



## ESTUDO DO TAMANHO DE BOLHA PRODUZIDO COM AR E CO<sub>2</sub> EM SOLUÇÕES DE OLEATO DE SÓDIO

ARAYA, P.A.M.<sup>1</sup>, FREITAS, A.S.<sup>1</sup>, SEGER, M.A.<sup>1</sup>, SILVEIRA, J.R.M.<sup>1</sup>, OLIVEIRA, C.<sup>2</sup>,  
RODRIGUES, R.T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) –  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). e-mail: [rafael.teixeira@ufrgs.br](mailto:rafael.teixeira@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre, Porto Alegre, Brazil

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o tamanho de bolha produzido utilizando ar e CO<sub>2</sub>, em soluções de oleato de sódio preparadas com água destilada. Foram avaliados dois valores de velocidade superficial de gás ( $J_g = 0,5$  e  $1,0$  cm/s) nas condições 100% ar ou 100% CO<sub>2</sub>, em sistema aberto (sem recirculação) com pH natural e ajustado (pH = 10). O tamanho de bolha utilizando ar foi dependente da dosagem de oleato de sódio até a concentração crítica de coalescência, sendo neste estudo de aproximadamente 60 mg/L em pH natural; (pH=7,3). A acidificação do meio aquoso durante a geração de bolhas com CO<sub>2</sub> influenciou negativamente na dispersão gás-líquido, a qual mostrou ser eficiente apenas para valores elevados de pH, mas que em contrapartida favoreceu a dissolução do CO<sub>2</sub>. A variação no tamanho de bolha, tanto para o ar, quanto para o CO<sub>2</sub>, em função do pH deve-se à precipitação do ácido graxo correspondente, o qual (precipitado) não possui propriedades espumante. Uma alternativa para operação em sistemas mais ácidos é a dosagem complementar de tensoativos não iônicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Flotação, Tamanho de bolha, Dióxido de Carbono, Oleato de sódio

### ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the bubble size produced using air and CO<sub>2</sub>, in sodium oleate solutions prepared with distilled water. Two superficial gas velocities were evaluated ( $J_g = 0,5$  and  $1,0$  cm/s) in the conditions of 100% air or 100% CO<sub>2</sub>, in an open system (without flow recirculation) and with natural and adjusted pH (pH = 10). The bubble size (air) was dependent of the dosage of sodium oleate until the critical coalescence concentration (approximately 60 mg/L; pH=7,3). The acidification of the water during the generation of CO<sub>2</sub> bubbles produced a negative effect in the efficiency of gas-liquid dispersion, which showed to be efficient only for high values of pH, but this last case, also increases considerably the dissolution of CO<sub>2</sub>. The variation of the bubble size for both, air and CO<sub>2</sub>, as function of the pH, can be explained by the precipitation of oleic acid, which doesn't has foaming properties. As alternative for operation in more acid condition is the use of blends with non-ionic frothers.

**KEYWORDS:** Flotation, Bubble size, Carbon Dioxide, Sodium oleate

## 1. INTRODUÇÃO

A maioria dos depósitos de fosfato no mundo contém associadas quantidades variáveis de carbonatos como minerais de ganga. No entanto, a separação entre carbonatos e fosfatos é complexa em função de suas propriedades físico-químicas muito semelhantes.

O processo de flotação mais utilizado para o tratamento de minérios de fosfato de origem sedimentar contendo carbonatos como minerais de ganga utiliza ácidos inorgânicos como depressor da apatita (Albuquerque et al., 2012). No entanto, o uso de ácidos inorgânicos fortes libera uma grande quantidade de íons na água de processo, interferindo nos estágios seguintes de flotação. O uso de CO<sub>2</sub>, injetado através do sistema de aeração, tem sido investigado a bastante tempo como rota de separação entre apatita e carbonatos como alternativa ao emprego de ácidos inorgânicos (Biswas, 1967; kumar et al., 1971; Mehrotra e Sivaramakrishnan, 1986; Takata e Shimabukuro, 2006; Albuquerque, 2010; Rezende et al., 2011; Matiolo et al., 2015; Freitas et al. 2017). Segundo estes pesquisadores o CO<sub>2</sub> atua como um depressor para a apatita, tornando possível a flotação da calcita (hidrofobizada com coletor tipo ácido graxo) de forma seletiva.

Quando o dióxido de carbono se dissolve em água ele também estabelece um equilíbrio com as moléculas de água formando diferentes espécies: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> acompanhado da redução do pH (atua como um ácido fraco). Apenas uma pequena fração (0,2 a 1%) é convertida em ácido carbônico, sendo que grande parte do CO<sub>2</sub> permanece como CO<sub>2</sub> solvatado por moléculas de água. Isto é responsável pela sua elevada solubilidade em água (90,1 mL/100 g de H<sub>2</sub>O a 20°C). A espécie predominante em solução irá depender do pH do meio e das respectivas constantes de equilíbrio. Entretanto, sabe-se que os ácidos graxos também apresentam grandes diferenças nas espécies presentes em solução em função do pH, o que impacta profundamente na sua ação espumante e no tamanho de bolha produzido (Atrafi et al., 2012; Atrafi e Pawlik, 2016 e 2017).

O tamanho de bolha constitui um dos principais parâmetros para avaliação da eficiência de dispersão do ar no processo de flotação, o qual possui efeito significativo na cinética de flotação e no desempenho metalúrgico (Nesset et al, 2006; Schwarz and Alexander, 2006). Segundo Cho e Laskowski (2002) os espumantes desempenham um papel fundamental no controle do tamanho de bolha, assim como na estabilização da camada de espuma.

Estudos para avaliação da dispersão de CO<sub>2</sub> em sistemas de flotação, ainda pouco pesquisado, merecem maior destaque, pois o mesmo constitui uma rota para separação seletiva entre apatita e carbonatos no beneficiamento de minérios de fosfato. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o tamanho de bolha (D<sub>32</sub>) produzido utilizando CO<sub>2</sub> e ar em soluções de oleato de sódio.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O tamanho de bolha foi determinado por análise de imagens. A medição do tamanho das bolhas foi realizada previamente a entrada das mesmas em uma coluna de flotação usando o equipamento e a metodologia descrito por Oliveira et al. (2015) e mais detalhada em Seger et al. (2019). A Figura 1 apresenta a referida montagem experimental utilizada. O

sistema compreende de uma coluna de flotação (2,75 cm de diâmetro x 210 cm de altura) e uma câmara de visualização para obtenção de imagens digitais para determinação do tamanho de bolha. Para dispersão do gás (ar ou CO<sub>2</sub>) foi utilizado um tubo poroso (aço inox), com medidas externas de 15 x 30 mm (diâmetro x comprimento). As velocidades superficiais de gás utilizadas foram 0,5 e 1 cm/s. Soluções aquosas de oleato de sódio foram preparadas com água destilada em um tanque mantido sob agitação constante. A partir deste tanque a solução foi bombeada para alimentação da coluna através da câmara de geração de bolhas (280 mL/min), ou seja, a coluna foi operada com fluxo ascendente e sem recirculação. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (~ 23 °C), com pH ajustado com NaOH ou natural (conforme valores apresentados nos resultados).

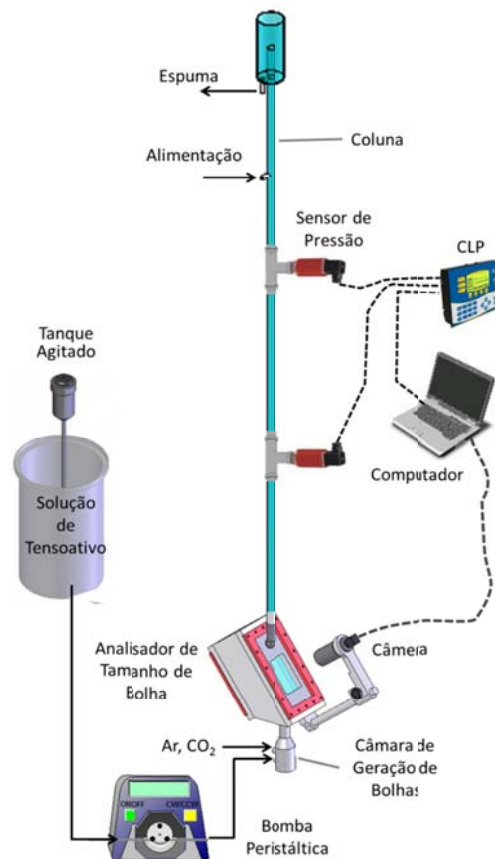


Figura 1. Montagem experimental para estudos de determinação de tamanho de bolha online em uma coluna de flotação minipiloto (adaptado de Oliveira et al., 2015 e Seger et al., 2019).

As imagens foram capturadas com uma câmera SONY XC-HR70 (1024 x 768 pixels), acoplada a uma lente de zoom (MLH-10X Macro Zoom – Moritex Corporation), sendo o campo de visão de 44,1 cm<sup>2</sup> (7,67 x 5,75 cm). A captura, processamento e análise das imagens digitais foram realizadas com auxílio do software Matrox Inspector 8 (mais detalhes sobre este procedimento podem ser obtidos em Oliveira et al., 2015 e Seger et al., 2019). Uma placa de LED de 10 x 10 cm foi utilizada para iluminação. O tamanho médio de bolha adotado foi o diâmetro médio de Sauter ( $D_{32}$ ), definido como o diâmetro médio volume-superfície, conforme a Equação 1.

$$d_{\text{sauter}} = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad (1)$$

onde, os parâmetros “ $d_b$ ” e “ $n$ ” são o diâmetro de bolha e o número de bolhas para cada classe de tamanho “ $i$ ”, respectivamente.

O holdup foi determinado através de medidas de pressão realizadas por dois sensores de pressão instalados na zona de recuperação da coluna de flotação. O holdup ( $\varepsilon_g$ ) foi calculado através da equação 2:

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_{SL} \cdot g \cdot L} \quad (2)$$

onde:  $\Delta P$ = diferença de pressão entre os dois pontos da zona de recuperação (kPa);  $\rho_{SL}$  = massa específica da polpa (ou água) entre esses pontos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $L$  = distância entre os pontos das medidas de pressão (m);  $g$  = aceleração da gravidade ( $\text{m}/\text{s}^2$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta um típico histórico de medição *online* do tamanho de bolha gerada com ar para diferentes dosagens de oleato de sódio em pH natural. O tamanho de bolha respondeu rapidamente à mudança na dosagem de oleato de sódio e apresentou pequena variabilidade para dosagens a partir 36 mg/L. Bolhas grandes foram produzidas em baixas concentrações de oleato de sódio com uma tendência de rápido decréscimo inicial e suavização para concentrações mais altas. Estes resultados estão de acordo com diversos estudos relacionados ao tamanho de bolha produzido em função da concentração de tensoativo (Nesset et al., 2006; Zhang et al., 2009; Leiva et al., 2010) e sobre a concentração crítica de coalescência (CCC) (Laskowski et al., 2003, Atrafi et al., 2012, Atrafi e Pawlik, 2016). Cho e Laskowski (2002) e Finch et al. (2006) concluíram em seus estudos que o tamanho de bolha depende fortemente do processo de coalescência das bolhas. Em baixas concentrações de tensoativo (abaixo da CCC) a coalescência é fracamente impedida e o tamanho de bolha depende principalmente da coalescência, produzindo um pequeno número de bolhas de grande diâmetro. Entretanto, em concentrações de tensoativo elevadas (acima da CCC), a coalescência é reduzida drasticamente, sendo o tamanho de bolha determinado pelas características do *sparger* (por exemplo, tamanho de poro, pressão, etc.) e das condições hidrodinâmicas do sistema (Grau, 2006; Zhang and Finch, 2014).

Neste estudo, a Figura 2 e a Tabela 1 indicam que a concentração crítica de coalescência é de aproximadamente 60 mg/L em pH = 7,3. Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados por Atrafi et al. (2012), no qual estimaram a CCC para o oleato de sódio como sendo cerca de 70 mg/L (pH natural) e 50 mg/L (pH 10). Atrafi et al. (2012) ainda destacam que a CCC é inferior à concentração micelar crítica (CMC), reportada como sendo de 300 a 600 mg/L.

Como apresentado na Tabela 2, o tamanho de bolha gerado com  $\text{CO}_2$  foi elevado (e consequentemente baixos valores de holdup), provavelmente em virtude da acidificação do meio aquoso (pH final entre 3,5 e 4,5) e consequente precipitação do ácido graxo

correspondente. Segundo Atrafi et al. (2012) e Atrafi e Pawlik (2016) a formação de precipitados coloidais na faixa de pH neutra e ácida reduz significativamente a ação espumante do oleato de sódio. O mecanismo proposto para a ação dispersante (redução do tamanho de bolha) esta correlacionado com o tamanho da cadeia carbônica do surfactante. O ácido oleico (cadeia longa, C<sub>18</sub>) afeta o tamanho de bolha através de dois mecanismos diferentes (a variação da tensão superficial e diminuição da coalescência), dependendo do pH e das espécies presentes em solução.

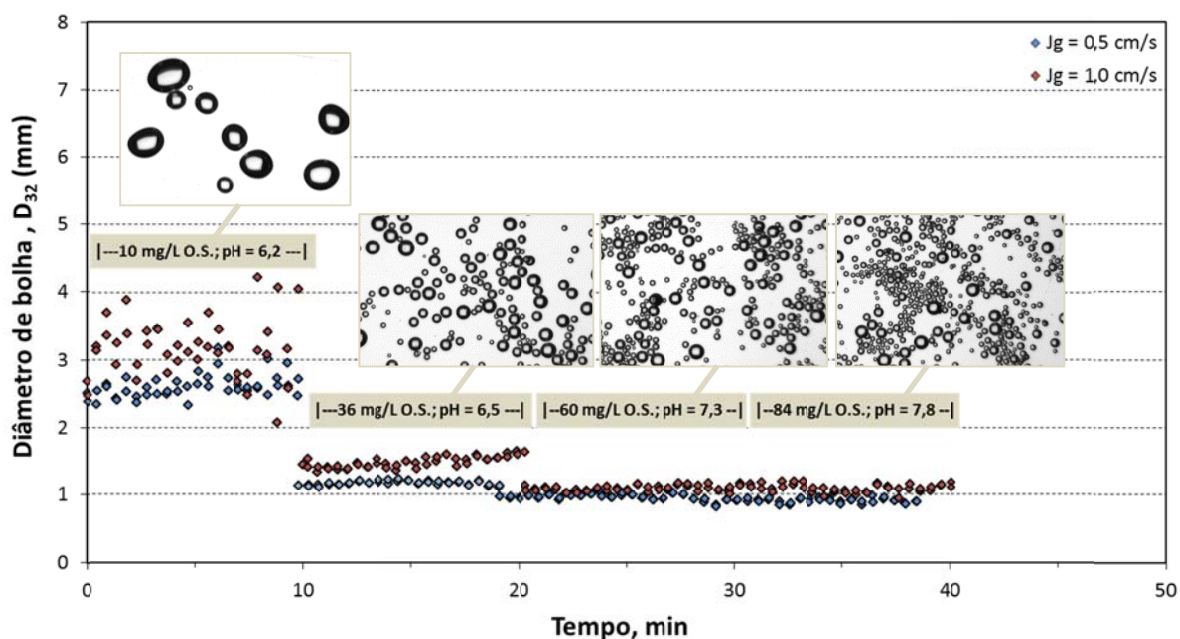


Figura 2. Histórico do tamanho de bolha (ar) para diferentes concentrações de oleato de sódio (10, 36, 60 e 84 mg/L, pH natural, conforme valores indicados no gráfico).

Tabela 1. Diâmetros médios de bolha e holdup obtidos para ar e CO<sub>2</sub> em pH natural.

[oleato de sódio] (mg/L)	Gás	Jg (cm/s)	D <sub>32</sub> (mm)	Desvio padrão (mm)	Holdup (%)	pH*
10	ar	0,5	2,57	0,18	1,73	6,2
36	ar	0,5	1,17	0,03	3,48	6,5
60	ar	0,5	0,98	0,03	4,21	7,3
84	ar	0,5	0,91	0,04	4,74	7,8
10	ar	1,0	2,90	0,56	3,49	6,2
36	ar	1,0	1,49	0,08	6,79	6,5
60	ar	1,0	1,09	0,04	9,15	7,3
84	ar	1,0	1,10	0,06	8,69	7,8
10	CO <sub>2</sub>	0,5	2,60	0,53	0,72	6,5 (**4,0)
36	CO <sub>2</sub>	0,5	2,46	0,60	0,80	7,2 (**4,5)
60	CO <sub>2</sub>	0,5	2,56	0,74	0,91	7,6 (**4,5)
10	CO <sub>2</sub>	1,0	2,78	0,84	2,31	6,5 (**3,5)
36	CO <sub>2</sub>	1,0	2,19	1,22	2,47	7,2 (**3,5)
60	CO <sub>2</sub>	1,0	2,33	1,13	2,35	7,6 (**3,5)

\* pH da solução de oleato de sódio no tanque de alimentação; \*\*pH final, monitorado na saída da coluna.

A Figura 3 apresenta um histórico de medição *online* do tamanho de bolhas produzidas com CO<sub>2</sub> e ar para 60 mg/L de oleato de sódio e pH = 10 (ajustado no tanque de alimentação). Como mostrado na Tabela 2, o D<sub>32</sub> das bolhas de CO<sub>2</sub> aumentou de 1,6 para 2,6 mm à medida que o pH da solução foi diminuindo (pH<sub>inicial</sub> = 10; pH<sub>final</sub>=4,9). O D<sub>32</sub> para as bolhas geradas com ar em pH 9-10 (Tabela 2) foi ligeiramente inferior do que em pH 7,3 (Tabela 1). Os resultados obtidos estão em acordo com diversos estudos publicados (Atrafi et al., 2012, Atrafi e Pawlik, 2016 e 2017), os quais tem comprovado o efeito significativo do pH e da concentração de tensoativo tipo ácido graxo nas características como facilitador da dispersão do ar na forma de bolhas pequenas e na ação espumante (formação de uma camada de espuma), apresentando como mecanismos envolvidos a variação da tensão superficial e diminuição da coalescência em virtude das espécies presentes em solução.

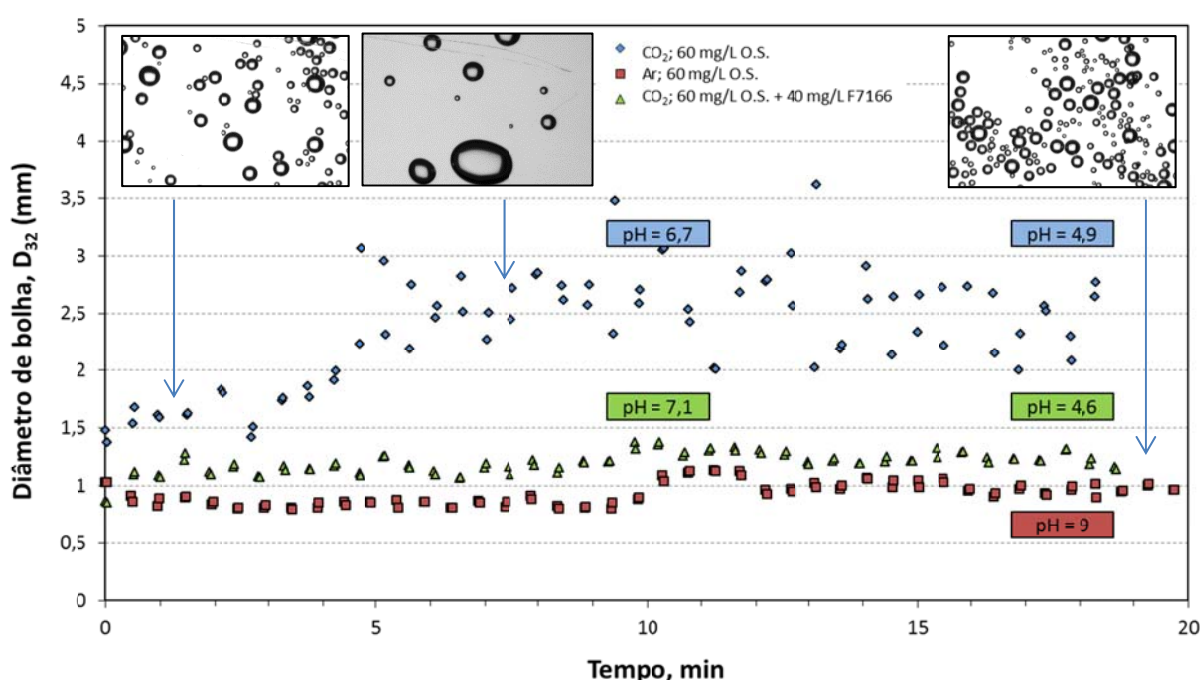


Figura 3. Histórico do tamanho de bolha (pH inicial = 10 ajustado com NaOH, pH após 10 e 20 minutos de operação indicados no gráfico e na Tabela 2).

Tabela 2. Diâmetros médios de bolha e holdup obtidos a partir do histórico apresentado na Figura 3.

Condição experimental	D <sub>32</sub> (mm)	Holdup (%)	pH
CO <sub>2</sub> – 60 mg/l O.S.	1,60 (média de 0-3 min.)	0,61	Inicial: 10
	2,60 (média de 5-20 min.)	0,53	Após 10 min. = 6,7
			Após 20 min. = 4,9
CO <sub>2</sub> – 60 mg/l O.S. + 40 mg/L F7166	1,20	0,31	Inicial: 10
			Após 10 min. = 7,1
			Após 20 min. = 4,6
Ar – 60 mg/L O.S.	0,85 (J <sub>g</sub> = 0,5 cm/s)	4,71	Inicial: 10
	1,00 (J <sub>g</sub> = 1,0 cm/s)	9,63	Após 20 min. = 9,0

\* O.S. – Oleato de sódio; \* F7166 – Flotanol 7166, espumante não iônico base terpeno (óleo de pinho) fabricante: Clariant S/A. Valores de pH iniciais medidos no tanque de alimentação e pH após 10 ou 20 minutos medido na calha de flotado da coluna.

O oleato de sódio em ambiente ácido desloca o equilíbrio no sentido da formação do ácido graxo correspondente (espécie não iônica), formando, assim, precipitados coloidais, que acarretam na diminuição do caráter espumante do oleato de sódio. Segundo estudos reportados por Atrafi e Pawlik (2016), o oleato de sódio produz uma espuma estável em concentrações a partir de  $1,6 \times 10^{-4}$  mol/L (aproximadamente 45 mg/L) em pH 8 (pH natural).

A Figura 3 e a Tabela 2 também apresentam resultados do tamanho de bolha gerados com CO<sub>2</sub> para uma mistura oleato de sódio + Flotanol 7166 (óleo de pinho) nas concentrações de 60 e 40 mg/L, respectivamente. Neste caso observa-se que mesmo com a acidificação do meio aquoso foi possível manter o tamanho de bolha em  $D_{32} = 1,2$  mm, ou seja, o tamanho de bolha produzido foi muito similar ao tamanho de bolha produzido num sistema ar + oleato de sódio em pH 10.

Os baixos valores de holdup medidos para CO<sub>2</sub> com alimentação da solução de oleato de sódio (ou da mistura com Flotanol 7166) com pH=10 foi devido a maior dissolução do CO<sub>2</sub>, claramente observado na coluna durante os experimentos.

#### 4. CONCLUSÕES

Foram realizados estudos de avaliação *online* da distribuição de tamanho de bolhas produzidas utilizando ar e CO<sub>2</sub> em soluções de oleato de sódio, no qual foi possível concluir que:

1. O diâmetro médio de bolha gerado com ar foi fortemente influenciado pela dosagem de oleato de sódio até a concentração crítica de coalescência (CCC) em pH natural;
2. Os menores diâmetros médios obtidos ( $D_{32}$ ), de acordo com as condições experimentais aplicadas utilizando ar, ficaram em torno 0,9-1,0 mm, sugerindo uma CCC de 60 mg/L em pH natural (7,3);
3. O tamanho de bolha produzido mostrou-se dependente do pH, além da concentração e do Jg. Este fato está relacionado com a formação do respectivo ácido graxo (ácido oleico) sob a forma de precipitados (emulsão) coloidal, o qual não possui propriedade espumante;
4. A dispersão de CO<sub>2</sub> naturalmente provoca a acidificação da fase líquida, de forma que para uma dispersão mais eficiente (menor tamanho de bolha) em meio neutro-ácido pode ser obtida através da adição complementar de um tensoativo não-iônico.

#### 5. REFERÊNCIAS

Albuquerque, R.O. Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia. [Tese de Doutorado]. Programa em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2010.

Albuquerque, R.O., Peres, A.E.C., Aquino, J.A., Pereira, C.A. Flotation routes for a phosphate ore bearing silicate carbonate gangue. Revista de La Facultad de ingenieria (UDA-chile) 2012; 27; 26-32.

Atrafi, A., Pawlik, M. Surface tension and gas dispersion properties of fatty acid solutions. Minerals Engineering 2016; 85;.138-147.

Atrafi, A., Pawlik, M. Foamability of fatty acid solutions and surfactant transfer between foam and solution phases. Minerals Engineering 2017; 100;.99-108.

Atrafi, A., Gomez, C.O., Finch, J.A., Pawlik, M. Frothing behavior of aqueous solutions of oleic acid. *Minerals Engineering* 2012; 36-38; 138-144.

Biswas, A.K. Role of carbon dioxide in flotation of carbonate minerals. *Indian Journal Technology*.1967; 5; 187-189.

Cho, Y.S., Laskowski, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *Int. J. Miner. Process.* 2002; 64; 69-80.

Finch, J.A., Gelinas, S., Moyo, P. Frother-related research at McGill University. *Minerals Engineering* 2006; 19; 726–733.

Freitas, A.S., Matiolo, E., Mello, S.M.F. Avaliação do efeito da concentração de íons na flotação de calcita com gás carbônico. . In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Anais do XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2017; Belém/PA, Brasil.

Grau, R. A., An investigation of the effect of physical and chemical variables on bubble generation and coalescence in laboratory scale flotation cells. [Dr. Sci. Dissertation]. Department of Materials Science and Engineering - Helsinki University of Technology, Finland; 2006.

Kumar S., V.Y., Mohan, N., Biswas, A.K. fundamental studies on the role of carbon dioxide in a calcite flotation system. *Transactions Society of Mining Engineers. AIME.* 1971; 250; 82-186.

Laskowski, J.S., Tlhone, T., Williams, P., Ding, K. Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers. *Int. J. Miner. Process.* 2003; 72(1-4); 289-299.

Leiva, J., Vinnett, L., Contreras, F., Yianatos J. Estimation of the actual bubble surface area flux in flotation. *Minerals Engineering* 2010; 23; 888–894.

Matiolo, E., Gonzaga, L., Guedes, A.L. An Alternative Flotation Process for Apatite Concentration of the Itataia Carbonaceous Uranium-Phosphate Ore. in "Beneficiation of Phosphates VII", P. Zhang, FIPR; J. Miller, Univ. of Utah; L. Leal, Univ. of Sao Paulo; A. Kossir, OCP Group; E. Wingate, Worley-Parsons Services Pty Ltd. Eds, ECI Symposium Series, (2015). [http://dc.engconfintl.org/phosphates\\_vii/9](http://dc.engconfintl.org/phosphates_vii/9)

Mehrotra, V.P., Sivaramakrishnan, K.N. Beneficiation of high carbonate phosphate rock. United States Patent N. 4.568.454 Depósito: 20 ago. 1984, Concessão: 4 fev. 1986.

Nesset, J.E., Hernandez-Aguilar, J.R., Acuna, C., Gomez, C.O., Finch, J.A. Some gas dispersion characteristics of mechanical flotation machines. *Minerals Engineering* 2006; 19, 807–815.

Oliveira, C., Pompeo, A.A., Seger, M.A., Rodrigues, R.T. Desenvolvimento de um sistema de medição, monitoramento e controle do tamanho de bolha em uma coluna de flotação minipiloto. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2015; Poços de Caldas-MG, Brasil.

Rezende, S.E., Martins, J.S., Matiolo, E., Takata, L.A., Processo para obtenção de concentrados de apatita por flotação. BR N. PI 0902233-3 Depósito: 9 jun. 2009. Concessão: 01 mar. 2011.

Schwarz, S., Alexander, D., Gas dispersion measurements in industrial flotation cells. *Minerals Engineering* 2006; 19, 554–560.

Seger, M.A., Oliveira, C., Rodrigues, R.T. Development of a laboratory-scale flotation column with inlet bubble size measurement. *Minerals Engineering* 2019; 142, 105936.

Takata, L.A., Shimabukuro, N.T. Processo para a obtenção de concentrados de apatita. BR N. PI 0504210-0. Depósito: 29 set. 2005, Concessão: 14 fev. 2006.

Zhang, W., Finch, J.A. Effect of solids on pulp and froth properties in flotation. *J. Cent. South Univ.* 2014; 21; 1461-1469.

Zhang, W., Kolahdoozan, M., Nesset, J.E., Finch, J.A. Use of frother with sampling-for-imaging bubble sizing technique. *Minerals Engineering* 2009; 22, 513–515.