

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD) DE MICROPARTÍCULAS,  
CARACTERIZAÇÃO DE MICROBOLHAS E MEDIDAS DE FORÇA DE INTERAÇÃO  
BOLHA-PARTÍCULA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Alexandre Hahn Englert**

**Dezembro de 2008**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD) DE MICROPARTÍCULAS,  
CARACTERIZAÇÃO DE MICROBOLHAS E MEDIDAS DE FORÇA DE INTERAÇÃO  
BOLHA-PARTÍCULA**

**por**

**Alexandre Hahn Englert**

**Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia**

**Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.**

**Área de Concentração: Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider (UFRGS / DEMET)

Prof. Dr. José Farias de Oliveira (UFRJ / COPPE)

Profa. Dra. Katia de Quadros Wilberg (ULBRA)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*“[...] but the truth is my friend and the world isn't quite as I thought it would be [...].”*

*Home again, Supertramp, 1970*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que colaboraram de diversas maneiras no estímulo, compreensão, auxílio e orientação para a realização deste trabalho.

- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, dedicação, paciência e apoio técnico. Sou muito grato por ter sido seu aluno de mestrado e doutorado, principalmente devido a todo o aprendizado, crescimento pessoal e profissional que tem me proporcionado.
- Ao Professor John Ralston e ao Professor Daniel Fornasiero, pela co-orientação durante meu estágio de doutorando no exterior (Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior – PDEE, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES) no *Ian Wark Research Institute (IWRI, University of South Australia - UniSA, Adelaide, Austrália)*.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela excelente “segunda casa” oferecida e sua singular qualidade de recursos humanos e técnicos, ao PPGEM e ao DEMIN.
- À UniSA e ao IWRI, pelo acolhimento acadêmico e disponibilização da infraestrutura laboratorial necessária (equipamentos, reagentes e materiais) durante meu estágio de doutorando no exterior (PDEE/CAPES).
- Ao Laboratório de Magnetismo (LAM, Instituto de Física - IF/UFRGS), por ceder gentilmente o uso de seu microscópio de força atômica (AFM).
- À CAPES, pelo apoio financeiro durante meus estudos de doutorado realizados no LTM/UFRGS e durante meu estágio de doutorando no exterior (PDEE/CAPES).
- Ao Professor Rafael Teixeira Rodrigues do LTM, pela disponibilização de amostras de quartzo e da técnica LTM-BSizer, assim como pela parceria em pesquisa e discussões frutíferas sobre o trabalho realizado.
- À Solange Teresinha Guidali Amaral do LTM, pelas análises de superfície específica das amostras de sílica e quartzo.
- À Vlândia Cristina Gonçalves de Souza do Laboratório de Pesquisa Mineral e Planejamento Mineiro (LPM/UFRGS), pelas análises e imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras de quartzo.

- À Kristen Bremmell do IWRI, pelo auxílio direto no aprendizado da técnica da sonda coloidal durante meu estágio de doutorando.
- À Marta Krasowska do IWRI pela parceria em pesquisa e discussões referentes às medidas de força bolha-partícula (AFM), assim como pelo fornecimento de materiais para auxílio na realização desta técnica no LTM/LAM/UFRGS.
- A todos os colegas, professores e pesquisadores do LTM, pelas sugestões, contribuições técnicas e amizade ao longo de nossa convivência.
- Aos bolsistas técnicos e de iniciação científica do LTM, em especial à Ana Cláudia Soares, Márcio Rafael Soares Dummer e Camilla Morandi da Silva, pela extrema dedicação, auxílio na parte experimental e valiosas críticas e sugestões.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Luiz Englert (FLE/UFRGS) pelas bolsas de iniciação científica dos alunos de graduação envolvidos neste trabalho.
- A todos os colegas, professores e pesquisadores do IWRI, pelo auxílio e amizade durante meu estágio de doutorando no exterior.
- Aos meus familiares e amigos, por todo o apoio e companhia incondicional nesta etapa importante da minha vida.
- À Rosane, minha “lindinha”, pelo seu amor, companhia, dedicação, paciência e ajuda durante estes anos de doutorado (e pelos próximos que ainda virão).

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	viii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Flotação por ar dissolvido de micropartículas .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Mecanismos .....	4
2.1.2 Aplicações .....	12
<b>2.2 Bolhas: Geração e caracterização.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Medida direta da força de interação bolha-partícula em microscópio de força atômica .....</b>	<b>17</b>
2.3.1 Interação bolha-partícula hidrofílica.....	20
2.3.2 Interação bolha-partícula hidrofóbica.....	29
<b>3. Experimental.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Aperfeiçoamento da técnica LTM-BSizer.....</b>	<b>34</b>
3.1.1 Geração de bolhas e aquisição de imagens de bolhas .....	34
3.1.2 Novo procedimento de processamento e análise de imagens .....	35
<b>3.2 Flotação por ar dissolvido de micropartículas .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Micropartículas de quartzo.....	40
3.2.1.1 Materiais e reagentes.....	40
3.2.1.2 Metodologia.....	41
3.2.1.2.1 Caracterização .....	41
3.2.1.2.2 Flotação por ar dissolvido.....	44
3.2.2 Partículas esféricas de sílica coloidal (1 µm) monodispersas.....	49
3.2.2.1 Materiais e reagentes.....	49
3.2.2.2 Metodologia.....	51
3.2.2.2.1 Caracterização e modificação superficial das esferas de sílica.....	51

3.2.2.2.2	Flotação por ar dissolvido .....	54
3.3	Medida direta da força de interação bolha-partícula em microscópio de força atômica .....	60
3.3.1	Interação bolha-partícula hidrofílica .....	60
3.3.2	Interação bolha-partícula hidrofóbica .....	73
4.	Resultados e discussão .....	80
4.1	Aperfeiçoamento da técnica LTM-BSizer .....	80
4.2	Flotação por ar dissolvido de micropartículas .....	84
4.2.1	Micropartículas de quartzo .....	84
4.2.1.1	Caracterização .....	84
4.2.1.2	Flotação por ar dissolvido .....	87
4.2.2	Partículas esféricas de sílica coloidal (1 $\mu\text{m}$ ) monodispersas .....	93
4.2.2.1	Caracterização e modificação superficial das esferas de sílica .....	93
4.2.2.2	Flotação por ar dissolvido .....	97
4.3	Medida direta da força de interação bolha-partícula em microscópio de força atômica .....	100
4.3.1	Interação bolha-partícula hidrofílica .....	100
4.3.2	Interação bolha-partícula hidrofóbica .....	117
5.	Conclusões .....	125
6.	Sugestões para trabalhos futuros .....	128
7.	Produção científica associada ao trabalho .....	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	130

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação esquemática da captura de uma partícula sólida por uma bolha de ar ascendente na flotação, juntamente com o filme líquido formado entre as mesmas durante a colisão/união. .... 5
- Figura 2. Representação esquemática do ponto de mínimo na curva de eficiência de captura ( $E_{cap}$ ) versus diâmetro de partícula ( $d_p$ ) na flotação, referente à mudança de mecanismo difusão-convecção..... 9
- Figura 3. Representação esquemática de um sistema experimental típico empregado na técnica da sonda coloidal utilizando microscopia de força atômica. .... 18
- Figura 4. Representação esquemática de uma curva (bruta) de força obtida pela técnica da sonda coloidal entre uma partícula esférica hidrofóbica e uma bolha de ar em água. (a) cantilever sem deflexão a longas distâncias de separação bolha-partícula (b) pulo-para-contato devido a forças de atração bolha-partícula e formação de uma linha de contato trifásico (c) imersão da partícula no interior da bolha até posição na qual a força exercida é nula (d) força repulsiva ao “mergulhar” ainda mais a partícula no interior da bolha (e) afastamento bolha-partícula com força de “adesão” (f) posição de *pull-off* ou rompimento (*detachment*) da união bolha-partícula. .... 30
- Figura 5. Representação esquemática do sistema experimental utilizado para geração e caracterização de microbolhas utilizando bomba centrífuga multiestágio. .... 34
- Figura 6. Representação esquemática do sistema experimental (Sistema FAD n° 1) utilizado na flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo com bolhas caracterizadas pela técnica LTM-BSizer..... 43
- Figura 7. Sistema experimental (Sistema FAD n° 2) utilizado na flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo. (a) saturador (b) célula de flotação..... 48
- Figura 8. Sistema experimental (Sistema FAD n° 3) utilizado na flotação por ar dissolvido de partículas esféricas de sílica ( $d_p = 1 \mu\text{m}$  nominal). (a) célula de flotação e saturador (b) detalhe da válvula “T” de três vias na célula de flotação..... 55
- Figura 9. Representação esquemática da flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 3) de partículas esféricas de sílica ( $d_p = 1 \mu\text{m}$ ) em célula de flotação com 3 zonas distintas (a-c). I – formação de coluna d’água acima da suspensão aquosa de partículas; II – injeção de água saturada (proveniente do saturador) e formação de microbolhas; III – coleta das partículas flotadas..... 56
- Figura 10. Representação esquemática da configuração aberta de célula de fluido utilizada para medida direta da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica (sonda coloidal) hidrofílica em água. .... 61
- Figura 11. Imagem (obtida por microscopia óptica) da sonda coloidal de sílica (Sonda 1) utilizada nas medidas de força de interação bolha-partícula hidrofílica. Esfera com  $d_p$  igual a  $5,6 \mu\text{m}$  fixa em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). .... 62
- Figura 12. Sinal de deflexão vertical em função do tempo, obtido antes das medidas de curvas de força entre uma sonda coloidal hidrofílica e uma bolha de ar em água. Sonda 1: Esfera de sílica

( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Linhas correspondem a ajustes de um modelo empírico (exponencial) aos dados experimentais. .... 67

Figura 13. Sinal de deflexão vertical em função do tempo, obtido antes das medidas de curvas de força entre uma sonda coloidal hidrofóbica e uma bolha de ar em água. Sonda 3: Esfera de sílica metilada ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ); Sonda 4: Esfera de sílica metilada ( $d_p = 22 \mu\text{m}$ ); Cantilevers em V de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Linhas correspondem a ajustes de um modelo empírico (exponencial) aos dados experimentais. .... 76

Figura 14. Imagem típica de microbolhas (bomba centrífuga multiestágio) processada pelo novo procedimento. (a) imagem colorida (b) imagem em tons de cinza (c) imagem limiarizada (d) imagem com “buracos” preenchidos (e) imagem final com bolhas detectadas.  $T: 0,8$ ;  $A_{\text{mín}}: 60$  pixels;  $FF_{\text{mín}}: 0,9$ . .... 81

Figura 15. Exemplos de falhas na detecção de objetos circulares (bolhas) referentes ao antigo procedimento ( $FF_{\text{mín}} = 0,7$ ). Imagens selecionadas (zoom) de uma fotografia (processada) de microbolhas (bomba centrífuga multiestágio). Setas verdes indicam objetos de geometria não-circular detectados como bolhas. .... 82

Figura 16. Distribuição (numérica e volumétrica) de tamanho de bolhas, medida pela técnica LTM-BSizer, na flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 1) de micropartículas de quartzo.  $Q_{\text{sat}}: 0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{dil}}: 1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{rej}}: 1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH: 6,2 \pm 0,5$ ;  $T: 297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{\text{sat}}: 294 \text{ kPa}$  (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. Linhas representam ajustes da função de distribuição Rosin-Rammler-Bennett aos dados experimentais. .... 84

Figura 17. Fotomicrografia típica das partículas de quartzo obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). .... 85

Figura 18. Distribuição (volumétrica) de tamanho de partículas de quartzo obtida por difração de laser. Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. A linha cheia representa o ajuste da função de distribuição Rosin-Rammler-Bennett aos dados experimentais. .... 86

Figura 19. Recuperação mássica total ( $R_{\text{total}}$ ) de quartzo por bolhas-FAD (Sistema FAD n° 1) em função da quantidade ( $C$ ) de coletor (amina).  $Q_{\text{sat}}: 0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{dil}}: 1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{rej}}: 1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH: 6,2 \pm 0,5$ ;  $T: 297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{\text{sat}}: 294 \text{ kPa}$  (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. .... 87

Figura 20. Recuperação mássica de quartzo ( $R_i$ ) através de flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 1) em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$  – diâmetro médio do intervalo de tamanho  $i$ ) para diferentes quantidades ( $C$ ) de coletor (amina).  $Q_{\text{sat}}: 0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{dil}}: 1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{rej}}: 1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH: 6,2 \pm 0,5$ ;  $T: 297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{\text{sat}}: 294 \text{ kPa}$  (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. .... 89

Figura 21. Recuperação por flotação real ( $R_{i,t}$ ) de quartzo com bolhas-FAD (Sistema FAD n° 1) em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) para diferentes quantidades ( $C$ ) de coletor (amina).  $Q_{\text{sat}}: 0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{dil}}: 1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{\text{rej}}: 1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH: 6,2 \pm 0,5$ ;  $T: 297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{\text{sat}}: 294 \text{ kPa}$  (manométrico). .... 90

Figura 22. Recuperação mássica ( $R_i$ ) de quartzo em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ), na ausência ( $0 \text{ mg g}^{-1}$ ) e presença ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ) de coletor (amina), por flotação por ar dissolvido

- (Sistema FAD n° 2).  $pH$ :  $6,0 \pm 0,2$ ;  $T$ :  $296 \pm 1$  K;  $P_{sat}$ : 294 kPa (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. .... 91
- Figura 23. Recuperação mássica por flotação real ( $R_{i,r}$ ) de quartzo em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) via flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 2), utilizando concentração de coletor de  $1 \text{ mg g}^{-1}$ .  $pH$ :  $6,0 \pm 0,2$ ;  $T$ :  $296 \pm 1$  K;  $P_{sat}$ : 294 kPa (manométrico). .... 92
- Figura 24. (a) Imagem ( $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ) de altura (topografia) obtida por AFM em *tapping mode*<sup>®</sup> para partículas esféricas de sílica ( $1 \mu\text{m}$   $d_p$  nominal) e (b) correspondente perfil de altura para a linha reta (azul) selecionada sobre uma partícula de 992 nm ( $d_p$  calculado por modelo geométrico da “tampa” esférica). .... 94
- Figura 25. Fotomicrografias das partículas de sílica (Angstromsphere<sup>®</sup>) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). (a) barra com  $3 \mu\text{m}$  (b) barra com  $1 \mu\text{m}$ . .... 95
- Figura 26. Curvas de tempo ( $t$ ) versus o quadrado da altura ( $H^2$ ) obtidas pela técnica de ascensão capilar (Washburn) para as amostras de sílica original e metilada, utilizando água e ciclohexano. Linhas representam ajustes por regressão linear ( $R^2 > 0,98$ ) aos dados experimentais. .... 96
- Figura 27. Recuperação mássica total de partículas esféricas de sílica de  $1 \mu\text{m}$  (original e metilada) por FAD (Sistema FAD n° 3) para diferentes volumes de água saturada adicionada.  $T$ :  $299 \pm 1$  K;  $P_{sat}$ : 294 kPa (manométrico); [sílica]:  $3 \text{ g dm}^{-3}$ . Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. A linha cheia e a linha tracejada representam valores teóricos previstos pelos modelos de mistura total e captura bolha-partícula, respectivamente. .... 98
- Figura 28. Recuperação mássica total (calculada indiretamente por medidas de turbidez) de partículas esféricas de sílica de  $1 \mu\text{m}$  (original e metilada) por FAD (Sistema FAD n° 3) para distintas pressões de saturação ( $P_{sat}$ ) e concentrações de sílica.  $T$ :  $294 \pm 2$  K;  $V_{\text{água saturada}}$ :  $10 \text{ cm}^3$ . Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. .... 99
- Figura 29. Espectro típico de densidade de potência da vibração térmica do cantilever ( $0,12 \text{ N m}^{-1} k_c$  nominal) livre em ar (com esfera de sílica de  $5,6 \mu\text{m}$  na extremidade; Sonda 1): (a) espectro de potência experimental (b) primeiro pico fundamental com ajuste de modelo (oscilador harmônico simples). Inverso da sensibilidade do detector óptico (InvOLS) igual a  $43,46 \text{ nm V}^{-1}$ . .... 102
- Figura 30. Espectro típico de densidade de potência da vibração térmica do cantilever ( $0,06 \text{ N m}^{-1} k_c$  nominal) livre em ar (com esfera de sílica de  $12,3 \mu\text{m}$  na extremidade; Sonda 2): (a) espectro de potência experimental (b) primeiro pico fundamental com ajuste de modelo (oscilador harmônico simples). Inverso da sensibilidade do detector óptico (InvOLS) igual a  $188,70 \text{ nm V}^{-1}$ . .... 103
- Figura 31. Típicas (a) curvas brutas de força e (b) correspondentes curvas de força obtidas para a interação entre mica e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,12 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 1) e  $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 2). .... 105
- Figura 32. Curvas de força (a) e correspondentes curvas linearizadas (b) para a interação entre mica e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2:

Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,12 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 1) e  $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 2). Linhas pretas (cheia, tracejada e traço-ponto) correspondem às previsões teóricas (potencial constante, carga constante e superposição não-linear, respectivamente) da força de interação..... 106

Figura 33. Típicas (a) curvas brutas de força e (b) correspondentes curvas de força obtidas para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$ . ..... 110

Figura 34. Curvas de força (a) e correspondentes curvas linearizadas (b) para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$ . Linhas pretas (cheia, tracejada e traço-ponto) correspondem às previsões teóricas (potencial constante, carga constante e superposição não-linear, respectivamente) da força de interação..... 111

Figura 35. Constante de mola da bolha ( $k_b$ ) calculada a partir das curvas de força entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$ . ..... 115

Figura 36. Típica (a) curva bruta de força e (b) correspondente curva de força obtida para a interação entre Teflon<sup>®</sup> e uma partícula esférica hidrofóbica ( $\text{SiO}_2$  metilada) em água. Sonda 3: Esfera de sílica ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ) metilada em cantilever de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Réplica 1, Medida 2. Velocidade de varredura do piezo:  $1,95 \mu\text{m s}^{-1}$ . Força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ):  $2,4 \text{ mN m}^{-1}$  (aproximação)..... 119

Figura 37. Típica (a) curva bruta de força e (b) correspondente curva de força obtida para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofóbica ( $\text{SiO}_2$  metilada) em água. Sonda 3: Esfera de sílica ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ) metilada em cantilever de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Réplica 1, Medida 3. Velocidade de varredura do piezo:  $12,7 \mu\text{m s}^{-1}$ . Força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ):  $4,5 \text{ mN m}^{-1}$  (aproximação)..... 121

Figura 38. Dados de distância de pulo-para-contato (aproximação) e de *pull-off* (afastamento) em função da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), medidos nas curvas de força entre uma bolha de ar e uma partícula de sílica metilada (Sonda 3) em água. Sonda 3: Esfera de sílica ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ) metilada em cantilever de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Velocidade de varredura do piezo:  $12,7 \mu\text{m s}^{-1}$ . ..... 122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais artigos de periódicos que relatam medidas da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica (sílica ou vidro) em água através da técnica da sonda coloidal. ....	27
Tabela 2. Resultados* do estudo (planejamento fatorial $2^3$ ) da influência de fatores ( $T$ , $A_{mín}$ e $FF_{mín}$ ), assim como de suas interações, do novo procedimento de processamento/análise de imagens de bolhas (LTM-BSizer) nos parâmetros ( $d_m$ , $s$ , $d_{32}$ , $N$ e $t_{proc}$ ) obtidos. $Q_{aq}$ : $11 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; $Q_{ar}$ : 0,05 e $0,1 \text{ Ndm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; $P_{suc}$ : 101 kPa; $P_{sai}$ : 785 kPa; $T$ : 292 K.....	80
Tabela 3. Resultados obtidos pelo antigo procedimento e novo procedimento de processamento/análise de imagens das microbolhas geradas por bomba centrífuga multiestágio. $Q_{aq}$ : $11 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; $Q_{ar}$ : 0,05 e $0,1 \text{ Ndm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; $P_{suc}$ : 101 kPa; $P_{sai}$ : 785 kPa; $T$ : 292 K. AP: $FF_{mín}$ : 0,9. NP: T: 0,8; $A_{mín}$ : 60 pixels; $FF_{mín}$ : 0,9. ....	83
Tabela 4. Estimativa teórica para a adsorção de coletor (amina) na superfície das partículas de quartzo em suspensão. ....	88
Tabela 5. Dimensões dos cantilevers utilizados nas medidas diretas da força de interação entre uma partícula esférica hidrofílica e uma bolha de ar em água, com correspondentes constantes de mola $k_c$ calculadas (Equação 14) e medidas (método do ruído térmico). ....	101
Tabela 6. Parâmetros ( $a$ , $F/r_{ef\_apl}$ e $\kappa^{-1}$ ) obtidos a partir das curvas de força (AFM) medidas entre mica e uma esfera hidrofílica. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \text{ }\mu\text{m}$ ) em cantilever de $0,12 \text{ N m}^{-1}$ ( $k_c$ nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) em cantilever de $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ( $k_c$ nominal). ....	108
Tabela 7. Parâmetros ( $a$ , $F/r_{ef\_apl}$ e $\kappa^{-1}$ ) obtidos a partir das curvas de força (AFM) medidas entre uma bolha de ar e uma esfera hidrofílica. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \text{ }\mu\text{m}$ ) em cantilever de $0,12 \text{ N m}^{-1}$ ( $k_c$ nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) em cantilever de $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ( $k_c$ nominal). ....	113
Tabela 8. Dimensões dos cantilevers em V utilizados nas medidas diretas da força de interação entre uma partícula esférica hidrofóbica ( $\text{SiO}_2$ metilada) e uma bolha de ar em água, com correspondentes constantes de mola $k_c$ calculadas (Equação 14). ....	118

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\theta$	Ângulo de contato
$\alpha$	Ângulo de abertura do cantilever (em forma de V)
$\varepsilon$	Permissividade elétrica relativa do meio líquido
$\kappa$	Inverso do comprimento de Debye
$\xi$	Potencial zeta
$\mu$	Viscosidade (dinâmica)
$\varepsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$\psi_1$	Potencial superficial da esfera 1
$\sigma_1$	Densidade de carga superficial da esfera 1
$\kappa^{-1}$	Comprimento de Debye
$\psi_{1\infty}$	Potencial superficial em separação infinita da esfera 1
$\psi_2$	Potencial superficial da esfera 2
$\sigma_2$	Densidade de carga superficial da esfera 2
$\psi_{2\infty}$	Potencial superficial em separação infinita da esfera 2
$\theta_a$	Ângulo de contato de avanço
$\Delta F_C$	Máxima mudança na energia livre do sistema
$\Delta H^2/\Delta t$	Inclinação da curva de altura ao quadrado ( $H^2$ ) versus tempo ( $t$ )
$\rho_l$	Massa específica do líquido
$\rho_p$	Massa específica da partícula
$\theta_r$	Ângulo de contato de retrocesso
$\sim$	Aproximadamente
A	Elemento A do fotodiodo do AFM
$a$	Inclinação da região de submissão linear
$A$	Constante de Hamaker
$a_2$	Inclinação (adimensional) da região de submissão linear
$a_{bolha}$	Inclinação da região de submissão linear (curva de força bolha-partícula)

AFM	Microscopia de força atômica
$A_i$	Área (em pixels) do objeto $i$
$a_{mica}$	Inclinação (média) da região de submissão linear para quatro curvas de força mica-partícula
$A_{mín}$	Área mínima (em pixels)
AP	Antigo procedimento
B	Elemento B do fotodiodo do AFM
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Elemento C do fotodiodo do AFM
$c$	Concentração de eletrólito simétrico (1:1)
$C$	Concentração de coletor
CAF	<i>Cavitation air flotation</i>
CCC	Concentração crítica de coalescência
$d$	Diâmetro
D	Elemento D do fotodiodo do AFM
$D$	Distância de pulo-para-contato
$d_{32}$	Diâmetro médio de Sauter
$d_b$	Diâmetro de bolha
$d_i$	Diâmetro equivalente (em pixels) do objeto $i$
DLS	Espalhamento dinâmico de luz ( <i>dynamic light scattering</i> )
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
$d_m$	Diâmetro médio aritmético
$d_p$	Diâmetro de partícula
$d_{p\_máx}$	Diâmetro máximo de partícula a ser flotada por uma bolha com $d_b$
$d_{pi}$	Diâmetro médio do intervalo $i$ de tamanho de partícula
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio ( <i>dodecyltrimethylammonium bromide</i> )
DTB	Distribuição de tamanho de bolhas
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
$E$	Módulo de Young

$e$	Carga do elétron
$E_{cap}$	Eficiência de captura bolha-partícula
$E_{col}$	Eficiência de colisão bolha-partícula
EDX	<i>Energy dispersion X-Ray</i>
$E_{est}$	Eficiência de estabilidade do agregado bolha-partícula
$E_{un}$	Eficiência de união ( <i>attachment</i> ) bolha-partícula
$F$	Força
$F/r_{ef\_apl}$	Força (normalizada) de aplicação
$F/r_{ef\_dce}$	Força (normalizada) de interação de dupla-camada elétrica (teórica)
$F/r_{ef\_dce\_cc}$	Força (normalizada) de interação de dupla-camada elétrica pelo modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau sob condições de carga constante
$F/r_{ef\_dce\_pc}$	Força (normalizada) de interação de dupla-camada elétrica pelo modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau sob condições de potencial constante
$F/r_{ef\_dce\_sn}$	Força (normalizada) de interação de dupla-camada elétrica pelo modelo de aproximação da superposição não-linear
$F/r_{ef\_t}$	Força (normalizada) total de interação (teórica)
$F/r_{ef\_vdw}$	Força (normalizada) de interação de van der Waals (teórica)
FAD	Flotação por ar dissolvido
$FF_i$	Fator de forma do objeto $i$
$FF_{mín}$	Fator de forma mínimo
$F_{romp}$	Força de rompimento (do agregado bolha-partícula)
$h$	Distância de separação
$H$	Altura do menisco (interface ar-líquido)
HOPG	Grafite pirolítico altamente ordenado ( <i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i> )
$i$	Índice ( $i = 1, 2, 3, \dots$ )
InvOLS	Inverso da sensibilidade do detector óptico
k	Número de fatores no planejamento experimental do tipo fatorial $2^k$
$k_b$	Constante de mola da bolha
$k_B$	Constante de Boltzmann

$k_c$	Constante de mola do cantilever
$L$	Comprimento do cantilever (em forma de V)
LCT	Linha de contato trifásico
$L_{máx_i}$	Comprimento máximo (linha reta) (em pixels) do objeto $i$
$m$	Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$m_i$	Massa no intervalo de tamanho de partícula com diâmetro médio $d_{pi}$
$m_{i\_alim}$	Massa de partículas da alimentação no intervalo de tamanho $i$
$m_{i\_flot}$	Massa de partículas flotadas no intervalo de tamanho $i$
$m_{total}$	Massa total de partículas na amostra (alimentação ou flotado)
$N$	Número total de bolhas analisadas
$N_A$	Número de Avogadro
NP	Novo procedimento
OLS	Sensibilidade do detector óptico ( <i>Optical lever sensitivity</i> )
OTS	Octadeciltriclorosilano ( <i>octadecyltrichlorosilane</i> )
$P_{atm}$	Pressão atmosférica
$P_{sai}$	Pressão na saída (bomba centrífuga multiestágio)
$P_{sat}$	Pressão de saturação
$P_{suc}$	Pressão de sucção (bomba centrífuga multiestágio)
$Q_{aq}$	Vazão de água (bomba centrífuga multiestágio)
$Q_{ar}$	Vazão de ar (bomba centrífuga multiestágio)
$Q_{dil}$	Vazão de “solução de diluição”
$Q_{rej}$	Vazão de rejeito
$Q_{sat}$	Vazão de água (ou solução aquosa) saturada
$r$	Raio
R	grupo orgânico (alquil)
$r_1$	Raio da sonda coloidal
$R^2$	Coefficiente de determinação
$r_2$	Raio da bolha (ou superfície de mica)
$Re_b$	Número de Reynolds da bolha de ar

$r_{ef}$	Raio efetivo de interação
<i>RGB</i>	<i>Red-green-blue</i>
$R_i$	Recuperação mássica percentual do flotado no intervalo $i$ de tamanho de partícula
$R_{i_0}$	Recuperação para o intervalo $i$ de tamanho de partícula obtida na ausência de coletor
$R_{i_t}$	Recuperação por flotação real para o intervalo $i$ de tamanho de partícula
RMS	<i>Root-mean-square</i>
$R_{total}$	Recuperação mássica total
$s$	Desvio-padrão
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
T	Fator de limiarização ( <i>thresholding</i> )
$t_c$	Espessura do cantilever (em forma de V)
TMCS	Trimetilclorosilano
$t_{proc}$	Tempo de processamento/análise
$V$	Percentual volumétrico passante acumulado
$V_{\text{água saturada}}$	Volume de água saturada
$v_i$	Percentual volumétrico no intervalo de tamanho de partícula com diâmetro médio $d_{pi}$
$w$	Largura do cantilever (em forma de V)
$X$	Direção do eixo $X$
$X_i$	grupo químico reativo de um silano
$Y$	Direção do eixo $Y$
$Z$	Direção do eixo $Z$
$z$	Valência do íon
$\gamma$	Tensão superficial do líquido

## RESUMO

O presente trabalho descreve um estudo teórico-experimental da flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas (diâmetro  $d_p < 100 \mu\text{m}$ ), incluindo caracterização de microbolhas ( $d_b < 100 \mu\text{m}$ ) pela técnica LTM-BSizer de determinação da distribuição de tamanho de bolhas (DTB) e medidas diretas da força de interação bolha-partícula via microscopia de força atômica (AFM). Visando aperfeiçoar a técnica LTM-BSizer, foi desenvolvido um novo procedimento (NP) automático de processamento/análise de imagens de bolhas. O NP consistiu em um algoritmo contendo as etapas de conversão das imagens coloridas para tons de cinza, limiarização, preenchimento dos “buracos” das bolhas e análise. Imagens de microbolhas geradas por uma bomba centrífuga multiestágio foram utilizadas para comparar os resultados obtidos pelo NP com os obtidos pelo antigo procedimento (AP) da técnica. Diferenças menores que 20 % foram observadas nos resultados obtidos pelos dois procedimentos para o diâmetro médio aritmético, desvio-padrão e diâmetro médio de Sauter das bolhas. O processamento/análise com o NP foi realizado em um tempo inferior (> 30 %) ao requerido pelo AP, mostrando ainda a vantagem de detectar confiavelmente bolhas circulares não-agrupadas nas imagens. Estudos experimentais de FAD de micropartículas de quartzo (diâmetro médio volumétrico de  $13,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) foram realizados utilizando dois sistemas distintos de flotação. As amostras de quartzo foram tratadas com uma amina comercial (agente coletor) e as bolhas foram caracterizadas pela técnica LTM-BSizer. A DTB obtida para as bolhas geradas em uma pressão de saturação de 294 kPa mostrou que 94 % (em número) das mesmas possui  $d_b$  menor que  $100 \mu\text{m}$ , apresentando diâmetros médios de Sauter e aritmético de  $79 \pm 5 \mu\text{m}$  e  $56 \pm 3 \mu\text{m}$ , respectivamente. Valores de recuperação mássica total de quartzo entre  $6,4 \pm 5,8 \%$  e  $53,3 \pm 5,9 \%$  foram obtidos na FAD em distintas concentrações de coletor (até  $2 \text{ mg g}^{-1}$ ), sendo a concentração ótima do mesmo determinada em  $1 \text{ mg g}^{-1}$ . A recuperação de quartzo por flotação real em função de  $d_p$  mostrou um mínimo local situado em aproximadamente  $3\text{-}5 \mu\text{m}$ , contribuindo para a discussão na literatura sobre a existência do mesmo, interpretado como uma mudança no mecanismo de captura bolha-partícula (convecção-difusão). Estudos de FAD com partículas esféricas de sílica ( $d_p = 1 \mu\text{m}$ ) foram ainda realizados utilizando uma célula de flotação contendo uma válvula de três vias, necessária para obtenção de uma coluna d’água acima da suspensão das partículas, minimizando o arraste das mesmas. As partículas foram amplamente caracterizadas (distribuição

de tamanho, potencial zeta, rugosidade superficial, umidade e superfície específica), sendo uma fração hidrofobizada com trimetilclorosilano (TMCS) em ciclohexano. As técnicas de flotação em filme e ascensão capilar demonstraram uma maior hidrofobicidade das partículas metiladas com relação às partículas de sílica não-tratadas com TMCS (amostra original). Os resultados de FAD mostraram não haver diferença significativa entre as recuperações mássicas obtidas para as partículas de sílica original e metilada, sendo observado um aumento linear na recuperação ( $0,1 \pm 0,5 \%$  a  $27,0 \pm 1,2 \%$ ) com um aumento do volume de água saturada utilizado (10 a 40 cm<sup>3</sup>, respectivamente). Ainda, resultados obtidos utilizando um volume de água saturada de 10 cm<sup>3</sup> mostraram que a pressão de saturação possui efeito significativo na FAD das partículas esféricas de 1 μm ( $d_p$ ). Valores de recuperação medidos experimentalmente mostraram-se relativamente próximos aos correspondentes valores previstos por um modelo teórico da captura bolha-partícula (flotação real). Com a finalidade de investigar diretamente a interação bolha-partícula na flotação, medidas de força-versus-distância entre uma bolha de ar e uma partícula esférica (hidrofílica ou hidrofóbica) em água foram realizadas pela técnica da sonda coloidal. Um microscópio de força atômica comercial foi empregado utilizando-se uma célula de fluido padrão sem anel *O-Ring*, permitindo contato da água com o ar. Esferas de sílica ( $d_p$  entre 5 μm e 27 μm), fixas na extremidade de cantilevers em forma de V, foram utilizadas como sondas coloidais hidrofílicas (limpeza a plasma) e hidrofóbicas (exposição a TMCS). Os resultados mostraram claramente que, sob condições extremas de limpeza, somente uma força monotonicamente repulsiva entre a bolha e a partícula hidrofílica (durante a aproximação e afastamento) foi observada. Os dados obtidos com uma sonda hidrofílica de sílica de  $5,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$  ( $d_p$ ) mostraram-se em boa conformidade com modelos teóricos (aproximação da superposição não-linear e Hogg-Healy-Fuerstenau) para a interação bolha-partícula hidrofílica, colaborando para elucidar dados experimentais controversos na literatura referentes à correspondente força de interação. As curvas de força obtidas entre uma bolha e uma partícula hidrofóbica apresentaram tipicamente um pulso-para-contato durante a aproximação bolha/partícula e uma força de rompimento no afastamento das mesmas, confirmando a existência de uma força atrativa na interação. Valores de  $107 \pm 18 \text{ nm}$  e  $-1,5 \pm 0,2 \mu\text{N}$  foram obtidos (com uma sonda de  $27 \pm 1 \mu\text{m}$ ) para a distância de pulso-para-contato e força de rompimento, respectivamente. A alta reprodutibilidade da técnica da sonda coloidal na medida das curvas de força bolha-partícula (hidrofílica e hidrofóbica) foi demonstrada.

## ABSTRACT

The present work describes a theoretical/experimental study on the dissolved air flotation (DAF) of microparticles (diameter  $d_p < 100 \mu\text{m}$ ), including characterisation of microbubbles ( $d_b < 100 \mu\text{m}$ ) by the LTM-BSizer technique of bubble size distribution (BSD) determination and direct measurements of bubble-particle interaction force via atomic force microscopy (AFM). In order to improve the LTM-BSizer technique, an automatic new procedure (NP) of processing/analysis of bubble images was developed. The NP consisted of an algorithm having the steps of image conversion from color to grayscale, thresholding, filling of bubble “holes” and analysis. Images of microbubbles produced by a multistage centrifugal pump were utilised to compare the results obtained via the NP with the corresponding data obtained by the original procedure (OP) of the technique. Differences smaller than 20 % were observed in the values obtained by both procedures for the arithmetic mean diameter, standard deviation and Sauter mean diameter of the bubbles. Processing/analysis with the NP was conducted in a lower time ( $> 30 \%$ ) than the one required by the OP, showing also the advantage of reliably detecting bubbles as single circles (not as clusters) on the images. Experimental studies for the DAF of quartz microparticles (volume-moment diameter of  $13.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ), using two different flotation setups, were conducted. Quartz samples were treated with a commercial amine (collector agent) and bubbles were characterised by the LTM-BSizer technique. BSD obtained for the bubbles generated at a saturation pressure of 294 kPa showed 94 % (by number) of the bubbles having  $d_b$  lower than  $100 \mu\text{m}$ , with a Sauter and arithmetic mean diameters of  $79 \pm 5 \mu\text{m}$  and  $56 \pm 3 \mu\text{m}$ , respectively. Values of total quartz recovery ranging from  $6.4 \pm 5.8 \%$  to  $53.3 \pm 5.9 \%$  (by mass) were obtained for the DAF experiments under different collector concentrations (up to  $2 \text{ mg g}^{-1}$ ), with an optimal concentration found at  $1 \text{ mg g}^{-1}$ . Quartz recovery by true flotation as a function of  $d_p$  exhibited a local minimum at approximately  $3\text{-}5 \mu\text{m}$ , contributing to the discussion in the literature about the existence of such minimum, interpreted as a change in particle-bubble collection mechanism (convection-diffusion). DAF studies using spherical silica particles ( $d_p = 1 \mu\text{m}$ ) were conducted with a flotation cell containing a three-way tap, aiming the formation of a water column above the particle suspension and thus minimizing particle entrainment. Particles were fully characterised (size distribution, zeta potential, surface roughness, water content and specific surface area), being a fraction hydrophobized by trimethylchlorosilane (TMCS) in

cyclohexane. The film flotation and capillary rise techniques demonstrated that the methylated particles were more hydrophobic than the untreated silica particles (original sample). DAF experiments showed no significant difference between mass recovery values obtained for the original and methylated silica particles, being observed a linear increase in recovery ( $0.1 \pm 0.5\%$  to  $27.0 \pm 1.2\%$ ) with an increase in saturated water volume (10 to 40 cm<sup>3</sup>, respectively). Furthermore, results obtained using a saturated water volume of 10 cm<sup>3</sup> have shown that the saturation pressure had a significant effect on the DAF of 1 μm ( $d_p$ ) spherical particles. Experimental recovery values were in fairly good agreement with corresponding values predicted by a theoretical model of particle-bubble capture (true flotation). Aiming to directly investigate the bubble-particle interaction in flotation, force-distance measurements between an air bubble and a spherical particle (hydrophilic or hydrophobic) in water were conducted using the colloid probe technique. A commercial atomic force microscope was employed using a standard fluid cell without O-Ring, allowing contact of water with the air. Silica spheres ( $d_p$  between 5 μm and 27 μm) attached to the end of V-shaped cantilevers were utilised as hydrophilic (plasma cleaning) and hydrophobic (TMCS exposure) colloid probes. Results showed clearly that, under very clean conditions, only a monotonic repulsive force (upon approach and retraction) between the bubble and the hydrophilic particle was observed. Experimental data obtained using a  $5.6 \pm 0.2$  μm ( $d_p$ ) hydrophilic silica probe are in good agreement with theoretical models (non-linear superposition approximation and Hogg-Healy-Fuerstenau) for the hydrophilic particle-bubble interaction, contributing to elucidate controversial experimental data reported in the literature on such interaction force. Force-curves obtained between a bubble and a hydrophobic particle typically showed a jump-into-contact upon bubble-particle approach and a detachment force on separation, corroborating the existence of an attractive force in the interaction. Values of  $107 \pm 18$  nm and  $-1.5 \pm 0.2$  μN were obtained (using a  $27 \pm 1$  μm probe) for the jump-into-contact distance and detachment force, respectively. The high reproducibility of the colloid probe technique for measuring bubble-particle (hydrophilic and hydrophobic) force curves was demonstrated.

## 1. Introdução

Os fenômenos e mecanismos que ocorrem no processo de flotação de micropartículas ( $d_p < 100 \mu\text{m}$ ) a partir do uso de microbolhas ( $d_b < 100 \mu\text{m}$ ), tanto em aplicações de tratamento de água/efluentes como no beneficiamento mineral, não são ainda completamente compreendidos. Em particular, estudos teórico-experimentais relatam a existência de um ponto de mínimo na eficiência de captura bolha-partícula ( $E_{cap}$ ) em aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  ( $d_p$ ), evidenciando uma possível mudança de mecanismo de captura de difusão para convecção (Fukui e Yuu, 1980; Nguyen *et al.*, 2006; Ramirez *et al.*, 1999; Reay e Ratcliff, 1973; Stearnes, 2001). No entanto, poucos estudos experimentais básicos de flotação descritos na literatura (e.g. Bradshaw e O'Connor, 1996; Nguyen *et al.*, 2006; Reay e Ratcliff, 1973; Rodrigues, 2004) relatam a distribuição de tamanho das bolhas utilizadas (*bubble swarms*) ou descrevem detalhadamente o procedimento desta medida (quando realizada).

Para tanto, existe uma necessidade de métodos adequados para a correta (exata) determinação da distribuição de tamanho de bolhas (DTB) em sistemas bifásicos (e trifásicos). Isto tem fomentado o desenvolvimento e estudo de uma grande variedade de técnicas de medida (Bailey *et al.*, 2005a; Bailey *et al.*, 2005b; Chen *et al.*, 2001; Grau e Heiskanen, 2002; Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003; Vega-Alvarado *et al.*, 2003). Entretanto, devido a uma crescente popularização do uso de câmeras digitais e recursos computacionais, a maior parte destas técnicas baseia-se na captura de imagens digitais de bolhas com subsequente processamento e análise das mesmas (Bailey *et al.*, 2005a; Bailey *et al.*, 2005b; Bailey *et al.*, 2005c; Hernandez-Aguilar e Finch, 2005; Leifer *et al.*, 2003; Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003; Vazquez *et al.*, 2005). Dentre estas, encontra-se a técnica denominada LTM-BSizer, desenvolvida por Rodrigues e Rubio (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003) no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), com grande potencial de aplicação na caracterização de colunas de bolhas e do processo de flotação. A maioria destas técnicas utiliza-se de métodos manuais (com intervenção de usuário) para o processamento e análise das imagens, os quais consomem muito tempo e possuem pouca reprodutibilidade ou confiabilidade. Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento de um sistema completamente automatizado para o processamento e análise

das imagens digitais de bolhas (Bailey *et al.*, 2005b), visando melhorar o desempenho destas técnicas.

O estudo relativo à força de interação entre bolhas e partículas tem se mostrado possível através da medida direta da mesma através da técnica da sonda coloidal (*colloid probe technique*), utilizando microscopia de força atômica (AFM) (Butt *et al.*, 2005; Gillies *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2006; Nalaskowski *et al.*, 2002; Ralston *et al.*, 2005). O desenvolvimento e a utilização desta técnica para o estudo teórico-experimental da força de interação entre uma bolha e uma partícula possuem fundamental importância na compreensão do fenômeno de captura bolha-partícula na flotação.

O objetivo geral da presente tese de doutorado consiste no estudo teórico-experimental relativo à flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, incluindo estudos de flotação em bancada, caracterização de microbolhas e medidas diretas de força de interação bolha-partícula.

Os objetivos específicos são:

- Aperfeiçoamento (otimização e automação) da técnica LTM-BSizer de determinação de distribuição de tamanho de bolhas: Desenvolvimento de um novo procedimento (NP) automático (algoritmo) para o processamento e análise das imagens de bolhas geradas no LTM-BSizer;
- Estudo teórico-experimental de flotação de micropartículas com microbolhas (FAD): Estudo experimental referente à influência do tamanho, concentração e hidrofobicidade das partículas na eficiência de captura bolha-partícula, assim como de parâmetros de processo (volume de água saturada, pressão de saturação) na FAD. Verificação da existência e localização do ponto de mínimo correspondente à mudança de mecanismo de captura (difusão/convecção);
- Determinação experimental da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula: Medida direta da força de interação entre uma bolha e uma partícula esférica (hidrofílica ou hidrofóbica) em água, utilizando a técnica da sonda coloidal em microscópio de força atômica.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 Flotação por ar dissolvido de micropartículas

A flotação por ar dissolvido é um processo de separação sólido-líquido (e/ou líquido-líquido) no qual bolhas de ar, produzidas pela despressurização de uma corrente aquosa saturada com ar em uma pressão acima da pressão atmosférica, são utilizadas para capturar partículas sólidas (e/ou líquidas) dispersas em um meio aquoso (Gregory *et al.*, 1999). Neste processo, a maioria das bolhas geradas possui diâmetro ( $d_b$ ) inferior a 100  $\mu\text{m}$  (i.e. microbolhas).

A FAD é comumente empregada no tratamento de água e efluentes (urbanos e industriais), assim como na reciclagem de papéis (*deinking flotation*) (Assemi *et al.*, 2008; Bratby e Marais, 1976; Dupre *et al.*, 1998; Gregory *et al.*, 1999; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio *et al.*, 2002). Nestas áreas de aplicação, as partículas a serem flotadas são muito pequenas ( $d_p < 20\text{-}50 \mu\text{m}$ ) e estão geralmente presentes em suspensões aquosas diluídas (Fukui e Yuu, 1980; Reay e Ratcliff, 1973; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio *et al.*, 2002). De acordo com o regime de convecção ( $3 \mu\text{m} < d_p < 20 \mu\text{m}$ ) descrito teoricamente por Reay e Ratcliff (1973), a eficiência de colisão de partículas (com massa específica de  $2,5 \text{ g cm}^{-3}$ ) com bolhas menores que 100  $\mu\text{m}$  deve ser proporcional a  $1/d_b^{2,05}$ . Desta forma, o uso de microbolhas pode ser considerado uma boa alternativa para a flotação de partículas finas ( $d_p < 100 \mu\text{m}$ ; Sivamohan, 1990), i.e. micropartículas.

Gochin e Solari (Gochin e Solari, 1983b; Solari, 1980; Solari e Gochin, 1992) mostraram que o uso exclusivo de microbolhas na recuperação de partículas minerais grossas e densas não foi eficiente devido a problemas de baixo “*lifting power*” destas bolhas. Entretanto, estudos recentes (em bancada) para a flotação de diferentes partículas minerais, utilizando injeção de microbolhas com  $d_b$  médio de 40  $\mu\text{m}$  em células convencionais de flotação (i.e. conjuntamente com bolhas grandes de  $d_b$  entre 600  $\mu\text{m}$  e 2000  $\mu\text{m}$ , aproximadamente), indicaram melhorias dos parâmetros de separação quando comparados aos resultados obtidos nas condições padrões de operação (Rubio *et al.*, 2003; Yalcin *et al.*, 2003). Entretanto, observações práticas em colunas de flotação industriais mostraram que bolhas muito pequenas são comumente arrastadas para o rejeito, podendo este fenômeno ser ainda maior com o uso de microbolhas. Desta forma, tem-se que, tanto em aplicações na área de processamento mineral quanto em tratamento de

água/efluentes, os fenômenos e mecanismos complexos que ocorrem na flotação por ar dissolvido de micropartículas não são ainda completamente compreendidos.

Quartzo natural é um mineral amplamente conhecido cujas partículas são freqüentemente utilizadas como partículas-modelo em estudos de flotação. Suas propriedades e os reagentes comumente usados na sua captura por bolhas de ar são conhecidos e descritos na literatura (Anfruns, 1976; Anfruns e Kitchener, 1977; Fuerstenau e Jia, 2004; Gochin e Solari, 1983a; Ralston *et al.*, 2002; Rodrigues, 2004; Sayilgan e Arol, 2004; Stearnes, 2001). Desta forma, estudos experimentais da flotação por ar dissolvido de quartzo são importantes para um melhor entendimento dos fenômenos e mecanismos envolvidos. Ainda, o número de publicações na literatura referentes a estudos experimentais de FAD com partículas de quartzo é um tanto limitado (Gochin e Solari, 1983a; Gochin e Solari, 1983b; Rodrigues e Rubio, 2007; Solari, 1980).

Estudos de flotação de partículas minerais com microbolhas (FAD) de distribuição de tamanho caracterizada são raramente encontrados na literatura. Nos estudos experimentais de FAD com partículas de quartzo mencionados acima (Gochin e Solari, 1983a; Gochin e Solari, 1983b; Solari, 1980), as DTB's das microbolhas empregadas foram medidas no trabalho anterior de Urban (1978). Yalcin *et al.* (2003) relataram que as bolhas geradas nos seus estudos de FAD com minério de magnetita eram de “aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  em diâmetro”, sendo caracterizadas fotograficamente (i.e. sem descrição de detalhes do procedimento de medida da DTB).

### **2.1.1 Mecanismos**

O processo de flotação consiste na captura de partículas sólidas (e/ou líquidas) por bolhas de ar, referenciada algumas vezes na literatura como heterocoagulação (Ralston *et al.*, 2002; Sarrot *et al.*, 2005). Segundo Sarrot *et al.* (2005), a eficiência de captura bolha-partícula ( $E_{cap}$ ) pode ser definida como a razão entre o número de partículas capturadas por uma bolha e o número total de partículas existentes no volume deslocado pelo movimento (ascendente) da mesma. Desta forma, a eficiência de captura bolha-partícula equivale à probabilidade de que uma partícula qualquer dentro do volume deslocado pela bolha forme um agregado permanente (estável) com a mesma (Ralston *et al.*, 2002).

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

Equação 1.

$$E_{cap} = E_{col} E_{un} E_{est}$$

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

A captura de uma partícula por uma bolha de ar, com a resultante formação de um filme líquido (aquoso) entre as mesmas durante a colisão/união, é mostrada esquematicamente na Figura 1.

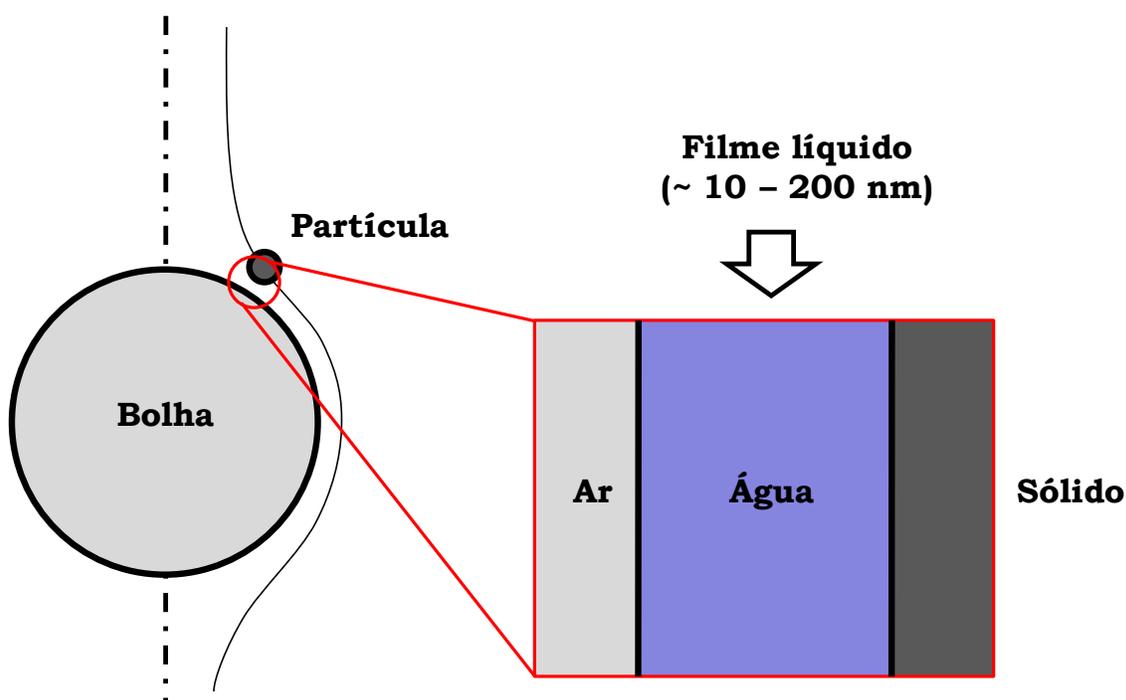


Figura 1. Representação esquemática da captura de uma partícula sólida por uma bolha de ar ascendente na flotação, juntamente com o filme líquido formado entre as mesmas durante a colisão/união.

A eficiência de colisão ( $E_{col}$ ) pode ser definida como a razão entre o número de partículas que encontram a superfície de uma bolha (i.e. colidem com a bolha) e o número total de partículas existentes no volume deslocado pelo movimento (ascendente) da mesma. Os principais modelos matemáticos existentes na literatura para a descrição da etapa de colisão entre uma partícula e uma bolha de ar foram revisados por Dai *et al.* (2000). De acordo com estes autores, os resultados obtidos pelos distintos modelos são difíceis de serem comparados entre si, já que os mesmos foram estabelecidos com distintas considerações para o sistema bolha-partícula, tais como o regime hidrodinâmico (Stokes, potencial ou intermediário) ao redor da bolha, mobilidade da superfície da bolha, mecanismos de colisão (intercepção, gravitação ou inércia), influência de forças inerciais das partículas e tamanho de bolha ou número de Reynolds da mesma ( $Re_b$ ).

A eficiência de união ( $E_{un}$ ) pode ser definida como a razão entre o número de partículas que se unem (*attach*) à bolha de ar e o número total de partículas que sofreram colisão com a mesma. A etapa de união entre uma partícula e uma bolha pode ser dividida em três subetapas principais (Phan *et al.*, 2003): (a) afinamento (*thinning*) do filme líquido (aquoso) existente entre a bolha e a partícula (Figura 1) até uma espessura crítica, (b) ruptura do filme líquido e formação de um contato trifásico e (c) expansão da linha de contato trifásico (LCT) formando o agregado bolha-partícula. A soma dos tempos correspondentes a cada uma destas subetapas corresponde ao tempo de união, comumente chamado de tempo de indução, o qual deve ser menor que o tempo de contato partícula-bolha para que a união ocorra (Phan *et al.*, 2003). De acordo com Phan *et al.* (2003), o tempo referente à subetapa (a) de afinamento do filme líquido é significativamente maior do que os tempos de ruptura do filme (b) e expansão da LCT (c), sendo estes últimos difíceis de quantificar devido a uma variedade de fatores físico-químicos envolvidos. Segundo os mesmos autores, o processo de união entre a bolha e a partícula ocorre quando a partícula se aproxima da superfície da bolha em distâncias da ordem de nanômetros (Figura 1), sendo a velocidade de afinamento do filme líquido (*film thinning*) determinada pelas forças de superfície e hidrodinâmicas atuantes nestas distâncias (Derjaguin e Dukhin, 1993; Nguyen *et al.*, 1997). Ainda, de acordo com Nguyen *et al.* (1997), o mecanismo de ruptura deste filme líquido ainda não está totalmente esclarecido, em particular para o caso do filme assimétrico existente entre uma bolha e uma partícula sólida. No entanto, os autores salientam que a probabilidade de ruptura do filme líquido é reconhecidamente maior para superfícies hidrofóbicas do que para superfícies hidrofílicas (Schulze, 1989).

A estabilidade de um agregado bolha-partícula (expressa pela correspondente eficiência  $E_{est}$ ) é essencialmente um problema termodinâmico da flotação. De acordo com Ata e Jameson (2005), três condições são essenciais para que uma partícula unida a uma bolha de ar ascenda à superfície do líquido em uma célula de flotação: (a) a massa da partícula deve ser inferior à máxima massa de uma partícula que pode permanecer na interface líquido/ar (da bolha) em um líquido quiescente, a qual depende principalmente do diâmetro da partícula ( $d_p$ ), tensão superficial do líquido ( $\gamma$ ) e ângulo de contato ( $\theta$ ); (b) a força de empuxo atuando na bolha deve exceder a força gravitacional atuante na partícula (subtraindo-se a sua força de empuxo), i.e. a massa específica do agregado bolha-partícula deve ser inferior à massa específica do líquido ( $\rho_l$ ). Desta forma, o diâmetro máximo ( $d_{p\_m\acute{a}x}$ ) de uma partícula passível de ser flotada por uma bolha de diâmetro  $d_b$  é dado (aproximadamente) pela Equação 2 (Ata e Jameson, 2005; Nguyen e Schulze, 2003; Schulze, 1984),

Equação 2.

$$d_{p\_m\acute{a}x} = \sqrt[3]{\frac{\rho_l}{(\rho_p - \rho_l)}} d_b$$

onde  $\rho_p$  e  $\rho_l$  são as massas específicas da partícula e do líquido, respectivamente; (c) o agregado bolha-partícula deve ser estável nas condições de turbulência existentes na célula de flotação (Ata e Jameson, 2005; Ralston *et al.*, 2002; Schubert, 2005).

Ramirez *et al.* (1999) observaram um mínimo na eficiência de captura bolha-partícula ( $E_{cap}$ ) com relação ao tamanho de partícula ( $d_p$ ), para um dado tamanho de bolha ( $d_b$ ), via aplicação de um modelo teórico para a flotação de partículas coloidais esféricas por pequenas bolhas esféricas (20-100  $\mu\text{m}$ ). De acordo com estes autores, quando as partículas possuem tamanho similar ao tamanho das bolhas (i.e.  $d_p/d_b \sim 1$ ), estas são capturadas por convecção (i.e. mecanismo de captura bolha-partícula exposto anteriormente). Neste caso, a velocidade relativa entre a partícula e a bolha e as suas respectivas trajetórias determinísticas resultam principalmente da presença de forças gravitacionais. Na convecção, quando estas trajetórias resultam em contato físico, a partícula é capturada pela bolha (considerando-se  $E_{un}$  igual à unidade). Quando partículas menores são consideradas (i.e. menor valor de  $d_p/d_b$ ), a chance de que ocorra contato físico é reduzida já que estas partículas possuem maior tendência de seguir as

linhas de fluxo ao redor da bolha ascendente, resultando em uma menor eficiência de captura. Entretanto, se o tamanho das partículas for suficientemente pequeno para que o movimento Browniano das mesmas se torne significativo, o mecanismo de captura sofre uma alteração já que o movimento destas partículas é determinado por forças de difusão. A taxa segundo a qual elas direcionam-se à bolha de ar aumenta com um decréscimo da razão  $d_p/d_b$ , já que a difusividade de uma partícula é proporcional ao inverso de seu  $d_p$  (Ramirez *et al.*, 1999).

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

Recentemente, ao estudar a flotação de partículas de sílica sub-micrométricas e nanométricas utilizando bolhas de ar dispersas de  $150\ \mu\text{m}$  (diâmetro médio) em uma pequena célula de flotação de laboratório, Nguyen *et al.* (2006) encontraram um mínimo na eficiência de captura partícula-bolha localizado em aproximadamente  $100\ \text{nm}$  ( $d_p$ ). Este fato demonstra que existem diferentes valores relatados na literatura para a localização ( $d_p$ ) deste ponto de mínimo. Ainda, praticamente todos os estudos que objetivaram a verificação de uma mudança de mecanismo de captura bolha-partícula (convecção/difusão) foram principalmente conduzidos com bolhas isoladas (*single bubbles*). Somente alguns poucos trabalhos foram conduzidos com populações de bolhas (*bubble swarms*), as quais representam as condições reais em equipamentos de flotação industriais. Nenhum estudo de FAD existe na literatura até o momento que relata esta mudança de mecanismo. A Figura 2 mostra uma representação (esquemática) do

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

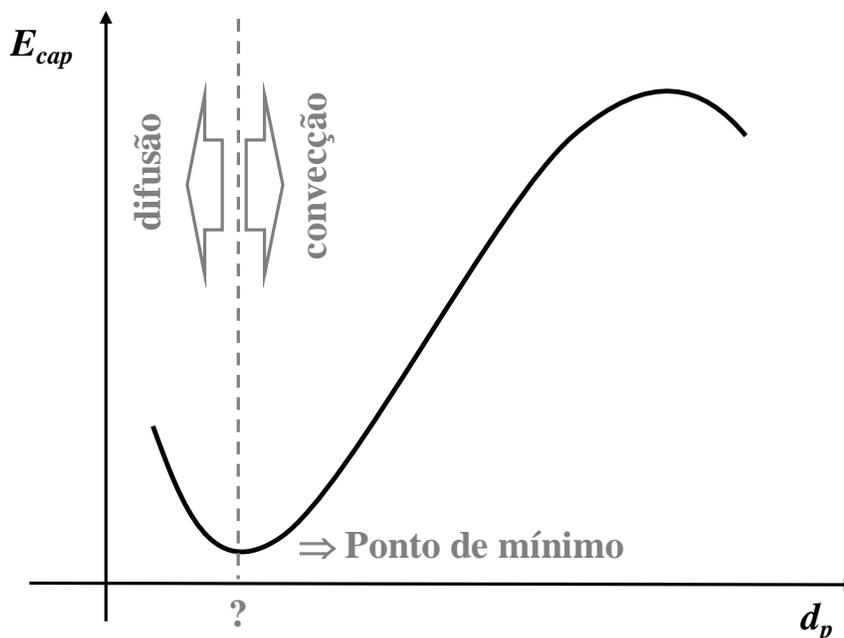


Figura 2. Representação esquemática do ponto de mínimo na curva de eficiência de captura ( $E_{cap}$ ) versus diâmetro de partícula ( $d_p$ ) na flotação, referente à mudança de mecanismo difusão-convecção.

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

Os fenômenos de captura bolha-partícula descritos anteriormente são também conhecidos por flotação real (*true flotation*) (George *et al.*, 2004). Entretanto, o arraste hidrodinâmico (*entrainment*) de partículas ocorre frequentemente em células de flotação, quando as partículas são arrastadas para a camada de espuma (ou zona de coleta do material flotado) pela movimentação do líquido na célula (George *et al.*, 2004). De acordo com George *et al.* (2004), bolhas de ar geradas em células mecânicas de flotação (com diâmetro típico entre 1 e 3 mm)

produzem rastros hidrodinâmicos (*wakes*) na parte traseira de suas trajetórias ascendentes, os quais por sua vez podem arrastar partículas sólidas para a zona de coleta do material flotado. Ainda, quanto maior o diâmetro das bolhas (e conseqüentemente suas velocidades de ascensão), maiores serão os rastros hidrodinâmicos e também o arraste hidrodinâmico de partículas devido a este fenômeno (George *et al.*, 2004). Segundo os mesmos autores, o arraste hidrodinâmico possui também significativa importância na recuperação de partículas finas. Este fato ocorre devido às partículas muito pequenas (com baixa quantidade de movimento) estarem particularmente sujeitas ao movimento representado pelas linhas de fluxo hidrodinâmico e, desta forma, ficarem suscetíveis a um arraste para a zona de coleta do flotado. De acordo com George *et al.* (2004), em um sistema particulado polidisperso, micropartículas podem ser recuperadas também em células de flotação pelo aprisionamento (*entrapment*) das mesmas entre agregados (contendo ou não bolhas de ar) de partículas maiores. Recentemente, Ata e Jameson (2005) estudaram a formação de agregados de bolhas (*bubble clusters*) em uma célula de flotação convencional (agitação mecânica) de laboratório, consistindo no agrupamento de bolhas por partículas que atuam como “pontes” estáveis entre as mesmas. De acordo com os autores, este fenômeno (mecanismo) tem sido negligenciado na literatura, apesar de poder ocorrer com significativa frequência em células de flotação.

Os possíveis mecanismos de separação (recuperação) de micropartículas na FAD são mais variados do que os mecanismos atuantes na flotação convencional de micropartículas minerais (George *et al.*, 2004; Gochin e Solari, 1983a; Rubio *et al.*, 2002), i.e.:

- a) flotação real devido às etapas de captura bolha-partícula (colisão/união/estabilidade);
- b) arraste hidrodinâmico;
- c) aprisionamento de partículas.

Assim, além destes mecanismos (a-c), a FAD inclui (Gochin e Solari, 1983a; Rubio *et al.*, 2002):

- d) aprisionamento de bolhas (previamente formadas) no interior de agregados de partículas;
- e) nucleação e crescimento de bolhas na superfície das partículas (em agregados de partículas ou não);
- f) arraste de agregados de partículas pela população ascendente de bolhas.

Ainda, de acordo com Gochin e Solari (1983a), o mecanismo (d) de aprisionamento de bolhas pode ocorrer (i) durante a formação dos agregados de partículas, (ii) devido à ruptura dos agregados de partículas e re-formação dos mesmos na célula de flotação e (iii) como o resultado de uma “filtração” (“*filtering-out*”) de bolhas ascendentes por agregados de partículas que sedimentam no meio líquido. Segundo estes autores, a importância relativa de cada mecanismo (a-f) para a recuperação de partículas por FAD depende do sistema particular sendo investigado, possuindo os mecanismos (d) e (e) um papel predominante na separação de partículas (supostamente) hidrofílicas por FAD (Gochin e Solari, 1983a).

De acordo com Rubio *et al.* (2002), a nucleação/crescimento de bolhas na superfície de partículas durante a FAD (mecanismo (e)) ocorre devido ao fato de parte do ar dissolvido no meio líquido (supersaturado) não ser diretamente transformado em microbolhas após a passagem pela constrição de fluxo (*nozzle*), podendo posteriormente precipitar na superfície das partículas (e/ou agregados de partículas). Ainda, os autores afirmam que tal mecanismo independe da hidrofobicidade das partículas, permitindo a FAD de partículas hidrofílicas (Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio *et al.*, 2002). Rodrigues e Rubio (2007) mostraram recentemente imagens de uma microbolha de ar em crescimento (após nucleação) sobre uma superfície de quartzo hidrofobizada por adsorção de uma amina. Entretanto, de acordo com Gochin e Solari (1983a), o baixo nível residual de supersaturação do líquido em células típicas de FAD (devido a uma alta eficiência na formação de microbolhas) sugere que este mecanismo (e) não ocorra significativamente em muitos sistemas industriais de FAD.

Dupre *et al.* (1998) observaram a formação exclusiva de bolhas no seio (*bulk*) da fase líquida ao despressurizar água saturada utilizando uma constrição de fluxo hidrofílica (i.e. tubo de Reynolds construído em vidro), mas também ocorrendo em pontos específicos da superfície do tubo ao utilizar tubos de Reynolds hidrofóbicos. Esta observação sugere que a nucleação de bolhas em superfícies sólidas (i.e. nucleação heterogênea) durante a FAD seja dependente da hidrofobicidade da superfície envolvida. Ainda, segundo Lubetkin (2003), além do ângulo de contato  $\theta$ , a rugosidade da superfície também é comumente atribuída como um fator importante na nucleação gasosa heterogênea a partir de soluções supersaturadas.

### 2.1.2 Aplicações

Diversos autores (George *et al.*, 2004; Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2007; Rubio *et al.*, 2003; Sivamohan, 1990; Valderrama e Rubio, 1998) salientam a grande necessidade de recuperação de partículas minerais finas ( $d_p < 100 \mu\text{m}$ ) e ultrafinas ( $d_p < 5 \mu\text{m}$ ) na indústria mineradora, sendo este um campo bastante fértil para pesquisa e desenvolvimento da FAD de partículas de dimensões micrométricas (micropartículas) e coloidais (incluindo nanopartículas). Aplicações da flotação com microbolhas (FAD) incluem ainda o tratamento de águas/efluentes contendo colóides (óleo emulsificado em água, pigmentos, fibras), gotículas de óleos/graxas, proteínas, microalgas/microorganismos e diversos poluentes orgânicos (Chen, 2004; Genovese e González, 1994; Rubio *et al.*, 2002; Smith, 1989).

## 2.2 Bolhas: Geração e caracterização

De acordo com Rodrigues e Rubio (2003), a caracterização de bolhas atuantes no processo de flotação tem atraído recentemente a atenção de pesquisadores, apesar da grande utilização prática deste processo ao longo de vários anos na separação de partículas minerais e no tratamento de água/efluentes. Conforme Rodrigues (2004), estas bolhas são comumente classificadas de acordo com seu tamanho em três tipos: microbolhas ( $d_{32} < 100 \mu\text{m}$ ), bolhas intermediárias ( $100 \mu\text{m} < d_{32} < 600 \mu\text{m}$ ) e macrobolhas ( $d_{32} > 600 \mu\text{m}$ ), onde  $d_{32}$  refere-se ao diâmetro médio de Sauter. Ainda, a presença de bolhas sub-micrométricas (incluindo nanobolhas) ou a coexistência das mesmas com bolhas maiores no processo de flotação tem sido investigada, atraindo recentemente a atenção da comunidade científica e industrial da flotação (Mishchuk *et al.*, 2006; Schubert, 2005). Recentemente, evidências diretas (microscopia de força atômica) e indiretas (espectroscopia no infravermelho, aparato de força superficial – *surface force apparatus*) relativas à existência de nanobolhas em superfícies hidrofóbicas têm sido exaustivamente estudadas (Attard, 2003; Attard *et al.*, 2002; Carambassis *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2000; Lou *et al.*, 2002; Miller *et al.*, 1999; Parker *et al.*, 1994; Simonsen *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2008). De acordo com Mishchuk *et al.* (2006), a presença destas nanobolhas na superfície de partículas hidrofóbicas possui um efeito significativo para a interação bolha-partícula na flotação (i.e. heterocoagulação). Entretanto, Zhang *et al.* (2008) demonstraram

experimentalmente que nanobolhas não estão sempre presentes na interface entre um sólido hidrofóbico e água, mas podem ser formadas sob certas condições (i.e. diminuição súbita de solubilidade do gás provocada por uma troca de solventes, tal como etanol-água).

Adicionalmente, estudos relativos à formação de “picobolhas” e seu uso em células de flotação têm sido relatados na literatura (Fan e Tao, 2008; Tao, 2005; Tao *et al.*, 2006; Tao *et al.*, 2008). “Picobolhas” são referidas como bolhas ou núcleos gasosos de tamanho menor que 1  $\mu\text{m}$ , podendo ser geradas por ultrassom ou cavitação hidrodinâmica (Tao, 2005; Tao *et al.*, 2006). Conforme Tao (2005), estas “picobolhas” unem-se mais facilmente a partículas sólidas do que bolhas maiores (macrobolhas) normalmente presentes na flotação convencional, aumentando a cinética do processo ao atuarem em conjunto com as últimas.

A dispersão de ar em suas diversas maneiras (mecânica, borbulhamento, auto-aspiração em constrições de fluxo - *nozzles*, etc.) consiste no principal mecanismo de geração de bolhas intermediárias e macrobolhas na flotação.

O uso de tensoativos (ou espumantes) e a caracterização de suas propriedades relativas à geração de bolhas (e espumas) possuem grande importância na flotação, existindo diversos estudos relatados na literatura sobre a influência dos mesmos no tamanho de bolhas (Cho e Laskowski, 2002; Grau e Heiskanen, 2005; Grau *et al.*, 2005; Hernandez-Aguilar *et al.*, 2006; Laskowski *et al.*, 2003). Cho e Laskowski (2002) relataram que certos espumantes (álcoois, em sua maioria) não afetam o tamanho das bolhas quando estas são geradas em um dispersor de látex com um único orifício (i.e. bolhas isoladas geradas por injeção de ar). Entretanto, utilizando um dispersor com três orifícios, os autores observaram uma queda no diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) das bolhas ao aumentar a concentração dos espumantes, sendo atingido um valor mínimo (e aproximadamente constante) no  $d_{32}$  após uma determinada concentração (definida como concentração crítica de coalescência - CCC) para cada tensoativo em solução. Estes resultados foram interpretados pelos autores a partir de um mecanismo de coalescência entre as bolhas (inexistente quando isoladas em solução), o qual seria mais significativo em menores quantidades de tensoativo em solução. Ainda, Cho e Laskowski (2002) refutaram a “crença” de que o tamanho das bolhas diminui com um aumento na concentração de tensoativo e, conseqüentemente, com uma diminuição na tensão superficial ( $\gamma$ ) proporcionada pela adição do mesmo. A conclusão destes autores foi que os espumantes “controlam” o tamanho das bolhas em sistemas de flotação (contendo populações de bolhas) através da coalescência entre as mesmas.

No entanto, o fenômeno de coalescência entre bolhas ainda não se encontra suficientemente elucidado (Craig, 2004; Craig *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 2005), assim como o conceito de CCC e suas aplicações.

Microbolhas ( $d_b < 100 \mu\text{m}$ ) são produzidas comumente em sistemas de flotação por ar dissolvido e por eletroflotação, podendo ser geradas também por outras técnicas como flotação por cavitação (*cavitation air flotation* - CAF) e flotação com *gas aphanes* (Jauregi e Varley, 1999; Rubio *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 1994). Na flotação por ar dissolvido, populações de bolhas com tamanho entre  $\sim 30 \mu\text{m}$  e  $\sim 100 \mu\text{m}$  são obtidas a partir da passagem de uma solução aquosa supersaturada com ar (obtida em um vaso saturador a pressões maiores que a pressão atmosférica) através de uma válvula agulha ou outro orifício especial (Rubio *et al.*, 2002). Na eletroflotação, microbolhas de hidrogênio e oxigênio são obtidas a partir da eletrólise de soluções aquosas diluídas (Chen, 2004; Rubio *et al.*, 2002). Esta técnica possui vantagens como o fato de suas microbolhas serem consideravelmente menores do que aquelas geradas por outros métodos (FAD, CAF, etc.), mas ainda apresenta alto custo (e.g. eletrodos) e volume elevado de lodo produzido (Rubio *et al.*, 2002). Na flotação por cavitação, um aerador (composto por um disco giratório) aspira o ar ao longo de seu eixo e direciona as microbolhas formadas para o interior da suspensão líquida a ser tratada (Rubio *et al.*, 2002). O tamanho médio das microbolhas geradas pelos sistemas de eletroflotação, flotação por *gas aphanes*, flotação por cavitação e flotação por ar dissolvido é relatado em aproximadamente 10, 20, 25 e 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente (Rubio *et al.*, 2002). Ainda, o uso das microbolhas proporciona diversas vantagens aos processos nos quais são empregadas (e.g. flotação, *air stripping*), tais como elevados valores de área interfacial gás-líquido que possibilitam um aumento na transferência de massa e cinética dos processos (Costa, 2003; Jauregi e Varley, 1999).

A cavitação consiste na criação e crescimento de buracos (*holes*), i.e. espaços ocupados por uma fase gasosa/vapor em um líquido, sendo a primeira etapa da cavitação (criação ou nascimento de cavidades) definida como nucleação (Ruckenstein e Djikaev, 2005; Zhou *et al.*, 1994). Em sistemas líquidos supersaturados com gás, tal como na flotação por ar dissolvido ou na flotação a vácuo, a formação de bolhas ocorre como o resultado de diversas interações entre o líquido e o gás dissolvido (Zhou *et al.*, 1994). Usualmente, pressões entre 304 e 507 kPa são utilizadas para gerar uma quantidade suficiente de bolhas pequenas ( $< 100 \mu\text{m}$ , aproximadamente) na célula de flotação. De acordo com Zhou *et al.* (1994), estes níveis de

pressão são duas ordens de magnitude menores que as pressões de supersaturação requeridas teoricamente para a nucleação espontânea de bolhas no seio (*bulk*) do líquido, implicando que a cavitação deva ser iniciada por outros processos distintos daqueles referentes a simples mudanças de pressão e difusão gás-líquido. Núcleos gasosos (cavidades) e pequenas bolhas podem ser gerados, de acordo com os princípios da cavitação, por um forte cisalhamento (ou alta turbulência) e altas velocidades de fluido (fenômenos que ocorrem em constritores de fluxo na FAD), os quais criam flutuações de pressão necessárias no seio do líquido para que em alguns pontos (ou zonas) a pressão local diminua até o valor da pressão de vapor d'água (Zhou *et al.*, 1994). Ainda, de acordo com Zhou *et al.* (1994), um alto conteúdo de gás dissolvido, a presença de partículas sólidas no líquido e a rugosidade superficial das partículas e das paredes do recipiente facilitam a criação das cavidades. Conforme descrito no item 2.1.1, a nucleação/crescimento de bolhas na superfície de partículas é um possível fenômeno na FAD (Gochin e Solari, 1983a; Rubio *et al.*, 2002; Stearnes, 2001; Yalcin *et al.*, 2003), sendo a real contribuição do mesmo para a eficiência da flotação de micropartículas ainda desconhecido.

Um número relativamente pequeno de publicações na literatura relata estudos fundamentais da formação de bolhas na FAD (e.g. Dupre *et al.*, 1998; Féris e Rubio, 1999; Jackson, 1994; Takahashi *et al.*, 1979; Urban, 1978). Desta forma, os mecanismos atuantes na formação de microbolhas na FAD não são ainda bem compreendidos (Dupre *et al.*, 1998). A partir de um modelo teórico (termodinâmico) para a formação de bolhas na flotação por ar dissolvido, Takahashi *et al.* (1979) deduziram que o diâmetro de uma bolha formada a partir de um líquido supersaturado com ar é inversamente proporcional à diferença de pressão utilizada para supersaturação (i.e. pressão de saturação menos a pressão atmosférica). Desta forma, teoricamente, quanto maior a pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) utilizada, menor será o tamanho ( $d_b$ ) da bolha de ar formada. No entanto, Rodrigues e Rubio (2003) demonstraram experimentalmente, utilizando a técnica LTM-BSizer de determinação da DTB, não haver diferença significativa no diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) de populações de bolhas geradas por despressurização de água saturada (FAD) em diferentes pressões ( $P_{sat}$  entre 300 e 600 kPa). De acordo com o mesmo modelo proposto por Takahashi *et al.* (1979), a máxima mudança de energia livre do sistema ( $\Delta F_C$ ) que acompanha a formação de uma bolha de ar é dada pela Equação 3,

Equação 3.

$$\Delta F_C = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_{sat} - P_{atm})^2}$$

onde  $P_{atm}$  corresponde à pressão atmosférica.

De acordo com a Equação 3, a formação de uma bolha a partir de um líquido supersaturado com ar é facilitada com um aumento da pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) utilizada (Takahashi *et al.*, 1979). Féris e Rubio (1999), baseando-se na Equação 3, demonstraram a viabilidade da FAD em baixas pressões de saturação (203-304 kPa) via diminuição da tensão superficial ( $\gamma$ ) do meio líquido (i.e. adição de pequenas quantidades de tensoativos). De acordo com Lubetkin (2003), a nucleação de bolhas gasosas a partir de soluções supersaturadas não tem sido extensivamente estudada, ocorrendo frequentemente discordâncias entre dados obtidos experimentalmente e aqueles previstos pela correspondente teoria.

Ainda, de acordo com Dupre *et al.* (1998), a eficiência da formação de microbolhas na FAD é dependente do tipo de constrição de fluxo (*nozzle*) utilizada, sendo válvulas-agulha ou placas de orifício comumente utilizadas. Entretanto, segundo os autores, estes últimos tipos de *nozzles* geralmente não ocasionam exclusivamente a formação de bolhas entre 10  $\mu\text{m}$  e 120  $\mu\text{m}$  (aproximadamente) durante a despressurização da água saturada, mas também a formação (em menor número) de bolhas maiores que 500  $\mu\text{m}$ .

Diversas técnicas (invasivas e não-invasivas) para determinação da distribuição de tamanho de bolhas em sistemas bifásicos (gás-líquido) e trifásicos (gás-líquido-sólido) têm sido recentemente desenvolvidas (Bailey *et al.*, 2005a; Bailey *et al.*, 2005b; Chen *et al.*, 2001; Grau e Heiskanen, 2002; Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003; Vega-Alvarado *et al.*, 2003), sendo a maior parte baseada na captura de fotografias digitais de bolhas e subsequente processamento e análise das mesmas (Bailey *et al.*, 2005a; Bailey *et al.*, 2005b; Bailey *et al.*, 2005c; Hernandez-Aguilar e Finch, 2005; Leifer *et al.*, 2003; Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003; Vazquez *et al.*, 2005). A acuracidade de tais técnicas tem sido estudada até o momento somente com base em comparações com outras técnicas (i.e. método acústico-passivo, método da massa deslocada ou funil invertido, etc.), sendo limitada aos casos de bolhas isoladas ou “trens” de bolhas em sistemas bifásicos (ar-água) (Leifer *et al.*, 2003; Vazquez *et al.*, 2005).

Dentre as técnicas baseadas na obtenção de imagens digitais das bolhas, encontra-se a técnica LTM-BSizer (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003). Esta consiste basicamente na amostragem de bolhas de uma coluna (ou célula) de flotação, sendo as mesmas rapidamente transportadas através de um tubo metálico até uma câmara de visualização horizontal, onde são imobilizadas e fotografias digitais são obtidas (dentro de 1-2 segundos) com o auxílio de um microscópio óptico (vide Figura 5 e Figura 6 nos itens 3.1.1 e 3.2.1.2, respectivamente).

### **2.3 Medida direta da força de interação bolha-partícula em microscópio de força atômica**

A determinação quantitativa de forças de superfície utilizando um microscópio de força atômica tornou-se possível através da técnica da sonda coloidal (*colloid probe technique*), na qual a força (resultante) entre uma microesfera (tipicamente com 2-20  $\mu\text{m}$  de diâmetro,  $d_p$ ), fixa à extremidade de um cantilever, e uma superfície (geralmente plana) é medida (Assemi *et al.*, 2008; Butt *et al.*, 2005; Ducker *et al.*, 1991). As curvas obtidas de força versus distância de separação são denominadas sucintamente de curvas de força (*force curves*) (Butt *et al.*, 2005). Na técnica da sonda coloidal, o piezo de varredura (*piezoscanner*) do AFM sofre expansão e retração na direção vertical (eixo  $Z$ ) e a deflexão do cantilever resultante da força de interação partícula-superfície é monitorada através da mudança de posição (em um detector óptico) de um feixe (refletido) de laser incidindo sobre a ponta do cantilever. A Figura 3 mostra esquematicamente um típico sistema experimental empregado na técnica da sonda coloidal.

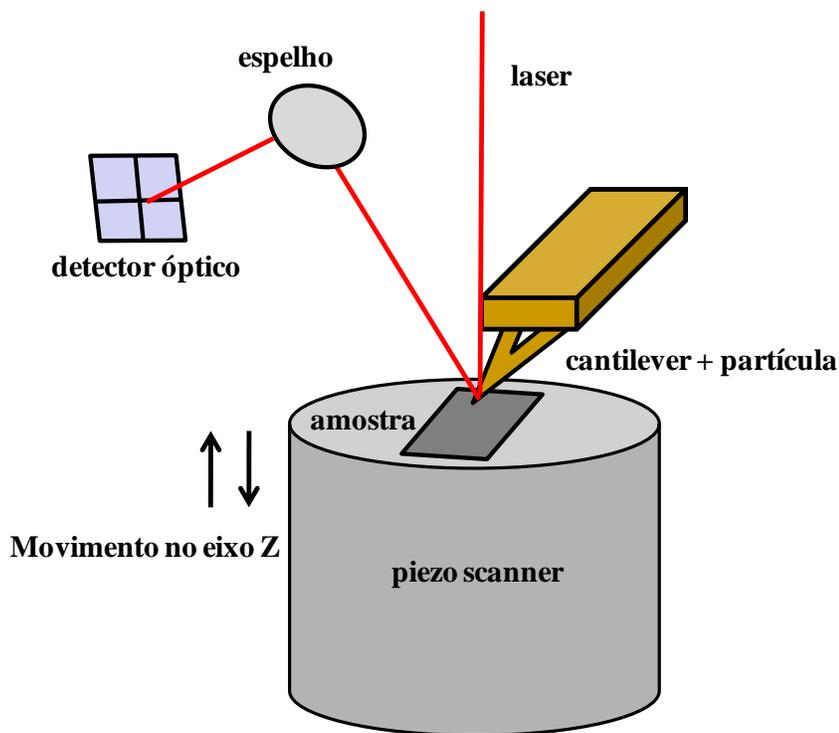


Figura 3. Representação esquemática de um sistema experimental típico empregado na técnica da sonda coloidal utilizando microscopia de força atômica.

O conhecimento da força de interação entre interfaces, obtido pela técnica da sonda coloidal, é de extrema importância para uma grande variedade de aplicações industriais e científicas (Ducker *et al.*, 1991; Lévy e Maaloum, 2002). Sendo a microscopia de força atômica uma poderosa técnica comumente empregada na obtenção de imagens topográficas de superfícies/interfaces, a técnica da sonda coloidal (a qual é derivada da AFM) pode ser facilmente aplicada em uma diversidade de linhas de pesquisa (Butt *et al.*, 2005).

Vantagens do uso de partículas esféricas lisas com diâmetro definido ( $d_p$ ) como sondas coloidais incluem: (a) a força total é maior para partículas esféricas em comparação com partículas de outras geometrias, tornando maior a sensibilidade da medida e (b) as curvas experimentais de força versus distância de separação podem ser comparadas com curvas correspondentes calculadas a partir de modelos teóricos (Butt *et al.*, 2005; Ralston *et al.*, 2005). Esferas de sílica são as microsferas mais amplamente utilizadas na técnica da sonda coloidal. Estas consistem de  $\text{SiO}_2$  amorfo e são usualmente obtidas por um processo sol-gel, sendo disponíveis comercialmente em diversos tamanhos, com ou sem modificação superficial. Partículas (esferas) de vidro, as quais são compostas usualmente por vidro do tipo borossilicato,

também podem ser utilizadas como sondas coloidais, sendo a superfície das mesmas tão lisa quanto a superfície de esferas de sílica (Butt *et al.*, 2005).

Microesferas podem ser fixadas à extremidade de cantilevers por colagem e sinterização (Butt *et al.*, 2005). Diferentes tipos de cola são utilizados tais como colas termoplásticas (i.e. polímeros não-reticulados (*non-crosslinked*) que fundem em uma determinada temperatura), colas epóxi de dois componentes (as quais se reticulam após mistura) e selantes de baixa pressão de vapor utilizados em tecnologia de alto vácuo. Colas termoplásticas, em sua maioria compostas de polímeros de cadeia longa e linear, podem ser aplicadas desde que sejam puras e livres de aditivos (Butt *et al.*, 2005).

Diversos estudos têm sido relatados na literatura referentes ao uso da técnica da sonda coloidal para investigar a força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica (Butt, 1994; Butt *et al.*, 2005; Ducker *et al.*, 1994; Fielden *et al.*, 1996; Fielden, 1997; Gillies *et al.*, 2005; Ishida, 2007; Johnson *et al.*, 2006; Nalaskowski *et al.*, 2002; Nguyen *et al.*, 2003a; Nguyen *et al.*, 2004; Preuss e Butt, 1998a; Preuss e Butt, 1998b; Preuss e Butt, 1999; Ralston *et al.*, 2005). Ao utilizar esta técnica, uma bolha de ar é fixada em uma superfície hidrofóbica (ou pequena região hidrofóbica cercada por uma superfície hidrofílica) na parte inferior de uma configuração em célula de fluido no AFM. O cantilever com a partícula esférica é então posicionado acima do ápice da bolha e curvas de força são obtidas aproximando e afastando a sonda coloidal da superfície da bolha (Butt *et al.*, 2005).

A medida direta da força entre uma microesfera sólida e uma bolha de gás em meio aquoso é mais difícil de executar e interpretar quando comparada com as medidas correspondentes entre interfaces duras (não-deformáveis) (Butt *et al.*, 2005; Ducker *et al.*, 1994; Fielden *et al.*, 1996; Ralston *et al.*, 2005). As principais razões para este problema são (Butt *et al.*, 2005; Ducker *et al.*, 1994; Fielden *et al.*, 1996): (a) a partícula (fixa à extremidade do cantilever) pode penetrar na bolha, formando uma linha de contato trifásico. Neste caso, a interação é completamente dominada pela força capilar e as forças de superfície (i.e. dupla camada elétrica, van der Waals, hidratação) podem ser detectadas somente antes da formação da LCT; (b) sendo a interface ar/líquido deformável, torna-se difícil a determinação do ponto de distância zero entre a partícula e a bolha, em particular na presença de forças de superfície. De acordo com Ducker *et al.* (1994), é razoável assumir que a bolha sofra deformação devido às forças de superfície mesmo antes de estabelecer contato com a partícula. Ainda, a interação entre

uma partícula sólida e uma bolha de ar é assimétrica (i.e. duas interfaces distintas), tornando o cálculo teórico (modelo DLVO) da força mais complicado do que o caso simples de um sistema simétrico (Fielden *et al.*, 1996).

### 2.3.1 Interação bolha-partícula hidrofílica

Forças repulsivas entre uma partícula esférica hidrofílica e uma bolha de ar foram medidas com um aparato similar ao AFM por Butt (1994). Este autor obteve curvas de força de “equilíbrio” (i.e. quando somente forças repulsivas estão presentes, o conjunto cantilever/partícula encontra-se em equilíbrio para todas as distâncias de separação bolha-partícula) ao mover a partícula em direção à bolha com um motor de passo (*stepper motor*) em uma velocidade típica de  $0,3 \mu\text{m s}^{-1}$ . Estas curvas de força mostraram que, quando a partícula de vidro entrava em contato com a interface ar/líquido, a força de repulsão medida aumentava linearmente com a distância. É importante notar que a deformação da bolha não foi levada em consideração por Butt (1994) ao calcular a distância de separação bolha-partícula. Ainda, o autor observou que, se a máxima força de repulsão fosse mantida abaixo de um determinado limiar (tipicamente entre 20 e 200 nN), a parte de afastamento da curva de força era idêntica à parte de aproximação. Quando tal limiar era ultrapassado, uma histerese era observada entre as partes de aproximação e afastamento, ou a partícula até mesmo “mergulhava” (*snapped*) para dentro da bolha. De acordo com Fielden *et al.* (1996), a observação desta “adesão” em altas forças de aplicação (*loading forces*) (i.e. máxima força aplicada) pode ser ocasionada por um mecanismo de reversão de carga (Ducker *et al.*, 1994; Fielden *et al.*, 1996) ou pelo fato das partículas serem levemente hidrofóbicas e, portanto, induzirem a uma força atrativa de curto alcance. Os autores enfatizam que esta última possibilidade é consistente com medidas feitas por Diggins *et al.* (1990) do ângulo de contato de avanço ( $\theta_a$ ) de partículas similares às utilizadas por Butt (1994), as quais mostraram que o menor valor obtido nunca era inferior a  $30^\circ$  apesar do cuidadoso procedimento de limpeza empregado. Ainda, partículas de sílica (ou vidro) sem algum tratamento superficial podem apresentar um pequeno grau de heterogeneidade nas suas superfícies (Fielden *et al.*, 1996).

De acordo com Butt (1994), a força de repulsão observada entre uma partícula de vidro hidrofílica e uma bolha de ar pode ser explicada pela alta energia superficial do vidro, cuja

superfície possui a tendência de permanecer na água ao invés de ser exposta ao ar. Portanto, ao se aproximar da bolha, esta é deformada pela partícula de vidro. O autor observou (através de uma janela de vidro lateral na cubeta de Teflon<sup>®</sup>, utilizada como “célula de fluido”) uma deformação na bolha da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , a qual correspondia a somente 0,05 % do diâmetro da bolha (2 mm). De acordo com o autor, esta pequena deformação deveria explicar o comportamento linear da força observada com relação à distância.

Ducker *et al.* (1994) mediram a força entre uma partícula de sílica hidrofílica e uma bolha de gás em água utilizando a técnica da sonda coloidal. Estes autores observaram uma força atrativa entre a partícula de sílica hidrofílica e a bolha de ar em água durante a aproximação, cujo gradiente aumentava subitamente em uma dada separação elevada ( $\sim 30$  nm), causando a ocorrência de uma instabilidade (i.e. pulo-para-contato / *jump-into-contact*). Ainda, aparentemente tal força mostrava ser apenas levemente sensível à força iônica da solução (para eletrólitos simétricos 1:1). No afastamento, uma força de pulo-para-fora (*jump-out*) foi observada em aproximadamente 3,5  $\mu\text{m}$ .

Ducker *et al.* (1994) consideraram a força teórica prevista pela teoria DLVO (Derjaguin e Landau, 1941; Verwey e Overbeek, 1948) que ocorre entre uma partícula de sílica hidrofílica e uma bolha de gás. Para esta interação, a força de van der Waals é sempre repulsiva, atuando em separações muito pequenas (até  $\sim 10$  nm) (Ducker *et al.*, 1994; Fielden *et al.*, 1996). A força de dupla-camada elétrica pode, em princípio, ser calculada se os potenciais na superfície da partícula e da bolha, assim como o mecanismo de regulação de carga, são conhecidos (Ducker *et al.*, 1994). Entretanto, de acordo com os autores, a grande variação nos valores do potencial superficial de bolha descritos na literatura e a total ignorância do mecanismo de regulação de carga não permitem cálculos exatos da força de dupla-camada elétrica prevista teoricamente. Ducker *et al.* (1994) notaram que, na ausência de íons fortemente tensoativos, a superfície da bolha deve ser regulada em uma maneira próxima à de potencial constante e que a interação de dupla-camada elétrica resultante entre uma bolha e uma partícula deve ocorrer a potencial constante. Assumindo esta hipótese, mesmo que o potencial superficial e a carga da bolha sejam negativos (Butt *et al.*, 2005) em separações elevadas (assim como os da superfície da sílica em um *pH* superior ao seu ponto isoelétrico), a carga superficial da bolha pode mudar de sinal sob a influência da superfície da sílica que se aproxima, resultando em uma força atrativa de dupla-camada elétrica. Ainda, a máxima força de atração de dupla-camada elétrica possível para duas

interfaces negativas (a uma grande distância de separação) ocorre quando estas mantêm constantes os seus potenciais durante a interação (Ducker *et al.*, 1994).

Os autores usaram estas considerações para prever a posição teórica de pulo-para-contato, a qual depende da constante de mola ( $k_c$ ) do cantilever considerado, que ocorreria devido a esta força atrativa de dupla-camada elétrica. Todavia, os valores calculados mostraram-se bastante distintos daqueles observados experimentalmente pelos mesmos (os quais nem mostraram a esperada dependência da força iônica do meio aquoso). Estes autores notaram que a força de dupla-camada elétrica entre uma partícula de sílica hidrofílica e uma bolha deve ser monotonicamente repulsiva em todas as separações (para qualquer valor negativo de potencial superficial da bolha) se for assumido que o mecanismo de regulação de carga ocorre em carga elétrica constante.

Os autores concluíram que a força atrativa observada ao aproximar as duas interfaces possui maior alcance do que aquele previsto pela teoria DLVO (assumindo interação sob potencial constante). De acordo com os autores, forças atrativas similares também foram medidas entre uma partícula hidrofílica e uma superfície sólida hidrofóbica, indicando que a bolha interage em água como uma superfície hidrofóbica (Ducker *et al.*, 1994). Adicionalmente, a força atrativa de longo alcance entre superfícies hidrofóbicas pode aumentar descontinuamente abaixo de uma determinada distância, sugerindo que uma separação de fase ou nucleação de bolhas ocorra entre duas superfícies a uma determinada separação crítica (i.e. pulo-para-contato) (Ducker *et al.*, 1994). Os autores atribuem esta atração súbita à força capilar gerada quando uma bolha faz uma “ponte” entre as duas superfícies hidrofóbicas. Entretanto, de acordo com o modelo termodinâmico descrito pelos autores, tal bolha “de ponte” deve nuclear espontaneamente entre as duas superfícies (hidrofóbicas) somente quando as mesmas forem curvas e os seus respectivos ângulos de contato ( $\theta$ ) excederem  $90^\circ$ . No entanto, se condições fora do equilíbrio termodinâmico forem consideradas (i.e. bolhas transientes ou flutuantes podem ocorrer), o mecanismo de formação de pontes por bolhas pode ocorrer até mesmo no caso de superfícies hidrofóbicas ( $\theta > 90^\circ$ ) e hidrofílicas ( $\theta \sim 0^\circ$ ) interagindo, no qual a força capilar ainda é de atração (Ducker *et al.*, 1994). De acordo com Ducker *et al.* (1994), a atração observada (assumindo que nenhuma contaminação estava presente no sistema) entre uma partícula de sílica hidrofílica e uma bolha de ar em água não corresponderia a puramente forças atrativas DLVO (interação a potencial constante), mas a tal mecanismo de formação de pontes

por bolhas. Segundo Butt *et al.* (2005), a força atrativa observada por Ducker *et al.* (1994) entre uma bolha e uma partícula hidrofílica foi causada provavelmente por contaminação do sistema experimental.

Ainda, Ducker *et al.* (1994) notaram que, ao considerar a deformação da bolha para calcular a real distância de separação entre as superfícies da partícula e da bolha (i.e. sistema cantilever + bolha modelados como duas molas em série), assume-se que a dureza (*stiffness*) da bolha (i.e. constante de mola  $k_b$ ) não é afetada pela presença da partícula e que a forma da bolha permanece constante durante a interação. Adicionalmente, estes autores enfatizaram a importância da bolha ser o mais dura possível para que a deformação ocorra no cantilever ao invés do que na própria bolha (cuja deformação não é usualmente monitorada). Desta forma, os autores relatam a utilização de bolhas com o menor diâmetro conveniente do ponto de vista experimental ( $d_b \sim 500 \mu\text{m}$ ), já que menores bolhas possuem maiores constantes de mola (Ducker *et al.*, 1994).

Fielden *et al.* (1996) também estudaram a interação entre partículas de sílica e bolhas de ar em água utilizando a técnica da sonda coloidal. Foi verificada que a interação era monotonicamente repulsiva durante a aproximação, mas que também uma força de “adesão” resistente à separação bolha-partícula ocorria durante o afastamento. Os autores ainda observaram que, ao utilizar partículas de vidro provenientes do mesmo fornecedor daquelas utilizadas por Ducker *et al.* (1994), a interação bolha-partícula permaneceu monotonicamente repulsiva (na aproximação), em contraste à observação de uma força atrativa durante a aproximação obtida pelos últimos.

Fielden *et al.* (1996) apontaram algumas possíveis razões experimentais para a histerese observada entre as partes de aproximação e afastamento das curvas de força obtidas no trabalho deles, as quais são: (a) presença de um pulso-para-contato de atração muito pequeno durante a aproximação, o qual não pode ser capturado na “janela de força” e (b) mudança de sentido no movimento do piezo de varredura (com a bolha de ar fixa sobre o mesmo), a qual perturba o filme líquido estável entre a partícula e a bolha, iniciando sua drenagem. Ainda, os autores enfatizaram as dificuldades inerentes na desconvolução (*deconvolution*) dos dados de AFM para interação bolha-partícula que apresentam uma força monotonicamente repulsiva. Em primeiro lugar, mesmo que a região de submissão constante (*constant compliance region*) possa ser determinada com um relativo alto grau de linearidade, considerando que a superfície da bolha é

deformável, sua significância não é tão clara quanto o é para a interação entre superfícies não-deformáveis (Fielden *et al.*, 1996). O ponto no qual a curva de aproximação se desvia da região de submissão constante pode não ser considerado como o ponto real de contato bolha-partícula (i.e. distância igual a zero) (Fielden *et al.*, 1996).

Alternativamente, o aparecimento da submissão constante corresponderia a uma separação bolha-partícula finita embora desconhecida, muito menor do que o alcance das forças de superfície operantes (Fielden *et al.*, 1996). Conforme os autores, tal filme líquido estável com espessura desconhecida levaria a uma subavaliação da real separação bolha-partícula. Ainda, a deformação da superfície da bolha devido a uma força repulsiva acarretaria em um achatamento (*flattening*) da mesma, aumentando a área de interação bolha-partícula e conseqüentemente aumentando a força medida (Fielden *et al.*, 1996). De acordo com estes mesmos autores, bolhas de menor diâmetro possuem maior pressão de Laplace e conseqüentemente terão uma menor deformabilidade. Ainda, sem medir a posição da interface ar/líquido, o procedimento de desconvolução pode não levar corretamente em consideração a deformabilidade da bolha (Fielden *et al.*, 1996). Ao comparar os dados experimentais obtidos (durante aproximação) e as possíveis curvas teóricas de força (DLVO) referentes à interação bolha-partícula, Fielden *et al.* (1996) observaram uma razoável similaridade dos dados experimentais medidos por eles com a força teórica calculada para condições de carga constante. Entretanto, os autores descartaram esta hipótese alegando que, em pequenas distâncias de separação, a força medida experimentalmente deve ser maior do que a esperada teoricamente por causa do achatamento da superfície da bolha. No entanto, não se pode excluir a possibilidade de que este achatamento seja muito pequeno e resulte em uma mudança não-significativa na força total de interação (i.e. sendo usualmente  $d_b \gg d_p$ , a superfície da bolha poderia já se comportar como uma superfície plana).

Duas possíveis explicações para a pequena “adesão” observada por Fielden *et al.* (1996) entre uma bolha de ar e uma partícula de sílica hidrofílica podem ser dadas. A primeira consiste no mecanismo de reversão de carga descrito por Ducker *et al.* (1994) e a segunda explicação considera a possibilidade, também discutida por Ducker *et al.* (1994), de que a superfície da sílica não seja verdadeiramente hidrofílica (i.e. ângulos de contato de avanço -  $\theta_a$  - e retrocesso -  $\theta_r$  - relativos à água iguais a zero), mas que uma determinada histerese no ângulo de contato ocorra. Neste cenário, forças capilares dominam a “adesão” após a formação da linha de contato trifásico (Fielden *et al.*, 1996). Os autores consideram que, se o ângulo de contato (relativo à

água) de avanço ( $\theta_a$ ) da partícula for  $10^\circ$  (i.e. parte de afastamento da curva de força) e o ângulo de retrocesso ( $\theta_r$ ) for próximo de  $0^\circ$  (i.e. parte de aproximação da curva de força), a “adesão” observada (e sua dependência da força de aplicação) pode ser bem descrita teoricamente considerando-se somente a força capilar (Fielden *et al.*, 1996). No entanto, os autores não descartam a possibilidade de contaminação no sistema experimental, apesar dos procedimentos extremamente cuidadosos de limpeza adotados.

De acordo com Fielden *et al.* (1996), uma das fraquezas do uso da técnica da sonda coloidal para estudar a força de interação bolha-partícula consiste no fato de que, sendo as áreas superficiais da partícula e da bolha muito pequenas, pode não ser possível manter as superfícies livres de contaminação. Eles consideram plausível que, tendo em vista que superfícies de sílica são bem reconhecidas por se contaminarem rapidamente, seria possível que uma leve contaminação tenha dado surgimento a um ângulo de contato de  $10^\circ$ , o qual por sua vez explicaria a observada “adesão” baseada na existência de uma força capilar.

Fielden *et al.* (1996) enfatizaram que a interação observada por eles entre uma bolha de ar e uma partícula de sílica hidrofílica durante a aproximação (i.e. monotonicamente repulsiva) mostrava-se em boa concordância com a teoria “clássica” e outros estudos, sem a presença de uma “força hidrofóbica” de longo alcance tal como foi observada por Ducker *et al.* (1994). Estes autores também observaram que a interação fora adequadamente descrita pela teoria DLVO, mas notaram que a questão relativa à presença ou não de forças de hidratação nas medidas não poderia ser abordada já que a existência de uma força de van der Waals repulsiva e a resolução limitada do AFM não permitiriam que tal questão fosse solucionada. Os autores concluíram que a pequena “adesão” observada no afastamento indicava a presença de uma força atrativa causada provavelmente pelo mecanismo de reversão de carga (prevista pela teoria DLVO para um sistema assimétrico interagindo sob potencial constante). Ainda, eles observaram que, conhecendo somente a magnitude da “adesão” medida, não era possível saber se um filme fino de líquido estava presente entre a partícula e a bolha (em uma separação correspondente à mínima energia de interação) ou se uma LCT era formada. De acordo com Fielden *et al.* (1996), uma melhor análise quantitativa da força de interação entre uma bolha e uma partícula requer a medida em paralelo da posição da interface ar/líquido em conjunto com as medidas da posição da partícula e força normalmente conduzidas na técnica da sonda coloidal.

Outros autores também realizaram medidas da força de interação entre uma partícula esférica hidrofílica e uma bolha de ar em água (Assemi *et al.*, 2008; Nalaskowski *et al.*, 2002; Nguyen *et al.*, 2003a) ou em soluções aquosas de eletrólitos simétricos (Ishida, 2007; Preuss e Butt, 1998b; Preuss e Butt, 1999) utilizando a técnica da sonda coloidal. Eles observaram principalmente a ocorrência de uma força monotonicamente repulsiva em todas as distâncias de separação.

A Tabela 1 resume os principais artigos de periódicos da literatura que relatam medidas da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica (sílica ou vidro) em água através da técnica da sonda coloidal, em conjunto com algumas características dos sistemas experimentais utilizados.

Tabela 1. Principais artigos de periódicos que relatam medidas da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica (sílica ou vidro) em água através da técnica da sonda coloidal.

Referência	Método de preparo da sonda	Sonda utilizada	Determinação de $k_c$	Procedimento de limpeza	Configuração da célula de fluido	Velocidade do piezo ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	Máxima força aplicada (nN)	Força observada
Butt (1994)	Esfera fixa na extremidade do cantilever com resina epóxi (24 h), utilizando micro manipulador sob microscópio óptico.	Esfera de vidro ( $d_p = 8 \mu\text{m}$ ) não-modificada, fixa a cantilever em forma de V, com 100 ou 200 $\mu\text{m}$ de comprimento (0,29 ou 0,093 $\text{N m}^{-1}$ ). Não especificado qual cantilever utilizado nas medidas.	$k_c$ calculado e medido pelo método do ruído térmico. Valores medidos não informados.	Sonda enxaguada com etanol antes de cada experimento. Cubeta de Teflon® “vigorosament e limpa” antes de cada experimento.	Aparato similar ao AFM. Cubeta de Teflon® com um canal ( $d = 1,5 \text{ mm}$ ) no fundo para formação da bolha.	0,34	~ 23	Somente força repulsiva (i.e. valores positivos) na aproximação e afastamento.
Ducker <i>et al.</i> (1994)	Esfera fixa na extremidade do cantilever com $\sim 10^{-15} \text{ dm}^3$ de resina epóxi (Epikote 1004, Shell), utilizando mesa de micro-translação tridimensional.	Partículas de sílica ( $d_p = 6\text{-}10 \mu\text{m}$ ) fixas a cantilevers em forma de V, com 120 ou 200 $\mu\text{m}$ de comprimento ( $k_c$ nominal de 0,11 ou 0,04 $\text{N m}^{-1}$ , respectivamente).	Dois métodos distintos, com resultados similares ( $k_c$ : 0,045 – 0,105 $\text{N m}^{-1}$ ): medida da frequência de ressonância carregada/descarregada e deflexão provocada por um peso conhecido.	Esfera de sílica limpa imediatamente antes de cada experimento por exposição a um plasma de água gerado por um campo elétrico DC.	AFM comercial. Não informado qual configuração (aberta ou fechada) de célula de fluido utilizada. Suporte de bolha: mica/sílica com OTS.	Medidas realizadas “em um regime no qual não há dependência da força medida com a velocidade”. Velocidade do piezo não relatada.	~ 6 ( $F/r_{apl}$ : 0,6 $\text{mN m}^{-1}$ ; $d_p$ : 10 $\mu\text{m}$ )	Usando cantilever com $k_c$ nominal de 0,04 $\text{N m}^{-1}$ , força igual a zero até separação de $\sim 80 \text{ nm}$ (aproximação), onde uma grande força atrativa era observada. Em separações pequenas, ocorria uma elevada força repulsiva devido ao “contato” bolha-partícula. No afastamento, uma grande distância de pulo-para-fora (3,5 $\mu\text{m}$ ) foi medida.

Tabela 1 (cont.). Principais artigos de periódicos que relatam medidas da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica (sílica ou vidro) em água através da técnica da sonda coloidal.

Referência	Método de preparo da sonda	Sonda utilizada	Determinação de $k_c$	Procedimento de limpeza	Configuração da célula de fluido	Velocidade do piezo ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	Máxima força aplicada (nN)	Força observada
Fielden <i>et al.</i> (1996)	Esfera fixa na extremidade do cantilever com $\sim 10^{-15}$ dm <sup>3</sup> de resina epóxi (Epikote 1004), usando microscópio óptico com micro-manipulador fixo à base. Fibras de vidro ( $d = 20 \mu\text{m}$ ) utilizadas para colocar resina/partícula no cantilever.	Partículas de sílica (Geltech Inc.; $d_p \sim 3 \mu\text{m}$ ) fixas a cantilevers triangulares e sem ponta (Digital Instruments; $k_c$ nominal de $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ).	Método de Cleveland <i>et al.</i> (1993). Valores de $k_c$ medidos em aproximadamente $0,05 \text{ N m}^{-1}$ ( $k_c$ nominal de $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ).	Partículas (na extremidade dos cantilevers) foram limpas por exposição a um plasma de rádio frequência (Harrick POC-32G) em vapor d'água (20 s / 40 W).	AFM comercial. Célula de fluido padrão (com <i>O-Ring</i> / configuração fechada). Suporte de bolha: Mica/polipropileno.	0,8 (taxa de varredura: 0,2 Hz, tamanho da varredura: 2 $\mu\text{m}$ )	$\sim 9$ ( $F/r_{api}$ : 6 mN m <sup>-1</sup> ; $d_p$ : 3 $\mu\text{m}$ )	Força monotonicamente repulsiva na aproximação. No afastamento, uma pequena "adesão" (3 mN m <sup>-1</sup> ) foi observada.
Nalaskowski <i>et al.</i> (2002), Nguyen <i>et al.</i> (2003a)	Esfera fixa no cantilever com resina epóxi + micro-manipulador + microscópio óptico. Fios de tungstênio ( $d = 50 \mu\text{m}$ ) usados para colocar resina/partícula no cantilever.	Esfera de vidro (Polysciences, Inc.; $d_p = 54 \mu\text{m}$ ) fixa a cantilever triangular e sem ponta (Digital Instruments; $k_c$ nominal de $0,12 \text{ N m}^{-1}$ ).	Não medido (não mencionado nos artigos).	Esferas limpas antes do preparo das sondas. Aplicação de ultrassom em suspensões com acetona, metanol e solução RCA SC-1. Enxágüe com água e secagem.	AFM comercial. Célula de fluido padrão (com <i>O-Ring</i> / configuração fechada). Suporte de bolha: grafite HOPG.	10	$\sim 27$ ( $F/r_{api}$ : 1 mN m <sup>-1</sup> ; $d_p$ : 54 $\mu\text{m}$ )	Força monotonicamente repulsiva

Tendo em vista o estado da arte descrito, mostrando resultados aparentemente contraditórios relativos à existência ou não de forças atrativas entre uma partícula hidrofílica e uma bolha de ar (ver Tabela 1), torna-se evidente ainda a necessidade de mais estudos experimentais da força de interação bolha-partícula hidrofílica utilizando-se a técnica da sonda coloidal, com procedimentos operacionais bastante rígidos de limpeza.

### **2.3.2 Interação bolha-partícula hidrofóbica**

Uma típica curva bruta (*raw*) de força entre uma partícula esférica hidrofóbica e uma bolha de ar em água, obtida pela técnica da sonda coloidal, é representada esquematicamente na Figura 4 (Butt *et al.*, 2005; Preuss e Butt, 1998a).

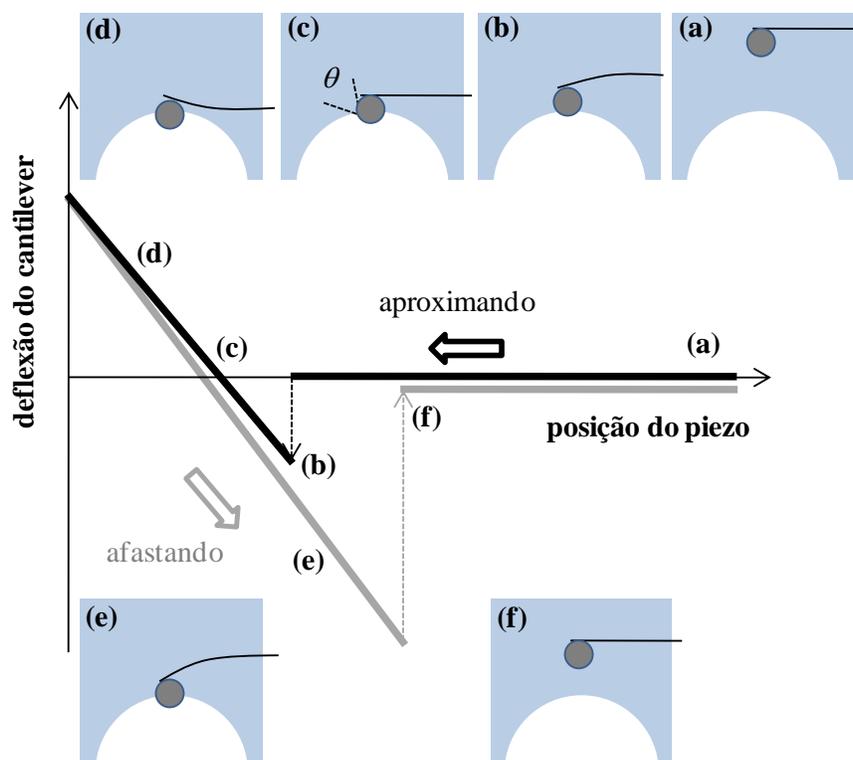


Figura 4. Representação esquemática de uma curva (bruta) de força obtida pela técnica da sonda coloidal entre uma partícula esférica hidrofóbica e uma bolha de ar em água. (a) cantilever sem deflexão a longas distâncias de separação bolha-partícula (b) pulso-para-contato devido a forças de atração bolha-partícula e formação de uma linha de contato trifásico (c) imersão da partícula no interior da bolha até posição na qual a força exercida é nula (d) força repulsiva ao “mergulhar” ainda mais a partícula no interior da bolha (e) afastamento bolha-partícula com força de “adesão” (f) posição de *pull-off* ou rompimento (*detachment*) da união bolha-partícula.

Segundo Butt *et al.* (2005), curvas de força para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofóbica, obtidas pela técnica da sonda coloidal, mostram caracteristicamente um pulso-para-contato da partícula para dentro da bolha durante a aproximação (i.e. expansão do piezo), relativo à formação de uma linha de contato trifásico (Figura 4 (b)). Ao retraino o piezo de varredura (i.e. parte de afastamento da curva de força), o movimento na direção *Z* requerido para afastar novamente as superfícies da partícula e da bolha é caracterizado pela distância de *pull-off* (igual à diferença de posição do piezo entre os pontos (f) e (c) na Figura 4). A máxima força atrativa durante o afastamento bolha-partícula (no ponto (f) da Figura 4) é chamada de força de rompimento (*detachment force*).

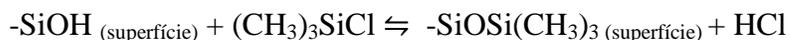
Butt (1994) observou, utilizando um aparato similar ao AFM, que partículas esféricas de vidro hidrofóbicas (por exposição a diclorodimetilsilano) eram atraídas a uma bolha de ar em água e que estas “mergulhavam” para o interior da mesma assim que entravam em contato com a interface ar/água. O autor mediu o sinal referente ao movimento da partícula (i.e. deflexão do cantilever) em função do tempo (com uma resolução de aproximadamente 2  $\mu$ s) e, a partir de uma análise baseada na equação de movimento de Newton, obteve curvas “cinéticas” de força-versus-distância. O tempo necessário para que a partícula atingisse sua posição de equilíbrio na bolha de ar foi medido entre 120 e 250  $\mu$ s (Butt, 1994). O autor não observou qualquer interação de repulsão antes da partícula “mergulhar” na bolha, sendo verificada uma grande histerese entre as partes de aproximação e afastamento das curvas de força. De acordo com Butt (1994), o movimento de uma partícula hidrofóbica para o interior da bolha de ar é termodinamicamente irreversível, i.e. o processo não ocorre através de uma série de estados de “quase-equilíbrio” como ocorre quando somente forças repulsivas estão presentes. Portanto, a força atuante na partícula depende do modo pelo qual a mesma se movimenta em direção à superfície da bolha. Desta forma, uma limitação da técnica da sonda coloidal para medir a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica consiste no fato de que uma partícula livre experimenta uma força diferente daquela correspondente a uma partícula fixa a um cantilever (Butt, 1994). Para manter pequena a diferença entre uma partícula livre (i.e. situação próxima à encontrada no processo de flotação) e uma partícula fixa, a constante de mola do cantilever utilizado deve ser a menor possível (Butt, 1994).

Um dos problemas relativos ao uso da técnica da sonda coloidal para medir forças atrativas consiste no fato que, devido a estas forças, o cantilever pode “pular” em direção à superfície oposta assim que uma determinada distância de separação é alcançada (Butt, 1994). Esta instabilidade ocorre quando o gradiente da força atrativa excede a constante de mola do cantilever ( $k_c$ ) utilizado (Butt, 1994; Butt *et al.*, 2005). De acordo com Butt (1994), existem três soluções para este problema: (a) utilizar um cantilever com alta constante de mola (neste caso, perde-se sensibilidade na medida), (b) utilizar um sistema de retroalimentação (*feedback*) de controle da força atuante no cantilever e (c) medir a deflexão do cantilever em função do tempo (com alta resolução temporal). Para as duas primeiras alternativas consideradas, o maior obstáculo consiste no fato de que, no caso partícula-bolha, a superfície da bolha move-se mais em direção da partícula do que esta na direção da bolha. Assim, mesmo que o cantilever (mais

duro) ou o sistema *feedback* mantivesse a posição do cantilever constante, a bolha de ar ainda poderia “mergulhar” (*snap*) ao redor da partícula (Butt, 1994).

Ao examinar as curvas “cinéticas” de força-versus-distância entre uma esfera de vidro hidrofóbica (por exposição a diclorodimetilsilano) e uma bolha de ar, Butt (1994) observou que os dados obtidos em valores elevados de deflexão devem ser interpretados com cautela, já que a linha de contato trifásico poderia ultrapassar a cola (epóxi) utilizada para fixar a partícula na extremidade do cantilever. Ainda, o autor (observando com um microscópio óptico lateral um total “mergulho” da partícula no interior da bolha) concluiu que era mais a bolha de ar que “engolia” a partícula do que a partícula que se movia para o interior da bolha. Este fato foi explicado pela máxima deflexão medida do cantilever (2  $\mu\text{m}$ ), a qual era muito menor que o diâmetro da partícula utilizada (13  $\mu\text{m}$ ). Adicionalmente, o autor demonstrou que, em alguns casos, não era somente a partícula hidrofóbica que “mergulhava” para o interior da bolha de ar, mas também uma parte do próprio cantilever.

Uma forma de recobrir a superfície de partículas em sondas coloidais com grupamentos químicos específicos é a silanização (Butt *et al.*, 2005). Silanos consistem em um átomo de silício ligado a até três grupos reativos ( $X_i$ ) e a um grupo orgânico (R), normalmente uma cadeia alquila. Grupos reativos comumente utilizados são: hidroxila (-OH), cloro (-Cl), metóxi (-OCH<sub>3</sub>) e etóxi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Os silanos reagem com grupos silanol (-SiOH) na superfície de SiO<sub>2</sub> de acordo com a equação:  $-\text{SiOH}_{(\text{superfície})} + \text{SiX}_3\text{R} \rightleftharpoons -\text{SiOSiX}_2\text{R}_{(\text{superfície})} + \text{XH}$  (Butt *et al.*, 2005). Esta mesma reação pode ocorrer simultaneamente com mais de um grupo reativo da molécula. A reação de silanização é usualmente feita em solventes orgânicos ou na fase gasosa (vapor), sendo crucial a retirada de moléculas de água do solvente a fim de evitar reação do silano com a água (Butt *et al.*, 2005). A metilação de superfícies de SiO<sub>2</sub> por trimetilclorosilano (TMCS), com fórmula química (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, é representada pela equação química (Blake e Ralston, 1985):



Na molécula de TMCS,  $X_i$  corresponde ao átomo de cloro e R ao grupamento metila (CH<sub>3</sub>).

Ao estudar a força de interação entre uma partícula de sílica, hidrofobizada por adsorção de brometo de dodeciltrimetilamônio (*dodecyltrimethylammonium bromide* - DTAB) em solução

aquosa, e uma bolha de ar utilizando um sistema experimental similar ao AFM, Butt *et al.* (2005) mostraram que, até certa concentração de DTAB ( $6 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), um pulo-para-contato na ordem de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  e uma distância de *pull-off* de aproximadamente  $8 \text{ }\mu\text{m}$  eram tipicamente observados.

A partir de curvas (brutas) de força, obtidas pela técnica da sonda coloidal, para a interação entre uma microesfera hidrofóbica e a interface ar-líquido, é possível calcular o ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o líquido e a partícula esférica (Butt *et al.*, 2005; Nguyen *et al.*, 2003b; Preuss e Butt, 1998a). Partículas hidrofóbicas já utilizadas em medidas de força de interação bolha-partícula incluem: sílica tratada com tiols (Preuss e Butt, 1998a), polietileno (Nguyen *et al.*, 2003b), sílica desidroxilada e tratada com octadeciltriclorossilano (OTS) (Fielden *et al.*, 1996) e vidro tratado com diclorodimetilsilano (Butt, 1994).

### 3. Experimental

#### 3.1 Aperfeiçoamento da técnica LTM-BSizer

##### 3.1.1 Geração de bolhas e aquisição de imagens de bolhas

Um sistema experimental (mostrado esquematicamente na Figura 5), composto por equipamentos para a geração de bolhas em coluna e pelo sistema LTM-BSizer de captura, visualização e aquisição de imagens de bolhas, foi utilizado para os estudos comparativos entre o novo procedimento proposto e o antigo procedimento (AP) de processamento e análise das imagens de bolhas (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003).

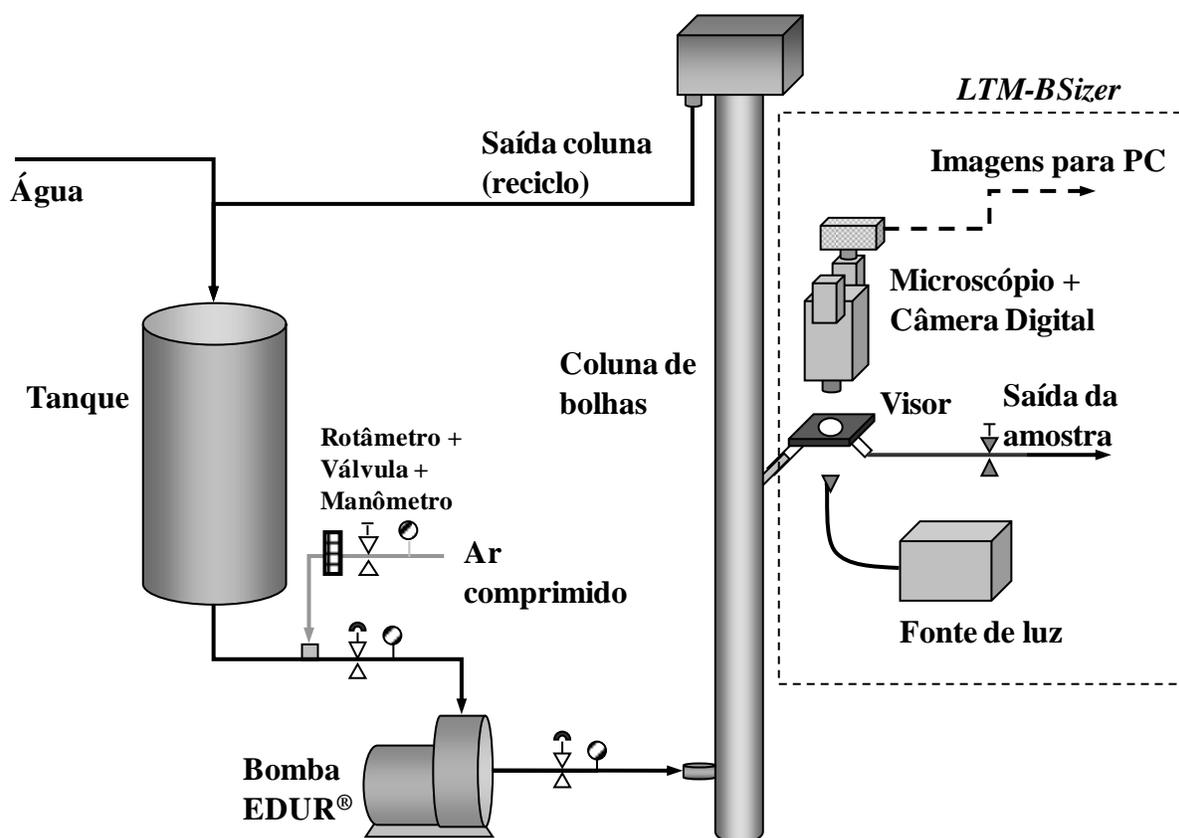


Figura 5. Representação esquemática do sistema experimental utilizado para geração e caracterização de microbolhas utilizando bomba centrífuga multiestágio.

Neste sistema, a mesma coluna utilizada como coluna de flotação nos estudos de flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo foi utilizada (item 3.2.1.2, Figura 6, Sistema FAD n° 1). Uma bomba centrífuga multiestágio EDUR<sup>®</sup> EB3u foi utilizada para geração de fluxos bifásicos ar-água contendo microbolhas. As bolhas geradas pela bomba centrífuga multiestágio foram injetadas na coluna a uma distância de 80 cm abaixo do ponto de amostragem de bolhas para determinação da DTB. As condições experimentais referentes à geração de microbolhas pela bomba centrífuga multiestágio foram: vazão de água ( $Q_{aq}$ ) de  $11 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; vazão de ar ( $Q_{ar}$ ) de 0,05 e  $0,1 \text{ Ndm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; pressão de sucção ( $P_{suc}$ ) e pressão de saída ( $P_{sai}$ ) de 101 kPa e 785 kPa, respectivamente. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Uma câmera fotográfica digital (Sony<sup>®</sup> MVC-DC500) foi utilizada em substituição à câmera utilizada originalmente na técnica LTM-BSizer (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003), tendo em vista sua maior resolução (número total de pixels por imagem) e capacidade de armazenamento de imagens. As condições de aquisição das imagens foram mantidas constantes em todas as réplicas de geração/caracterização de microbolhas, pois os resultados finais podem sofrer significativas alterações devido às características óptico-geométricas do sistema (Hernandez-Aguilar e Finch, 2005). No presente trabalho, 10 fotografias de bolhas para cada condição experimental foram adquiridas para processamento e análise.

### 3.1.2 Novo procedimento de processamento e análise de imagens

Um novo procedimento automático (algoritmo) para o processamento e análise das imagens de bolhas obtidas pela técnica LTM-BSizer foi desenvolvido com base no procedimento original desenvolvido por Rodrigues e Rubio (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003). O novo procedimento foi totalmente desenvolvido utilizando o *software* MATLAB<sup>®</sup> versão 5.3.0.10183 (R11). O computador utilizado para a implementação do algoritmo consistiu em um processador Intel<sup>®</sup> Pentium<sup>®</sup> 4 (1,6 GHz) com 252 MBytes de memória RAM, utilizando um sistema operacional Microsoft<sup>®</sup> Windows<sup>®</sup> 2000. Um *script* (ltmbsizer10.m) foi criado para o processamento e análise de conjuntos de 10 fotos.

A comparação entre o novo procedimento e o método original foi realizada utilizando-se as mesmas imagens de bolhas e condições computacionais para cada procedimento. O tempo de

processamento e análise referente ao antigo procedimento foi computado manualmente para fins comparativos (velocidade de obtenção dos resultados).

O novo procedimento consiste nas seguintes etapas:

### 1. Carregamento das imagens

Dez imagens digitais de bolhas (arquivos com extensão .jpg) são carregadas para o *workspace* do MATLAB<sup>®</sup> em sua resolução original (2592 pixels x 1944 pixels, total de 5,04 Mpixels).

### 2. Calibração

A calibração consiste no procedimento para determinar o tamanho real (em  $\mu\text{m}$ ) de cada pixel da imagem, sendo realizada com base no procedimento descrito por Rodrigues (2004). Uma escala apropriada (1 mm com subdivisões de 10 e 100  $\mu\text{m}$ ) é fixada em uma posição próxima (acima da placa de vidro superior do visor do LTM-BSizer) ao plano focal de obtenção das imagens das bolhas. Imagens digitais da escala são obtidas para as diferentes magnificações (i.e. aumento) do microscópio (estereoscópio) óptico. As imagens são carregadas e visualizadas no MATLAB<sup>®</sup>, sendo computado o número total de pixels correspondente a uma linha reta sobreposta à imagem da escala (1000  $\mu\text{m}$ ). Este procedimento é realizado uma única vez e o novo algoritmo é programado para que, após a entrada (*input* do usuário) no *workspace* do aumento utilizado para obtenção das imagens, o programa proceda com a análise utilizando o valor fornecido.

### 3. Processamento e análise das imagens de bolhas

Uma função (bolha.m) para efetuar o processamento e análise de cada imagem de bolhas foi criada no MATLAB<sup>®</sup>, possuindo as seguintes subetapas:

a. Conversão para tons de cinza

A conversão da imagem colorida (*RGB*) para tons de cinza é efetuada pela função `rgb2gray.m` do Image Processing Toolbox<sup>®</sup> (versão 2.2) do MATLAB<sup>®</sup>.

b. Limiarização (*thresholding*)

Uma limiarização global simples (Gonzalez e Woods, 2007) das imagens em tons de cinza obtidas na subetapa anterior (a) é realizada de forma automatizada com o auxílio da função `im2bw.m` do Image Processing Toolbox<sup>®</sup>. O limiar (*threshold*) é escolhido como sendo o valor de nível de cinza igual a  $T$  vezes o nível de cinza correspondente ao pico de máximo do histograma da imagem (obtido utilizando-se a função `imhist.m` do Image Processing Toolbox<sup>®</sup>). Desta forma, o método de escolha do limiar é idêntico para todas as imagens analisadas (já que todas as imagens obtidas pelo LTM-BSizer mostram histogramas similares, i.e. distribuições bimodais), evitando pequenas diferenças na limiarização que ocorrem a partir de uma seleção manual do limiar pelo usuário, tal qual realizada originalmente por Rodrigues (2004) no antigo procedimento. A adequada seleção do limiar consiste em uma etapa fundamental para a acuracidade de uma técnica de determinação de tamanho de bolha (Bailey *et al.*, 2005a; Hernandez-Aguilar e Finch, 2005; Leifer *et al.*, 2003; Rodrigues, 2004).

c. Preenchimento dos “buracos” das bolhas

Uma etapa crucial para a análise do tamanho das bolhas via captura de imagens fotográficas consiste em preencher os espaços vazios (“buracos”) ou centros luminosos (Bailey *et al.*, 2005b) que ocorrem tipicamente no interior das imagens das bolhas obtidas por retroiluminação (*backlighting*) (Bailey *et al.*, 2005b; Hernandez-Aguilar e Finch, 2005; Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003). Esta etapa foi originalmente realizada na técnica LTM-BSizer através de um preenchimento (“pintura”) manual, em *software* de manipulação de imagens, da região de fundo das imagens de bolhas, sendo posteriormente o “buraco” removido através de uma simples subtração entre a imagem “pintada” e a imagem binária original (Rodrigues, 2004). Entretanto, tal tarefa mostra-se demorada (com elevado tempo de execução) e

com uma necessidade imprescindível de recursos humanos diretos (i.e. usuários) para a realização da mesma.

No novo procedimento desenvolvido, o preenchimento dos núcleos é feito de forma automatizada. A imagem binária (obtida na subetapa de limiarização) contendo bolhas com “buracos” é primeiramente transformada na sua imagem-complemento através do uso da operação lógica (binária) NÃO, onde um pixel preto (0) transforma-se em um pixel branco (1) e vice-versa (Gonzalez e Woods, 2007). Ainda, os pixels dos extremos da imagem assumem o valor 0 (preto). Desta forma, torna-se possível a aplicação da função `bwfill.m` do Image Processing Toolbox<sup>®</sup>, a qual utiliza-se de operações de morfologia matemática (tais como dilatação e erosão) para preencher buracos em regiões. No final desta subetapa, os pixels originais dos extremos da imagem são reconstituídos.

#### d. Análise

Todos os objetos da imagem binária obtida na subetapa anterior (c) são rotulados e numerados pela função `bwlabel.m` (Image Processing Toolbox<sup>®</sup>). A área ( $A_i$ ), o comprimento (linha reta) máximo ( $L_{m\acute{a}x\_i}$ ) e o diâmetro equivalente ( $d_i$ ), dados em pixels, de cada objeto ( $i$ ) são computados com auxílio da função `imfeature.m` (Image Processing Toolbox<sup>®</sup>). O diâmetro equivalente ( $d_i$ ) corresponde ao diâmetro de um círculo com a mesma área  $A_i$  do objeto, dado pela Equação 4.

Equação 4.

$$d_i = \sqrt{\frac{4A_i}{\pi}}$$

Os parâmetros  $d_i$  e  $L_{m\acute{a}x\_i}$  são utilizados para o cálculo do fator de forma ( $FF_i$ ) de um objeto  $i$ , definido pela Equação 5 (Rodrigues, 2004).

Equação 5.

$$FF_i = \frac{d_i}{L_{m\acute{a}x\_i}}$$

O fator de forma correspondente a um objeto circular ideal possui um valor igual a 1, sendo que quanto menor for este fator, maior o desvio do objeto com relação à forma circular. Este parâmetro foi utilizado para a análise das imagens processadas devido ao fato do mesmo não depender da determinação do perímetro de cada objeto, tal como outros fatores de forma (e.g. circularidade ou compacidade), os quais podem estar sujeitos a grandes variações de acordo com o processamento empregado (obtenção de bordas muito irregulares) (Gonzalez e Woods, 2007; Jähne, 1997).

A análise (detecção ou seleção das bolhas circulares) é realizada somente para aqueles objetos  $i$  que possuem um valor de  $FF_i$  maior que um valor mínimo ( $FF_{mín}$ ) e que possuem área ( $A_i$ ) maior que um determinado valor mínimo  $A_{mín}$  em pixels. Todas as bolhas detectadas a partir da análise de 10 imagens compõem o conjunto final de  $N$  valores de diâmetros de bolhas  $d_i$ . Para estimar o efeito dos fatores T,  $A_{mín}$  e  $FF_{mín}$  nos resultados finais de processamento e análise, um planejamento experimental do tipo fatorial  $2^k$  ( $k = 3$ ) foi realizado.

#### e. Armazenamento das imagens processadas

As imagens obtidas em todas as subetapas do processamento e análise são gravadas no computador para a finalidade de comparação entre os resultados obtidos e verificação (visualização das bolhas detectadas) da eficácia e confiabilidade do método de processamento/análise.

### 4. Descrição dos resultados

De posse de todos os diâmetros ( $d_i$ ) das  $N$  bolhas obtidas pelo processamento e análise das imagens digitais, cálculos estatísticos para a descrição da amostra de bolhas obtida são realizados. A partir dos dados não-classificados (i.e. valores individuais de  $d_i$ ), os seguintes parâmetros são calculados: diâmetro médio aritmético ( $d_m$ ), desvio-padrão ( $s$ ) e diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ). As expressões matemáticas utilizadas para o cálculo destes parâmetros ( $d_m$ ,  $s$  e  $d_{32}$ ) são descritas pela Equação 6, Equação 7 e Equação 8, respectivamente.

Equação 6.

$$d_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i$$

Equação 7.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d_i - d_m)^2}{N - 1}}$$

Equação 8.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^3}{\sum_{i=1}^N d_i^2}$$

Os dados referentes aos diâmetros das bolhas ( $d_i$ ) são classificados em intervalos ou faixas de tamanho adequados. Os resultados (dados  $d_i$  classificados,  $d_m$ ,  $s$ ,  $d_{32}$ ,  $N$  e tempo de processamento/análise –  $t_{proc}$ ) são transferidos (através do script `passagemexcel.m`) a uma pasta de trabalho do Microsoft Excel® (`ltmbsizer10.xls`) para a construção de histogramas de distribuição de tamanho de bolhas e uma melhor visualização dos resultados.

## 3.2 Flotação por ar dissolvido de micropartículas

### 3.2.1 Micropartículas de quartzo

#### 3.2.1.1 Materiais e reagentes

Quartzo pulverizado, preparado a partir de um cristal de rocha (Brasil) por Rodrigues (2004) e quarteado em amostras de 50 g, foi utilizado nos estudos de flotação por ar dissolvido com o Sistema FAD n° 1 e o Sistema FAD n° 2. Uma massa específica de  $2,66 \text{ g cm}^{-3}$  foi obtida por picnometria para este material, dentro da faixa de valores relatada na literatura para quartzo ( $2,50 \text{ g cm}^{-3}$  a  $2,79 \text{ g cm}^{-3}$ ; Liley *et al.*, 1997). O diâmetro máximo ( $d_{p\_m\acute{a}x}$ ) de uma partícula com esta massa específica ( $\rho_p = 2,66 \text{ g cm}^{-3}$ ) que pode ser flotada (teoricamente) por uma microbolha

de ar com  $d_b$  igual a 100  $\mu\text{m}$  em água ( $\rho_l = 0,998 \text{ g cm}^{-3}$  a 293 K) foi calculado (Equação 2) em 84  $\mu\text{m}$ .

Soluções aquosas de um coletor de flotação comercial (Flotigam EDA, Clariant<sup>®</sup>) nas concentrações de 200  $\text{mg dm}^{-3}$  (1  $\text{mmol dm}^{-3}$ ) e 100  $\text{mg dm}^{-3}$  (0,5  $\text{mmol dm}^{-3}$ ) foram preparadas com água deionizada para uso no Sistema FAD n° 1 e Sistema FAD n° 2, respectivamente. Os sistemas experimentais de FAD utilizados no presente trabalho são descritos em detalhe na seção 3.2.1.2. O coletor corresponde a uma alquiléterpropilenoamina (*alkyl ether propylene amine*) com fórmula química  $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , parcialmente neutralizada com ácido acético (i.e. sal de amina) (Clariant<sup>®</sup>, Technical Bulletin, Div. Functional Chemicals / Mining). As concentrações de coletor utilizadas encontram-se bem abaixo da concentração micelar crítica (13  $\text{mmol dm}^{-3}$ ) relatada na literatura (Ata e Jameson, 2005) para outro tipo de amina (dodecilamina). Um espumante (tensoativo) comercial (DF 250, Dowfroth<sup>®</sup>) foi empregado no Sistema FAD n° 1 para obter-se melhor controle da distribuição de tamanho de bolhas através da diminuição do fenômeno de coalescência (Cho e Laskowski, 2002; Hernandez-Aguilar *et al.*, 2006). O espumante DF 250 é um mono alquil éter de óxido de propileno (*mono-alkyl ether of propylene oxide*) com fórmula química  $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_4\text{OH}$  e massa molar de 264,37  $\text{g mol}^{-1}$  (Laskowski *et al.*, 2003). A concentração de DF 250 utilizada (10  $\text{mg dm}^{-3}$ ) encontra-se acima da sua concentração crítica de coalescência (CCC) de aproximadamente 9  $\text{mg dm}^{-3}$  (Grau *et al.*, 2005; Laskowski *et al.*, 2003), acima da qual a coalescência entre bolhas é supostamente prevenida (Cho e Laskowski, 2002; Grau e Heiskanen, 2005; Grau *et al.*, 2005). Água de abastecimento público (Porto Alegre, RS, Brasil) e água deionizada foram utilizadas para os estudos de FAD utilizando o Sistema FAD n° 1 e o Sistema FAD n° 2, respectivamente.

### 3.2.1.2 Metodologia

#### 3.2.1.2.1 Caracterização

Fotomicrografias digitais das partículas de quartzo foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL<sup>®</sup> JSM-5800), juntamente com análises da composição química elementar por EDX (*Energy Dispersion X-Ray*). Com o objetivo de analisar as partículas no MEV, 50 g de quartzo pulverizado foram misturados com 30  $\text{cm}^3$  de resina epóxi e 4  $\text{cm}^3$  de

endurecedor, sendo a mistura posteriormente colocada em dois moldes cilíndricos idênticos. Os produtos (secos) foram polidos e as seções transversais resultantes foram analisadas. Um total de sete fotomicrografias foi obtido e o percentual de  $\text{SiO}_2$ , assim como o de possíveis contaminantes inorgânicos, foi analisado para diversas partículas de distintos tamanhos.

A determinação da distribuição de tamanho das bolhas utilizadas nos estudos de FAD com partículas de quartzo (Sistema FAD n° 1) foi feita através da técnica LTM-BSizer (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003). As imagens das bolhas foram processadas e analisadas conforme a metodologia original (AP) da técnica.

A Figura 6 mostra esquematicamente o Sistema FAD n° 1, consistindo basicamente de uma coluna de flotação cilíndrica de acrílico transparente ( $7,7 \text{ dm}^3$  de capacidade, 2 m de altura e 7 cm de diâmetro interno), acessórios (bombas, tanques, etc.) e o sistema LTM-BSizer (tubulação de amostragem/câmara horizontal de visualização das bolhas, microscópio óptico, câmera fotográfica digital, fonte de luz e unidade de processamento/análise das imagens).

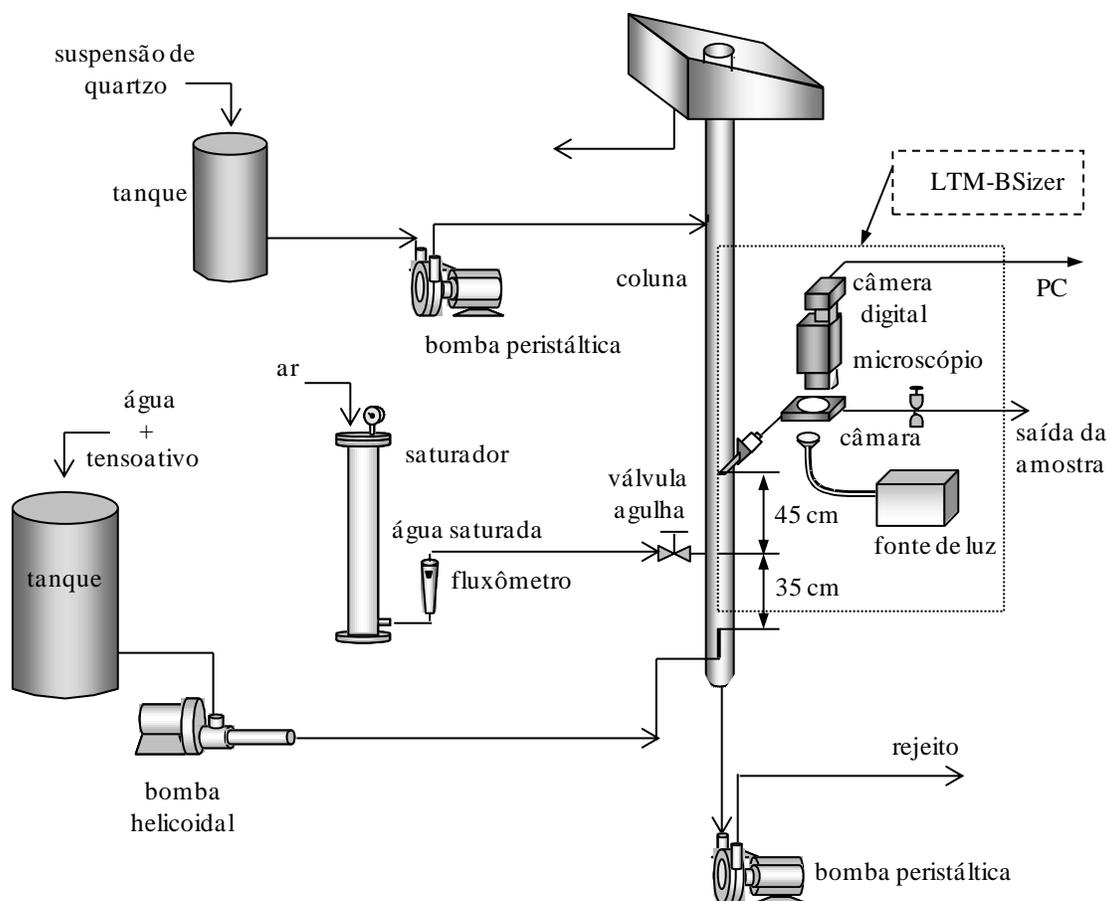


Figura 6. Representação esquemática do sistema experimental (Sistema FAD nº 1) utilizado na flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo com bolhas caracterizadas pela técnica LTM-BSizer.

As microbolhas, geradas pela despressurização da água saturada com ar proveniente do saturador, foram conduzidas à coluna de flotação a 45 cm acima da sua base (35 cm acima do ponto de entrada da “solução de diluição”). A amostragem para determinação da DTB pela técnica LTM-BSizer foi realizada em um ponto 90 cm acima da base da coluna.

A solução de tensoativo (espumante DF 250) em uma concentração de  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ , preparada em um tanque de  $45 \text{ dm}^3$  (30 cm de diâmetro), foi conduzida por uma bomba helicoidal (Netzsch® 3NU10) ao vaso saturador ( $7 \text{ dm}^3$  de capacidade, 10 cm de diâmetro e 1,2 m de altura). Ar comprimido foi injetado no saturador a fim de obter-se a saturação da solução aquosa com ar a uma pressão interna ( $P_{sat}$ ) de 294 kPa (manométrica), controlada por um filtro-regulador (Bell air® FR 12-20). Após o tempo de saturação (30 minutos, modo batelada), a

solução resultante foi injetada na coluna a uma vazão ( $Q_{sat}$ ) de  $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  através de uma válvula agulha de 6,35 mm (1/4”), sendo formada a população de microbolhas.

A solução de tensoativo (DF 250) foi alimentada como uma “solução de diluição” à coluna de flotação, em uma vazão de  $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $Q_{dil}$ ), para diminuir a concentração de bolhas de ar no seu interior, assegurando uma aquisição adequada de imagens de bolhas pela técnica LTM-BSizer (Rodrigues, 2004). A vazão ( $Q_{rej}$ ) de rejeito (saída inferior da coluna) foi controlada por uma bomba peristáltica (conjunto motor/bomba, HDA<sup>®</sup> AC-28 / Weg<sup>®</sup> 71191) conectada a um variador de frequência (Weg<sup>®</sup> CFW 08), o qual por sua vez foi controlado por computador através do *software* Weg<sup>®</sup> SuperDrive (versão 5.40). Após estabilização do sistema (> 2 minutos), cinco fotografias de bolhas capturadas no visor horizontal foram obtidas antes de cada réplica de flotação. A distribuição de tamanho de bolhas e os diâmetros médios (superfície-volume e aritmético; Allen, 2003) foram obtidos a partir dos dados classificados de tamanho de bolha (i.e. em intervalos de tamanho) e dos dados brutos (i.e. todos os diâmetros das bolhas individuais), respectivamente.

### 3.2.1.2.2 Flotação por ar dissolvido

A flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 1) de partículas de quartzo foi conduzida utilizando-se distintas quantidades de coletor (amina). Uma suspensão aquosa (“polpa”) de quartzo foi preparada em um recipiente cilíndrico (acrílico transparente) misturando-se 10 g do material pulverizado em  $1,5 \text{ dm}^3$  da solução de tensoativo (DF 250). A suspensão resultante, mantida em agitação por um agitador magnético e com uma concentração de  $6,7 \text{ g dm}^{-3}$  (0,67 % em massa), foi condicionada durante 5 minutos com uma solução aquosa da amina visando atingir a relação mássica amina/quartzo desejada (0, 0,25, 0,5, 1 e 2  $\text{mg g}^{-1}$ ). Após o condicionamento, a suspensão de quartzo foi alimentada à coluna de flotação (a 1/3 do topo), utilizando uma bomba peristáltica (MasterFlex<sup>®</sup> Easyload LS), em uma vazão de  $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Um volume de  $0,2 \text{ dm}^3$  da solução de tensoativo foi utilizado adicionalmente para lavar o tanque de condicionamento antes do término da alimentação da suspensão. O tempo de flotação (incluindo o tempo de alimentação da suspensão) foi fixado em 4 minutos, sendo mantido constante o nível de líquido/espuma no topo da coluna através do controle da vazão de rejeito ( $Q_{rej}$ ). A razão (mássica) ar/sólidos para o Sistema FAD n° 1 foi calculada em 0,52 %.

Após o término da flotação, o material flotado (espuma mineralizada) foi coletado em um béquer para análise da distribuição (volumétrica) de tamanho de partícula (DTP), realizada em um granulômetro a laser (CILAS<sup>®</sup> 1064) em meio aquoso. A DTP da alimentação de quartzo também foi analisada utilizando-se 0,5 g de quartzo pulverizado proveniente da mesma amostra (50 g) das réplicas da flotação. Ultrassom foi aplicado no interior do equipamento de difração de laser (durante 30 segundos) para assegurar a adequada dispersão das partículas antes das medidas de DTP. Todo o material flotado foi posteriormente filtrado em papel filtro (QUALY<sup>®</sup>, maioria dos poros com tamanho de 14 µm), seco em estufa a 373 K e pesado na temperatura ambiente. Os experimentos de flotação foram realizados em duplicata, em temperatura ambiente ( $297 \pm 1$  K) e no *pH* da solução de tensoativo ( $6,2 \pm 0,5$ ).

As curvas de distribuição (volumétrica) de tamanho de partícula (DTP), obtidas para a alimentação e os flotados de quartzo através da análise granulométrica (percentual volumétrico passante acumulado versus tamanho de partícula, i.e.  $V = f(d_p)$ ), foram convertidas em curvas de percentual volumétrico ( $v_i$ ) entre dois tamanhos de partícula (intervalo de tamanho com diâmetro médio  $d_{pi}$ ) versus  $d_{pi}$  e, posteriormente, na correspondente curva de massa ( $m_i$ ) versus  $d_{pi}$  utilizando a Equação 9,

Equação 9.

$$m_i = \frac{v_i}{100} m_{total}$$

onde  $m_{total}$  é a massa total das partículas de quartzo na amostra (alimentação ou flotado). A massa específica do material (quartzo) foi considerada constante e independente do tamanho de partícula. A recuperação mássica percentual ( $R_i$ ) do flotado para cada intervalo de tamanho de partícula (com diâmetro médio  $d_{pi}$ ) foi calculada pela Equação 10,

Equação 10.

$$R_i = 100 \frac{m_{i\_flot}}{m_{i\_alim}}$$

onde  $m_{i\_flot}$  é a massa de partículas de quartzo flotadas no intervalo de tamanho  $i$  e  $m_{i\_alim}$  é a massa de partículas da alimentação para o mesmo intervalo.

A recuperação por flotação real ( $R_{i_t}$ ) foi determinada para cada intervalo  $i$  de tamanho de partícula baseada no método de Trahar (George *et al.*, 2004), o qual consiste em calcular a diferença entre os valores de recuperação obtidos no experimento de flotação com coletor (amina) e espumante (DF 250) e no correspondente experimento na presença somente do espumante, expressa na Equação 11,

Equação 11.

$$R_{i_t} = R_i - R_{i_0}$$

onde  $R_{i_0}$  é a recuperação mássica para o intervalo de partícula  $i$  obtida na ausência de coletor (concentração de amina igual a zero). O valor calculado de  $R_{i_t}$  consiste em uma estimativa da probabilidade de captura de partículas com tamanho dentro da faixa (estreita) do intervalo  $i$  de tamanho de partícula (com diâmetro médio  $d_{pi}$ ), sendo proporcional à correspondente eficiência de captura (Reay e Ratcliff, 1973).

A recuperação mássica total de quartzo ( $R_{total}$ ), calculada como a razão entre os valores de  $m_{total}$  do flotado e da alimentação, foi obtida para cada concentração ( $C$ ) de coletor utilizada. Uma estimativa teórica da adsorção de coletor (amina) na interface quartzo/solução foi conduzida levando-se em conta as seguintes considerações:

- Adsorção na interface quartzo/solução de todas as moléculas de coletor inicialmente presentes na solução aquosa;
- Área (seção transversal) do grupamento polar (catiônico) da molécula de amina:  $0,23 \text{ nm}^2$  por molécula. Este valor corresponde à área ocupada por uma molécula de dodecilamina adsorvida (*closed-packed*) na superfície de sílica (Ata e Jameson, 2005), a qual é um coletor similar (amina) ao utilizado no presente trabalho. Um valor similar ( $0,234 \text{ nm}^2$  por molécula) foi relatado por Chernyshova *et al.* (2000) para alquilaminas de cadeia longa adsorvidas em quartzo;
- Massa molar da amina:  $201,35 \text{ g mol}^{-1}$ . De acordo com os fabricantes (Clariant<sup>®</sup>, Technical Bulletin, Div. Functional Chemicals / Mining), o coletor utilizado possui 8 a 10 carbonos (iso-C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) no grupo R de sua estrutura molecular R-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>;

- Superfície específica do quartzo:  $0,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (medida por adsorção de  $\text{N}_2$  - modelo BET - em equipamento Quantachrome Instruments<sup>®</sup> / Autosorb 1). Um valor de  $0,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  foi utilizado por Ata e Jameson (2005) ao trabalhar com partículas de quartzo com um diâmetro médio de Sauter de  $7 \mu\text{m}$ . Ainda, um valor similar de  $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , medido por adsorção de nitrogênio (modelo BET), para quartzo moído foi relatado por Pavlovic e Brandao (2003). A superfície específica calculada a partir da DTP volumétrica medida para as partículas de quartzo (utilizado no presente trabalho) foi  $0,63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (considerando a massa específica do quartzo igual a  $2,66 \text{ g cm}^{-3}$  e partículas como esferas não-porosas);

Um procedimento similar para estimar a quantidade de amina (dodecilamina) requerida para formação de uma monocamada em partículas de quartzo foi também relatado por Ata e Jameson (2005).

O Sistema FAD n° 2 consistiu em uma célula de flotação cilíndrica de bancada, com capacidade de  $2 \text{ dm}^3$  (construída em acrílico transparente, 32 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno), e um vaso saturador (Figura 7).

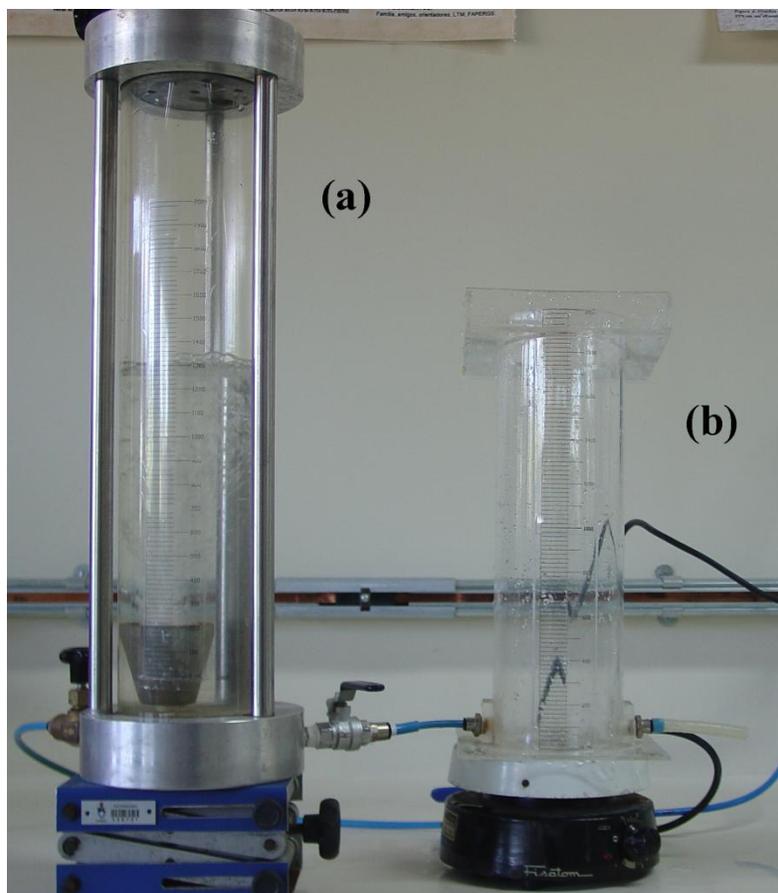


Figura 7. Sistema experimental (Sistema FAD n° 2) utilizado na flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo. (a) saturador (b) célula de flotação.

Água deionizada foi adicionada ao vaso saturador ( $2,5 \text{ dm}^3$  de capacidade) e pressurizada com ar comprimido nas mesmas condições experimentais utilizadas no Sistema FAD n° 1. A suspensão de quartzo ( $6 \text{ g dm}^{-3}$ ) foi preparada diretamente na célula de flotação através da adição do quartzo pulverizado no volume apropriado de água ( $1,5 \text{ dm}^3$ ). O condicionamento com amina ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi conduzido da mesma forma como realizado nos estudos com o Sistema FAD n° 1.

Após condicionamento, a água saturada foi alimentada na célula de flotação, passando através de uma placa de orifício (com aproximadamente  $1,5 \text{ mm}$  de diâmetro), até que o nível de líquido no topo da célula atingisse uma marca definida (i.e. levemente acima da borda da célula cilíndrica, com a finalidade de coletar o material flotado). Uma calha externa, fixa à célula de flotação e inicialmente cheia com água até a borda da célula, foi projetada a fim de auxiliar no recolhimento das partículas flotadas (espuma mineralizada). A flotação foi conduzida por 4 minutos e o material flotado recolhido foi analisado para determinação de sua massa total e DTP

volumétrica, utilizando o mesmo procedimento descrito para os experimentos com o Sistema FAD n° 1. A distribuição (volumétrica) de tamanho de partículas da alimentação de quartzo (pulverizado) foi também determinada. No entanto, não foi feita a aplicação de ultrassom nas medidas de DTP para o Sistema FAD n° 2. As análises de DTP obtidas para ambos os sistemas experimentais (Sistema FAD n° 1 e Sistema FAD n° 2) em uma mesma concentração de coletor ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ) mostraram não haver diferença estatística significativa (análise de variância de um fator) entre os diâmetros médios volumétricos (*volume-moment*) das partículas flotadas utilizando-se ( $16,9 \pm 2,2 \text{ }\mu\text{m}$ ) ou não ( $17,9 \pm 0,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) ultrassom.

Resultados similares foram também observados entre os diâmetros médios volumétricos das partículas de quartzo da alimentação ( $13,1 \pm 0,6 \text{ }\mu\text{m}$  com ultrassom e  $13,6 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  sem ultrassom). Ainda, estas condições de ausência de agregação entre as partículas de quartzo são também suportadas por testes complementares (não mostrados), os quais indicaram não haver diferença significativa entre o comportamento de sedimentação das suspensões de quartzo na ausência e na presença de coletor ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Os experimentos de flotação foram realizados em duplicata, na temperatura ambiente ( $296 \pm 1 \text{ K}$ ) e no *pH* da suspensão de quartzo ( $6,0 \pm 0,2$ ). A análise dos dados foi conduzida de forma idêntica à análise descrita para os resultados obtidos com o Sistema FAD n° 1 (Equação 9, Equação 10 e Equação 11). A razão (mássica) ar/sólidos para o Sistema FAD n° 2 foi calculada em 0,36 %.

### 3.2.2 Partículas esféricas de sílica coloidal ( $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) monodispersas

#### 3.2.2.1 Materiais e reagentes

Partículas esféricas de sílica (Angstromsphere<sup>®</sup>, Fiber Optic Center, Inc.) com tamanho ( $d_p$ ) nominal de  $1,0 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$  (monodispersas) foram utilizadas nos estudos de flotação por ar dissolvido com o Sistema FAD n° 3. De acordo com o fabricante, estas partículas são puras ( $> 99,9 \%$   $\text{SiO}_2$  amorfo) e não-porosas, possuindo uma massa específica de aproximadamente  $2 \text{ g cm}^{-3}$ . O diâmetro máximo ( $d_{p\_máx}$ ) de uma partícula com esta massa específica ( $\rho_p = 2,00 \text{ g cm}^{-3}$ ) que pode ser flotada (teoricamente) por uma microbolha de ar com  $d_b$  igual a  $100 \text{ }\mu\text{m}$  em água ( $\rho_l = 0,998 \text{ g cm}^{-3}$  a  $293 \text{ K}$ ) foi calculado (Equação 2) em  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Trimetilclorosilano (*chlorotrimethylsilane*, redestilado, > 99 %, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) e ciclohexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, anidro, > 99,5 %, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foram utilizados no tratamento superficial (hidrofobização) das partículas esféricas de sílica. Ciclohexano também foi utilizado na caracterização da hidrofobicidade das partículas esféricas por ascensão capilar (técnica de Washburn).

Membranas filtrantes com abertura de 0,45 µm (47 mm, Schleicher & Schuell<sup>®</sup>) foram utilizadas para filtração das suspensões aquosas de sílica ( $d_p$  igual a 1 µm) nos experimentos de FAD e flotação em filme.

Água de alta pureza (Tipo I, MilliQ<sup>®</sup> Element, Millipore), com resistividade maior que 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup> (a 298 K), foi utilizada no preparo das suspensões aquosas de partículas esféricas de sílica (1 µm) para determinação da distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta, assim como do ângulo de contato (hidrofobicidade) das mesmas (ascensão capilar).

Água utilizada nos estudos de FAD com esferas de sílica (Sistema FAD n<sup>o</sup> 3) correspondia a água de abastecimento público purificada (com condutividade elétrica final menor que 3-4 µS cm<sup>-1</sup>) pelas seguintes etapas de tratamento: adsorção em filtro granular de carvão ativado, abrandamento em resina de troca-iônica e deionização por osmose reversa. Esta foi armazenada em um frasco de vidro (fechado) com aproximadamente 2 dm<sup>3</sup>. A vidraria que entrava em contato direto com a água utilizada nos experimentos de FAD (i.e. célula de flotação, balões volumétricos, frasco do saturador, frasco de armazenamento da água e proveta) foi limpa pelo seguinte procedimento: (a) lavagem com água de abastecimento público e detergente (20 % em volume, Detertec<sup>®</sup>, faixa neutra, VETEC), (b) enxágüe com água de abastecimento público seguido de enxágüe com água e (c) imersão em solução aquosa (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) de KOH (Quimex<sup>®</sup>, PA, > 85 %) por 2 horas, seguida de abundante imersão/enxágüe com água. Esta foi mantida com água em seu interior antes do uso. O restante da vidraria (placas de Petri, frascos para coleta do flotado/rejeito, pipeta e funil) foi limpo somente pelo procedimento correspondente às etapas (a) e (b), seguido de secagem a temperatura ambiente. Água purificada pelas etapas de tratamento acima descritas (adsorção em carvão ativado, abrandamento e deionização por osmose reversa) foi utilizada também nos experimentos de flotação em filme (*film flotation*).

### 3.2.2.2 Metodologia

#### 3.2.2.2.1 Caracterização e modificação superficial das esferas de sílica

Uma suspensão aquosa ( $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) das partículas de sílica (sem modificação superficial, denominada original) foi preparada para determinação da distribuição de tamanho de partículas através da técnica de espalhamento dinâmico de luz - DLS (*dynamic light scattering*, Zetasizer<sup>®</sup> Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.). A suspensão foi imersa em um banho ultrassônico (SONICLEAN<sup>®</sup> 120T) por 15 minutos para assegurar uma completa dispersão das partículas antes das medidas de DTP. A mesma suspensão foi também utilizada para medida (em uma célula apropriada) do potencial zeta ( $\zeta$ ) das partículas através da técnica de velocimetria laser-Doppler/espalhamento de luz com análise de fase (M3 PALS<sup>®</sup>, Zetasizer<sup>®</sup> Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.). As medidas foram conduzidas em duplicata para cada alíquota da suspensão. O *pH* das suspensões aquosas foi medido utilizando-se um medidor de *pH* da Radiometer<sup>®</sup> (PHM85, Copenhagen).

O diâmetro das partículas ( $d_p$ ) foi calculado a partir da medida da velocidade de sedimentação das mesmas em água. Uma suspensão aquosa de esferas de sílica (original) foi submetida a ultrassom por 15 minutos e a mudança de posição da “interface” suspensão/água (devido à sedimentação das partículas) foi monitorada em função do tempo em uma proveta graduada de  $100 \text{ cm}^3$ . O valor médio de velocidade de sedimentação obtido (i.e. velocidade terminal) foi convertido em diâmetro das partículas através da lei de Stokes (Shaw, 1992).

A rugosidade em escala nanométrica das partículas esféricas de sílica foi medida por microscopia de força atômica (Nanoscope IIIa, Veeco Instruments<sup>®</sup>) em modo de tapeamento (*tapping mode*<sup>®</sup>) (Gong *et al.*, 1999; Snoswell, 2003; Snoswell *et al.*, 2003), nas condições ambientes (ar) de uma sala limpa (ISO Classe 5 / FS209 Classe 100). Uma pequena quantidade de partículas (pó) foi imobilizada sobre uma fita adesiva dupla-face (previamente aderida ao disco metálico do AFM) para realização das medidas (Snoswell, 2003). Imagens com tamanho de varredura (*scan size*) decrescente foram capturadas para garantir que a ponta do cantilever estivesse direcionada exatamente acima da superfície de uma partícula durante as medidas. As imagens obtidas com um maior tamanho de varredura foram utilizadas também para estimar o diâmetro das partículas de sílica (aplicando-se um modelo geométrico referente a uma “tampa”

esférica), assim como para verificar a forma esférica das mesmas. Os dados de AFM (*tapping mode*<sup>®</sup>) foram analisados utilizando-se o *software* específico para microscopia de sonda de varredura WSxM (4.0 Develop 9.3, Nanotec Electronica SL).

Fotomicrografias digitais das partículas de sílica foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de verificar a forma esférica e a monodispersão de tamanho ( $d_p = 1 \mu\text{m}$ ) das mesmas.

A umidade da amostra de sílica (original) foi avaliada por meios gravimétricos (Englert e Rubio, 2005; Muster *et al.*, 2001). Uma quantidade do material (0,5 g) foi seca em estufa a temperatura constante de 110°C por um período de 24 h. O material seco foi resfriado em um dessecador (30 minutos) e sua massa foi monitorada em balança analítica ( $\pm 0,1 \text{ mg}$ ) para diversos instantes de tempo, obtendo-se a cinética de adsorção de umidade do ar pelo material. A diferença entre a massa do material seco (primeiro instante de tempo após a retirada do material do dessecador) e a massa do material úmido em equilíbrio com o ambiente (último instante de tempo) foi utilizada para o cálculo da umidade (base úmida) da amostra original. O procedimento experimental foi realizado em duplicata.

A superfície específica das partículas de sílica (amostra original) foi determinada por adsorção de  $\text{N}_2$  (modelo BET) em um equipamento Autosorb –1 (Quantachrome Instruments<sup>®</sup>).

A modificação superficial (hidrofobização) das partículas esféricas de sílica foi feita através da reação de metilação com trimetilclorosilano (vide seção 2.3.2) em solução com ciclohexano (Blake e Ralston, 1985; Snoswell *et al.*, 2003). Uma quantidade (10 g) de partículas (pó previamente seco a 383 K por 2 horas) foi dispersa por agitação manual em uma solução de TMCS ( $2,5 \text{ cm}^3$ ) em ciclohexano ( $100 \text{ cm}^3$ ) por um período de 3 horas. Posteriormente, o sobrenadante foi separado das partículas sedimentadas com o auxílio de uma seringa e as partículas foram redispersas em ciclohexano ( $\sim 60 \text{ cm}^3$ ). Este procedimento de “lavagem” das partículas com ciclohexano foi realizado por um total de cinco vezes com o objetivo de retirar qualquer excesso de TMCS que não reagiu com as partículas de sílica. O procedimento foi realizado no interior de uma *glove bag* com  $\text{N}_2$  gasoso, sendo a vidraria previamente seca em estufa (383 K por 2 horas), i.e. evitando contato do TMCS com umidade do ar e conseqüente redução da eficiência de reação de metilação (Butt *et al.*, 2005). Por fim, as partículas foram secas em estufa (383 K por 2 horas) e armazenadas em um frasco fechado de vidro antes do uso.

A hidrofobicidade das partículas de sílica (amostras original e metilada) foi verificada pelas técnicas de flotação em filme e ascensão capilar (técnica de Washburn). A flotação em filme (Diao e Fuerstenau, 1991; Fuerstenau *et al.*, 1991; Muster *et al.*, 2001) consiste basicamente em espalhar uma quantidade do material pulverizado em uma superfície quiescente de um líquido e medir subsequente as frações liofóbica (i.e. partículas retidas na interface ar-líquido) e liofílica (i.e. partículas imersas no líquido). Um funil de vidro com uma zona cilíndrica (10 cm de diâmetro x 1 cm de altura) na parte superior e uma torneira (Teflon<sup>®</sup>) no fundo foi projetado e construído com base no sistema utilizado por Fuerstenau *et al.* (1991). Um volume (170 cm<sup>3</sup>) de água foi adicionado ao funil e 0,1 g de amostra das partículas (pó) foi espalhada gentilmente na superfície do líquido em repouso. Após um tempo de 5 minutos, 70 cm<sup>3</sup> de líquido (com partículas sedimentadas no fundo do funil) foi retirado pela torneira e recolhido em frasco de vidro, consistindo na fração liofílica (i.e. hidrofílica) das partículas. O restante (100 cm<sup>3</sup>) foi subsequente retirado do funil pela torneira e recolhido em outro frasco (fração liofóbica - hidrofóbica - da amostra). As frações hidrofílica/hidrofóbica foram filtradas com membrana de 0,45 µm e pesadas (após secagem a 383 K por 2 horas e resfriamento em temperatura ambiente por > 20 h) em balança analítica para determinação da massa total de partículas em cada fração. Os experimentos foram realizados em triplicata.

O método da ascensão capilar (também chamado de técnica de Washburn) consiste basicamente no monitoramento da ascensão de um líquido através de um leito de partículas (em um tubo capilar vertical), das quais se deseja medir a hidrofobicidade ou ângulo de contato (Diggins *et al.*, 1990; Lazghab *et al.*, 2005; Muster *et al.*, 2001; Sarrot *et al.*, 2007; Subrahmanyam *et al.*, 1996). Partículas esféricas de sílica (material em pó) foram adicionadas a um tubo capilar de vidro de diâmetro interno de 1,1-1,2 mm (parede com espessura de 0,2 mm) e comprimento de 75 mm (Chase Scientific Glass<sup>®</sup>, Inc., Rockwood, EUA), contendo um “plug” de papel-lenço (Kleenex<sup>®</sup>) com 2-3 mm de altura na sua extremidade inferior. O leito de partículas (com 4 cm de altura) foi formado por sucessivas adições do material ao tubo capilar, seguidas de batidas manuais (20x) no mesmo para obtenção de uma distribuição mais uniforme das partículas no volume do leito.

Após contato da parte inferior do tubo capilar (contendo o leito de partículas) com o reservatório de líquido, o tempo ( $t$ ) necessário para que o menisco do líquido atingisse alturas ( $H$ ) específicas no tubo (marcas externas de 5, 10, 15, 20 e 25 mm) foi monitorado. Para cada

réplica da medida, a inclinação  $(\Delta H^2/\Delta t)$  da curva de altura ao quadrado ( $H^2$ ) versus tempo ( $t$ ) foi obtida por regressão linear simples. As medidas foram realizadas utilizando água (líquido não-molhante, *non-wetting liquid*) e ciclohexano (líquido molhante, *wetting liquid*), sendo conduzidas em triplicata para cada líquido e amostra de sílica (original e metilada). O ângulo de contato de avanço  $\theta_a$  (referente à água, i.e. líquido não-molhante) das partículas no leito foi calculado segundo a Equação 12 (Muster *et al.*, 2001; Subrahmanyam *et al.*, 1996),

Equação 12.

$$\cos \theta_a = \frac{\left(\frac{\Delta H^2}{\Delta t}\right)_{\text{água}} \gamma_{\text{hexano}} \mu_{\text{água}}}{\left(\frac{\Delta H^2}{\Delta t}\right)_{\text{hexano}} \gamma_{\text{água}} \mu_{\text{hexano}}}$$

onde  $(\Delta H^2/\Delta t)_{\text{água}}$  e  $(\Delta H^2/\Delta t)_{\text{hexano}}$  são as inclinações  $(\Delta H^2/\Delta t)$  médias das curvas de altura ao quadrado ( $H^2$ ) versus tempo ( $t$ ) obtidas utilizando água e ciclohexano, respectivamente.  $\gamma_{\text{água}}$  e  $\gamma_{\text{hexano}}$  são os valores de tensão superficial da água (72,8 mN m<sup>-1</sup> a 293 K; Vázquez *et al.*, 1995) e ciclohexano (24,81 mN m<sup>-1</sup> a 293 K; Lam e Benson, 1970), respectivamente.  $\mu_{\text{água}}$  e  $\mu_{\text{hexano}}$  são os valores de viscosidade (dinâmica) da água (1,00x10<sup>-3</sup> N s m<sup>-2</sup> a 293 K; Tilton, 1997) e ciclohexano (0,980x10<sup>-3</sup> N s m<sup>-2</sup> a 293 K; Liley *et al.*, 1997), respectivamente.

### 3.2.2.2 Flotação por ar dissolvido

O sistema experimental (Sistema FAD n° 3), utilizado na flotação por ar dissolvido das partículas esféricas de sílica de 1 µm (original e metilada), consistiu basicamente em uma célula cilíndrica de flotação de bancada, com uma válvula “T” de três vias, e um saturador de aço inox (Figura 8).

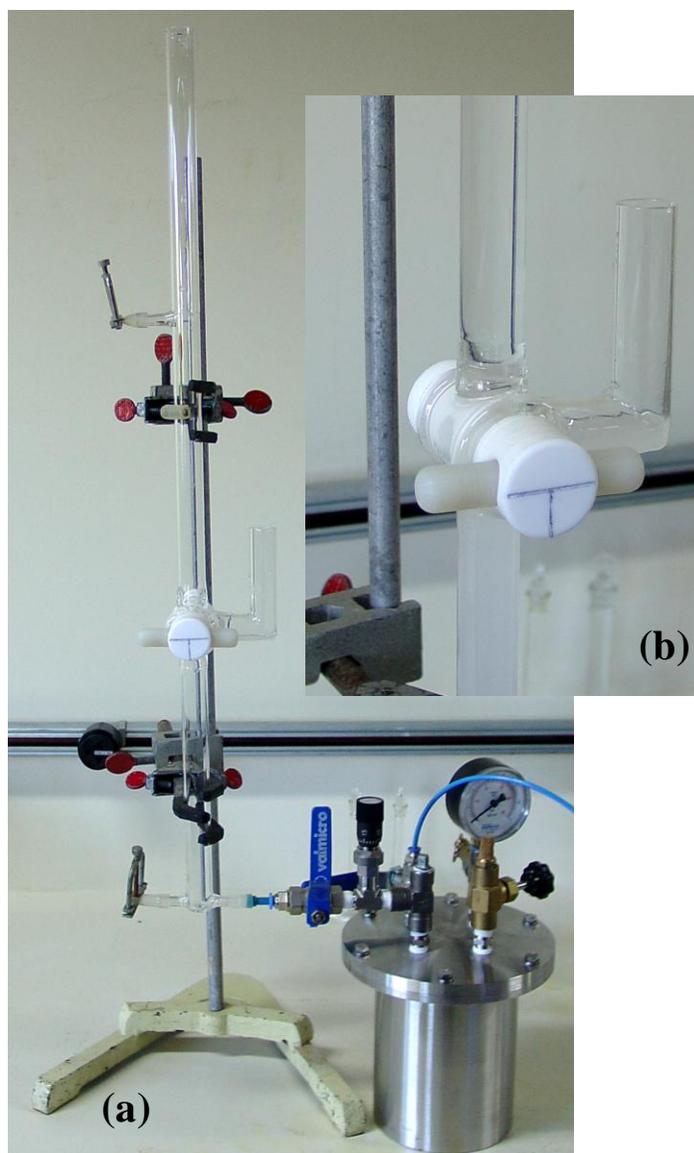


Figura 8. Sistema experimental (Sistema FAD n° 3) utilizado na flotação por ar dissolvido de partículas esféricas de sílica ( $d_p = 1 \mu\text{m}$  nominal). (a) célula de flotação e saturador (b) detalhe da válvula “T” de três vias na célula de flotação.

A célula cilíndrica de flotação ( $140 \text{ cm}^3$ , 16 mm de diâmetro interno e 70 cm de altura), construída em vidro com uma válvula “T” de três vias em Teflon<sup>®</sup> (Figura 8b), foi projetada com base nas células de flotação para estudos de flotação com bolhas únicas (*single bubbles*) relatadas na literatura (Dai *et al.*, 1998b; Ralston *et al.*, 2002; Sarrot *et al.*, 2007). A válvula de três vias possui o objetivo de possibilitar a formação de uma coluna de água acima da suspensão inicial das partículas, separando a célula de flotação em três zonas distintas: (a) zona inferior (25

cm): suspensão de partículas e entrada de água saturada proveniente do vaso saturador; (b) zona intermediária (20 cm): coluna de água para minimização do arraste hidrodinâmico de partículas; (c) zona superior (25 cm): coleta das partículas flotadas (Figura 9).

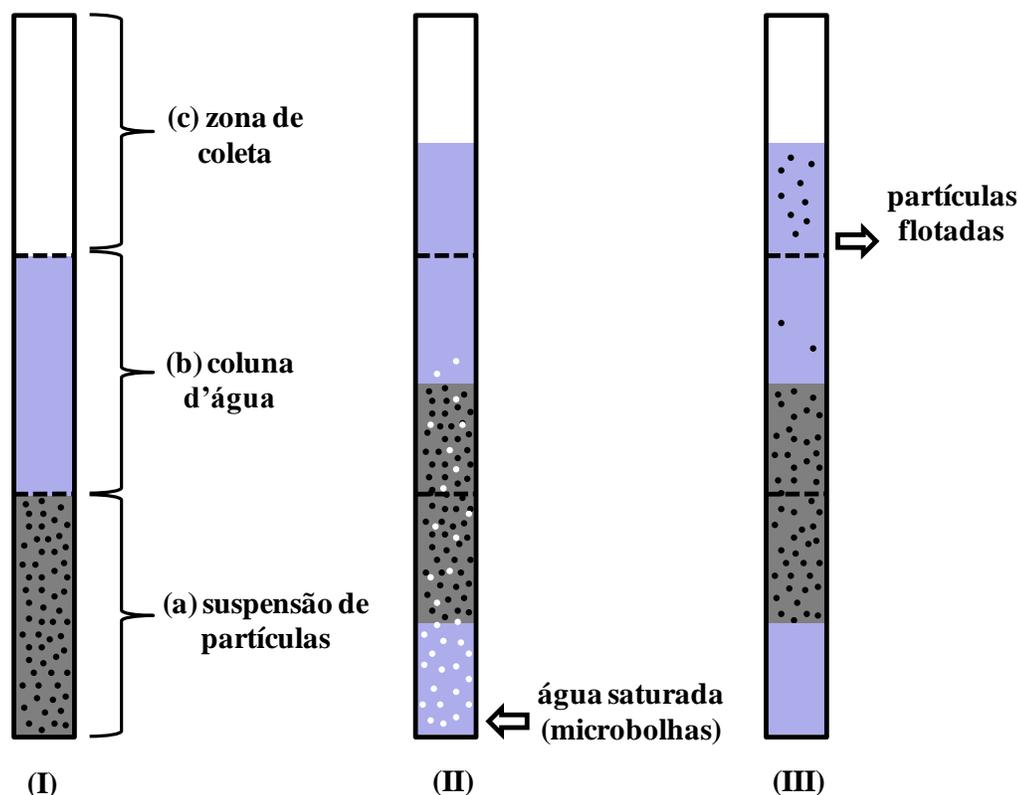


Figura 9. Representação esquemática da flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 3) de partículas esféricas de sílica ( $d_p = 1 \mu\text{m}$ ) em célula de flotação com 3 zonas distintas (a-c). I – formação de coluna d'água acima da suspensão aquosa de partículas; II – injeção de água saturada (proveniente do saturador) e formação de microbolhas; III – coleta das partículas flotadas.

O vaso saturador (Figura 8a), construído em aço inoxidável, foi projetado e construído com a finalidade de conter no seu interior um recipiente cilíndrico de vidro (capacidade de 800  $\text{cm}^3$ , 12 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno) para saturação da água com ar comprimido (i.e. evitando contaminações do líquido no contato com materiais de difícil limpeza normalmente utilizados em saturadores). Um borbulhador de ar e uma tubulação (para transferência da água saturada do saturador para a célula de flotação) em aço inox foram anexados à tampa do saturador, juntamente com uma válvula (Swagelok® SS-4-MG2-LL-MH) de ajuste micrométrico da abertura para passagem da água saturada.

Uma suspensão de partículas, contendo a massa de sílica desejada, foi preparada em um balão volumétrico de 50 cm<sup>3</sup>, sendo colocada em um banho ultrassônico (Thornton® T50) por 10 minutos para completa dispersão das partículas no meio aquoso antes da flotação. O vaso saturador, contendo 600 cm<sup>3</sup> de água no frasco de vidro, foi fechado e conectado à entrada da célula de flotação usando-se um pequeno pedaço de mangueira de silicone. A abertura da válvula micrométrica foi ajustada (na posição correspondente a 3 voltas abertas) e mantida fixa para todos os experimentos de FAD. Ar comprimido foi injetado no saturador através do borbulhador visando obter-se a saturação da água com ar na pressão interna ( $P_{sat}$ ) desejada após um período de 30 minutos (modo batelada). A suspensão foi adicionada à célula de flotação pela entrada lateral (Figura 8b) da mesma, com a válvula de três vias mantendo fechada a parte superior (zonas intermediária e superior) da célula. Cuidado foi tomado para retirar qualquer bolha de ar presa na célula (na pequena mangueira de silicone) antes da entrada das bolhas na FAD.

Uma coluna de água (45 cm<sup>3</sup>) foi adicionada na zona intermediária da célula, sendo posteriormente (5 minutos antes do término da saturação) mudada a posição da válvula de três vias para conectar a zona inferior (suspensão) com a zona intermediária (água), sem ocorrência de mistura entre as mesmas. Após o tempo de saturação, a válvula-esfera (a jusante da válvula micrométrica) foi aberta, permitindo a alimentação da água saturada na entrada inferior da célula de flotação até o volume desejado (controlado por marcas externas na zona superior da célula). Microbolhas típicas de FAD foram formadas no interior da célula e o tempo total de flotação foi mantido fixo em 5 minutos. O material flotado (zona superior da célula de flotação) e o material não-flotado/rejeito (zona inferior e intermediária) foram retirados pelas respectivas saídas laterais da célula (vide Figura 8) e coletados em frascos de vidro. As frações flotado/rejeito foram filtradas com membrana de 0,45 µm e pesadas (após secagem a 383 K por 2 horas e resfriamento em temperatura ambiente por > 20 h) em balança analítica para determinação da massa total de partículas em cada fração.

Na primeira série de experimentos de FAD com as partículas de sílica (amostras original e metilada), o volume de água saturada adicionado à célula de flotação foi variado (10, 20, 30 e 40 cm<sup>3</sup>), mantendo-se constante a pressão de saturação ( $P_{sat} = 294$  kPa, manométrica) e a concentração de partículas na suspensão aquosa (3 g dm<sup>-3</sup>; 150 mg em 50 cm<sup>3</sup>). Nestas condições, o valor máximo da razão (mássica) ar/sólidos para o Sistema FAD n° 3 foi calculado em 1,73 % (40 cm<sup>3</sup> de água saturada). Estes experimentos foram realizados em duplicata.

Em uma segunda série de experimentos (projeto experimental  $2^k$ ;  $k = 3$ ), o volume de água saturada adicionado à célula de flotação foi mantido constante ( $10 \text{ cm}^3$ ), variando-se a pressão de saturação ( $P_{sat} = 294 \text{ kPa}$  e  $490 \text{ kPa}$ , manométrica), a hidrofobicidade das partículas de sílica (original e metilada) e a concentração de partículas na suspensão aquosa ( $3 \text{ g dm}^{-3}$  e  $6 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $150 \text{ mg}$  e  $300 \text{ mg}$  em  $50 \text{ cm}^3$ ). Tais experimentos foram realizados em triplicata.

Nos experimentos de FAD realizados com um volume fixo de água saturada (planejamento fatorial  $2^k$ ), a massa total de partículas flotadas foi também determinada através da medida da turbidez (Merck® SQ 118) da suspensão aquosa de material flotado. Esta medida foi necessária tendo em vista que a massa flotada nestas condições experimentais (i.e. volume de água saturada de  $10 \text{ cm}^3$ ) era extremamente baixa para uma medida precisa em balança analítica. Desta forma, uma curva de calibração da concentração de partículas ( $\text{g dm}^{-3}$ ) versus turbidez (NTU) das suspensões foi obtida (dados não mostrados) dentro da faixa de concentração utilizada.

Os resultados obtidos (i.e. valores de recuperação mássica, dada pela relação massa de partículas flotadas/massa total de partículas) foram comparados com valores correspondentes previstos por dois modelos teóricos: (a) “mistura total” e (b) captura bolha-partícula por flotação real. O modelo (a), denominado mistura total, consistiu em calcular a recuperação mássica teórica que ocorreria na célula de flotação em condições de total turbulência após injeção das bolhas (i.e. com conseqüente mistura/dispersão completa das partículas nas três zonas da célula de flotação, vide Figura 9). Neste caso, a recuperação mássica é simplesmente dada pela recuperação de água no sistema (i.e. volume de água no flotado/volume total de água na célula de flotação). Os valores obtidos pelo modelo (a) servem como valores-limites (“tetos”) teóricos de recuperação por “arraste” das partículas à zona de coleta em cada condição experimental. No modelo (b), uma estimativa teórica da massa (e correspondente recuperação mássica) de partículas flotadas por um mecanismo (convectivo) de captura bolha-partícula (i.e. flotação real) foi realizada, utilizando-se um procedimento de cálculo baseado no artigo de Sarrot *et al.* (2007) e nas seguintes considerações/simplificações:

- Todas as partículas esféricas de sílica possuem diâmetro ( $d_p$ ) de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  e massa específica de  $2 \text{ g cm}^{-3}$  (i.e. valores nominais fornecidos pelo fabricante do material). Desta forma, a partir da massa total de sílica utilizada, foi calculado o número total de partículas na suspensão aquosa no início da flotação;

- As bolhas de ar passam por uma região cilíndrica com 16 mm de diâmetro (i.e. diâmetro interno da célula de flotação) e altura de 25 cm (i.e. zona inferior da célula contendo a suspensão das partículas);
- Todas as bolhas possuem diâmetro ( $d_b$ ) de 50  $\mu\text{m}$ . Este valor é bastante próximo ao valor de diâmetro médio aritmético ( $56 \pm 3 \mu\text{m}$ ) medido pela técnica LTM-BSizer para bolhas de FAD obtidas em condições experimentais similares ( $P_{sat} = 294 \text{ kPa}$ , ver item 4.2.1);
- O volume total de ar produzido na FAD, gerado pela despressurização da água saturada na pressão de saturação  $P_{sat}$ , foi estimado pelo volume total de ar dissolvido no meio aquoso nas condições de saturação (i.e. eficiências de saturação e precipitação de ar iguais a 100 %). Este foi calculado a partir da lei de Henry para a dissolução de gases em líquidos (Steinbach e Haarhoff, 1998; Takahashi *et al.*, 1979). A partir do volume total de ar obtido e do diâmetro das bolhas (50  $\mu\text{m}$ ), foi calculado o número total de bolhas na FAD;
- Cada bolha gerada na FAD sobe isoladamente (*single bubble*) na região cilíndrica de flotação. Desta forma, a partir do número total de partículas no volume deslocado por uma bolha durante sua ascensão (cilindro de diâmetro igual a  $d_b$  e altura igual a 25 cm) e da eficiência de captura bolha-partícula ( $E_{cap}$ ), foi obtido o número de partículas capturadas por bolha. Multiplicando-se este número pelo número total de bolhas, o número total de partículas flotadas (e correspondente massa) foi calculado;
- A eficiência de captura bolha-partícula ( $E_{cap}$ ) é igual à eficiência de colisão bolha-partícula ( $E_{col}$ ), i.e. eficiências de união ( $E_{un}$ ) e estabilidade ( $E_{est}$ ) iguais a 1. Esta simplificação é comumente válida para partículas pequenas e hidrofóbicas interagindo com microbolhas (Dai *et al.*, 2000). A  $E_{col}$  foi calculada segundo o modelo de Yoon-Luttrell para regime de Stokes ao redor da bolha (Equação 13), apropriado para partículas pequenas (sem significativa inércia) e bolhas com número de Reynolds ( $Re_b$ )  $\ll 1$  (Dai *et al.*, 2000), sendo ambas as condições satisfeitas para a FAD das partículas de sílica utilizadas.

Equação 13.

$$E_{col} = \frac{3}{2} \left( \frac{d_p}{d_b} \right)^2$$

### 3.3 Medida direta da força de interação bolha-partícula em microscópio de força atômica

#### 3.3.1 Interação bolha-partícula hidrofílica

Um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa (Veeco Instruments<sup>®</sup>) foi empregado para medir a força de interação entre uma esfera hidrofílica e uma bolha de ar em água. Uma célula de fluido padrão (para AFM em modo de contato) foi utilizada em todas as medidas. Estas foram conduzidas sem o uso de um anel *O-Ring*, geralmente utilizado para selar a célula em uma configuração fechada (Butt *et al.*, 2005), permitindo que a técnica da sonda coloidal possa ser conduzida utilizando-se uma gota de líquido em contato com ar (Veeco Metrology Group, Digital Instruments, 2001). Esta configuração permite uma limpeza eficiente do sistema experimental, evitando potenciais fontes de contaminação provenientes dos acessórios requeridos na configuração fechada de célula de fluido (e.g. seringas, filtros, tubos, etc.). De acordo com Butt *et al.* (2005), um procedimento vigoroso de limpeza de uma célula de fluido comercial para AFM é normalmente dificultada pelo fato de que a mesma é composta de vários materiais distintos. Desta forma, qualquer simplificação na montagem e configuração da célula de fluido (i.e. com menos materiais e acessórios) torna-se importante para assegurar uma apropriada limpeza do sistema. Além disto, o alinhamento do ápice da bolha com a sonda coloidal (na extremidade do cantilever em V) é mais fácil sem o anel *O-Ring*, já que este limita o movimento horizontal (i.e. translação nos eixos *X* e *Y*) disponível da sonda com relação à bolha. O uso desta configuração (aberta) de célula de fluido para medidas da força de interação bolha-partícula via técnica da sonda coloidal é inédito com relação às correspondentes medidas relatadas na literatura. Uma representação esquemática da configuração aberta de célula de fluido utilizada é mostrada na Figura 10.

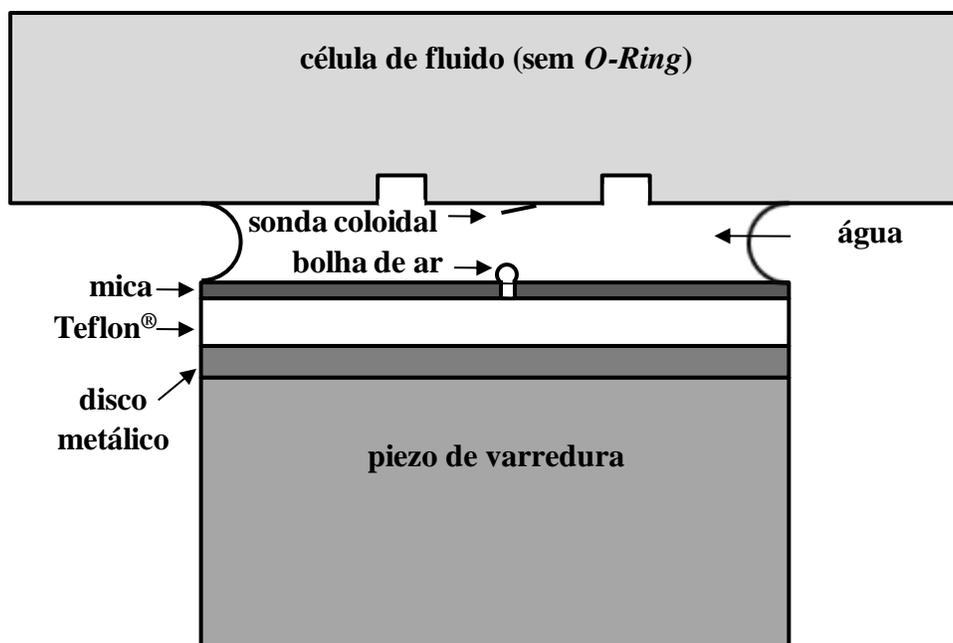


Figura 10. Representação esquemática da configuração aberta de célula de fluido utilizada para medida direta da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica (sonda coloidal) hidrofílica em água.

Um suporte de bolha (*bubble holder*), composto de uma folha fina de mica com um furo no centro, fixa a um disco de Teflon® (Fielden, 1997; Fielden *et al.*, 1996), foi utilizada para prender uma bolha de ar (Figura 10). A principal vantagem desta configuração é que a força de interação bolha-partícula pode ser medida sem movimento lateral ou vertical da LCT (Ducker *et al.*, 1994). O furo no suporte de bolha teve seu diâmetro medido em 377  $\mu\text{m}$  através de microscopia óptica. Imagens digitais foram obtidas com um microscópio óptico (Olympus® BH2 – UMA) conectado a uma câmera fotográfica digital (Moticam® 2000, 2 Mpixels), calibradas (i.e. com imagens capturadas de um retículo quadrangular de 100  $\mu\text{m}$ ) e analisadas com o *software* ImageJ (Abramoff *et al.*, 2004).

As sondas coloidais utilizadas consistiram de (a) uma partícula esférica de sílica de 5  $\mu\text{m}$  ( $d_p$  nominal) fixa a um cantilever sem ponta em forma de V (triangular), com constante de mola ( $k_c$ ) nominal de 0,12  $\text{N m}^{-1}$  (Novascan® Technologies, Inc.), denominada de Sonda 1; e (b) uma esfera de sílica fixa a um cantilever em forma de V (sem ponta) com  $k_c$  nominal de 0,06  $\text{N m}^{-1}$  (Modelo NP-OW, Veeco Probes®, Veeco Instruments®), denominada Sonda 2. A primeira (Sonda 1) consistiu em uma sonda coloidal de sílica disponível comercialmente enquanto a segunda (Sonda 2) foi preparada baseada na metodologia descrita na literatura (Ralston *et al.*,

2005). Uma vantagem do uso de cantilevers triangulares em forma de V consiste em evitar torções do cantilever durante a realização de medidas de força, i.e. aumentando a dureza lateral dos mesmos (Butt, 1994; Butt *et al.*, 2005). A Figura 11 mostra uma imagem de microscopia óptica obtida para a Sonda 1.



Figura 11. Imagem (obtida por microscopia óptica) da sonda coloidal de sílica (Sonda 1) utilizada nas medidas de força de interação bolha-partícula hidrofílica. Esfera com  $d_p$  igual a  $5,6 \mu\text{m}$  fixa em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal).

Com a finalidade de preparar a Sonda 2, uma pequena quantidade de esferas de sílica ( $\text{SiO}_2$ , tamanho médio de partícula de  $9\text{-}13 \mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foi primeiramente dispersa com uma gota de etanol na parte esquerda de uma lâmina de vidro e deixada em repouso para secagem. Uma gota de cola termoplástica (Dotty's Crafts<sup>®</sup> SAA CS00376V) foi então colocada no lado direito da mesma lâmina. O *chip* contendo os quatro cantilevers (sem ponta) em forma de V (Modelo NP-OW, Veeco Probes<sup>®</sup>, Veeco Instruments<sup>®</sup>) foi colocado na parte central da mesma. O conjunto resultante foi posto em cima de uma pequena chapa aquecedora, a qual estava por sua vez fixa à base (com liberdade de translação nos eixos  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ ) do microscópio óptico (Olympus<sup>®</sup> BH2 – UMA), conectado à câmera digital (Moticam<sup>®</sup> 2000). Um fio de tungstênio corroído (*etched*) foi fixado a um micromanipulador (com liberdade de translação nos eixos  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ ) e usado para retirar um pequeno volume de cola líquida (com o aquecimento

ligado), a qual era posteriormente colocada na extremidade do cantilever sem ponta ( $k_c$  nominal de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ). Outro fio de tungstênio corroído (limpo) foi utilizado para selecionar uma única esfera de sílica de tamanho desejado e para colocá-la sobre a pequena gota de cola na extremidade do cantilever. A chapa aquecedora era desligada e a sonda coloidal resultante era deixada em repouso para secagem. Esta última somente foi utilizada para as medidas de força em AFM após 24 horas (pelo menos) do seu preparo.

O tamanho e a forma esférica das partículas utilizadas como sondas coloidais, assim como as dimensões dos respectivos cantilevers, foram verificados utilizando o mesmo sistema microscópio óptico/câmera digital descrito anteriormente. A partir das dimensões médias obtidas e assumindo que a espessura dos cantilevers ( $t_c$ ) é constante e igual a 600 nm (valor nominal informado pelos fabricantes), valores das constantes de mola ( $k_c$ ) dos cantilevers em forma de V foram calculados pela Equação 14 (Butt *et al.*, 2005),

Equação 14.

$$k_c = \frac{Ewt_c^3}{2L^3} \cos \alpha \left[ 1 + \frac{4w^3}{t_c^3} (3 \cos \alpha - 2) \right]^{-1}$$

onde  $L$  é o comprimento do cantilever,  $w$  a sua largura,  $\alpha$  o ângulo de abertura e  $t_c$  a sua espessura.  $E$  corresponde ao módulo de Young do material do cantilever, sendo utilizado um valor de 180 GPa (Khan *et al.*, 2004) para os cantilevers considerados (i.e. nitreto de silício). Um valor similar (140 GPa) foi utilizado por Stark *et al.* (2001) como um módulo de Young efetivo para um cantilever de nitreto de silício/ouro. Ainda, Walters *et al.* (1996) calcularam um valor de módulo de Young efetivo de  $150 \pm 30$  GPa para cantilevers de nitreto de silício/ouro (com formato de “trampolim”).

Todos os materiais foram cuidadosamente limpos imediatamente antes de cada réplica (*run*) dos experimentos para evitar a presença de quaisquer contaminantes (em particular tensoativos) no sistema. O suporte de bolha foi limpo por imersão em etanol dentro de uma placa de Petri previamente limpa (movendo gentilmente por 1 minuto) e por enxágüe em excesso com água, seguido de secagem por uma corrente gasosa de  $\text{N}_2$  de alta pureza. Por fim, o suporte de bolha foi limpo em plasma por 10 segundos (alta potência, Harrick PDC-32G) e deixado em uma capela de fluxo laminar antes do uso. A etapa de limpeza por exposição a plasma consistia em

aplicar um campo elétrico na presença de ar sob baixa pressão, para que íons e elétrons (livres) fossem criados pelo campo elétrico (Butt *et al.*, 2005). Reações entre moléculas na fase gasosa e espécies superficiais produzem uma alta densidade de grupos funcionais na superfície (e.g. silanol no caso da sílica), resultando em uma superfície limpa de alta energia superficial (Butt *et al.*, 2005). De acordo com Kanta *et al.* (2005), as propriedades superficiais da sílica são determinadas principalmente pela presença, densidade e tipo dos grupamentos terminais hidroxila (Si-OH: silanol) na superfície do material.

A sonda coloidal (após ter sua integridade verificada no microscópio óptico) foi limpa por imersão em etanol dentro de uma placa de Petri limpa (movendo gentilmente por 1 minuto) e por secagem em uma capela de fluxo laminar, seguida de uma limpeza a plasma por 10 segundos (alta potência, Harrick PDC-32G). A sonda limpa permaneceu na capela de fluxo laminar antes de ser usada.

Uma seringa (0,01 cm<sup>3</sup>) com agulha, utilizada para colocar a bolha de ar no suporte de bolha, foi limpa por enxágüe com etanol (5 vezes), água (5 vezes) e etanol (5 vezes); e por secagem com uma corrente gasosa de N<sub>2</sub> de alta pureza e aquecimento em estufa (373 K por 10 minutos), finalizando com uma limpeza a plasma por 60 segundos (alta potência, Harrick PDC-32G). A seringa, após limpeza, também permaneceu na capela de fluxo laminar antes de ser usada.

Uma pipeta Pasteur (23 cm, Chase Scientific Glass, Inc.), utilizada para colocar gotas de água em cima do suporte de bolha e da sonda coloidal, foi limpa primeiramente por enxágüe com etanol/água e posteriormente seca com uma corrente gasosa de N<sub>2</sub> de alta pureza e aquecimento em estufa (373 K por 10 minutos). Como uma etapa final de limpeza, a pipeta Pasteur foi exposta a plasma durante 60 segundos (alta potência, Harrick PDC-32G), permanecendo na capela de fluxo laminar antes de ser utilizada.

A célula de fluido (sem *O-Ring*) foi limpa por imersão em etanol dentro de uma placa de Petri (movendo gentilmente por 1 minuto) e enxágüe vigoroso com água. Esta foi seca com uma corrente gasosa de N<sub>2</sub> de alta pureza, permanecendo na capela de fluxo laminar até seu uso. A célula de fluido não foi exposta a plasma, pois era composta por distintos materiais (Butt *et al.*, 2005).

Um frasco de vidro (com tampa) de 50 cm<sup>3</sup> (Schott Duran<sup>®</sup>) foi limpo através de enxágüe com etanol/água e secagem com uma corrente gasosa de N<sub>2</sub> de alta pureza e aquecimento em

estufa (373 K por 15 minutos). Como uma etapa final de limpeza, este foi exposto a plasma por 60 segundos (alta potência, Harrick PDC-32G). O frasco cheio com água (retirada diretamente da saída do equipamento de purificação de água) foi mantido firmemente fechado até a realização do experimento.

Água utilizada nos experimentos consistiu em água de ultra pureza (Tipo I) produzida pelo sistema NANOpure Diamond (Barnstead<sup>®</sup>). Esta foi retirada diretamente da saída do equipamento (com resistividade  $> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) imediatamente antes de cada réplica do experimento e armazenada dentro de um frasco (fechado com tampa) de  $2 \text{ dm}^3$  (Schott Duran<sup>®</sup>). Etanol (álcool etílico) absoluto (100 %, não desnaturado, reagente analítico, Chem-Supply<sup>®</sup>) foi utilizado nos experimentos. Todos os procedimentos e medidas foram conduzidos no interior de uma sala limpa (ISO Classe 5 / FS209 Classe 100). O aparato experimental (AFM) foi colocado em cima de uma mesa anti-vibratória para minimizar vibrações do cantilever e, em particular, da bolha de ar (Butt, 1994).

Cada réplica do experimento consistia no seguinte procedimento: O suporte de bolha (fixo ao disco metálico do AFM por uma fita adesiva dupla-face) foi colocado em cima do piezo de varredura (1328 J) do AFM e 10-12 gotas de água (armazenada no frasco de vidro fechado de  $50 \text{ cm}^3$ ) foram colocadas acima da superfície do suporte de bolha utilizando a pipeta Pasteur. Uma bolha de ar foi colocada em cima da região hidrofóbica do suporte de bolha (furo central na mica) utilizando a seringa de  $0,01 \text{ cm}^3$  (com ar retirado do interior da capela de fluxo laminar), tomando cuidado para não retirar a agulha do interior da gota de água antes de posicionar a bolha de ar final, i.e. para evitar contaminação (Fielden, 1997). Para posicionar a bolha na região central do suporte de bolha, esta foi observada com auxílio de um microscópio óptico (Nikon) com 10x de aumento, posicionado acima do cabeçote (*head*) do AFM e conectado a um monitor de vídeo. O diâmetro da bolha ( $d_b \sim 400 \mu\text{m}$ ) mostrava-se levemente superior ao diâmetro do furo no suporte de bolha ( $d = 377 \mu\text{m}$ ). Ducker *et al.* (1994) também relataram o uso de bolhas de tamanho similar ( $d_b \sim 500 \mu\text{m}$ ) em um suporte de bolha parecido ( $d = 400 \mu\text{m}$ ). Uma ou duas gotas de água foram então colocadas na sonda coloidal (previamente presa à célula de fluido e ao cabeçote do AFM) após virar o cabeçote do AFM de “cabeça para baixo”. O cabeçote do AFM foi gentilmente virado para a sua posição normal e cuidadosamente acoplado ao piezo de varredura (com o suporte de bolha), sem utilizar o anel *O-Ring*. Uma “camada” de água com um

menisco foi formada entre o suporte de bolha e a parede da célula de fluido, ficando a sonda coloidal e a bolha de ar no seu interior (conforme representado na Figura 10).

Após a formação do menisco, a extremidade do cantilever (com a partícula esférica) foi visualmente posicionada (através do microscópio óptico) acima do ápice da bolha de ar e o laser e fotodiodo do AFM foram ajustados (no modo AFM de contato). Este ajuste foi realizado posicionando o feixe de laser na extremidade do cantilever, maximizando o valor do sinal de “soma” (“*sum*”) entre 4 e 8 V e ajustando os sinais de deflexão vertical e horizontal em -1,8 V e 0 V, respectivamente. O sinal de deflexão vertical corresponde ao sinal diferencial amplificado entre os dois elementos superiores (B) e os dois elementos inferiores (A) do fotodiodo do AFM (composto de 4 elementos; detector sensível à posição / *position sensitive detector*). O sinal de deflexão horizontal corresponde ao sinal diferencial amplificado entre a soma dos dois elementos da esquerda (C) e a soma dos dois elementos da direita (D) do fotodiodo (Veeco Metrology Group, Digital Instruments, 2004). Os quatro elementos do fotodiodo (A, B, C e D) combinam-se para formar o sinal de “soma” (Veeco Metrology Group, Digital Instruments, 2004), o qual corresponde à potência total luminosa chegando ao detector (Proksch *et al.*, 2004). Aproximadamente duas horas foram necessárias para que o sistema atingisse o equilíbrio (i.e. estabilização dos sinais do AFM com relação ao tempo) antes de proceder com a réplica experimental, ajustando-se novamente os valores iniciais dos sinais referentes ao laser/fotodiodo. A Figura 12 mostra a estabilização do sinal de deflexão (vertical) com o tempo para cada réplica experimental conduzida. Um modelo empírico (exponencial) foi ajustado aos dados experimentais ( $R^2 > 0,91$  para regressão linear simples do modelo linearizado).

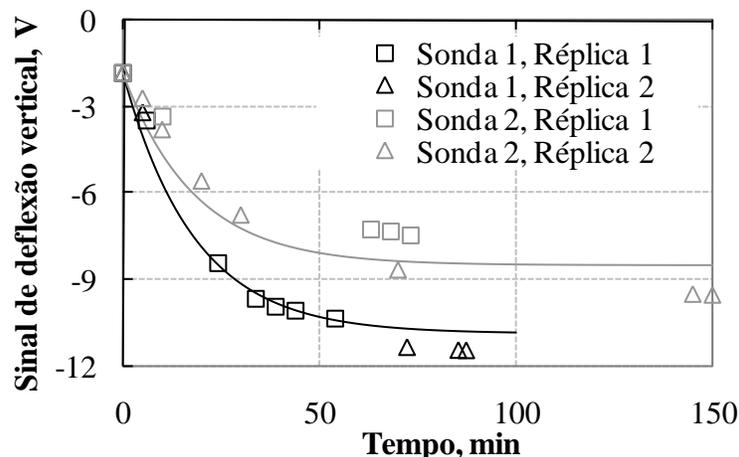


Figura 12. Sinal de deflexão vertical em função do tempo, obtido antes das medidas de curvas de força entre uma sonda coloidal hidrofílica e uma bolha de ar em água. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Linhas correspondem a ajustes de um modelo empírico (exponencial) aos dados experimentais.

O procedimento de *engagement* bolha-partícula, conduzido para obtenção das curvas brutas de força (i.e. deflexão do cantilever em V versus posição do piezo em nm), foi baseado na metodologia descrita por Fielden (1997). Este consistiu em gradualmente aproximar a interface partícula/água da superfície da bolha, utilizando o parafuso de ajuste do AFM e/ou o motor de passo, e fazendo um “falso *engagement*” (*setpoint* de deflexão igual a -5 V) da sonda em uma alta taxa de varredura (9,3 Hz; *scan rate*) e tamanho de varredura (5,8  $\mu\text{m}$ ; *scan size*) até que uma grande histerese entre as partes de aproximação e afastamento das curvas brutas de força fosse observada (devido a forças hidrodinâmicas de arraste; Fielden, 1997). Neste ponto, a taxa e o tamanho de varredura foram reduzidos para 1  $\mu\text{m}$  e 0,2 Hz, respectivamente, a fim de adquirir as curvas brutas de força. Fielden *et al.* (1996) relataram o uso do mesmo valor de taxa de varredura (0,2 Hz) ao medir as interações bolha-partícula com um modelo de AFM igual ao utilizado no presente trabalho (Nanoscope III, Veeco Instruments). Nestas condições de varredura, a influência de efeitos dinâmicos nos dados de força é evitada (Butt *et al.*, 2005; Fielden, 1997; Nguyen *et al.*, 2003a). Com a finalidade de confirmar esta suposição, também foram realizadas medidas em taxas de varredura mais elevadas (0,4; 0,6 e 1,0 Hz) para a Sonda 2, a qual possui maior  $d_p$  e conseqüentemente é mais suscetível à força de arraste hidrodinâmico. Duas medidas de curva de força (cada uma com suas respectivas partes de aproximação e

afastamento) foram obtidas correspondendo a duas posições próximas do ápice da bolha levemente distintas (i.e. repetindo o procedimento de *engagement* após afastar as superfícies da bolha e da partícula com o motor de passo ou parafusos do AFM). Todas as curvas de força foram obtidas sem a presença de um valor constante de deflexão do cantilever (em V) antes da região de submissão linear (i.e. para evitar continuar defletindo o cantilever sem ser possível a sua medida).

Após a obtenção dos dados de força bolha-partícula, a superfície da bolha foi afastada verticalmente da sonda coloidal e movida horizontalmente para um local longe da mesma. A sonda coloidal foi então engrenada (*engaged*) à superfície de mica (adjacente à bolha) por um procedimento automático de *engagement* para sonda e amostra duras (i.e. ajustando o sinal de deflexão vertical para -1,8 V e utilizando um valor de *setpoint* para deflexão de 0 V). Os dados brutos de curvas de força para o sistema sílica-mica foram utilizados (principalmente a região de submissão linear) no procedimento de desconvolução dos dados de AFM para o sistema bolha-partícula (i.e. conversão das curvas de força). Todos os experimentos foram conduzidos em duas réplicas (duplicatas), obtidas em dias distintos, gerando um total de quatro medidas de curvas de força para cada sonda coloidal testada. As curvas brutas de força bolha-partícula foram convertidas em curvas de força (i.e. desconvolução) através do procedimento descrito por Nguyen *et al.* (2003a). As curvas brutas de força sílica-mica também foram convertidas para obter suas correspondentes curvas de força utilizando-se o procedimento específico descrito por Butt *et al.* (2005), o qual considera o caso correspondente para dois materiais infinitamente duros com a presença de forças de superfície. A força ( $F$ ) medida foi dividida por um raio efetivo ( $r_{ef}$ ) conforme descrito por Ralston *et al.* (2005), expressa pela Equação 15,

Equação 15.

$$r_{ef} = \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  correspondem aos raios da sonda coloidal e da bolha de ar (ou superfície de mica), respectivamente. Valores de  $r_2$  de  $10^7 \mu\text{m}$  (i.e. superfície praticamente plana) e  $250 \mu\text{m}$  foram utilizados para as superfícies da mica e da bolha, respectivamente.

Em ambos os sistemas (partícula-mica e partícula-bolha), a inclinação da região de submissão linear ( $a$ ), dada em  $\text{mV nm}^{-1}$ , para cada curva bruta de força e a força normalizada de aplicação ( $F/r_{ef\_ap}$  – máxima força normalizada, dada em  $\text{mN m}^{-1}$ ) para cada curva de força foram obtidos. A primeira foi calculada a partir da inclinação da região de submissão linear, selecionada como a região, com pelo menos 10 pontos após a posição do piezo igual a zero, na qual o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido por regressão linear simples (método dos mínimos quadrados) atinge um valor máximo. A inclinação resultante ( $a$ ) para a interação partícula-mica (i.e. materiais não deformáveis) é igual à sensibilidade do detector óptico (*optical lever sensitivity* - OLS). O procedimento de desconvolução (i.e. conversão das curvas de força) foi conduzido de forma independente para cada parte (aproximação e afastamento) da curva bruta de força.

As curvas de força foram linearizadas aplicando-se logaritmo natural aos dados de força (normalizada). A inclinação resultante, calculada por uma regressão linear simples (método dos mínimos quadrados) dos dados obtidos entre as distâncias de separação de 10 nm e 150 nm, foi utilizada para calcular o comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) (i.e. igual ao inverso da inclinação). Para as curvas brutas de força bolha-partícula, também foram calculados a inclinação ( $a_2$ ) da região de submissão linear referente à deflexão (em nm) versus a posição do piezo (em nm) e, a partir desta última, a constante de mola da bolha ( $k_b$ ) via Equação 16 e Equação 17, respectivamente (Nguyen *et al.*, 2003a),

Equação 16.

$$a_2 = \frac{a_{bolha}}{a_{mica}}$$

Equação 17.

$$k_b = k_c \frac{a_2}{(1 - a_2)}$$

onde  $a_{bolha}$  é a inclinação (dada em  $\text{mV nm}^{-1}$ ) da região de submissão linear ( $a$ ) da curva bruta de força bolha-partícula e  $a_{mica}$  é a inclinação média (dada em  $\text{mV nm}^{-1}$ ) da região de submissão linear ( $a$ ) de quatro curvas brutas de força partícula-mica (i.e. duas medidas com suas partes de aproximação e afastamento) obtidas na mesma réplica (i.e. dia do experimento) dos dados de

força bolha-partícula. A Equação 17 é também definida em uma forma similar por Ducker *et al.* (1994) considerando o sistema bolha-cantilever como duas molas em série.

Os cálculos relativos à conversão das curvas brutas de força partícula-mica e partícula-bolha nas correspondentes curvas de força (i.e. desconvolução) foram realizados utilizando-se o *software* Scilab (<http://www.scilab.org>).

As curvas de força obtidas experimentalmente foram comparadas com curvas de força previstas por modelos baseados na teoria DLVO, levando em conta a interação total entre duas partículas esféricas (ou duplas camadas elétricas) distintas. De acordo com a teoria DLVO (Derjaguin e Landau, 1941; Verwey e Overbeek, 1948), a força (normalizada) total de interação ( $F/r_{ef,t}$ ) é dada pela soma da força (normalizada) de dupla-camada elétrica ( $F/r_{ef,dce}$ ) e da força (normalizada) de van der Waals ( $F/r_{ef,vdw}$ ). A força (normalizada) de dupla-camada elétrica ( $F/r_{ef,dce}$ ) foi calculada pelas expressões do modelo teórico de Hogg-Healy-Fuerstenau (Butt *et al.*, 2005; Hogg *et al.*, 1966; Mishchuk *et al.*, 2001; Mishchuk *et al.*, 2006; Nguyen e Schulze, 2003), sob as condições de potencial ( $F/r_{ef,dce,pc}$ ) ou carga constante ( $F/r_{ef,dce,cc}$ ), e pela aproximação da superposição não-linear ( $F/r_{ef,dce,sn}$ ) (Nguyen e Schulze, 2003), dadas pela Equação 18, Equação 19 e Equação 20, respectivamente,

Equação 18.

$$\left(\frac{F}{r_{ef}}\right)_{dce_{pc}} = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0\kappa[2\psi_1\psi_2e^{-\kappa h} - (\psi_1^2 + \psi_2^2)e^{-2\kappa h}]$$

Equação 19.

$$\left(\frac{F}{r_{ef}}\right)_{dce_{cc}} = \frac{2\pi}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa}[2\sigma_1\sigma_2e^{-\kappa h} + (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)e^{-2\kappa h}]$$

Equação 20.

$$\left(\frac{F}{r_{ef}}\right)_{dce_{sn}} = 64\pi\varepsilon\varepsilon_0\kappa\left(\frac{k_B T}{ez}\right)^2 \operatorname{atanh}\left[e^{\frac{-\kappa h}{2}} \operatorname{tanh}\left(\frac{ez\psi_{1\infty}}{4k_B T}\right)\right] \operatorname{atanh}\left[e^{\frac{-\kappa h}{2}} \operatorname{tanh}\left(\frac{ez\psi_{2\infty}}{4k_B T}\right)\right]$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica relativa do meio líquido (78,4 para água a 298 K),  $\varepsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ),  $\kappa$  o inverso do comprimento de Debye

( $m^{-1}$ ),  $\psi_1$  e  $\psi_2$  os potenciais de superfície (V) das esferas 1 e 2 (respectivamente),  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  as densidades de carga superficial ( $C m^{-2}$ ) das esferas 1 e 2 (respectivamente),  $h$  a distância de separação (mínima distância entre as duas esferas),  $k_B$  a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K),  $T$  a temperatura absoluta (K),  $e$  a carga fundamental ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $z$  a valência do íon e  $\psi_{1\infty}$  e  $\psi_{2\infty}$  os potenciais de superfície em separação infinita (V) das esferas 1 e 2 (respectivamente). A expressão analítica dada pela Equação 20 é reconhecida pela excelente proximidade (para valores altos de  $h$ ) com a solução exata (em condições de carga constante) da previsão teórica para a força de interação de dupla-camada elétrica (calculada por métodos numéricos) baseada na equação não-linear de Poisson-Boltzmann, sendo satisfeitas no presente trabalho as condições para validade do modelo (i.e.  $r_1 + r_2 \gg h$  e  $\kappa(r_1 + r_2) \gg 1$ ) (Nguyen e Schulze, 2003). O inverso do comprimento de Debye ( $\kappa$ ) foi calculado para uma determinada concentração  $c$  de eletrólito simétrico (1:1) pela Equação 21 (Adamson e Gast, 1997; Shaw, 1992),

Equação 21.

$$\kappa = \left( \frac{2e^2 N_A c z^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

onde  $c$  é a concentração de eletrólito simétrico ( $mol m^{-3}$ ) e  $N_A$  o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$   $mol^{-1}$ ). Para um dado valor de potencial de superfície em separação infinita ( $\psi_\infty$ ), a correspondente densidade de carga superficial ( $\sigma$ ) foi calculada pela Equação 22 (Butt *et al.*, 2005).

Equação 22.

$$\sigma = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_\infty$$

A força (normalizada) de van der Waals ( $F/r_{ef\_vdw}$ ) foi calculada pela Equação 23 (Butt *et al.*, 2005; Mishchuk *et al.*, 2002; Mishchuk *et al.*, 2006),

Equação 23.

$$\left(\frac{F}{r_{ef}}\right)_{vdw} = -\frac{A}{6h^2}$$

onde  $A$  é a constante de Hamaker para dois corpos macroscópicos interagindo em meio líquido. Valores de  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  (ou  $\psi_{1\infty}$ ,  $\psi_{2\infty}$ ) e  $A$  foram obtidos da literatura para cada caso específico de interação (partícula-mica ou partícula-bolha).

As constantes de mola ( $k_c$ ) dos cantilevers das duas sondas hidrofílicas utilizadas (Sonda 1 e Sonda 2) foram determinadas diretamente, após realização de todas as medidas de força em AFM, através da medida do espectro de densidade de potência (*power spectral density*) da vibração térmica do cantilever livre (i.e. não interagindo com uma superfície) (Butt *et al.*, 2005; Butt e Jaschke, 1995; Hutter e Bechhoefer, 1993; Proksch *et al.*, 2004; Ralston *et al.*, 2005; Stark *et al.*, 2001; Walters *et al.*, 1996). Estas medidas foram feitas utilizando-se um microscópio de força atômica *molecular force probe* (MFP-3D<sup>®</sup>, Asylum Research, EUA).

As sondas foram engrenadas na superfície de um *wafer* de silício (em ar) para obtenção do inverso da sensibilidade do detector óptico (*Inverse optical lever sensitivity* - InvOLS) a partir das curvas brutas de força (deflexão do cantilever em V versus posição do piezo em nm). A medida correta da sensibilidade do detector óptico (OLS) torna-se crítica para uma calibração acurada da constante de mola ( $k_c$ ) de cantilevers (Lévy e Maaloum, 2002). Subseqüentemente, as sondas foram afastadas da superfície do *wafer* para medida do espectro de potência (Butt *et al.*, 2005; Lévy e Maaloum, 2002; Proksch *et al.*, 2004; Walters *et al.*, 1996). O procedimento de *engagement* sonda/*wafer* foi realizado uma vez (para cada sonda) e três medidas consecutivas do espectro de potência foram obtidas. Somente o primeiro pico forte (i.e. pico fundamental) de cada espectro de potência foi utilizado na determinação de  $k_c$  (i.e. procedimento padrão do *software* do AFM Asylum<sup>®</sup>; Asylum Research, 2006; Proksch *et al.*, 2004). De acordo com Proksch *et al.* (2004), um modelo de oscilador harmônico simples foi ajustado a este pico (correspondente ao primeiro modo de ressonância) para calcular a potência no modo de vibração de ordem mais baixa do cantilever.

### 3.3.2 Interação bolha-partícula hidrofóbica

Um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa (Veeco Instruments<sup>®</sup>) foi empregado para medir a força de interação entre uma esfera hidrofóbica e uma bolha de ar em água. Uma configuração aberta de célula de fluido, similar à utilizada nas medidas de AFM com partículas hidrofílicas (item 3.3.1, ver Figura 10) foi empregada. Um suporte de bolha, composto simplesmente por um disco de Teflon<sup>®</sup>, foi utilizado para prender uma bolha de ar. O uso de suportes de bolha consistindo em superfícies planas hidrofóbicas é relatado na literatura (Assemi *et al.*, 2008; Preuss e Butt, 1998a).

As sondas coloidais hidrofóbicas consistiram em esferas de sílica, previamente hidrofobizadas por metilação, fixas a cantilevers em forma de V (sem ponta) com  $k_c$  nominal de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  (Modelo NP-020, Veeco Probes<sup>®</sup>). Estas foram preparadas, assim como a Sonda 2 (hidrofílica), com base na metodologia descrita na literatura (Ralston *et al.*, 2005). Visando hidrofobizar as partículas para preparo das sondas coloidais, uma pequena quantidade (10 mg) de esferas de sílica ( $\text{SiO}_2$ , tamanho médio de partícula de 9-13  $\mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foi primeiramente dispersa em água ( $40 \text{ cm}^3$ ) e 1-3 gotas da suspensão foram despejadas na parte esquerda de uma lâmina de vidro (Corning<sup>®</sup>), a qual foi colocada (dentro de uma placa de Petri fechada) subseqüentemente por alguns minutos em uma estufa (373 K) para secagem. A integridade das esferas de sílica foi verificada em microscópio óptico (AusJena<sup>®</sup>). O conjunto foi colocado novamente na estufa por um período superior a 12 h com a finalidade de retirar totalmente a umidade, necessário para uma maior eficiência da reação de metilação (Butt *et al.*, 2005). O conjunto foi retirado da estufa e colocado diretamente em um dessecador sob vácuo ( $> 40 \text{ cm Hg}$ ).

Após 30 minutos, o mesmo foi retirado do dessecador e a tampa da placa de Petri foi rapidamente substituída por um filme plástico (PARAFILM<sup>®</sup> “M”, Pechiney Plastic Packaging) para vedar a entrada de ar. Em uma capela,  $0,07 \text{ cm}^3$  de trimetilclorosilano (redesilado,  $> 99 \%$ , Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foram retirados diretamente do frasco do reagente utilizando-se uma seringa com agulha (BD Ultra-fine<sup>®</sup> II, Becton Dickinson & Company). O filme plástico foi furado com a agulha e todo o volume de TMCS foi adicionado diretamente sobre a base da placa de Petri, em um local próximo da lâmina de vidro (com as esferas de sílica). A agulha foi retirada e o furo foi fechado utilizando-se uma fita adesiva. As partículas permaneceram em contato com o vapor de

TMCS por um tempo de 2 horas. Após o tempo de metilação, o sistema foi aberto e a lâmina de vidro contendo as esferas metiladas foi guardada em outra placa de Petri fechada.

Uma gota de cola termoplástica (Dotty's Crafts<sup>®</sup> SAA CS00376V) foi colocada no lado direito da lâmina de vidro contendo as esferas metiladas. O *chip* contendo os quatro cantilevers (sem ponta) em forma de V foi limpo em etanol e colocado na parte central da mesma. O conjunto resultante foi posto em cima de uma pequena chapa aquecedora, a qual estava por sua vez fixa à base do microscópio óptico (AusJena<sup>®</sup>). Uma fibra de vidro ( $d = 17 \pm 1 \mu\text{m}$ , medido por microscopia óptica), colada na ponta de uma agulha fina de costura, foi fixada a um micromanipulador (com liberdade de translação nos eixos  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ ) e usada para retirar um pequeno volume de cola líquida (com o aquecimento ligado), o qual era posteriormente colocado na extremidade do cantilever sem ponta ( $k_c$  nominal de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$ ). Outra fibra de vidro (limpa) foi utilizada para selecionar uma única esfera de sílica metilada de tamanho desejado e para colocá-la sobre a pequena gota de cola na extremidade do cantilever. Após 10 minutos, a chapa aquecedora era desligada e a sonda coloidal hidrofóbica resultante era deixada em repouso para secagem. Esta somente foi utilizada para as medidas de força em AFM após 24 horas (pelo menos) do seu preparo.

O tamanho e a forma esférica das partículas metiladas utilizadas nas sondas coloidais, assim como as dimensões dos respectivos cantilevers, foram verificados utilizando um microscópio óptico (Zeiss<sup>®</sup> Stemi SV 11, com objetiva PlanS 1,0x) conectado a uma câmera fotográfica digital (Sony<sup>®</sup> MVC-DC500). A partir das dimensões médias dos cantilevers, valores das constantes de mola ( $k_c$ ) foram calculados pela Equação 14 (Butt *et al.*, 2005), da mesma forma como foi realizado para as sondas coloidais hidrofílicas (Sonda 1 e Sonda 2).

Todos os materiais foram limpos imediatamente antes de cada réplica (*run*) dos experimentos para evitar a presença de contaminantes (em particular tensoativos) no sistema. O suporte de bolha foi limpo por enxágüe com etanol e água, seguido de secagem a temperatura ambiente. A sonda coloidal (após ter sua integridade verificada no microscópio óptico) foi limpa por imersão em água dentro de uma placa de Petri limpa (movendo gentilmente por  $\sim 1$  minuto), sendo seca a temperatura ambiente. Tal procedimento de limpeza da sonda coloidal minimiza a possível formação de nanobolhas na superfície da partícula hidrofóbica (metilada) durante as medidas de força de interação com uma bolha de ar em água (Zhang *et al.*, 2008). Uma seringa ( $0,01 \text{ cm}^3$ , Hamilton<sup>®</sup>) com agulha, utilizada para colocar a bolha de ar no suporte de bolha, foi

limpa por enxágüe com etanol (5 vezes) e água (15 vezes). Uma pipeta Pasteur de vidro, utilizada para colocar gotas de água em cima do suporte de bolha e da sonda coloidal, foi limpa por enxágüe com água (5 vezes). A célula de fluido (sem *O-Ring*) foi limpa por enxágüe com etanol e água, seguido de secagem a temperatura ambiente.

Água utilizada nos experimentos correspondia a água de abastecimento público purificada pelas seguintes etapas de tratamento: adsorção em filtro granular de carvão ativado, abrandamento em resina de troca-iônica e deionização por osmose reversa. Esta foi retirada diretamente da saída do equipamento de osmose reversa (com condutividade elétrica  $< 3-4 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), antes de cada réplica do experimento, e armazenada dentro de um frasco de vidro (fechado com tampa de vidro) com aproximadamente  $2 \text{ dm}^3$ . Etanol (álcool etílico) absoluto ( $> 99,3 \%$ , PA, F-Maia<sup>®</sup>) foi utilizado nos experimentos. A vidraria que entrava em contato com a água utilizada nos experimentos de AFM (i.e. frascos de vidro e pipeta Pasteur) foi limpa previamente pelo seguinte procedimento: (a) lavagem com água de abastecimento público e detergente (20 % em volume, Detertec<sup>®</sup>, faixa neutra, VETEC), (b) enxágüe com água de abastecimento público seguido de enxágüe com água e (c) imersão em solução aquosa ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de KOH (Quimex<sup>®</sup>, PA,  $> 85 \%$ ) por 2 horas, seguida de abundante imersão/enxágüe com água. Esta foi mantida com água em seu interior antes do uso. O restante da vidraria (placas de Petri, béqueres e lâminas de vidro) foi limpa somente pelo procedimento correspondente às etapas (a) e (b), seguido de secagem a temperatura ambiente.

Cada réplica do experimento consistiu no seguinte procedimento: O suporte de bolha (fixo ao disco metálico do AFM por “cola-bastão”) foi colocado em cima do piezo de varredura (2566 J) do AFM e 6-7 gotas de água (armazenada no frasco de vidro fechado) foram colocadas acima da superfície do suporte de bolha (Teflon<sup>®</sup>) utilizando a pipeta Pasteur. Uma bolha de ar foi colocada na superfície de Teflon<sup>®</sup> utilizando a seringa de  $0,01 \text{ cm}^3$ , tomando cuidado para não retirar a agulha do interior da gota de água antes de posicionar a bolha de ar final, i.e. evitando contaminação (Fielden, 1997). Para posicionar a bolha na região central do suporte de bolha, esta foi observada com auxílio de um microscópio óptico (Metrimpex<sup>®</sup> Hungary/PZO-Labimex) acima do AFM. Uma ou duas gotas de água eram colocadas na sonda coloidal hidrofóbica (previamente presa à célula de fluido e ao cabeçote do AFM) após virar o cabeçote do AFM de “cabeça para baixo”. O cabeçote do AFM era gentilmente virado para a sua posição normal e cuidadosamente acoplado ao piezo de varredura (com o suporte de bolha), sem utilizar

o anel *O-Ring*. Assim como nas medidas realizadas com as sondas coloidais hidrofílicas, uma “camada” de água com um menisco era formada entre o suporte de bolha e a parede da célula de fluido, ficando a sonda coloidal e a bolha de ar no seu interior (ver Figura 10).

Após a formação do menisco, a extremidade do cantilever (com a partícula esférica) foi visualmente posicionada (através do microscópio óptico) acima do ápice da bolha de ar, sendo o laser e fotodiodo do AFM subseqüentemente ajustados (no modo AFM de contato). Este ajuste foi realizado posicionando o feixe de laser na extremidade do cantilever, maximizando o valor do sinal de “soma” entre 4 e 8 V e ajustando os sinais de deflexão vertical e horizontal em -1,8 V e 0 V, respectivamente. Assim como observado para as medidas realizadas com as sondas coloidais hidrofílicas, aproximadamente duas horas foram necessárias para que ocorresse estabilização dos sinais do AFM antes de proceder com a réplica experimental, ajustando-se novamente os valores iniciais dos sinais referentes ao laser/fotodiodo. A Figura 13 mostra a estabilização do sinal de deflexão (vertical) com o tempo para cada réplica experimental conduzida. Um modelo empírico (exponencial) foi ajustado aos dados experimentais ( $R^2 > 0,97$  para regressão linear simples do modelo linearizado).

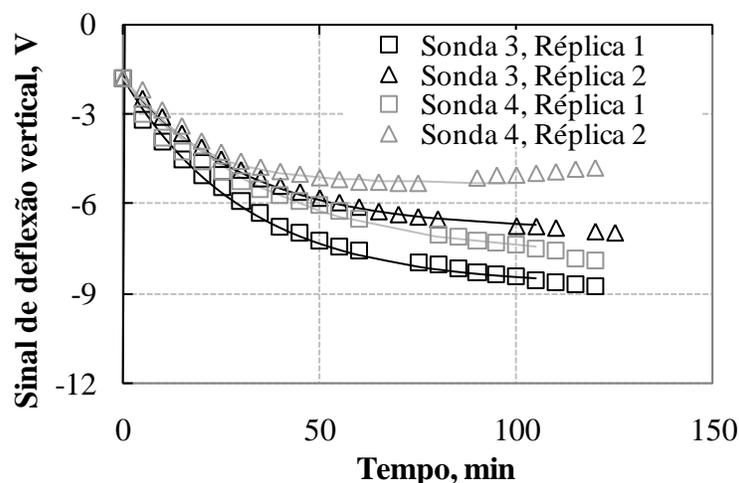


Figura 13. Sinal de deflexão vertical em função do tempo, obtido antes das medidas de curvas de força entre uma sonda coloidal hidrofóbica e uma bolha de ar em água. Sonda 3: Esfera de sílica metilada ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ); Sonda 4: Esfera de sílica metilada ( $d_p = 22 \mu\text{m}$ ); Cantilevers em V de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Linhas correspondem a ajustes de um modelo empírico (exponencial) aos dados experimentais.

Uma possível explicação para a observada necessidade de um determinado tempo de estabilização do sinal de deflexão vertical do cantilever, previamente às medidas de força (fenômeno observado tanto nos estudos de AFM com as sondas hidrofílicas - Figura 12 - quanto com as sondas hidrofóbicas - Figura 13), consiste na deflexão do cantilever causada por uma pequena mudança de temperatura no mesmo (i.e. já que o cantilever consiste em um material com duas camadas metálicas - nitreto de silício/ouro; Butt *et al.*, 2005). Tal mudança de temperatura pode ser devida a um aquecimento gerado pela contínua exposição do cantilever ao feixe do laser ou a uma simples estabilização da temperatura do meio líquido. A necessidade de um determinado tempo para estabilização dos sinais do AFM ao realizar medidas em meio líquido é também relatada na literatura (Asylum Research, 2006).

O procedimento de *engagement* bolha-partícula metilada foi realizado de forma similar ao procedimento descrito para as medidas com sondas hidrofílicas (item 3.3.1). Este consistiu em gradualmente aproximar a sonda coloidal hidrofóbica da superfície da bolha, utilizando o parafuso de ajuste do AFM e/ou o motor de passo, e fazendo um “falso *engagement*” (*setpoint* de deflexão igual a -5 V) da sonda em uma alta taxa de varredura (9,8 Hz) e tamanho de varredura (5,0  $\mu\text{m}$  ou 6,5  $\mu\text{m}$ ) até que uma grande histerese entre as partes de aproximação e afastamento das curvas brutas de força fosse observada. Neste ponto, a taxa e o tamanho de varredura foram alterados para 6,5  $\mu\text{m}$  e 0,98 Hz, respectivamente, a fim de adquirir as curvas brutas de força. Estas foram obtidas (cada uma com suas respectivas partes de aproximação e afastamento) em posições próximas ao ápice da bolha (i.e. repetindo o procedimento de *engagement* após afastar as superfícies da bolha e da partícula com o motor de passo ou parafusos do AFM) e com distintos valores de máxima deflexão, i.e. forças (normalizadas) de aplicação ( $F/r_{ef\_ap}$ ), em cada *engagement* realizado. Todas as curvas de força foram obtidas sem a presença de um valor constante de deflexão do cantilever (em V) antes da região de submissão linear (i.e. para evitar continuar defletindo o cantilever sem ser possível a sua medida). Em algumas medidas, o movimento na direção Z requerido para afastar novamente as superfícies da partícula e da bolha (i.e. distância de *pull-off* na parte de afastamento da curva de força bolha-partícula hidrofóbica) era maior que o tamanho máximo de varredura do piezo ( $\sim 6,7 \mu\text{m}$ ). Neste caso, não era possível a medida de curvas de força-versus-distância, sendo o único parâmetro possível de ser obtido a distância de *pull-off*, utilizando-se o motor de passo (*stepper motor*) para romper a união bolha-partícula.

Após a obtenção dos dados de força bolha-partícula, a superfície da bolha foi afastada verticalmente da sonda coloidal e movida horizontalmente para um local longe da mesma. A sonda coloidal hidrofóbica foi então engrenada à superfície de Teflon<sup>®</sup> (adjacente à bolha) pelo mesmo procedimento descrito para as medidas partícula-mica (com sondas hidrofílicas, item 3.3.1). Os dados brutos de curvas de força para o sistema Teflon<sup>®</sup>-esfera metilada foram utilizados (i.e. região de submissão linear) no procedimento de desconvolução dos dados de AFM para o sistema bolha-partícula. Todos os experimentos foram conduzidos em duas réplicas (duplicatas), obtidas em dias distintos. As curvas brutas de força bolha-partícula foram convertidas em curvas de força (i.e. desconvolução) através do procedimento descrito por Butt *et al.* (2005) (i.e. materiais deformáveis com a presença de forças de superfície), sendo a distância de separação bolha-partícula calculada pelo procedimento de Nguyen *et al.* (2003a) (igual ao utilizado para as medidas bolha-partícula hidrofílica). As curvas brutas de força Teflon<sup>®</sup>-partícula metilada também foram convertidas para obter suas correspondentes curvas de força utilizando-se o procedimento específico descrito por Butt *et al.* (2005) (i.e. materiais infinitamente duros com a presença de forças de superfície). A força ( $F$ ) medida foi dividida por um raio efetivo ( $r_{ef}$ ) conforme a Equação 15. Valores de  $r_2$  de  $10^7$   $\mu\text{m}$  (i.e. superfície praticamente plana) e 250  $\mu\text{m}$  foram utilizados para as superfícies de Teflon<sup>®</sup> e da bolha, respectivamente.

Em ambos os sistemas (partícula-Teflon<sup>®</sup> e partícula-bolha), a inclinação da região de submissão linear ( $a$ ) para cada curva bruta de força e a força normalizada de aplicação ( $F/r_{ef\_ap}$ ) para cada curva de força foram obtidos de maneira idêntica à conduzida para as medidas de AFM com as sondas hidrofílicas (item 3.3.1). A inclinação resultante ( $a$ ) para a interação partícula-Teflon<sup>®</sup> foi definida como a sensibilidade do detector óptico (*optical lever sensitivity* - OLS). O procedimento de desconvolução (i.e. conversão das curvas de força) foi conduzido de forma independente para cada parte (aproximação e afastamento) da curva bruta de força. Para as curvas brutas de força bolha-partícula, também foram calculados a inclinação ( $a_2$ ) da região de submissão linear referente à deflexão (em nm) versus a posição do piezo (em nm) e, a partir desta última, a constante de mola da bolha ( $k_b$ ) via Equação 16 e Equação 17, respectivamente. Na Equação 17,  $a_{mica}$  foi substituída pela inclinação média (dada em  $\text{mV nm}^{-1}$ ) da região de submissão linear ( $a$ ) de seis curvas brutas de força partícula-Teflon<sup>®</sup> (i.e. três medidas com suas partes de aproximação e afastamento) obtidas na mesma réplica (i.e. dia do experimento) dos

dados de força bolha-partícula. Os valores nominais de  $k_c$  ( $0,58 \text{ N m}^{-1}$ ) dos cantilevers das sondas coloidais hidrofóbicas foram utilizados na conversão dos dados de deflexão (nm) em força (N). Valores correspondentes às distâncias de pulo-para-contato e de *pull-off* (i.e. separação bolha-partícula na parte de afastamento) foram obtidos a partir das partes de aproximação e afastamento, respectivamente, das curvas brutas de força. A distância de pulo-para-contato ( $D$ ) foi obtida pela diferença entre as posições do piezo correspondentes ao “pulo” do cantilever (ponto (b) da Figura 4), i.e. posição onde ocorre um máximo na diferença de deflexão entre dois pontos consecutivos, e à distância bolha-partícula igual a zero (i.e. intersecção das linhas referentes às regiões de submissão linear e de força zero, ponto (c) na Figura 4; Butt *et al.*, 2005). A distância de *pull-off* foi determinada exatamente da mesma forma, mas utilizando-se a parte de afastamento da curva bruta de força (sendo o ponto de “pulo” substituído pelo ponto de *pull-off*, ver Figura 4). A força de rompimento ( $F_{romp}$ ) foi calculada como sendo a força ( $F$ ) correspondente ao ponto de *pull-off* na curva bruta de força, o qual foi estimado pela intersecção das linhas da região de submissão linear (extrapolada) (região (e) na Figura 4) e do *pull-off* (linha vertical correspondente ao ponto (f) na Figura 4). Os cálculos relativos à conversão das curvas brutas de força partícula-Teflon<sup>®</sup> e partícula-bolha nas correspondentes curvas de força (i.e. desconvolução) foram realizados utilizando-se o *software* Scilab.

Ângulos de contato (relativos à água) de avanço ( $\theta_a$ ) e de retrocesso ( $\theta_r$ ) para as esferas metiladas (das sondas coloidais hidrofóbicas) foram calculados a partir dos dados de força de rompimento ( $F_{romp}$ ) e distância de pulo-para-contato ( $D$ ), respectivamente, das curvas brutas de força bolha-partícula, pela Equação 24 e Equação 25 (Butt *et al.*, 2005; Preuss e Butt, 1998a),

Equação 24.

$$F_{romp} = 2\pi r_1 \gamma \sin^2 \left( \frac{\theta_a}{2} \right)$$

Equação 25.

$$\cos \theta_r = \frac{r_1 - D}{r_1}$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido (água:  $72,8 \text{ mN m}^{-1}$  a  $293 \text{ K}$ ; Vázquez *et al.*, 1995).

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Aperfeiçoamento da técnica LTM-BSizer

Os resultados do estudo (planejamento fatorial  $2^3$ ) da influência dos fatores T,  $A_{mín}$  e  $FF_{mín}$  nos resultados descritivos ( $d_m$ ,  $s$ ,  $d_{32}$ ,  $N$  e  $t_{proc}$ ) de DTB das microbolhas geradas pela bomba centrífuga multiestágio (Figura 5), obtidos pelo novo procedimento de processamento/análise (4 conjuntos de 10 imagens) da técnica LTM-BSizer são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados\* do estudo (planejamento fatorial  $2^3$ ) da influência de fatores (T,  $A_{mín}$  e  $FF_{mín}$ ), assim como de suas interações, do novo procedimento de processamento/análise de imagens de bolhas (LTM-BSizer) nos parâmetros ( $d_m$ ,  $s$ ,  $d_{32}$ ,  $N$  e  $t_{proc}$ ) obtidos.  $Q_{aq}$ :  $11 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{ar}$ : 0,05 e  $0,1 \text{ Ndm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $P_{suc}$ : 101 kPa;  $P_{sai}$ : 785 kPa; T: 292 K.

Parâmetro/Fator	T	$A_{mín}$	$FF_{mín}$	T- $A_{mín}$	T- $FF_{mín}$	$A_{mín}$ - $FF_{mín}$	T- $A_{mín}$ - $FF_{mín}$
$d_m$	<b>S</b>	NS	<b>S</b>	NS	NS	NS	NS
$s$	NS	NS	<b>S</b>	NS	<b>S</b>	NS	NS
$d_{32}$	NS	NS	<b>S</b>	NS	<b>S</b>	NS	NS
$N$	NS	NS	<b>S</b>	NS	NS	NS	NS
$t_{proc}$	NS	NS	<b>S</b>	NS	NS	NS	NS

\* S: efeito significativo; NS: efeito não-significativo

A partir da análise estatística do experimento fatorial  $2^3$  conduzido (Tabela 2), foi verificada uma influência significativa do fator  $FF_{mín}$  em todos os parâmetros obtidos pelo novo procedimento. Quanto maior for o  $FF_{mín}$  utilizado, mais circulares serão os objetos analisados e, conseqüentemente, menor chance de erro (i.e. detecção de *clusters* de bolhas e objetos de forma não-circular) ocorrerá no processamento e análise das imagens. Ainda, o efeito do fator de limiarização (T) também mostrou ser significativo para os resultados de  $d_m$  (efeito isolado),  $s$  (em interação com o fator  $FF_{mín}$ ) e  $d_{32}$  (em interação com  $FF_{mín}$ ).

Um exemplo típico de imagem de bolhas geradas pela bomba centrífuga multiestágio e suas correspondentes imagens obtidas pelo novo procedimento de processamento/análise são mostrados na Figura 14.

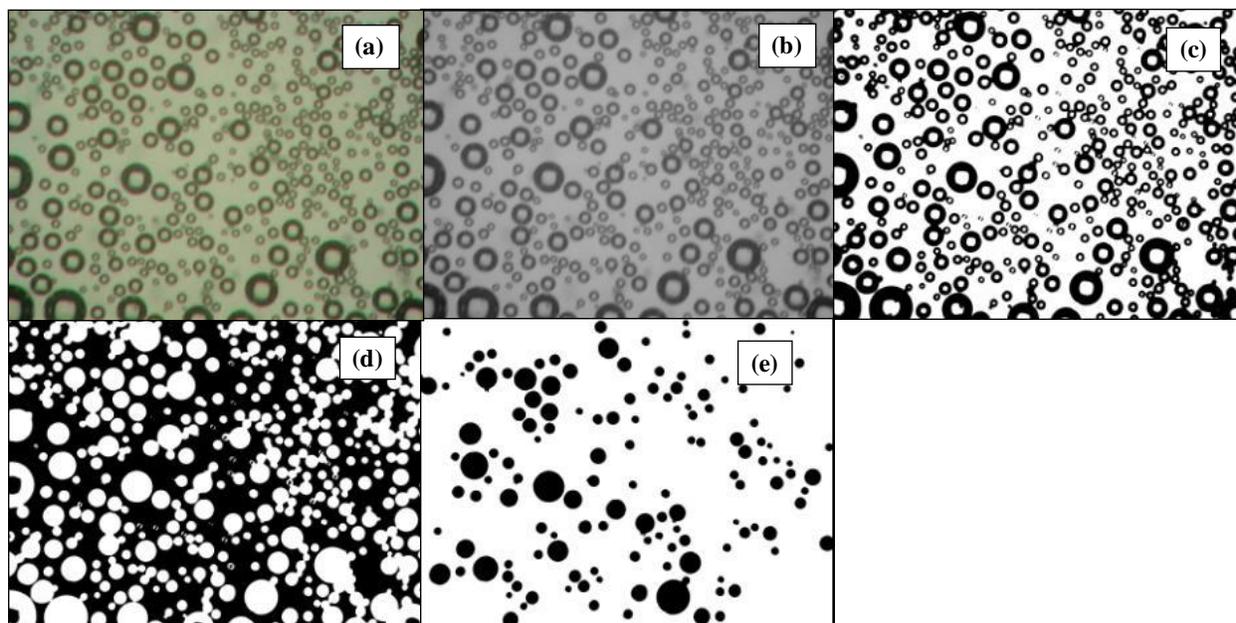


Figura 14. Imagem típica de microbolhas (bomba centrífuga multiestágio) processada pelo novo procedimento. (a) imagem colorida (b) imagem em tons de cinza (c) imagem limiarizada (d) imagem com “buracos” preenchidos (e) imagem final com bolhas detectadas.  $T: 0,8$ ;  $A_{min}: 60$  pixels;  $FF_{min}: 0,9$ .

Conforme observado na Figura 14, o novo procedimento mostra-se bastante eficaz na detecção de objetos circulares (microbolhas) em tamanhos bastante diversos. Ainda, o novo procedimento praticamente não detecta agrupamentos (*clusters*) de bolhas, o que ocorre frequentemente quando o fator de forma utilizado é baseado na compactidade (*compactness*) ou circularidade (Bailey *et al.*, 2005b). Entretanto, o novo procedimento possui um potencial de diminuir o número total de bolhas detectadas em cada imagem, já que o mesmo não realiza a subetapa de separação de *clusters* de bolhas (através do algoritmo *watershed*) que é feita pelo antigo procedimento. Esta aparente desvantagem é compensada por um aumento da acuracidade e confiabilidade do novo procedimento, não havendo no mesmo a freqüente detecção de falsos objetos circulares tal como ocorre no antigo procedimento (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003). A Figura 15 mostra alguns exemplos de falhas observadas na detecção de bolhas realizada

peelo antigo procedimento (utilizando um valor de  $FF_{\min}$  igual a 0,7) para uma imagem de bolhas geradas pela bomba centrífuga multiestágio (Figura 5).

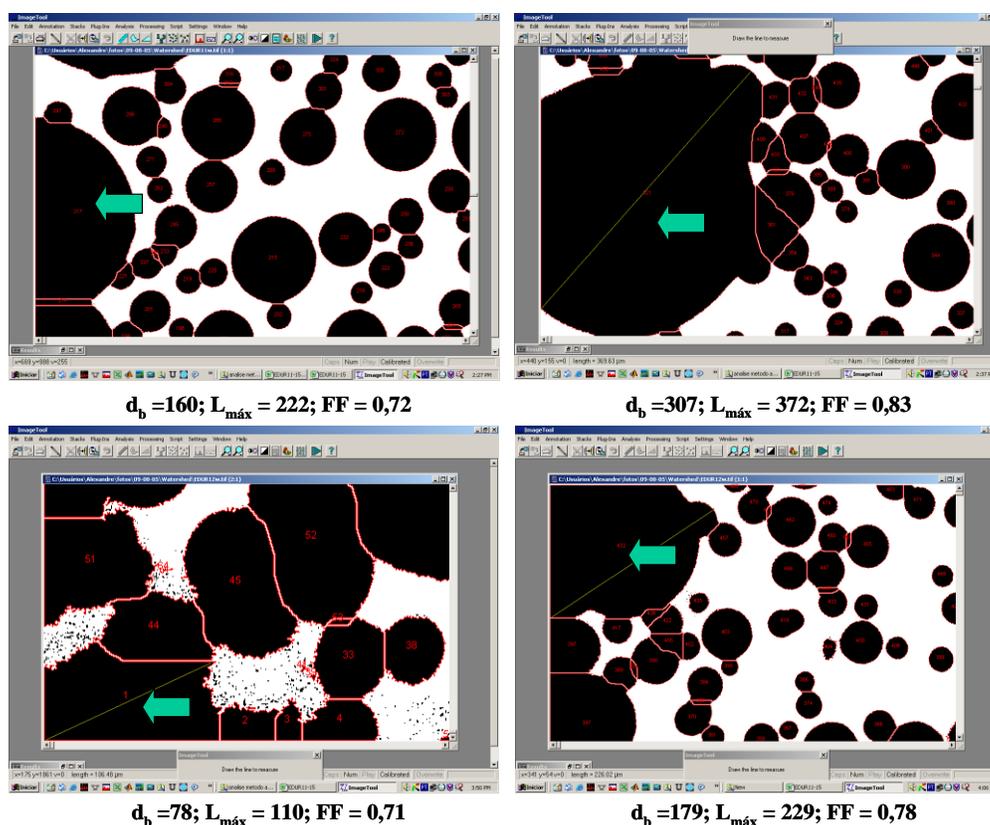


Figura 15. Exemplos de falhas na detecção de objetos circulares (bolhas) referentes ao antigo procedimento ( $FF_{\min} = 0,7$ ). Imagens selecionadas (zoom) de uma fotografia (processada) de microbolhas (bomba centrífuga multiestágio). Setas verdes indicam objetos de geometria não-circular detectados como bolhas.

Conforme observado na Figura 15, alguns objetos não-circulares presentes na imagem são detectados ( $FF_i > FF_{\min}$ ) como bolhas e analisados como tais pelo antigo procedimento. Ainda, como este procedimento original utiliza o resultado de  $L_{\max_i}$  para computar o tamanho final da bolha, o desvio (erro) no resultado final da DTB pode ser significativo, especialmente com relação à falsa detecção de bolhas grandes (o que resulta conseqüentemente em valores de  $d_{32}$  muito maiores do que os valores de  $d_m$ ). Com a finalidade de diminuir esta tendência, um valor de  $FF_{\min}$  igual a 0,9 foi utilizado nas análises realizadas pelo antigo procedimento para fins de comparação com o novo procedimento. Resultados obtidos pelos dois procedimentos (AP e

NP) para as DTB's das bolhas geradas pela bomba centrífuga multiestágio são mostrados na Tabela 3. Uma análise de variância de fator único realizada para cada parâmetro ( $d_m$ ,  $s$ ,  $d_{32}$ ,  $N$  e  $t_{proc}$ ) revelou uma ausência de diferença estatística entre as DTB's correspondentes às vazões de ar ( $Q_{ar}$ ) de 0,05 e 0,1  $\text{Ndm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Tabela 3. Resultados obtidos pelo antigo procedimento e novo procedimento de processamento/análise de imagens das microbolhas geradas por bomba centrífuga multiestágio.  $Q_{aq}$ : 11  $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $Q_{ar}$ : 0,05 e 0,1  $\text{Ndm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $P_{suc}$ : 101 kPa;  $P_{sai}$ : 785 kPa;  $T$ : 292 K. AP:  $FF_{\min}$ : 0,9. NP:  $T$ : 0,8;  $A_{\min}$ : 60 pixels;  $FF_{\min}$ : 0,9.

Parâmetro	Resultado AP	Resultado NP	Diferença NP - AP	Diferença NP - AP (%)
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$50 \pm 6$	$40 \pm 6$	-9	-19
$s$ ( $\mu\text{m}$ )	$24 \pm 4$	$19 \pm 2$	-5	-20
$d_{32}$ ( $\mu\text{m}$ )	$84 \pm 22$	$68 \pm 11$	-17	-20
$N^*$	$1064 \pm 39$	$1105 \pm 165$	41	4
$t_{proc}^*$ (min.)	$71 \pm 3$	$49 \pm 8$	-22	-31

\* AP: conjunto de 5 fotos; NP: conjunto de 10 fotos

A Tabela 3 mostra que ambos os métodos de processamento/análise (AP e NP) apresentam valores muito similares (diferença  $\leq 20$  %) de  $d_m$ ,  $s$ ,  $d_{32}$  e  $N$ , comprovando a eficácia do novo procedimento na determinação da DTB de microbolhas geradas pela bomba centrífuga multiestágio. Ainda, o novo procedimento realizou a determinação da DTB em um tempo médio 31 % menor que o tempo médio requerido pelo antigo procedimento. Outro fato importante de ser salientado consiste em que o novo procedimento, apesar de não usar a etapa de *watershed* utilizada no antigo procedimento para separação dos *clusters* de bolhas nas imagens (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003), foi capaz de detectar um número total ( $N$ ) de bolhas semelhante ao obtido pelo antigo procedimento nas condições experimentais utilizadas. Estes fatos, em conjunto com a vantagem de automatização do novo procedimento, representam um grande avanço para o aperfeiçoamento do processamento e análise das imagens de bolhas obtidas pela técnica LTM-BSizer.

## 4.2 Flotação por ar dissolvido de micropartículas

### 4.2.1 Micropartículas de quartzo

#### 4.2.1.1 Caracterização

Resultados de distribuição (numérica e volumétrica) de tamanho de bolhas, obtidos para as bolhas utilizadas na flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo (Sistema FAD n° 1), são mostrados na Figura 16.

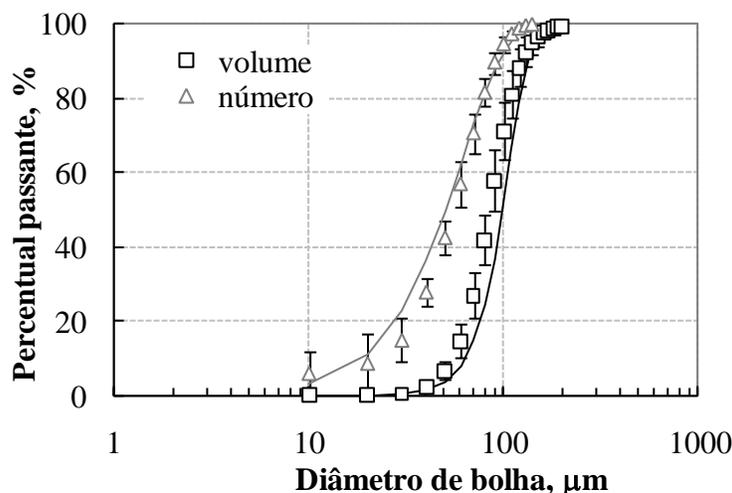


Figura 16. Distribuição (numérica e volumétrica) de tamanho de bolhas, medida pela técnica LTM-BSizer, na flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 1) de micropartículas de quartzo.  $Q_{sat}$ :  $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{dil}$ :  $1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{rej}$ :  $1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH$ :  $6,2 \pm 0,5$ ;  $T$ :  $297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{sat}$ :  $294 \text{ kPa}$  (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. Linhas representam ajustes da função de distribuição Rosin-Rammler-Bennett aos dados experimentais.

Um total de 17.321 bolhas (obtidas a partir de 50 imagens) foi analisado para cálculo da distribuição de tamanho de bolhas na FAD (Sistema FAD n° 1). O diâmetro médio de Sauter ( $d_{32}$ ) para esta DTB foi calculado em  $79 \pm 5 \mu\text{m}$ , valor relativamente próximo ao  $d_{32}$  ( $33 \mu\text{m}$ ) relatado para bolhas-FAD por Rodrigues e Rubio (2003). Ainda, conforme pode ser visto na Figura 16, 71 % (em volume) e 94 % (em número) das bolhas possui tamanho ( $d_b$ ) menor que  $100 \mu\text{m}$ , claramente mostrando que as bolhas presentes nos experimentos de FAD (Sistema FAD

n° 1) são compostas essencialmente por microbolhas (Rodrigues, 2004; Rodrigues e Rubio, 2003). Valores de  $56 \pm 3 \mu\text{m}$  e  $27 \pm 3 \mu\text{m}$  foram calculados (a partir da DTB numérica) para o diâmetro médio aritmético e o desvio-padrão, respectivamente, da população de bolhas. Este diâmetro médio aritmético encontra-se abaixo do limiar ( $100 \mu\text{m}$ ) definido por Solari e Gochin (1992) para caracterizar populações de bolhas como microbolhas. A função de distribuição Rosin-Rammler-Bennett (Snow *et al.*, 1997) mostrou o melhor ajuste ( $R^2 = 0,97$ ) para os dados de distribuição de tamanho de bolhas (base numérica e volumétrica). As funções de distribuição log-normal e Gates-Gaudin-Schumann (Allen, 2003; Snow *et al.*, 1997) também mostraram um bom ajuste ( $R^2 = 0,96$ ) para a DTB numérica.

Uma típica fotomicrografia das partículas de quartzo, mostrando a forma angular característica das mesmas (Allen, 2003; Anfruns e Kitchener, 1977), é mostrada na Figura 17.

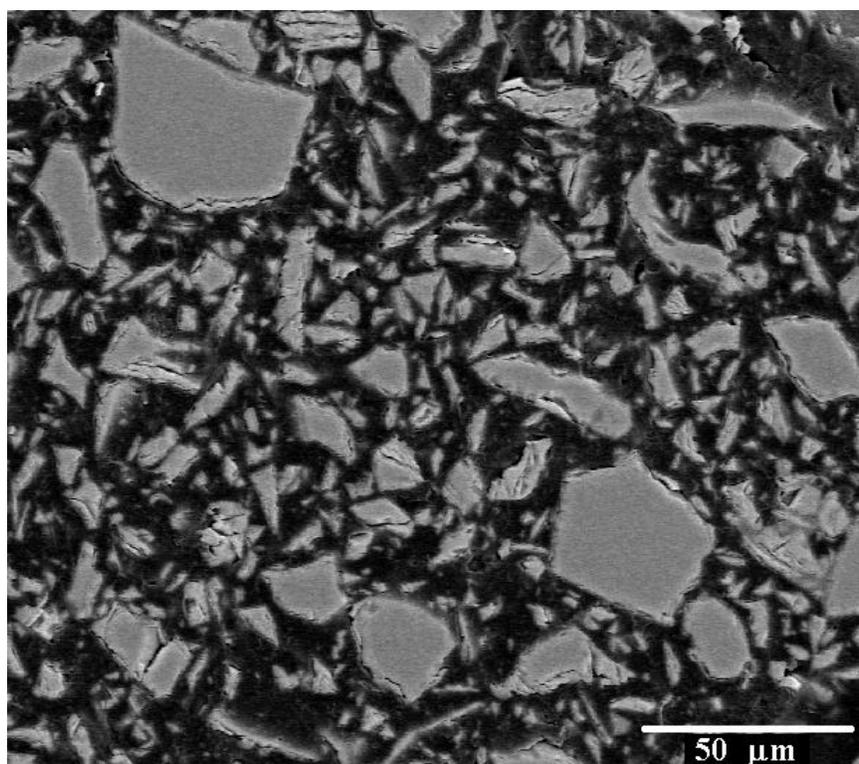


Figura 17. Fotomicrografia típica das partículas de quartzo obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises de EDX mostraram não haver influência do tamanho de partícula (i.e. seção transversal) de quartzo no percentual de SiO<sub>2</sub> da amostra, obtendo-se um valor médio de 99,3 ± 0,3 %.

A distribuição (volumétrica) de tamanho de partículas de quartzo, obtida por difração de laser, é apresentada na Figura 18.

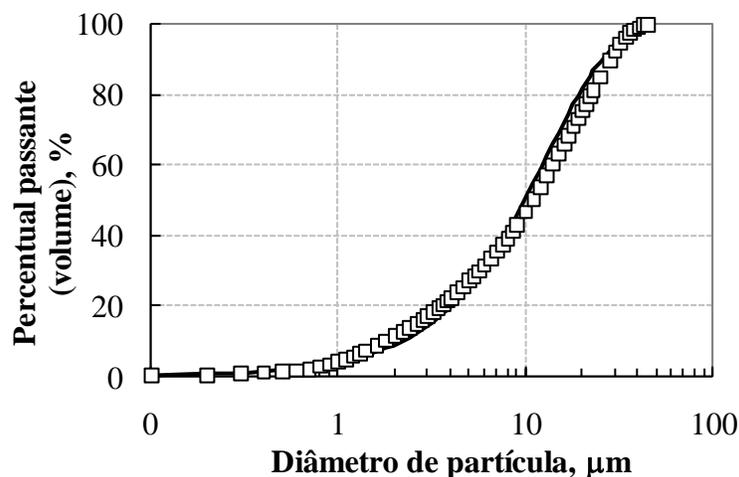


Figura 18. Distribuição (volumétrica) de tamanho de partículas de quartzo obtida por difração de laser. Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. A linha cheia representa o ajuste da função de distribuição Rosin-Rammler-Bennett aos dados experimentais.

A Figura 18 mostra que as partículas de quartzo utilizadas são finas ( $d_p < 100 \mu m$ ), sendo uma fração significativa (27,1 %) composta por partículas ultrafinas ( $d_p < 5 \mu m$ ; Sivamohan, 1990). Um valor de  $13,2 \pm 0,3 \mu m$  foi obtido para o diâmetro médio volumétrico (*volume-moment*) (Allen, 2003) das partículas de quartzo. A função de distribuição Rosin-Rammler-Bennett (Snow *et al.*, 1997) mostrou o melhor ajuste ( $R^2 = 0,99$ ) para os dados de distribuição de tamanho de partículas. As funções de distribuição log-normal e Gates-Gaudin-Schumann (Allen, 2003; Snow *et al.*, 1997) também mostraram um bom ajuste ( $R^2 = 0,96$ ) à DTP obtida.

#### 4.2.1.2 Flotação por ar dissolvido

Resultados de recuperação mássica total ( $R_{total}$ ) de quartzo na flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 1) com diferentes quantidades ( $C$ ) de coletor (amina) são mostrados na Figura 19.

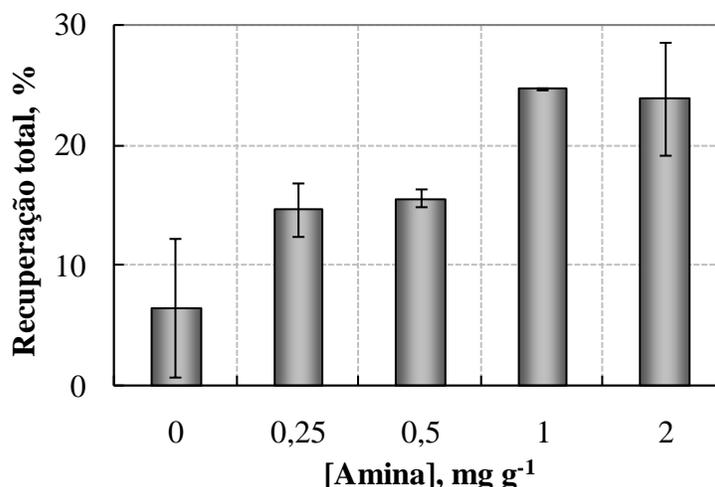


Figura 19. Recuperação mássica total ( $R_{total}$ ) de quartzo por bolhas-FAD (Sistema FAD n° 1) em função da quantidade ( $C$ ) de coletor (amina).  $Q_{sat}$ : 0,2 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>;  $Q_{dil}$ : 1,0 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>;  $Q_{rej}$ : 1,2 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; [DF 250]: 10 mg dm<sup>-3</sup>;  $pH$ : 6,2 ± 0,5;  $T$ : 297 ± 1 K;  $P_{sat}$ : 294 kPa (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão.

Valores médios obtidos para  $R_{total}$  encontram-se na faixa de 6,4 ± 5,8 % (0 mg g<sup>-1</sup>) a 24,7 ± 0,0 % (1 mg g<sup>-1</sup>), sendo observada uma melhoria na recuperação total de quartzo ao aumentar a quantidade de coletor adicionada (até 1 mg g<sup>-1</sup>). Este comportamento pode ser explicado por um aumento na hidrofobicidade das partículas induzido pela adsorção de coletor na interface quartzo/solução. Como pode ser visualizado na Figura 19, não houve um aumento na recuperação total de quartzo ao incrementar-se a quantidade de coletor no sistema de 1 para 2 mg g<sup>-1</sup>. Tal fato pode ser explicado analisando-se os dados obtidos na avaliação teórica da adsorção de coletor na interface quartzo/solução, resumida na Tabela 4.

Tabela 4. Estimativa teórica para a adsorção de coletor (amina) na superfície das partículas de quartzo em suspensão.

Coletor/quartzo (mg g <sup>-1</sup> )	Coletor/quartzo (μmol g <sup>-1</sup> )	Adsorção (μmol m <sup>-2</sup> )	Área adsorvida (m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> )
0,25	1,24	1,46	0,20
0,50	2,48	2,92	0,40
1,00	4,97	5,84	0,81
2,00	9,93	11,69	1,62

Conforme mostrado na Tabela 4, para uma razão coletor/quartzo de 2 mg g<sup>-1</sup>, a área de adsorção de coletor na interface quartzo/solução foi estimada em 1,62 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup>. Este valor é maior do que o correspondente valor esperado (1 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup>) para a formação de uma monocamada (i.e. cobertura completa da superfície de quartzo por moléculas de amina). Além disto, os valores estimados para a adsorção do coletor encontram-se em boa proximidade com valores experimentais de “densidade de adsorção” medidos por Gochin e Solari (1983a) para o íon dodecilamônio na superfície de quartzo, os quais variaram entre 0,6 e 10 μmol m<sup>-2</sup>. De acordo com estes autores, a formação de uma monocamada para o sistema dodecilamina/quartzo ocorre teoricamente em aproximadamente 9 μmol m<sup>-2</sup>. O valor obtido (11,69 μmol m<sup>-2</sup>) referente à adsorção do coletor, o qual corresponde a uma amina similar à dodecilamina, para uma concentração de 2 mg g<sup>-1</sup> é maior do que esta previsão teórica para a formação de monocamada. Sendo assim, a partir destas considerações, pode-se explicar a ausência de um aumento significativo na recuperação mássica total ( $R_{total}$ ) de quartzo ao aumentar a quantidade de coletor de 1 para 2 mg g<sup>-1</sup> (Figura 19).

A Figura 20 mostra os resultados de recuperação mássica percentual ( $R_i$ ) de quartzo (flotado) em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$  – diâmetro médio do intervalo de tamanho  $i$ ) para diferentes quantidades de coletor estudadas (Sistema FAD n° 1).

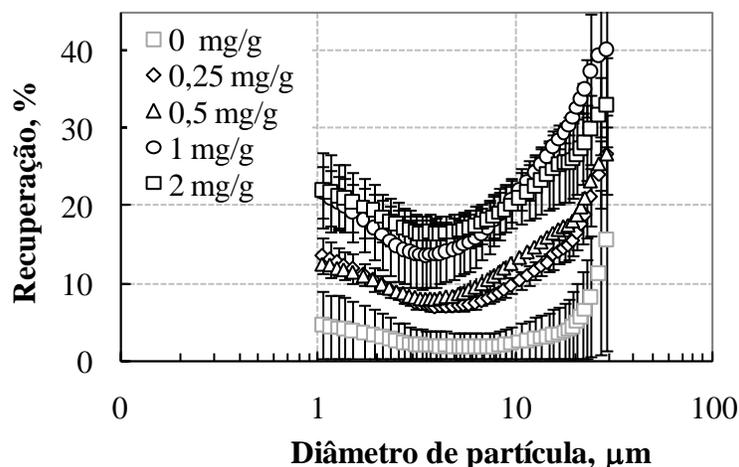


Figura 20. Recuperação mássica de quartzo ( $R_i$ ) através de flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 1) em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$  – diâmetro médio do intervalo de tamanho  $i$ ) para diferentes quantidades ( $C$ ) de coletor (amina).  $Q_{sat}$ :  $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{dil}$ :  $1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{rej}$ :  $1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH$ :  $6,2 \pm 0,5$ ;  $T$ :  $297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{sat}$ :  $294 \text{ kPa}$  (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão.

A Figura 20 mostra que para valores de  $d_{pi}$  maiores que  $3\text{-}4 \mu\text{m}$ , em todas as quantidades de coletor estudadas ( $0,25$  a  $2 \text{ mg g}^{-1}$ ), houve um aumento na recuperação de quartzo com aumento do tamanho de partícula, em acordo com a tendência prevista por um mecanismo convectivo de captura bolha-partícula (Reay e Ratcliff, 1973). O aumento na recuperação mássica, observado para partículas maiores que  $20 \mu\text{m}$  ( $d_{pi}$ ) na ausência de coletor, pode ser explicado pela possível presença de uma pequena contaminação orgânica no sistema experimental (Sistema FAD n° 1), sendo particularmente provável ao utilizar-se água de abastecimento público (Gochin e Solari, 1983a). Nestas condições, para partículas cuja captura por bolhas de ar seja dada por um mecanismo de convecção, quanto maior for o tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) maior será a eficiência de captura. Adicionalmente, Anfruns e Kitchener (1977) demonstraram que até mesmo partículas de quartzo levemente hidrofóbicas (i.e. ângulo estático de contato relativo à água igual a  $30^\circ$ ) podem ser significativamente capturadas por bolhas (com  $d_b \gg 100 \mu\text{m}$  nos experimentos conduzidos pelos autores) devido à forma angular das partículas. Os autores afirmam que a ruptura do filme líquido existente entre a partícula e a bolha pode ocorrer nas pontas, arestas e outras irregularidades geométricas destas partículas, onde o filme aquoso pode rapidamente diminuir de espessura até sua condição crítica de ruptura.

A Figura 21 mostra os resultados de recuperação por flotação real ( $R_{i,t}$ ) de quartzo em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ , centro do intervalo de tamanho  $i$ ) para cada quantidade ( $C$ ) de coletor estudada (Sistema FAD n° 1).

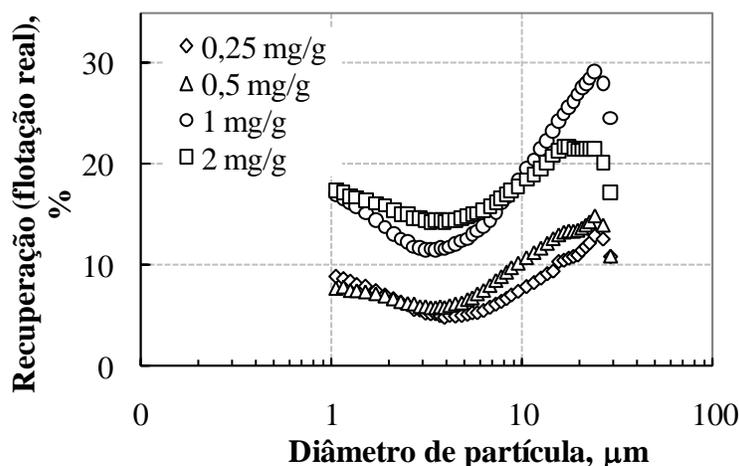


Figura 21. Recuperação por flotação real ( $R_{i,t}$ ) de quartzo com bolhas-FAD (Sistema FAD n° 1) em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) para diferentes quantidades ( $C$ ) de coletor (amina).  $Q_{sat}$ :  $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{dil}$ :  $1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $Q_{rej}$ :  $1,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; [DF 250]:  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $pH$ :  $6,2 \pm 0,5$ ;  $T$ :  $297 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{sat}$ :  $294 \text{ kPa}$  (manométrico).

Conforme visualizado na Figura 21, todas as curvas exibem um mínimo local na recuperação ( $R_{i,t}$ ) de quartzo por flotação real (i.e. sem arraste hidrodinâmico; George *et al.*, 2004) em um tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) de aproximadamente 3-4  $\mu\text{m}$ . Esta localização do ponto de mínimo é relativamente próxima ao valor (1-2  $\mu\text{m}$ ) observado experimentalmente por Stearnes (2001) ao estudar a flotação por ar disperso de partículas finas de quartzo. Ainda, o valor observado encontra-se próximo à faixa de tamanho de partícula (1-3  $\mu\text{m}$ ) prevista teoricamente por Reay e Ratcliff (1973) para a ocorrência de um mínimo na eficiência de captura bolha-partícula, situando-se dentro da região intermediária na qual ambos os mecanismos de difusão (movimento Browniano) e convecção (“colisão”) estão presentes. Entretanto, a localização do ponto de mínimo obtida é significativamente distinta daquela observada por Nguyen *et al.* (2006) em aproximadamente 100 nm ( $d_p$ ). Mesmo assim, o mínimo observado no presente trabalho pode ser atribuído provavelmente à referida mudança de mecanismo de captura bolha-partícula.

O decréscimo observado na recuperação por flotação real ( $R_{i_t}$ ) para valores altos de  $d_{pi}$  nas curvas da Figura 21 deve-se provavelmente aos valores elevados de recuperação obtidos para a referida faixa de tamanho de partícula nos experimentos de flotação na ausência de coletor (ver Figura 20 e correspondente discussão), os quais são utilizados no cálculo da recuperação por flotação real (Equação 11).

A Figura 22 e a Figura 23 mostram, respectivamente, os resultados de recuperação ( $R_i$ ) e recuperação por flotação real ( $R_{i_t}$ ) de quartzo em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ), na ausência e presença ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ) de coletor (amina), obtidos utilizando o Sistema FAD n° 2.

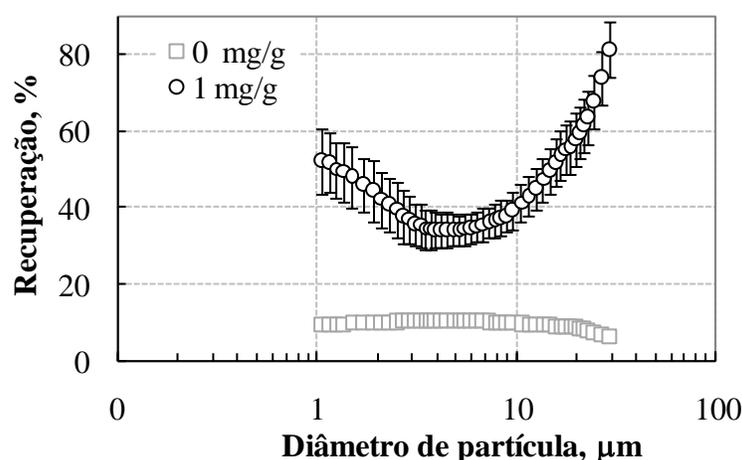


Figura 22. Recuperação mássica ( $R_i$ ) de quartzo em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ), na ausência ( $0 \text{ mg g}^{-1}$ ) e presença ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ) de coletor (amina), por flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 2).  $pH$ :  $6,0 \pm 0,2$ ;  $T$ :  $296 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{sat}$ :  $294 \text{ kPa}$  (manométrico). Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão.

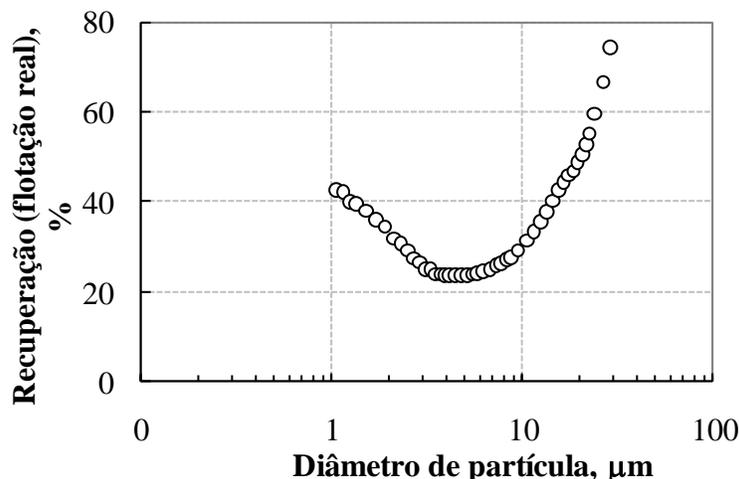


Figura 23. Recuperação mássica por flotação real ( $R_{i\_r}$ ) de quartzo em função do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) via flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 2), utilizando concentração de coletor de  $1 \text{ mg g}^{-1}$ .  $pH$ :  $6,0 \pm 0,2$ ;  $T$ :  $296 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{sat}$ :  $294 \text{ kPa}$  (manométrico).

A Figura 22 mostra que os valores de recuperação de quartzo ( $R_i$ ) obtidos na ausência de coletor foram relativamente independentes do tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ). Este comportamento é típico para a recuperação por arraste hidrodinâmico, confirmando a ausência de captura bolha-partícula por flotação real nestas condições.

Conforme visualizado na Figura 23, a curva de recuperação mássica de quartzo por flotação real ( $R_{i\_r}$  versus  $d_{pi}$ ) exhibe claramente um ponto de mínimo local em um tamanho de partícula ( $d_{pi}$ ) de aproximadamente  $4\text{-}5 \mu\text{m}$ , similar aos resultados obtidos nos estudos com o Sistema FAD n° 1. Desta forma, parece evidente que uma melhoria (i.e. aproximadamente o dobro) na eficiência de captura partícula-bolha ocorre para partículas de  $d_p$  menores do que esta faixa de tamanho ( $4\text{-}5 \mu\text{m}$ ), sendo este fenômeno mais provavelmente associado a uma mudança de mecanismo de captura bolha-partícula de convecção para difusão. A observação experimental de um mínimo na recuperação de quartzo em função do tamanho de partícula (em aproximadamente  $3\text{-}5 \mu\text{m}$ ), verificada para ambos os sistemas de FAD utilizados (Sistema FAD n° 1 e Sistema FAD n° 2), consiste em um resultado particularmente original ao levar-se em consideração que o mesmo foi obtido utilizando-se somente microbolhas geradas por depressurização de água saturada com ar (FAD), não havendo até o momento resultados similares na literatura.

Valores de recuperação mássica total ( $R_{total}$ ) de quartzo, obtidos na ausência e presença ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ) de coletor (amina), utilizando o Sistema FAD n° 2 foram de  $9,1 \pm 0,7 \%$  e  $53,3 \pm 5,9 \%$ , respectivamente. Estes resultados são relativamente superiores aos correspondentes valores obtidos para os experimentos utilizando o Sistema FAD n° 1 ( $6,4 \pm 5,8 \%$  e  $24,7 \pm 0,0 \%$ , respectivamente), devido ao fato da taxa de reciclo (i.e. razão entre o volume de solução saturada e o volume total da suspensão), a qual é proporcional à quantidade de bolhas adicionadas na célula de flotação (Gregory *et al.*, 1999), ser superior nos experimentos com o Sistema FAD n° 2 (33 %) do que no Sistema FAD n° 1 (20 %).

Os resultados obtidos mostram que a recuperação de partículas finas e ultrafinas de quartzo é possível desde que uma quantidade apropriada de coletor e uma adequada taxa de reciclo (proporcional à concentração de bolhas adicionada) sejam utilizadas no sistema. Tais resultados parecem ser importantes para a aplicação da FAD no problema da recuperação de partículas finas e ultrafinas na indústria de processamento mineral (Rodrigues e Rubio, 2007; Sivamohan, 1990), assim como para ampliar sua aplicação na área de tratamento de água/efluentes.

## **4.2.2 Partículas esféricas de sílica coloidal ( $1 \mu\text{m}$ ) monodispersas**

### **4.2.2.1 Caracterização e modificação superficial das esferas de sílica**

O diâmetro médio (*Z-average diameter*), calculado por um ajuste exponencial simples das funções de correlação obtidas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), para as partículas de sílica (original) foi de  $1,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$  (média  $\pm$  desvio-padrão). Este valor encontra-se próximo ao valor nominal de tamanho ( $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ) fornecido pelo fabricante. Um valor para o índice de polidispersão (*polydispersity index*) de  $0,5 \pm 0,3$  foi obtido, o qual representa uma estimativa da largura da distribuição de tamanho das partículas. O diâmetro das partículas ( $d_p$ ), calculado a partir da medida de velocidade de sedimentação das mesmas em água ( $0,54 \pm 0,02 \mu\text{m s}^{-1}$ ) foi de  $0,94 \mu\text{m}$ , em ótima concordância com o respectivo valor nominal.

O potencial zeta ( $\xi$ ) obtido para as partículas (sílica  $1 \mu\text{m}$  original) suspensas em meio aquoso foi de  $-58,8 \pm 0,3 \text{ mV}$ . O *pH* da suspensão de sílica foi medido em  $5,9 \pm 0,1$ . O valor de  $\xi$  obtido é razoavelmente similar a valores relatados na literatura para o potencial zeta da interface

SiO<sub>2</sub>/água em *pH* neutro (e.g. - 80 mV para quartzo em *pH* igual a 6, Nguyen e Schulze, 2003; - 85 mV para sílica em 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> KCl e *pH* igual a 6, Kanta *et al.*, 2005).

A rugosidade RMS (*root-mean-square*) da superfície das partículas de sílica (original), determinada por microscopia de força atômica em *tapping mode*<sup>®</sup> para uma área de varredura de 100 nm x 100 nm, foi obtida em 1,25 nm. Gong *et al.* (1999) relatam um valor muito próximo de rugosidade superficial (1 nm, RMS) para partículas esféricas de sílica (diâmetro mediano de 0,5 ± 0,1 μm), determinado por AFM. Snoswell *et al.* (2003) mediram por AFM a rugosidade (RMS) superficial de partículas esféricas de sílica com diâmetro médio de 1,1 μm, limpas com uma solução cáustica de KOH, em 0,16 nm (área de varredura de 100 nm x 100 nm). Uma imagem de altura (topografia) obtida por AFM em *tapping mode*<sup>®</sup> (4 μm x 4 μm), registrada previamente a um “zoom” nas esferas de sílica, é mostrada na Figura 24 juntamente com o perfil de altura da “tampa” esférica de uma partícula (linha reta selecionada na imagem) para cálculo do respectivo tamanho ( $d_p$ ).

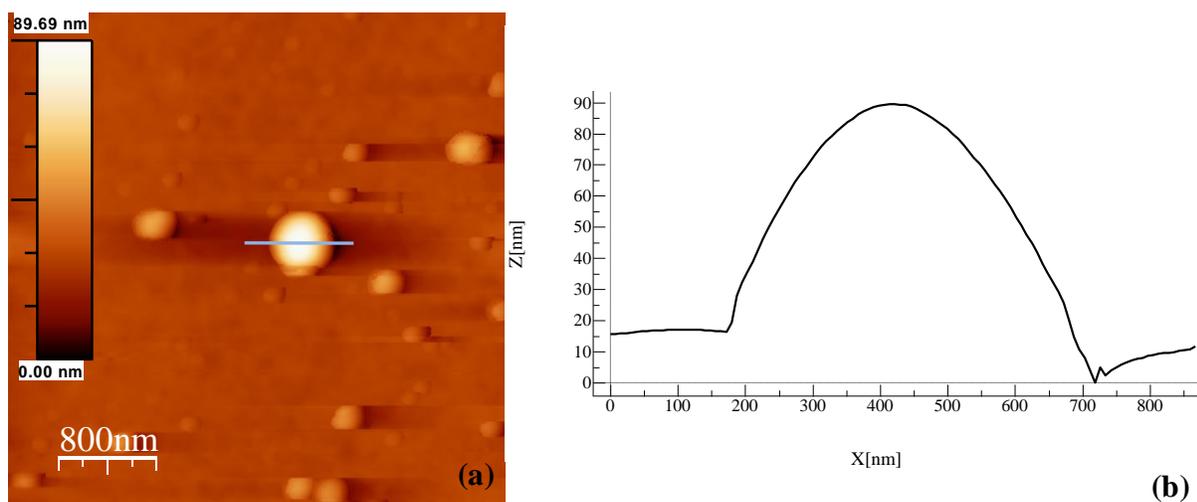


Figura 24. (a) Imagem (4 μm x 4 μm) de altura (topografia) obtida por AFM em *tapping mode*<sup>®</sup> para partículas esféricas de sílica (1 μm  $d_p$  nominal) e (b) correspondente perfil de altura para a linha reta (azul) selecionada sobre uma partícula de 992 nm ( $d_p$  calculado por modelo geométrico da “tampa” esférica).

O diâmetro médio das partículas de sílica (original), obtido a partir dos perfis de “tampa” esférica de oito partículas da imagem de AFM (mostrada na Figura 24a), foi de  $0,75 \pm 0,10$  μm. Este valor encontra-se em boa proximidade com o diâmetro médio ( $1,5 \pm 0,6$  μm, *Z-average*

*diameter*) obtido pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e com o valor de  $d_p$  obtido pela determinação da velocidade de sedimentação ( $0,94 \mu\text{m}$ ), assim como com o valor de diâmetro nominal do material ( $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ).

Fotomicrografias das partículas de sílica (original), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), são mostradas na Figura 25.

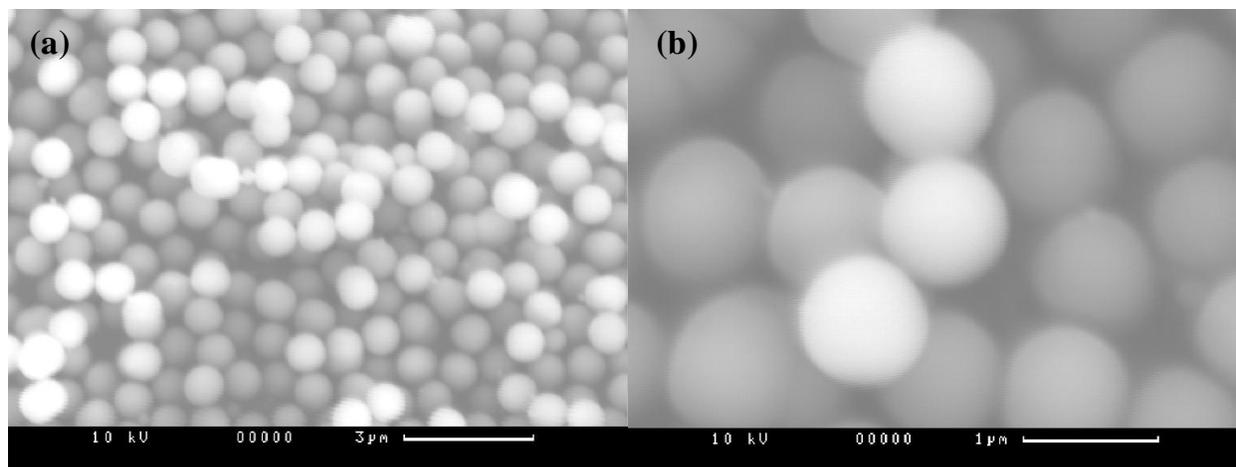


Figura 25. Fotomicrografias das partículas de sílica (Angstromsphere<sup>®</sup>) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). (a) barra com  $3 \mu\text{m}$  (b) barra com  $1 \mu\text{m}$ .

Conforme a Figura 25, as partículas de sílica (Angstromsphere<sup>®</sup>) possuem tamanho uniforme (i.e. monodispersão) em aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  ( $d_p$ ) e são altamente esféricas, conforme especificações fornecidas pelo fabricante (Fiber Optic Center, Inc.).

A umidade da amostra de sílica (original) foi medida em  $6,556 \pm 0,004 \%$  (base úmida, percentual mássico), sendo necessário um tempo de aproximadamente 3-5 horas para estabilização da massa das partículas após secagem.

A superfície específica das partículas esféricas de sílica (amostra original) foi determinada em  $7,0 \pm 4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio-padrão de um total de 4 medidas com 4 amostras distintas). Este valor encontra-se próximo a um valor teórico de  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  estimado a partir da relação superfície-volume de partículas esféricas (não-porosas) de diâmetro uniforme ( $d_p$ ) igual a  $1 \mu\text{m}$  (com massa específica de  $2 \text{ g cm}^{-3}$ ). Muster *et al.* (2001) obtiveram uma superfície específica de  $3,9 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , também medida através de adsorção de  $\text{N}_2$  (modelo BET), para partículas esféricas de sílica monodispersas com  $d_p$  de  $0,60 \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

A flotação em filme das partículas de sílica mostrou que o percentual (mássico) de partículas hidrofóbicas (i.e. que permaneciam na superfície ar/água após espalhamento do material na mesma) consistiu em  $9 \pm 2 \%$  e  $51 \pm 3 \%$  para as amostras original e metilada, respectivamente. Este resultado mostra que as partículas esféricas de sílica ( $1 \mu\text{m}$  de  $d_p$  nominal) tratadas com TMCS (i.e. metiladas) são significativamente mais hidrofóbicas que as mesmas partículas não-tratadas (amostra original), demonstrando a eficiência do procedimento de metilação realizado.

As curvas de tempo ( $t$ ) versus o quadrado da altura ( $H^2$ ), obtidas pela técnica de ascensão capilar (Washburn) para as amostras de sílica original e metilada, tanto em água (líquido não-molhante) como em ciclohexano (líquido molhante), são mostradas na Figura 26.

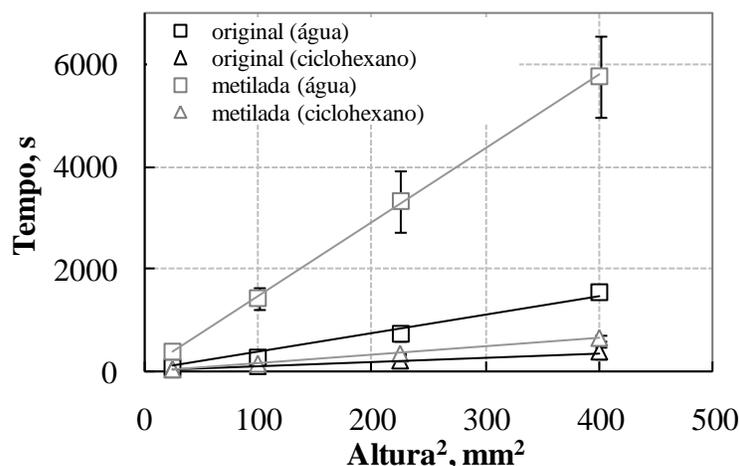


Figura 26. Curvas de tempo ( $t$ ) versus o quadrado da altura ( $H^2$ ) obtidas pela técnica de ascensão capilar (Washburn) para as amostras de sílica original e metilada, utilizando água e ciclohexano. Linhas representam ajustes por regressão linear ( $R^2 > 0,98$ ) aos dados experimentais.

Conforme visualizado na Figura 26, a água mostrou uma taxa de ascensão capilar média significativamente menor (i.e. maior tempo para menisco atingir uma determinada altura) no leito das partículas de sílica metilada ( $0,07 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) do que no leito de partículas não-tratadas ( $0,27 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Este resultado demonstra, assim como nos resultados obtidos pela técnica de flotação em filme, que as partículas de sílica metiladas são significativamente mais hidrofóbicas que as partículas não-metiladas. Os valores de ângulo de contato de avanço ( $\theta_a$ ) para a amostra original e metilada, calculados a partir dos dados experimentais de ascensão capilar (Equação

12), foram  $85^\circ$  e  $88^\circ$ , respectivamente. O valor obtido para a amostra metilada ( $88^\circ$ ) encontra-se em boa concordância com valores de  $\theta_a$  relatados na literatura para superfícies de  $\text{SiO}_2$  metilada (e.g.  $82^\circ$  para *wafer* de silício metilado com TMCS em ciclohexano; Snoswell *et al.*, 2003). Entretanto, o valor de ângulo de contato medido para as partículas de sílica sem tratamento (original) mostrou grande disparidade com o ângulo esperado ( $\sim 0^\circ$ ) para partículas hidrofílicas. Possíveis causas para esta observada discordância são: (a) contaminação das partículas de sílica (com alta energia interfacial e, conseqüentemente, mais suscetíveis à contaminação) antes ou durante a medida e (b) falta de validade da técnica de Washburn (Equação 12) para partículas hidrofílicas e de tamanho pequeno ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Um valor de  $\theta_a$  de  $35 \pm 7^\circ$  foi obtido por Muster *et al.* (2001) pela técnica de Washburn para partículas esféricas de sílica (não-tratadas) de diâmetro  $0,60 \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2.2 Flotação por ar dissolvido

Resultados da primeira série de experimentos de flotação por ar dissolvido das partículas de sílica de  $1 \mu\text{m}$  (amostras original e metilada), variando-se o volume de água saturada adicionado à célula de flotação (10, 20, 30 e  $40 \text{ cm}^3$ ) e mantendo constante a pressão de saturação ( $P_{sat} = 294 \text{ kPa}$ , manométrica) e a concentração de partículas na suspensão aquosa ( $3 \text{ g dm}^{-3}$ ), são mostrados na Figura 27.

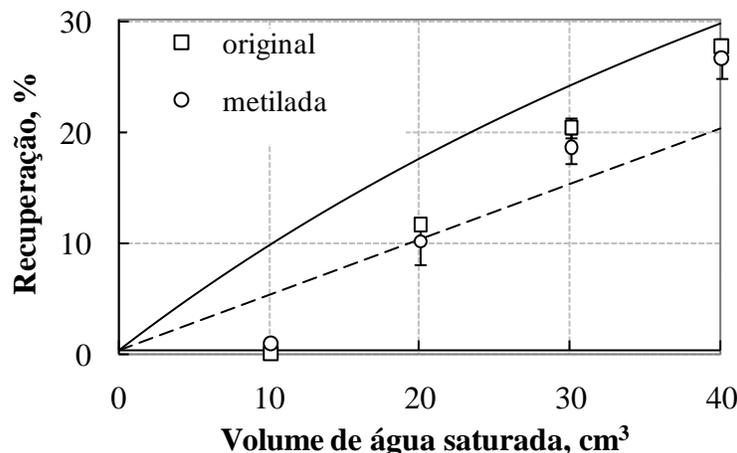


Figura 27. Recuperação mássica total de partículas esféricas de sílica de 1  $\mu\text{m}$  (original e metilada) por FAD (Sistema FAD n° 3) para diferentes volumes de água saturada adicionada.  $T$ :  $299 \pm 1 \text{ K}$ ;  $P_{sat}$ : 294 kPa (manométrico); [sílica]:  $3 \text{ g dm}^{-3}$ . Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão. A linha cheia e a linha tracejada representam valores teóricos previstos pelos modelos de mistura total e captura bolha-partícula, respectivamente.

Uma análise de variância de dois fatores mostrou não haver diferença significativa entre os valores médios de recuperação mássica obtidos para as amostras de sílica original (hidrofílica) e metilada (hidrofóbica), conforme visualizado na Figura 27. Entretanto, para ambos os sistemas particulados, foi observado um aumento significativo (linear;  $R^2 = 0,98$ ) na recuperação ( $0,1 \pm 0,5 \%$  a  $27,0 \pm 1,2 \%$ ) devido ao aumento do volume de água saturada utilizado (10 a  $40 \text{ cm}^3$ , respectivamente). Este resultado está de acordo com o modelo teórico (ver item 3.2.2.2.2) relativo à captura bolha-partícula na FAD (linha tracejada na Figura 27), o qual prevê que o número total de bolhas na célula de flotação é diretamente proporcional ao volume de água saturada adicionado (para uma dada pressão de saturação). Ainda, os valores de recuperação mássica obtidos experimentalmente estão em relativa proximidade com os respectivos valores obtidos pelo modelo de captura bolha-partícula (i.e. flotação real), apesar de suas simplificações e considerações adotadas. Conforme observado na Figura 27, os valores experimentais de recuperação ficam cada vez mais próximos dos valores calculados pelo modelo de mistura total (linha cheia, vide item 3.2.2.2.2) para maiores volumes de água saturada adicionada. Este resultado sugere que a turbulência gerada pela adição das microbolhas na célula de flotação (modo batelada) aumenta de acordo com o maior volume de água saturada adicionado, fato que foi observado qualitativamente de forma visual durante os experimentos.

Resultados da segunda série de experimentos (planejamento fatorial  $2^3$ ) da flotação por ar dissolvido de partículas de sílica de  $1 \mu\text{m}$  (amostras original e metilada), mantendo-se fixo o volume de água saturada adicionado à célula de flotação ( $10 \text{ cm}^3$ , i.e. minimizando turbulências na célula) e variando-se a pressão de saturação ( $P_{sat} = 294 \text{ kPa}$  e  $490 \text{ kPa}$ , manométrica) e a concentração de partículas na suspensão aquosa ( $3 \text{ g dm}^{-3}$  e  $6 \text{ g dm}^{-3}$ ), são mostrados na Figura 28.

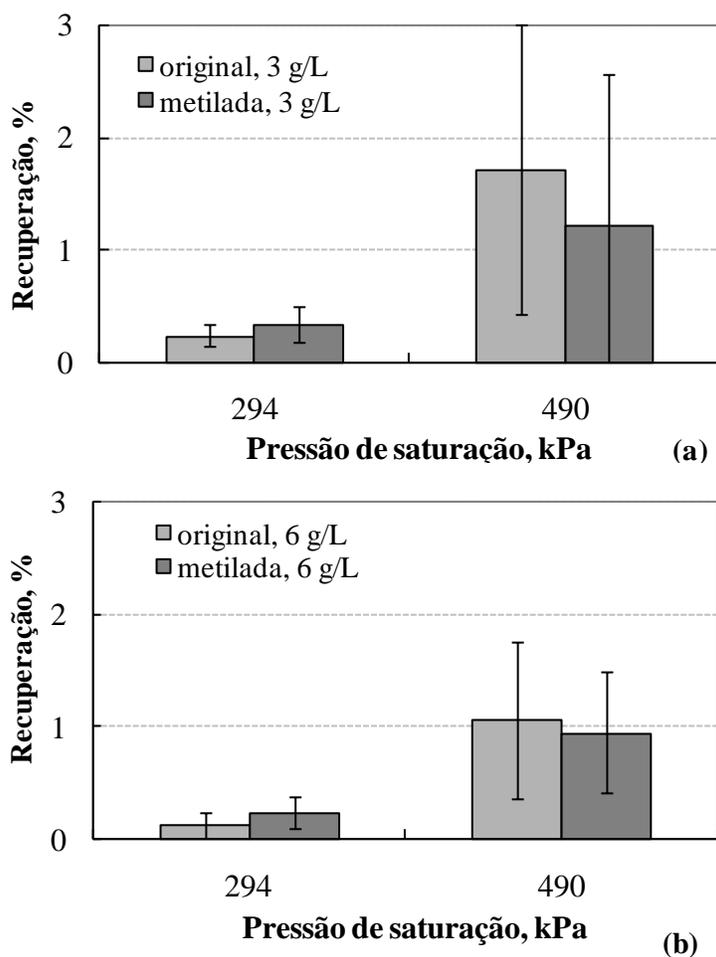


Figura 28. Recuperação mássica total (calculada indiretamente por medidas de turbidez) de partículas esféricas de sílica de  $1 \mu\text{m}$  (original e metilada) por FAD (Sistema FAD n° 3) para distintas pressões de saturação ( $P_{sat}$ ) e concentrações de sílica.  $T: 294 \pm 2 \text{ K}$ ;  $V_{\text{água saturada}}: 10 \text{ cm}^3$ . Comprimento da barra de erro igual a 2 desvios-padrão.

A análise estatística referente ao planejamento fatorial  $2^k$ , conduzido para a flotação por ar dissolvido (Sistema FAD n° 3) das partículas de sílica, mostrou que somente a pressão de

saturação ( $P_{sat}$ ), dentre os três fatores estudados (hidrofobicidade da amostra, concentração de partículas e pressão de saturação), possui efeito significativo na recuperação mássica (obtida indiretamente por medida de turbidez). Este resultado pode ser claramente visualizado na Figura 28, estando de acordo com o aumento na recuperação mássica previsto pelo modelo de captura bolha-partícula (item 3.2.2.2.2) de 4,9 % ( $P_{sat} = 294$  kPa) para 8,2 % ( $P_{sat} = 490$  kPa). Assim como observado para os resultados da primeira série de experimentos com o Sistema FAD n° 3, não houve diferença significativa entre os valores de recuperação obtidos para a amostra original (hidrofílica) e metilada (hidrofóbica), apesar da significativa diferença de hidrofobicidade medida entre as mesmas pelas técnicas de flotação em filme e ascensão capilar (vide 4.2.2.1). Esta observação sugere que a captura das partículas consideradas ( $d_p = 1$   $\mu$ m) por microbolhas-FAD (flotação real) depende principalmente da eficiência da etapa de colisão bolha-partícula (vide seção 2.1.1), já que a união bolha-partícula (dependente diretamente da hidrofobicidade da partícula) não ocorre se não há uma prévia colisão efetiva (independente da hidrofobicidade) entre a bolha e a partícula. Ainda, a ausência de diferença nos resultados obtidos de FAD entre a amostra original (hidrofílica) e amostra metilada (hidrofóbica) pode ser também explicada se considerarmos uma significativa presença do mecanismo de nucleação/crescimento de bolhas na superfície das partículas (mecanismo (e), vide seção 2.1.1), ocorrendo similarmente para ambos os sistemas particulados. Os mecanismos referentes ao aprisionamento de partículas (c), aprisionamento de bolhas no interior de agregados de partículas (d) e arraste de agregados de partículas pela população ascendente de bolhas (f), descritos na seção 2.1.1, são particularmente improváveis de ocorrer no presente sistema, devido ao fato do mesmo consistir de partículas monodispersas ( $d_p = 1$   $\mu$ m) e não-agregadas (via aplicação de ultrassom) em suspensão aquosa. Por sua vez, o mecanismo (b) referente ao arraste hidrodinâmico de partículas foi minimizado pela formação da coluna de água acima da suspensão das partículas antes da FAD (Figura 9).

### **4.3 Medida direta da força de interação bolha-partícula em microscópio de força atômica**

#### **4.3.1 Interação bolha-partícula hidrofílica**

Os diâmetros das partículas utilizadas na sonda comercial de sílica (Novascan Technologies<sup>®</sup>, Inc.; Sonda 1) e na sonda de sílica preparada (Sonda 2) foram medidos em  $5,6 \pm$

0,2  $\mu\text{m}$  (média  $\pm$  desvio-padrão) e  $12,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , respectivamente. As partículas (fixas às extremidades dos cantilevers) mostraram-se altamente esféricas. As dimensões (média  $\pm$  desvio-padrão) dos cantilevers, determinadas por microscopia óptica, juntamente com os correspondentes valores de  $k_c$  calculados (Equação 14) e medidos (método do ruído térmico), são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Dimensões dos cantilevers utilizados nas medidas diretas da força de interação entre uma partícula esférica hidrofílica e uma bolha de ar em água, com correspondentes constantes de mola  $k_c$  calculadas (Equação 14) e medidas (método do ruído térmico).

Constante de mola nominal - $k_c$ ( $\text{N m}^{-1}$ ) / Diâmetro da partícula - $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento - $L$ ( $\mu\text{m}$ )	Largura - $w$ ( $\mu\text{m}$ )	Ângulo de abertura - $\alpha$ ( $^\circ$ )	$k_c$ calculado ( $\text{N m}^{-1}$ )	$k_c$ medido ( $\text{N m}^{-1}$ )
0,12 / 5,6 (Sonda 1)	$194,2 \pm 0,3$	$40,1 \pm 0,4$	$25,8 \pm 0,1$	0,11	$0,0982 \pm 0,0006$
0,06 / 12,3 (Sonda 2)	$194,9 \pm 0,6$	$22,4 \pm 0,1$	$28,1 \pm 0,2$	0,06	$0,0122 \pm 0,0004$

A Tabela 5 mostra que a única diferença geométrica significativa entre os dois cantilevers utilizados para a Sonda 1 e Sonda 2 está na largura ( $w$ ) dos mesmos, a qual é praticamente o dobro na sonda com o cantilever mais duro (Sonda 1;  $0,12 \text{ N m}^{-1} k_c$  nominal) em comparação com a sonda de cantilever menos duro (Sonda 2;  $0,06 \text{ N m}^{-1} k_c$  nominal). Os valores de  $k_c$  calculados via Equação 14 mostraram-se bastante similares aos correspondentes valores nominais fornecidos pelos fabricantes.

Espectros típicos de densidade de potência relativos à vibração térmica (em ar) dos cantilevers livres (com esferas nas extremidades), utilizados para obtenção das constantes de mola dos cantilevers da Sonda 1 e Sonda 2, são mostrados na Figura 29 e na Figura 30, respectivamente.

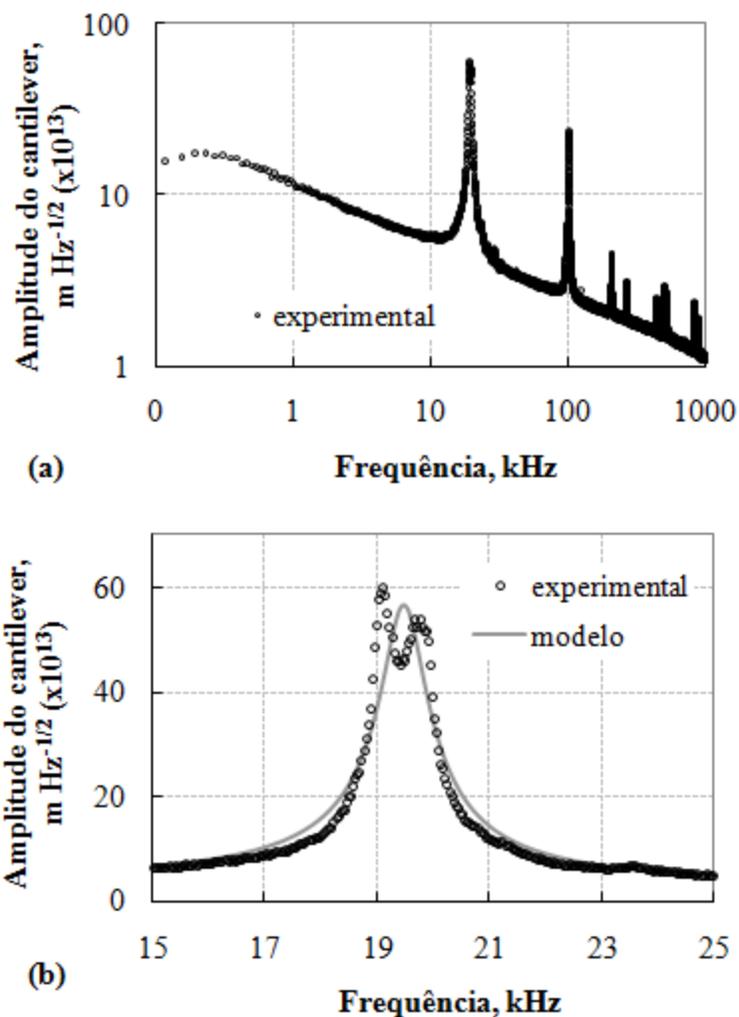


Figura 29. Espectro típico de densidade de potência da vibração térmica do cantilever ( $0,12 \text{ N m}^{-1} k_c$  nominal) livre em ar (com esfera de sílica de  $5,6 \mu\text{m}$  na extremidade; Sonda 1): (a) espectro de potência experimental (b) primeiro pico fundamental com ajuste de modelo (oscilador harmônico simples). Inverso da sensibilidade do detector óptico (InvOLS) igual a  $43,46 \text{ nm V}^{-1}$ .

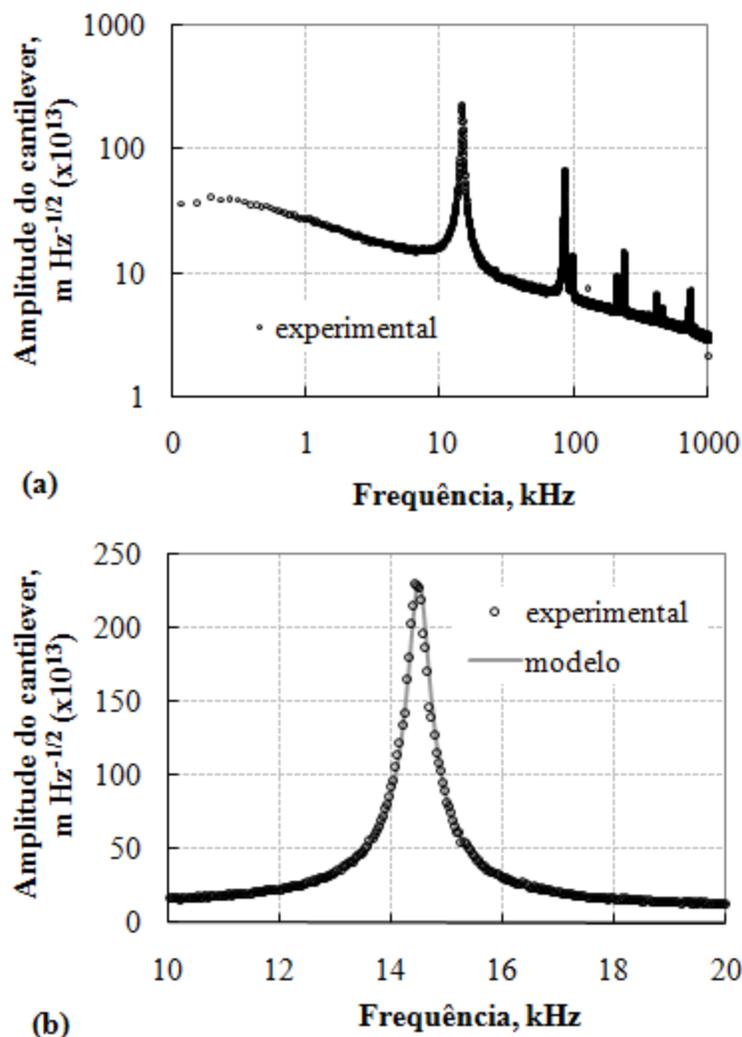


Figura 30. Espectro típico de densidade de potência da vibração térmica do cantilever ( $0,06 \text{ N m}^{-1} k_c$  nominal) livre em ar (com esfera de sílica de  $12,3 \mu\text{m}$  na extremidade; Sonda 2): (a) espectro de potência experimental (b) primeiro pico fundamental com ajuste de modelo (oscilador harmônico simples). Inverso da sensibilidade do detector óptico (InvOLS) igual a  $188,70 \text{ nm V}^{-1}$ .

Os valores medidos de constante de mola do cantilever ( $k_c$ ) para a sonda com a partícula de  $5,6 \mu\text{m}$  (com  $k_c$  nominal de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$ ; Sonda 1) e para a sonda com a partícula de  $12,3 \mu\text{m}$  (com  $k_c$  nominal de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ; Sonda 2) foram  $0,0982 \pm 0,0006 \text{ N m}^{-1}$  e  $0,0122 \pm 0,0004 \text{ N m}^{-1}$  (média  $\pm$  desvio-padrão), respectivamente (também mostrado na Tabela 5). O primeiro encontra-se relativamente perto (18 % menor) do valor correspondente de  $k_c$  nominal enquanto que o segundo mostrou-se 80 % menor do que o correspondente  $k_c$  nominal. Hutter e Bechhoefer (1993) também observaram uma grande discrepância entre a constante de mola medida ( $k_c =$

$0,0167 \pm 0,0008 \text{ N m}^{-1}$ ) de um cantilever retangular (com uma ponta piramidal na sua extremidade) e o correspondente valor nominal ( $0,064 \text{ N m}^{-1}$ ) informado pelo fabricante. Valores do inverso da sensibilidade do detector óptico (InvOLS), determinados através da aquisição de curvas de força em um *wafer* de silício (em ar), foram  $43,46 \text{ nm V}^{-1}$  e  $188,70 \text{ nm V}^{-1}$  para as sondas de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  e  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal) (Sonda 1 e Sonda 2), respectivamente. As frequências de ressonância determinadas (a partir do ajuste do modelo de oscilador harmônico simples para o pico fundamental do espectro de potência, ver Figura 29 e Figura 30) para as sondas de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  e  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal) (Sonda 1 e Sonda 2) foram  $19,439 \pm 0,006 \text{ kHz}$  e  $14,467 \pm 0,002 \text{ kHz}$ , respectivamente. Uma frequência de ressonância (em ar) de  $15 \text{ kHz}$  foi obtida por Butt (1994) para um cantilever de nitreto de silício em forma de V com  $200 \mu\text{m}$  de comprimento ( $L$ ) e  $600 \text{ nm}$  de espessura ( $t_c$ ) ( $k_c$  calculado igual a  $0,093 \text{ N m}^{-1}$ ), possuindo uma esfera de vidro fixa à sua extremidade. Os valores de  $k_c$  obtidos pelo método do ruído térmico mostraram experimentalmente que as duas sondas coloidais hidrofílicas utilizadas no presente trabalho (Sonda 1 e Sonda 2) possuem constantes de mola significativamente diferentes.

Adicionalmente, a Figura 29 e a Figura 30 mostram que a amplitude do cantilever no pico fundamental ( $60 \times 10^{-13} \pm 2 \times 10^{-13} \text{ m Hz}^{-1/2}$ ), obtida para a sonda com a partícula de sílica de  $5,6 \mu\text{m}$  (com  $k_c$  nominal de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$ ), é muito menor do que a amplitude ( $233 \times 10^{-13} \pm 4 \times 10^{-13} \text{ m Hz}^{-1/2}$ ) medida utilizando a sonda com a esfera de sílica de  $12,3 \mu\text{m}$  (com  $k_c$  nominal de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$ ). Isto mostra o fato amplamente reconhecido de que o movimento térmico no modo fundamental (primeiro) de oscilação é menor para cantilevers mais duros (i.e. com altos valores de  $k_c$ ). Para um cantilever com a forma de “trampolim”, o movimento térmico em qualquer modo de ressonância é inversamente proporcional à raiz quadrada da constante de mola do respectivo modo (Walters *et al.*, 1996).

A Figura 31 mostra típicas curvas brutas de força (com as partes de aproximação e afastamento) e as correspondentes curvas de força obtidas para a interação entre mica (superfície plana) e uma esfera hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas (Sonda 1 e Sonda 2). Todas as curvas de força (réplicas/medidas) obtidas para o sistema mica-partícula, em conjunto com as suas correspondentes curvas linearizadas, são mostradas (somente a parte de aproximação) na Figura 32.

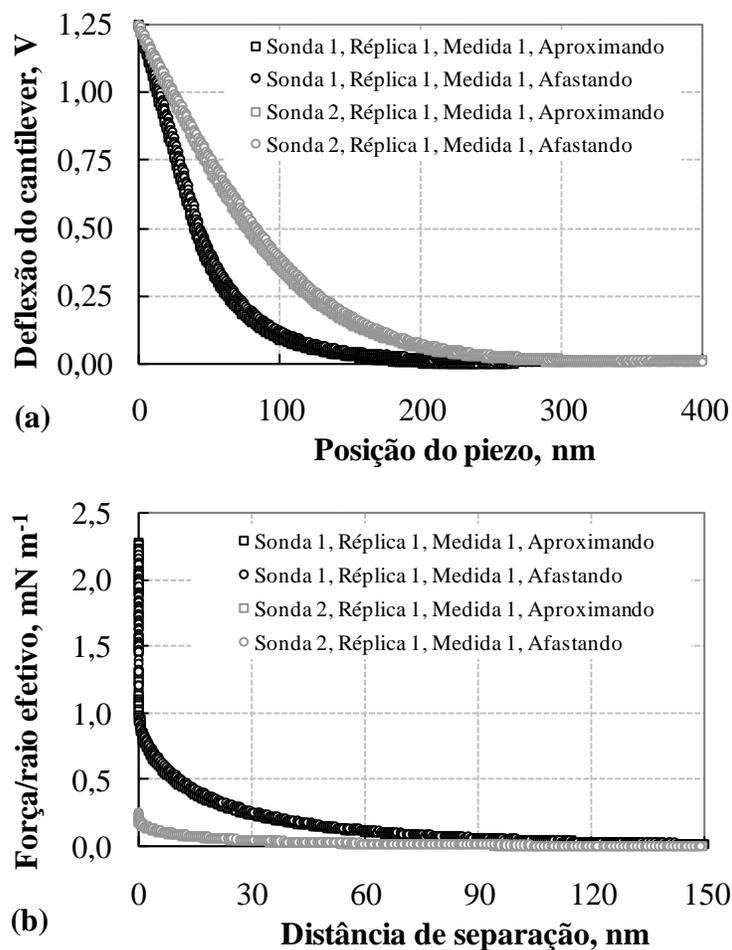


Figura 31. Típicas (a) curvas brutas de força e (b) correspondentes curvas de força obtidas para a interação entre mica e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,12 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 1) e  $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 2).

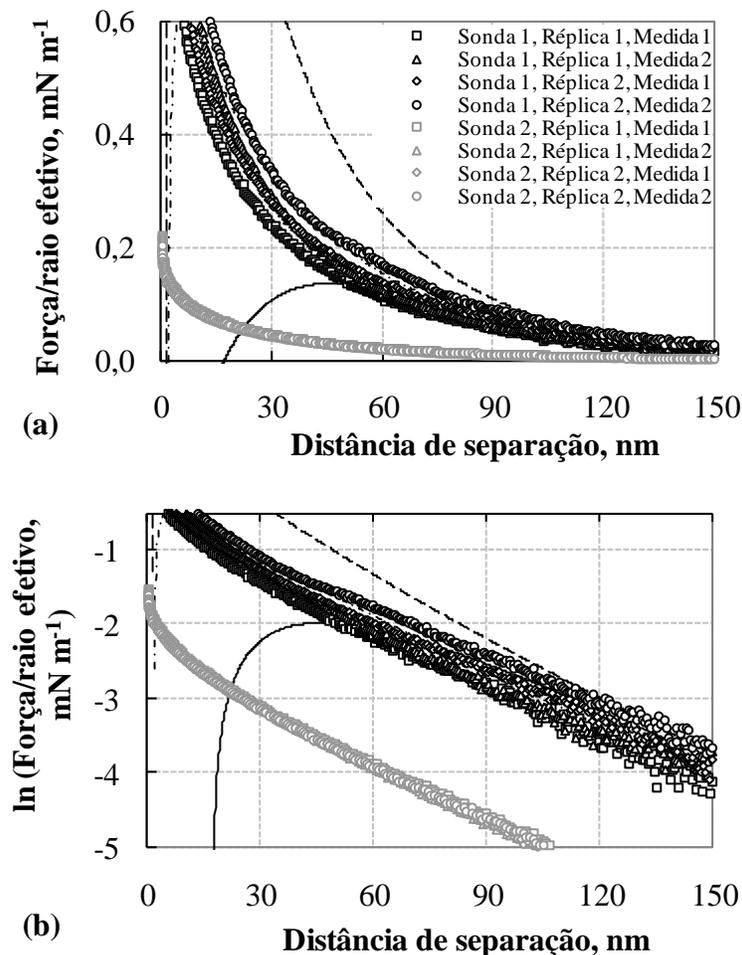


Figura 32. Curvas de força (a) e correspondentes curvas linearizadas (b) para a interação entre mica e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,12 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 1) e  $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$  (Sonda 2). Linhas pretas (cheia, tracejada e traço-ponto) correspondem às previsões teóricas (potencial constante, carga constante e superposição não-linear, respectivamente) da força de interação.

A Figura 31 e a Figura 32 mostram que as curvas de força (normalizada) versus distância de separação, obtidas para a interação entre uma partícula esférica hidrofílica (sílica) e uma superfície de mica adjacente à bolha de ar (fazendo parte do suporte de bolha), apresentaram uma ausência de pulo-para-contato ou evidências de forças atrativas (deflexão ou força negativa), i.e. somente uma repulsão foi observada tanto nas partes de aproximação quanto de afastamento das curvas de força, verificando-se a excelente condição de limpeza do sistema. A Figura 31 mostra que a histerese entre as partes de aproximação e afastamento das curvas de força é bastante

pequena para o sistema partícula-mica. A Figura 32 mostra também que não há uma significativa diferença entre as curvas de força obtidas em diferentes medidas e réplicas (i.e. dia do experimento) para uma mesma sonda coloidal, atestando a alta reprodutibilidade do procedimento de medida.

Com o objetivo de comparar as curvas de força obtidas experimentalmente para a interação partícula-mica com as correspondentes curvas de força previstas teoricamente, linhas referentes aos modelos de Hogg-Healy-Fuerstenau sob condições de potencial constante (Equação 18 e Equação 23, linha cheia) e carga constante (Equação 19 e Equação 23, linha tracejada), assim como ao modelo de aproximação da superposição não-linear (Equação 20 e Equação 23, linha traço-ponto), são também apresentadas na Figura 32. Os parâmetros utilizados nos cálculos teóricos (partícula-mica) foram:  $[KCl] = 5,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\kappa^{-1} = 42 \text{ nm}$  (valor médio calculado a partir dos dados experimentais obtidos de curvas de força partícula-mica, ver Tabela 6);  $\psi_1$  e  $\psi_{1\infty}$  (sílica) = -100 mV (Fielden *et al.*, 1996);  $\psi_2$  e  $\psi_{2\infty}$  (mica) = -39 mV (Toikka e Hayes, 1997) e  $A = 1,2 \times 10^{-20} \text{ J}$  (Butt *et al.*, 2005). Conforme visualizado na Figura 32, as curvas experimentais de força obtidas pela Sonda 1 estão em excelente concordância com o modelo de aproximação da superposição não-linear (linha traço-ponto), para distâncias de separação superiores a aproximadamente 15 nm, e em boa concordância com o modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau (potencial constante, linha cheia) em distâncias superiores a aproximadamente 45 nm.

De acordo com Butt *et al.* (2005), o modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau para a interação entre duas duplas-camadas elétricas distintas é estritamente válido somente para distâncias de separação ( $h$ ) maiores que o comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), o que possivelmente explica a falta de concordância do modelo para separações mais baixas ( $\kappa^{-1}$  experimental médio igual a 42 nm, ver Tabela 6). Em separações maiores que aproximadamente 100 nm, há também uma concordância satisfatória entre as curvas experimentais (obtidas com a Sonda 1) e a curva de força calculada pelo modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau sob condições de carga constante.

A força de interação partícula-mica obtida experimentalmente (Sonda 1) parece situar-se entre os dois cenários teóricos extremos de regulação de carga considerados pela teoria DLVO (potencial e carga constante). Entretanto, a ausência de qualquer força atrativa e a excelente concordância quantitativa dos dados experimentais obtidos com o modelo de aproximação da superposição não-linear, o qual, conforme anteriormente citado (item 3.3.1), é reconhecido por

concordar muito bem com a solução exata, em condições de carga constante, da previsão teórica da força de interação de dupla-camada elétrica, sugere que a interação mica-sílica ocorra sob condições de carga constante. Entretanto, a presença de forças de hidratação repulsivas de curta distância também poderia explicar a ausência de forças atrativas de dupla-camada elétrica (sob potencial constante) a curtas distâncias na interação mica-sílica (Grabbe e Horn, 1993). A explicação mais provável para a grande discordância entre as curvas de força sílica-mica medidas com a Sonda 2 e as correspondentes curvas previstas teoricamente (Figura 32) consiste no significativo desvio (80 % menor) da constante de mola do cantilever ( $k_c$ ) desta sonda, medida pelo método do ruído térmico, com relação ao seu correspondente valor nominal (ver Tabela 5).

Valores médios da inclinação da região de submissão constante ( $a$ ), força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ) e comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), obtidos a partir das curvas de força para a interação partícula-mica, são resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros ( $a$ ,  $F/r_{ef\_apl}$  e  $\kappa^{-1}$ ) obtidos a partir das curvas de força (AFM) medidas entre mica e uma esfera hidrofílica. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal).

Interação partícula-mica	Inclinação da região de submissão constante ( $a$ ), $\text{mV nm}^{-1}$		Força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), $\text{mN m}^{-1}$		Comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), nm	
	Aproximando	Afastando	Aproximando	Afastando	Aproximando	Afastando
Sonda 1	$-19,8 \pm 0,4$	$-17,2 \pm 0,6$	$2,18 \pm 0,10$	$2,50 \pm 0,05$	$43 \pm 2$	$42 \pm 5$
Sonda 2	$-11,3 \pm 0,2$	$-10,1 \pm 0,3$	$0,21 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$40 \pm 1$	$43 \pm 1$

A Tabela 6 e a Figura 32 mostram que não há praticamente diferença entre os resultados obtidos em medidas distintas (razão desvio-padrão/média menor que 4 % em praticamente todos os casos), mostrando a alta reprodutibilidade do procedimento experimental adotado para aquisição das curvas de força partícula-mica.

Uma análise de variância com dois fatores mostrou que os fatores estudados, i.e. sonda utilizada e modo de obtenção da distância de separação (aproximando ou afastando), assim como a interação entre os mesmos, possuem efeito significativo na inclinação da região de submissão constante ( $a$ ) e na força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ). A influência da sonda coloidal

utilizada (cada uma com tamanho de partícula e constante de mola diferente) nas curvas de força da interação partícula-mica é claramente visualizada na Figura 31 e na Figura 32. A influência do modo de obtenção da distância de separação (aproximando ou afastando), embora estatisticamente significativa, mostrou-se bastante pequena. A análise de variância mostrou ainda que o comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), calculado a partir das curvas de força linearizadas, não é significativamente influenciado pelos dois fatores estudados. Este resultado é plausível já que o parâmetro  $\kappa^{-1}$  não dependeria do valor absoluto da força de interação, mas sim do seu decaimento exponencial com a distância. O valor médio obtido para o comprimento de Debye ( $42 \pm 3$  nm) é igual a um correspondente valor teórico de 42 nm (Equação 21), calculado para a interação em um meio aquoso com uma presença de íons muito pequena (equivalente a uma concentração de KCl de  $5,25 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>). Esta pequena contaminação de íons na água de alta pureza utilizada para os experimentos pode ser atribuída à dissolução de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) do ar no meio aquoso (gerando espécies iônicas em equilíbrio tais como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Atkins e Jones, 2006), já que a configuração de célula de fluido aberta expõe o líquido ao ar.

Os raios efetivos ( $r_{ef}$ ) calculados (Equação 15) para a interação mica/Sonda 1 e mica/Sonda 2 foram 2,80  $\mu$ m e 6,15  $\mu$ m, respectivamente. Valores médios para a força máxima medida pelas sondas durante a interação partícula-mica foram  $6,5 \pm 0,5$  nN (Sonda 1) e  $1,4 \pm 0,1$  nN (Sonda 2). As velocidades de varredura do piezo utilizadas na obtenção das curvas de força partícula-mica foram 0,12  $\mu$ m s<sup>-1</sup> (Sonda 1) e 0,20  $\mu$ m s<sup>-1</sup> (Sonda 2). O efeito da velocidade de varredura do piezo (0,2; 0,4; 0,6 e 1,0  $\mu$ m s<sup>-1</sup>) nas curvas de força partícula-mica (obtidas com a Sonda 2) mostrou ser estatisticamente não significativo ( $R^2 < 0,3$  para regressões lineares simples dos dados de  $a$ ,  $F/r_{ef\_apl}$  e  $\kappa^{-1}$  versus velocidade de varredura do piezo – não mostrados). Este fato confirma a suposição feita de que não há uma presença significativa de forças hidrodinâmicas de arraste durante as medidas de força realizadas. Ainda, o mesmo fato parece estar de acordo com Ducker *et al.* (1994), os quais notaram que, para partículas de tamanho micrométrico em água, a força de repulsão hidrodinâmica que opera quando uma partícula esférica se aproxima de uma superfície sólida é normalmente muito pequena para velocidades abaixo de aproximadamente 2  $\mu$ m s<sup>-1</sup>.

A Figura 33 mostra típicas curvas brutas de força (com as partes de aproximação e afastamento) e as correspondentes curvas de força obtidas para a interação entre uma bolha de ar e uma esfera hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas (Sonda 1 e Sonda 2).

Todas as curvas de força (réplicas/medidas) obtidas para o sistema bolha-partícula, em conjunto com as suas correspondentes curvas linearizadas, são mostradas (somente a parte de aproximação) na Figura 34.

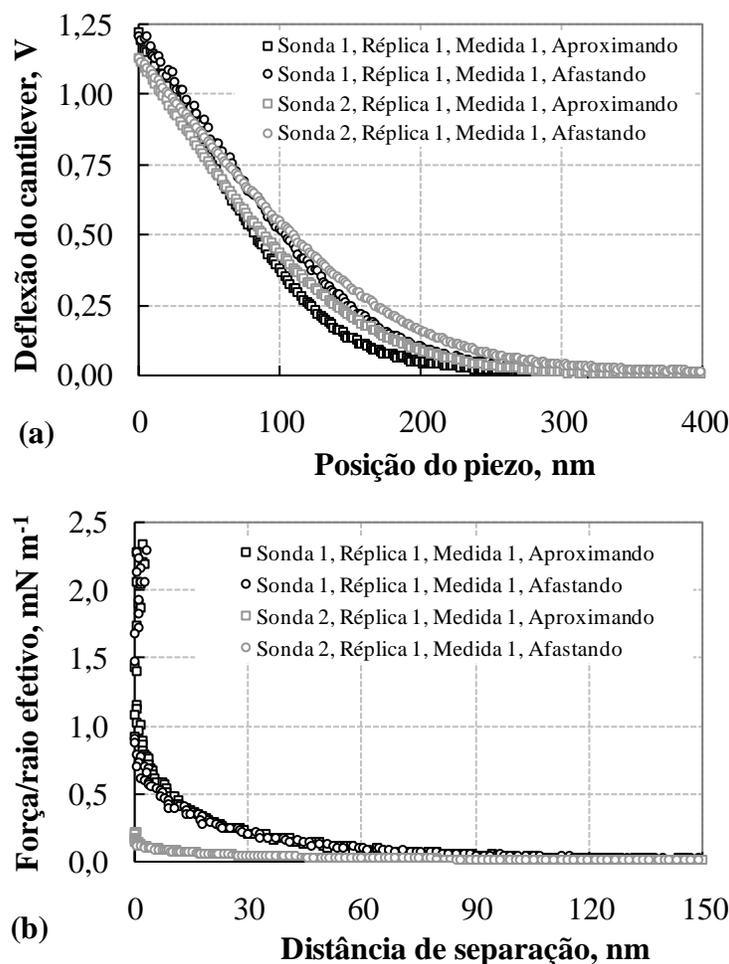


Figura 33. Típicas (a) curvas brutas de força e (b) correspondentes curvas de força obtidas para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$ .

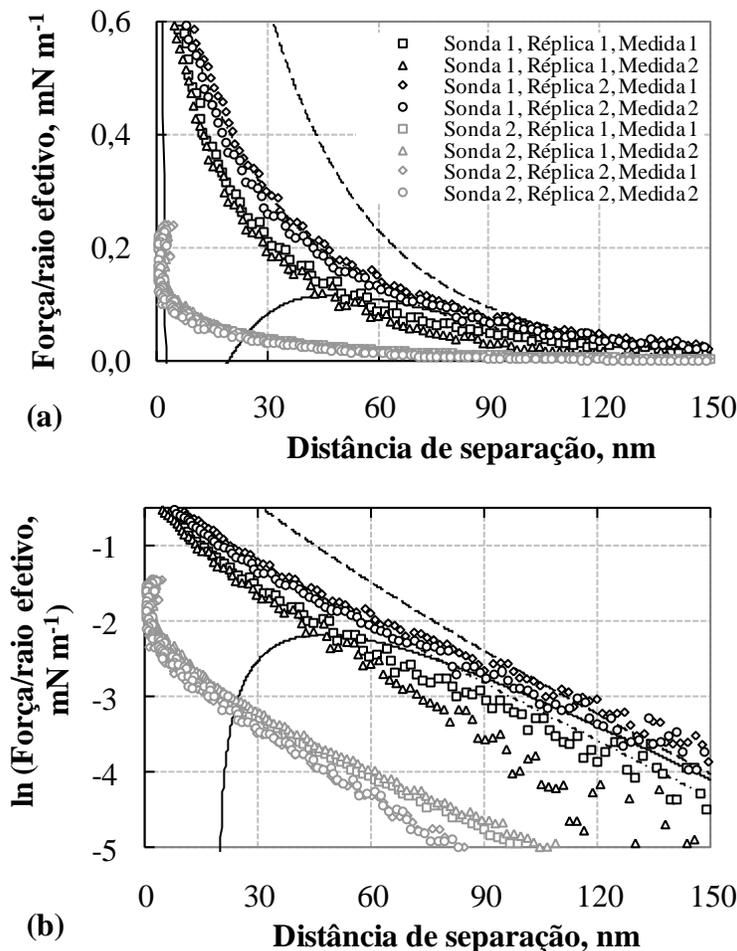


Figura 34. Curvas de força (a) e correspondentes curvas linearizadas (b) para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$ . Linhas pretas (cheia, tracejada e traço-ponto) correspondem às previsões teóricas (potencial constante, carga constante e superposição não-linear, respectivamente) da força de interação.

A Figura 33 e a Figura 34 mostram que existe somente uma força resultante repulsiva ao aproximar e afastar uma partícula hidrofílica (sílica) de uma bolha de ar imersa em água. Esta observação encontra-se em boa concordância com os resultados de alguns estudos similares de AFM relatados na literatura (Assemi *et al.*, 2008; Butt, 1994; Butt *et al.*, 2005; Nalaskowski *et al.*, 2002; Nguyen *et al.*, 2003a). Um decaimento exponencial da força repulsiva (de dupla-camada elétrica) com a distância de separação foi observado, conforme previsto na literatura (Butt *et al.*, 2005). Adicionalmente, conforme visualizado na Figura 34, foi observada somente

uma pequena diferença entre as curvas de força obtidas em diferentes medidas/réplicas utilizando-se uma mesma sonda, mostrando a alta reprodutibilidade e qualidade dos resultados experimentais. A Figura 33 mostra que, para uma dada sonda coloidal, uma significativa histerese ocorre entre as partes de aproximação e afastamento das curvas brutas de força bolha-partícula.

Visando comparar as curvas de força obtidas experimentalmente para a interação partícula-bolha com as correspondentes curvas de força previstas teoricamente, linhas referentes aos modelos de Hogg-Healy-Fuerstenau sob condições de potencial constante (Equação 18 e Equação 23, linha cheia) e carga constante (Equação 19 e Equação 23, linha tracejada), assim como ao modelo de aproximação da superposição não-linear (Equação 20 e Equação 23, linha traço-ponto), são também apresentadas na Figura 34. Os parâmetros utilizados nos cálculos teóricos (partícula-bolha) foram:  $[KCl] = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\kappa^{-1} = 40 \text{ nm}$  (valor médio calculado a partir dos dados experimentais obtidos de curvas de força partícula-bolha, ver Tabela 7);  $\psi_1$  e  $\psi_{1\infty}$  (sílica) = -100 mV (Fielden *et al.*, 1996);  $\psi_2$  e  $\psi_{2\infty}$  (bolha) = -34 mV (Fielden *et al.*, 1996) e  $A = -1,0 \times 10^{-20} \text{ J}$  (Butt *et al.*, 2005; Fielden *et al.*, 1996). A Figura 34 mostra que as curvas experimentais de força bolha-partícula obtidas com a Sonda 1 estão em excelente concordância com o modelo de aproximação da superposição não-linear (linha traço-ponto) e em boa concordância com o modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau (potencial constante, linha cheia) em distâncias superiores a aproximadamente 45 nm (similar ao observado no caso partícula-mica). Conforme mencionado anteriormente (para o sistema partícula-mica), o modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau é estritamente válido para valores de  $h$  maiores que  $\kappa^{-1}$ , o que possivelmente explica a falta de concordância deste modelo para separações mais baixas que 45 nm ( $\kappa^{-1}$  experimental médio igual a 40 nm, ver Tabela 7). Assim como no caso partícula-mica, em separações maiores que aproximadamente 100 nm, há também uma concordância satisfatória entre as curvas experimentais (obtidas com a Sonda 1) e a curva de força bolha-partícula calculada pelo modelo de Hogg-Healy-Fuerstenau sob condições de carga constante.

A força de interação partícula-bolha obtida experimentalmente (utilizando-se a Sonda 1) situa-se, assim como os similares dados de força partícula-mica, entre os dois cenários teóricos extremos de regulação de carga considerados pela teoria DLVO (potencial e carga constante). Entretanto, novamente, a ausência de qualquer força atrativa e a excelente concordância quantitativa dos dados experimentais obtidos com o modelo de aproximação da superposição

não-linear sugere que a interação sílica-bolha ocorra muito próxima de condições de carga constante. A presença de forças de hidratação repulsivas de curta distância (devido à forte hidratação da superfície da sílica) também poderia explicar a ausência de possíveis forças atrativas de dupla-camada elétrica (sob potencial constante) na interação bolha-sílica (Grabbe e Horn, 1993). Conforme previamente observado por Fielden *et al.* (1996), incertezas inerentes ao procedimento de desconvolução (devidas à deformabilidade da interface ar/líquido) podem contribuir significativamente para uma pobre concordância entre dados experimentais e curvas de força teóricas da interação partícula-bolha. Além disto, dados obtidos a partir da literatura para os potenciais de superfície ( $\psi$  e  $\psi_\infty$ ) da sílica e da bolha sofrem sempre de certa incerteza devido, principalmente, a diferenças nos métodos de medida existentes para cada sistema (Assemi *et al.*, 2008; Nguyen e Schulze, 2003), podendo contribuir também para uma discordância entre dados experimentais e teóricos. Assim como observado nos resultados referentes à interação partícula-mica, a explicação mais provável para a grande discordância entre as curvas de força sílica-bolha medidas com a Sonda 2 e as correspondentes curvas previstas teoricamente (Figura 34) consiste no significativo desvio (80 % menor) da constante de mola do cantilever ( $k_c$ ) desta sonda, medida pelo método do ruído térmico, com relação ao seu correspondente valor nominal (Tabela 5).

Valores médios da inclinação da região de submissão constante ( $a$ ), força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ) e comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), obtidos a partir das curvas de força para a interação partícula-bolha, são resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros ( $a$ ,  $F/r_{ef\_apl}$  e  $\kappa^{-1}$ ) obtidos a partir das curvas de força (AFM) medidas entre uma bolha de ar e uma esfera hidrofílica. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal).

Interação partícula-bolha	Inclinação da região de submissão constante ( $a$ ), $\text{mV nm}^{-1}$		Força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), $\text{mN m}^{-1}$		Comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), $\text{nm}$	
	Aproximando	Afastando	Aproximando	Afastando	Aproximando	Afastando
Sonda 1	$- 8,5 \pm 0,2$	$- 6,9 \pm 0,2$	$2,34 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,05$	$40 \pm 7$	$40 \pm 4$
Sonda 2	$- 7,3 \pm 0,2$	$- 6,0 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$38 \pm 7$	$43 \pm 6$

Conforme visualizado na Tabela 7 (assim como na Figura 34), praticamente não houve diferenças significativas entre as medidas de força obtidas para uma mesma sonda coloidal (razão desvio-padrão/média menor que 18 % em todos os casos). Este fato demonstra a reprodutibilidade do procedimento experimental utilizado na obtenção das curvas de força, assim como a viabilidade da técnica da sonda coloidal para estudar a força de interação bolha-partícula hidrofílica.

Uma análise de variância com dois fatores mostrou que os fatores estudados, i.e. sonda utilizada e modo de obtenção da distância de separação (aproximando ou afastando), possuem efeito significativo na inclinação da região de submissão constante ( $a$ ). Para a força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), somente o fator referente à sonda utilizada mostrou um efeito significativo. A influência da sonda utilizada na interação bolha-partícula medida é claramente visualizada na Figura 33 e na Figura 34. Entretanto, assim como para as curvas de força partícula-mica, a possibilidade de que o efeito referente às características da sonda coloidal é causado pelo desvio relativamente alto do valor medido de  $k_c$  para a Sonda 2 (80 % menor que o seu valor nominal), gerando conseqüentemente valores errôneos de força ao utilizar esta sonda, não pode ser descartada. A análise de variância mostrou também que o comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) não é significativamente influenciado pelos dois fatores estudados. Este resultado, conforme anteriormente observado também para a interação partícula/mica, evidencia que o valor de  $\kappa^{-1}$  não depende do valor absoluto da força de interação e sim do seu decaimento exponencial com a distância. O valor médio obtido para  $\kappa^{-1}$  ( $40 \pm 6$  nm) corresponde a um valor teórico calculado (Equação 21) para a interação bolha-partícula em meio aquoso com uma presença de íons equivalente a uma concentração de KCl de  $5,8 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Assim como no caso partícula-mica, esta pequena contaminação de íons na água de alta pureza utilizada pode ser atribuída à dissolução de  $\text{CO}_2$  do ar.

Os raios efetivos ( $r_{ef}$ ) calculados (Equação 15) para a interação bolha/Sonda 1 e bolha/Sonda 2 foram  $2,77 \mu\text{m}$  e  $6,00 \mu\text{m}$ , respectivamente, e os valores médios para a força máxima medida pelas sondas durante a interação partícula-bolha foram  $6,5 \pm 0,1$  nN (Sonda 1) e  $1,4 \pm 0,1$  nN (Sonda 2). Estes valores de força máxima aplicada são menores que o valor limite (20 – 200 nN) relatado por Butt (1994), abaixo do qual somente forças repulsivas entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofílica foram observadas. Ainda, a Tabela 1 mostra que as principais medidas relatadas na literatura (feitas pela técnica da sonda coloidal) da força de

interação entre uma bolha e uma partícula hidrofílica em água possuem valores máximos de força aplicada próximas ou abaixo de tal limite. Recentemente, Assemi *et al.* (2008) relataram medidas da força de interação entre uma partícula esférica hidrofílica (sílica,  $d_p \sim 20 \mu\text{m}$ ) e uma bolha de ar utilizando a técnica da sonda coloidal, observando exclusivamente forças repulsivas (variando em magnitude conforme a posição de aproximação da sonda relativa ao ápice da bolha) ao utilizar valores máximos de força aplicada de aproximadamente 7 – 13 nN.

A velocidade de varredura do piezo, calculada para as curvas brutas de força partícula-bolha, foi de  $0,40 \mu\text{m s}^{-1}$ . Este valor é bem próximo daquele ( $0,34 \mu\text{m s}^{-1}$ ) utilizado por Butt (1994) ao observar, através da técnica da sonda coloidal, somente forças repulsivas entre uma partícula de vidro hidrofílica e uma bolha de ar em água.

Os resultados referentes aos valores da constante de mola da bolha ( $k_b$ ), calculados a partir das curvas de força bolha-partícula hidrofílica, são mostrados na Figura 35.

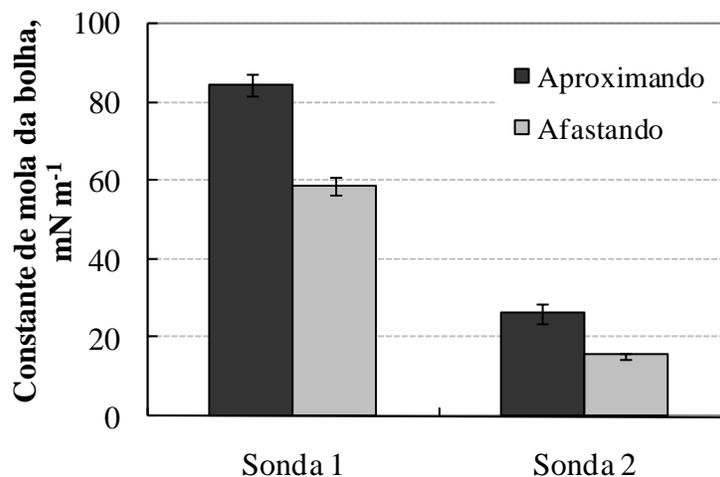


Figura 35. Constante de mola da bolha ( $k_b$ ) calculada a partir das curvas de força entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofílica em água, utilizando duas sondas coloidais distintas. Sonda 1: Esfera de sílica ( $d_p = 5,6 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,12 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Sonda 2: Esfera de sílica ( $d_p = 12,3 \mu\text{m}$ ) em cantilever de  $0,06 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal). Velocidade de varredura do piezo:  $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$ .

Uma análise de variância de dois fatores mostrou que tanto a sonda utilizada como o modo de obtenção da distância de separação (aproximando ou afastando) tiveram um efeito significativo na constante de mola da bolha calculada. Este fato sugere que o comportamento relativo à deformação da bolha depende da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), já que os

correspondentes valores médios deste parâmetro foram bastante diferentes para as duas sondas utilizadas, e também se a partícula está se aproximando da bolha não-deformada ou se afastando da superfície deformada da mesma.

O valor médio obtido ( $71 \pm 14 \text{ mN m}^{-1}$ ) para a constante de mola da bolha ( $k_b$ ) utilizando-se a Sonda 1 é similar ao valor da tensão superficial da água ( $72,8 \text{ mN m}^{-1}$ ) a 293 K (Vázquez *et al.*, 1995). Ducker *et al.* (1994) mediram um valor de constante de mola da bolha (i.e. dureza) em água pura de  $65 \pm 5 \text{ mN m}^{-1}$ , também utilizando a técnica da sonda coloidal para medir a força de interação entre uma partícula hidrofílica (sílica) e uma bolha de ar. Similarmente, Assemi *et al.* (2008) mediram um valor de  $k_b$  de  $65 \text{ mN m}^{-1}$ , mas que variava conforme a posição da medida na superfície da bolha (i.e.  $30 \text{ mN m}^{-1}$  perto da borda da bolha e  $50 \text{ mN m}^{-1}$  no ponto médio entre a borda e o ápice da bolha). No entanto, a constante de mola da bolha ( $k_b$ ) média obtida com a Sonda 2 mostrou-se significativamente mais baixa ( $21 \pm 6 \text{ mN m}^{-1}$ ). A aparente discordância quantitativa entre este valor e o correspondente valor esperado teoricamente (i.e. tensão superficial da água) pode ser explicada (novamente) pelo significativo desvio (80 % menor) da constante de mola do cantilever ( $k_c$ ) da Sonda 2 com relação ao seu correspondente valor nominal.

Desta forma, considerando-se fixa a constante de mola da bolha ( $k_b$ ) em uma dada temperatura e igual à tensão superficial da água ( $72,8 \text{ mN m}^{-1}$  a 293 K), a constante de mola do cantilever ( $k_c$ ) pode ser calculada através da Equação 16 e Equação 17, utilizando-se o valor da inclinação da região de submissão constante ( $a_2$ , dada em  $\text{nm nm}^{-1}$ ) obtido de uma curva de força partícula-bolha. A partir desta abordagem, valores calculados (média  $\pm$  desvio-padrão) para a constante de mola ( $k_c$ ) dos cantilevers da Sonda 1 e Sonda 2 foram  $104 \pm 20 \text{ mN m}^{-1}$  e  $46 \pm 13 \text{ mN m}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores estão em boa concordância com os respectivos valores nominais de  $k_c$  (120 e  $60 \text{ mN m}^{-1}$ ), sugerindo que este procedimento de cálculo poder ser uma promissora técnica alternativa para medir a constante de mola de cantilevers através da obtenção de curvas de força bolha-partícula hidrofílica. Esta nova técnica seria similar àquela que utiliza um cantilever com constante de mola conhecida como cantilever de referência (i.e. calibrado), sobre o qual o cantilever de  $k_c$  desconhecido é pressionado (Butt *et al.*, 2005). Nesta nova situação, o “cantilever” de referência seria uma bolha de ar com constante de mola fixa (i.e. tensão superficial). Entretanto, uma investigação mais aprofundada é necessária para uma validação adequada desta alternativa.

O efeito da velocidade de varredura do piezo (0,4; 0,8; 1,2 e 2,0  $\mu\text{m s}^{-1}$ ) nas curvas de força partícula-bolha (obtidas com a Sonda 2) mostrou ser estatisticamente não significativo ( $R^2 < 0,34$  para regressões lineares simples dos dados de  $a$ ,  $F/r_{ef\_apl}$ ,  $\kappa^{-1}$  e  $k_b$  versus velocidade de varredura do piezo – não mostrados). Este fato confirma a hipótese feita de que não ocorrem forças hidrodinâmicas de arraste significativas durante as medidas de força realizadas. Ainda, estes resultados estão em acordo com as medidas de força (repulsiva) feitas por Nguyen *et al.* (2003a) entre uma esfera de vidro hidrofílica ( $d_p = 40 \mu\text{m}$ ) e uma bolha de ar, as quais mostraram somente uma pequena diferença causada por forças hidrodinâmicas quando a velocidade de varredura do piezo mudava de 0,6  $\mu\text{m s}^{-1}$  para 3  $\mu\text{m s}^{-1}$  (i.e. valores de velocidade similares aos utilizados no presente trabalho). Para velocidades maiores de varredura do piezo (até 97,8  $\mu\text{m s}^{-1}$ ), estes autores observaram um efeito mais pronunciado das forças hidrodinâmicas na força de interação bolha-partícula medida. Assemi *et al.* (2008) também observaram que forças hidrodinâmicas não exerciam efeito significativo nas medidas de força bolha-partícula (hidrofílica) em AFM, utilizando uma sonda com  $d_p$  de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  e velocidade de varredura do piezo de 4  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Adicionalmente, as curvas de força obtidas no presente trabalho em velocidades de varredura superiores a 0,4  $\mu\text{m s}^{-1}$  mostraram oscilações sistemáticas nos valores de força, muito semelhante às oscilações descritas por Ducker *et al.* (1994) ao medir efeitos dinâmicos na força de interação bolha-partícula hidrofílica (sílica). De acordo com estes autores, em altas taxas de varredura (*scan rates*), o movimento da esfera pode causar ondas hidrodinâmicas na superfície da bolha, as quais são refletidas de volta na partícula/cantilever.

#### 4.3.2 Interação bolha-partícula hidrofóbica

Os diâmetros das partículas metiladas de sílica, utilizadas nas sondas coloidais hidrofóbicas preparadas (Sonda 3 e Sonda 4) foram medidos em  $27 \pm 1 \mu\text{m}$  (média  $\pm$  desvio-padrão) e  $22 \pm 1 \mu\text{m}$ , respectivamente. As partículas (fixas às extremidades dos cantilevers) mostraram-se satisfatoriamente esféricas. As dimensões (média  $\pm$  desvio-padrão) dos cantilevers em V, determinadas por microscopia óptica, juntamente com os correspondentes valores de  $k_c$  calculados (Equação 14), são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Dimensões dos cantilevers em V utilizados nas medidas diretas da força de interação entre uma partícula esférica hidrofóbica ( $\text{SiO}_2$  metilada) e uma bolha de ar em água, com correspondentes constantes de mola  $k_c$  calculadas (Equação 14).

Constante de mola nominal - $k_c$ ( $\text{N m}^{-1}$ )/ Diâmetro da partícula - $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento - $L$ ( $\mu\text{m}$ )	Largura - $w$ ( $\mu\text{m}$ )	Ângulo de abertura - $\alpha$ ( $^\circ$ )	$k_c$ calculado ( $\text{N m}^{-1}$ )
0,58 / 27 (Sonda 3)	$108 \pm 2$	$26 \pm 0$	$54 \pm 1$	0,40
0,58 / 22 (Sonda 4)	$109 \pm 1$	$25 \pm 0$	$54 \pm 1$	0,37

Conforme visualizado na Tabela 8, as dimensões dos dois cantilevers em V utilizados nas sondas hidrofóbicas (Sonda 3 e Sonda 4) são bastante similares e encontram-se dentro das correspondentes faixas de valores especificadas pelo fabricante (Veeco Probes<sup>®</sup>).

A Figura 36 mostra uma típica curva bruta de força (com as partes de aproximação e afastamento) e sua correspondente curva de força obtida para a interação entre Teflon<sup>®</sup> (superfície plana) e uma esfera hidrofóbica (Sonda 3) em água.

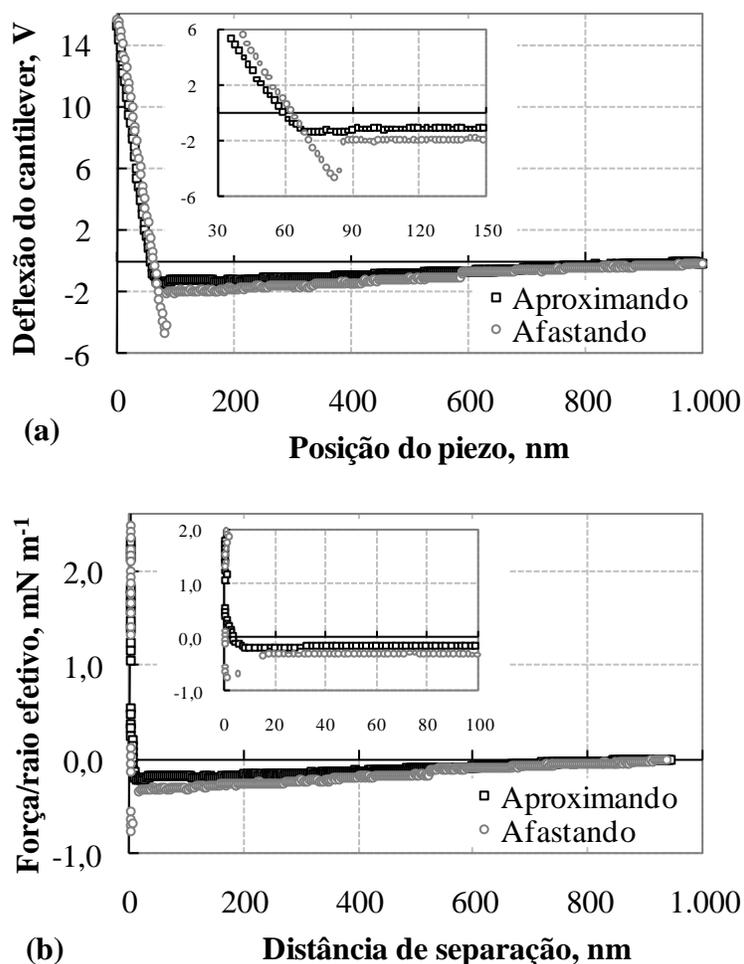


Figura 36. Típica (a) curva bruta de força e (b) correspondente curva de força obtida para a interação entre Teflon<sup>®</sup> e uma partícula esférica hidrofóbica (SiO<sub>2</sub> metilada) em água. Sonda 3: Esfera de sílica ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ) metilada em cantilever de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Réplica 1, Medida 2. Velocidade de varredura do piezo:  $1,95 \mu\text{m s}^{-1}$ . Força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ):  $2,4 \text{ mN m}^{-1}$  (aproximação).

Conforme exemplificado na Figura 36, as curvas de força obtidas para a interação entre uma partícula esférica hidrofóbica (SiO<sub>2</sub> metilada) e uma superfície plana de Teflon<sup>®</sup> (adjacente à bolha de ar), mostraram tipicamente uma força de rompimento causada pela superação da força de adesão entre a esfera metilada e a superfície de Teflon<sup>®</sup> durante o afastamento das mesmas. Esta existência de uma força de rompimento na parte de afastamento foi observada em 10 das 12 medidas de curvas de força obtidas (83 %) para o sistema Teflon<sup>®</sup>-partícula metilada. A existência de um pequeno pulso-para-contato durante a aproximação das superfícies deu-se em 3 das 12 medidas de curvas de força obtidas (25 %). Uma histerese entre as partes de aproximação

e afastamento nas curvas de forças é também tipicamente relatada na literatura para a interação (atrativa) entre superfícies hidrofóbicas em água, medida pela técnica da sonda coloidal (Butt *et al.*, 2005). Ainda, praticamente nenhuma força repulsiva foi observada imediatamente antes da região de submissão linear e/ou do pulo-para-contato, evidenciando a ausência de forças significativas de dupla-camada elétrica e/ou hidrodinâmica nas medidas conduzidas para o sistema Teflon<sup>®</sup>-partícula metilada em água.

O efeito da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ , afastamento) na distância de *pull-off* e na força (normalizada) de rompimento, medidas nas curvas de força Teflon<sup>®</sup>-partícula metilada (Sonda 3), mostrou ser estatisticamente não significativo ( $R^2 < 0,17$  para regressões lineares simples dos dados de distância de *pull-off* e força normalizada de rompimento versus  $F/r_{ef\_apl}$  – não mostrados). Valores médios obtidos (Sonda 3) para a força (normalizada) de rompimento e a distância de *pull-off* foram  $-1,47 \pm 1,31$  mN m<sup>-1</sup> e  $39 \pm 29$  nm (com valores de  $F/r_{ef\_apl}$  no afastamento variando entre 2,3 mN m<sup>-1</sup> e 4,7 mN m<sup>-1</sup>). O raio efetivo ( $r_{ef}$ ) calculado (Equação 15) para a interação Teflon<sup>®</sup>/Sonda 3 foi de 13,5 μm. Não foram realizadas medidas em Teflon<sup>®</sup> com a Sonda 4, já que não foi possível medir curvas de força partícula-bolha com esta sonda (ver discussão abaixo).

A Figura 37 mostra uma típica curva bruta de força (com as partes de aproximação e afastamento) e sua correspondente curva de força obtida para a interação entre uma bolha de ar e uma esfera de sílica hidrofóbica (Sonda 3) em água.

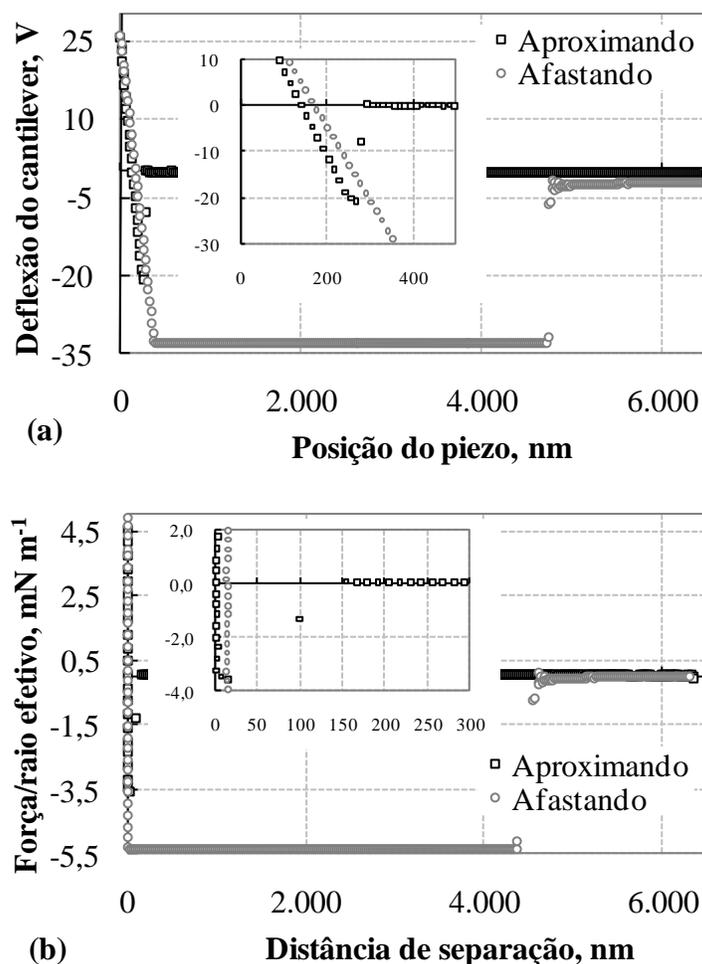


Figura 37. Típica (a) curva bruta de força e (b) correspondente curva de força obtida para a interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica hidrofóbica ( $\text{SiO}_2$  metilada) em água. Sonda 3: Esfera de sílica ( $d_p = 27 \mu\text{m}$ ) metilada em cantilever de  $0,58 \text{ N m}^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Réplica 1, Medida 3. Velocidade de varredura do piezo:  $12,7 \mu\text{m s}^{-1}$ . Força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ):  $4,5 \text{ mN m}^{-1}$  (aproximação).

Conforme exemplificado na Figura 37, as curvas de força obtidas para a interação entre uma partícula esférica hidrofóbica ( $\text{SiO}_2$  metilada) e uma bolha de ar em água, mostraram tipicamente um pulso-para-contato na aproximação das superfícies e uma força de rompimento durante o afastamento das mesmas. A força de rompimento na parte de afastamento foi observada em 12 das 12 medidas de curvas de força obtidas (100 %) para o sistema bolha-partícula metilada. A existência de um pulso-para-contato durante a aproximação das superfícies deu-se em 12 das 12 medidas de curvas de força obtidas (100 %). A histerese observada entre as partes de aproximação e afastamento nas curvas de força bolha-partícula metilada, assim como

as características gerais das mesmas, são muito similares às correspondentes curvas de força relatadas na literatura para a interação entre uma sonda coloidal hidrofóbica e uma bolha de ar em meio aquoso (Butt *et al.*, 2005; Preuss e Butt, 1998a), confirmando a existência de uma força de atração (e conseqüente união) bolha-partícula, amplamente conhecida para partículas hidrofóbicas interagindo com bolhas de ar (ver Figura 4). Ainda, uma pequena força repulsiva foi observada em 50 % dos casos (6 de 12 medidas) imediatamente antes do pulo-para-contato na aproximação bolha-esfera, sendo possivelmente explicada por uma presença (anterior à formação da LCT) de forças de dupla-camada elétrica e/ou hidrodinâmica nas medidas conduzidas (Butt *et al.*, 2005).

Dados de distância de pulo-para-contato (aproximação) e de *pull-off* (afastamento) em função da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), medidos nas curvas de força entre uma bolha de ar e uma partícula de sílica metilada (Sonda 3) em água, são mostrados na Figura 38.

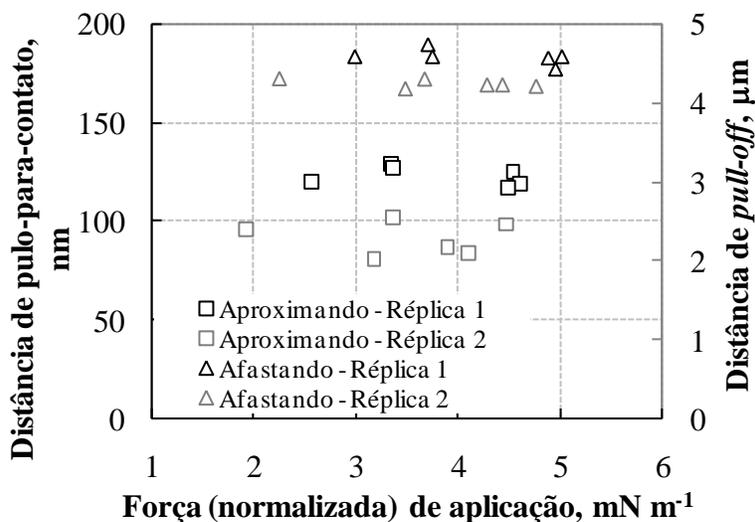


Figura 38. Dados de distância de pulo-para-contato (aproximação) e de *pull-off* (afastamento) em função da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), medidos nas curvas de força entre uma bolha de ar e uma partícula de sílica metilada (Sonda 3) em água. Sonda 3: Esfera de sílica ( $d_p = 27 \mu m$ ) metilada em cantilever de  $0,58 N m^{-1}$  ( $k_c$  nominal); Velocidade de varredura do piezo:  $12,7 \mu m s^{-1}$ .

Conforme pode ser visto na Figura 38, não houve efeito significativo da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ) nas distâncias de pulo-para-contato e de *pull-off* obtidas ( $R^2 < 0,02$  para regressões lineares simples dos dados de distância de pulo-para-contato e de *pull-off*

versus  $F/r_{ef\_apl}$ ). Valores médios obtidos (Sonda 3) para as distâncias de pulo-para-contato e *pull-off* foram  $107 \pm 18$  nm e  $4,4 \pm 0,2$   $\mu\text{m}$ , respectivamente. O baixo valor da razão desvio-padrão/média ( $< 17$  %) para a medida destes parâmetros mostra a boa reprodutibilidade da técnica da sonda coloidal na determinação da força de interação bolha-partícula hidrofóbica ao utilizar-se uma mesma sonda coloidal. A partir do uso do motor de passo (*stepper motor*) para separar a esfera metilada da bolha de ar, um valor de  $15,3 \pm 3,3$   $\mu\text{m}$  para a distância de *pull-off* foi obtido para a Sonda 4. O fator de não ser possível obter-se curvas de força bolha-partícula com esta sonda deve-se ao fato da distância de *pull-off* medida ( $15,3 \pm 3,3$   $\mu\text{m}$ ) ser maior que o tamanho máximo possível de varredura vertical do *piezoscanner* utilizado ( $\sim 6,7$   $\mu\text{m}$ ). Esta diferença de magnitude nos dados de distância de *pull-off* obtidos para a Sonda 3 e Sonda 4 pode ser explicada por uma possível diferença na eficiência de metilação das superfícies das esferas, mesmo com ambas na mesma lâmina de vidro durante a metilação. O valor médio da força de rompimento ( $F_{romp}$ ), calculado para a Sonda 3 a partir de extrapolações das linhas referentes às regiões de submissão linear (partes de afastamento das curvas de força bolha-partícula), foi de  $1,5 \pm 0,2$   $\mu\text{N}$ . Também a força de rompimento ( $F_{romp}$ ) mostrou-se independente da força (normalizada) de aplicação ( $F/r_{ef\_apl}$ ), i.e.  $R^2 < 0,1$ .

Valores de ângulos de contato de avanço ( $\theta_a$ ) e de retrocesso ( $\theta_r$ ), calculados (Equação 24 e Equação 25) a partir dos dados de força de rompimento ( $F_{romp}$ ) e distância de pulo-para-contato ( $D$ ), respectivamente, das curvas brutas de força bolha-partícula (Sonda 3) em água, foram  $59 \pm 5^\circ$  e  $7,2 \pm 0,6^\circ$ . O valor obtido de ângulo de contato de avanço ( $\theta_a = 59^\circ$ ) encontra-se em relativa concordância com dados típicos de ângulos de contato para superfícies hidrofóbicas. O baixo valor de ângulo de contato de retrocesso ( $\theta_r$ ) obtido pode ser devido à deformação ou até mesmo “pulo” da interface ar/líquido durante a aproximação bolha-partícula, que não são normalmente considerados nos modelos teóricos utilizados para o cálculo deste parâmetro (Butt *et al.*, 2005). A constante de mola da bolha ( $k_b$ ), calculada (Equação 17) a partir das curvas de força bolha-partícula metilada (Sonda 3), mostrou não depender significativamente da força normalizada de aplicação ( $R^2 < 0,11$ ). Valores médios de  $k_b$  obtidos a partir das partes de aproximação e afastamento das curvas de força foram  $1558 \pm 683$   $\text{mN m}^{-1}$  e  $858 \pm 264$   $\text{mN m}^{-1}$  (estatisticamente diferentes / análise de variância de um fator). Embora estes valores sejam muito diferentes do esperado, i.e. tensão superficial da água /  $72,8$   $\text{mN m}^{-1}$  a  $293$  K (Vázquez *et al.*, 1995), o fato de  $k_b$  mostrar-se significativamente maior na aproximação bolha-partícula do que no afastamento é

coerente com o mesmo fato observado nas correspondentes medidas realizadas com as sondas hidrofílicas (ver Figura 35). Ainda, o grande desvio dos valores absolutos de  $k_b$  obtidos pode ser devido ao fato de que a Equação 17 é normalmente empregada na literatura somente para curvas de força entre uma bolha de ar e uma partícula hidrofílica, não sendo necessariamente válida para a deformação da bolha que ocorre após formação da LCT na interação bolha-partícula hidrofóbica (regiões (d) e (e) na Figura 4).

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. A eficiência do novo procedimento automático, desenvolvido para o processamento e análise das imagens de bolhas obtidas pela técnica LTM-BSizer, foi comprovada, obtendo-se diferenças menores que 20 % nos resultados obtidos pelo novo procedimento e pelo antigo procedimento da técnica para o diâmetro médio aritmético, desvio-padrão e diâmetro médio de Sauter de microbolhas;
2. Foi verificada, a partir de um planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$ , uma influência significativa do fator de forma mínimo, referente à detecção de objetos circulares nas imagens, nos resultados obtidos pelo novo procedimento;
3. O processamento/análise com o novo procedimento foi realizado em um tempo médio inferior (> 30 %) ao tempo médio requerido pelo antigo procedimento nas condições experimentais utilizadas. O novo procedimento desenvolvido possui ainda a vantagem de detectar confiavelmente bolhas circulares isoladas na imagem, utilizando um valor de  $FF_{min}$  igual a 0,9;
4. As bolhas geradas na flotação por ar dissolvido de micropartículas de quartzo (diâmetro médio volumétrico de  $13,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) mostraram uma distribuição de tamanho composta por 71 % (em volume) e 94 % (em número) das bolhas com diâmetro ( $d_b$ ) inferior a  $100 \mu\text{m}$ , i.e. microbolhas. Diâmetros médios de Sauter ( $d_{32}$ ) e aritmético de  $79 \pm 5 \mu\text{m}$  e  $56 \pm 3 \mu\text{m}$ , respectivamente, foram obtidos para as bolhas geradas nas condições experimentais testadas (pressão de saturação de 294 kPa);
5. Valores de recuperação mássica total de quartzo, obtidos através de dois sistemas experimentais distintos de flotação por ar dissolvido, variaram entre  $6,4 \pm 5,8 \%$  e  $53,3 \pm 5,9 \%$  para diferentes quantidades (até  $2 \text{ mg g}^{-1}$ ) de coletor (amina), sendo a recuperação máxima obtida em  $1 \text{ mg g}^{-1}$ . Tais valores são relativamente altos levando-se em consideração o tamanho pequeno das partículas (micropartículas contendo ultrafinos);
6. Os valores de recuperação de quartzo por flotação real exibiram um ponto de mínimo local em um tamanho de partícula ( $d_p$ ) de aproximadamente 3-5  $\mu\text{m}$ . Esta

observação é atribuída a uma mudança no mecanismo de captura bolha-partícula de convecção para difusão (movimento Browniano) em baixos valores de  $d_p$ , contribuindo para a discussão existente na literatura sobre a existência e localização deste ponto de mínimo na eficiência de captura bolha-partícula;

7. Os estudos de FAD de partículas esféricas de sílica com 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro nominal (monodispersas) demonstraram não haver diferença significativa entre os valores médios de recuperação mássica obtidos para a amostra original e a amostra tratada com trimetilclorosilano (metilada);
8. As técnicas de flotação em filme e ascensão capilar demonstraram que as partículas metiladas possuíam hidrofobicidade significativamente maior que as partículas de sílica originais;
9. Em ambos os sistemas particulados, foi observado um aumento linear na recuperação mássica com aumento do volume de água saturada utilizado. Ainda, os resultados obtidos na FAD mantendo-se fixa a quantidade de água saturada utilizada mostraram que somente a pressão de saturação, dentre os três fatores estudados (hidrofobicidade da amostra, concentração de partículas e pressão de saturação), possui efeito significativo na flotação das partículas;
10. Os valores experimentais de recuperação das partículas de sílica ( $d_p = 1 \mu\text{m}$ ) por FAD mostraram-se em razoável concordância com os respectivos valores previstos por um modelo teórico da captura bolha-partícula (flotação real). A influência significativa da pressão de saturação e volume de água saturada nos resultados de recuperação mássica obtidos experimentalmente deve-se a um aumento (previsto teoricamente) do número total de microbolhas na célula de flotação, diretamente proporcional ao aumento na pressão de saturação e/ou volume de água saturada;
11. Resultados das medidas diretas da força de interação entre uma bolha de ar e uma partícula esférica em água demonstraram claramente que, sob condições extremas de limpeza, somente uma força monotonicamente repulsiva entre uma bolha e uma partícula de sílica hidrofílica foi observada;
12. Os dados obtidos com uma sonda hidrofílica de sílica de  $5,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$  ( $d_p$ ) mostraram-se em boa conformidade com modelos teóricos existentes para a

interação bolha-partícula hidrofílica. Os resultados obtidos contribuem para elucidar dados experimentais controversos na literatura referentes à correspondente força de interação, demonstrando ainda a alta reprodutibilidade da técnica da sonda coloidal para o seu estudo;

13. As curvas de força obtidas entre uma bolha de ar e uma partícula esférica de sílica hidrofóbica (metilada com TMCS) apresentaram um pulo-para-contato durante a aproximação bolha/partícula e uma força de rompimento no afastamento das mesmas, confirmando a existência de uma força atrativa na interação;
14. Valores de  $107 \pm 18$  nm e  $-1,5 \pm 0,2$   $\mu$ N foram obtidos (com uma sonda hidrofóbica de  $27 \pm 1$   $\mu$ m) para a distância de pulo-para-contato e força de rompimento, respectivamente, demonstrando a reprodutibilidade da técnica na medida das curvas de força bolha-partícula hidrofóbica.

## 6. Sugestões para trabalhos futuros

- Desenvolvimento de padrões de distribuição de tamanho de bolhas e/ou bolhas monodispersas para calibração da técnica LTM-BSizer;
- Estudo de adaptação e aplicação da técnica LTM-BSizer para caracterização de bolhas em sistemas trifásicos (ar-líquido-sólido);
- Estudos de flotação por ar dissolvido de partículas esféricas (sílica) monodispersas de diferentes tamanhos (250 nm e 500 nm);
- Estudo experimental da influência da rugosidade superficial (medida via AFM) das partículas na FAD;
- Desenvolvimento de nova técnica de calibração de cantilevers (i.e. determinação da constante de mola  $k_c$ ) a partir de medidas de curvas de força bolha-partícula hidrofílica em água (utilizando a técnica da sonda coloidal em AFM);
- Estudo da influência da concentração de ar dissolvido em água na interação bolha-partícula hidrofóbica, medida através da técnica da sonda coloidal em AFM.

## 7. Produção científica associada ao trabalho

- Englert, A.H., Rodrigues, R.T., Rubio, J. Dissolved air flotation (DAF) of fine quartz particles using an amine as collector. Artigo aceito para publicação na International Journal of Mineral Processing (09/10/2008);
- Englert, A.H., Krasowska, M., Fornasiero, D., Ralston, J., Rubio, J. Interaction force between an air bubble and a hydrophilic spherical particle in water, measured by the colloid probe technique. Artigo submetido para publicação na International Journal of Mineral Processing;
- Englert, A.H., Rubio, J. Measurements of the interaction force between a hydrophobic (methylated glass) spherical particle and an air bubble in water by atomic force microscopy (AFM). Resumo estendido, II Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 25-26 de Setembro de 2008, UFRGS, Porto Alegre, RS;
- Soares, A.C., Dummer, M.R.S., Englert, A.H., Rubio, J. Estudos de flotação de finos e ultrafinos (F-UF) de quartzo utilizando microbolhas caracterizadas pela técnica LTM-BSizer. Resumo, XVII Salão de Iniciação Científica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2005;
- Da Silva, C.M., Englert, A.H., Rubio, J. Estudo experimental da flotação por ar dissolvido (FAD) de partículas coloidais poluentes. Resumo, XX Salão de Iniciação Científica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2008.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOFF, M.D.; MAGALHAES, P.J.; RAM, S.J. Image processing with ImageJ. **Biophotonics International**, v. 11, n. 7, p. 36-42, 2004.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6<sup>a</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 784 p., 1997.

ALLEN, T. **Powder Sampling and Particle Size Determination**. 1<sup>a</sup> ed., Elsevier Science, 682 p., 2003.

ANFRUNS, J.P.; KITCHENER, J.A. Rate of capture of small particles in flotation. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 86, p. 9-15, 1977.

ANFRUNS, J.P. **The Flotation of Small Particles**. PhD thesis, University of London, Londres, 1976.

ASSEMI, S.; NGUYEN, A.V.; MILLER, J.D. Direct measurement of particle-bubble interaction forces using atomic force microscopy. **International Journal of Mineral Processing**, v. 89, n. 1-4, p. 65-70, 2008.

ASYLUM RESEARCH. **Basic Operation Procedures for the Asylum Research MFP-3D Atomic Force Microscope, Version IX**. 2006.

ATA, S.; JAMESON, G.J. The formation of bubble clusters in flotation cells. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, n. 1-2, p. 123-139, 2005.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3<sup>a</sup> ed., Porto Alegre: Bookman, 968 p., 2006.

ATTARD, P. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 104, n. 1-3, p. 75-91, 2003.

ATTARD, P.; MOODY, M.; TYRRELL, J. Nanobubbles: the big picture. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 314, n. 1-4, p. 696-705, 2002.

BAILEY, M.; TORREALBA-VARGAS, J.; GOMEZ, C.; FINCH, J.A. Coalescence of bubbles sampled for imaging. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 1, p. 125-126, 2005c.

BAILEY, M.; GOMEZ, C.O.; FINCH, J.A. A method of bubble diameter assignment. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 1, p. 119-123, 2005a.

BAILEY, M.; GOMEZ, C.O.; FINCH, J.A. Development and application of an image analysis method for wide bubble size distributions. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 12, p. 1214-1221, 2005b.

BLAKE, P.; RALSTON, J. Controlled methylation of quartz particles. **Colloids and Surfaces**, v. 15, p. 101-118, 1985.

BRADSHAW, D.J.; O'CONNOR, C.T. Measurement of the sub-process of bubble loading in flotation. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 4, p. 443-448, 1996.

BRATBY, J.; MARAIS, G. A guide for the design of dissolved-air (pressure) flotation systems for activated sludge processes. **Water AS**, v. 2, n. 2, p. 87-100, 1976.

BUTT, H. A technique for measuring the force between a colloidal particle in water and a bubble. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1, p. 109-117, 1994.

BUTT, H.; JASCHKE, M. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 6, p. 1-7, 1995.

BUTT, H.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1-6, p. 1-152, 2005.

CARAMBASSIS, A.; JONKER, L.C.; ATTARD, P.; RUTLAND, M.W. Forces measured between hydrophobic surfaces due to a submicroscopic bridging bubble. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 24, p. 5357-5360, 1998.

CHEN, F.; GOMEZ, C.O.; FINCH, J.A. Bubble size measurement in flotation machines. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 4, p. 427-432, 2001.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CHERNYSHOVA, I.V.; RAO, K.H.; VIDYADHAR, A.; SHCHUKAREV, A.V. Mechanism of adsorption of long-chain alkylamines on silicates. A spectroscopic study. 1. Quartz. **Langmuir**, v. 16, n. 21, p. 8071-8084, 2000.

CHO, Y.S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 2-3, p. 69-80, 2002.

CLEVELAND, J.P.; MANNE, S.; BOCEK, D.; HANSMA, P.K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 64, n. 2, p. 403-405, 1993.

COSTA, C.A. **Remoção de Amônia de Efluentes Líquidos com o Uso de Microbolhas: Fundamentos e Aplicações**. Tese de Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 112 p., 2003.

CRAIG, V.S.J. Bubble coalescence and specific-ion effects. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, n. 1-2, p. 178-184, 2004.

CRAIG, V.S.J.; NINHAM, B.W.; PASHLEY, R.M. The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 39, p. 10192-10197, 1993.

DAI, Z.; DUKHIN, S.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, n. 2, p. 275-292, 1998a.

DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Influence of dissolved gas on bubble-particle heterocoagulation. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 14, p. 1983-1987, 1998b.

DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle-bubble collision models - a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2-3, p. 231-256, 2000.

DERJAGUIN, B.V.; DUKHIN, S.S. Theory of flotation of small and medium-size particles. **Progress in Surface Science**, v. 43, n. 1-4, p. 241-266, 1993.

DERJAGUIN, B.V.; LANDAU, L. Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes. **Acta Physicochimica URSS**, v. 14, p. 633-652, 1941.

DIAO, J.; FUERSTENAU, D.W. Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 2. Theoretical analysis. **Colloids and Surfaces**, v. 60, n. 1-2, p. 145-160, 1991.

DIGGINS, D.; FOKKINK, L.G.; RALSTON, J. The wetting of angular quartz particles: Capillary pressure and contact angles. **Colloids and Surfaces**, v. 44, p. 299-313, 1990.

DUCKER, W.A.; SENDEN, T.J.; PASHLEY, R.M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. **Nature**, v. 353, p. 239-241, 1991.

DUCKER, W.A.; XU, Z.; ISRAELACHVILI, J.N. Measurements of hydrophobic and DLVO forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions. **Langmuir**, v. 10, n. 9, p. 3279-3289, 1994.

DUPRE, V. Bubble formation by water release in nozzles - I. Mechanisms. **Water Research**, v. 32, n. 8, p. 2491-2497, 1998.

ENGLERT, A.H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, n. 1-2, p. 21-29, 2005.

FAN, M.; TAO, D. A study on picobubble enhanced coarse phosphate froth flotation. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 1-10, 2008.

FÉRIS, L.A.; RUBIO, J. Dissolved air flotation (DAF) performance at low saturation pressures. **Filtration & Separation**, v. 36, n. 9, p. 61-65, 1999.

FIELDEN, M.L. **Colloidal Forces Measured Between Two Solid Surfaces and Between a Solid Surface and an Air Bubble**. PhD thesis, University of South Australia, Adelaide, 1997.

FIELDEN, M.L.; HAYES, R.A.; RALSTON, J. Surface and capillary forces affecting air bubble-particle interactions in aqueous electrolyte. **Langmuir**, v. 12, n. 15, p. 3721-3727, 1996.

FUERSTENAU, D.W.; JIA, R. The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, n. 1-3, p. 223-231, 2004.

FUERSTENAU, D.W.; DIAO, J.; WILLIAMS, M.C. Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 1. Experimental investigation. **Colloids and Surfaces**, v. 60, n. 1-2, p. 127-144, 1991.

FUKUI, Y.; YUU, S. Collection of submicron particles in electro-flotation. **Chemical Engineering Science**, v. 35, n. 5, p. 1097-1105, 1980.

GENOVESE, C.V.; GONZÁLEZ, J.F. Evaluation of dissolved air flotation applied to fish filleting wastewater. **Bioresource Technology**, v. 50, n. 2, p. 175-179, 1994.

GEORGE, P.; NGUYEN, A.V.; JAMESON, G.J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7-8, p. 847-853, 2004.

GILLIES, G.; KAPPL, M.; BUTT, H. Direct measurements of particle-bubble interactions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114-115, p. 165-172, 2005.

GOCHIN, R.J.; SOLARI, J.A. The role of hydrophobicity in dissolved air flotation. **Water Research**, v. 17, n. 6, p. 651-657, 1983a.

GOCHIN, R.J.; SOLARI, J.A. Dissolved air flotation for recovery of fine cassiterite. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 92, p. 52-58, 1983b.

GONG, W.; STEARNES, J.; FORNASIERO, D.; HAYES, R.A.; RALSTON, J. The influence of dissolved gas on the interactions between surfaces of different hydrophobicity in aqueous media Part II. A spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 11, p. 2799-2803, 1999.

GONZALEZ, R.C.; WOODS, R.E. **Digital Image Processing**. 3<sup>a</sup> ed., Prentice Hall, 976 p., 2007.

GRABBE, A.; HORN, R.G. Double-layer and hydration forces measured between silica sheets subjected to various surface treatments. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 157, n. 2, p. 375-383, 1993.

GRAU, R.A.; HEISKANEN, K. Bubble size distribution in laboratory scale flotation cells. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 12, p. 1164-1172, 2005.

GRAU, R.A.; HEISKANEN, K. Visual technique for measuring bubble size in flotation machines. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 7, p. 507-513, 2002.

GRAU, R.A.; LASKOWSKI, J.S.; HEISKANEN, K. Effect of frothers on bubble size. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, n. 4, p. 225-233, 2005.

GREGORY, R.; ZABEL, T.F.; EDZWALD, J.K. **Sedimentation and Flotation**. Em: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5<sup>a</sup> ed., Letterman, R.D. (Ed.), McGraw-Hill, 1248 p., 1999.

HERNANDEZ-AGUILAR, J.R.; FINCH, J.A. Validation of bubble sizes obtained with incoherent imaging on a sloped viewing window. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 12, p. 3323-3336, 2005.

HERNANDEZ-AGUILAR, J.R.; CUNNINGHAM, R.; FINCH, J. A test of the Tate equation to predict bubble size at an orifice in the presence of frother. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, n. 2, p. 89-97, 2006.

HOGG, R.; HEALY, T.W.; FUERSTENAU, D.W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, p. 1638-1651, 1966.

HUTTER, J.L.; BECHHOEFER, J. Calibration of atomic-force microscope tips. **Review of Scientific Instruments**, v. 64, n. 7, p. 1868-1873, 1993.

ISHIDA, N. Direct measurement of hydrophobic particle-bubble interactions in aqueous solutions by atomic force microscopy: Effect of particle hydrophobicity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 300, n. 3, p. 293-299, 2007.

JACKSON, M.L. Energy effects in bubble nucleation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 4, p. 929-933, 1994.

JÄHNE, B. **Digital Image Processing**. 6<sup>a</sup> ed., Springer, 608 p., 1997.

JAUREGI, P.; VARLEY, J. Colloidal gas aphrons: potential applications in biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 17, n. 10, p. 389-395, 1999.

JOHNSON, D.J.; MILES, N.J.; HILAL, N. Quantification of particle-bubble interactions using atomic force microscopy: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 127, n. 2, p. 67-81, 2006.

KANTA, A.; SEDEV, R.; RALSTON, J. Thermally- and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania. **Langmuir**, v. 21, n. 6, p. 2400-2407, 2005.

KHAN, A.; PHILIP, J.; HESS, P. Young's modulus of silicon nitride used in scanning force microscope cantilevers. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 4, p. 1667-1672, 2004.

KIM, J.; SONG, M.; KIM, J. Zeta potential of nanobubbles generated by ultrasonication in aqueous alkyl polyglycoside solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 223, n. 2, p. 285-291, 2000.

LAM, V.T.; BENSON, G.C. Surface tensions of binary liquid systems. I. Mixtures of nonelectrolytes. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 24, p. 3773-3781, 1970.

LASKOWSKI, J.S.; TLHONE, T.; WILLIAMS, P.; DING, K. Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1-4, p. 289-299, 2003.

LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON, I.; GUIGON, P.; KOMUNJER, L. Wettability assessment of finely divided solids. **Powder Technology**, v. 157, n. 1-3, p. 79-91, 2005.

LEIFER, I.; DE LEEUW, G.; KUNZ, G.; COHEN, L.H. Calibrating optical bubble size by the displaced-mass method. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 23-24, p. 5211-5216, 2003.

LÉVY, R.; MAALOUM, M. Measuring the spring constant of atomic force microscope cantilevers: thermal fluctuations and other methods. **Nanotechnology**, v. 13, n. 1, p. 33-37, 2002.

LILEY, P.E.; THOMSON, G.H.; FRIEND, D.G.; DAUBERT, T.E.; BUCK, E. **Physical and Chemical Data**. Em: Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7<sup>a</sup> ed., Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (Eds.), New York: McGraw-Hill, 1997.

LOU, S.; GAO, J.; XIAO, X.; LI, X.; LI, G.; ZHANG, Y.; LI, M.; SUN, J.; LI, X.; HU, J. Studies of nanobubbles produced at liquid/solid interfaces. **Materials Characterization**, v. 48, n. 2-3, p. 211-214, 2002.

LUBETKIN, S.D. Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts? **Langmuir**, v. 19, n. 7, p. 2575-2587, 2003.

MILLER, J.D.; HU, Y.; VEERAMASUNENI, S.; LU, Y. In-situ detection of butane gas at a hydrophobic silicon surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 154, n. 1-2, p. 137-147, 1999.

MISHCHUK, N.A.; KOOPAL, L.K.; DUKHIN, S.S. Microflotation suppression and enhancement caused by particle/bubble electrostatic interaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 237, n. 2, p. 208-223, 2001.

MISHCHUK, N.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. Influence of dissolved gas on van der Waals forces between bubbles and particles. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 4, p. 689-696, 2002.

MISHCHUK, N.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. Influence of very small bubbles on particle/bubble heterocoagulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, n. 1, p. 168-175, 2006.

MUSTER, T.H.; PRESTIDGE, C.A.; HAYES, R.A. Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 176, n. 2-3, p. 253-266, 2001.

NALASKOWSKI, J.; NGUYEN, A.V.; HUPKA, J.; MILLER, J.D. Study of particle–bubble interaction using atomic force microscopy - current possibilities and challenges. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 36, p. 253-272, 2002.

NGUYEN, A.V.; EVANS, G.M.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J.D. Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: atomic force microscopy measurements. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 28, n. 5., p. 387-394, 2004.

NGUYEN, A.V.; SCHULZE, H.J. **Colloidal Science of Flotation**. 1<sup>a</sup> ed., New York: Marcel Dekker, 850 p., 2003.

NGUYEN, A.V.; GEORGE, P.; JAMESON, G.J. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 8, p. 2494-2509, 2006.

NGUYEN, A.V.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J.D. A study of bubble–particle interaction using atomic force microscopy. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 11, p. 1173–1181, 2003a.

NGUYEN, A.V.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J.D. The dynamic nature of contact angles as measured by atomic force microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, n. 1, p. 303-306, 2003b.

NGUYEN, A.V.; SCHULZE, H.J.; RALSTON, J. Elementary steps in particle-bubble attachment. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1-4, p. 183-195, 1997.

PARKER, J.L.; CLAEISSON, P.M.; ATTARD, P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 34, p. 8468-8480, 1994.

PAVLOVIC, S.; BRANDAO, P.R.G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 11, p. 1117-1122, 2003.

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

PREUSS, M.; BUTT, H. Direct measurement of forces between particles and bubbles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, n. 1-4, p. 99-115, 1999.

PREUSS, M.; BUTT, H. Measuring the contact angle of individual colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, n. 2, p. 468-477, 1998a.

PREUSS, M.; BUTT, H. Direct measurement of particle-bubble interactions in aqueous electrolyte: Dependence on surfactant. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3164-3174, 1998b.

PROKSCH, R.; SCHÄFFER, T.E.; CLEVELAND, J.P.; CALLAHAN, R.C.; VIANI, M.B. Finite optical spot size and position corrections in thermal spring constant calibration. **Nanotechnology**, v. 15, p. 1344-1350, 2004.

RALSTON, J.; LARSON, I.; RUTLAND, M.W.; FEILER, A.A.; KLEIJN, M. Atomic force microscopy and direct surface force measurements. **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 12, p. 2149-2170, 2005.

RALSTON, J.; DUKHIN, S.S.; MISHCHUK, N.A. Wetting film stability and flotation kinetics. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 95, n. 2-3, p. 145-236, 2002.

RAMIREZ, J.A.; ZINCHENKO, A.; LOEWENBERG, M.; DAVIS, R.H. The flotation rates of fine spherical particles under Brownian and convective motion. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 2, p. 149-157, 1999.

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

RODRIGUES, R.T. **Desenvolvimento da Técnica LTM-BSizer para a Caracterização de Bolhas e Avaliação de Parâmetros no Processo de Flotação**. Tese de Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 133 p., 2004.

RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 1, p. 1-13, 2007.

RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 8, p. 757-765, 2003.

RUBIO, J.; CAPPONI, F.; MATIOLO, E.; NUNES, D.; GUERRERO, C.P.; BERKOWITZ, G. **Advances in Flotation of Mineral Fines**. Em: Anais do XXII International Mineral Processing Congress, Wright, M.; Aldrich, C.; Thom, E.; Lorenzen, L.; Eksteen, J.J.; Bradshaw, D.J. (Eds.), South African Institute of Mining and Metallurgy, p. 1014-1022, 2003.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002.

RUCKENSTEIN, E.; DJIKAEV, Y.S. Recent developments in the kinetic theory of nucleation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 118, n. 1-3, p. 51-72, 2005.

SARROT, V.; HUANG, Z.; LEGENDRE, D.; GUIRAUD, P. Experimental determination of particles capture efficiency in flotation. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 24, p. 7359-7369, 2007.

SARROT, V.; GUIRAUD, P.; LEGENDRE, D. Determination of the collision frequency between bubbles and particles in flotation. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 22, p. 6107-6117, 2005.

SAYILGAN, A.; AROL, A.I. Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of quartz. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. 1-4, p. 233-238, 2004.

SCHUBERT, H. Nanobubbles, hydrophobic effect, heterocoagulation and hydrodynamics in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 1, p. 11-21, 2005.

SCHULZE, H.J. Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n. 1, p. 43-76, 1989.

SCHULZE, H.J. **Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation: Analysis from the Point of View of Colloid Science Including Process Engineering Considerations**. 1<sup>a</sup> ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., Developments in Mineral Processing, 348 p., 1984.

SHAW, D. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4<sup>a</sup> ed., Butterworth-Heinemann, 306 p., 1992.

SIMONSEN, A.C.; HANSEN, P.L.; KLÖSGEN, B. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 1, p. 291-299, 2004.

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

SMITH, R.W. Flotation of algae, bacteria and other microorganisms. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 4, n. 3, p. 277-299, 1989.

SNOSWELL, D.R.E.; DUAN, J.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Colloid stability and the influence of dissolved gas. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 13, p. 2986-2994, 2003.

SNOSWELL, D.R.E. **The Influence of Surface Heterogeneity and Solution Composition on the Colloid Stability of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Dispersions**. PhD thesis, University of South Australia, Adelaide, 2003.

SNOW, R.H.; ALLEN, T.; ENNIS, B.J.; LITSTER, J.D. **Size Reduction and Size Enlargement**. Em: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7<sup>a</sup> ed., Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (Eds.), New York: McGraw-Hill, 1997.

SOLARI, J.A.; GOCHIN, R.J. **Fundamental Aspects of Microbubble Flotation Processes**. Em: Colloid Chemistry in Mineral Processing, Laskowski, J.S., Ralston, J. (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 1992.

SOLARI, J.A. **Selective Dissolved Air Flotation of Fine Mineral Particles**. PhD thesis, University of London, Londres, 1980.

STARK, R.W.; DROBEK, T.; HECKL, W.M. Thermomechanical noise of a free v-shaped cantilever for atomic-force microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 86, n. 1-2, p. 207-215, 2001.

STEARNES, J.V. **Fine Particle Flotation and the Influence of Dissolved Gas on Interparticle Interactions**. PhD thesis, University of South Australia, Adelaide, 2001.

STEINBACH, S.; HAARHOFF, J. A simplified method for assessing the saturation efficiency at full-scale dissolved air flotation plants. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 303-310, 1998.

SUBRAHMANYAM, T.V.; PRESTIDGE, C.A.; RALSTON, J. Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 7, p. 727-741, 1996.

TAKAHASHI, T.; MIYAHARA, T.; MOCHIZUKI, H. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 12, n. 4, p. 275-280, 1979.

TAO, D.; YU, S.; ZHOU, X.; HONAKER, R.Q.; PAREKH, B.K. Picobubble column flotation of fine coal. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 28, n. 1, p. 1-14, 2008.

TAO, D. Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles - A review. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 741-760, 2005.

TAO, Y.; LIU, J.; YU, S.; TAO, D. Picobubble enhanced fine coal flotation. **Separation Science and Technology**, v. 41, n. 16, p. 3597-3607, 2006.

TILTON, J.N. **Fluid and Particle Dynamics**. Em: Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7<sup>a</sup> ed., Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (Eds.), New York: McGraw-Hill, 1997.

TOIKKA, G.; HAYES, R.A. Direct measurement of colloidal forces between mica and silica in aqueous electrolyte. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 191, n. 1, p. 102-109, 1997.

URBAN, M. **Aspects of Bubble Formation in Dissolved Air Flotation**. PhD thesis, University of London, Londres, 1978.

VALDERRAMA, L.; RUBIO, J. High intensity conditioning and the carrier flotation of gold fine particles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 52, n. 4, p. 273-285, 1998.

VAZQUEZ, A.; SANCHEZ, R.M.; SALINAS-RODRIGUEZ, E.; SORIA, A.; MANASSEH, R. A look at three measurement techniques for bubble size determination. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 30, n. 1, p. 49-57, 2005.

VÁZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J.M. Surface tension of alcohol + water from 20 to 50 °C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, n. 3, p. 611-614, 1995.

VEECO METROLOGY GROUP, DIGITAL INSTRUMENTS. **Guidelines for Fluid Operation with a Multimode AFM, Support Note No. 290, Rev. C**. 2001.

VEECO METROLOGY GROUP, DIGITAL INSTRUMENTS. **Multimode SPM Instruction Manual. Rev. B. NanoScope software version 5**. 2004.

VEGA-ALVARADO, L.; TABOADA, B.; GALINDO, E.; CORDIKI, G. **Hough Transform Based Method for Air Bubbles and Oil Drops Segmentation in Dispersions Occurring in Stirred Bioreactors**. Em: Anais do 25<sup>th</sup> Annual International Conference of the IEEE, p. 735-738, 2003.

VERWEY, E.J.W.; OVERBEEK, J.T.G. **Theory of Stability of Lyophobic Colloids**. Amsterdam: Elsevier, 1948.

WALTERS, D.A.; CLEVELAND, J.P.; THOMSON, N.H.; HANSMA, P.K.; WENDMAN, M.A.; GURLEY, G.; ELINGS, V. Short cantilevers for atomic force microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 10, p. 3583-3590, 1996.

WANG, T.; WANG, J.; JIN, Y. Population balance model for gas-liquid flows: Influence of bubble coalescence and breakup models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 19, p. 7540-7549, 2005.

YALCIN, T.; BYERS, A.; UGHADPAGA, K. Dissolved gas method of generating bubbles for potential use in ore flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 23, n. 3, p. 181-197, 2003.

YANG, J.; DUAN, J.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Very small bubble formation at the solid-water interface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 25, p. 6139-6147, 2003.

ZHANG, X.H.; QUINN, A.; DUCKER, W.A. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 4756-4764, 2008.

ZHOU, Z.A.; XU, Z.; FINCH, J.A. On the role of cavitation in particle collection during flotation - a critical review. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 9, p. 1073-1084, 1994.