão superficial do líquido é calculada a partir da força medida (Equação 13).

$$\gamma = \frac{P_w}{l_w \cos \theta} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

P_w = força medida (“Força de Wilhelmy”);

l_w = comprimento da placa;

θ = ângulo de contacto (como a placa é de platina, garante-se que $\theta=0^\circ$, ou seja, $\cos\theta=1$).

Para o efeito, foram preparadas quatro soluções dos reagentes testados nesta Dissertação a distintas concentrações, como mostra a Tabela 3.4. As concentrações adotadas como referência para realização dos experimentos de tensão superficial basearam-se na CCC específica de cada reagente. Além destes valores de referência, outras condições de concentração foram testadas usando um racional de: $0,5 \times \text{CCC}$, $2,0 \times \text{CCC}$ e $4,0 \times \text{CCC}$. Para cada solução, foram feitas três medidas e, em cada medida, geravam-se cinco resultados, lidos pelo Software do equipamento. Para determinar a tensão superficial da solução, calculou-se a média dos cinco resultados de cada medição e, por fim, a média aritmética. Após cada medida, a placa de platina era flambada num bico de bunsen e a cubeta era lavada com acetona e água deionizada, nesta ordem, de forma a remover resíduos orgânicos.

Tabela 3.4: Concentrações de espumante adotadas nas medidas de tensão superficial.

Reagente	Concentrações (ppm)			
MIBC	4	8	16	32
n-Propanol	158,2	316,3	632,6	1265,2
2-Etilhexanol	8,4	16,8	33,6	67,2
Glucopon®225DK	30,5	61,0	122,0	244,0

3.2.5. Medição do ângulo de contacto

Os estudos de molhabilidade da superfície do carvão foram realizados através de medição directa do ângulo de contacto em goniómetro DSA100 (Figura 3.7) que é fornecido pela empresa alemã KRUSS e disponível no LFQI. Posteriormente foi calculado o $\cos\theta$ de cada ângulo e plotou o gráfico de $\cos\theta$ em função da tensão superficial, como forma de determinar a tensão superficial crítica de molhabilidade.



Figura 3.7: Goniômetro de contato DSA100 (Manual de Procedimentos da KRÜSS)

Adotando-se o Método da Gota Sésil, posicionou-se uma gota de solução (com tensão superficial conhecida) contendo 1 μL (microlitro) sobre a amostra de carvão. Após alguns segundos, o ângulo de contacto era medido pelo equipamento, sua imagem processada pelo software e um resultado de ângulo de contacto era fornecido. Os ângulos dos lados direito e esquerdo da imagem da gota formada com as diferentes soluções foram calculados automaticamente pelo software e estabelecida a média dos mesmos, a qual foi denominada ângulo de contacto de equilíbrio depois de alcançar um valor constante por, pelo menos, um minuto.

Em relação ao factor temperatura, todo cuidado foi observado pelo autor deste trabalho, desde a preparação das amostras, das soluções assim como durante a fase dos experimentos, onde sempre procurou-se ajustar a temperatura em torno dos 20⁰C. O efeito da temperatura pode ser observado claramente na seqüência de imagens exibidas na Figura 2.13.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados de medidas de tensão superficial crítica de molhabilidade

Resultados de medidas de ângulo de contacto das amostras UCT e LC38 em função da tensão superficial do meio aquoso utilizado nas medidas são apresentados nas Tabela 4.1-4.3. Observa-se que na presença de água pura todas as duas amostras exibem ângulos de contacto muito altos e relativamente próximos: $\Theta=77^\circ$ para a amostra UCT e $\Theta=82^\circ$ para LC38. Estes resultados indicam que todas as duas amostras são naturalmente hidrofóbicas ($\Theta>70^\circ$) e também que UCT ($\Theta=77^\circ$), por ser da parte superior da camada Chipanga (com maior contacto com o oxigênio do ar atmosférico), espera-se que esteja mais oxidada e, por isto, apresente ângulo de contacto mais baixo que a LC38. Todavia, como UCT ainda exibe um alto ângulo de contacto ($\Theta=77^\circ$), é um sinal de que a oxidação não foi suficientemente intensa para torná-la hidrofílica (porém menos hidrofóbica que a LC38).

Tabela 4.1: Ângulo de contacto versus tensão superficial para amostra LC38.

Reagente	Concentração de metanol (%)	Ângulo de contacto		Cos θ	γ (mN/m)
		Média	Desvio Padrão		
Água	0,0	82,0	0,4	0,14	72,86
Solução (água + metanol)	9,8	67,0	0,2	0,39	59,17
	27,0	49,1	0,3	0,66	46,25
	48,0	41,0	0,4	0,75	38,81
	75,0	0,0	0,0	1,00	30,75
Metanol	100,0	0,0	0,0	1,00	22,86

Tabela 4.2: Ângulo de contacto versus tensão superficial para amostra UCT.

Reagente	Concentração de metanol (%)	Ângulo de contacto		Cos θ	γ (mN/m)
		Média	Desvio Padrão		
Água	0,0	77,0	0,2	0,22	72,86
Solução (água + metanol)	9,8	62,1	0,1	0,47	59,17
	27,0	47,0	0,4	0,68	46,25
	48,0	39,2	0,4	0,77	38,81
	75,0	0,0	0,0	1,00	30,75
Metanol	100,0	0,0	0,0	1,00	22,86

Em todas as situações (Tabelas 4.1 e 4.2), verifica-se que quanto mais baixa a magnitude da tensão superficial do líquido (água ou solução), mais alto o valor cosseno do ângulo de contacto, ou seja, menor a magnitude desse ângulo. Estes resultados também mostram que, mesmo que o carvão seja altamente hidrofóbico na presença de água pura ($77^\circ < \Theta < 82^\circ$), ele pode se tornar molhável pela água ($\Theta=0^\circ$ ou $\cos\Theta=1$) caso a tensão superficial da solução em que ocorre a flotação seja muito baixa. De facto, todo sólido, mesmo hidrofóbico, quando imerso num líquido ou solução cuja tensão superficial for mais baixa do que sua tensão superficial crítica de molhabilidade, ele vai ser molhado pelo líquido e certamente não vai flotar (OZCAN, 1992, MARTINS 2009).

A tensão superficial crítica de molhabilidade das amostras em estudo, de acordo com o que se apresentou na Figura 2.8 da seção 2.6, pode ser determinada graficamente. Os resultados são exibidos na Figura 4.1 e 4.2, de onde se pode retirar tensão superficial crítica de molhabilidade das duas amostras, que são:

- ✓ Para UCT, $\gamma_{crítica} = 28,5 \text{ mN/m}$;
- ✓ Para LC38, $\gamma_{crítica} = 28,7 \text{ mN/m}$;

A amostra de carvão que apresentou maior valor de tensão superficial crítica de molhabilidade (LC38) é aquela que contém maior teor de matéria carbonosa e mais baixos teores de Si e Al, conforme resultados exibidos na Tabela 3.1. Em outras palavras, é a amostra com mais carvão e menos ganga. Olhando para os dois valores de tensão superficial crítica de molhabilidade, nota-se que, são muito próximos, embora um seja maior (LC38) que outro (UCT).

Uma vez que surfactantes são capazes de reduzir a tensão superficial da água e os agentes espumantes adotados no processo de flotação são surfactantes, é necessário estar atento para o facto de que:

- ✓ Se adicionarmos espumantes em quantidade tal que a tensão superficial da água da flotação seja menor do que a tensão superficial crítica de molhabilidade do carvão flotado, a flotabilidade do carvão será diminuída;
- ✓ No caso da amostra UCT, a tensão superficial da água da flotação não poderá ser inferior a $28,5 \text{ mN/m}$;

- ✓ Para LC38, a tensão superficial da água da flotação não poderá ser inferior a 28,7 mN/m;

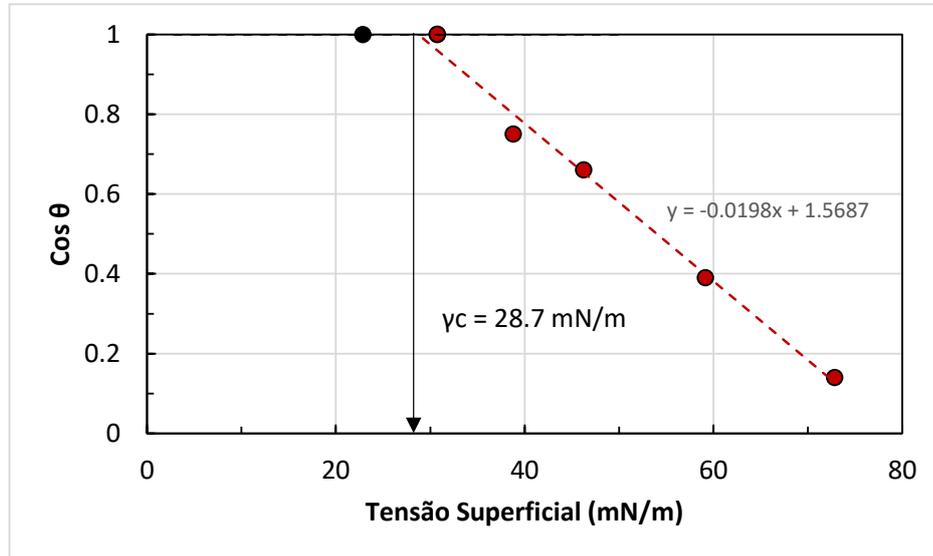


Figura 4.1: Tensão superficial crítica de molhabilidade versus $\cos\theta$ da amostra LC38

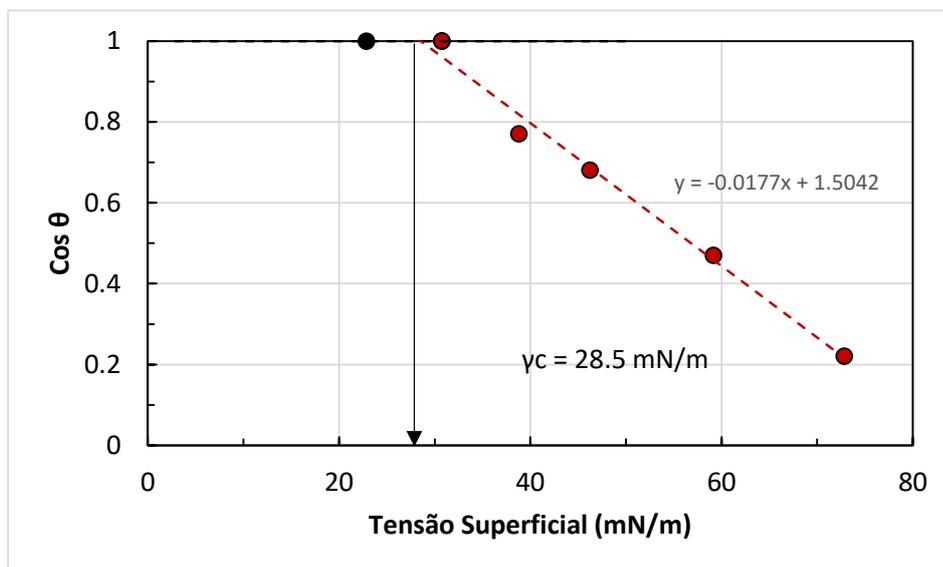


Figura 4.2: Tensão superficial crítica de molhabilidade versus $\cos\theta$ da amostra UCT.

4.2. Resultados de diâmetros de bolhas de ar e CCC

Os resultados referentes aos diâmetros de bolhas de ar para os reagentes deste trabalho são apresentados através das Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, nas quais são possíveis de se identificar visualmente que todos os espumantes apresentam concentração crítica de coalescência (CCC). Entretanto, para cada conjunto de resultados, optou-se por utilizar um software (Origin[®]2017)

para aproximar os resultados experimentais à equação de Laskowski (CHO e LASKOWSKI, 2002; LASKOWSKI, 2003; NESSET et al., 2007), explicitada pela Equação 13

$$D_{3,2} = d_L + A \cdot e^{(-B \cdot C)} \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo:

$D_{3,2}$ = Diâmetro de bolhas médio de Sauter (mm);

d_L = Diâmetro de bolha mínimo (mm);

A = Redução de diâmetro de bolha (mm);

B = Constante de decaimento;

C = Concentração de espumante (ppm).

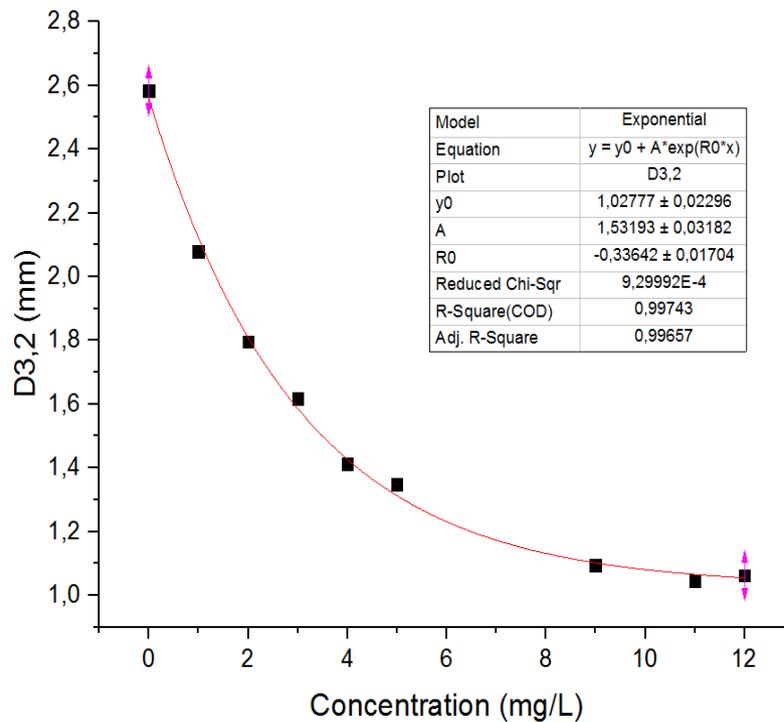


Figura 4.3: Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de MIBC

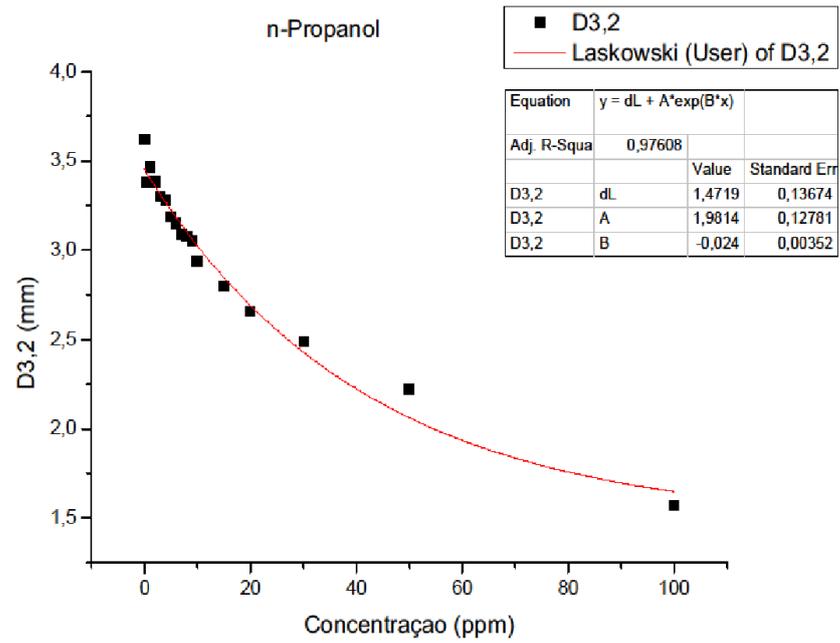


Figura 4.4. Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de n-propanol.

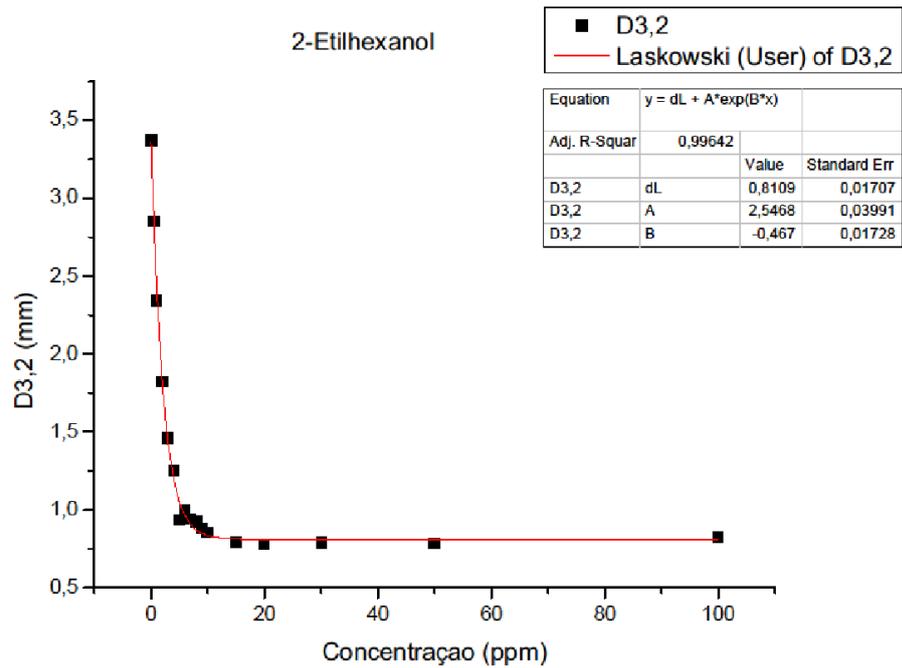


Figura 4.5. Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de 2-etilhexanol

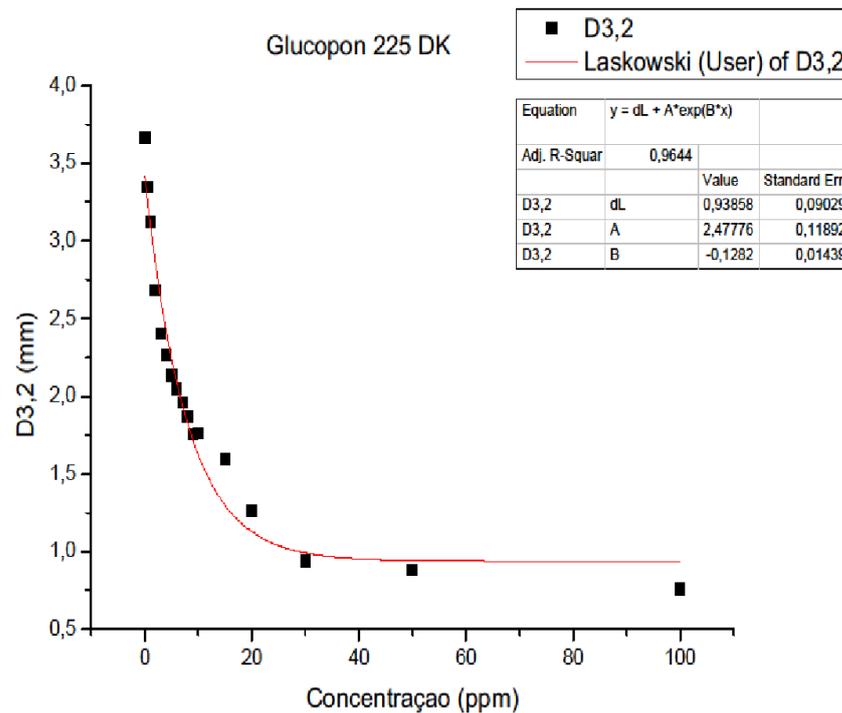


Figura 4.6. Curva de diâmetro de bolhas em função da concentração de Glucopon[®]225DK.

De acordo com os resultados demonstrados nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, utilizando os parâmetros da Equação 11 (dL, A e B) é possível estimar-se a CCC de cada um dos reagentes. Os parâmetros da equação de Laskowski (Equação 12) e a CCC de cada um dos espumantes deste trabalho encontram-se na Tabela 4.4.

Avaliando-se os resultados de diâmetro de bolhas observados pelas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e pela Tabela 4.3, é possível afirmar:

- ✓ O MIBIC é o espumante que apresentou a menor CCC dentre os reagentes estudados. Isto é interessante do ponto de vista de consumo de reagentes, pois o MIBIC atinge o diâmetro limite (dL) com a menor quantidade de espumante (8ppm). Não por acaso, este já foi amplamente utilizado como espumante na mina de carvão da Vale, em Moatize;
- ✓ O 2-etil-hexanol também apresentou CCC relativamente baixa (em 16,8ppm), destacando-se que dentre os quatro reagentes estudados, este foi o que apresentou menor diâmetro de bolhas na CCC (0,81mm). Além disto, convém mencionar que o 2-etil-hexanol apresentou o maior módulo da constante de decaimento (0,47), indicando que este reagente atinge sua CCC mais rápido em relação aos demais espumantes;
- ✓ O Glucopon[®]225DK apresentou CCC moderada (61ppm) com constante de redução elevada (2,48).

Tabela 4.3: Parâmetros da equação de Laskowski (Equação 12) e a CCC dos espumantes.

Reagente	Parâmetros			
	d_L (mm)	A	B	CCC (ppm)
MIBC	1,03	1,53	-0,34	8,0
n-propanol	1,47	1,98	-0,02	316,3
2-etil-hexanol	0,81	2,55	-0,47	16,8
Glucopon [®] 225DK	0,94	2,48	-0,13	61,0

Com base nos valores apresentados na Tabela 4.3, definiram-se as concentrações de espumante que foram adotadas nas medidas de tempo de indução (Tabela 4.4)

Tabela 4.4: Concentrações de espumante adotadas nas medidas de tempo de indução.

Espumante	Concentrações adotadas (ppm)		
	Abaixo da CCC	CCC	Acima da CCC
MIBC	4,0	8,0	15,0
n-propanol	15,0	316,3	475,4
2-etil-hexanol	15,0	16,8	25,2
Glucopon [®] 225DK	15,0	61,0	91,5

4.3. Resultados do tempo de indução

As medidas de tempo de indução, realizadas no equipamento DSA25, de acordo com o descrito no Capítulo 3, foram permitidas pela análise dos vídeos gerados pela câmera de alta velocidade e resolução, sendo o tempo de indução, σ_i (ms), calculado pela diferença entre o tempo inicial, exacto momento no qual a bolha retorna da última colisão com a superfície e o afinamento do filme líquido se inicia, e o tempo no qual este é completamente drenado (tempo final).

As medidas de tempo de indução foram executadas em triplicada em cada condição experimental para ambas amostras estudadas nessa dissertação (UCT e LC38) Com o intuito de se avaliar a actuação de diferentes espumantes para as duas amostras, foram analisadas três diferentes dosagens para cada espumante (MIBC, Glucopon[®]225DK, N-Propanol e 2-etilhexanol), sendo estas, a concentração crítica de coalescência (CCC), a concentração abaixo da CCC, acima da CCC e uma concentração comum de 15 ppm. As Tabelas 4.5-4.8

apresentam as médias de tempo de indução (σ_i) obtidas para cada reagente associado a cada amostra analisada.

A Tabela 4.5 apresenta as médias de tempo de indução para cada amostra de carvão, com diferentes reagentes dosados na concentração crítica de coalescência (CCC), com objectivo de identificar o reagente que pudesse apresentar menor tempo de indução. Ao se observar a Tabela 4.5, é possível constatar, inicialmente, que para cada mineral a diferença de valores de tempos de indução entre os reagentes não excedeu 2 ms, o que significa que dentre os reagentes dosados na CCC não houve expressiva alteração deste parâmetro cinético. Em geral, verifica-se que todos os reagentes analisados na CCC proporcionaram médias de tempo de indução inferiores a 10 ms, o que, segundo a literatura (ZAWALA et al., 2017), caracteriza uma condição cinética óptima para o subprocesso de adesão, sendo o curto período de tempo favorável para a formação da TPC (three-phase contact line), a linha de contato estabelecida entre as fases gás/líquido/sólido. Por outro lado, os resultados mostram que o MIBC e o Glucopton[®]225DK associado ao carvão da amostra LC38, proporcionaram a menor média de σ_i (7ms).

Tabela 4.5: Tempo de indução na CCC.

Solução	Dosagem - CCC (ppm)	σ_i (ms)	
		LC38	UCT
Água deionizada	-	20±0,9	25±0,5
MIBC	8,0	7±0,5	9±0,9
Glucopton [®] 225DK	61,0	7±0,5	8±0,5
N-Propanol	316,3	9±0,5	8±0,5
2-etilhexanol	16,8	9±0,5	9±0,5

De acordo com a Tabela 4.6, quando as duas amostras foram testadas abaixo da CCC de cada reagente analisado, verificou-se o menor tempo de indução para o carvão da camada LC38 associado ao reagente Glucopton[®]225DK e N-propanol, apresentando média de 8 milissegundos. Este fenómeno elucida o facto de que o carvão da camada LC38 pode flotar melhor com a dosagem 15 ppm de Glucopton[®]225DK e N-propanol. Esta constatação implica no desempenho do processo de flotação de carvão, visto que, ao reduzir o tempo de indução, a cinética do fenómeno é favorecida ao promover a melhor condição para o subprocesso de adesão, o qual é directamente dependente do tempo de indução. Assim, o estudo dos mecanismos que afectam a cinética do processo de flotação de carvão essencialmente depende

da acção do espumante para a redução do tempo de indução, permitindo maiores recuperações, e, conseqüentemente, redução dos custos operacionais. Em contra partida, para o carvão do topo da camada Chipanga (UCT), observou-se maior tempo para a drenagem e rompimento do filme líquido entre a bolha e a superfície da partícula, apresentando maiores tempos de indução, o que se justifica por ser o carvão da primeira subcamada (topo) da camada Chipanga.

Tabela 4.6: Tempo de indução abaixo da CCC.

Solução	Dosagem – abaixo da CCC (ppm)	σ_i (ms)	
		LC38	UCT
Água deionizada	-	20±0,9	25±0,5
MIBC	4,0	9±0,5	12±0,8
Glucopon®225DK	15,0	8±0,0	9±0,5
N-Propanol	15,0	8±0,5	11±0,5
2-etilhexanol	15,0	10±0,5	9±0,8

A Tabela 4.7 exibe a análise das médias de tempo de indução para os reagentes acima de sua CCC associados às duas amostras minerais. Os resultados de tempo de indução da amostra de carvão da camada LC38 foram próximos aos resultados da camada UCT, com exceção da dosagem de MIBC 15 ppm nos testes com o carvão UCT, que gerou média de tempo de indução maior ($\sigma_i=12$ ms).

Tabela 4.7: Tempo de indução acima da CCC.

Solução	Dosagem – acima da CCC (ppm)	σ_i (ms)	
		LC 38%	UCT
Água deionizada	-	20±0,9	25±0,5
MIBC	15,0	9±0,0	12±0,5
Glucopon®225DK	91,5	8±0,8	8±0,5
N-Propanol	475,4	9±0,5	8±0,5
2-etilhexanol	25,2	9±0,9	10±0,5

A Tabela 4.8 apresenta médias de tempo indução para as duas amostras de carvão associadas à mesma concentração para cada reagente testado (15 ppm). Observa-se que, dentre os reagentes, o Glucopon®225DK e o N-Propanol, apresentaram menor tempo de indução 8 ms para o LC38 e entre 9 e 11 ms para o carvão UCT), respectivamente. Tais resultados são

indicadores relevantes para a possibilidade de substituição dos actuais reagentes usados na flotação de carvão na usina de Moatize, Moçambique, dependendo dos resultados da avaliação económica na aquisição desses reagentes químicos.

Tabela 4.8: Tempo de indução na mesma concentração (15 ppm).

Solução	Dosagem (ppm)	σ_i (ms)	
		LC 38%	UCT
Água deionizada	15,0	20±0,9	25±0,5
MIBC		9±0,0	12±0,5
Glucopon®225DK		8±0,0	9±0,5
N Propanol		8±0,5	11±0,5
2-etilhexanol		10±0,5	9±0,8

Importa frisar que, de forma geral, a amostra retirada do topo da Camada Chipanga (UCT) apresenta magnitudes de tempo de indução superiores à da amostra retirada da base da Camada Chipanga (LC38). Isto pode ser explicado pelo facto de que, sendo a amostra UCT proveniente de uma porção da Camada Chipanga que está mais exposta ao ar atmosférico, ela esteja mais oxidada, refletindo numa maior hidroflicidade e, conseqüentemente, tempos de indução maiores em relação ao carvão da LC38.

4.4. Resultados de tensão superficial

Os resultados da tensão superficial dos espumantes usados nas análises desta presente dissertação, foram obtidos através do tensiómetro do LFQI, equipamento fornecido pela empresa KRUSS, seguindo todos os procedimentos descritos na Secção 3.2.4 do Capítulo-III. A Tabela 4.9 apresenta todos os resultados de tensão superficial obtidos durante as medidas, na qual é possível observar que:

- ✓ Estes resultados mostram uma tendência de redução de tensão superficial da água (72,69 mN/m) à medida que a concentração do espumante vai aumentando, corroborando com a literatura (MONTE & PERES, 2004), segundo a qual, quando o soluto é um surfactante (espumante), a tensão superficial decresce com o aumento da concentração do soluto;
- ✓ Em todas as condições testadas observaram-se tensões superficiais maiores que a tensão superficial crítica de molhabilidade das duas amostras (UCT = 28,5 mN/m; e LC38% = 28,7 mN/m). Isto quer dizer que em nenhuma condição extrema de dosagem de espumante haverá comportamento hidrofílico dos carvões estudados;

- ✓ Por mais que os resultados da Tabela 4.9 mostrem uma tendência de redução da tensão superficial da água, vale destacar que o Glucopton[®]225DK foi o reagente que mais baixou a tensão superficial da água. Sua queda pronunciada de tensão superficial em relação aos demais, destaca-o como um potencial agente colector, podendo ser usado na flotação de carvão mineral e possivelmente substituir os actuais reagentes usados no processo de flotação.

Tabela 4.9: Resultados da tensão superficial exibidas pelos reagentes.

Reagente	Concentração (ppm)	Tensão (erg/cm ²)	Desvio Padrão
Água	0,0	72,77	0,02
MIBIC	4,0	72,44	0,18
	8,0 (*)	72,41	0,01
	16,0	72,39	0,04
	32,0	72,23	0,54
Glucopton [®] 225DK	30,5	66,47	0,34
	61,0 (*)	62,49	0,69
	122,0	55,03	0,99
	244,0	44,80	1,37
n-propanol	158,2	61,63	0,35
	316,3 (*)	69,12	0,83
	632,6	69,65	0,09
	1265,2	69,66	0,42
2-etilhexanol	8,4	72,88	0,04
	16,8 (*)	72,29	0,06
	33,6	70,82	0,15
	67,2	65,24	0,54

(*) CCC dos reagentes

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Uma vez feita a investigação, pode-se concluir que:

1. Resultados de medidas de ângulo de contacto, realizadas na ausência de espumantes, mostraram que o carvão retirado da base da Camada Chipanga (LC38) é mais hidrofóbico ($\theta=82^\circ$) do que o carvão retirado do topo (UCT) da mesma camada ($\theta=77^\circ$). Este resultado é coerente com a composição química e mineralógica de ambas as amostras: UCT é mais pobre em carbono e mais rica em oximinerais.
2. Valores determinados para a tensão superficial crítica de molhabilidade não mostraram uma grande diferença entre as amostras estudadas, visto que tanto UCT quanto LC38 apresentaram um valor crítico de aproximadamente 29 mN/m.
3. Medidas de tensão superficial (γ) de soluções contendo espumantes revelaram que, para todas as concentrações adotadas, a magnitude de γ é sempre superior à da tensão superficial crítica de molhabilidade das amostras UCT e LC38. Estes resultados revelam que UCT e LC38 continuam a repelir água, mesmo quando imersas em soluções aquosas que contêm espumantes em concentrações dentro da faixa abordada por este estudo.
4. Na ausência de agentes espumantes, o tempo de indução (σ_i) medido para a amostra UCT ($\sigma_i = 25\text{ms}$) foi maior do que aquele medido para LC38 ($\sigma_i = 20\text{ms}$). Tal diferença pode ser explicada pelo menor conteúdo de ganga exibido pela amostra LC38, que é mais rica em carbono e, portanto, mais repelente à água.
5. Todos os agentes espumantes testados nesta investigação (álcoois de cadeia curta e Glucopon[®]225DK) foram capazes de reduzir o tempo de indução (σ_i) para valores abaixo daquele obtido com água pura.
6. A composição química e mineralógica das duas amostras evidencia que UCT possui mais minerais portadores de oxigênio e menos carvão do que LC38. Porém, resultados de medidas de parâmetros de caracterização superficial (ângulo de contato, tensão superficial crítica de molhabilidade e tempo de indução) não indicam que houve oxidação superficial evidente.

5.2. Sugestões para pesquisas futuras

Sugere-se realizar medidas de ângulo de contacto através do método de Washburn, evitando a necessidade de polimento superficial de briquetes antes de cada medida. Acredita-se que tal polimento tenha removido alguma possível película oxidada pré-existente na superfície das amostras. Com tal procedimento, espera-se obter valores de tensão superficial crítica de molhabilidade para LC38 versus UCT que indiquem alguma oxidação superficial (se houver).

Para que os valores de tensão superficial crítica de molhabilidade tenham significado prático para a usina de flotação de Moatize, é imprescindível que se meça a magnitude da tensão superficial no circuito industrial de flotação.

6. REFERÊNCIAS

- AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *International Journal of Mineral Processing*, v. 14, n. 3, p. 195-215, 1985.
- ARAUJO, D.M.; YOSHIDA, M.I.; CARVALHO, C.F. Método de quantificação de amins em resíduos da flotação de minério de ferro. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Patente número PI0705593-5, 2007.
- ASTHANA, R. et al. “High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – some methodological issues”, *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* 9 (2006) 241-253.
- BRAGA, André Soares. Medidas de dispersão de gás em células mecânicas industriais e seus condicionantes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- BUTT, H., GRAF, K. KAPPL, M. Contact angle Phenomena and Wetting. In Butt, H., Graf, K. Kappl, M., *Physics and Chemistry of interfaces*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. p. 118-144; 2003.
- CHANG, R. Química, 8ª edição; Editora Mcgraw-Hill; 2005
- CHAU, I., BRUCKARD, W., KOH, P., NGUYEN, A., A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in colloid and interface Science*, V.150 P. 106 – 115. 2009.
- CHAVES, A. P.; Teoria e Prática do Tratamento de Minérios; 3a edição; Volume 4; Oficinas Textos; São Paulo; 2013.
- CHEN, P. et al. “Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces”, *Adv. Colloid Interface Sci.* 118, 1-3 (2005), 173-190
- CHENG, C. H., LEHMANN, J., THIES, J. E., BURTON, S. D., ENGELHARD, M. H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, v. 37, p. 1477-1488, 2006
- CHO, Y.S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam Stability. *Int. J. of Mineral Processing*, 64; 69-80, 2002.
- DE BRUYN, P.L.; AGAR, G.E. Surface Chemistry of flotation. In: FUERSTENAU, D.W. (Ed) *Froth Flotation: 50th anniversary volume*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962. Cap. 5, p. 91-138.
- DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S.S. Theory of flotation of small and medium-size particles. *Trans. Inst. Mining Met.*, v. 70, p. 221 – 246 apud RALSTON, J.; DUKHIN, S.S.; MISHCHUK, N.A. Inertial hydrodynamic particle-bubble interaction in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 56, p. 207 – 256, 1999.
- Drzymala, J. Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials. *Advances in Colloid and interface Science*, Amsterdam, V. 50, p. 143-185, 1994.

EVANS, L. F. Bubble-minerals attachment in flotation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 46, p. 2420-2424, 1954.

FINCH, James A.; NESSET, Jan E.; ACUÑA, Claudio. Role of frother on bubble production and behavior in flotation. *Minerals Engineering*, v. 21, n. 12, p. 949-957, 2008.

FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. Column flotation. Oxford Pergamon Press, Cap.3, p. 37-58. 1990.

FLORES, I. V.; Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório. Dissertação para obtenção do título de mestre pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M); 2014.

FOWKES. F.M. Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, Easton, v.56, n.12, p.40-52, 1964.

FOX, H. W.; HARE, E. F.; ZISMAN, W. A. Wetting properties of organic liquids on high energy surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, V.59, p. 1097 - 1-06. 1955.

FRUERSTENAU, D.W.; CHANDER, S. Thermodynamics of flotation. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed) *Advances in mineral processing*. Littleton: SME, cap.7. p. 121-136, 1986.

GAO, Li. J. "Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals", *Mater. Lett.* 60 (2006) 1323-1326.

GRAY. VR. The wettability of wood. *Forest Products Journal* 1992; 12(9): 452-461.

HALL, S. Froth flotation – the importance of the froth. *Mining Magazine*, p. 16 e 17, 1996.

HUNTER, Robert, J. *Foundations of Colloid Science*, Volume 1, New York, 1987.

JAMESON, G. J.; NAM, S.; MOO YOUNG, M. Physical factors affecting recovery rates in flotation. *Minerals Science and Engineering*, v. 9, n. 3, p. 103 – 118, 1977.

JOSÉ, David. S; SAMPAIO, Carlos. H, FERNANDES, Eunirio. Zanetti. caracterização tecnológica de carvão mineral de moatize-moçambique, visando o seu beneficiamento. V Congresso brasileiro de carvão mineral Criciúma - SC – Brasil 29 de Maio à 01 de Junho. 2017.

KISSA, E. Wettability. In: *Dispersions: characterization, testing, and measurement*. New York: Marcel Dekker, v.84, cap.5, p.137-172, 1999.

KRACHT, W.; FINCH, J. A. Bubble break-up and the role of frother and salt. *International Journal of Mineral Processing*, v. 92, n. 3, p. 153-161, 2009.

KRUSS Gmbh, Drop Shape Analyzer-DSA25, Hamburg, 2012-2014

KRUSS Gmbh, Drop Shape Analyzer-DSA100, Hamburg, 2004-2014

KRUSS Gmbh, Force Tensiometer – K100, Hamburg, 2012-2014

LEAL FILHO, L.S.; RODRIGUES, W.J.; RALSTON, J. Importance of hydrodynamics in coarse particle flotation. In: STRATEGIC CONFERENCE AND WORKSHOP ON FLOTATION AND FLOCCULATION: FROM FUNDAMENTALS TO APPLICATIONS, 2002, Hawaii. Flotation and flocculation. Medindie: Snap Printing, p. 203-212. 2002.

LASKOWSKI, J.S. Fundamental properties of flotation frothers. Proceedings 22nd Int. Mineral Processing Congress. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, South Africa, p. 788-797, 2003.

LEJA, J. Surface Chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press, 1982.

MAE, 2005, Perfil do Distrito de Moatize provincia de Tete, editora: Ministério da Administração estatal.

MARTINS, M. Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação. Tese (doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MANZANARE.M.J.S, CRUZ.M-D.R. Caracterizacion de tobelita obtenida mediante síntesis hidrotermal de caolonita a 200°C, Revista de la sociedad española de mineralogia, macla n^o 16. Junio, 2012.

MOITA NETO, J.M. Molhamento e ângulo de contato. março de 2006.

MONTE, M. B. M. PERES, A. E. C. Tratamento de Minérios 4a Edição, Rio de Janeiro – CETEM.

NESSET, J.E.; FINCH, J.A.; GOMEZ, C.O. Operating variables affecting the bubble size in forced-air mechanical flotation machines. Proceedings AusIMM 9th Mill Operators' Conference, Fremantle, Australia, p. 66-75, 2007.

NEUMANN, A. Thermodynamic status of contact angle. In: Neumann, A., Tavan, H. Applied Surface Thermodynamics, New York, CRC Press p. 329-423, 1996.

NEUMANN, A.W.; GOOD, R.J. Techniques of measuring contact angles. In: GOOD, R>J and STROMBERG, R.R. (Eds) Surface and colloid science. Plenum Press, New York, p. 31-91, 1979.

NOGI, K. et al. "Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature", J. Mater. Sci. 40 (2005), p. 2271-2280.

OLIVEIRA, M.L.M.; AQUINO, J.A. Curso de Flotação em Coluna. CDTN, 29 p. 1992.

OSTROVSKI, O. et al. "Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 2, Wettability influenced by reduction kinetics", Ironmaking Steelmaking 27, 6 (2000) 437- 441

OWENS, D. K., WENTD, R. C. estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer Science*, New York, V.13, p. 1741-1747, 1969.

OZCAN, O. Classification of minerals according to their critical surface tension of wetting values. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, n.34, p.191-204, 1992.

RABOCKAI, T. *Físico-química de superfície*. Washington: OEA, 1979, p. 128. (Série de Química).

RALSTON, J.; DUKHIN, S.S.; MISHCHUK, N.A. Wetting filme stability and flotation kinetics. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v.95, p.145-236, 2002.

RIBEIRO, et al. "Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys", *Ceram. Int.* (2006).

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, J. M. *Surfactants and interfacial Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, 1989. Cap. 6, p. 240-275.

SANTOS, M.A. A flotação por ar dissolvido como alternativa ao tratamento de efluente mineral visando ao reuso da água e a melhoria do processo de flotação de apatita. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

SCHUHMANN, R. Flotation Kinetics, 1. Methods for steady-state study of flotation problems. *J. Phys. Chem.*, v. 46, p. 891 – 902, 1942 apud TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 8, p. 289 – 327, 1981.

SIEBOLD, A. et al. Efect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Amsterdam, V 161, p.81-87, 2000.

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.

STUMM, W. e MORGAN, J.J., *Aquatic Chemistry*", 2^a ed., Wiley – In: Interscience, Nova York (EUA.),1981.

SCHUHMANN, R. Flotation Kinetics, 1. Methods for steady-state study of flotation problems. *J. Phys. Chem.*, v. 46, p. 891 – 902, 1942 apud TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 8, p. 289 – 327, 1981.

SUTHERLAND, K.L. Kinetics of the flotation process. *J. Phys. Chem.*, v. 52, p. 394 – 425, 1948.

TOMLINSON, H. S., FLEMING, M. G. Flotation rate studies. In: 6th Int. Miner. Process. Congr., A. Roberts (Ed.), Cannes, Pergamon, 1965, p. 563 – 579 apud TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 8, p. 289 – 327, 1981.

ZABEL, T. The Advantages of dissolved air flotation for water treatment. *Journal AWWA*, p. 42-46, 1985.

ZAWALA, J. et al. Kinetics of the bubble attachment and quartz flotation in mixed solutions of cationic and non-ionic surface-active substances. *Colloids and Surfaces A*, v.523. p. 118-126. 2017.

ZHOU, Z. A.; EGIEBOR, N. O.; PLITT, L. R. Frother effects on bubble size estimation in a flotation column. *Minerals Engineering*, v. 6, n. 1, p. 55-67, 1993.

ZISMAN, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in Chemistry Series*, Washington, V. 43, p. 1-51, 1964.