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

PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE NANOBOLHAS E ESTUDOS NA FLOTAÇÃO DE QUARTZO E PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA

Selma Calgaroto

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS

Julho de 2014

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

PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE NANOBOLHAS E ESTUDOS NA FLOTAÇÃO DE QUARTZO E PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA

Selma Calgaroto

Química Industrial

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 Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental

Porto Alegre, RS

Julho de 2014

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental 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 (PPGEM/UFRGS)

Prof. Dra. Adriana Raffin Pohlmann (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Rafael Newton Zaneti

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

"Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito."

Martin Luther King Jr.

AGRADECIMENTOS

O nosso crescimento e tudo o que vivenciamos e aprendemos, só é possível devido a uma troca de experiências, e a primeira dessas trocas foi com meus pais, que desde o início estiveram ao meu lado, e, sem dúvida nenhuma, em todos esses dias e nos que ainda virão, sempre terei deles o apoio necessário para qualquer desafio. Meu agradecimento merecido a ambos, meu pai, Lecenildo Luiz Calgaroto, e minha mãe, Nilza Pasinato Calgaroto, obrigada por tudo.

A Deus por estar sempre a meu lado nas horas de indecisão, onde tudo parece perdido.

Ao meu amor, Diego, pela paciência, companheirismo e apoio nos muitos finais de semana de estudos, pelas palavras encorajadoras e pela presença constante em minha vida.

Ao meu irmão Cléber, pela amizade, discussões enriquecedoras e às trocas de idéias valiosas.

Ao meu orientador, Jorge Rubio, por todas as horas dedicadas à minhas dúvidas e aflições, bem como a todo o suporte dado nesta caminhada, que proporcionaram meu crescimento pessoal e profissional e pela confiança em mim depositada, meu muito obrigado!

À Katia Wilberg, pelo suporte e auxílio na pesquisa, além das sugestões e contribuições para a realização deste trabalho.

A todos os colegas, professores e pesquisadores do LTM, pelo ambiente agradável e amizade ao longo desses anos de convivência. E ao meu bolsista de IC do LTM, Marcio Nicknig, pela dedicação e ajuda na parte experimental.

Aos meus amigos, pela paciência nos tantos momentos em que estive ausente.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela excelente qualidade de recursos humanos e técnicos e pela utilização de suas instalações e laboratórios. Ao PPGEM e ao DEMIN.

A CAPES, pelo apoio financeiro durante esses dois anos de mestrado.

RESUMO

A presente dissertação de mestrado apresenta estudos teórico-experimentais das propriedades e características interfaciais de nanobolhas, investigando os mecanismos de geração e suas aplicações em flotação de quartzo e precipitados coloidais de amina, como modelos de partícula mineral e soluto aquo poluente. A geração das nanobolhas foi realizada por despressurização de ar dissolvido em água, possibilitando a descoberta de uma fração de nanobolhas (120 - 720 nm), além de microbolhas (40 - 100 μm) na antiga técnica, que deu origem à flotação por ar dissolvido (FAD). O estudo das propriedades interfaciais (potencial zeta) e tamanho das nanobolhas foi realizado em função do pH do meio, utilizando NaCl como eletrólito suporte, na presença dos surfactantes aniônico (Dodecil Sulfato de Sódio - SDS) e catiônico (alquil metil éter monoamina - Flotigam EDA 3B). Os resultados de caracterização mostraram que tanto o tamanho quanto o potencial zeta dependem do pH do meio. Os maiores tamanhos de nanobolhas (720 nm) foram encontrados próximos ao ponto isoelétrico (pie = 4,5), onde essas bolhas encontram-se praticamente neutras (+ 5 mV). Por outro lado, quanto maior a densidade de carga das nanobolhas (+ 22 mV) menores são os tamanhos resultantes, principalmente em pH´s baixos (pH = 2,0; tamanho = 120 nm). Da mesma forma, em meio alcalino (pH 10), foi observado um aumento significativo da carga negativa das bolhas (-59 mV). A capacidade de flotação das nanobolhas (120 – 720 nm) isoladas ou misturadas com macrobolhas (0,4 – 0,8 mm) foi avaliada para partículas de quartzo em diferentes faixas granulométricas. Para estes estudos, foram empregados diferentes sistemas de flotação, utilizando um tubo de *Hallimond* modificado para geração das macrobolhas, na presença e na ausência de nanobolhas. Os resultados mostraram que as nanobolhas isoladas não são capazes de flotar as partículas de quartzo, devido à baixa capacidade de carregamento dessas bolhas pequenas. Entretanto, em conjunto com as macrobolhas, foram responsáveis por aumentar significativamente a flotação de partículas finas (<37 μm) em cerca de 20% quando comparado às macrobolhas isoladas. Porém, essa mesma eficiência não foi obtida na recuperação das partículas grossas (> 212

μm). Os precipitados coloidais de amina foram caracterizados por medidas de turbidez nefelométrica, com o objetivo de investigar a formação dessas espécies em função da concentração de amina utilizada. Com isso, verificou-se que os colóides de amina são formados em meio alcalino (insolubilização) a partir de concentração 10^{-3} mol. L^{-1}, pH >10,5 e após 30 min. As medidas de tamanho e potencial zeta, em função do pH do meio, mostraram que os colóides formados apresentaram tamanhos na ordem de nanômetros (120 – 350 nm), sendo que o máximo crescimento foi obtido próximo ao ponto isoelétrico (pH 11). Foram realizados estudos de flotação dessas espécies coloidais de amina em diferentes sistemas e, além disso, foi avaliado o efeito da floculação desses colóides previamente à flotação. Os resultados da remoção dos precipitados coloidais de amina revelaram que as nanobolhas isoladas foram altamente eficientes, atingindo valores de remoção em torno de 80%. Por sua vez, as microbolhas em mistura com as nanobolhas não apresentaram valores significativos de remoção das espécies coloidais. Ainda, a floculação dessas espécies realizada previamente à flotação revelou que, para concentrações menores de amina, a formação de flocos foi eficiente aumentando a remoção das espécies coloidais. Por outro lado, para maiores concentrações, a eficiência da remoção foi diminuída quando comparada à flotação realizada sem floculação. Embora não exista uma legislação específica para o controle desses poluentes de aminas, os resultados de remoção obtidos (concentração residual final de 10 ppm) mostram-se eficientes quando comparados às concentrações comumente encontradas em efluentes de mineração (22 - 30 ppm). A partir dos resultados obtidos na presente dissertação, as propriedades interfaciais das nanobolhas, bem como a sua aplicação para flotação de partículas minerais e poluentes foram melhor elucidadas. Em função do potencial observado, acredita-se que essas informações possam ser empregadas para o desenvolvimento de pesquisas avançadas com nanobolhas. Finalmente, o estudo aponta sobre a necessidade da implantação de um padrão de emissão das aminas empregadas na flotação de minério de ferro, a fim de minimizar os impactos ambientais relacionados a esta atividade.

ABSTRACT

The present dissertation deals with a theoretical/experimental study including nanobubbles properties and interface characteristics, researching the generation mechanisms and its applications in flotation of quartz particles and colloidal precipitates, as mineral particles and aquo pollutants model. The nanobubbles generation was conducted by depressurization of dissolved air in water, proving a finding of the nanobubbles fraction (120 - 720 nm), aside from microbubbles (40 - 100 μm) in this technique that gave rise to dissolved air flotation (DAF). The nanobubbles interfacial properties study (zeta potential and size) were carried as a function of medium pH, using NaCl as a support eletrolyte, and in the presence of the anionic surfactant (sodium dodecyl sulphate – SDS) and cationic (Alquil methyl ether monoamine - Flotigam EDA 3B). The characterization results showed that both size and zeta potential depends of the medium pH. The bigger size of the nanobubbles was found next to the isoelectric point (iep = 4.5), where its practically neutral (+ 5 mV). In opposite, for higher density nanobubbles charge, smaller will be the sizes, mostly in acid pH´s (pH = 2.0; size = 120 nm). Similarly, in alkaline medium (pH 10), it was observed a significant increase of the negative charge of nanobubbles (-59 mV). The flotation capacity of the nanobubbles (120 – 720 nm) isolated or mixed with coarse bubbles (0.4 – 0.8 mm) was evaluated for quartz particles in different size fractions. For these studies were employed different conditions and cells (setups), applied a modified Hallimond tube to coarse bubbles generation in the presence and the absence of nanobubbles. The results showed that flotation with single nanobubbles was not effective due to their very low lifting power. However, flotation recoveries with coarser and nanobubbles when compared to isolated coarse bubbles were 20-30 % higher only for the very fine quartz fractions (<37 µm) and did not affect the coarse particles (> 212 µm). The amine colloidal precipitates species were characterized by nephelometer turbidity, with the aim of investigating, the formation of these species as a function of amine concentration used. Hence, it was found that the amine colloids were formed in the alkaline medium (insolubilization) only from 10^{-3} mol. L^{-1}, pH >10.5 and after 30 min. The size

and zeta potential measured as a function of the medium pH showed that formed colloids had nanometrics sizes (120 – 350 nm), whereby these species grow to a maximum at the isolectric point (pH 11). Flotation studies of these colloids species was carried out in differents flotation systems and, in addition it was evaluated its flocculation effect before the flotation. The removal results of the precipitates species revealed that the isolated nanobubbles were highly efficient, reaching removal values close to 80%. In its turn, the microbubbles mixed with nanobubbles not showed significant values to the colloidal species removal. In addition, its flocculation before the flotation demonstrated that for lowest concentration of amine the flocks formation was efficient, increasing the removal of the colloidal species. On the other hand, for higher concentrations of amine the removal efficiency was decreased when compaired with the flotation without flocculation. Although, there is not specific legislation to control these amines pollutants, the removal results obtained (final residual concentrations of 10 ppm) showed efficient when compaired with the common concentrations found in mineral effluents (22 - 30 ppm). Based on the results reported in the present work, the interfacial properties of the nanobubbles, as well the applications for mineral flotation of the particles and pollutants were better understood. Therefore, it is expected that these informations could be employed for the development of the advanced researches about nanobubbles. Finally, the study point to the need of implantation of the emission Standards of amines used in iron minerals flotation, proposed to minimize the environmental impacts related to this activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação das *nanopancakes* sob superfície hidrofóbica. ..... - 5 -

Figura 2. Modelo de *Knudsen* para dissolução do gás em uma NB. ..... - 5 -

Figura 3. Imagem obtida por AFM de nanobolhas sobre uma superfície hidrofóbica (Borkent et al., 2010). ..... - 12 -

Figura 4. Imagem obtida por AFM de uma nanobolha sobre uma superfície hidrofóbica (a) representação do ângulo de contato maior do que 100 graus (b) (Adaptado de Johnson et al., 2012). ..... - 13 -

Figura 5. Ilustração da ponte capilar gasosa formada entre as nanobolhas – obtida por AFM (Adaptado de Hampton e Nguyen, 2010, Schubert, 2005). - 19 -

Figura 6. Ilustração do mecanismo de recobrimento da superfície de partículas finas e ultrafinas por nanobolhas, aumentando a probabilidade de colisão (Adaptado de Sohby, 2013)..... - 19 -

Figura 7. Imagem obtida por AFM: filme líquido com bolhas de gás aderidas ao substrato sólido. Para uma maior espessura de filme (h_w). Ruptura não ocorre com o auxílio das nanobolhas (Adaptado de Stockelhuber et al., 2004). ..... - 20 -

Figura 8. Imagem obtida por AFM: início da interação entre as nanobolhas e a superfície do filme líquido. Ruptura ocorre quando a espessura de filme é da mesma ordem da dimensão da maior bolha ($h_w = h_{ruptura}$), (Adaptado de Stockelhuber et al., 2004)..... - 20 -

Figura 9. Estrutura de uma amina na forma de sal de amônio quaternário.. - 30 -

Figura 10. Estrutura das aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternários de amônio. ..... - 35 -

Figura 11. Estrutura de um triglicéride. ..... - 35 -

Figura 12. Fluxograma de produção das aminas e seus produtos derivados. (Neder e Leal Filho, 2006). ..... - 36 -

Figura 13. Estrutura de uma mono éter amina. ..... - 37 -

Figura 14. Representação esquemática do planejamento experimental. ..... - 39 -

Figura 15. Aparato experimental utilizado na geração e medidas de tamanho e potencial zeta das nanobolhas. ..... - 41 -

Figura 16. Imagem das macrobolhas geradas por passagem de ar pela placa porosa. ..... - 44 -

Figura 17. Aparato experimental para a geração de bolhas e estudos de flotação com macrobolhas: (1) fluxômetro; (2) tubo de *Hallimond*; (3) tampa; (4) placa porosa; (5) agitador magnético. ..... - 45 -

Figura 18. Aparato experimental para a geração de bolhas e testes de flotação com nanobolhas: (1) agitador magnético; (2) micro coluna de flotação com nanobolhas; (3) presilha para controle do fluxo; (4) micro coluna de separação das microbolhas; (5) válvula agulha; (6) vaso saturador. ..... - 46 -

Figura 19. Aparato experimental para a geração de bolhas e estudos de flotação com macro e nanobolhas: (1) agitador magnético; (2) fluxômetro; (3) tubo de *Hallimond* modificado; (4) placa porosa; (5) presilha para controle do fluxo; (6) micro coluna de separação das microbolhas; (7) válvula agulha; (8) vaso saturador..... - 46 -

Figura 20. Curva de calibração para a amina Flotigam EDA 3B - método de Verde de Bromocresol..... - 50 -

Figura 21. Funil de separação utilizado para a extração da amostra de amina; a coloração amarelada indica a presença de amina no solvente. ..... - 51 -

Figura 22. Esquema experimental da destilação simples da amostra de clorofórmio a ser recuperada..... - 52 -

Figura 23. Efeito do pH no potencial zeta e no diâmetro médio das nanobolhas em 10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl. ..... - 53 -

Figura 24. Valores de potencial zeta de bolhas em função do pH; publicados por diversos autores. (Condições experimentais na Tabela 3)..... - 54 -

Figura 25. Potencial zeta de bolhas em função do pH do meio na presença de surfactantes catiônicos derivados de aminas. Presente trabalho: 10^{-4} mol.L^{-1} de alquil metil éter monoamina; Weihong et al., : $4x10^{-4}$ mol.L^{-1} de cloreto de dodecil trimetil amônio; Najafi et al., e Yoon e Yordan: 10^{-3} mol.L^{-1} de cloridrato de dodecil amina. (Condições experimentais na Tabela 4). ..... - 56 -

Figura 26. Potencial zeta de bolhas em função do pH na presença de Dodecil sulfato de sódio - SDS (diferentes concentrações). Presente trabalho: 10^{-4} mol.L^{-1}; Weihong et al.,:$4x10^{-4}$ mol.L^{-1}; Najafi et al., e Yoon e Yordan: 10^{-3} mol.L^{-1} (Condições experimentais na Tabela 4). ..... - 57 -

Figura 27. Diâmetros médios de nanobolhas em função do pH do meio na presença de 10^{-4} mol.L^{-1} de Flotigam EDA 3B (alquil metil éter monoamina) e SDS (dodecil sulfato de sódio), em 10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl. ..... - 58 -

Figura 28. Flotação de quartzo em função dos diâmetros de Sauter das partículas; na presença e na ausência de nanobolhas. ..... - 59 -

Figura 29. Mecanismo de atuação das nanobolhas na recuperação de partículas minerais – atuando como um segundo coletor. ..... - 60 -

Figura 30. Flotação de frações finas (< 37 μm) de quartzo, em função da concentração de coletor; na presença e na ausência de nanobolhas. ..... - 61 -

Figura 31. Flotação de frações grossas (> 212 μm) de quartzo em função da concentração de coletor; na presença e na ausência de nanobolhas. ..... - 61 -

Figura 32. Distribuições de tamanho das partículas de quartzo na alimentação, nos concentrados da flotação com macrobolhas na presença e na ausência de nanobolhas. Amostra do compósito 1: Alimentação (D_{32}) = 32 µm; 2 % de sólidos; concentração de amina = 0, 3 mg/ $g_{quartzo}$; pH 6,8..... - 63 -

Figura 33. Distribuições de tamanho das partículas de quartzo na alimentação, nos concentrados da flotação com macrobolhas na presença e na ausência de nanobolhas. Amostra do compósito 2: Alimentação (D_{32}) = 57 µm; 2 % de sólidos; concentração de amina = 0, 3 mg/ $g_{quartzo}$; pH 6,8..... - 63 -

Figura 34. Dissociação da éter mono amina em função do pH ..... - 64 -

Figura 35. Turbidez dos precipitados em função da concentração de amina (após 30 min de formação)..... - 65 -

Figura 36. Características do tamanho e do potencial zeta dos precipitados coloidais de amina em função do pH do meio (após 30 min de formação). . - 65 -

Figura 37. Remoção dos precipitados coloidais de amina por flotação: FAD (MB + NB); FAD (NB); Floculação + FAD (MB + NB); Floculação + FAD (NB); pH 11. ..... - 67 -

Figura 38. Imagem da remoção dos precipitados coloidais de amina: (a) Solução de amina Flotigam EDA 3B (10^{-3} mol.L^{-1}) antes da remoção; (b) Remoção FAD (MB + NB) e (c) remoção com FAD NB. ..... - 68 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas aplicações encontradas na literatura da utilização das nanobolhas em diversas áreas. - 15 -

Tabela 2. Distribuição de tamanhos de partícula para a amostra de quartzo utilizada; Diâmetro médio (D_{50}) e Diâmetro médio de *Sauter* (D_{32}). - 43 -

Tabela 3. Valores de potencial zeta em função do pH para diferentes tipos de bolhas (métodos de geração e tamanhos) apresentados na literatura. - 54 -

Tabela 4. Principais estudos encontrados na literatura sobre os valores de potencial zeta em função do pH na presença de diferentes surfactantes. - 57 -

Tabela 5. Flotação de partículas de quartzo (compósito 1). Condições: Diâmetro médio de Sauter na alimentação (D_{32}) = 32 µm; 2 % de sólido; concentração de amina = 0.3 mg/1g $_{quartzo}$; pH 6.8. Estudos realizados em triplicata. - 62 -

Tabela 6. Flotação de partículas de quartzo (compósito 2). Condições: Diâmetro médio de Sauter na alimentação (D_{32}) = 57 µm; 2 % de sólido; concentração de amina = 0.1 mg/1g $_{quartzo}$; pH 6.8. Estudos realizados em triplicata. - 62 -

Tabela 7. Valores de concentração residual de amina nas soluções testadas antes e após a separação sólido/líquido. - 68 -

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM – Microscopia de força atômica

BSA – Albumina de soro bovino

CCC – Concentração crítica de coalescência

CG – MS – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

DLVO – *Derjaguin-Landau- Verwey- Overbeek*

d_{32} – Diâmetro médio de *Sauter*

d_p – Diâmetro de partícula

d_b – Diâmetro médio de bolha

DLS – Espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic light scattering)*

FAD – Flotação por ar dissolvido

F-UF – Partículas finas e ultrafinas

h - altura

h_w – Altura do filme líquido

h_f – Altura da camada de espuma

HOPG – Grafite pirolítico altamente ordenado *(Highly Ordered Pyrolitic Graphite)*

i.e.p. – Ponto isoelétrico *(isoelectric point)*

K – Constante da lei de *Henry*

MacroB – Macrobolhas

MB – Microbolhas

μm – micrômetro

mm – milímetro

NB – Nanobolhas

nm - nanômetro

P_a – Probabilidade de adesão

P_{arr} – Probabilidade de arraste

P_c – Probabilidade de colisão

P_f – Probabilidade de flotação

P_p – probabilidade de permanência (resistência)

P_s – pressão de saturação

s/l/ar – interface sólido/líquido/ar

V_a – Volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada

δ – Parâmetro de solubilidade

HBD – hydrogen-bond donor (sigla em inglês para solvente doador de pontes de hidrogênio)

TAG – Triglicerídeos

DME – 1,2 dimetóxietano

DMSO – Dimetil sulfóxido

THF – Tetrahidrofurano

⌀ - Diâmetro

SUMÁRIO

RESUMO.....vi
ABSTRACT.....viii
LISTA DE FIGURAS.....x
LISTA DE TABELAS..... xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....xiv
1 INTRODUÇÃO ..... - 1 -
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... - 2 -
2.1 NANOBOLHAS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES..... - 2 -
2.1.1 Sistemas de geração ..... - 6 -
2.1.2 Potencial zeta ..... - 8 -
2.1.3 Tamanho e distribuição de tamanho ..... - 10 -
2.1.4 Estabilidade ..... - 12 -
2.1.5 Aplicações gerais ..... - 14 -
2.2 MECANISMOS E EFEITOS DAS NANOBOLHAS NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO ..... - 17 -
2.2.1 Nanobolhas na flotação de partículas minerais ..... - 21 -
2.2.2 Nanobolhas no tratamento de efluentes líquidos..... - 23 -
2.3 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD) ..... - 24 -
2.3.1 Flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes líquidos .. - 26 -
2.3.2 Flotação por ar dissolvido no tratamento de minérios ..... - 26 -
2.4 USO INDUSTRIAL DE AMINAS..... - 29 -
2.4.1 Utilização de aminas na indústria de mineração ..... - 32 -
2.4.2 Definições e rotas de produção de aminas para mineração ..... - 34 -
2.4.3 Biodegradabilidade das éter aminas utilizadas na mineração ..... - 38 -
3 EXPERIMENTAL ..... - 39 -
3.1 GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOBOLHAS ..... - 40 -
3.1.1 Materiais e Reagentes ..... - 40 -
3.1.2 Metodologia ..... - 40 -
3.1.2.1 Geração de nanobolhas.....- 40 -
3.1.2.2 Caracterização das nanobolhas.....- 42 -
3.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS DE QUARTZO ..... - 43 -
3.2.1 Materiais e Reagentes ..... - 43 -

3.2.2 Metodologia ..... - 44 -

3.2.2.1 Geração das macrobolhas..... - 44 -

3.2.2.2 Geração das nanobolhas..... - 44 -

3.2.2.3 Flotação das partículas de quartzo..... - 44 -

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA ... - 47 -

3.3.1 Materiais e Reagentes ..... - 47 -

3.3.2 Metodologia ..... - 47 -

3.4 APLICAÇÕES DE NANOBOLHAS PARA REMOÇÃO DE PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA ..... - 48 -

3.4.1 Materiais e Reagentes ..... - 48 -

3.4.2 Metodologia ..... - 48 -

3.4.2.1 Estudos de floculação em teste de jarros *(Jar Test)* para desestabilização e formação dos precipitados coloidais de amina..... - 48 -

3.4.2.2 Estudos de flotação para remoção dos precipitados coloidais de amina..... - 49 -

3.4.2.2.1 Remoção dos precipitados coloidais com micro e nanobolhas (MB + NB)..... - 49 -

3.4.2.2.2 Remoção dos precipitados coloidais com nanobolhas (NB)..... - 49 -

3.4.2.3 Determinação e Quantificação da remoção de amina..... - 50 -

3.4.2.4 Recuperação do clorofórmio gerado na metodologia analítica utilizada para determinação da amina..... - 51 -

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... - 53 -

4.1CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E INTERFACIAL DAS NANOBOLHAS EM FUNÇÃO DO pH DO MEIO..... - 53 -

4.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE QUARTZO ..... - 59 -

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA ... - 64 -

4.4 REMOÇÃO DOS PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA POR FLOTAÇÃO ..... - 66 -

5 CONCLUSÕES ..... - 70 -

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... - 72 -

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À DISSERTAÇÃO ..... - 73 -

REFERÊNCIAS..... - 74 -

1 INTRODUÇÃO

As formas de geração, estudos básicos e aplicações das nanobolhas, constituem uma área de pesquisa em crescimento acelerado e amplamente discutida nas últimas duas décadas. Isto é atribuído, principalmente à peculiaridade de suas propriedades químicas, físicas e biológicas, bem como seu uso futuro em distintas áreas científicas dentre as quais está incluída a flotação avançada de partículas minerais e poluentes.

Muitas são as aplicações já conhecidas desses sistemas nas mais diversas áreas de conhecimento, tanto na área da saúde, para tratamento de câncer e estética, como em aplicações na metalurgia, agro - produtos, remoção de incrustações de navios (*anti-fouling*), de poluentes no tratamento e limpeza de águas, resíduos e efluentes líquidos, urbanos e industriais (Takahashi, 2005; Wu, et al., 2006; Tsai et al., 2007; Yamasaki et al., 2007; Wu et al., 2008; Tasaki, 2009; Liu et al., 2012).

Embora a literatura envolvendo nanobolhas tenha se difundido de maneira bastante ampla, ainda são necessárias investigações sobre os procedimentos de geração sustentável e uma melhor compreensão das propriedades interfaciais e estruturais desses sistemas. Entretanto, poucos são os estudos realizados sobre a estabilidade de nanobolhas apenas em água, com eletrólitos inertes ou na presença de surfactantes (Takahashi, 2005; Najafi et al., 2007; Weihong, 2013).

Dentro deste contexto, estudos detalhados são necessários a respeito das propriedades interfaciais, da cinética do aumento do tamanho dessas bolhas e suas aplicações em muitas áreas, incluindo a flotação de minérios e poluentes.

Complementarmente, avanços importantes nos processos de flotação (assistida por nanobolhas) de partículas minerais ultrafinas parecem proporcionar diversas vantagens quando comparados à sistemas com bolhas (isoladas) de tamanho normal (600 μm – 2 mm), principalmente, devido às melhores condições de flotação.

Dentre as principais vantagens destacam-se:

- Aumento do ângulo de contato na interface sólido/líquido/ar e, consequentemente um aumento da probabilidade de flotação devido a uma melhoria no mecanismo de adesão bolha - partícula e na estabilidade desses sistemas (Fan et al., 2012; Sobhy e Tao, 2013);

- Aumento de recuperação de partículas finas (carvão) com baixas dosagens de coletor (Sobhy, 2013; Sobhy e Tao, 2013);
- Diminuição do tempo de ascenção de macrobolhas devido ao fato de que as nanobolhas se aderem a essas bolhas maiores, aumentando seu tempo de residência na coluna de flotação e, consequentemente, diminuindo o arraste hidrodinâmico, o que acarreta em uma maior captura dos finos (Fan et al., 2012).

O objetivo geral do presente trabalho foi investigar e fundamentar alguns mecanismos de geração, estabilidade e caracterização interfacial de nanobolhas, bem como suas aplicações na flotação de partículas de quartzo e precipitados coloidais de aminas (principal reagente da flotação industrial de minério de ferro).

Os objetivos específicos foram:

- caracterizar as nanobolhas quanto às suas propriedades físicas e interfaciais, tais como: carga (potencial zeta), tamanho e estabilidade na presença de surfactante catiônico (Flotigam EDA 3B) e aniônico (Dodecil sulfato de sódio) e na ausência destes;

- desenvolver um estudo teórico - experimental dos parâmetros da flotação com nanobolhas associadas à macrobolhas (0,4 – 0,8 mm) para avaliar sua influência na recuperação de partículas modelo de quartzo em função da granulometria e concentração de coletor (amina);

- estudar a flotação de precipitados coloidais de amina como modelo de um aquo poluente, visando avaliar a utilização de nanobolhas para remoção destes poluentes presentes em efluentes industriais, principalmente da indústria da mineração de ferro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOBOLHAS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

As nanobolhas (NB) são sistemas nanoscópicos que encontram-se seletivamente nucleadas em superfícies de partículas com caráter hidrofóbico (Zhou et al., 1997), dispersas em meio aquoso unidas por pontes de gases (Hampton e Nguyen, 2009), ou estáveis como bolhas do tipo *Knudsen*. De acordo com Schubert (2005), as forças de interação atrativas de longo alcance entre superfícies hidrofóbicas em sistemas aquosos são causadas pelas forças capilares das pontes de gases que se

formam quando há coalescência de nanobolhas que estão aderidas às superfícies, dando origem às *nanopancakes*. Esta coalescência seria seletiva para partículas hidrofobizadas que, conjuntamente com bolhas maiores presentes no meio induzem o contato de três fases (s/l/ar) ao mecanismo de captura de partículas minerais que ocorre no processo de flotação.

O número de publicações na literatura referentes a estudos de caracterização das nanobolhas quanto à carga, tamanho e estabilidade é ainda limitado, tendo início na década passada (Attard et al., 2002; Attard, 2003; Schubert, 2005; Takahashi, 2005; Najafi et al., 2007; Hampton e Nguyen, 2010; Weijs e Lohse, 2012; Sobhy e Tao, 2013). Alguns estudos sobre a estabilidade de nanobolhas também foram realizados apenas em meio aquoso, com eletrólitos inertes ou na presença de surfactantes (Takahashi, 2005; Najafi et al., 2007; Weihong, 2013).

Com relação à estabilidade das nanobolhas e sua longevidade, os aspectos sobre o potencial superficial e as forças de repulsão representam uma contribuição relevante dentro das discussões sobre os mecanismos que operam nestes sistemas (Craig, 2004; Lima et al., 2008; Hampton e Nguyen, 2010; Ohgaki et al., 2010; Seddon et al., 2011; Weijs e Lohse, 2012). A teoria DLVO descreve a estabilidade de uma dispersão coloidal como sendo um equilíbrio entre as forças de atração e de repulsão da dupla camada elétrica e as forças de atração de *van der Waals*. Ainda, o modelo da teoria DLVO estendida inclui interações hidrofóbicas, entre outras. Os intervalos de alcance das forças repulsivas podem ser da ordem de 1-100 nm, dimensionando-se inversamente com a raiz quadrada da força iônica. Já o intervalo mensurável ou eficaz das forças de atração de *van der Waals* é de 1 nm, ou seja, tem um curto alcance se comparado ao das forças repulsivas. A teoria geralmente funciona bem, como, por exemplo, em interfaces contendo baixos teores de sais, inertes e com interações com separações maiores do que poucos nanômetros. Entretanto, as atrações de longo alcance, mensuráveis em até centenas de nanômetros entre nanobolhas hidrofóbicas não podem ser avaliadas por este modelo. Ainda, a grande variação nos valores de potencial superficial das bolhas não permite cálculos exatos da dupla camada elétrica prevista teoricamente e os valores, se obtidos, serão provavelmente de baixa qualidade e com altos desvios-padrão. Isto devido ao fato de que as forças estão supostamente operando no mesmo intervalo de tamanho das nanobolhas.

Assumindo esta hipótese, a estabilidade seria, em princípio, devido ao tamanho nanoscópico relacionado a outros fenômenos, e não exclusivamente às forças de superfície. Estudos afirmam que a instabilidade das películas finas entre bolhas maiores (micrômetros) durante a coalescência pode ser atribuída à migração de gases inerentemente dissolvidos na água para o interior das bolhas. Por sua vez, as nanobolhas seriam estáveis a este mecanismo de migração de gases, pelo fato da existência de ligações de hidrogênio na interface (Ohgaki et al., 2010; Zimmerman, 2011).

A físico – química desta estabilidade cinética constitui uma discussão amplamente investigada. Ohgaki et al., (2010) estudaram a superfície das nanobolhas e confirmou, por Espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada, que as superfícies das nanobolhas contêm ligações de hidrogênio, que seriam responsáveis por reduzir a difusividade de gases através da película interfacial, mantendo-as rígidas e altamente estáveis.

Por outro lado, há um consenso de que existe um paradoxo entre os parâmetros que determinam a equação de *Laplace - Young* e a estabilidade observada para as nanobolhas. A principal controvérsia é que, de acordo com a equação *Laplace – Young,* as bolhas com raio de curvatura entre 10 e 100 nm deveriam ter uma pressão interna da ordem entre 10 e 100 atm e devido a isto, deveriam se dissolver em milésimos de segundos. Entretanto, experimentos mostraram que as nanobolhas são muito estáveis (horas e dias). Todavia, ainda não foi esclarecido que as bolhas não estão em equilíbrio com a pressão atmosférica, e, consequentemente não existem mecanismos que expliquem o equilíbrio difusivo. Evidentemente, a termodinâmica macroscópica clássica não poderia ser aplicada em escala nanométrica (Lima et al., 2008).

Existem outros avanços importantes quanto aos mecanismos de estabilidade, longevidade e hidrofobicidade das nanobolhas (Attard, 2003; Hampton e Nguyen, 2009) que afirmam que gases dissolvidos tendem a acumular-se preferencialmente na interface sólido/ líquido hidrofóbica, o que foi revelado por imagens de microscopia de força atômica - AFM (Attard, 2003; Hampton e Nguyen, 2009). Segundo os mesmos autores essas bolhas podem coexistir como compósitos de nanobolhas, *nanopancakes e nanobubble–nanopancake* (Figura 1), que são formadas pela fusão de nanobolhas sob uma superfície hidrofóbica. Ainda, seriam responsáveis por determinar os fenômenos de atração entre superfícies hidrofóbicas

na água, formação dos sistemas bolha/partícula e coagulação hidrofóbica entre partículas.

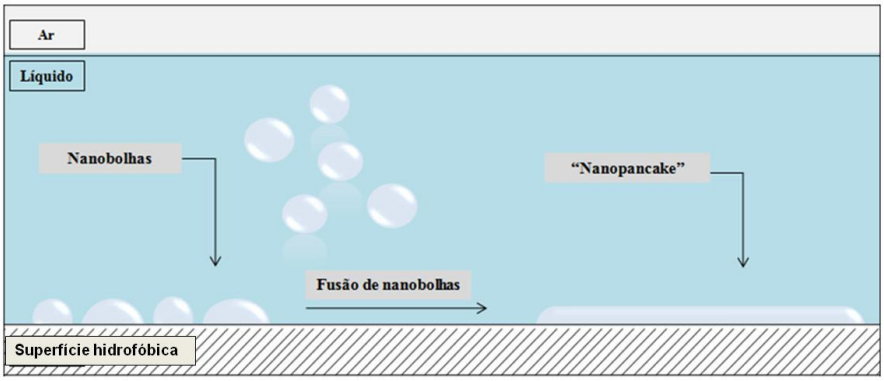

Figura 1. Formação das *nanopancakes* sob superfície hidrofóbica.

Complementarmente, Seddon et al., (2011) publicaram um modelo para essa estabilidade notável das nanobolhas, baseado na teoria de que a dissolução do gás em uma nanobolha é do tipo de *Knudsen*. Neste modelo, a geração de um fluxo de líquido em massa seria, efetivamente, responsável por forçar o gás difuso a permanecer nos locais, conforme ilustrado na Figura 2.

Este modelo teórico proposto estaria coerente com os estudos experimentais de microscopia de força atômica (AFM). Deste modo, as nanobolhas seriam estáveis por um longo tempo devido ao fato de que as moléculas de gás dentro delas não se difundem para o meio aquoso. Estas características peculiares destes sistemas tornam as nanobolhas alvo de intensa pesquisa para possíveis aplicações nas mais diversas áreas científicas.

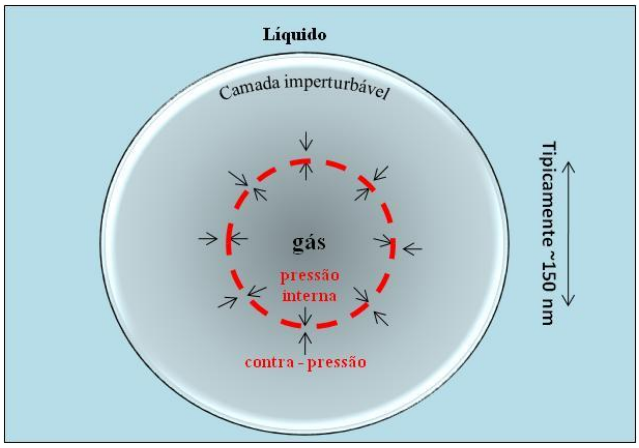

Figura 2. Modelo de *Knudsen* para dissolução do gás em uma NB.

Dentre as aplicações existentes para as nanobolhas, nos últimos dez anos e nas mais diversas áreas de conhecimento (Takahashi, 2005; Tsai et al., 2007; Yamasaki et al., 2007; Takahashi, 2009; Wu, 2009), merecem destaque:

1. Aplicações na área da saúde; tratamento de câncer e estética;
2. Área de metalurgia: limpeza de peças; desenvolvimento de tinta com ação anti-risco;
3. Remoção de poluentes no tratamento e limpeza de águas, resíduos e efluentes líquidos, urbanos e industriais; remoção de proteínas, gotículas de óleo, resíduos de efluente metalmecânico.
4. Limpeza e desinfecção de efluentes com tratamentos de nanobolhas conjuntamente com ozônio;
5. Ação *anti-fouling* para remoção de incrustações de navios;
6. Agro - produtos; ação sob a atividade fisiológica de sementes;

Estudos recentes também têm relatado vantagens na flotação mineral na presença de nanobolhas. As principais vantagens de seu uso estão relacionadas ao fato de que as nanobolhas são responsáveis pelo aumento do ângulo de contato e consequentemente, aumentam a probabilidade e a cinética de flotação para finos (carvão, fosfatos) (Fan et al., 2012; Sobhy, 2013). Porém, os estudos de suas aplicações na área mineral e, objetivamente, para a recuperação de partículas grossas são recentes e necessitam ser profundamente estudados e compreendidos.

2.1.1 Sistemas de geração

Diversos autores (Zhou et al., 1997; Farmer et al., 2000; Kim et al., 2000; Lou et al., 2000; Yang et al., 2001; Zhang et al., 2005; Kusisaki, 2006; Zhang et al., 2007; Najafi, et al., 2007; Zimmerman, 2008; 2009; Yang et al, 2009; Seddon et al., 2011; Fan et al., 2012) têm estudado o processo de geração de nanobolhas através dos mais variados métodos e sistemas.

Dentro deste contexto, a geração de nanobolhas pode ser classificada segundo os mecanismos descritos a seguir:

<u>Métodos químicos</u>

i. Geração na presença de solventes

Dzubiella (2010) estudou os fenômenos de evaporação capilar em água sob condições normais e na presença de diferentes solutos hidrofóbicos, que formariam as nanobolhas confinadas entre as superfícies hidrofóbicas. Com o auxílio de um simulador computacional e técnica de Dinâmica Molecular este autor desenvolveu um novo modelo implícito variacional de solvente (VISM). Neste estudo, observou o comportamento de nanobolhas e capturou informações sobre a geração em meio

aquoso na presença de solvente e ainda, a sua competição com potenciais localmente energéticos em condições de confinamento hidrofóbico. Entretanto, a aplicação industrial desta técnica ainda não foi validada.

ii. Efeito de diferentes gases na formação de nanobolhas

Estudos têm sido realizados na presença de diferentes gases, como: nitrogênio, argônio, metano, peróxido de hidrogênio, ozônio, em diferentes proporções e/ou misturados com oxigênio (Ohgaki, 2010; Najafi 2007; Yamasaki, et al., 2008; Chen, 2009). Ohgaki et al. (2010) estudaram a geração de nanobolhas via injeção de um vapor de diferentes gases (N_2, metano e argônio) através do líquido onde ocorre a dissolução. As bolhas com tamanhos maiores do que os desejados seriam excluídas pela passagem em um separador líquido-gás. Ainda, as nanobolhas produzidas por este método apresentaram um raio que se manteve constante, de cerca de 50 nm, sendo estáveis por até duas semanas.

iii. Influência da temperatura

Najafi (2007) estudou a geração de nanobolhas (nitrogênio e oxigênio), com uma diminuição na temperatura da água (8ºC), seguida de aumento brusco (23ºC). O autor confirmou, a partir de equações empíricas, de que a temperatura seria o fator responsável por uma maior dissolução dos gases no líquido e, consequentemente resultaria no início da formação dos núcleos de gases em cavidades presentes no meio (Garcia e Gordon, 1992; Mc Gray e Wu, 2003).

<u>Métodos físicos</u>

i. **Redução da pressão e cavitação hidrodinâmica**

Estudos de geração de nanobolhas por redução brusca da pressão por cavitação hidrodinâmica já foram publicados por alguns autores (Zhou et al., 1997; Fan et al., 2012). Conforme Takahashi (2005), as nanobolhas com diâmetros aproximados de 200 nm não teriam nenhuma propensão à ascensão, pois seriam muito estáveis. O processo de formação envolve estimulação física levando a um violento colapso adiabático.

ii. **Nanomembranas**

Nanobolhas também são produzidas com o emprego de membranas nanoporosas (Kusisaki e Goto, 2006; Zimmerman, 2008, 2009), gerando nanobolhas com diâmetros médios de 100 nm. Adicionalmente, Zimmerman (2008 e 2009) descreveu a técnica como um mecanismo energético eficiente para a geração de

nanobolhas que teriam o mesmo tamanho dos poros das membranas utilizadas na dispersão. A técnica empregou um oscilador de fluído, responsável por controlar a frequência de oscilação, e de acordo com o autor, as propriedades umectantes da superfície da membrana têm uma influência direta sobre o tamanho das bolhas geradas. Em geral, as superfícies hidrofílicas teriam uma fina camada umectante entre a bolha e o material dos poros, e, portanto o gás, por sua vez, hidrofóbico, não se aderiu às superfícies sólidas da membrana. Deste modo, as bolhas seriam geradas e projetadas numa velocidade suficientemente alta para fora dos poros, sob fluxo constante (Zimmerman, 2011).

2.1.2 Potencial zeta

O potencial zeta eletrocinético de bolhas de ar em um meio aquoso, desempenha um papel significativo, determinando a adsorção de íons e moléculas, as interações com partículas sólidas minerais, gotas de óleo e ainda, a coalescência com outras bolhas de ar. Deste modo, o conhecimento deste parâmetro é importante em diferentes áreas, principalmente para flotação mineral, adsorção, separação de areias betuminosas e tratamento de águas e efluentes líquidos (Schramm e Smith, 1987; Liu et al., 2000; Schramm et al., 2003; Creux et al., 2009).

Comumente, as bolhas de ar suspensas em solução aquosa adquirem uma carga superficial, cuja densidade de carga e sinal são determinadas pelas propriedades químicas do meio. Segundo Paluch (2000), o principal mecanismo responsável pela ocorrência de cargas superficiais das bolhas de ar envolve os dipolos assimétricos das moléculas de água localizadas na interface gás-líquido. Outro mecanismo proposto para a existência destas cargas superficiais está relacionado com a adsorção de íons, principalmente hidroxilas OH^-, que seriam responsáveis pela compensação da energia de hidratação (Yoon e Yordan, 1986; Kim et al., 2000) e, por outro lado, à dissociação de grupos iônicos e obviamente, às alterações na presença de moléculas surfactantes e/ou moléculas orgânicas que contribuiriam para a aquisição desta carga (Hunter, 1981). Consequentemente, a presença de cargas das bolhas na interface gás-líquido é responsável pela distribuição espacial dos íons na solução, levando à formação da dupla camada elétrica (Hunter, 1981; Yang et al., 2001).

Sendo assim, o conhecimento sobre os mecanismos dessas interações entre bolhas de ar, moléculas, íons e compostos orgânicos desempenha um papel

significativo na eficiência de processos em diferentes áreas. Um exemplo disso ocorre nos processos de aplicações na interação partículas/bolhas em flotação. Neste contexto, o processo de captura de gotículas de óleo pelas bolhas e o evento de coalescência de bolhas afetam vários processos industriais, como por exemplo, na área de flotação mineral, na separação de areias betuminosas e no tratamento de efluentes e de águas residuais. No tratamento de areias betuminosas, o mecanismo de captura “betume-bolha” depende da magnitude do potencial zeta que influencia diretamente a recuperação do betume e a qualidade da espuma no processo (Schramm e Smith, 1987; Liu et al., 2000; Schramm et al., 2003; Creux et al., 2009; Hampton e Nguyen, 2010; Fan, et al., 2012; Sobhy e Tao, 2013).

Os efeitos de diversos parâmetros sobre o potencial zeta de bolhas de ar em solução aquosa foram estudados por anos. Dentre estes, o pH do meio, a temperatura, o tipo e a concentração de surfactante desempenham papel importante e são responsáveis pela densidade da carga superficial das bolhas (Collins et al., 1977; Usui e Sasaki, 1978; Kubota et al., 1983; Yoon e Yordan, 1986; Li e Somasundaran,1992; Saulnier et al., 1996, 1997; Yang et al., 2001; Takahashi, 2005; Najafi et al., 2007; Elmahdy et al., 2008; Weihong et al., 2013).

Entretanto, poucos são os estudos realizados sobre a estabilidade de nanobolhas apenas em água, com eletrólitos inertes ou na presença de surfactantes (Takahashi, 2005; Najafi, 2007; Weihong, 2013).

A determinação (medida) mais comum da carga superficial de bolhas em meio aquoso tem sido através de medições eletroforéticas, na qual os valores de potencial zeta são calculados a partir da mobilidade das bolhas em direção aos eletrodos (Collins et al., 1977; Kubota et al., 1983; Yoon e Yordan, 1986; Okada et al., 1990; Li e Somasundaran, 1992; Han e Dockko, 1998; Phianmongkhol e Varley, 2003; Najafi et al., 2007; Elmahdy et al., 2008; Oliveira, 2011; Fan et al., 2012; Weihong et al., 2013). No entanto, essa técnica não pode ser bem aplicada para as bolhas empregadas na flotação de minerais (0,8 - 3 mm de diâmetro), pois as bolhas maiores apresentaram elevadas taxas de ascensão e velocidades muito altas, que muitas vezes são maiores do que as velocidades de eletroforese registradas pelas medidas de potencial zeta.

Deste modo, muitos são os estudos visando desenvolver técnicas capazes de gerar bolhas menores com o objetivo de reduzir a velocidade de ascensão e minimizar os efeitos da flutuação durante as medições de mobilidade eletroforética.

Recentemente, Uddin et al. (2013) utilizou uma nova técnica para medir a carga elétrica de uma nuvem de bolhas (~ 1 mm de diâmetro) e validou a técnica de medida de potencial de sedimentação, devido ao fato de os resultados estarem de acordo com os valores do ponto isoelétrico encontrados na literatura. Ainda, segundo o autor a principal vantagem dessa técnica seria a realização da medida do potencial de sedimentação de várias bolhas ao mesmo tempo presentes na nuvem medida (e não de uma única bolha) e isso eliminaria os erros de medida relacionados com a mudança de potencial zeta para cada tamanho de bolha (Usui et al., 1981).

Outra abordagem alternativa é a de reduzir o tamanho das bolhas, fisicamente ou com o uso de surfactantes (Kubota et al., 1983; Li e Somasundaran, 1992; Cho e Laskowski, 2002; Grau et al., 2005; Kukizaki e Goto, 2006; Najafi, 2007; Fan e Tao, 2008; Fan et al., 2010 a, b, c; Zimmerman et al., 2011; Fan et al., 2012). Muitos destes autores afirmam que as bolhas de gás em meio aquoso sempre desenvolvem cargas negativas em suas superfícies, o que sugere que, por exemplo, os cátions (prótons) que são hidratados e com uma elevada estabilidade termodinâmica têm uma tendência a permanecer no meio aquoso. Por outro lado, os ânions, menores, menos hidratados e mais polarizados se adsorvem nas superfícies das bolhas. Muito embora, esta adsorção específica ainda não tenha sido totalmente aceita (Paluch, 2000; Karraker e Radke, 2002; Takahashi, 2005; Hampton e Nguyen, 2010).

Muitos autores têm medido a carga de bolhas na presença de surfactantes, espumantes e/ou sais inorgânicos (eletrólitos) (Usui e Sasaki, 1977; Collins et al., 1977; Kubota et al., 1983; Yoon e Yordan, 1986; Saulnier et al., 1996, 1997; Yang et al., 2001; Takahashi et al., 2005; Najafi, 2007; Elmahdy et al., 2008; Weihong, 2013). Entretanto, todos esses reagentes, em especial, os surfactantes, não afetam somente a magnitude do potencial zeta, mas também determinam a natureza das cargas superficiais das bolhas, bem como seus tamanhos. Estes efeitos representam uma grande desvantagem quando se quer medir a carga de uma bolha (Usui e Sazaki, 1978; Li e Somasundaran, 1991).

2.1.3 Tamanho e distribuição de tamanho

As nanobolhas são referidas como bolhas ou núcleos gasosos de tamanho menor do que 1 μm, os quais irão depender essencialmente das propriedades

químicas da solução, pela presença de íons, surfactantes, óleos, além da técnica experimental utilizada para a geração dessas bolhas.

Fan et al. (2010a) estudaram dois diferentes métodos de geração e a influência destes no tamanho das nanobolhas geradas. Segundo os autores, as bolhas geradas por um tubo de cavitação eram duas vezes menores do que aquelas geradas por um misturador estático.

Ushikubo et al. (2010) empregaram um equipamento analisador de tamanho de partículas (Nano Zetasizer ZS- ZEN3500, Sysmex Co., Japan), que detecta o movimento Browniano das bolhas através da técnica de espalhamento de luz dinâmico. Neste estudo, as nanobolhas de oxigênio foram geradas por dispersão de ar – *nozzles*. Após a mistura da água com gás foi transferida para um tanque pressurizado (~2,7 atm), visando aumentar a dissolução dos gases na água. Os tamanhos obtidos foram da ordem de 137 nm e, após sete dias de observação, o tamanho médio das nanobolhas aumentou para, aproximadamente 272 nm. Os autores enfatizaram a baixa variação de tamanho em função do tempo e, comprovaram a estabilidade das nanobolhas geradas por este método.

Adicionalmente, Kukizaki e Goto (2006) estudaram o diâmetro de nanobolhas geradas por uma membrana de emulsificação SPG (*Shirasu porous glass – Shirasu membrane Co., Ltd*) com diâmetro de 43-85 nm. Segundo estes mesmos autores, as nanobolhas formadas possuem diâmetros médios de cerca de 360-720 nm, que variam de acordo com o tamanho dos poros da membrana utilizada. As medidas de diâmetro foram realizadas por um equipamento analisador de tamanho de partículas por difração a laser (*SALD2100, Shimadzu Co. Ltd., Japan*), que permite a detecção de bolhas com intervalo de tamanhos entre 0,03 – 1000 μm.

Muitos são os estudos existentes na literatura sobre a influência do uso de tensoativos (ou espumantes) no tamanho das bolhas geradas (Cho e Laskowski, 2002; Laskowski et al., 2003; Grau et al., 2005).

Cho e Laskowski (2002) evidenciaram que o tamanho e a distribuição de tamanho das bolhas diminuem com um aumento na concentração de tensoativo e consequentemente isso seria devido à diminuição da tensão superficial proporcionada pela adição do mesmo. Os autores concluíram que o efeito da adição de espumantes permite controlar o tamanho das bolhas evitando a coalescência entre as mesmas. Assim, existe uma concentração crítica de coalescência – CCC,

ou seja, uma concentração acima da qual não ocorre coalescência. Ainda, a coalescência entre as bolhas (inexistente quando isoladas em solução) ocorre em concentrações de tensoativo menores que a CCC e por sua vez, cada tensoativo irá apresentar uma CCC diferente e específica.

2.1.4 Estabilidade

O conhecimento dos mecanismos de estabilidade das nanobolhas é importante desde o ponto de vista teórico até o prático, em função de suas inúmeras aplicações. Dentro deste contexto, diversos autores (Attard, 2003; Craig, 2004; Agarwall, 2005; Lima et al., 2008; Hampton e Nguyen, 2009, Weijs e Lohse, 2012; Seddon et al., 2011) apresentaram distintos mecanismos, teorias e discussões.

Evidências diretas (microscopia de força atômica - AFM) revelaram que as nanobolhas são estáveis e podem existir em uma superfície hidrofóbica por várias horas sem mudanças consideráveis, como mostrado na Figura 3 (Attard, 2003, Hampton e Nguyen, 2009, Borkent et al ., 2010). Ainda, a pressão capilar de uma nanobolha é muito grande para a mesma ser estável. Isto parece acontecer devido ao fato de o ângulo de contato nanoscópico ser muito maior do que o ângulo de contato macroscópico. Além disso, o raio de curvatura é grande e o raio aparente de uma nanobolha é geralmente duas vezes maior do que a sua altura na superfície hidrofóbica (Borkent et al ., 2010) . O ângulo de contato nanoscópico de nanobolhas com uma superfície hidrofóbica é tipicamente maior do que 100 graus, como mostrado na Figura 4a e na Figura 4b (Borkent et al ., 2010 e Johnson et al ., 2012) . Ainda, o ângulo de contato nanoscópico é mais do que o dobro do ângulo de contato medido para uma gota de água depositada sobre a mesma superfície (Borkent et al ., 2010) .

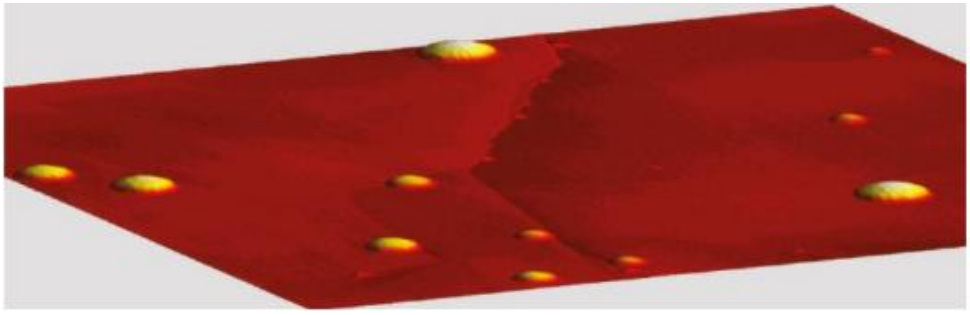

Figura 3. Imagem obtida por AFM de nanobolhas sobre uma superfície hidrofóbica (Borkent et al., 2010).

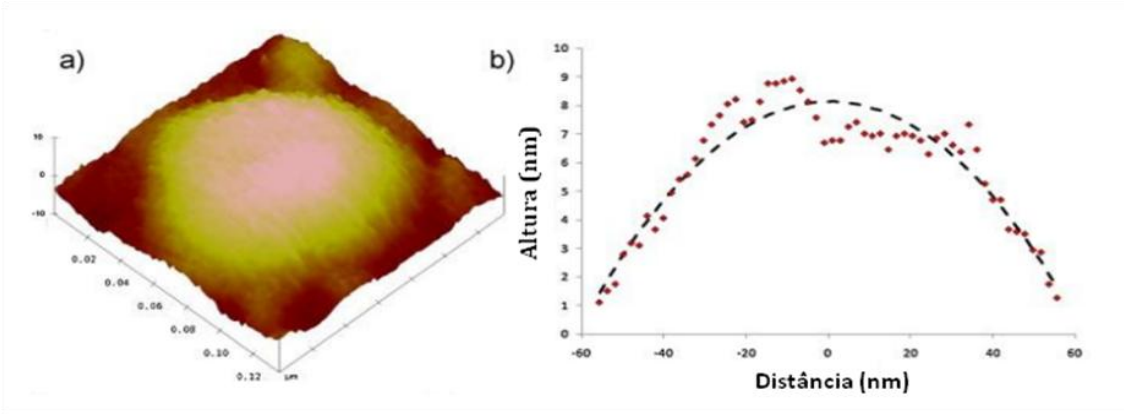

Figura 4. Imagem obtida por AFM de uma nanobolha sobre uma superfície hidrofóbica (a) representação do ângulo de contato maior do que 100 graus (b) (Adaptado de Johnson et al., 2012).

Os mecanismos envolvidos na estabilidade das nanobolhas parecem estar baseados em alguns aspectos, que não estão claramente definidos. Alguns autores acreditam que, como as bolhas são muito pequenas, as moléculas de gás não parecem interagir umas com as outras. Ainda, estes sistemas gás – líquido são muitas vezes referidos como soluções de nanobolhas, muito embora, nanobolhas deveriam, teoricamente, ser termodinamicamente instáveis em solução aquosa. É possível concluir que os aspectos fundamentais das soluções de nanobolhas, tais como o tamanho da bolha, o conteúdo de gás, difusividade e pressão interna ainda permanecem pouco entendidos.

Agarwal (2005) discutiu os efeitos da tensão superficial presente na linha de contato das três fases para o conjunto observado nas soluções de nanobolhas.

A dimensão de comprimento de uma nanobolha é encontrada como sendo proporcional à *mean free path* (i.e. tragetória livre) de moléculas de gás no interior da bolha. Assim a equação de *Young- Laplace,* utilizada teoricamente*,* para o cálculo de diferença de pressão a partir da interface, não pode ser aplicada na sua forma original, para o caso de nanobolhas.

As observações mostram um desaparecimento (diminuição) da força de empuxo para estas bolhas em minutos e o aparecimento de estabilidade física. Ohgaki et al. (2010) confirmou por Espectroscopia Raman uma aparente solubilidade para bolhas de 50 nm, cerca de 30 vezes maior do que a solubilidade por saturação sob condição atmosférica a 25ºC.

Para reforçar a consistência desse mecanismo proposto, estudos afirmam que a instabilidade das películas finas entre bolhas, relativa à coalescência, tem sido atribuída à migração de gases inerentemente dissolvidos na água. Desta forma, as

nanobolhas seriam estáveis, pelo fato de possuírem ligações de hidrogênio na interface. Ainda, existem as forças de repulsão eletrostáticas que seriam proporcionais à área de superfície e ao potencial zeta gás/solução (Ohgaki et al., 2010, Zimmerman, 2011).

Complementarmente, Weijs e Lohse (2012) apresentaram um modelo teórico que permite explicar o tempo de vida excepcionalmente longo das nanobolhas. O modelo foi baseado na difusão limitada do gás através da água. Segundo os autores, essa difusão limitada seria resultado do efeito cooperativo dos *clusters* de nanobolhas e da linha de contato fixada pelas mesmas, e que, consequentemente, seriam responsáveis por uma taxa de dissolução lenta.

Duas possíveis explicações para a estabilidade das nanobolhas referente à esta baixa difusividade de gás têm sido expostas. A primeira consiste no mecanismo de que as nanobolhas são tão pequenas, que uma molécula de gás seria capaz de se movimentar de um lado para o outro de uma bolha, sem colidir com qualquer outra molécula de gás. A segunda explicação considera a possibilidade de que uma molécula de gás que se encontra aderida à superfície interior da bolha, teria maior probabilidade de deixar a superfície na direção perpendicular.

De acordo com Lima et al. (2008), existem algumas abordagens dinâmicas, que estariam em contradição com a teoria DLVO, e seriam responsáveis pela inibição da coalescência de nanobolhas em soluções aquosas eletrolíticas. Ainda, em estudos de Marcelja (2006), esta teoria não foi suficiente para explicar as forças específicas de íons observados experimentalmente atuando entre bolhas de ar em soluções de eletrólitos. Segundo estes mesmos autores, as NB hidrofóbicas estariam se aproximando de outras bolhas semelhantes e não formariam as películas estáveis nem a espessura da película (comprimento de Debye) descrita pela teoria DLVO (Lima et al., 2008). Deste modo, concluiu-se que a presença de nanobolhas poderia confundir alguns estudos científicos, tais como a medição de forças entre as superfícies hidrofóbicas (Craig, 2004).

2.1.5 Aplicações gerais

As aplicações das nanobolhas nas mais distintas áreas têm sido relatadas nos últimos dez anos. Muitas são as aplicações emergentes das nanobolhas, como por exemplo, o produto tecnológico patenteado pela Mercedes Benz®, que produz tintas com nanobolhas, que explodem quando a lataria é riscada, recobrindo

imediatamente a superfície danificada. Nesta tecnologia, a tinta seria espalhada na superfície das nanobolhas no momento da ruptura provocada pelo atrito (Tecnomundo, 2014).

Dentre uma gama de aplicações, merecem destaque àquelas na área da saúde, para tratamento de câncer e estética, em aplicações na metalurgia, agro - produtos e ainda, as aplicações na área ambiental. Essas aplicações encontram-se descritas de maneira resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Algumas aplicações encontradas na literatura da utilização das nanobolhas em diversas áreas.

Referência	Técnica, processo	Comentários Gerais
		Área de tratamento de águas e efluentes líquidos
Wu (2006)	Adsorção de proteínas em superfície de mica na presença de NB.	Adsorção de proteína de efluente cárneo (albumina bovina), em superfície de mica na ausência e na presença de NB; A adsorção foi melhorada na presença de NB, devido ao aumento da hidrofobicidade.
Chen (2009) (Patente: US7488416 B2)	NB de ozônio para desinfecção e reabilitação de água de piscinas.	Sistema com recirculação da água de piscinas para reabilitação; reservatório com NB de ozônio ligado à torneiras para potabilidade pós desinfecção.
Tsai et al. (2007)	Tratamento da água de polimento mecânico com técnicas de coagulação e flotação com NB.	Tratamento do efluente comparando as técnicas de flotação na presença de NB e coagulação. Aumento de 40% da remoção, para a técnica de flotação com NB.
Tasaki et al. (2009)	Degradação de surfactante (Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio) com NB e lâmpada VUV (Ultravioleta de Vácuo).	A degradação e completa mineralização ocorreram na presença de NB. Na ausência de NB a degradação não foi completa.
Yamasaki et al. (2008, 2010)	Patentes para aplicação de NB em diversas áreas de tratamento (denitrificação, remoção de sujeiras e micro - organismos)	Tratamento de N_2 (denitrificação) de águas com NB e H_2O_2 (Yamasaki, *et al.,* 2008); Purificação de águas e remoção de micro - organismos com NB (Yamasaki, Y. et al., 2010).
Kerfoot, (2011)	Patente de geração de NB e descrição de aplicações	A invenção refere-se a técnicas para gerar NB (com ozônio) e descreve a

	para diversos tratamentos de água.	utilização em tratamento de resíduos contaminantes em água. Quando geradas com ozônio, apresentam aplicações diversas, como: desinfecção bacteriana, compostos orgânicos voláteis (VOC), tratamento de resíduos farmacêuticos.
		Área de metalurgia
Wu, et al. (2008)	NB com ação *anti fouling;* utilizadas para recobrir superfícies metálicas e/ou outras; auxiliam na remoção de inscrustações em cascos de navios, tubulações, etc.,	NB foram produzidas eletroliticamente e orientadas sob superfície de grafite pirolítico (HOPG); NB foram submetidas ao tratamento eletroquímico durante 20 s antes da exposição à albumina do soro bovino (BSA); diminuíram a adsorção da proteína na superfície cerca de 26-34 %.
		Área agrícola (agro - produtos)
Liu, et al. (2012)	Cultivo hidropônico de cevada; substituindo a água destilada por água com NB;	Avaliação da ação fisiológica promovida pelas NB no crescimento de sementes. As sementes de cevada cultivadas em água com a presença de NB germinaram em um tempo menor do que o normal, e ainda, tiveram 25% a mais de crescimento do que àquelas cultivadas na ausência de NB.
		Área de saúde e estética
Lukianova- Hleb, et al. (2011).	NB formam bolsões ao redor de nanopartículas; São energizadas e explodem no interior da célula cancerosa.	Nanopartículas são induzidas às células cancerosas e após, fornecimento de energia, formam-se NB que explodem dentro das células.
Matias, (2011)	Ultracavitação com NB para gordura localizada abdominal; o mecanismo de explosão é o mesmo observado para o tratamento de câncer.	NB acumulam energia a partir da ultracavitação, tornam-se instáveis, explodindo no tecido adiposo e liberando moléculas de gordura na corrente sanguínea para serem eliminadas.
		Área Mineral
Fan e Tao, (2008)	Flotação de	Flotação em coluna de partículas de

	partículas de fosfato na presença de NB.	fosfato na presença de NB geradas por cavitação; autores afirmaram que as NB melhoram a flotação em conjunto com MB; Concluíram que as NB apresentam alta probabilidade de colisão e de adesão e baixa probabilidade de desprendimento.
Fan et al. (2013)	Flotação de diferentes tamanhos de partículas de carvão na presença de NB.	NB apresentaram melhora de 30% na flotação de finos quando em conjunto com MB, pois aumentam o ângulo de contato, aumentando a probabilidade de colisão e a cinética da flotação.

Cabe salientar, que as aplicações na área da saúde e estética vêm crescendo progressivamente, sendo que um dos motivos principais que motivam estes estudos seria o fato de as nanobolhas apresentarem características peculiares, tais como estabilidade e longevidade, e, além disso, alta pressão interna. Esta última propriedade está diretamente relacionada com as aplicações no tratamento de câncer e gordura localizada. Neste caso, a explosão das nanobolhas dentro da célula é de uma magnitude tão elevada que torna a eficiência do processo um diferencial quando comparada com outros métodos comuns de tratamento radioterápicos, que não seriam 100% eficientes e, além disso, causariam danos em outras células de tecidos próximos.

2.2 MECANISMOS E EFEITOS DAS NANOBOLHAS NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO

Flotação é um processo físico-químico de separação de partículas, gotículas ou agregados de uma suspensão pela adesão a bolhas de ar. As unidades formadas por partículas hidrofóbicas e bolhas de ar (que possui uma densidade aparente menor do que o meio aquoso) são transportadas até a superfície da célula de flotação e são removidas. O processo de flotação, conhecido há mais de um século, teve sua origem na indústria de processamento mineral. Sendo que atualmente a flotação é o processo mais importante na recuperação/concentração de minerais, além de apresentar outras aplicações nas mais diversas áreas (Rubio et al. 2002).

O processo de flotação pode ser classificado de acordo com o método empregado para dispersar a fase gasosa e isto estaria diretamente relacionado ao tamanho de bolha formado. Conforme Rodrigues (2004), estas bolhas são

comumente classificadas de acordo com seu tamanho e em três tipos: microbolhas (d_{32} < 100 μm), bolhas intermediárias (100 μm < d_{32}< 600 μm) e macrobolhas (d_{32} > 600 μm), onde d_{32} seria o diâmetro médio de Sauter. Entretanto, nas últimas duas décadas, estudos comprovaram a existência de bolhas sub-micrométricas, ou a coexistência das mesmas com bolhas maiores no processo de flotação. Essas bolhas com tamanhos menores do que 1 μm são denominadas, nanobolhas.

Ainda, o sucesso na eficiência do processo de flotação está baseado na diferença de capacidade das partículas se aderirem a uma interface. Devido a isto, os reagentes que controlam essa propriedade, como reagentes hidrofobizantes (coletores), coagulantes, floculantes e modificadores de carga, desempenham um papel importante na otimização de vários microprocessos envolvidos. Resumidamente, isto está baseado em três mecanismos principais: colisão, forças de adesão (captura) e forças de ruptura (desprendimento).

A probabilidade de colisão (P_c) entre uma partícula e a bolha é definida como a fração de partículas com o mesmo tamanho e densidade que efetivamente colidem com a bolha (Weber e Paddock, 1983; Yoon e Luttrell, 1989). Relacionado a isto, a principal razão pela qual as partículas finas tem baixa taxa de flotação é devido ao fato de que as mesmas têm uma baixa probabilidade de colisão com bolhas e são, portanto, difíceis de capturar, especialmente por bolhas de tamanho muito grande (Solari e Gochin, 1992).

Deste modo, o processo de captura torna-se mais efetivo com a diminuição do tamanho de bolhas e com o aumento do tamanho de partículas, dependendo do fluxo de área superficial de bolhas disponíveis (*lifting power*), de parâmetros hidrodinâmicos, termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas e de fatores cinéticos, como a energia mínima para destruir a camada líquida de água que antecede à adesão (Rodrigues, 2004).

Imagens de Microscopia de força atômica (AFM) ilustram as superfícies hidrofóbicas das nanobolhas em contato, que seriam características da fase de adesão/colisão, formando as pontes capilares de gases, e, consequentemente, uma força capilar, conforme ilustrado na Figura 5 (Hampton e Nguyen, 2010). A ponte capilar côncava resultante produz uma força atrativa que obriga as duas superfícies a permanecerem em contato.

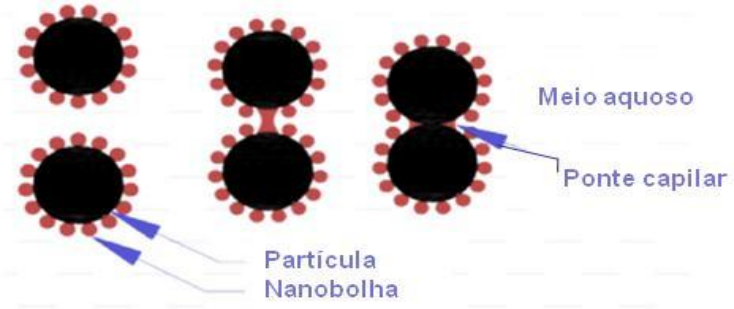

Figura 5. Ilustração da ponte capilar gasosa formada entre as nanobolhas – obtida por AFM (Adaptado de Hampton e Nguyen, 2010, Schubert, 2005).

Ainda, um mecanismo proposto para flotação de partículas muito finas seria pelo revestimento da superfície das partículas por nanobolhas, que levam à agregação das partículas aumentando assim a probabilidade de colisão e atuando como um segundo coletor (Figura 6). Este mecanismo opera conjuntamente com a interação nanobolha – macrobolha.

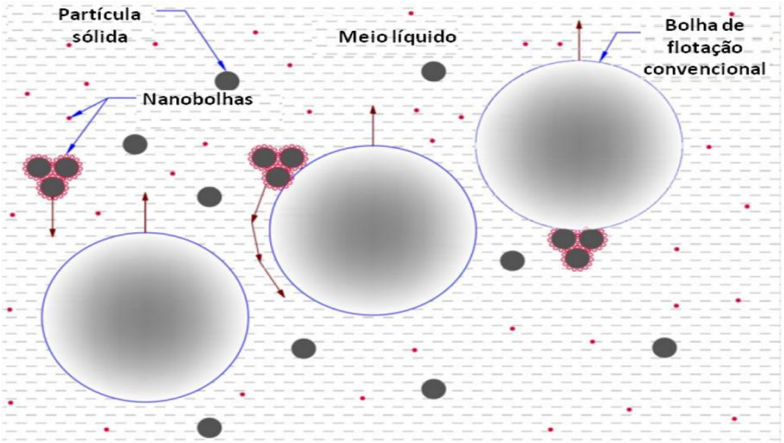

Figura 6. Ilustração do mecanismo de recobrimento da superfície de partículas finas e ultrafinas por nanobolhas, aumentando a probabilidade de colisão (Adaptado de Sohby, 2013).

A probabilidade de adesão (P_a) é uma das etapas mais importantes do processo de flotação. Esta etapa envolve estágios de indução (estreitamento da película líquida entre bolha – partícula), ruptura desta película e deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio (Ralston et al., 1999). Assim, os dois principais mecanismos propostos para formação dos agregados bolha – partícula na flotação predizem o encontro direto entre partículas e bolhas (colisão + adesão) e a precipitação de gás da solução supersaturada na superfície das partículas (Rodrigues, 2004).

Stockelhuber (2004), Simonsen, Hansen e Klosgen (2004) afirmaram em seus estudos que as nanobolhas podem auxiliar na ruptura dos filmes entre partículas minerais e bolhas de tamanho convencional. Entretanto, é afirmado que quando a espessura do filme for maior do que a dimensão das bolhas, as nanobolhas não irão desempenhar nenhum papel no processo de ruptura (Figura 7). Quando a espessura do filme for próxima à altura da bolha, as forças de superfície começam a agir entre a maior nanobolha e a superfície do filme. Esse processo é ilustrado na Figura 8, na qual pode ser observado que a ruptura acontece sempre com a maior nanobolha, porque nessa região o filme está mais fino, e consequentemente mais fraco para ocorrer a ruptura (Stockelhuber et al., 2004).

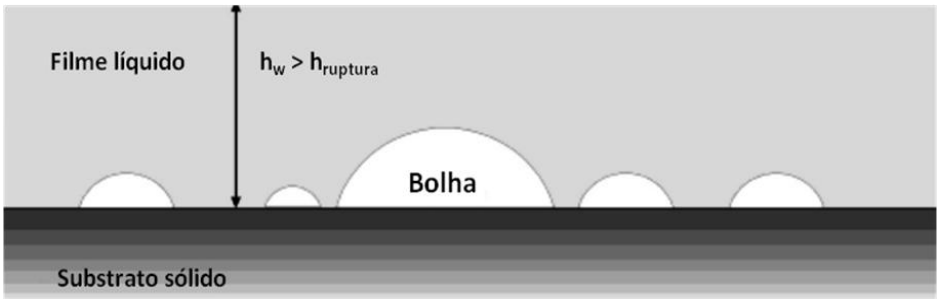

Figura 7. Imagem obtida por AFM: filme líquido com bolhas de gás aderidas ao substrato sólido. Para uma maior espessura de filme (h_w). Ruptura não ocorre com o auxílio das nanobolhas (Adaptado de Stockelhuber et al., 2004).

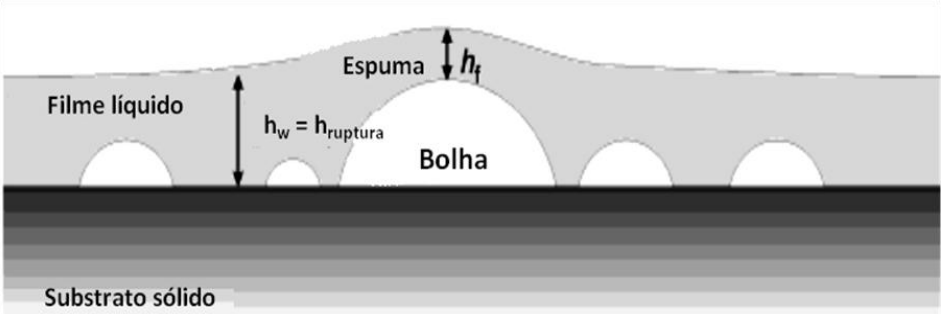

Figura 8. Imagem obtida por AFM: início da interação entre as nanobolhas e a superfície do filme líquido. Ruptura ocorre quando a espessura de filme é da mesma ordem da dimensão da maior bolha ($h_w = h_{ruptura}$), (Adaptado de Stockelhuber et al., 2004).

Após as fases de colisão e adesão, nem todas as partículas aderidas às bolhas (unidades bolha-partícula) são flotadas, uma porção pode ser desprendida da bolha devido às rupturas e retornar ao meio. Para esta última etapa (microprocesso) da flotação estão envolvidos os mecanismos de arraste e de permanência dos agregados bolha- partícula. A probabilidade de arraste (P_{arr}) é definida como sendo função da relação entre a força de empuxo das bolhas em ascensão e a densidade

dos agregados suspensos. Por sua vez, a probabilidade de permanência (P_p), ou resistência na levitação, inclui os subprocessos subsequentes de ascensão das unidades bolha - partículas e suas remoções como material flotado. Nesta etapa, os fatores mais importantes que estão relacionados à resistência ao cisalhamento na ascensão e ao fenômeno de ruptura via colapso das unidades bolha-partículas, envolvem o tamanho dos agregados, o tamanho das bolhas, viscosidade e densidade do flotado, velocidades de ascensão e ainda os tipos das células de flotação (Solari e Gochin, 1992; Rubio et al., 2002).

2.2.1 Nanobolhas na flotação de partículas minerais

Recentemente estudos relataram o uso de nanobolhas em conjunto com bolhas de tamanho maior (micro e macrobolhas) para recuperação de partículas minerais ultrafinas. As principais vantagens de seu uso estão relacionadas ao fato de que as nanobolhas são responsáveis pelo aumento dos ângulos de contato e consequentemente, aumentam a probabilidade e a cinética de flotação para finos (carvão, fosfatos) (Fan et al., 2012; Sobhy, 2013). Além disso, as nanobolhas proporcionam diversas vantagens quando comparadas a sistemas com bolhas de tamanho normal, principalmente, devido à alta estabilidade e melhora nas condições de flotação com bolhas maiores (Fan e Tao, 2012, Ushikubo et al., 2010). Entretanto, os estudos de suas aplicações na área mineral e, objetivamente para a recuperação de partículas grossas ainda necessitam ser profundamente estudados e compreendidos.

Em estudos de flotação de partículas de carvão, foi relatado que a alta eficiência da flotação para este tipo de mineral estaria limitada ao intervalo de tamanho de partícula entre 50 μm e 600 μm (Jowett , 1980). Ainda esta limitação estaria relacionada ao fato de que, as partículas mais grossas do carvão possuem alta massa e baixo grau de liberação e as partículas finas, por sua vez, devido à sua baixa massa, possuem baixa probabilidade de colisão.

Diante da problemática da flotação de partículas finas e limitações quanto ao tamanho de partículas, muitos estudos com nanobolhas propõem mecanismos relacionados à sua eficiência para flotação mineral. Em um destes mecanismos, é reforçada a ideia de que partículas finas revestidas com nanobolhas, irão aumentar de tamanho pela formação dos agregados (nanobolhas - partículas) e , portanto, seriam mais facilmente recuperadas devido a um aumento da probabilidade de

colisão (Fan et al , 2010a ; Fan , Zhao e Tao, 2012). Além disso, as nanobolhas seriam responsáveis por aumentar a hidrofobicidade de partículas e assim, aumentar a probabilidade de fixação bolha-partícula e diminuir a probabilidade de desprendimento (Fan, 2010b).

O processo de flotação mineral depende da cinética de flotação (k), que indica o quão rápida será a ascensão dos agregados de bolhas - partículas para o concentrado. Por sua vez, essa constante (k) depende da hidrofobicidade das partículas, granulometria, teor de sólidos, taxa de alimentação, profundidade da espuma, tipo de reagente, dosagem de reagente, taxa de fluxo de gás e diâmetro de bolha. Estudos sobre o efeito da utilização de nanobolhas na cinética de flotação, mostraram que a cinética foi melhorada quando nanobolhas co - existem no processo com bolhas de tamanho convencional (Zhou, 1997). Ainda, em estudos de Fan (2012), é confirmado que a presença de nanobolhas no processo de flotação seria responsável pela diminuição do tempo de levitação de macrobolhas devido ao fato das nanobolhas se aderirem à essas bolhas maiores, aumentando seu tempo de residência e a probabilidade de captura das partículas por bolhas nas colunas de flotação e, consequentemente, diminuindo o arraste hidrodinâmico (Fan et al., 2012).

Dois fatores principais seriam responsáveis pelo aumento da velocidade de flotação: as nanobolhas formadas sob a superfície de partículas hidrofóbicas podem provocar a aglomeração bolha- partículas resultando num aumento da probabilidade de colisão; partículas cobertas com nanobolhas podem apresentar uma superfície favorável à fixação de bolhas de tamanho convencional.

Ainda, muitos estudos têm confirmado que as nanobolhas geradas por cavitação hidrodinâmica seletivamente sob partículas hidrofóbicas são responsáveis por alterar as características da superfície dos minerais (Hampton e Nguyen, 2010), aumentando a taxa de flotação, o ângulo de contato, e consequentemente uma melhoria no mecanismo de adesão bolha – partícula (Fan et al., 2010b; Fan, Zhao e Tao, 2012). Ainda esses aglomerados de bolha-partículas (finas), teriam maior probabilidade de colisão e de fixação, minimizando assim a formação de lodo e, em conseqüência reduziriam o consumo de reagentes (Fan e Tao, 2008; Zhou, 1997).

2.2.2 Nanobolhas no tratamento de efluentes líquidos

A utilização de nanobolhas para o tratamento de efluentes líquidos e de águas vem sendo relatada há cerca de dez anos e tem se difundido no meio científico de maneira progressiva, principalmente para remoção de poluentes no tratamento, limpeza e desinfecção de águas, resíduos e efluentes líquidos, urbanos e industriais (Takahashi, 2005; Yamasaki et al., 2008; Tsai et al., 2007; Tasaki, 2009; Wu, 2009).

Dentre as várias aplicações de cunho ambiental, cabe salientar os inúmeros processos de uso de nanobolhas formadas ou associadas à diferentes gases, como H_2O_2, nitrogênio e ozônio (Yamasaki et al., 2008, 2010; Kerfoot, 2010; Tasaki, 2009; Chen, 2007). Essa nanobolhas foram aplicadas em estudos de tratamento biológico de nitrificação/denitrificação de águas na presença de H_2O_2 (Yamasaki, 2008); desinfecção de águas com nanobolhas de ozônio (Chen, 2007).

Neste cenário, merecem destaque as nanobolhas de ozônio, as quais representam uma área notória e em potencial desenvolvimento para aplicação nos processos de tratamento, desinfecção e limpeza de águas e efluentes. Como a principal vantagem dessa técnica, cabe salientar, o fato de que as nanobolhas formadas por ozônio apresentam como diferencial o aumento da longevidade e duração das bolhas, que são altamente instáveis quando formadas por bolhas de tamanho normal.

Estudos de Chen (2007), avaliaram a eficiência das nanobolhas de ozônio na desinfecção e reabilitação de água de piscinas. Neste estudo, foi desenvolvido um sistema de limpeza da água de piscinas, através da passagem da água contaminada, por um tanque contendo nanobolhas de ozônio. Por sua vez, o tanque estaria diretamente ligado à torneiras responsáveis pela distribuição da água potável pós desinfecção.

De acordo com Wu (2006), as nanobolhas podem ser utilizadas com sucesso para remoção de proteínas presentes em efluentes de indústrias de alimentos e produtos cárneos, entre outros. Nesse estudo, o método convencional de remoção de proteínas que utiliza mica, foi melhorado pela adição de nanobolhas ao sistema, sendo comprovado que o aumento da hidrofobicidade da superfície de mica, levou à uma melhoria significativa da remoção das proteínas do efluente.

Flotação na presença de nanobolhas também apresentou vantagens quando comparada à técnicas de coagulação. Tsai et al. (2007), utilizaram técnicas de flotação na presença de nanobolhas e técnica de coagulação para o tratamento de

efluente oriundo de polimento mecânico. Concluíram que a técnica de flotação na presença de nanobolhas apresentou eficiência no processo de remoção melhorada em 40% quando comparada à técnica de coagulação.

Ainda, Tasaki (2009), investigou a eficiência da presença de nanobolhas em um processo de degradação de surfactante (Dodecil Benzeno Sulfonato de sódio) associada à lâmpada de VUV (Ultravioleta de Vácuo). O autor concluiu que a degradação e a completa mineralização da carga orgânica presentes no efluente só ocorreu na presença de nanobolhas.

A maioria dos estudos apresentados sobre a aplicação de nanobolhas em tratamento de água e efluentes destacaram características similares para a eficiência das nanobolhas como, por exemplo, a alta hidrofobicidade; longevidade; altas taxas de transferência; alta rigidez e estabilidade.

2.3 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

A flotação por ar dissolvido (FAD) é um processo de separação sólido/líquido e/ou líquido/líquido, onde microbolhas de ar são geradas, via despressurização de um fluxo de água saturada com ar à pressão superior à pressão atmosférica, e injetadas em suspensões para realizar mecanismos de captura de partículas (sólida e/ou líquidas) e/ou agregados das mesmas (Gregory et al., 1999). Neste processo, a maioria das bolhas geradas apresentam diâmetros (d_b) entre 10 - 100 μm (i.e. microbolhas) (Rodrigues e Rubio, 2003) que proporcionam grandes vantagens ao tratamento de águas e efluentes líquidos.

A FAD é comumente empregada no tratamento de água e efluentes (urbanos e industriais), assim como nos setores industriais de reciclagem de papéis; processamento de alimentos; petroquímicas (Rubio et al., 2002; Rubio, 2003; Rodrigues e Rubio, 2007; Assemi et al., 2008). Diversos autores (Solari e Gochin, 1992; Amato et al., 2000; Edzwald, 2010; Rubio et al., 2007) consideram a FAD um dos métodos mais econômicos e eficientes para remoção de partículas em suspensão, óleos e graxas, emulsões; íons precipitados; micro - organismos e algas; proteínas; matéria orgânica, bem como para o processamento mineral, concentração de minerais ultrafinos, entre outros.

i. Fenômenos envolvidos na FAD

Os principais fenômenos envolvidos na FAD estão associados às seguintes etapas: dissolução de ar na água; geração de microbolhas e à etapa de adesão bolhas - partículas (Solari e Gochin, 1992; Edzwald, 1995).

A etapa de dissolução de ar na água controla a disponibilidade de ar (gás) na flotação, de modo que a quantidade teórica de gás que pode ser dissolvida na água é determinada pela lei de *Henry*. Esta lei estabelece basicamente, que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial deste gás. Deste modo, a quantidade teórica de ar disponível para flotação quando a água é saturada com ar a uma pressão nominal, P_s, é injetada nas células de flotação, à pressão atmosférica, é dada pela Equação 1.

$$V_a = KP_s \qquad \text{Equação 1}$$

onde, V_a é o volume teórico de ar disponível para flotação por litro de água saturada; P_s é a pressão de saturação e K é a constante de *Henry* que expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura.

A formação de microbolhas na FAD é o resultado da cavitação da água saturada com gás a altas pressões decorrente de uma brusca queda de pressão no estreitamento do dispositivo redutor de pressão (*nozzle*) que é responsável por aumentar a velocidade do fluxo, propiciando a cavitação/nucleação de bolhas. O *design* do constritor de fluxo é um fator importante na formação das microbolhas de ar, sendo mais comumente utilizados válvulas de agulha, bicos ou estreitamentos e placas de orifício (simples ou multiperfuradas) (Dupre, 1998; Takahashi et al., 1979).

Ainda, Takahashi et al. (1979) deduziram, a partir de um modelo teórico (termodinâmico), 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. Desta forma, teoricamente, quanto maior a pressão de saturação (P_s) utilizada, menor o tamanho das bolhas de ar (d_b) formadas. Entretanto, Rodrigues e Rubio (2003, 2004) demonstraram experimentalmente, não haver diferença significativa no diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) das bolhas geradas por FAD em diferentes pressões (entre 300 e 600 kPa).

2.3.1 Flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes líquidos

Os processos de flotação por ar dissolvido (FAD) têm sido usados durante vários anos no tratamento de esgotos de águas residuais e domésticas (Hooper, 1945). As principais aplicações e vantagens relatadas para a FAD nessa área incluem: remoção de proteínas, íons precipitados; macromoléculas, fibras e outros materiais; clarificação de efluente de refinaria; remoção de sólidos suspensos da água, particularmente de sólidos finos (cerca de 80 - 90%); remoção de sólidos orgânicos, óleos dissolvidos e compostos orgânicos voláteis; melhora na remoção de algas (50- 80%); (LemLich, 1972; Clarke e Wilson, 1983; Gochin e Solari, 1983; Mavros e Matis, 1992; Zabel, 1992; Schneider et al., 1995; Matis, 1995; Feris e Rubio, 1999; Rubio et al., 2002; Costa, 2003).

Ainda, a FAD, desde o século XX é o processo de flotação mais amplamente utilizado para o tratamento de efluentes industriais, e suas aplicações foram expandidas para as áreas de metalurgia e mineração (Rubio et al., 1996; Rubio e Tessele, 1997). De acordo com Rubio et al. (2002), a FAD é um método de baixo custo, pois cerca de 50% do custo total da energia da operação é baseado na etapa de saturação, e ainda, considera-se o baixo custo envolvido com surfactantes.

2.3.2 Flotação por ar dissolvido no tratamento de minérios

Um dos principais desafios da área de processamento mineral é a baixa recuperação de partículas finas e grossas por flotação. Enquanto que as partículas grossas podem sofrer remoagem, grande parte das partículas mais finas é perdida nos rejeitos (Rodrigues e Rubio, 2004).

As plantas de recuperação de minério têm sido historicamente desenhadas para a recuperação de partículas de tamanho médio, de alta cinética de flotação, e não estão otimizadas para a recuperação de partículas finamente divididas. O tamanho a partir do qual as partículas passam a ser consideradas finas, ultrafinas ou lamas varia em função do processo e das próprias características do minério. O tamanho de partícula crítico, abaixo do qual a recuperação diminui, depende da espécie mineral e do sistema de flotação, mas a literatura sugere tamanho da ordem de 7-10 μm.

Os principais problemas, demonstrados por diversos autores (Collins e Read, 1971; Trahar, 1981; Sivamohan, 1990) que se observam em flotação, são: baixa probabilidade de colisão e adesão entre partículas e bolhas, dificuldade para superar

a barreira energética entre elas, arraste mecânico (*entrainment* e *entrapment*), elevada adsorção de reagentes, rigidez da espuma e uma baixa seletividade na adsorção de reativos. Todos estes fatores contribuem para uma diminuição da cinética de flotação, uma menor recuperação e um maior consumo de reagentes. A principal característica das partículas finas responsáveis por sua baixa recuperação tem sido creditada a sua baixa massa, o que torna difícil para elas deixar as linhas de fluxo e colidir com a superfície da bolha.

Entretanto, os problemas relacionados à flotação de partículas finas não se restringem apenas a sua baixa recuperação, mas também em relação ao efeito negativo que as partículas finas induzem na recuperação das partículas de ótima flotabilidade (recobrimento por ultrafinos, *slime coating*). As partículas grossas, por sua vez, apresentam o problema contrário, pois possuem elevada massa e baixa hidrofobicidade (Rodrigues, 2004).

As alternativas para o aumento da recuperação das partículas F-UF são diversas e apresentam um grau diferenciado de eficiência. A literatura tem registrado o desenvolvimento de novos processos de beneficiamento de partículas finas de minérios, a maioria fundamentada em modificações feitas no processo de flotação convencional. Os processos existentes são baseados em novos conceitos de diminuição da geração em planta de F-UF, otimização da captura de partículas por bolhas e do aumento das partículas problema. As técnicas com maior potencial são as que empregam condicionamento em alta intensidade seguida de flotação transportadora ou auto-transportadora (Rubio e Hoberg, 1993); tratamento fracionado por tamanhos; flotação com maior *hold up* de ar, flotação *extender* otimizada (com óleos emulsificados) (Sis e Chander, 2003; Capponi, 2005); uso de bolhas de menor tamanho em células convencionais e novos desenhos de plantas de tratamento de rejeitos (Rodrigues e Rubio, 2003).

A flotação com a adição de óleos é muito utilizada na área de beneficiamento de carvão (Laskowski, 1992; Rubio, 1998a; Duong et al, 2000) e ilustra muito bem o benefício do efeito hidrofóbico pretendido. Os carvões, em geral, correspondem a partículas com um certo grau de hidrofobicidade natural e por isso, muitas dessas flotam facilmente sem coletor e somente com espumantes. Devido a fenômenos de oxidação parcial, esta hidrofobicidade diminui drasticamente e é por isso que se utiliza óleo na flotação.

Em relação à flotação *extender*, existem diferenças entre a realizada com óleos não emulsificados e os coletores tradicionais adicionados no mesmo instante (convencional), e a realizada com a adição de óleo emulsificado após a adição dos coletores. No caso da flotação extensora convencional, depois que o coletor é dissolvido com sua parte apolar no óleo (não emulsificado), este interage com a superfície da partícula mineral aumentando o ângulo de contato. Na flotação extensora não convencional, o óleo é adicionado após a adição dos coletores convencionais na forma de emulsão com gotas de óleo. Esta flotação tem por objetivo aumentar tanto a hidrofobicidade como também realizar a agregação das partículas minerais (Capponi, 2005).

Ainda, Gochin e Solari (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 mm em células convencionais de flotação (i.e. conjuntamente com bolhas grandes com d_b entre 600 mm e 2000 mm, aproximadamente), indicaram melhorias dos parâmetros de separação quando comparados a resultados obtidos nas condições padrão de operação (Rubio et al., 2003). Por outro lado, 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, conclui-se que, tanto em aplicações na área de processamento mineral quanto em tratamento de água/efluentes, os fenômenos e mecanismos complexos que ocorrem na FAD não são ainda completamente compreendidos (Englert, 2010).

Quartzo natural é um mineral amplamente conhecido cujas partículas são frequentemente utilizadas como partículas – modelo em estudos de flotação. Suas propriedades e os reagentes comumente usados na captura por bolhas de ar são conhecidos e descritos na literatura (Anfruns, 1976; Gochin e Solari, 1983a; Fuerstenau e Jia, 2004; Rodrigues, 2004). Desta forma, estudos experimentais de flotação de quartzo são importantes para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos.

2.4 USO INDUSTRIAL DE AMINAS

As aminas são compostos orgânicos amplamente utilizados na indústria nos mais variados setores. O consumo das mesmas merece destaque no setor mineral, por ser um dos setores que mais crescem atualmente no país e no mundo. Um dos problemas associados a isto está diretamente relacionado ao descarte de aminas residuais em efluentes sem controle de legislação específica, bem como às perdas de manuseio e destinação desses reagentes que ainda precisam ser investigados e estudados (Peres, 2000; Neder, 2005).

Seu uso também é encontrado na indústria de materiais de limpeza (desinfetantes); indústria têxtil (corantes), metalmecânica (inibidores de corrosão) e em torres de adsorção para purificar gases industriais (CO_2, SO_2, SO_3, SH_2). Também exercem papel importante na indústria da borracha, em que são responsáveis pela vulcanização, sendo utilizadas como matéria - prima para produção de poliuretanos, antioxidantes e praguicidas (Lawrence, 2004).

Como uma classe, as aminas incluem os compostos biológicos de maior importância, respondendo por várias funções em organismos vivos, principalmente na regulação biológica, como neurotransmissores essenciais. Sendo assim, por possuírem alto grau de atividade biológica, muitas aminas comuns são utilizadas como drogas ou medicamentos (Purves, 2001).

Dentre as aminas neurotransmissoras, estão a adrenalina, a sertralina e a dopamina, que entre outros neurotransmissores estão associados ao estado emocional, como stress, medo e sensação de bem estar. As histaminas, responsáveis pela dilatação dos vasos capilares, os alcalóides, usados como analgésicos e dentre estes também estão aqueles responsáveis pela sensação de euforia, agitação podendo levar à dependência química. Dentre estes cabe salientar: a nicotina, a cocaína, a morfina e a heroína. Ainda, surgiram as drogas nitrogenadas sintéticas, presentes em medicamentos amplamente utilizados pela sociedade, as quais representam um elevado consumo de aminas nessa área.

A seguir uma descrição mais detalhada da utilização de aminas para diferentes fins industriais:

i. Setor de limpeza – Desinfetantes

As aminas tetra substituídas (sais de amônio quaternário), cuja estrutura está representada na Figura 9, são largamente utilizadas na indústria de desinfetantes devido ao seu poder antisséptico, bactericida e algicida. As moléculas se orientam na interface entre a membrana do micro - organismo na água e o ar, formando uma película que impede a respiração do micro - organismo causando sua morte (McDonel e Russel, 1999).

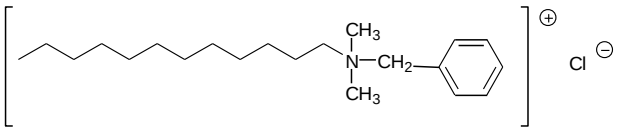

Figura 9. Estrutura de uma amina na forma de sal de amônio quaternário.

ii. Setor metal mecânico – inibidores de corrosão:

Utilizada em tubulações metálicas ou em líquidos ácidos para auxiliar na remoção da ferrugem. A proteção da superfície metálica se deve à ligação do composto de amina à superfície metálica pela formação de um composto polar hidrofóbico protetor formado por uma ou duas moléculas de espessura. Esta camada é tão espessa que impede o ataque corrosivo ao metal (Genovez et al., 2002).

iii. Setor Têxtil – suavizantes de tecidos:

As moléculas se fixam sobre as fibras pela sua parte iônica formando uma espécie de capa hidrofóbica que impede sua aderência ao secar, proporcionando suavidade. Os compostos utilizados para este fim incluem cadeias carbônicas maiores nas moléculas, como representado abaixo (Bunger, 1987).

$$[(CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}N(CH_3)_2]^+ \; Br^-$$

iv. Indústrias de borracha, plásticos, tintas, corantes e petroquímica:

Nestes setores, a anilina, uma amina aromática, é utilizada para produzir isocianatos que são precursores dos uretanos e poliuretanos, além disso, é um produto químico importante na indústria da borracha. Usada em menores quantidades na produção de tintas, pesticidas, resinas, vernizes, produtos químicos

fotográficos, explosivos, fenóis e reagentes usados na refinação de petróleo (Bushey e Klingsberg, 1978; Rappoport, 2007).

Nesta última aplicação, a indústria representa o maior consumo de aminas, seguida pela indústria mineral. Atualmente, a capacidade mundial de produção de nitrobenzeno ronda as 7 milhões de toneladas por ano, e 75 % deste intermediário é utilizado na produção de anilina, com expectativas de crescimento na ordem dos 5 % ao ano (Silva Gomes, 2010). Deste modo, a população em geral pode estar exposta à anilina ao comer alimentos ou beber água que a contenham. No entanto as concentrações são geralmente muito pequenas quando comparadas com a anilina que se detecta em fábricas onde produtos como tintas, vernizes, herbicidas, plásticos (Poliuretanos) são produzidos. A anilina é liberada para o ambiente essencialmente a partir da indústria de síntese. Já foi detectada no ar, água e solo em quantidades elevadas.

Uma vez no solo, a anilina pode volatilizar, no entanto parte dela pode solubilizar na água e ser difundida para as águas subterrâneas. A maior parte da anilina do solo é biodegradada. No ar sofre fotodegradação originando vários compostos. A anilina adsorvida no material húmico pode sofrer oxidação. Na água pode ser fotodegradada e biodegradada. Há também a possibilidade de se adsorver aos sedimentos (Lyons et al., 1984).

A anilina pode exercer toxicidade ao ser ingerida, inalada ou por simples contato com a pele (Dutkiewicz, 1982). A principal consequência do contato é a transformação de hemoglobina em metahemoglobina que possui altíssima afinidade com o oxigênio fazendo com que o mesmo não seja transportado até os tecidos. Nesta reação a hemoglobina (HbFeII) vai ser oxidada a metahemoglobina (HbFeIII) (Harrison e Jollow, 1987). Como sintoma mais significativo está a cianose (coloração azul púrpura da pele), além de náuseas, vômitos e diminuição da função respiratória.

Ainda, existem estudos disponíveis para determinar se a exposição à anilina pode aumentar o risco de desenvolver câncer. Em alguns destes estudos foi encontrado que ratos que ingeriram alimentos contaminados com anilina desenvolveram cancro no baço (Khan, et al., 1997; Wilmer, et al., 1984). Adicionalmente, a EPA (Environmental Proteccion Agency) determinou a sua provável carcinogenicidade (classificação B2 – carcinogenicidade provável em humanos).

Por sua vez, o setor de medicamentos (estimulantes) representa o terceiro maior consumo mundial de amina, seguido pelo setor de desinfetantes. Segundo a ONU, a produção mundial de estimulantes, incluindo as anfetaminas, chega a 72 toneladas por ano. Do total, 34,6 são produzidas pelos Estados Unidos, que também são os maiores consumidores – 86,2% da produção deste setor de medicamentos (Manual de Estatísticas e Diagnósticos (DSM), da Associação de Psiquiatria Americana (APA), 2013).

2.4.1 Utilização de aminas na indústria de mineração

Ainda, no setor mineral as aminas representam o reagente mais importante utilizado no tratamento de minérios por flotação e consequentemente, representam o segundo setor industrial de maior uso de aminas. Neste setor, segundo dados da Samarco de 2005, somente em seus processos de concentração foram consumidas cerca de 1800 toneladas por ano com estimativas para que esse valor continuasse aumentando progressivamente nos próximos anos, devido à diminuição do teor de ferro nos minérios (Batistelli, 2007).

Neste setor, as aminas têm sido objeto de preocupação, devido ao seu consumo considerável e crescente à medida que o minério se torna mais pobre. Possuem valor elevado, e são descartadas em grande quantidade nas bacias de rejeitos, gerando alta representatividade nos custos operacionais além de possível contaminação até sua completa degradação (Chaves, 2001; Baltar, 2008; Araújo, 2007).

Dentre os principais usos na indústria mineral, pode-se citar:

i. a flotação da silvinita (KCl) na usina de Taquari- Vassouras em Sergipe ;

ii. a flotação de oxidados de zinco (hemimorfita, smithsonita e willemita) na usina de beneficiamento da CMM em Vazante - Minas Gerais.

Segundo dados estatísticos (IBRAM, 2012), as reservas medidas e indicadas de Minério de Ferro no Brasil alcançam 29 bilhões de toneladas do total de 180 bilhões produzidos por ano no mundo, situando o País em segundo lugar em relação às reservas mundiais. O país merece destaque quando se considera o teor de ferro contido nos minérios, devido ao alto teor de ferro contido nos minérios brasileiros. Deste modo, o Brasil vive um de seus melhores momentos com demanda internacional por commodities minerais, especialmente minério de ferro concentrado e em pelotas. As principais características desse crescimento são: melhoria das

instalações, aumento no uso de produtos químicos, água, energia e recursos naturais.

Dentro deste contexto, segundo o Plano Nacional dos Recursos Hídricos (2006), uma das principais fontes que alteram a qualidade das águas do Brasil é a mineração. Um exemplo claro de uso de elevado volume de água é o processo de concentração de minério de ferro. O quartzo é o principal mineral de ganga presente em minérios de ferro. A flotação é o método mais largamente adotado para faixa granulométrica fina <150 micrômetros. (Chaves, 2006). Existem diferentes rotas de flotação quando o mineral de ganga é o quartzo:

i. Flotação catiônica reversa de quartzo;

ii. Flotação aniônica direta de óxidos de ferro;

iii. Flotação aniônica reversa de quartzo ativado.

Em virtude do elevado potencial mineral do Brasil, bem como da grande quantidade de água envolvida nos processos de beneficiamento dos minérios, atualmente, o tratamento de águas residuais das indústrias de mineração tem sido uma das questões mais críticas e relevantes enfrentadas pela indústria mineral. Isto estaria ligado a questões tanto econômicas quanto ambientais, pois se acredita que a sustentabilidade ambiental está diretamente ligada ao desenvolvimento equilibrado da economia do país (Batistelli, 2007).

No entanto, um grande desafio neste setor é a otimização de produtos químicos para todas as etapas de produção e alguns destaques desse avanço podem ser resumidos como segue:

i. O desempenho da flotação de certos tipos de minério de ferro é aumentado com a utilização de éter di-aminas, em combinação com éter monoaminas. Essa mistura de di-aminas e mono-aminas nas plantas de flotação é uma prática comum para conseguir baixos teores de sílica no concentrado. A proporção de diamina é maior quando concentrados com especificações para redução direta estão sendo produzidos.

ii. As aminas têm sido parcialmente substituídas por algum tipo de óleo combustível em alguns concentradores. O preço do petróleo é menor que o preço de amina, porém, ainda não se sabe se a recuperação do minério seria tão efetiva quanto com o uso de aminas. Além disso, a emulsificação do óleo combustível desempenha um papel relevante no processo.

iii. Aminas graxas e condensadas geram concentrados de flotação com alto teor de sílica.

iv. As éter mono-aminas provaram ser coletores mais eficientes do que as éter di-aminas, quando utilizadas isoladamente. Porém,quando se pretende a utilização em conjunto com outro coletor, como, por exemplo, querosene, as di-aminas apresentam-se mais eficazes do que as mono-aminas.

2.4.2 Definições e rotas de produção de aminas para mineração

As éter aminas são coletores catiônicos que apresentam uma parte de origem oleosa, cuja fonte pode ser tanto animal, vegetal ou mesmo mineral. Essa porção oleosa (cauda) é hidrofóbica e não possui momento dipolo. A cauda está ligada ao nitrogênio, que tem um par de elétrons não compartilhados em sua camada de valência, apresentando características iônicas. Da mesma forma que a amônia, os compostos nitrogenados trivalentes, os quais podem ser definidos como amônias substituídas, são considerados básicos.

Sendo que, essa definição vem da conceituação de ácido/base de Lewis (Solomons, 2003), onde o nitrogênio e seus compostos, por serem doadores de elétrons, seriam classificados como bases. Com o par de elétrons não compartilhados, a amônia reage com ácidos como doadora de elétrons, ou, como receptor de prótons para formar sais.

Também apresentam o grupo polar com átomos que fazem ligação covalente, possuindo um momento de dipolo permanente (densidade de carga situada na cabeça do composto). A interação com as partículas, ou seja, a adsorção da amina na superfície do quartzo se dá por atração eletrostática entre as duplas camadas elétricas.

De um modo mais abrangente, o “Condensed Chemical Dictionary” define as aminas graxas como sendo um composto derivado da amônia, alifático, cujas matérias - primas principais são óleos ou gorduras, saturados ou não, classificando-se como primárias, secundárias ou terciárias e que possuem cadeia carbônica com um número par de átomos de carbonos variando entre 8 e 22. Essa definição seria perfeita, porém tem a limitação de não incluir os derivados de aminas geradas a partir de álcoois sintéticos, cuja cadeia não é necessariamente composta por um número par de carbonos (Neder e Leal Filho, 2006).

As aminas são definidas genericamente como sendo moléculas de amônia, NH_3, ou derivadas dela, onde um, dois, ou três átomos de hidrogênio são substituídos por grupos alifáticos monovalentes (Rose, 1957 e Solomons, 1996).

Os termos amina primária, secundária e terciária se referem à quantidade de átomos de hidrogênio da amônia que foram substituídos por grupos alquil (R). A Figura 10 a seguir, ilustra essa definição. A estrutura dos grupos R é irrelevante como parte da exemplificação (Bathina e Reck, 1978). Ainda, grande parte das propriedades das aminas graxas advém das características de suas cadeias carbônicas, que são encontradas nos óleos e gorduras sob a forma de triglicérides cuja estrutura é mostrada na Figura 11.

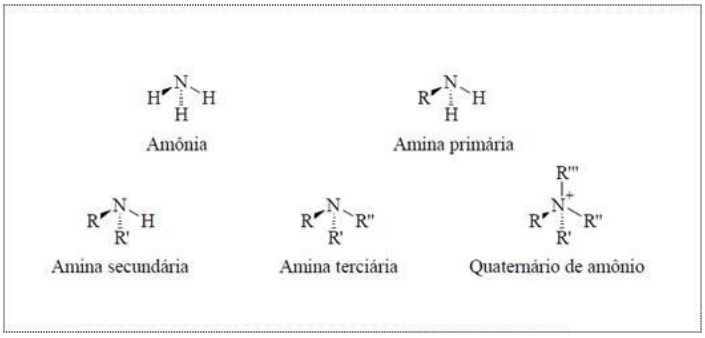

Figura 10. Estrutura das aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternários de amônio.

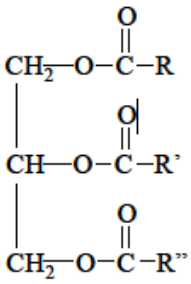

Figura 11. Estrutura de um triglicéride.

Nestes compostos, os radicais R, R’ e R’’ representam cadeias carbônicas de distintos comprimentos e com graus de saturação diferentes, podendo ser uma igual à outra, ou mesmo todas diferentes entre si (Pel,1999).

Atualmente, os ácidos graxos são produzidos por processos contínuos, também denominados “*Colgate-Emery*”. Nesse processo, o ácido graxo e a glicerina são separados de maneira contínua, com água adicionada no topo de um reator com aquecimento e pressão. O óleo é alimentado pela parte inferior e reage com a água

num fluxo em contra corrente (Wittcoff e Reuben, 1996). O grupo RCOOH representa o ácido graxo final liberado pela hidrólise.

Os álcoois graxos podem ser produzidos por um processo de cisão semelhante àquele utilizado na obtenção de ácidos graxos, porém utilizando metanol (CH_3OH) ou soda (NaOH) ao invés de água. A reação é denominada intertroca de ésteres e cujo resultado é um éster metílico do ácido graxo correspondente e glicerina. Posteriormente o éster é hidrogenado para a obtenção final do álcool. A partir da obtenção dos ácidos e álcoois graxos, torna-se possível à produção de vários tipos de aminas, que, por sua vez, também poderão tomar parte em processos de obtenção de outros derivados nitrogenados. A figura 12 sintetiza rotas de produção das aminas e seus derivados utilizados como coletores em mineração.

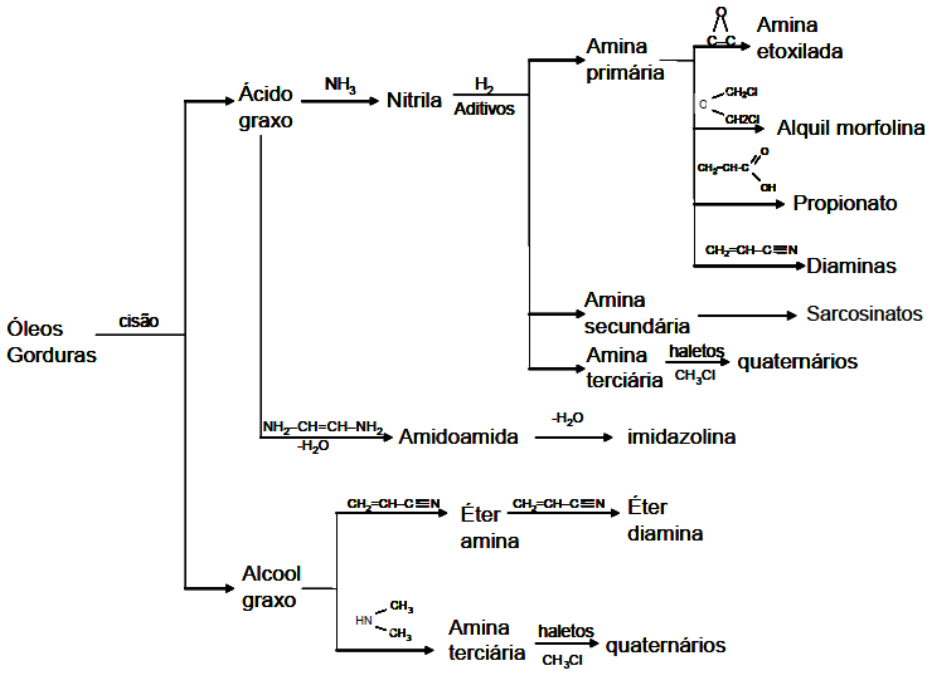

Figura 12. Fluxograma de produção das aminas e seus produtos derivados. (Neder e Leal Filho, 2006).

Considerando-se o processo de beneficiamento de minério de ferro, as aminas empregadas na flotação são eteraminas. Uma amina primária se transforma em eteramina mediante a introdução de um grupo $O\text{-}(CH_2)_3$ entre o radical alquila e o átomo de nitrogênio, segundo a reação:

$$RNH_2 \longleftrightarrow R\text{-}O\text{-}(CH_2)_{32}\text{-}NH_2$$

As espécies moleculares dessa amina têm ação tensoativa e se comportam também como espumantes, conferindo elasticidade à película interlamelar na espuma, aumentando a seletividade da separação. No momento da adesão partícula-bolha ocorre a interpenetração entre as espécies coletor e espumante, fazendo com que também as espécies com papel espumante permaneçam adsorvidas ao quartzo. A estabilidade da ligação de adsorção reduz a possibilidade de dessorção da amina, durante o tempo de residência do efluente na barragem de rejeitos.

O grau de neutralização de uma amina é um parâmetro importante e está relacionado com a solubilidade das aminas, porém se o mesmo for muito elevado pode-se prejudicar a flotação. A maioria das éter aminas apresenta grau de neutralização entre 20 % e 30%.

Os coletores catiônicos são adquiridos através de marcas comerciais. Uma das aminas mais utilizadas é a alquil éter monoamina (Flotigam EDA 3B) produzida pela Empresa Clariant®. Sua estrutura pode ser visualizada abaixo, e segundo esta mesma empresa pode-se considerar o radical alquil, R, com 10 a 14 átomos de carbono.

$$[R\text{-}O\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3]^+ \; CH_3COO^-]$$

Adicionalmente, segundo a estrutura microscópica obtida por Araújo (2008) e mostrada na Figura 13 a amina Flotigam EDA 3B apresenta estrutura de uma eteramina com radical decila, na qual o grupo R desta eteramina possui predominantemente 10 átomos de carbono.

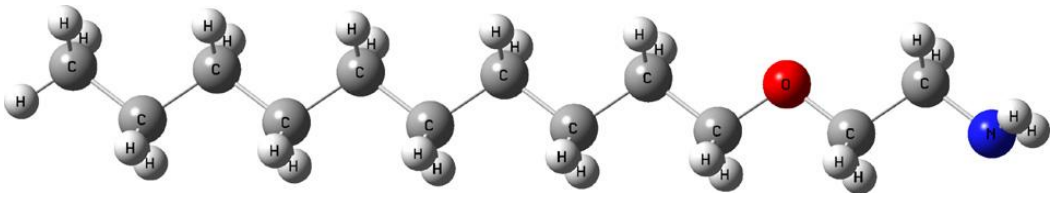

Figura 13. Estrutura de uma mono éter amina.

2.4.3 Biodegradabilidade das éter aminas utilizadas na mineração

A preocupação com o impacto ambiental das atividades mineradoras sempre foi um tema bastante abordado pela indústria (Neder e Leal Filho, 2006). O uso de produtos químicos em processos de flotação se insere nesse contexto, pois a maior parte dos compostos usados na etapa de concentração, como as éter-aminas, são descartadas para barragens de rejeitos, onde após um período são degradadas (Chaves, 2001).

No estudo de Chaves (2001) concluiu-se que o tempo de degradação dessas éter aminas nas barragens de rejeito seria de aproximadamente 12 dias. Apesar de relativamente curto, esse intervalo de tempo oculta o problema ambiental gerado pelo resíduo, pois a emissão dos compostos nitrogenados em escala industrial é ininterrupta e em grandes quantidades.

Ainda, conforme Chaves (2001), a concentração encontrada para estas aminas em efluentes de mineração (Samarco) foi de cerca de 31, 5 a 22,2 ppm. Neste mesmo estudo, foi avaliada a toxicidade deste reagente para larvas de *Tenebrio molitor* e concluiu-se que ocorreu mortalidade de 50% da população de insetos em sete dias de análise para uma concentração de 2% da éter amina (marca Azkonobel®). O mesmo autor avaliou os efeitos de toxicidade aguda dessas aminas para ratos, concluindo que a absorção desse insumo por via oral pelo organismo é baixa, porém os efeitos toxicológicos apontam que quando a amina é absorvida pelo organismo (intraperitonial), pode ocasionar leucopenia, levando à morte (a taxa de mortalidade para estes ratos foi de 50% da população) (Chaves, 2001).

Outros estudos avaliaram a degradação de aminas pela ação de bactérias (Araujo, 2007; Yoshimura et al.,1980). Araujo (2007) aponta para uma biodegradação dos compostos nitrogenados em temperaturas ótimas (30º - 35ºC), ou seja, acima das condições ambientais. Yoshimura et al., (1980) relata que uma boa (alta) biodegrabilidade de alquilaminas está associada a sua concentração no meio, demonstrando que valores acima de 10 ppm já inibem o crescimento bacteriano, responsável pela sua degradação.

Ainda que os estudos citados mencionem a não periculosidade dos compostos dessas aminas, outras pesquisas, como por exemplo, Neder e Leal Filho (2006) afirmam que praticamente todos os derivados de amina são classificados como perigosos, podendo gerar irritação nos olhos e na pele, emitindo vapores amoniacais e se inalados, podem ocasionar náuseas ou vômitos.

Desta forma, esses reagentes demonstram ser um assunto não completamente elucidado no que se refere ao dano ambiental ocasionado até sua completa degradação. Denota-se também a não existência de uma legislação vigente que garanta o controle e descarte desses reagentes no meio ambiente.

Não obstante, a maioria dos estudos não avaliou profundamente os produtos formados após a possível degradação dessas aminas. Portanto, uma caracterização completa dos produtos formados seria necessária para garantir a total segurança do seu descarte em meio aquoso.

3 EXPERIMENTAL

A abordagem metodológica deste trabalho foi dividida em quatro etapas: (a) geração das nanobolhas; (b) caracterização das nanobolhas; (c) estudos de flotação de partículas de quartzo com macrobolhas na presença e ausência de nanobolhas; (d) estudos de remoção dos precipitados coloidais de amina. A Figura 14 ilustra de forma esquemática o planejamento experimental.

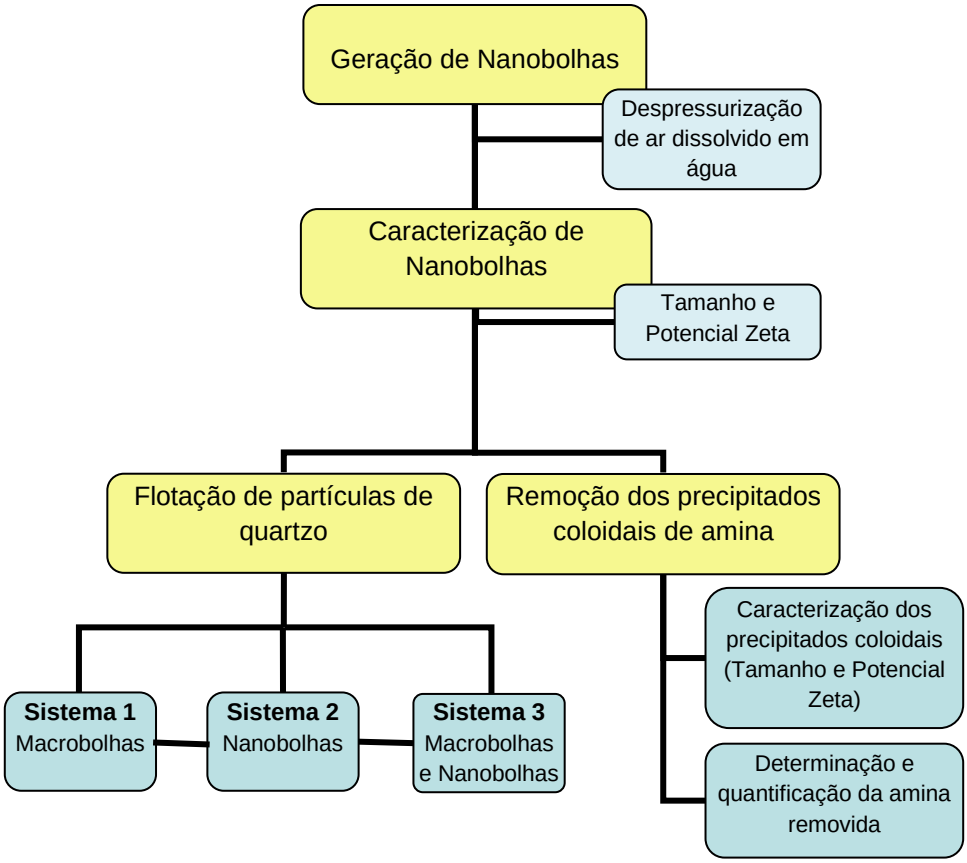

Figura 14. Representação esquemática do planejamento experimental.

3.1 GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOBOLHAS

3.1.1 Materiais e Reagentes

Soluções do reagente NaCl (Synth®) foram preparadas e utilizadas como eletrólitos para manter constante a força iônica nas determinações de tamanho e potencial zeta. Soluções de NaOH (1 $mol.L^{-1}$- Vetec®) e HCl (0,5 $mol.L^{-1}$-Vetec®), foram utilizadas para ajustes do pH do meio

Soluções aquosas de tensoativo (Flotigam EDA 3B; PM = 195 g/gmol; Clariant®) foram preparadas e utilizadas como surfactante catiônico. Soluções de dodecil sulfato de sódio (PM = 288 g/gmol - Nuclear®) foram preparadas e utilizadas como surfactante aniônico.

Ambas as soluções do eletrólito e de surfactantes foram preparadas com água deionizada (Fisher Scientific®) a 25 º C, com uma condutividade de 2.5 $\mu S.cm^{-1}$, uma tensão superficial de 72,3 ± 0,1 mN / m (l / ar) e um pH de equilíbrio natural de 6,1.

A determinação da tensão superficial da água deionizada utilizada nos estudos foi realizada à temperatura ambiente, em um tensiômetro Kruss® (modelo 8451), utilizando o método estático *DuNouy* com um anel de platina (CSC Scientific®).

Filtros de ar comprimido (Darker® AFR2000) foram empregados para purificar o ar comprimido injetado para saturar as soluções nos estudos de geração e caracterização das nanobolhas de ar.

3.1.2 Metodologia

3.1.2.1 Geração de nanobolhas

A saturação do ar na água (nas condições mencionadas anteriormente) foi realizada em um recipiente de aço inoxidável (h=15 cm; ⌀=12 cm; espessura =1 cm), contendo um recipiente de vidro interno (h= 14 cm; ⌀= 10 cm; espessura de parede = 0,5 cm; v= 0,7 L). As bolhas geradas por despressurização da água saturada com ar proveniente do saturador foram injetadas em uma micro coluna de flotação (h= 50 cm; ⌀= 2 cm).

A válvula empregada para promover a despressurização (cavitação) da água saturada proveniente do vaso saturador, foi uma válvula agulha de aço inoxidável (⌀= 2 mm; Santi® - modelo Globo 012 -); um volume de amostra de 150 mL foi

desviado a partir da coluna com o auxílio de um controlador de fluxo até a célula do equipamento para a realização das medidas de tamanho e de potencial zeta.

A Figura 15 mostra o aparato experimental utilizado na geração e caracterização das nanobolhas (descrição mais detalhada no item 3.1.2.2).

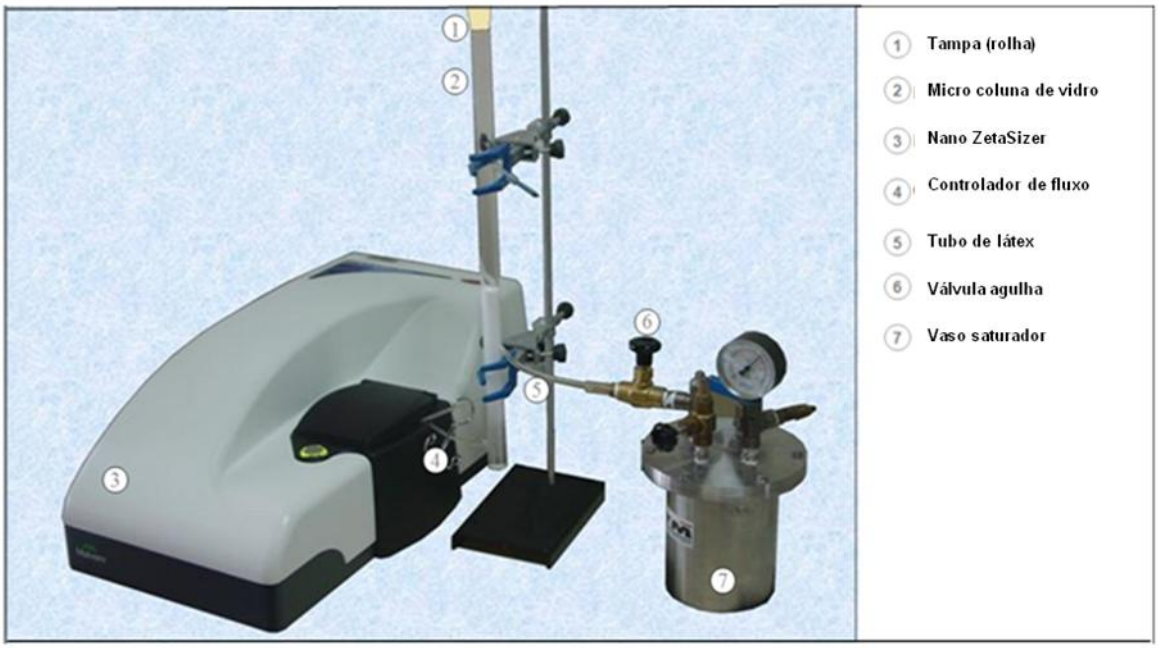

Figura 15. Aparato experimental utilizado na geração e medidas de tamanho e potencial zeta das nanobolhas.

As dispersões de nanobolhas foram preparadas a partir de soluções de 10^{-2} mol. L^{-1} NaCl com a presença de surfactantes (10^{-4}mol. L^{-1} de Flotigam EDA 3B ou SDS). As soluções (Flotigam e SDS) tiveram o pH ajustado variando de 2 a 10.

As soluções (600 mL) foram preparadas e transferidas para o vaso saturador. Ar comprimido foi injetado no saturador visando aumentar a solubilidade do ar a uma pressão de saturação (ar em água) de 4,5 atm (manométrica), controlada por filtros de ar com o objetivo de purificar a dispersão de ar pressurizado na água. Após o tempo de saturação (25 min, modo batelada), a solução saturada de ar (150 mL) foi injetada na coluna usando uma válvula agulha. As microbolhas maiores com cerca de 40 μm – 100 μm de diâmetro (Rodrigues, 2004) ascenderam rapidamente através da coluna, enquanto que um volume fixo de 0,75 mL de suspensão de nanobolhas (com taxas de ascensão muito baixas) foi introduzido através de um tubo de látex que conectava a coluna de flotação à célula capilar do equipamento (Fig. 15).

O tempo para as medidas de tamanho e potencial zeta das nanobolhas foi de aproximadamente 1 min após a despressurização. As nanobolhas mantiveram-se

estáveis por, pelo menos, 2h após a geração. Deste modo, 1 min foi considerado um tempo razoavelmente representativo para a realização das leituras.

3.1.2.2 Caracterização das nanobolhas

As determinações de tamanho e de potencial zeta foram realizadas em um equipamento de eletroforese, Zetasizer Nano ZS (*red badge)* – (modelo ZEN3600 - Malvern®), acoplado a células capilares com eletrodos de cobre e berílio, banhados a ouro.

O instrumento Zetasizer Nano ZS utiliza uma técnica de micro eletroforese que consiste na aplicação de um campo elétrico visando promover a dispersão (mobilidade) de bolhas que migram para os eletrodos a uma velocidade que é dependente do potencial zeta. Esta velocidade é medida por interferometria a laser - M3- PALS (análise da fase de dispersão de luz), que permite o cálculo da mobilidade eletroforética que é posteriormente convertida em potencial zeta (mV), de acordo com a equação de *Smoluchowski*.

Para medir o tamanho das nanobolhas, o Zetasizer Nano ZS utiliza uma técnica de espalhamento de luz dinâmico (*DLS – Dynamic Light Sccatering*), que monitora a difusão das bolhas que se deslocam em movimento *browniano* e, em seguida, converte este sinal a um diâmetro equivalente de acordo com a relação de *Stokes- Einstein*. A alta sensibilidade do equipamento é assegurada por uma tecnologia *backscatter* não-invasiva.

As medições de potencial zeta e tamanho foram realizadas a um ângulo de dispersão de 90º, um comprimento de onda de 620 nm e uma temperatura de 296 K. Quinze corridas com duração de 1 s cada uma foram realizadas sem intervalo entre as mesmas e em triplicata.

As medidas de potencial zeta e de tamanho obtidas corresponderam aos valores médios calculados a partir de um total de 90 medidas (45 para cada parâmetro), sendo realizadas 3 medidas com 15 *scans* cada uma. Os valores médios de desvio padrão foram calculados produzindo uma média de distribuição (estreita), (1-5 % para os valores de potencial zeta e 2-10 % para os resultados de tamanho de bolha).

3.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS DE QUARTZO

3.2.1 Materiais e Reagentes

O quartzo utilizado para os estudos foi pulverizado e preparado a partir de um cristal de rocha brasileiro. A cominuição do quartzo foi realizada usando um britador de mandíbulas e um moinho de rolos (100% <1 μm), seguida de moagem a seco, em um moinho de cerâmica. A amostra obtida foi submetida a uma limpeza para remover as impurezas. O quartzo foi lavado em solução concentrada (50% v/ v de HCl) e em seguida foi realizado um enxague intenso com água (destilada e deionizada) até pH próximo de 6,0. Após a limpeza o material foi submetido à secagem em estufa a 100ºC durante 24 h. O material pulverizado foi homogeneizado, quarteado e armazenado. As partículas de quartzo foram fracionadas utilizando peneiras de malha *Tyler* e a distribuição de tamanho de partículas de cada fração foi medida usando um analisador de tamanho de partículas a laser Cilas® (modelo 1064). A Tabela 2 mostra a média D_{32} – Diâmetros de *Sauter* (superfície-volume) que variaram entre 8 e 128 μm.

Tabela 2. Distribuição de tamanhos de partícula para a amostra de quartzo utilizada; Diâmetro médio (D_{50}) e Diâmetro médio de *Sauter* (D_{32}).

Abertura da peneira, *mesh Tyler*	**Diâmetro médio (D_{50}), μm**	**Diâmetro médio de *Sauter* (D_{32}), μm**
> 65	266	128
> 100	200	110
> 200	120	65
> 400	58	34
< 400	16	8

As soluções aquosas do tensoativo catiônico (éter mono amina) com concentrações entre 0,3 – 1 $mg.g^{-1}$ (relação $mg_{coletor}/g_{quartzo}$) foram preparadas com água deionizada e utilizadas para todos os sistemas de flotação. A proporção em peso de quartzo utilizada foi de 2% (p/p) em todos os estudos de flotação.

3.2.2 Metodologia

3.2.2.1 Geração das macrobolhas

As macrobolhas foram geradas pela passagem de ar por uma placa porosa (frita de vidro) e foram fotografadas com uma câmera fotográfica digital (Sony® modelo MVC-DC500). As imagens foram analisadas e os tamanhos de bolhas foram medidos a partir destas imagens (Figura 16). Os diâmetros dessas bolhas variaram entre 0,4 e 0,8 mm, para um fluxo de ar de 0,1 $L.min^{-1}$ e uma concentração de coletor de 10^{-4} $mol.L^{-1}$ (Flotigam EDA 3B).

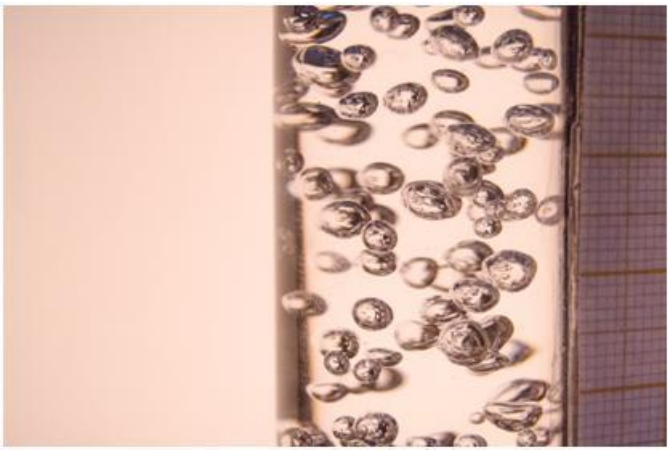

Figura 16. Imagem das macrobolhas geradas por passagem de ar pela placa porosa.

3.2.2.2 Geração das nanobolhas

As nanobolhas foram geradas de acordo com o método descrito no item 3.1.2.1.

3.2.2.3 Flotação das partículas de quartzo

As flotações das partículas de quartzo foram realizadas em três diferentes sistemas de flotação em bancada. Os sistemas são descritos a seguir.

i. Sistema 1 - Flotação com macrobolhas.

Os estudos de flotação com macrobolhas (Sistema 1) de partículas de quartzo foram realizados em um tubo de *Hallimond* (h= 270 mm; ⌀ = 18 mm; v= 0,2 L) composto por uma pequena coluna intermediária visando evitar algum possível arraste de partículas (Figura 17). O ar utilizado no processo foi gerado por um compressor ligado a um medidor de fluxo que permitiu controlar a taxa de fluxo de ar no sistema (0,2 $L.min^{-1}$).

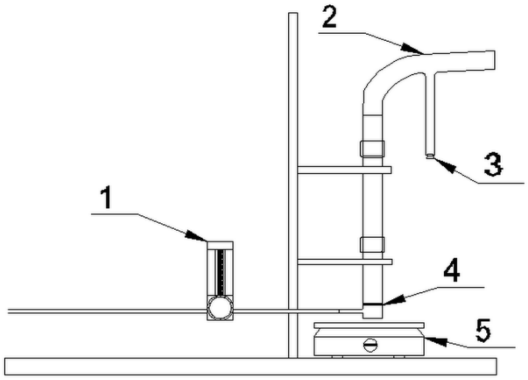

Figura 17. Aparato experimental para a geração de bolhas e estudos de flotação com macrobolhas: (1) fluxômetro; (2) tubo de *Hallimond*; (3) tampa; (4) placa porosa; (5) agitador magnético.

Uma suspensão aquosa (polpa) de quartzo foi preparada no tubo de *Hallimond* misturando-se 2 g de quartzo (2% de sólidos) em 0,2 L da solução de tensoativo em diferentes concentrações amina: quartzo (0,05, 0,1, 0,3 e 1 mg/g). A suspensão resultante foi mantida em agitação, sendo acondicionada durante 1 min. Após, o ar foi alimentado à coluna de flotação, sob taxa de fluxo controlado durante 2 min.

ii. Sistema 2 - Flotação com nanobolhas.

Os estudos de flotação com nanobolhas (Sistema 2) de partículas de quartzo foram realizados em uma micro coluna (h= 280 mm; ⌀= 23 mm; v= 0,24 L) e a separação de nanobolhas das microbolhas da FAD foi realizada em uma segunda micro coluna (h= 500 mm; ⌀ =120 mm; v= 0,5 L). A coluna utilizada para a separação das nanobolhas e microbolhas era composta por duas entradas de ar perto da base; uma delas ligada à micro coluna na qual ocorreu a flotação, e a outra, conectada ao sistema de saturação do ar. Após o tempo de saturação (25 min, modo batelada), a solução saturada de ar, dissolvido a uma pressão *(P_{sat})* de 4,5 atm, foi injetada na coluna de separação a uma vazão (Q_{sat}) de 0,2 L. min^{-1}, utilizando uma válvula agulha. As microbolhas maiores (cerca de 40 μm – 100 μm) ascenderam rapidamente através da coluna (3 min), enquanto que um volume fixo de nanobolhas (taxa de recirculação de 20% v/v) foi alimentado à célula de flotação através de um tubo de látex que conectava as colunas de separação e flotação, por diferença de pressão (Figura 18).

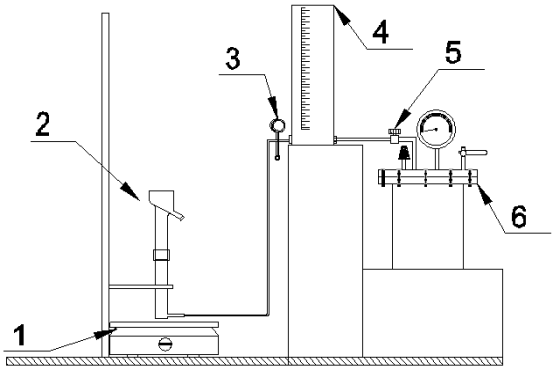

Figura 18. Aparato experimental para a geração de bolhas e testes de flotação com nanobolhas: (1) agitador magnético; (2) micro coluna de flotação com nanobolhas; (3) presilha para controle do fluxo; (4) micro coluna de separação das microbolhas; (5) válvula agulha; (6) vaso saturador.

iii. Sistema 3 - Flotação com macrobolhas na presença de nanobolhas.

Neste estudo foi utilizado um tubo de *Hallimond* modificado (v=0,2 L) (Figura 19), que possui na base duas entradas de ar, uma para recebimento do fluxo de ar (macrobolhas) e a segunda conectada a uma micro coluna (v=0,5 L), onde foi realizada a separação das microbolhas.

O ar utilizado no processo para geração das macrobolhas foi gerado por um compressor ligado a um medidor de fluxo, com o objetivo de controlar a taxa de fluxo de ar no sistema. As nanobolhas foram geradas e separadas pelo método descrito anteriormente no sistema 2 e foram injetadas no tubo de *Hallimond* junto às macrobolhas, a uma taxa de recirculação de 20% v/v. Todas as outras condições foram as mesmas utilizados nos sistemas 1 e 2.

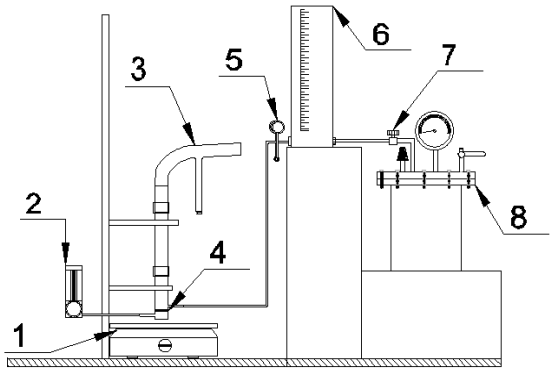

Figura 19. Aparato experimental para a geração de bolhas e estudos de flotação com macro e nanobolhas: (1) agitador magnético; (2) fluxômetro; (3) tubo de *Hallimond* modificado; (4) placa porosa; (5) presilha para controle do fluxo; (6) micro coluna de separação das microbolhas; (7) válvula agulha; (8) vaso saturador.

Todos os ensaios de flotação foram realizados em triplicata, à temperatura ambiente (25ºC ± 1) e em pH de solução (Flotigam EDA 3B) de 6,02± 0,5. Após o término da flotação, o material flotado (espuma mineralizada) foi coletado em um béquer para análise de distribuição de tamanho de partículas, realizada em granulômetro a laser (CILAS® 1064) em meio aquoso. Essas análises foram realizadas utilizando-se 0,5 g de quartzo pulverizado proveniente das mesmas réplicas da flotação. Todo o material flotado foi filtrado em papel filtro (14 mm; QUALY®), seco em estufa a 100ºC e pesados em temperatura ambiente. As recuperações *(R)* corresponderam aos resultados obtidos através da proporção da massa de partículas flotadas *(m_{flot})* / massa total de partículas alimentadas *(m_{alim}),* conforme equação 2.

$$R = 100 \frac{m_{flot}}{m_{alim}} \qquad \text{Equação 2}$$

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA

3.3.1 Materiais e Reagentes

Soluções aquosas do tensoativo *Flotigam EDA 3B* (Clariant®), com concentrações variando entre 10^{-3} mol.L^{-1} – 10^{-7} mol.L^{-1} foram preparadas com água deionizada e utilizadas para os estudos de caracterização dos precipitados coloidais de amina.

Solução de reagente NaCl (Synth®) foi preparada e utilizada como eletrólito para manter constante a força iônica nas determinações de tamanho e potencial zeta, e soluções de NaOH (Vetec®) e HCl (Vetec®) foram utilizadas para ajustes de pH.

3.3.2 Metodologia

As caracterizações dos precipitados coloidais de amina foram realizadas por medidas de turbidez, potencial zeta e tamanho e são descritas detalhadamente a seguir.

Para as medidas de turbidez residual (UNT) foi utilizado um turbidímetro (Hach® 2100N) utilizando o método nefelométrico por espalhamento de luz. Os estudos de caracterização foram realizados em diferentes concentrações e em valores de pH maiores do que 10,5. As medidas foram realizadas em triplicata.

Para as medidas de potencial zeta e do tamanho dos precipitados coloidais de amina, foram utilizados o mesmo equipamento Zetasizer Nano ZS (modelo ZEN3600 - Malvern®) e procedimentos descritos no item 3.2.2.2 deste trabalho.

Cada medida de potencial zeta e de tamanho obtida corresponde aos valores médios calculados a partir de 90 medidas (45 para cada parâmetro), sendo realizadas 3 medidas com 15 *scans* cada uma.

3.4 APLICAÇÕES DE NANOBOLHAS PARA REMOÇÃO DE PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA

3.4.1 Materiais e Reagentes

Soluções aquosas do tensoativo *Flotigam EDA 3B* (Clariant®), em concentrações variando entre 2 – 500 ppm, foram preparadas com água deionizada e utilizadas para os estudos de remoção dos precipitados coloidais de amina, previamente caracterizados.

O sal inorgânico NaCl (5ppm; Synth®) foi adicionado às soluções aquosas para promover a desestabilização dos precipitados coloidais.

O coagulante inorgânico prepolimerizado Aquafloc 18 ($Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$; catiônico; Faxon®) foi utilizado na forma de solução aquosa (5 ppm), preparada conforme indicações do fabricante nos estudos de coagulação/flotação dos precipitados coloidais de amina.

Soluções de NaOH (Vetec®) e HCl (Vetec®) foram utilizadas para ajustes de pH.

Para a determinação da remoção dos precipitados coloidais de amina, utilizou-se uma solução de corante indicador verde de bromocresol que foi preparada a partir de um tampão em pH 5. Como solvente, utilizou-se clorofórmio (Merck®).

3.4.2 Metodologia

3.4.2.1 Estudos de floculação em teste de jarros *(Jar Test)* para desestabilização e formação dos precipitados coloidais de amina

Os estudos de floculação dos precipitados coloidais de amina foram realizados em um equipamento Jar Test® utilizando jarros de 0,6 L, onde as soluções de tensoativo (Flotigam EDA 3B) em diferentes concentrações (2 – 500 ppm) em pH 11 foram preparadas e desestabilizadas com um sal inorgânico NaCl (5ppm) e floculante Aquafloc 18 (5 ppm). Essa solução foi submetida a uma agitação

rápida (120 rpm) durante o período de 1 min para promover os mecanismos de difusão dos reagentes desestabilizantes com consequente adsorção dos sais inorgânicos nas partículas coloidais e a atuação das forças de agregação. Esta etapa foi seguida por uma agitação lenta (50 rpm) por 1 min para viabilizar o crescimento dos flocos dos colóides que, após 5 min foram flotados.

3.4.2.2 Estudos de flotação para remoção dos precipitados coloidais de amina

Os ensaios de flotação para remoção dos precipitados coloidais de amina foram realizados no mesmo sistema de flotação conforme mostrado na Figura 18 (item 3.2.2.3). As metodologias utilizadas estão descritas de maneira detalhada a seguir.

3.4.2.2.1 Remoção dos precipitados coloidais com micro e nanobolhas (MB + NB)

Os testes de flotação com MB e NB para remoção dos precipitados coloidais de amina, previamente coagulados, foram realizados numa micro coluna (h= 280 mm; ⌀= 23 mm; v= 0,24 L) (mostrada anteriormente no item 3.2.2.3) a qual continha uma solução de tensoativo (pH $\cong 10$) em diferentes concentrações (2- 500 ppm).

As suspensões aquosas contendo microbolhas e nanobolhas foram geradas pela despressurização da água saturada com ar dissolvido proveniente do saturador (P_{sat} = 4,5 atm). Após o tempo de saturação (25 min, modo batelada), a solução de microbolhas e nanobolhas foi injetada na micro coluna de flotação a uma vazão (Q_{sat}) de 0,2 L. min^{-1}, através de uma válvula agulha, com taxa de recirculação de 20% v/v.

3.4.2.2.2 Remoção dos precipitados coloidais com nanobolhas (NB)

Os estudos de flotação com MB e NB para remoção dos precipitados coloidais de amina foram realizados na mesma micro coluna (h= 280 mm; ⌀ = 23 mm; v= 0,24 L) e a separação das MB e NB foi realizada com o auxílio de uma segunda micro coluna (h= 500 mm de altura; ⌀= 120 mm; v= 0,5 L).

A coluna utilizada para a separação das nanobolhas e microbolhas era composta por duas entradas de ar perto da base; uma delas ligada a micro coluna na qual ocorreu a flotação, e a outra, conectada ao sistema de saturação do ar. Após o tempo de saturação (25 min, modo batelada), a solução saturada de ar foi injetada na coluna de separação a uma vazão (Q_{sat}) de 0,2 L. min^{-1}, utilizando uma

válvula agulha (o ar foi dissolvido a uma pressão *(P_{sat})* de 4,5 atm). As microbolhas maiores ascenderam rapidamente pela coluna (3 min), enquanto que um volume fixo de nanobolhas (taxa de recirculação de 20% v/v) foi alimentado à célula de flotação através de um tubo de látex que conectava as colunas de separação e flotação, por diferença de pressão. (Figura 18).

Em ambos os estudos de flotação (Sistema MB + NB e Sistema NB), a flotação dos colóides teve duração de 2 min e os resultados corresponderam às medidas realizadas em triplicata para cada sistema. As amostras foram recolhidas da parte inferior da coluna e analisadas quantitativamente por uma técnica analítica de fotometria descrita a seguir.

3.4.2.3 Determinação e quantificação da remoção de amina

Para determinação da quantidade de amina nos estudos de flotação, utilizou-se o método colorimétrico de Verde de Bromocresol (Araujo, 2007).

Foram utilizados padrões de 5, 10, 15 e 25 $mg.L^{-1}$ de solução éter-monoamina (Flotigam EDA-3B) para construção da curva de calibração para o método analítico (Figura 20).

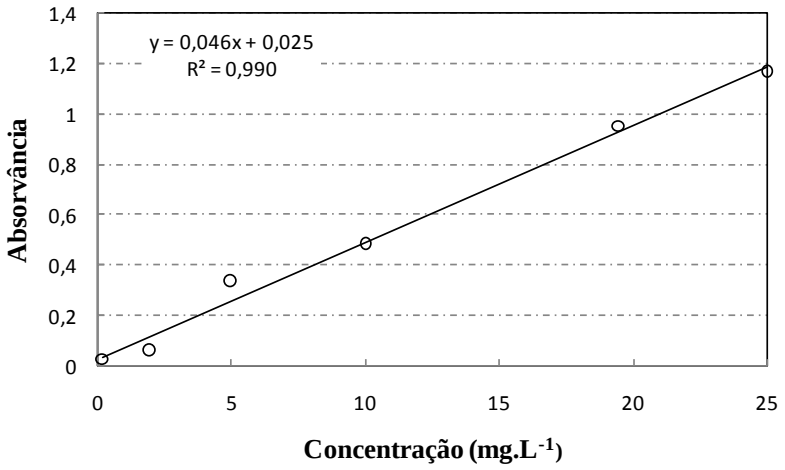

Figura 20. Curva de calibração para a amina Flotigam EDA 3B - método de Verde de Bromocresol.

Um funil de separação foi utilizado para realizar a extração da amina residual (Figura 21). Neste funil, foram adicionados 25 mL de clorofórmio, 10 mL da solução de verde de bromocresol e 10 mL da amostra a ser quantificada. Foi realizada a agitação, visando extrair a amostra do meio aquoso para o meio orgânico com posterior separação do solvente para leitura.

Figura 21. Funil de separação utilizado para a extração da amostra de amina; a coloração amarelada indica a presença de amina no solvente.

As leituras de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro (λ = 405 nm; Merck® modelo SQ 118) definido e otimizado anteriormente para estes testes e cubeta de vidro de 10 mm. O branco para leitura foi feito com o solvente clorofórmio.

3.4.2.4 Recuperação do clorofórmio gerado na metodologia analítica utilizada para determinação da amina

A técnica do verde de bromocresol gera um resíduo contendo duas fases, clorofórmio e solução aquosa de verde bromocresol. Foram desenvolvidas técnicas de recuperação e purificação do clorofórmio, em duas situações distintas:

(a) Adsorção em carvão ativado seguida de destilação: o material adsorvente utilizado foi carvão ativado. A quantidade utilizada foi na proporção de 1g para 100 mL de resíduo, com agitação contínua por 3 h. Esta etapa foi seguida de destilação simples (Figura 26).

(b) Destilação: foi realizada uma destilação simples do solvente, ilustrada esquematicamente na Figura 22.

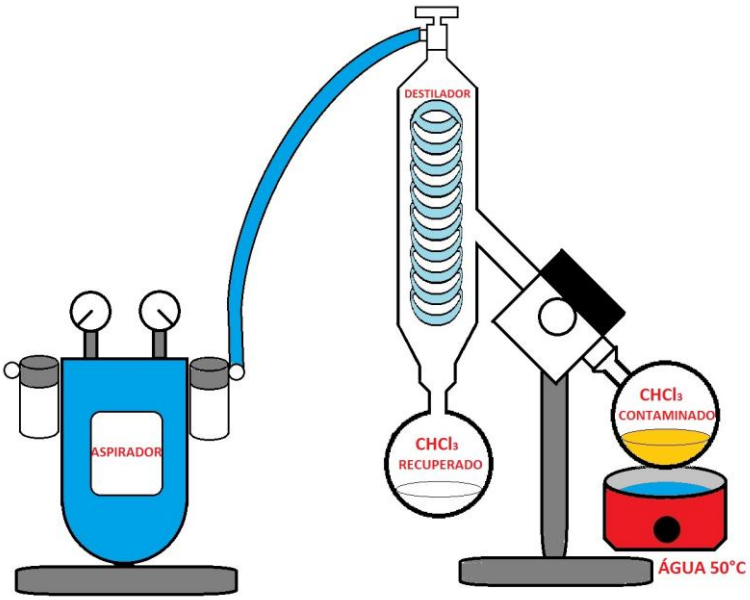

Figura 22. Esquema experimental da destilação simples da amostra de clorofórmio a ser recuperada.

Para verificação do líquido purificado, utilizou-se a técnica analítica (CG/MS), que apresenta alto poder de resolução, proporcionando a verificação do grau de pureza.

A derivatização da amostra foi feita com o agente derivatizante MSTBFA (N-metil-N-trimetilsilil-trifluoro acetamida) a fim de promover o aumento na volatilização da amina, caso presente na amostra.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu® (modelo GC/MSQP 2010 Plus). A coluna utilizada foi RTX-5M (coluna capilar de sílica fundida; l= 30 m; ⌀= 0,25 mm e 0,25µm de espessura de filme). Hélio foi utilizado como gás de arraste (fluxo= 1 $mL.min^{-1}$) e o modo de análise foi SCAN.

O programa de temperatura utilizado foi uma rampa de aquecimento com temperatura inicial de 35ºC por 3,5 min seguida de elevação de $25ºC.min^{-1}$ até atingir a temperatura de 120ºC. O tempo total de corrida foi de 9 - 10 min. A temperatura do injetor foi de 250ºC, a temperatura da fonte de íons foi de 200ºC, a temperatura da interfase foi de 250ºC, e o modo de injeção da amostra foi realizado por divisão de fluxo (SPLIT), assegurando que apenas a quantidade suficiente de amostra entrasse na coluna para ser analisada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E INTERFACIAL DAS NANOBOLHAS EM FUNÇÃO DO pH DO MEIO

Os resultados de tamanho e potencial zeta das nanobolhas em função do pH são mostrados na Figura 23.

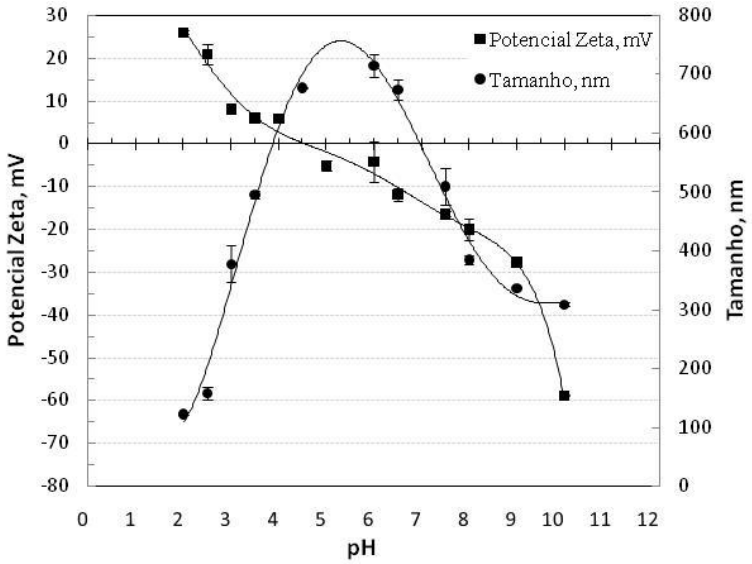

Figura 23. Efeito do pH no potencial zeta e no diâmetro médio das nanobolhas em 10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl.

Esses resultados permitem verificar que tanto a magnitude do potencial zeta como o tamanho das nanobolhas depende do pH do meio. Os maiores tamanhos (cerca de 720 nm) foram obtidos próximos ao ponto isoelétrico (pie= 4,5), onde as nanobolhas encontram-se praticamente neutras (± 5 mV). Ainda, pode ser observado um comportamento sigmóide entre pH 2 (26 mV) e 8,5 (- 28 mV).

Os resultados também evidenciaram que quanto maior a densidade de carga das nanobolhas, menores são os tamanhos resultantes, significativamente em pH baixo (pH= 2,0; tamanho= 120 nm). Acredita-se que isto ocorra, provavelmente devido ao fato de que para valores menores de pH, a adsorção de prótons H^+ é maior, gerando uma carga e um potencial elevado nas nanobolhas. Este potencial interfacial positivo, por sua vez, gera uma repulsão entre as bolhas, evitando a coalescência que permite a existência de nanobolhas menores (cerca de 100 nm).

Estes resultados são consistentes com as observações de espectroscopia realizadas por Creux et al., (2009) e Hampton e Nguyen (2010), que indicaram a menor predominância de íons hidroxilas e, consequentemente uma maior adsorção

de íons H^+ na superfície de nanobolhas. Complementarmente, Yang et al., (2001) observou que as nanobolhas estariam positivamente carregadas próximo ao pie (pH 3,0 – 3,5), muito embora, os valores de potencial zeta obtidos neste estudo tenham apresentado desvios padrões elevados para esta faixa de pH.

A Figura 24 compara os resultados de potencial zeta obtidos nesta dissertação e na literatura, em diferentes condições experimentais (Tabela 3).

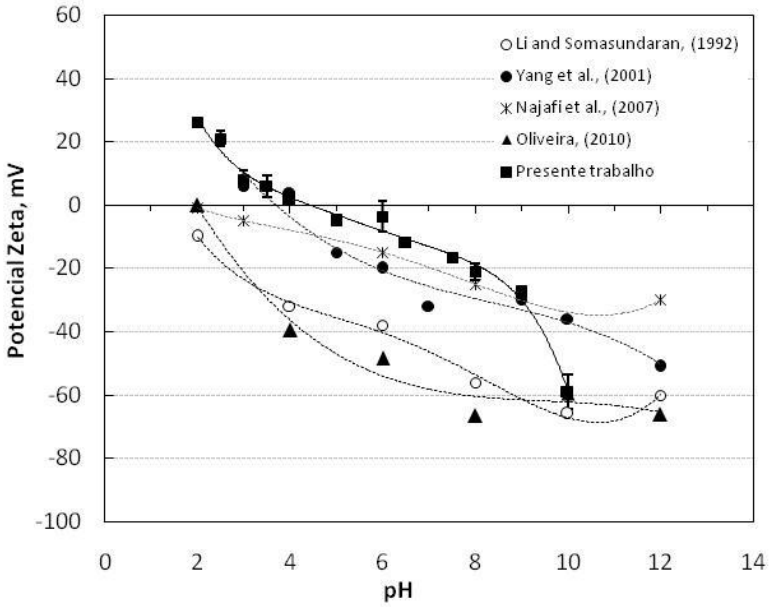

Figura 24. Valores de potencial zeta de bolhas em função do pH; publicados por diversos autores. (Condições experimentais na Tabela 3).

Tabela 3. Valores de potencial zeta em função do pH para diferentes tipos de bolhas (métodos de geração e tamanhos) apresentados na literatura.

Autor, ano	Tamanho médio das bolhas, (valores aproximados de diâmetro)	Potencial Zeta, (valores de pie)	Comentários gerais
Presente trabalho	Nanobolhas de ar 350-620 nm	Valores de potencial zeta: +26 mV a -59 mV (10^{-2} mol. L^{-1} de NaCl) pie = pH 4,5	As distribuições de tamanhos de bolhas mostraram ser dependentes do potencial zeta. Os resultados de potencial zeta em função do pH apresentaram comportamento sigmóide entre pH 2 (+26 mV) e 8,5 (-28 mV).
Oliveira (2010)	Microbolhas de ar 30 – 60 μm	Valores de potencial zeta: 0 mV a -66 mV (10^{-2} mol. L^{-1} de NaCl) pie = pH 2	Determinação do potencial zeta de microbolhas utilizando uma técnica de microeletroforese adaptada (Rank Brothers Mark II®). O estudo também avaliou a carga das microbolhas na presença de diferentes poliacrilamidas.
Najafi et al., (2007)	Nanobolhas (tamanho	Valores de potencial zeta: +2 mV a -30 mV (10^{-2} mol.	Uso de uma técnica de eletroforese a Laser (*ZETA PALS*)

	não informado)	L^{-1} de NaCl) pie = pH 2,2 – 2,4	para medidas de mobilidade eletroforética de nanobolhas de ar, oxigênio e nitrogênio. As nanobolhas foram geradas por nucleação em soluções de eletrólitos supersaturados com gás. As cargas também foram medidas na presença de diferentes surfactantes.
Yang et al., (2001)	Microbolhas de N_2 >80 μm	Valores de potencial zeta: +6 mV a -51 mV (10^{-2} mol. L^{-1} de NaCl) pie = pH 3,5	Uso de uma técnica de microeleteroforese com uma câmera de vídeo acoplada para medir o potencial zeta de microbolhas de N_2. As microbolhas foram geradas por eletroforese em diferentes soluções de eletrólitos (NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$).
Li e Somasundaran (1992)	Microbolhas de ar <5 μm	Valores de potencial zeta: -10 mV a -60 mV pie = pH 1,5	Bolhas geradas por uma placa porosa dispersora de gás (frita de vidro) em soluções de NaCl e $AlCl_3$. Foram avaliados os efeitos da concentração de sal, formação de espécies de hidróxido de alumínio e pH do meio.

As Figuras 23 e 24 e a Tabela 3 mostraram que em meio alcalino, a adsorção negativa dos íons OH^- na interface gás/líquido aumentou significativamente os valores negativos de potencial zeta (cerca de 59 mV em pH 10). Estes dados parecem não terem sido observados previamente por outros autores para nano ou microbolhas (Li e Somasundaran, 1992; Yang et al , 2001 ; Oliveira e Rubio, 2011; Cho et al. , 2005).

Os resultados desta dissertação são contrários aos publicados por Cho et al . (2005) que não encontrou uma relação considerável do tamanho das nanobolhas em função do pH. Isto pode ser explicado pelas diferenças de procedimentos de geração utilizados (flotação por ar dissolvido e ultra-som).

De acordo com diversos autores (Yoon e Yordan, 1986; Kim et al, 2000.; Takahashi, 2005; Gray-Weale e Beattie, 2009; Uddin et al., 2013), os íons H^+ hidratados são mais propensos a permanecer em meio aquoso, enquanto que os ânions, por sua vez, menos hidratados e mais polarizados estariam adsorvidos na superfície das bolhas. Isto indicaria que os íons hidróxidos, seriam especificamente adsorvidos em comparação com outros ânions, mas não há nenhuma evidência espectroscópica para esta teoria e ainda, alguns autores têm relatado evidências contrárias a este mecanismo (Creux et al, 2009; Hampton e Nguyen, 2010).

Acredita-se que a dupla camada elétrica desempenhe um papel importante na formação e estabilidade das nanobolhas em soluções aquosas através de uma força de repulsão relativamente elevada, o que impede agregação e a coalescência entre as bolhas (Ushikubo et al, 2010; Hampton e Nguyen, 2010).

Por conseguinte, a estabilidade e a alta densidade de carga observada para as bolhas em meio ácido, neste trabalho, podem ser explicadas por dois fatores principais:

1. A alta concentração de ar dissolvido na água (supersaturado - 65,1 psi), e consequentemente a despressurização realizada por meio de uma válvula agulha causando cavitação que levou à formação espontânea de uma nuvem de bolhas minúsculas eletricamente carregadas (Hampton e Nguyen, 2010).

2. A adição dos reagentes (HCl, NaOH) realizada na fase de saturação, parece ser responsável por uma diferença substancial na formação das nanobolhas após a redução da pressão.

Os resultados de potencial zeta obtidos para bolhas na presença de surfactantes catiônico e aniônico, em diferentes pH´s são mostrados nas Figuras 25 e 26. As diferentes condições experimentais nos estudos de diferentes autores são detalhadas na Tabela 4.

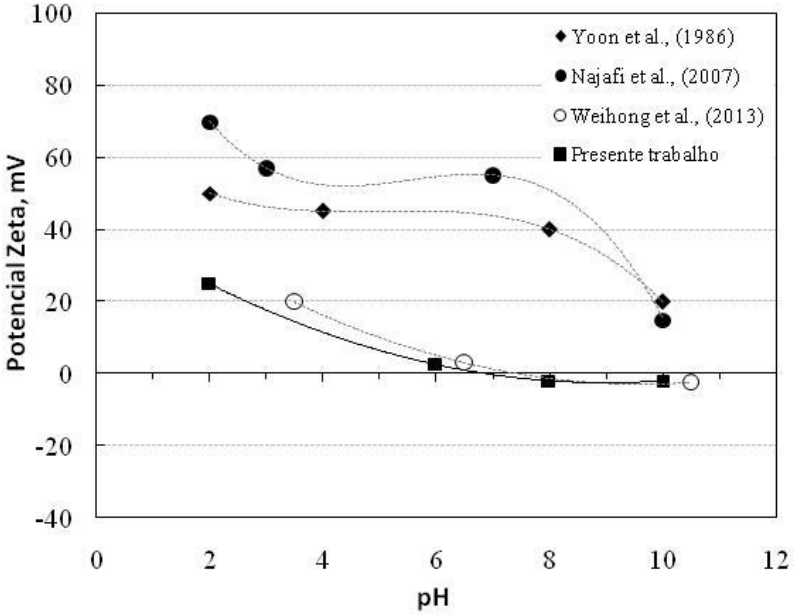

Figura 25. Potencial zeta de bolhas em função do pH do meio na presença de surfactantes catiônicos derivados de aminas. Presente trabalho: 10^{-4} mol.L^{-1} de alquil metil éter monoamina; Weihong et al., : $4x10^{-4}$ mol.L^{-1} de cloreto de dodecil trimetil amônio; Najafi et al., e Yoon e Yordan: 10^{-3} mol.L^{-1} de cloridrato de dodecil amina. (Condições experimentais na Tabela 4).

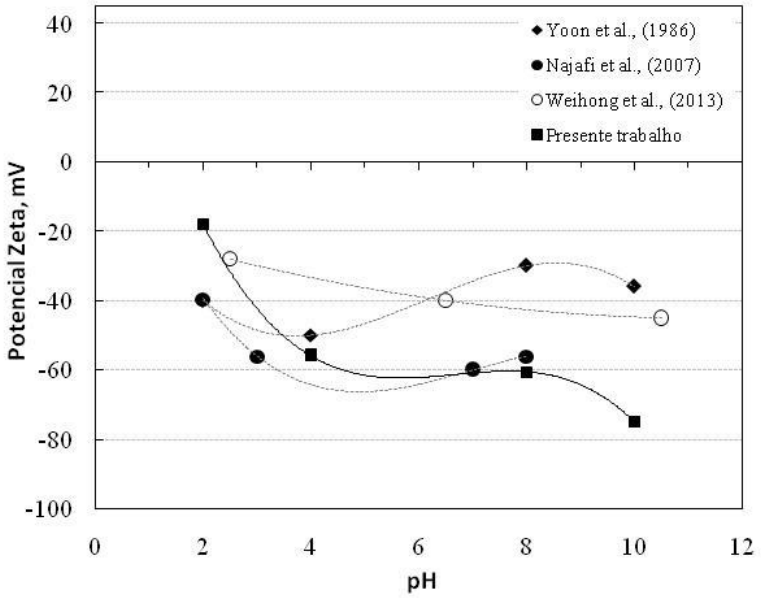

Figura 26. Potencial zeta de bolhas em função do pH na presença de Dodecil sulfato de sódio - SDS (diferentes concentrações). Presente trabalho: 10^{-4} mol.L^{-1}; Weihong et al.,:4x10^{-4} mol.L^{-1}; Najafi et al., e Yoon e Yordan: 10^{-3} mol.L^{-1} (Condições experimentais na Tabela 4).

Tabela 4. Principais estudos encontrados na literatura sobre os valores de potencial zeta em função do pH na presença de diferentes surfactantes.

Autor, ano	Surfactantes	Valores de potencial zeta	Comentários gerais
Presente trabalho	Catiônico: Flotigam EDA3B (1) Aniônico: SDS (2)	Catiônico: 25 mV a -2 mV Aniônico: -17 mV a -75 mV	Uso de uma técnica de eletroforese a Laser (*Nano Zeta Sizer*) para medir a mobilidade eletroforética das bolhas na presença de diferentes surfactantes.
Weihong et al., (2013)	Catiônico: DTAC (3) Aniônico: SDS	Catiônico: 20 mV a -2,5 mV Aniônico: -28 mV a -45 mV	Bolhas muito pequenas geradas pelo mesmo método de Najafi (2007); o potencial zeta foi medido com diferentes surfactantes e pH´s; foi avaliada a influência da temperatura da água no potencial zeta das bolhas de ar.
Najafi et al., (2007)	Catiônico: DAH (4) Aniônico: SDS	Catiônico: 70 mV a 15 mV Aniônico: -40 mV a -56 mV	Uso de uma técnica de eletroforese a Laser (*ZETA PALS*) para medidas de mobilidade eletroforética de nanobolhas de ar, oxigênio e nitrogênio.
Yoon e Yordan (1986)	Catiônico: DAH Aniônico: SDS	Catiônico: 50 mV a -15 mV Aniônico: -36 mV a -40 mV	Medidas de potencial zeta de microbolhas (geradas pelo método *microfoam*) por uma técnica de microeletroforese. Foram utilizadas diferentes concentrações de soluções aquosas de surfactantes aniônico e catiônico em ampla faixa de pH.

(1) Alquil éter monoamina; (2) Dodecil sulfato de sódio - SDS; (3) Cloreto de dodecil trimetil amônio; (4) Cloridrato de dodecil amina.

A partir dos resultados de potencial zeta de bolhas na presença de surfactantes catiônico e aniônico, foi possível concluir que a carga das nanobolhas depende do tipo de molécula de surfactante, bem como da concentração. Ainda, os mecanismos de adsorção desses tensoativos dependem fortemente do pH do meio.

Os resultados permitiram concluir que os surfactantes derivados de amina (catiônicos) não são adsorvidos em função da carga positiva das bolhas, até o seu pie. Acima deste valor a adsorção ocorre por forças eletrostáticas. Inversamente, o SDS neutralizou drasticamente a carga positiva em meio ácido, ocorrendo a inversão da carga das bolhas para valores negativos. Isto significa que os surfactantes foram adsorvidos através de forças eletrostáticas com a cabeça polar para a bolha, e, em seguida, as moléculas se rearranjaram inversamente, presumivelmente por forças hidrofóbicas, similarmente à formação de micelas, causando uma alteração no potencial zeta das bolhas de acordo com a carga do grupo polar adsorvido.

Da mesma forma, Cho et al. (2005) afirmaram que a estabilização de nanobolhas ocorreu pela adsorção dos surfactantes e o estado de equilíbrio entre os monômeros completamente ionizados e as micelas parcialmente ionizadas.

A Figura 27 mostra o efeito dos surfactantes no diâmetro médio das nanobolhas em função do pH do meio.

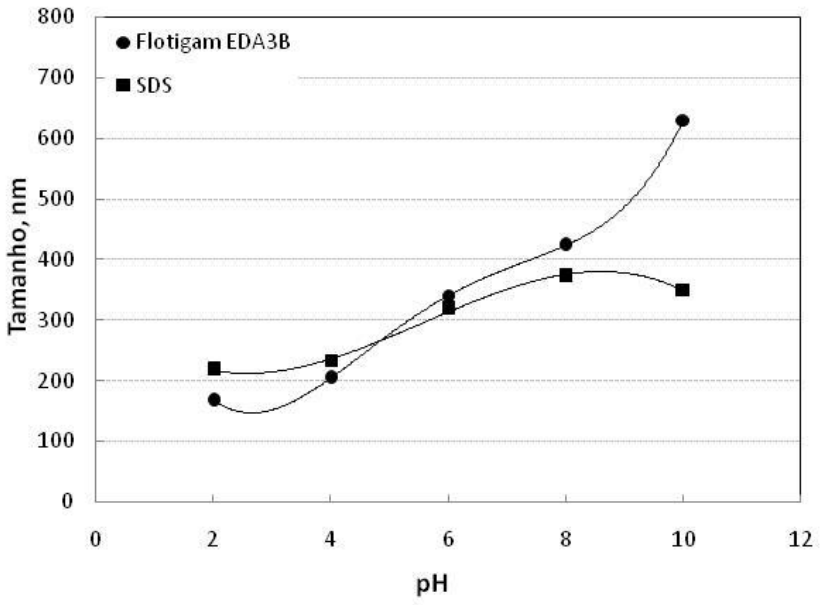

Figura 27. Diâmetros médios de nanobolhas em função do pH do meio na presença de 10^{-4} mol.L^{-1} de Flotigam EDA 3B (alquil metil éter monoamina) e SDS (dodecil sulfato de sódio), em 10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl.

Conforme observado na Figura 27, o tamanho das nanobolhas é aumentado cerca de duas vezes, entre pH 2 e 8 (180 e 400 nm), independentemente da carga do surfactante. Muito embora, esta variação seja considerada pequena, há uma concordância destes resultados com outros resultados já publicados (ver Tabela 4 e Cho et al., 2005) para bolhas menores e maiores. Segundo Castro et al., (2013), esses agentes atuariam como modificadores da superfície das bolhas e seriam responsáveis por estabilizá-las, impedindo a ocorrência de coalescência.

Outra observação importante, é o início da formação das espécies coloidais insolúveis da amina Flotigam EDA 3B, que ocorre acima de pH 10 (Laskowski, 1989). Isto implica na perda da confiabilidade dos resultados obtidos para este ponto, pois o equipamento não diferencia as nanobolhas das espécies coloidais (com tamanhos na ordem de nanômetros).

4.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE QUARTZO

A flotação das partículas de quartzo com nanobolhas isoladas não foi possível em função da baixa capacidade de carregamento (*lifting power*) dessas bolhas pequenas.

A Figura 28 mostra as recuperações para todas as faixas de tamanho estudadas, com macrobolhas (400-800 μm) e macrobolhas conjuntamente com nanobolhas (150-350 nm).

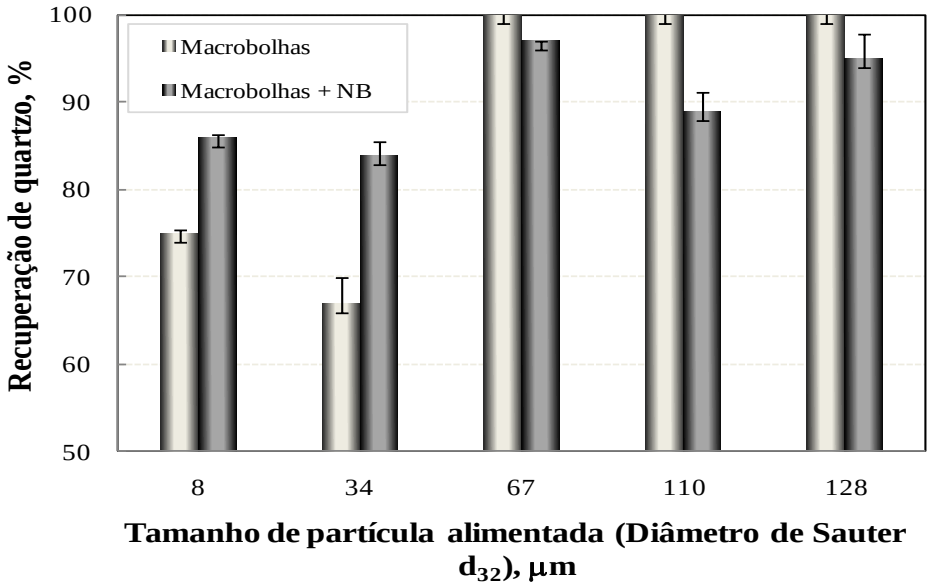

Figura 28. Flotação de quartzo em função dos diâmetros de Sauter das partículas; na presença e na ausência de nanobolhas.

Os resultados da Figura 28 permitem concluir que as nanobolhas melhoraram a recuperação das partículas finas e diminuíram levemente a flotação das partículas mais grossas de quartzo, provavelmente devido ao menor grau de arraste e à menor velocidade de ascensão das macrobolhas em contato com as nanobolhas. Na Figura 29, encontra-se representado o mecanismo de atuação das nanobolhas para recuperação de partículas finas em flotação.

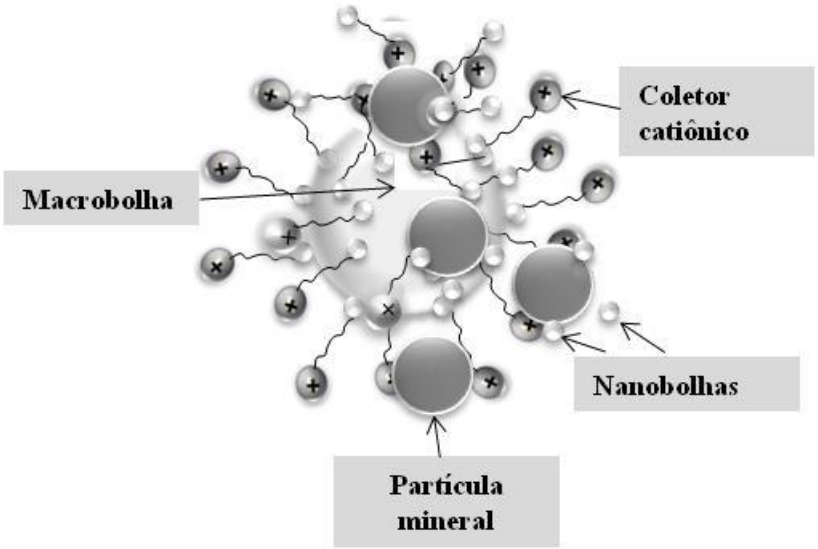

Figura 29. Mecanismo de atuação das nanobolhas na recuperação de partículas minerais – atuando como um segundo coletor.

A Figura 30 mostra os resultados comparativos da flotação para as frações de partículas ultrafinas (<37 μm) e a Figura 31 mostra os resultados obtidos com a fração mais grossa (> 212 μm), ambas em função da concentração de coletor utilizada.

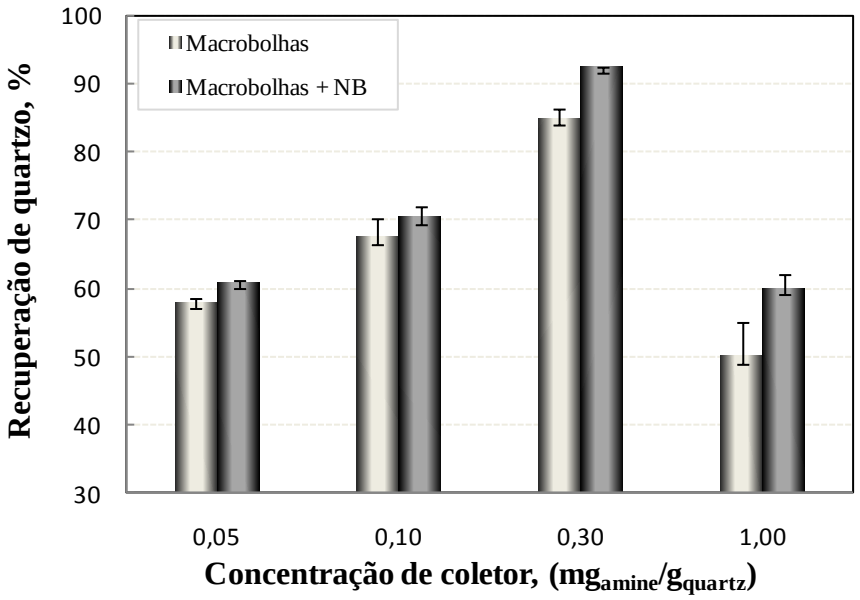

Figura 30. Flotação de frações finas (< 37 μm) de quartzo, em função da concentração de coletor; na presença e na ausência de nanobolhas.

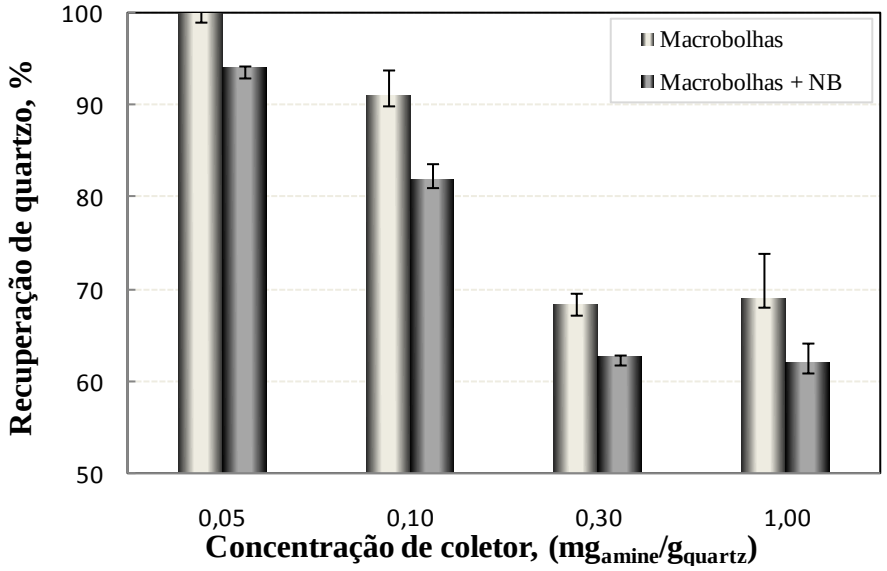

Figura 31. Flotação de frações grossas (> 212 μm) de quartzo em função da concentração de coletor; na presença e na ausência de nanobolhas.

Estes resultados também demonstraram uma maior flotação das frações finas, com uma concentração ótima de coletor de 0,3 mg de amina/g de quartzo.

As Tabelas 5 e 6 resumem os resultados comparativos dos estudos de flotação de quartzo para as amostras dos compósitos 1 (finos - D_{32} = 32 μm) e 2 (grossos - D_{32} = 57 μm).

Tabela 5. Flotação de partículas de quartzo (compósito 1). Condições: Diâmetro médio de Sauter na alimentação (D_{32}) = 32 µm; 2 % de sólido; concentração de amina = 0.3 mg/1g $_{quartzo}$; pH 6.8. Estudos realizados em triplicata.

Sistema	Diâmetro médio de Sauter (D_{32}) do concentrado flotado, µm	Recuperação, %	Desvio Padrão, %
Flotação com macrobolhas	44	44	4,5
Flotação com macrobolhas + NB	33	64	2,3

Tabela 6. Flotação de partículas de quartzo (compósito 2). Condições: Diâmetro médio de Sauter na alimentação (D_{32}) = 57 µm; 2 % de sólido; concentração de amina = 0.1 mg/1g $_{quartzo}$; pH 6.8. Estudos realizados em triplicata.

Sistema	Diâmetro médio de Sauter (D_{32}) do concentrado flotado, µm	Recuperação, %	Desvio Padrão, %
Flotação com macrobolhas	31	61	2,7
Flotação com macrobolhas + NB	35	65	1,8

Os resultados mostrados nas Tabelas 5 e 6 estão em concordância com os resultados mostrados nas Figuras 30 e 31, os quais correspondem a uma maior eficiência de separação para os finos (cerca de 20%), e com baixo desvio padrão para o composto 1. O contrário ocorreu para o composto 2 (grossos), mostrando pouca diferença significativa na recuperação dos grossos na presença de nanobolhas.

As Figuras 32 e 33 mostram detalhadamente a distribuição de tamanho dos produtos da alimentação e das duas situações de flotação realizadas, para os compósitos 1 e 2, respectivamente.

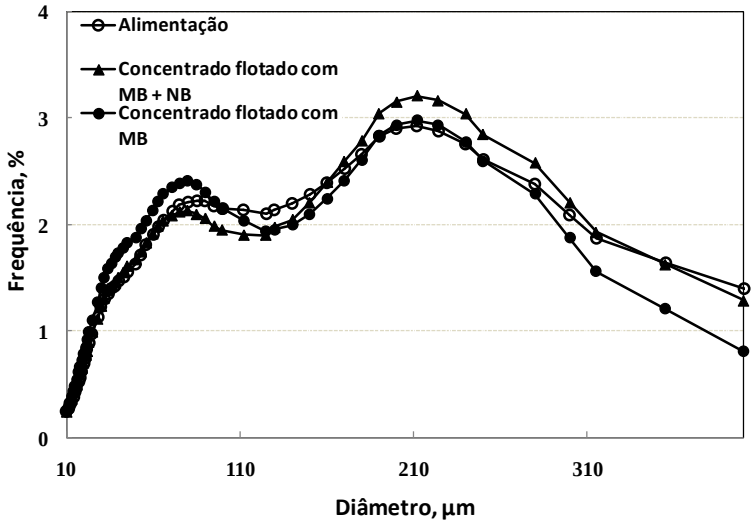

Figura 32. Distribuições de tamanho das partículas de quartzo na alimentação, nos concentrados da flotação com macrobolhas na presença e na ausência de nanobolhas. Amostra do compósito 1: Alimentação (D_{32}) = 32 µm; 2 % de sólidos; concentração de amina = 0, 3 mg/ $g_{quartzo}$; pH 6,8.

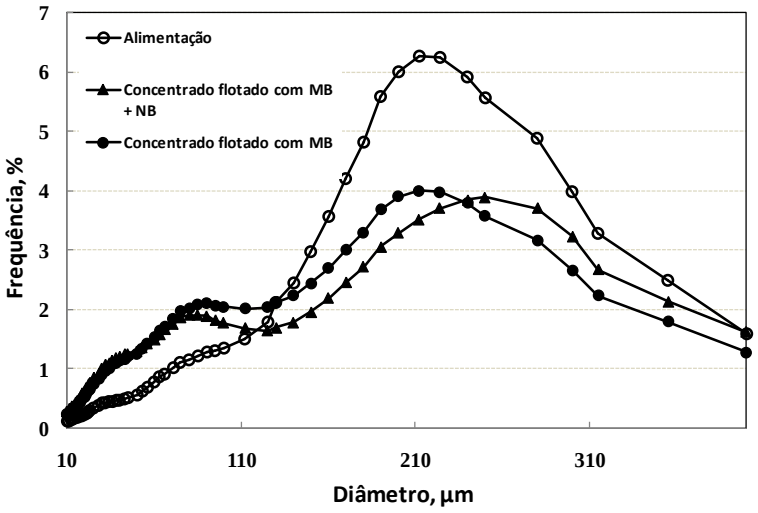

Figura 33. Distribuições de tamanho das partículas de quartzo na alimentação, nos concentrados da flotação com macrobolhas na presença e na ausência de nanobolhas. Amostra do compósito 2: Alimentação (D_{32}) = 57 µm; 2 % de sólidos; concentração de amina = 0, 3 mg/ $g_{quartzo}$; pH 6,8.

As Figuras 32 e 33 são coerentes com os resultados de flotação obtidos anteriormente, mostrando uma maior recuperação para as partículas finas do compósito 1 na presença de nanobolhas, enquanto que para o compósito 2, a recuperação não mostrou eficiência significativa. As amostras do concentrado flotado do compósito 1 mostraram uma frequência menor de partículas menores. Esses resultados, por sua vez, validam os resultados obtidos com as frações isoladas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA

Em solução, as aminas apresentam-se na forma dissociada, tal reação pode ser observada na equação 3 e visualizado na Figura 34.

$$R\text{-}NH_2 + H_2O \rightarrow R\text{-}NH^{3+} + OH^- \quad Kb=10^{-3.5}$$

$$Kb = \frac{[Reagentes]}{[Produtos]} = \frac{[R\text{-}NH^{3+}].[OH^-]}{[R\text{-}NH2]}$$

Equação 3

Considerando que ocorra neutralização das espécies iônicas do coletor:

$[R\text{-}NH^{3+}] = [R\text{-}NH_2]$, então $[OH^-] = Kb = 10^{-3.5}$ Equação 4

$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-3.5} = 3.5.$ Equação 5

Se pH + pOH =14.0, então: pH = 10.5 Equação 6

Sendo assim: pH = 10.5 => $[R\text{-}NH^{3+}] = [R\text{-}NH_2]$

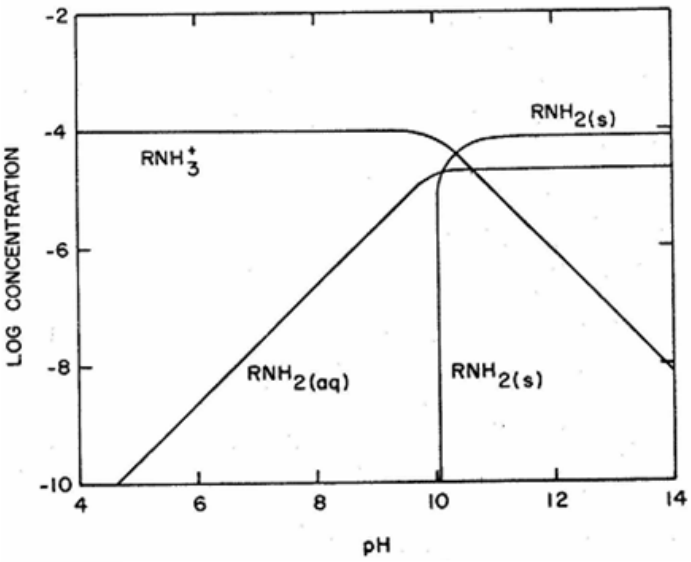

Figura 34. Dissociação da éter mono amina em função do pH

(Fonte: Fuerstenau, *et al.,* 1985).

As equações 4, 5 e 6 (acima) bem como o diagrama de fases da éter mono amina, mostram que a acidez favorece a forma dissociada e a alcalinidade, por sua vez, a forma molecular. A condição que leva ao equilíbrio entre as concentrações das duas espécies se situa em pH 10,5. Para valores de pH em torno de 9,5, a

concentração do cátion se aproxima de 100%, o mesmo ocorrendo com a forma molecular a partir de valores de pH de 11,5.

A Figura 35 mostra os resultados de turbidez residual dos precipitados coloidais de amina (pH 11). Estes resultados mostram uma concentração ótima para o início da formação dessas espécies.

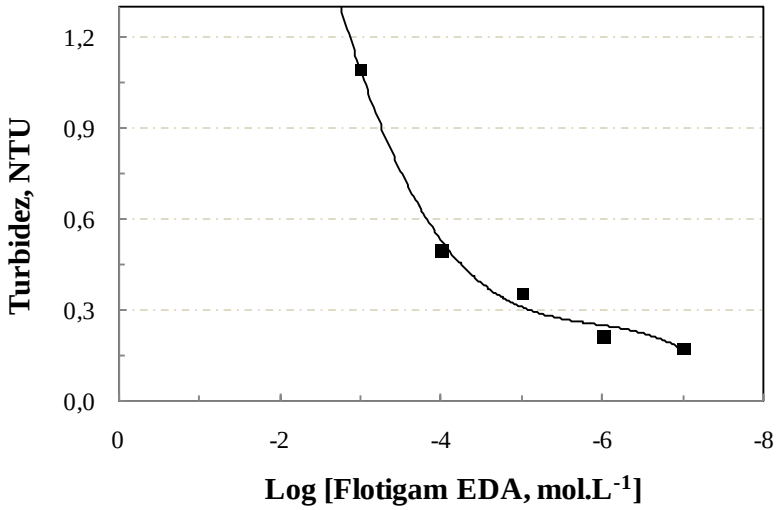

Figura 35. Turbidez dos precipitados em função da concentração de amina (após 30 min de formação).

Os resultados de tamanho dos precipitados coloidais (após 30 min), bem como de seu potencial zeta em função do pH do meio são mostrados na Figura 36.

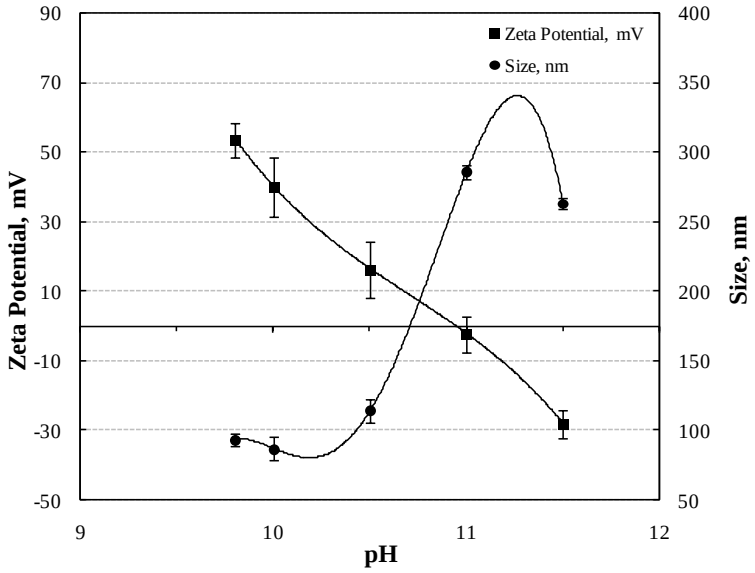

Figura 36. Características do tamanho e do potencial zeta dos precipitados coloidais de amina em função do pH do meio (após 30 min de formação).

As Figuras 35 e 36, mostram que essas espécies coloidais apresentam um máximo crescimento próximo ao ponto isoelétrico (pH 11) e que a concentração ótima para a maior formação dessas espécies é 10^{-3} mol.L^{-1}. Estes dados concordam com estudos de Laskowski (1989) em relação à valores de pH e concentração ótima de amina pra o início da formação de espécies insolúveis.

Ainda, conforme o diagrama de fases, mostrado (Figura 34) estes resultados estariam condizentes com o pH em que a forma molecular deste reagente predomina (acima de 10,5).

A forma iônica é solúvel e se adsorve facilmente sobre a superfície do quartzo por um mecanismo de atração eletrostática, já que a superfície do mineral está carregada negativamente em valores de pH superiores a 2,5.

Com o aumento da densidade de adsorção dos cátions amina, as cadeias hidrocarbônicas se aproximam e estabelecem entre si interações hidrofóbicas, criando configurações de alta estabilidade conhecidas como hemimicelas (Laskowski, 2007; Burdokova e Laskowski, 2009).

Para valores de pH em torno de 10,5, espécies moleculares da amina se formam entre as espécies ionizadas, eliminando a componente eletrostática repulsiva na hemimicela, que as torna ainda mais estável (Fuerstenau, 1985; Burdokova e Laskowski, 2009).

4.4 REMOÇÃO DOS PRECIPITADOS COLOIDAIS DE AMINA POR FLOTAÇÃO

Os resultados dos estudos de flotação, nas quatro situações distintas de remoção dos precipitados coloidais de amina são mostrados na Figura 37.

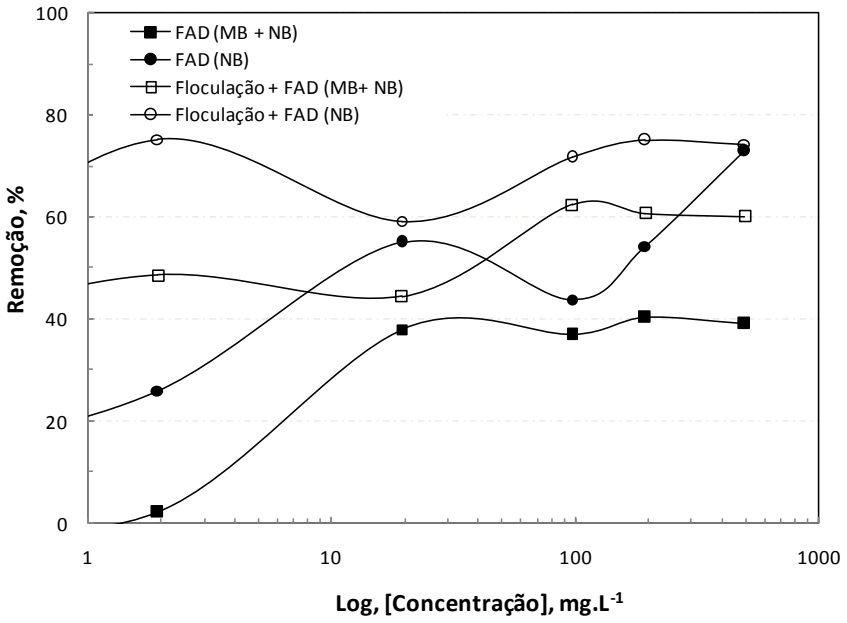

Figura 37. Remoção dos precipitados coloidais de amina por flotação: FAD (MB + NB); FAD (NB); Floculação + FAD (MB + NB); Floculação + FAD (NB); pH 11.

Os resultados mostraram que a remoção dos precipitados coloidais de amina foi mais eficiente na presença apenas de nanobolhas. Acredita-se que isto ocorra em função da velocidade com que as microbolhas sobem até o topo da coluna, e consequentemente, devido ao curto tempo de contato (microbolha/colóide) responsável pela flotação. Por sua vez, as nanobolhas que apresentam maior estabilidade, interagem de maneira mais eficiente com os colóides (via forças hidrofóbicas), criando “pancakes” e diminuindo a densidade das espécies a serem removidas fazendo com que a flotação das mesmas ocorra. Ainda, o tamanho da ordem de nanômetros, tanto para nanobolhas quanto para colóides poderia estar auxiliando na eficiência da remoção, chegando a valores de até 80% de recuperação com as nanobolhas isoladas.

Também, foi avaliada a eficiência da floculação dessas espécies coloidais antes da flotação. Conforme os resultados mostrados na Figura 37, a floculação seguida da flotação mostrou resultados satisfatórios quando comparados aos resultados em que ocorreu somente flotação.

A Figura 38 mostra de maneira ilustrativa uma imagem da remoção dos precipitados coloidais de amina nos estudos de flotação.

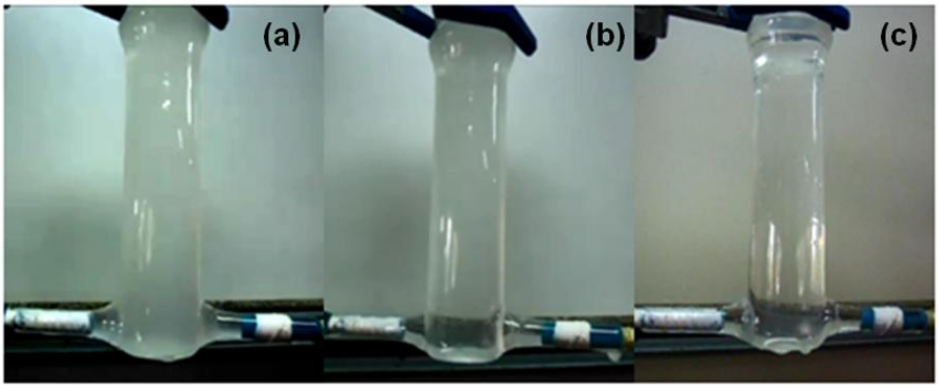

Figura 38. Imagem da remoção dos precipitados coloidais de amina: (a) Solução de amina Flotigam EDA 3B (10^{-3} mol.L^{-1}) antes da remoção; (b) Remoção FAD (MB + NB) e (c) remoção com FAD NB.

Conforme observado nas imagens da Figura 38, pode-se verificar uma maior remoção das espécies coloidais com nanobolhas. O que é comprovado pela diminuição da turbidez da solução após o tratamento e que pode ser enxergada visualmente na parte inferior da coluna. Este resultado é condizente com as explicações relatadas anteriormente.

A Tabela 7 mostra os resultados de concentração residual de amina (em ppm) obtidas ao final de cada tratamento.

Tabela 7. Valores de concentração residual de amina nas soluções testadas antes e após a separação sólido/líquido.

Concentração inicial de amina, ppm	**Concentração final de amina após FAD (MB + NB), ppm**	**Concentração final de amina após FAD (NB), ppm**	**Concentração final de amina após Floculação + FAD (MB + NB), ppm**	**Concentração final de amina após Floculação + FAD (NB), ppm**
0,1	0,1	0,08	0,1	0,02
0,8	0,8	0,6	0,8	0,02
19,5	9	7	10	6
130	78	56	57	35
543	322	140	250	160

Os resultados da Tabela 7 concordam com os dados mostrados na Figura 38, e ainda permitem verificar as baixas concentrações residuais, ao final de cada tratamento, principalmente com o uso de nanobolhas isoladas. Cabe salientar, a partir desses resultados obtidos na flotação com nanobolhas, que a técnica utilizada apresenta um grande potencial para ser utilizada na separação sólido/líquido de precipitados coloidais ou dispersões finas hidrofóbicas (óleos, reagentes orgânicos).

Entretanto, acredita-se que devido ao fato de uma parte da amina estar dispersa em solução na forma de moléculas (não estando totalmente precipitada na forma de colóides), não foi possível atingir uma completa remoção dessas espécies por flotação.

Embora, ainda não exista uma legislação específica com o padrão de emissão para estes compostos, conforme já mencionado no item 2.4.3, estudos afirmam (Yoshimura et al., 1980) que uma alta taxa de biodegrabilidade das alquilaminas está associada a sua concentração no meio, demonstrando que valores acima de 10 ppm já inibem o crescimento bacteriano, responsável pela degradação desses compostos.

Deste modo, os resultados obtidos mostram-se com elevado potencial para serem aplicados na solução da problemática ambiental relatada, pois para os valores próximos aos encontrados nas barragens de rejeitos (~20 ppm) os resultados de concentração residual final obtidos no presente estudo foram promissores, < 10 ppm, que seria a concentração máxima para ocorrer a biodegradabilidade deste contaminante sem inibir o crescimento bacteriano responsável pela degradação do mesmo.

5 CONCLUSÕES

1. Foi descoberta a existência de nanobolhas (120-720 nm) em conjunto com a geração de microbolhas (30-100 µm) no processo de despressurização de água saturada com ar (25 min a 4,5 atm) através de uma válvula de agulha. Essas nanobolhas foram eficientemente separadas (isoladas) das microbolhas (pela levitação destas), confirmando a elevada estabilidade das dispersões de nanobolhas.
2. Os estudos de caracterização das nanobolhas produzidas revelaram que o pH do meio define tanto o tamanho quanto o potencial zeta das bolhas. As medidas realizadas com um equipamento Zeta Sizer Nano mostraram que, na presença de 10^{-2} mol. L^{-1} NaCl, os valores de potencial zeta seguiram uma tendência sigmóide entre pH 2 (+26 mV) e 8,5 (-28 mV). Foi evidenciado que as nanobolhas encontram-se positivamente carregadas (até 23 mV) em meio ácido, fenômeno não publicado anteriormente. Por outro lado, em meio alcalino (pH = 10) as mesmas encontraram-se altamente negativas (-59 mV). As duplas camadas geradas em ambos extremos de pH foram fundamentais na formação de nanobolhas estáveis em função da energia de repulsão que evita a agregação e a coalescência das nanobolhas.
3. Os maiores tamanhos de nanobolhas foram encontrados próximos ao ponto isoelétrico (pH 4,5) onde essas bolhas encontram-se praticamente neutras (+ 5 mV). Ainda, quanto maior a densidade de carga das nanobolhas, principalmente em pH´s baixos (pH = 2,0; tamanho= 120 nm), menores são os tamanhos médios resultantes. Nanobolhas altamente carregadas e pequenas (150-180 nm) foram obtidas na presença dos tensoativos (10^{-4} mol.L^{-1} de alquil metil eter monoamina ou dodecil sulfato de sódio).
4. As nanobolhas isoladas são incapazes de promover a flotação de partículas de quartzo. Entretanto, em conjunto com as macrobolhas foram responsáveis por aumentar significativamente a flotação de partículas finas (<37 mm) em cerca de 20% quando comparadas às macrobolhas isoladas. Na recuperação de partículas grossas (> 212 mm), as nanobolhas não foram eficientes, sendo responsáveis pelo menor grau de arraste das macrobolhas devido à menor velocidade de ascensão que ocorre na presença das nanobolhas.

5. Os precipitados coloidais da amina (Flotigam EDA 3B) começam a ser formados após 30 min, em pH > 10,5 e, a partir de concentração de 10^{-3} mol.L^{-1}. Essas espécies coloidais apresentaram uma carga positiva (no intervalo de pH 3 - 11) e tamanhos na ordem de nanômetros (120 – 350 nm), sendo que o máximo crescimento obtido foi próximo ao ponto isoelétrico (pH 11).
6. Os estudos de remoção dos precipitados coloidais de amina por flotação mostraram que os melhores resultados foram atingidos na presença apenas de nanobolhas (80%). Por sua vez, as microbolhas não mostraram eficiência na remoção dessas espécies de tamanhos da ordem de nanômetros, devido à alta velocidade com que essas bolhas maiores ascendem na coluna de flotação, impedindo o contato (captura) dos precipitados coloidais.
7. No estudo de remoção dos precipitados coloidais de amina pela técnica de flotação, a adição de coagulante/floculante promoveu uma melhora significativa na remoção dos flocos pelas bolhas em todos os casos. Ainda, os resultados obtidos revelaram que, para concentrações menores de amina utilizada, a formação de flocos foi eficiente aumentando a remoção das espécies coloidais. Por outro lado, para maiores concentrações, a eficiência da remoção foi diminuída quando comparada à flotação realizada sem floculação. O que pode ser explicado pelo fato de que, em concentrações acima de 10^{-3} mol. L^{-1}, os flocos formados adquirem tamanhos maiores, dificultando o carregamento dessas espécies pelas micro e nanobolhas. Além disso, concentrações menores do que 10 ppm foram atingidas, o que faz com que essa técnica de remoção com nanobolhas mostre elevado potencial para ser utilizada na problemática ambiental das aminas em efluentes de mineração.
8. Os resultados obtidos neste estudo evidenciaram que as nanobolhas apresentam um elevado potencial para utilização na flotação avançada de partículas minerais finas e ultrafinas e colóides. Essas bolhas se comportam como gases dissolvidos; agem como um segundo coletor, isoladas ou com tensoativos adsorvidos (bolhas coletoras).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumento da geração da taxa de nanobolhas, aplicando diferentes sistemas de geração, por cavitação hidrodinâmica e/ou otimização das propriedades interfaciais;

- Aplicação e desenvolvimento de técnica de flotação e desinfecção com nanobolhas de ar ou ozônio (ozoflotação);

- Estudo de mecanismos envolvidos na flotação de finos de minérios e precipitados coloidais (poluentes) com nanobolhas e formas de otimizar seu efeito;

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À DISSERTAÇÃO

- On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. Calgaroto, S.; Wilberg, K.; Rubio, J. Minerals Engineering, v.60, p. 33-40, 2014.
- Effect of nanobubbles, generated by depressurisation of saturated air in water, on quartz flotation bench studies. Calgaroto, S, Azevedo, A. and Rubio, J. Trabalho aceito para o International Mineral Engineering Congress - IMEC 2014, San Luis Potosi, México.
- Amine colloidal precipitates species formation and removal with nano and microbubbles. Calgaroto, S, Wilberg, K. and Rubio, J., 20th International Symposium on Surfactants in Solution, June 22nd-27th 2014, Coimbra, Portugal.
- Recuperação do clorofórmio residual do método quantitativo de verde de bromocresol para extração de éter aminas. Debiasi, A., Alberton, H.O., Calgaroto, S., Rubio, J., IX Jornada de iniciação científica: Meio ambiente FZBRS/FEPAM , 2013.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, A. **An experimental study of nanobubbles on hydrophobic surfaces.** 2005. MSc thesis - Massachusetts Institute of Technology-MIT. Dept. of Mechanical Engineering, Massachussetts, 2005.

AMATO, T.; EDZWALD, J.K.; TOBIASON, J.E.; DAHLQUIST, J.; HEDBERG, T. DAF Rapide: The Integrated Approach to Dissolved Air Flotation. **Proceedings of the 4 th International Conference on Flotation in Water and Waste Water Treatment**, Helsinki, Finland, 2000.

ANFRUNS, J. P. **The flotation of small particles**, Doctor thesis, Imperial College of Science and Technology, London, 1976.

ARAUJO, D.M. **Reciclagem de Resíduos da Flotação de Minério de Ferro: Caracterização e Estudos da Biodegração das Aminas nas Barragens de Rejeito.** Dissertação (Doutorando em Ciências – Químicas). UFMG, 130 p., Belo Horizonte - MG, 2007.

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.

ATTARD, P. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.104, p. 75–95, 2003.

ATTARD, P.; MOODY, M.P.; TYRRELL, J.W.G. Nanobubbles: the big picture. **Physica A**, v. 314, p. 696–705, 2002.

ASSOCIAÇÃO DE PSIQUIATRIA AMERICANA – APA, Manual de Estatísticas e Diagnósticos – DSM, 2013, disponível em http://www.apa.org/search.aspx?query=dsm, acesso em Junho de 2014.

BALTAR, C. A. M.; DE ARAÚJO. J. M. M.; CUNHA, A. S. F. Estudo das condições para dessorção e reutilização de coletor na flotação de quartzo. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XIX, 2002. Recife. V. I, p.241-246, 2002.

BATHINA, H.B.; RECK, R.A. **Fatty Amines. In: Kirk Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology**, 3.ed. New York: John Wiley& Sons, v.2, p.283 – 293, 1978.

BORKENT, B.M.; DE BEER, S.; MUGELE, F.; LOHSE, D. On the shape of surface nanobubbles. **Langmuir,** v. 26, n. 1, p. 260-268, 2010.

BUSHEY, A.; KLINGSBERG, L. **"Enciclopedia of Chemical Technology", 3Th Edition; John Wiley & Sons;** v. 2; p. 62-67, 1978.

BURDUKOVA, E.; LASKOWSKI, J.S. Effect of Insoluble Amine on Bubble Surfaces on Particle-Bubble Attachment in Potash Ore Flotation, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 87, p. 441-447, 2009.

CALGAROTO, S.; WILBERG, K.; RUBIO, J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. **Minerals Engineering,** v.60, p. 33-40, 2014.

CAPPONI, F. **Avanços na recuperação de finos de minério pelo processo de flotação "extensora", o caso da mina de Chuquicamata** – Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CASTRO, S.; MIRANDA, C., TOLEDO, P.; LASKOWSKI, J.S. Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater. **International Journal of Mineral Processing**, v. 124, p. 8–14, 2013.

CHAVES, A.P., et al., Teoria e Prática do Tratamento de Minérios; Flotação: o estado da arte no Brasil. 1ª Edição. São Paulo: Signus Editora, 2006. V. 4. p. 1 - 28, p. 247-329, 2006.

CHAVES, L. C. **Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: Quantificação e decomposição de aminas no meio ambiente.** Dissertação de Mestrado em Geodinâmica Superficial/Geoquímica Ambiental). UFOP, Ouro Preto – MG, 90 p., 2001.

CHEN, K-K. **Bathing pool assembly with water full of nano-scale ozone bubbles for rehabilitation.** US 7488416 B2, 4p., feb. 10, 2009.

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

CHO, S.; KIM, J-Y.; CHUNA, J-H.; KIM, J-D. Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta – potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 269, p. 28–34, 2005.

CLARKE, A.N., WILSON, D.J. (Eds.) Foam Flotation: Theory and Applications (Ed.), **Chemical Industries**, v. 11, 432 p, 1983.

COLLINS, G.L.; MOTARJEMI, M.; JAMESON, G.J. A method for measuring the charge on small gas bubbles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 63, n. 1, p. 69–75, 1977.

COLLINS, D.N., READ, A.D. The treatment of slimes. **Minerals Science and Engineering**, v. 3, p. 19–31, 1971.

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, p. 178 – 184, 2004.

CREUX, P.; LACHAISE, J.; GRACIAA, A.; BEATTIE, JK.; DJERDJEV, AM. Strong specific hydroxide ion binding at the pristine oil/water and air/water Interfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 14146–14150, 2009.

DZUBIELLA, J. Explicit and implicit modeling of nanobubbles in hydrophobic confinement. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 82, n.1, p.3–12, 2010.

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

DUONG, C.; CHOUNG J.; XU, Z.; SZYMANSKI,J. A novel process for recovering clean coal and water from coal tailings **Minerals Engineering**, v. 13, p. 173–181, 2000.

DUTKIEWICZ, B. B. Skin absorption of aniline from aqueous solutions in man. Toxicology Letters, v. 10, n. 4, p. 367–372,1982.

EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 3 – 4, p. 1 -23, 1995.

EDZWALD, J.K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, v. 44, p. 2077 – 2106, 2010.

ELMAHDY, A.M.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J.A. Zeta potential of air bubbles in presence of frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 89, n.1–4, p. 40–43, 2008.

ENGLERT, A. H. RODRIGUES, R.T., RUBIO, J. Dissolved air flotation (DAF) of fine quartz particles using na amine as collector. **International Journal of Mineral Processing**, v. 90, p. 27–34, 2009.

ENGLERT, A. H. **Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de interação bolha – partícula.** 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, 139 p., 2008.

EPA – Environmental Protect Agency – US. Aniline (CASRN 62-53-3), Integrated Risk Information System – IRIS, disponível em http://www.epa.gov/iris/subst/0350.htm#refinhal, acesso em Junho de 2014.

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

FAN, M.; TAO, D.; HONAKER, R.; LUO, Z. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on the properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions. **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1–19, 2010a.

FAN, M.; TAO, D.; HONAKER, R.; LUO, Z. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part II): fundamental study and theoretical analysis, **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 2, p. 159–177, 2010b.

FAN, M.; TAO, D.; HONAKER, R.; LUO, Z. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part III): specially designed laboratory scale column flotation of phosphate, **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 0317– 0338, 2010c.

FAN, M., ZHAO, Y., TAO, D. Fundamental studies in nanobubble generation and applications in flotation. **In: SME-Meeting**, 2012, p. 457–469.

FARMER, A.D.; COLLINS, A.F.; JAMESON, G.J. Effect of ultrasound on surface cleaning of silica particles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 60, p.101-113, 2000.

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

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. Chemistry of Flotation. Kingsport Press, SME-Society of Mining Engineers. New York, USA, 1985.

FUERSTENAU, D. W.; JIA, R. The adsorption of alkylpyryridinium 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.

GARCIA, H.E.; GORDON, L.I. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. **Journal of Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 6, p. 1307-1312, 1992.

GENOVEZ, M.C., Pinto, E.M., Ângelo, A.C.D. Estudo da influência do grupo amino como inibidor de corrosão para o aço VC1020. 6° COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos e 22° COBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, SALVADOR – BA, 2002.

GONTIJO, C.; DE, F.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The limits of fine and coarse particle flotation, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 5, p.739–747, 2007.

GOCHIN, R.J., SOLARI, J.A. Dissolved air flotation for recovery of fine cassiterite. **Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy,** v. 92, p. 52–58, 1983.

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

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

GRAY-WEALE, A.; BEATTIE, J.K. An explanation for the charge on water's surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 10994–11005, 2009.

GREGORY, R.; ZABEL, T.F.; EDZWALD, J.K. Sedimentation and Flotation. **In: R. D. Letterman (Editor), Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. McGraw – Hill**, p. 1248, 1999.

HAMPTON, M.A.; NGUYEN, A.V. Accumulation of dissolved gases at hydrophobic surfaces in water and sodium chloride solutions: Implications for coal flotation. **Minerals Engineering,** v. 22, n. 9–10, p. 786–792, 2009.

HAMPTON, M.A.; NGUYEN, A.V. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 154 , p. 30–55, 2010.

HAN, M., DOCKKO, S. Zeta potential measurement of bubbles in DAF process and its effect on the removal efficiency, **KSCE Journal of Civil Engineering**., v. 2, n. 4, p. 461–466, 1998.

HARRISON JR, J.H., JOLLOW, D.J. Contribution of aniline metabolites to aniline-induced methemoglobinemia, **Molecular Pharmacology**, v. 32, p. 423–431, 1987.

HOOPER, S.H. Water purification by flotation. Journal **of the American Water Works Association**, v. 37, p. 302–305, 1945.

HUNTER, R.J. Zeta Potential in colloid science. Oxford University Press, New York, 806 p., 1981.

JAMESON, J.G. Advances in fine and coarse particle flotation. **Canadian Metallurgy Quarterly**, v. 4, n. 6, p. 325–330, 2010.

JOHNSON, D.J.; AL MALEK, S.A.; AL-RASHDI, B.A.M.; HILAL, N. Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: Effect of imaging mode and environment. **Journal of Membrane Science,** v. 389, p. 486–498, 2012.

JOWETT, A. Formation and disruption of particle-bubble aggregates in flotation. **Fine Particles Processing, 1: P Somasundaran (Ed.).** AIME, New York, p. 720-754, 1980.

KARRAKER, K.A.; RADKE, C.J. Disjoining pressures, zeta potentials and surface tensions of aqueous non-ionic surfactant/electrolyte solutions: theory and comparison to experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 96, n. 1–3, p. 231–264, 2002.

KERFOOT, W. B. **Nano-bubble Generator and Treatments.** US 20110241230 A1, 31 p., Oct. 6, 2011.

KHAN, M. F.; BOOR, P. J.; GU, Y.; ALCOCK, N. W.; ANSARI, G. A. S. Oxidative stress in the splenotoxicity of aniline. **Fundamental and Applied Toxicology**, v. 35, p. 22 – 30, 1997.

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

KUBOTA, K.; JAMESON, G.J. A study of the electrophoretic mobility of a very small inert gas bubble suspended in aqueous inorganic electrolyte and cationic surfactant solutions. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 26, n. 1, p. 7–12, 1993.

KUBOTA, K.; HAYASHI, S.; INAOKA, M. A convenient experimental method for measurement of zeta-potentials generating on the bubble suspended in aqueous surfactant solutions. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 95, n. 2, p. 362–369, 1983.

KUKIZAKI, M.; GOTO, M. Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. **Journal of Membrane Science,** v. 281, p. 386–396, 2006.

LAWRENCE, S.A. **Amines: Synthesis, Properties and Applications**. Cambridge University Press, 371 p., 2004 .

LASKOWSKI, J.S. The colloid chemistry and flotation properties of primary aliphatic amines. **In: Sastry K. and Fuerstenau M.C., (Eds.), Challenges in Mineral Processing**, AIME, p. 15–34, Chapter 2, 1989.

LASKOWSKI, J. S.; Oil assisted fine particle processing. In: Fuerstenau, D. W. (advisory editor). Developments in Mineral Processing, v. 12: Laskowski, J.S. and Ralston, J. (Editors) **Colloid Chemistry in Mineral Processing**, p. 361 – 394, 1992.

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.

LASKOWSKI, J.S., PAWLIK, M.; ANSARI, A. Effect of Brine Concentration on the Krafft Point of Long-Chain Primary Amines. Canadian Metallurgical Quart., v.. 46, p. 295-300, 2007.

LEMLICH, R. (Ed.) Bubble Separation Techniques. **Academic Press**, New York. 1972.

LI, C.; SOMASUNDARAN, P. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions-effect of aluminum. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 148, n. 2, p. 587–591, 1992.

LIMA, E.R.A.; BOSTRÖM, M.; SERNELIUS, B.E.; HORINEK, D.; NETZ, R.R.; BISCAIA, JR. E.C., KUNZ, TAVARES, F.W. Forces between air–bubbles in electrolyte solution. **Chemical Physics Letters**, v. 458, p. 299–302, 2008.

LIU, J.; ZHOU, Z.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Bitumen-clay interactions in aqueous media studied by zeta potential distribution measurement. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 252, n. 2, p. 409–418, 2000.

LIU, S.; OTSUKA, Y.; KAWAGOE, Y.; MAKINO, Y.; OSHITA, S. Effects of the Water Containing Nanobubbles on Metabolic Activities of Barley Seeds. **In: Proceedings of the 6th International Symposium on Machinery and Mechatronics for Agriculture and Biosystems Engineering (ISMAB)**, Korea, 2012.

LOU, S.T.; OUYANG, Z-Q.; ZHANG, Y.; LI, X-J.; HU, J.; LI, M-Q.; YANG, F-J. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy, **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 18, p. 2573- 2575, 2000.

LUKIANOVA-HLEB, E. Y. ; SAMANIEGO, A.; WEN, J.; METELITSA, L.; CHANG, C.-C.; LAPOTKO, D. Selective gene transfection of individual cells *in vitro* with plasmonic nanobubbles. **Journal of Controlled Release,** v. 152, p. 286–293, 2011.

LUKIANOVA-HLEB, E. Y.; Wagner, D.; Brenner, M.; Lapotko, D. Cell-specific transmembrane injection of molecular cargo with gold nanoparticle-generated transient plasmonic nanobubbles. **Biomaterials**, v. 33, p. 5441 – 5450, 2012.

LYONS, C.D.; KATZ, S.; BARTHA, R. Mechanisms and pathways of aniline elimination from aquatic environments. **Appl. Environ. Microbiol.** v. 48 n. 3, p. 491-496, 1984.

MARCELJA, S. Selective coalescence of bubbles in simple electrolytes, **Journal of Physical Chemistry B,** v. 110, p. 13062–13067, 2006.

MATIS, K.A. **Flotation Science and Engineering**. Marcel Dekker, New York, 558 p, 1995.

MAVROS, P., MATIS, K.A. Innovations in Flotation Technology. **Kluwer Academic Publishers, Dordrecht**, MA, 1992.

MATIAS, M. Lipocavitação. Acesso em 15 de maio 2014. Disponível: http://www.ibemm.com.br/tratamentos.htmL#lipocavitacao.

MCDONELL, G., RUSSELL, A. D. Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance. **Clinical Microbiology Reviews** ,v.12, p. 147-79, 1999.

MC GRAW, R.; WU, D.T., Kinetic extensions of the nucleation theorem. **Journal of Chemical Physics,** v. 118, p. 9337-9347, 2003.

NAJAFI, A.S.; DRELICH, J.; YEUNG, A.; XU, Z.; MASLIYAH, J. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.308, n. 2, p. 344–350, 2007.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de Minérios brasileiros, **XXI ENTMME, Natal-RN**, 2006.

OHGAKI, K.; KHAN, N.Q.; JODEN, Y.; TSUJI, A.; NAKAGAWA, T. Physicochemical approach to nanobubble solutions. **Chemical Engineering Science,** v. 65, p. 1296–1300, 2010.

OKADA, K.; AKAGI, Y.; KOGURE, M.; YOSHIOKA, N. Effect on surface charges of bubbles and fine particles on air flotation process. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** , v. 68, n. 3, p. 393–399, 1990.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique. **International Journal of Mineral Processing,** v. 98, p. 118-123, 2011.

PALUCH, M. Electrical properties of free surface of water and aqueous solutions, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 84, n. 1–3, p. 27–45, 2000.

PEL, A. **Versatile and sustainable source of raw materials for the surfactants industry.** Gouda: Uniquema, 1999.

PERES, A.; AGARWAL, N.; BARTALINI, N.; BEDA, D. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector. **In: International Mine Water Association Congress - 7th, International Mine Water Association**, p. 464-471, 2000.

PERES, A. **Impacto Ambiental do Reagente de Flotação Flotigan EDA.** Universidade de São Paulo. Trabalho para a Empresa Clariant S. A. 7p, 1999.

PHIANMONGKHOL, A.; VARLEY, J. Zeta potential measurement for air bubbles in protein solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, n. 2, p. 332–338, 2003.

PREOCANIN, T.; SELMANIA, A.; LINDQVIST-REIS, P.; HEBERLING, F.; KALLAY, N.; LUTZENKIRCHEN, J. Surface charge at Teflon/aqueous solution of potassium chloride interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 412, p. 120 – 128, 2012.

PURVES, D.; AUGUSTINE, G. J.; FITZPATRICK, D.; KATZ, L. C.; ANTHONY-SAMUEL LAMANTIA, A-S.; MCNAMARA, J.O.; WILLIAMS, M. S. **The Biogenic amines.** Neuroscience, 2nd edition. Sunderland (MA): Sinauer Associates; 2001.

RALSTON, J.; FORNASIERO, D.; HAYES, R.; Bubble – particle attachment and detachment in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, n. 1-4, p. 133 – 164, 1999.

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

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.

ROSE, A.; ROSE, E. **The condensed chemical dictionary. 5.ed. New York: Reinhold Publishing Company**, 1957.

RUBIO, J.; HOBERG, H. The process of separation of fine mineral particles by flotation with hydrophobic polymeric carrier. **International Journal of Mineral Procesing,** v. 37, p. 109 – 122, 1993.

RUBIO, J. Modified column flotation of mineral particles. **International Journal of Mineral Procesing**, v. 48, p. 183–196, 1996.

RUBIO, J.; SCHNEIDER, I.A.H.; ALIAGA, W. New processes for heavy metals separations from wastewater streams in the mining industry. **Proceedings of Clean Technologies for the Mining Industry**, p. 85–98, 1996.

RUBIO, J., TESSELE, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 671–679, 1997.

RUBIO, J. Environmental applications of the flotation process. **In: Castro, S.H., Vergara, F., Sanchez, M. (Eds.), Effluent Treatment in the Mining Industry.** University of Concepción, Chile, p. 335–364, 1998a.

RUBIO, J. Unconventional Flocculation e Flotation. **In: Ralston, J.; Miller, J.; Rubio, J. (Editors), Fundamentals to Applications, Proceedings from Strategic Conference and Workshop**, Hawai, p. 17 – 23, 2003.

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

RUBIO, J.; CAPPONI, F.; RODRIGUES, R. T.; MATIOLO, E. Enhanced flotation of sulfide fines using the emulsified oil extender technique. **International Journal of Mineral Processing**, v. 84, p. 41–50, 2007.

RUBIO, J.; CARISSIMI, E.; ROSA, J. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recents trends in Brazil. **International Journal of Enviroment and Pollution,** v. 30, n. 2, p. 193 – 207, 2007.

SAULNIER, P.; SAULNIER, P.; LACHAISE, J.; MOREL, G.; GRACIAA, A. Zeta potential of air bubbles in surfactant solutions. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 182, n. 2, p. 395–399, 1996.

SAULNIER, P.; BOURIAT, P.; MOREL, G.; LACHAISE, J.; GRACIAA, A. Zeta potential of air bubbles in solutions of binary mixtures of surfactants (mono distributed nonionic/anionic surfactant mixtures). **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 200, n. 1, p. 81–85, 1998.

SCHNEIDER, I.A.H., SMITH, R.W., RUBIO, J. The separation of soybean protein suspensions by dissolved air flotation. **Journal of Resource Environmental Biotechnology 1**, p. 47–64, 1995.

SCHRAMM, L.L.; SMITH, R.G. Two classes of anionic surfactants and their significance in hot water processing of oil sands. **Canadian Journal of Chemical Engineering,** v. 65, n. 5, p. 799–811, 1987.

SCHRAMM, L.L.; STASIUK, E.N.; TURNER, D. The influence of interfacial tension in the recovery of bitumen by water-based conditioning and flotation of Athabasca oil sands. **Fuel Processing Technology,** v. 80, n.2, p. 101–118, 2003.

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

SEDDON, J.R.T.; ZANDVLIET, H.J.W.; LOHSE, D. Knudsen gas provides nanobubble stability. **Physical Review Letters,** v. 107, p. 116101, 2011.

SOBHY, A. **Cavitation nanobubble enhanced flotation process for more efficient coal recovery**. Ph.D Thesis - College of Engineering-University of Kentucky, Kentucky, 2013.

SOBHY, A.; TAO, D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. **International Journal of Mineral Processing,** v. 124, p. 109–116, 2013a.

SOBHY, A.; TAO, D. High-efficiency nanobubble coal flotation. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 33, p. 242–256, 2013b.

SOLARI, J. A. **Selective dissolved air flotation of fine mineral particles.** Doctor thesis, University of London – Imperial College, 292 p., 1980.

SOLARI, J.A., GOCHIN, R.J. Fundamental aspects of microbubbles flotation. **In: Ralston, J., Laskowski, J.S. (Eds.), Colloid Chemistry in Mineral Processing. Development in Mineral Processing**, v. 12, p. 395–418, 1992.

SOLOMONS, G.T.W. **Organic chemistry.** New York: John Wiley & Sons, 6.ed., p.899 – 962, 1996.

SOMASUNDARAN, P.; LEE, H. K.; SHCHUKIN, E. D.; WANG, J. Cohesive force apparatus for interactions between particles in surfactant and polymer solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 266, n. 1–3, p. 32–37, 2005.

SILVA GOMES, C. R. Optimização da produção do Nitrobenzeno e da Anilina. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia – FEUP, Porto, Portugal, 2010.

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

SIVAMOHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing – A reviewe. **International Journal of Mineral Processing,** v. 28, p. 247 – 288, 1990.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 577 – 585, 2003.

STOCKELHUBER, K. W. *et al.* Rupture of Wetting Films Caused by Nanobubbles. **Langmuir**, v. 20, p. 164-168, 2004.

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

TAKAHASHI, M. Potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas–water interface. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 109, p. 21858–21864, 2005.

TASAKI, T.; WADA, T.; BABA, Y.; KUSISAKI, M. Degradation of Surfactants by an Integrated Nanobubbles/VUV Irradiation Technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 9, p. 4237–4244, 2009.

TECNOMUNDO – Nove objetos cotidianos que usam nanotecnologia. Disponível em : < http://www.tecmundo.com.br/nanotecnologia/23661-9-objetos-cotidianos-que-usam-nanotecnologia.htm >. Acesso em: 27 de Junho de 2014.

TRAHAR, W. J. A rational interpretation of role of particle size in flotation, **International Journal of Mineral Processing**, v. 2, p. 289 – 327, 1981.

TSAI, J.C.; KUMAR, M.; CHEN, S – Y.; LIN, J – G. Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater. **Separation and Purification Technology,** v. 58 , p. 61–67, 2007.

UDDIN, S.; JIN, L.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J. A. An apparatus to measure electrical charge of bubble swarms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 389, p. 298–305, 2013.

“Ullman’s Enciclopedia of Industrial Chemistry"; 5th Edition; completamente revisada; VCH Publishers; New York; p. 317-381, 1987.

USHIKUBO, F.Y.; FURUKAWA, T.; NAGAKAWA, R.; ENARI, M.; MAKINO, Y.; KAWAGOE, SHIINA, T.; OSHITA, S. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 361, p. 31–37, 2010.

USUI, S.; SASAKI, H. Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 65, n.1, p. 36–45, 1978.

USUI, S.; SASAKI, H.; MATSUKAWA, H. The dependence of zeta potential on bubble size as determined by the Dorn effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 81, n.1, p. 80–84, 1981.

WEBER, M.E., PADDOCK, D. Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers, **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 94, p. 328-335, 1983.

WEIHONG, J.; REN, S.; HU, B. Effect of Water Chemistry on Zeta Potential of Air Bubbles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 5828 – 5837, 2013.

WEIJS, J.H.; LOHSE, D. Why surface nanobubbles live for hours. **Physical Review Letters**, v.108, p. 104501, 2012.

WILMER, J. L.; ROSENKRANZ, H. S.; PET-EDWARDS, J. On the carcinogenicity of aniline. **Environmental Mutagenesis,** v. 6, n. 5, p. 629–632,1984.

WITTCOFF, H.A.; REUBEN, B.G. **Industrial organic chemicals. New York: John Wiley & Sons**, cap.13, p.359-379, 2004.

WU, Z.; CHEN, H.; DONG, Y.; MAO, H.; SUN, J.; CHEN, S.; CRAIG, V. S. J.; HU, J. Cleaning using nanobubbles: Defouling by electrochemical generation of bubbles. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 328, n.1, p. 10–14, 2008.

WU, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, G.; SUN, J.; ZHANG, Y.; LI, M.; HU, J. Nanobubbles influence on BSA adsorption on mica surface. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, p. 990 – 995, 2006.

YAMASAKI, K.; UDA, K.; CHUHJOH, K. **Wastewater treatment method and wastewater treatment equipment.** US007641802B2, 14 p., jan. 5, 2010.

YAMASAKI, K.; UDA, K.; CHUHJOH, K. **Wastewater treatment device.** US7329341, 15 p., feb. 12, 2008.

YANG, C.; DABROS, T.; LI, D.; CZARNECKI, J.; MASLIYAH, J.H. Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 243, n. 1, p. 128–135, 2001.

YANG, S.; TSAI, P.; KOOIJ, E.S.; PROSPERETTI, A.; ZANDVLIET, H.J.W.; LOHSE, D. Electrolytically generated nanobubbles on highly orientated pyrolytic graphite surfaces. **Langmuir,** v. 25, p. 1466-1474, 2009.

YOON, R.H.; YORDAN, J.L. Zeta-potential measurements on microbubbles generated using various surfactants. **Journal of Colloids and Interface Science**. v. 113, n. 2, p. 430–438, 1986.

YOON, R.H., LUTTRELL, G.H. The effect of bubble size on fine particle flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, p. 101–122, 1989.

YOSHIMURA, K.; MACHIDA, S.; MASUDA, F. Biodegradation of long chain alkylamines. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 99, p. 238-241, 1980.

ZABEL, T. Flotation in water treatment. **In: Mavros, P., Matis, K.A. (Eds.), Innovations in Flotation Technology.** Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, MA, 1992.

ZIMMERMAN, W.B.; TESAR, V.; BANDULASENA, H.C. Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, p. 350–356, 2011.

ZIMMERMAN, W.B.; TESAR, V.; BUTLER, S.; BANDULASENA, H.C.H. Microbubble generation. **Recent Patents on Engineering**, v. 2, p.1–8, 2008.

ZIMMERMAN, W.B.; HEWAKANDAMBY, B. N.; TESAŘ, V.; BANDULASENA, H.C.H.; OMOTOWA, O. A. On the design and simulation of an airlift loop bioreactor with microbubble generation by fluidic oscillation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, p.215–27, 2009.

ZHANG, X.H.; WU, Z.H.; ZHANG, X.D.; LI, G.; HU, J. Nanobubbles at the interface of HOPG and ethanol solution. **Internacional Journal of Nanoscience,** v. 3, p. 399-407, 2005.

ZHANG, X.H.; KHAN, A.; DUCKER, W.A. A nanoscale gas state. **Physics Review Letters,** v. 98, p.136101, 2007.

ZHOU, Z.A.; XU, Z.; FINCH, J.A.; HU, H.; RAO, S.R. Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, p. 139–149, 1997.