

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

1. Conceito de espuma, “foam” e “froth”

Espumas são constituídas por bolhas de ar separadas por um filme líquido, que é denominado de lamela. No idioma português, a palavra “espuma” não informa se o sistema é bifásico (ar/água) ou trifásico (ar/sólidos/água) ou ainda se é estável ou instável. Todavia, na língua inglesa, o termo “foam” se refere ao sistema bifásico, enquanto “froth” se refere ao trifásico. A espuma gerada pelo creme de barbear (“lather”) constitui um sistema bifásico particular, devido a sua grande estabilidade.

2. Estabilidade de sistemas bifásicos (“foam”)

Num leito de espuma bifásica (“foam”), considerando-se água como a fase líquida, à medida que esta é drenada pela ação da gravidade, as lamelas se tornam continuamente mais delgadas e se quebram. Com isto, as bolhas de ar coalescem, contribuindo para que o sistema bifásico entre em colapso (sistema instável). É isto que ocorre quando a onda do mar (água salgada) se quebra na praia: um leito de espuma é formado, mas se colapsa imediatamente. Água pura nem sequer gera um leito de espuma (“foam”) por não ser capaz de formar um filme estável ao redor das bolhas de ar. É este filme que se opõe ao adelgaçamento das lamelas, contribuindo para a formação, mesmo que fugaz, do leito bifásico (Melo and Laskowski, 2006).

Quando surfactantes são adicionados a um sistema bifásico, a solução aquosa é capaz de gerar leito de espuma instável (“foam”) ou até mesmo estável (“lather”), visto que as bolhas carregam água em torno de si como resultado da adsorção de moléculas do surfactante na interface ar/água (Figura 1).

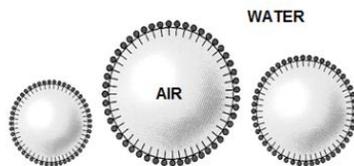


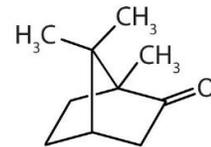
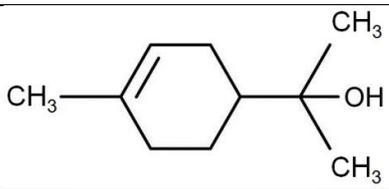
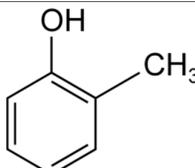
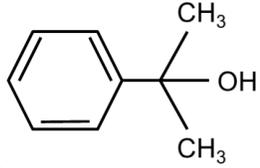
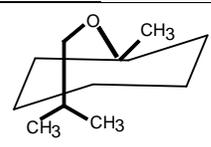
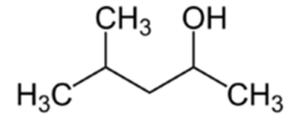
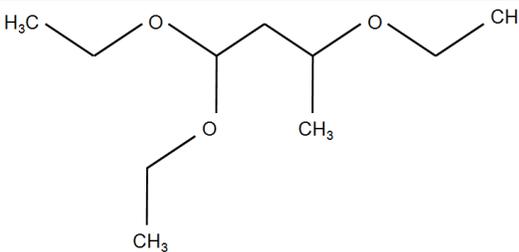
Figura 1 – Adsorção de moléculas de surfactantes na superfície de bolhas de ar.

A quantidade de água presente no leito de espuma bifásico depende criticamente da concentração de surfactante adicionado ao sistema (Malysa, 1998). Surfactantes usados com este propósito são comumente moléculas neutras compostas de um ou mais grupos polares (hidroxila, cetona, éter) acoplados a cadeias hidrocarbônicas curtas (por volta de 6 átomos de carbono) e ramificadas. Na flotação, tais surfactantes são chamados de espumantes (Leja, 1982). A Tabela 1 ilustra os principais espumantes usados na flotação de minerais.

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

Tabela 1 – Estrutura molecular dos espumantes mais comuns.

Substance	Formulae
Camphor oil	
α - terpineol	
o - cresol	
Dimethyl phenyl carbinol	
Eucalyptus oil	
Methyl isobutyl carbinol	
Poly ethylene glycol	$\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ $2 \leq n \leq 5$ R=Hydrocarbon chain
Poly propylene glycol	$\text{R}(\text{OC}_3\text{H}_6)_n\text{OH}$ $2 \leq n \leq 5$ R=Hydrocarbon chain
Tri ethoxy butane	

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

De acordo com a Figura 1, na interface ar/água, o grupo polar existente na molécula do surfactante se orienta na direção da fase aquosa, enquanto a parte não polar se orienta na direção da fase gasosa. A camada de surfactante adsorvida (filme) forma um envelope em volta das bolhas de ar, retendo moléculas de água que previnem a coalescência entre as bolhas e contribuem para a estabilização (mesmo que fugaz) do leito bifásico.

O arranjo de moléculas na interface ar/água pode apresentar diferentes padrões, como ilustrado na Figura 2:

- Baixa concentração do espumante na solução leva à formação de um filme difuso de moléculas adsorvidas na interface líquido/gás (Figura 2-A). Este filme se comporta como um gás bidimensional;
- À medida que se aumenta a concentração do espumante em solução, a adsorção de suas moléculas na interface líquido/gás também aumenta. Isto acarreta a formação de filmes mais adensados adsorvidos na interface líquido/gás (Figuras 2-B e 2-C) que podem se comportar até como um sólido bidimensional.

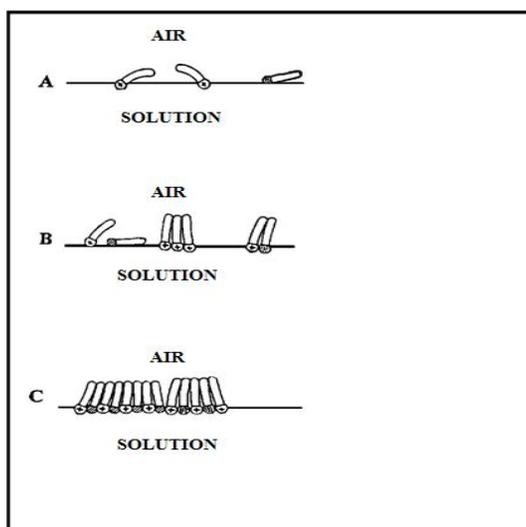


Figura 2 – Possíveis arranjos de moléculas surfactantes adsorvidas na interface líquido/gás.

A quantidade de surfactante adsorvida na interface ar/água pode ser calculada pela equação de Gibbs (1). A dedução desta equação é apresentada por Rabockai (1979).

$$\Gamma = \frac{-c}{mRT} \frac{\partial \gamma}{\partial c} \quad (1)$$

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

Onde:

Γ = quantidade de surfactant adsorvido na interface ar/solução [mol/m^2];

c = concentração do surfactante em solução [mol/dm^3];

m = constante relacionada ao tipo de surfactante ($m=1$ para surfactante não iônico);

$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

T = Temperatura absoluta (K);

$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)$ = variação da tensão superficial da solução com a concentração do surfactante.

Uma explanação científica sobre como surfactantes contribuem para a estabilidade de um leito bifásico de espuma é dada pela Teoria da Elasticidade de Gibbs-Marangoni, que é ilustrada na Figura 3 (Schambil and Schwuger, 1987).

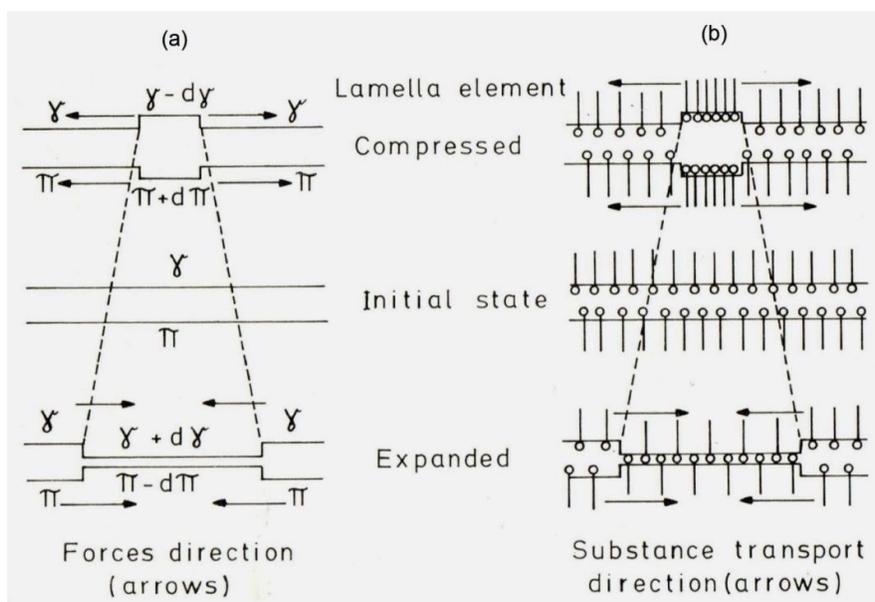


Figura 3 – Ilustração da Teoria da Elasticidade de Gibbs-Marangoni (Schambil and Schwuger, 1987).

Lamelas podem sofrer estiramento (ou compressão) local e fortuito, fazendo com que sofram compressão ou expansão:

- (a) De acordo com o Efeito Marangoni, se uma lamela sofre localmente uma expansão, a tensão superficial (γ) aumenta para $\gamma + \Delta\gamma$, restaurando o equilíbrio mecânico ao longo da interface

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

líquido/gás, como as setas na Figura 3-a. Por outro lado, um decréscimo na tensão superficial ($\gamma-\Delta\gamma$) acontece quando a lamela sofre compressão, restaurando o equilíbrio;

- (b) De acordo com a Teoria da Elasticidade de Gibbs, se o equilíbrio da adsorção do surfactante ao longo da interface líquido/gás é perturbado por um estiramento da lamela (compressão ou expansão), transporte de moléculas vai se contrapor ao evento, restaurando o equilíbrio, como as setas da Figura 3-b;
- (c) Máxima elasticidade é provável de ocorrer numa condição em que as moléculas apresentam a máxima mobilidade ao longo da interface líquido/gás, como no arranjo bidimensional difuso ilustrado na Figura 2-A.

“Foams” podem ser classificadas como “secas” ou “molhadas” de acordo com a quantidade de água que elas são capazes de carregar. Como se sumariza na Tabela 2, a espessura do filme aquoso (lamela) que é formado ao redor das bolhas é que define sua geometria (Kitchener and Cooper, 1959).

Tabela 2 – Classificação e caracterização de sistemas bifásicos de espuma.

Classificação → Caracterização ↓	Espuma molhada	Espuma seca
Estabilidade	Metaestável	Instável
Espessura das lamelas	Mais espessa	Mais delgada
Forma das bolhas	Esferas	Poliedros

Fonte: Kitchener and Cooper, 1959.

3. Estabilidade de sistemas trifásicos (“froth”)

Espumas formadas por sistemas trifásicos (“froth”) são típicas de sistemas de flotação. Diferentemente de sistemas bifásicos, espumas tipo “froth” são estabilizadas não somente pela ação de surfactantes, mas também pela presença de partículas sólidas (van Deventer, 2002). Isto lhes confere um caráter metaestável, isto é, o leito de espuma tem vida somente enquanto está dentro da célula de flotação, colapsando após sair pelo overflow das células. Caso a espuma persista, levará ar para dentro das tubulações da usina de flotação, afetando o desempenho das bombas.

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

Como sumarizado na Tabela 3, a presença de sólidos pode estabilizar (agir como “froth maker”) ou quebrar (agir como “froth breaker”) um leito de espuma:

- (a) Partículas hidrofóbicas ($0^\circ < \Theta < 90^\circ$) muito grossas ou muito finas geralmente desestabilizam o leito;
- (b) Partículas hidrofílicas finas exercem notável ação estabilizadora. Estas últimas se incorporam à camada de espuma como consequência do efeito carreador da água que a ela se reporta. Este fenômeno é denominado de **entrainment** e será visto com detalhe na próxima seção.

Tabela 3 – Influência do tamanho e caráter hidrofóbico de partículas na estabilidade de espumas trifásicas (van Deventer et al, 2002a; van Deventer et al, 2002b, van Deventer et al, 2002-c; Dudenkov et al, 1980).

Particle Size → Particle Hydrophobicity↓	Coarse	Intermediate	Fine (***)
$20^\circ < \text{contact angle} < 90^\circ$	Froth Breaker	Froth stabilizer	Froth breaker (*)
Contact angle $< 20^\circ$	No pronounced effect (**)		Froth stabilizer

(*) Precipitados muito finos formados pela interação entre coletor (xantato) e cátions metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}) que são gerados pela solubilidade dos minerais sulfetados ou interação entre ácidos graxos e Ca^{2+} , Mg^{2+} presentes em água dura ou oriundos da solubilidade de minerais semi-solúveis.

(**) Não susceptíveis ao fenômeno “entrainment”.

(***) Muito susceptíveis ao “entrainment”.

4. Entrainment

Leitos trifásicos de espuma podem conter não somente partículas hidrofóbicas aderidas a bolhas de ar, mas também partículas hidrofílicas que foram levadas para a camada de espuma pela água de processo que para lá se reportou. Tais partículas ficam aprisionadas nas lamelas, como ilustrado na Figura 4. Este fenômeno é denominado de **entrainment**. Como ilustrado na Figura 4, as partículas pretas são hidrofóbicas e se encontram aderidas às bolhas de ar, enquanto que as partículas hidrofílicas permanecem embebidas pela água que preenche as lamelas (Kelly e Spottiswood, 1982).

O aprisionamento de partículas hidrofílicas na camada de espuma (entrainment) é muito indesejável porque prejudica a qualidade do produto flotado, visto que este vai conter partículas hidrofílicas quando deveria idealmente conter somente partículas hidrofóbicas. Embora o **entrainment** não seja significativo para partículas mais grossas (diâmetro $> 50 \mu\text{m}$), o tamanho máximo aprisionável para uma partícula é muito dependente do tipo de leito de espuma formado no topo das células de flotação. Este, por sua vez, é dependente do tipo de surfactante usado e sua concentração (Vera, 2002).

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

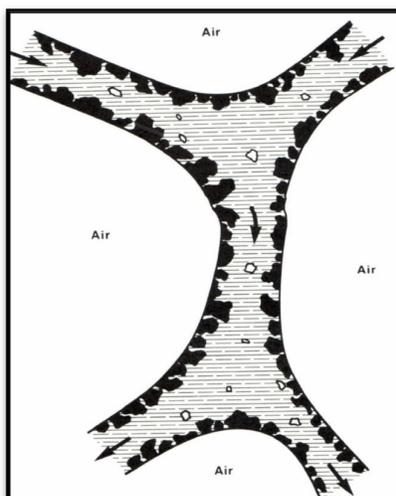


Figura 4– Ilustração gráfica do fenômeno “entrainment”.
(Kelly and Spottiswood, 1982)

A literatura reporta muitas evidências de que o fenômeno “entrainment” é influenciado pela quantidade de água carregada para a espuma pelo fluxo de bolhas ascendentes e também pelo tipo de espumante adicionado ao sistema de flotação (Engelbrecht and Woodburn, 1975; Bishop and White, 1976; Smith and Warren, 1989; Maachar and Dobby, 1992; Sawassai et al, 1998; Tao et al, 2000; Rahal et al, 2001; Melo and Laskowski, 2006; Melo and Laskowski, 2007; Wiese et al, 2010, Khoshdast and Sam, 2011; Wiese and Harris, 2012; Ngoroma et al, 2013).

Espera-se que uma espuma trifásica molhada (“wet froth”) deva conter um espesso filme líquido entre as bolhas de ar (lamelas), constituindo um nicho adequado à permanência/retenção de partículas hidrofílicas. Isto traria prejuízo ao desempenho do processo de flotação. Por outro lado, por ser mais espesso, tal filme fluiria mais facilmente entre as bolhas por ação da gravidade (drenagem) e, conseqüentemente, carregaria as partículas hidrofílicas de volta à polpa. De acordo com este raciocínio, uma “wet froth” seria benéfica ao desempenho da flotação. Malysa (1998) contribuiu para resolver tal paradoxo, argumentando que aquilo que importa é a distribuição da água ao longo da altura do leito de espuma: wet froth é desejada no fundo do leito de espuma para permitir a remoção das partículas hidrofílicas, enquanto que a no topo do leito conteúdo de água deve ser o menor possível para propiciar a quebra da espuma ao ser removida da célula de flotação. Para cada sistema, o melhor espumante deverá promover este fenômeno.

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

REFERÊNCIAS

- Bishop, J.P.; White, M.E. (1976) Study of particle entrainment in flotation froth. **Transactions of IMM**, Sec. C 85, C191–C194.
- Dudenkov, S.V.; Shubov, L.Y.; Glazunov, L.A. (1980) **Fundamentos de la teoria y la práctica de empleo de reactivos de flotación**. Editora Mir, Moscou, 404p.
- Engelbrecht, J.A.; Woodburn, E.T. (1975) The effects of froth height, aeration rate, and gas precipitation on flotation. **J. South Afr. IMM**, 76, pp. 125–131.
- Kelly E.G.; Spottiswood D.J. (1982) **Introduction to Mineral Processing**. John Wiley & Sons, New York, pp. 491.
- Khoshdast H.; Sam A.; Vali H.; Noghabi K.A. (2011) Effect of rhamnolipid biosurfactants on performance of coal and mineral flotation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 65, pp. 1238–1243.
- Kitchener, J.A.; Cooper, C.F. (1959) Current concepts in the theory of foaming. **Q. Rev. Chem. Soc.**, 13, pp. 71–97.
- Maachar, A.; Dobby, G.S. (1992). Measurement of feed water recovery and entrainment solids recovery in flotation columns. **Can. Metal. Quarterly**, 31, pp. 167–172.
- Malysa, K. (1998). Water contents and distribution in flotation froths. In: Laskowski, J.S., Woodburn, E.T. **Frothing in Flotation II**. Gordon and Breach, New York, pp. 81–108.
- Melo, F.; Laskowski, J.S. (2006) Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation. **Minerals Engineering**, 19, pp.766-773.
- Melo F.; Laskowski J.S. (2007). Effect of frothers and solid particles on the rate of water transfer to froth. **Int. J. Mineral Processing**, 84, pp. 33–40.
- Ngoroma F.; Wiese J.; Franzidis J.-P. (2013). The effect of frother blends on the flotation performance of selected PGM bearing ores. **Minerals Engineering**, 46–47, pp. 76–82.
- Rabockai, T. (1979) **Físico-química de superficies**. OEA, Washington, pp. 28-33.
- Rahal, K.; Manlapig, E.; Franzidis, J.P. (2001). Effect of frother type and concentration on the water recovery and entrainment recovery relationship. **Minerals & Metal. Processing**, 18, pp. 138–141.
- Sawassai, O.N.; Alexander, D.J.; Franzidis, J.P.; Manlapig, E.V. (1998). An empirical model for entrainment in industrial flotation plants. **Minerals Engineering**, 11, pp. 243–256.

Tema-4: Espumas e agentes espumantes

Fonte: Leal Filho, L.S. (2010) Notas de aulas de flotação. Escola Politécnica da USP

- Schambil, F.; Schwuger, M.J. (1987). Interfacial and colloidal properties. In: Falbe, J. **Surfactants in consumer products**. Springer-Verlag, Berlin, pp. 132-196.
- Smith, P.G., Warren, L.J. (1989). Entrainment of particles into flotation froths. In: Laskowski, J.S., **Frothing in Flotation**. Gordon and Breach, New York, pp. 123–145.
- Tao, D., Luttrell, G.H., Yoon, R.H. (2000). A parametric study of froth stability and its effect on column flotation of fine particles. **Int. J. of Mineral Processing**, 59, pp. 25–43.
- van Deventer, J.S.J.; van Dyck, W.A.; Lorenzen, L.; Feng, D. (2002-a) The dynamic behavior of particles in flotation froths. Part I: Model. **Minerals Engineering**, 15, pp. 635-645.
- van Deventer, J.S.J.; van Dyck, W.A.; Lorenzen, L.; Feng, D. (2002-b) The dynamic behavior of particles in flotation froths. Part II: Density tracer tests. **Minerals Engineering**, 15, pp. 647-657.
- van Deventer, J.S.J.; van Dyck, W.A.; Lorenzen, L.; Feng, D. (2002-c) The dynamic behavior of particles in flotation froths. Part III: Ore particles. **Minerals Engineering**, 15, pp. 659-665.
- Vera, M. (2002) **A touch of froth: how bubble-particle aggregates take the strain**. Doctoral thesis. The University of Queensland, Brisbane, 370p.
- Wiese J.G., Harris P.J., Bradshaw D.J. (2010). The effect of increased frother dosage on froth stability at high depressant dosages. **Minerals Engineering**, 23, pp. 1010–1017.
- Wiese J.G., Harris P.J. (2012). The effect of frother type and dosage on flotation performance in the presence of high depressant concentrations. **Minerals Engineering**, 36–38, pp. 204–210.