

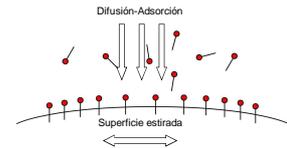
## Viscosidad en el film inter-burbuja

- La estructura molecular de los espumantes (grupo OH) les permite generar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, produciendo un "ordenamiento local" de agua en torno a la burbuja. Esto aumenta la viscosidad de la película asociada a la burbuja. En el caso del film atrapado entre dos burbujas prontas a coalescer, el aumento en la viscosidad retardaría su drenaje y adelgazamiento

## Viscosidad dilacional

- Los gradientes de tensión superficial generados al estirar una película de líquido se pueden reducir por mecanismos de difusión-adsorción de tenso-activo
- Cuando esto ocurre se dice que la superficie tiene propiedades visco-elásticas

$$\eta_d = \frac{d\gamma}{d \ln A / dt}$$



## Esfuerzo total (stress)

- Cuando una superficie es deformada, aparecen fuerzas internas (esfuerzo) como reacción al estímulo externo
- El esfuerzo (stress) puede verse como la resistencia de la película a la deformación y considera en su definición componentes elásticos y viscosos

## Esfuerzo total (stress)

- El esfuerzo total ( $\tau$ ) para una deformación local ( $\epsilon$ ) se define como

$$\tau = E \cdot \epsilon + \eta_d \cdot \dot{\epsilon}$$

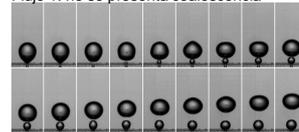
- Si la velocidad de deformación es alta, el sistema no tiene tiempo para realizar procesos de difusión-adsorción, la viscosidad dilacional tiende a cero y el esfuerzo total es puramente elástico

## Esfuerzo total (stress)

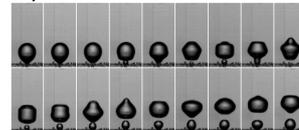
- Para deformaciones más lentas se tienen ambos componentes, no obstante, a medida que aumenta el tamaño de las moléculas tenso-activas, se puede esperar que el componente viscoso se haga cada vez menos importante
- El esfuerzo en sistemas "limpios", i.e., solvente puro, es igual a cero ya que tanto la elasticidad como la viscosidad dilacional son igual a cero

## Estudio de coalescencia

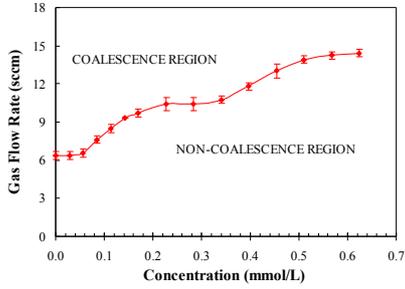
Flujo 1: no se presenta coalescencia



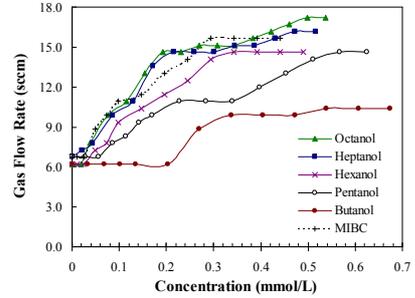
Flujo 2: se observa coalescencia



### Estudio de coalescencia



### Estudio de coalescencia



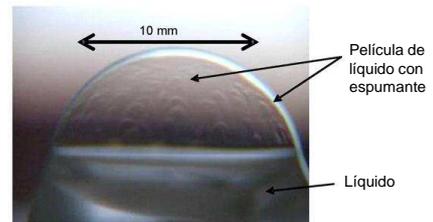
### Efecto Marangoni

- Gradientes en tensión superficial son contrarrestados por un flujo de líquido que tiende a restaurar la condición inicial



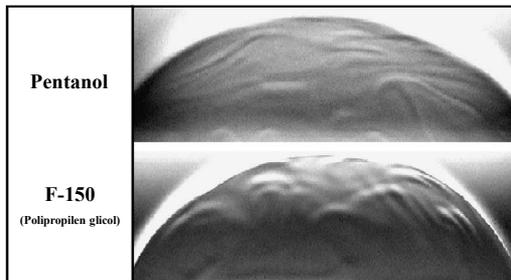
### Efecto Marangoni

- Esto también ocurre en la superficie de las burbujas

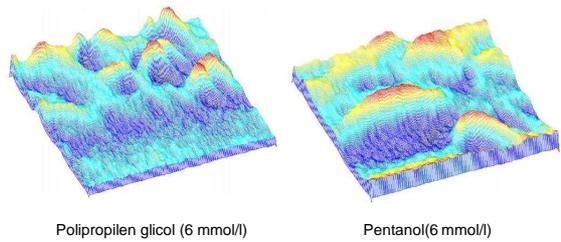


### Efecto Marangoni

- Los flujos generados por efecto Marangoni dependen del tipo de espumante utilizado

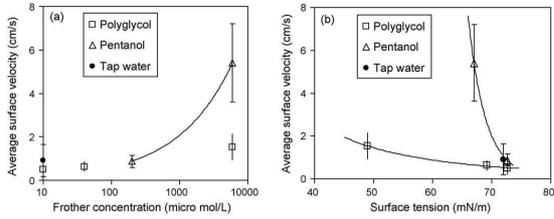


### Efecto Marangoni



## Efecto Marangoni

- La velocidad superficial aumenta con la concentración de espumante y con la diferencia de tensión superficial ( $c/r$  a la solución pura, i.e., agua sin espumante)



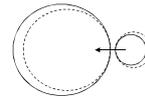
Acuña et al. 2005

## Espumas: evolución de Ostwald

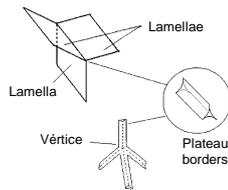
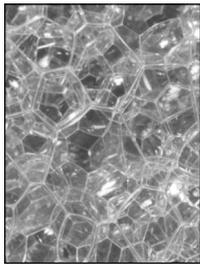
- Si se tiene dos burbujas adyacentes de distinto tamaño, la menor de ellas tendrá una mayor presión interna (ec. Young-Laplace)

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

- Si, además, el gas dentro de las burbujas es soluble en el la fase líquida, entonces se puede presentar difusión del mismo desde la burbuja de menor a la de mayor tamaño



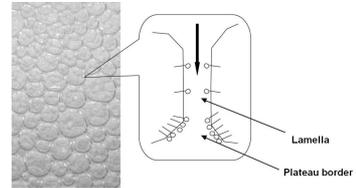
## Estructura de espumas



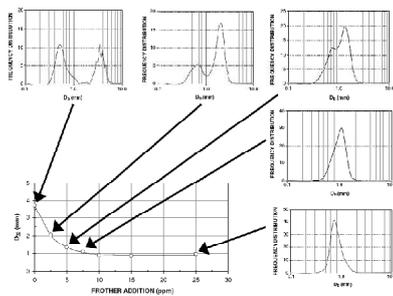
- Lamella: película o film de líquido entre dos burbujas adyacentes.
- Plateau border: intersección de tres lamellae.
- Vértice: intersección de cuatro plateau borders.

## Efecto Marangoni y espumas

- El efecto Marangoni también contribuye a la estabilización de espumas
- Burbujas grandes tienden a crecer a costa de la desaparición de burbujas pequeñas (Ostwald)
- Al desaparecer las burbujas pequeñas se libera el espumante de su superficie, el cual dreña a través de los canales conocidos como "Plateau borders"

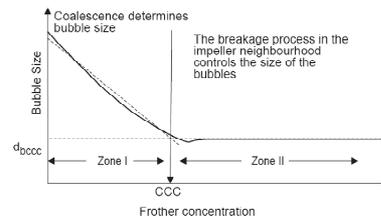


## Reducción del tamaño de burbuja



## Concentración crítica de coalescencia (CCC)

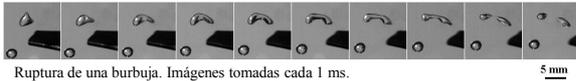
- Concentración de espumante a la cual la reducción de tamaño de burbuja se hace asintótica a un valor mínimo producto de la reducción de coalescencia en el sistema. Por sobre esta concentración las burbujas pueden reducir un poco más su tamaño debido a ruptura



Grau et al. 2005

### Ruptura

- La prevención de coalescencia no es el único mecanismo para generar burbujas de tamaño pequeño. Producto de los niveles de turbulencia en una celda de flotación se puede presentar ruptura de burbujas



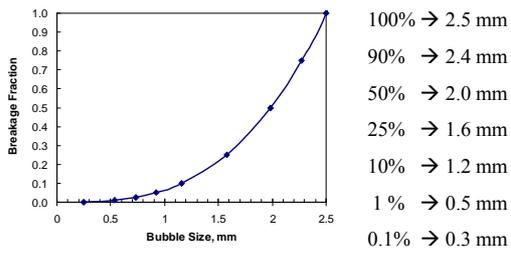
Ruptura de una burbuja. Imágenes tomadas cada 1 ms.

### Fracción ruptura

- Cuando dos burbujas coalescen, el tamaño de la nueva burbuja queda definido por los tamaños de las burbujas iniciales. En el caso de burbujas generadas por ruptura, éstas pueden ser de diferentes tamaños:

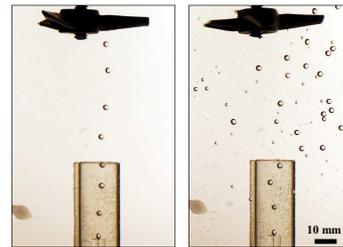
$$\text{fracción ruptura} = \frac{\text{Vol burbuja 'hija'}}{\text{Vol burbuja original}}$$

### Fracción ruptura



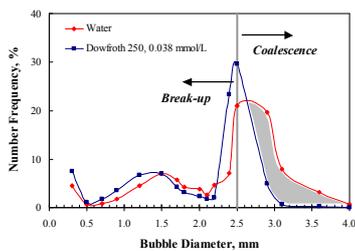
$$\text{fracción ruptura} = \frac{\text{Vol burbuja 'hija'}}{\text{Vol burbuja original}}$$

### Espumantes y ruptura de burbujas



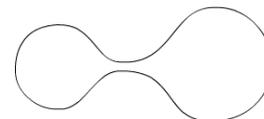
### Espumantes y ruptura de burbujas

- El espumante no previene la ruptura de burbujas, pero sí afecta la forma en que éstas se rompen (fracción ruptura)

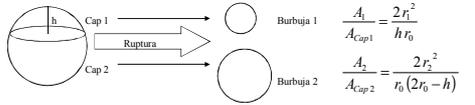


### Espumantes y ruptura de burbujas

- Previo a la ruptura, las burbujas deben deformarse. Esta deformación, si es lo suficientemente rápida, produce un gradiente de concentración superficial de espumante y con esto un gradiente de tensión superficial asociado a la diferencia de presiones internas entre las burbujas "hijas"



### Espumante y ruptura de burbujas

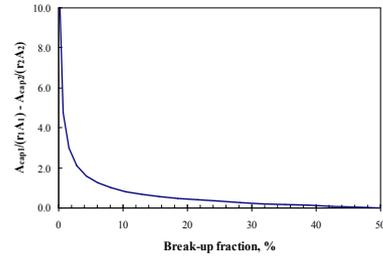


$$\Delta P = 2 \left( \frac{\gamma_1}{r_1} - \frac{\gamma_2}{r_2} \right) \Rightarrow \gamma = \gamma_0 - k_y \Gamma \Rightarrow \Delta P = 2 \left( \frac{\gamma_0 - k_y \Gamma_1}{r_1} - \frac{\gamma_0 - k_y \Gamma_2}{r_2} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1 &= \frac{A_{cap1}}{A_1} \Gamma^* \\ \Gamma_2 &= \frac{A_{cap2}}{A_2} \Gamma^* \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta P = 2 \left( \frac{\gamma_0 - \gamma_0}{r_1} - \frac{\gamma_0 - \gamma_0}{r_2} \right) - 2k_y \Gamma^* \left( \frac{A_{cap1}}{r_1 A_1} - \frac{A_{cap2}}{r_2 A_2} \right)$$

$$\Delta P_{frother} = \Delta P_{water} - 2k_y \Gamma^* \left( \frac{A_{cap1}}{r_1 A_1} - \frac{A_{cap2}}{r_2 A_2} \right)$$

### Espumante y ruptura de burbujas



$$\Delta P_{frother} = \Delta P_{water} - 2k_y \Gamma^* \left( \frac{A_{cap1}}{r_1 A_1} - \frac{A_{cap2}}{r_2 A_2} \right)$$

### Espumante y ruptura de burbujas

- $k_y$  corresponde al cambio en tensión superficial con la concentración superficial de espumante y  $\Gamma^*$  es la concentración superficial de espumante de la burbuja "madre" previo a la ruptura
- La diferencia de presión entre burbujas "hijas" es siempre menor en presencia de espumante, comparado al caso de agua pura. Esto favorece además la ruptura asimétrica

### Espumantes y espumación

- Se define el índice de espumación dinámica (DFI) como el incremento en tiempo de retención del aire ( $rt$ ) que se produce al agregar espumante al sistema.

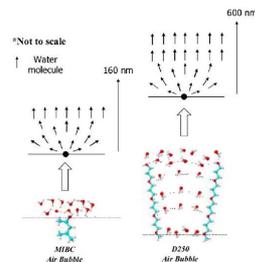
$$DFI = \left( \frac{\partial rt}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

- $rt$  (retention time) es el tiempo medio de vida de una burbuja, i.e., lo que demora en pasar a través del líquido y la espuma.

### Espumantes y espumación

Espumante	DFI, s L/mol
Pentanol	5.517
Hexanol	33.779
Heptanol	40.867
MIBC	36.991
Dowfroth 250	208.000

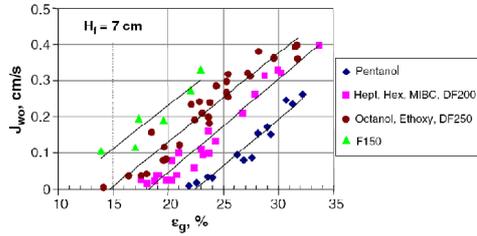
### Espesor de film de burbuja



Esp.	$J_w$ (cm/s)	$\delta$ (nm)
MIBC:	0.18	<160
D250:	0.25	600

Finch et al., 2006

## Arrastre de agua a la espuma



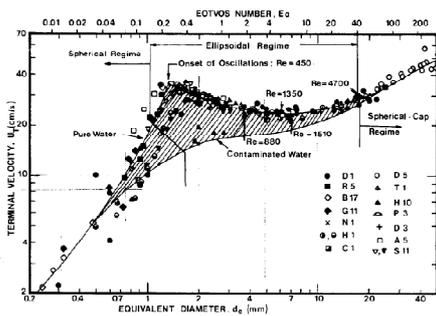
Finch et al., 2006

## Espumantes y movimiento de burbujas

- Los espumantes no sólo ayudan a producir burbujas pequeñas y espuma estable, sino que también afectan la forma de las burbujas y la manera en que éstas se mueven en un líquido
- En la caracterización del movimiento y forma de las burbujas se suele utilizar el número adimensional de Eótvos:

$$Eo = \frac{g(\rho_{\text{liquido}} - \rho_{\text{aire}})d_{eq}^2}{\gamma}$$

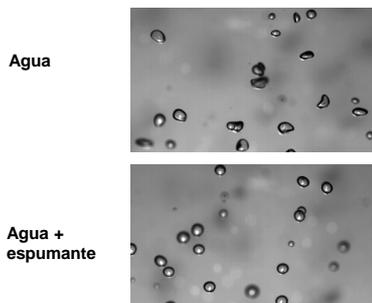
## Espumantes y velocidad de ascenso



## Regimenes según número Eo

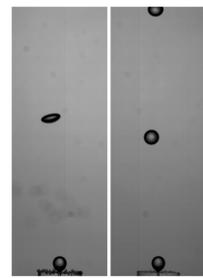
- Régimen de fuerzas viscosas** ( $Eo < 0.25$ ): La acumulación de espumante en la superficie de la burbuja, junto con su movimiento inducen gradientes de tensión superficial y efecto Marangoni. La burbuja se comporta como una esfera rígida. Rango de tamaños:  $d < 1$  mm
- Régimen de tensión superficial** ( $0.25 < Eo < 40$ ): La presencia de espumante reduce la variación en forma de las burbujas, haciéndolas casi esféricas. La velocidad de las burbujas es inferior a la velocidad encontrada en sistemas limpios (sin espumantes). Rango de tamaños:  $1 < d < 6$  mm. Las burbujas en flotación caen en uno de estos dos casos.
- Régimen de fuerzas inerciales** ( $Eo > 40$ ): La inercia del sistema reduce el impacto de la tensión superficial en el movimiento de burbujas. Las burbujas pueden incluso perder forma definida. Rango de tamaños:  $d > 6$  mm.

## Espumantes y forma de burbujas

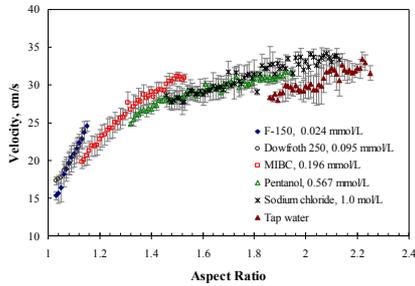


## Espumantes y forma de burbujas

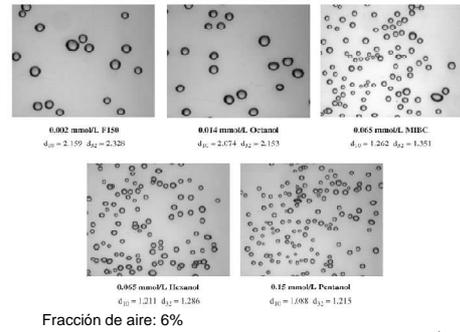
En presencia de espumantes las burbujas tienden a ser más esféricas y a ascender más lento que si estuvieran sólo en agua. Se tiene como consecuencia que el tiempo de residencia de las burbujas en la pulpa se ve afectado por los espumantes.



## Forma y velocidad de ascenso



## Forma y velocidad de ascenso



Azgorri et al., 2007

## Resumen

- Los espumantes (tenso-activos) reducen la tensión superficial del líquido
- Tienen un efecto en la prevención de coalescencia, producto del esfuerzo total, efecto Marangoni y viscosidad dentro del film
- Afectan la forma en que se rompen las burbujas.
- Estabilizan la forma de las burbujas, haciéndolas más esféricas
- Asocian una película (film) de líquido a la burbuja que afecta la cantidad de agua que éstas llevan a la espuma
- Afectan el movimiento de las burbujas: velocidad de ascenso

## Doble capa eléctrica

- En una partícula mineral en contacto con un líquido se desarrolla una carga eléctrica superficial que es compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa (capa Stern). Entre esta capa y el seno del líquido se genera una capa difusa que, en conjunto con la capa Stern, forma la denominada **doble capa eléctrica**.

