

CETEM

**Centro de Tecnologia Mineral
Ministério da Ciência e Tecnologia**

Coordenação de Processos Mineraiis – COPM

Química de Superfície na Flotação

Marisa Bezerra de Mello Monte

Antônio Eduardo C. Peres

Rio de Janeiro

Agosto/2010

CCL00320010

**Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª Edição – Capítulo 10 – pág. 399–461.
Editores: Adão B. da Luz, João Alves Sampaio e
Silvia Cristina A. França.**

QUÍMICA DE SUPERFÍCIE NA FLOTAÇÃO

Marisa Bezerra de M. Monte

Engenheira Química pela UFRJ, Doutora
pela PEMM-COPPE-UFRJ
Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

Antônio Eduardo C. Peres

Engenheiro Metalúrgico pela UFMG, Doutor pela
University of British Columbia - Canadá
Professor Titular da UFMG

INTRODUÇÃO

A química de interfaces e de sistemas coloidais desempenha um papel importante na tecnologia mineral. A flotação em espuma é um exemplo de química de superfície aplicada, pelo qual minerais podem ser separados de outros minerais, dispersos em uma solução aquosa, contendo, entre outros, agentes tensoativos que controlam suas propriedades de superfície para uma separação efetiva. Na prática, isto é levado a efeito por meio da adição de surfatantes a uma polpa de minério cominuído. Na etapa seguinte, por dispersão de uma fase gasosa na célula de flotação, as partículas de certo(s) mineral(ais) prendem-se às bolhas de ar e são conduzidas por elas à camada de espuma, onde são recolhidas sob a forma de uma espuma rica em determinado(s) mineral(ais).

O principal objetivo da adição de surfatantes é o recobrimento da superfície mineral, tornando-a hidrofóbica. Os minerais hidrofobizados apresentam uma fraca afinidade pela água e conseqüentemente podem ser ligados às bolhas de ar e separados dos demais.

A separação por flotação é caracterizada pelo envolvimento das fases sólida, líquida e gasosa. Desse modo, para a compreensão desse processo, é necessário estudar as propriedades físico-químicas de superfície, estabelecendo a natureza e a ligação entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido. Neste particular, a aplicação dos princípios da termodinâmica de interfaces tem contribuído para o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo.

O conceito de energia livre superficial fornece uma base satisfatória para explicar a maioria dos fenômenos que são pertinentes ao processo de flotação. Evidências experimentais dentro dos princípios da fragmentação indicam que sólidos duros geralmente apresentam energia superficial mais elevada do que os friáveis, requerendo uma maior quantidade de energia para romper as forças de ligação existentes antes da formação das superfícies. A energia livre superficial dos sólidos deve ser considerada, pois o cálculo da mesma permite ainda avaliar a hidrofobicidade bem como outros parâmetros de molhabilidade.

As partículas finas produzidas durante o processo de fragmentação aderem umas às outras, por meio de forças eletrostáticas e de van der Waals. Dessa forma, são poucas as etapas do processo de beneficiamento realizadas a seco, a água é o meio de dispersão mais econômico. Conseqüentemente é importante avaliar a reatividade da superfície dessas partículas, gerada pela quebra da periodicidade regular da rede cristalina dos sólidos, com as moléculas de água, ou seja, a natureza da interface mineral-água.

Em comparação com o interior do cristal, aqueles da camada mais externa apresentam forte tendência de interação com outras espécies químicas normalmente presentes na polpa. Esta interação é a causa principal dos fenômenos de adsorção que ocorrem na interface mineral-água. Estes fenômenos podem ser de natureza química, ocasionando a formação de novos compostos na superfície do mineral. Em outras situações, forças de origem física, eletrostáticas, por exemplo, são predominantes. As propriedades elétricas das interfaces são estudadas com auxílio do modelo da dupla camada elétrica-DCE.

As diversas ferramentas disponíveis nessa área de estudo podem explicar a ação de surfatantes em alguns sistemas minerais bem como projetar reagentes capazes de fornecer maior efetividade ao aproveitamento de minerais valiosos. A estreita colaboração entre os estudiosos dos fundamentos e os que se dedicam a resolver os problemas na indústria mineral mais imediato, gerados pela prioridade econômica, pode ajudar a vencer com maior rapidez os desafios tecnológicos impostos aos pesquisadores.

TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA

As propriedades dos minerais influenciam e determinam as características das interfaces sólido-líquido e sólido-gás. As ligações químicas entre as interfaces são uma consequência direta das ligações existentes dentro de cada fase e da estrutura eletrônica dos átomos que participam dessas interações. Nesta seção são apresentados somente alguns aspectos relevantes sobre a estrutura cristalina dos sólidos e do tipo de ligação química que os mantêm unidos para a interpretação dos fenômenos de superfície que serão mencionados neste capítulo.

A estrutura cristalina e a reatividade dos sólidos dependem da geometria do arranjo dos átomos constituintes, que por sua vez depende do tamanho dos mesmos e da natureza de ligação que os mantêm unidos. Há três tipos principais de ligação interatômica:

covalente - entre átomos onde os elétrons são compartilhados entre os núcleos (ligação forte e orientada);

iônica - entre átomos os quais um aceita elétron e outro doa elétron (ligação forte e não-orientada);

metálica - entre átomos doadores de elétrons (ligação forte, não-orientada).

Além disso, existe uma ligação fraca, que mantém as moléculas unidas, mesmo quando as suas ligações primárias entre os átomos (mencionadas acima) estão completamente saturadas, denominada ligação residual (forças de van der Waals). Ela manifesta-se na coesão das moléculas presentes nos líquidos ou em cristais. As características das ligações mencionadas foram descritas por Gaudin *et al.*, (1957).

Entre todas as forças que desempenham algum papel no estado molecular, as de van der Waals são, sem dúvida, as mais fracas, embora provavelmente sejam as mais universais. Diferentemente da ligação covalente, que está associada a uma troca de elétrons e, conseqüentemente, envolve altas energias (da ordem de 100 kcal/mol), a ligação de van der Waals pode operar a distâncias onde existe pequeno ou mesmo nenhum recobrimento ou troca de elétrons e, em geral, é associada a energias menores (da ordem de 1 a 10 kcal/mol). Existem, pelo menos, quatro tipos de forças que contribuem para a ligação de van der Waals (Companion, 1932).

A primeira força, do tipo atrativa, leva ao que se chama energia de orientação e está presente em arranjos moleculares cujas partículas constituintes possuem um momento de dipolo elétrico permanente como, por exemplo, as moléculas de HCl, NH₃, H₂O, sendo a contribuição para a energia total de van der Waals relativamente pequena (*Keeson*).

O segundo tipo de força atrativa é aquela entre um dipolo permanente e um dipolo induzido conhecida por energia de indução, também uma contribuição relativamente pequena (*Debye*).

O terceiro tipo de força atrativa, que leva à energia de dispersão, explica o comportamento dos gases nobres e, ao mesmo tempo, vem a ser a maior contribuição à atração de van der Waals (dipolo instantâneo que pode induzir um outro dipolo instantâneo que flutua em fase com o primeiro, à medida que os elétrons se movem ao redor do núcleo) (*London*).

A quarta força, necessariamente grande e repulsiva, torna-se efetiva quando duas nuvens eletrônicas de cada átomo ou molécula, que estão interagindo, começam a se interpenetrar, sendo a mesma força que, nos cristais iônicos, contrabalança a atração eletrostática na distância interiônica de equilíbrio (*Born*).

A Tabela 1 apresenta as ordens de grandeza relativas das contribuições de orientação, indução e dispersão de London à atração total de van der Waals. Verifica-se que as energias de orientação, como era de se esperar, aumentam à proporção que o momento de dipolo elétrico da molécula aumenta. Em todos os casos, as energias de dispersão de London predominam e para moléculas semelhantes (e somente para elas) aumentam com o número de elétrons (Companion, 1932).

A ligação química em muitas substâncias cristalinas representa uma combinação de dois ou mais tipos mencionados acima, ou um tipo de ligação predominante em certos planos do cristal. Não se pode deixar de mencionar, também, a ligação de hidrogênio orientada em determinados cristais. A ligação fraca peculiar que mantém um átomo ávido por elétrons de uma segunda molécula, i.e., a ponte de hidrogênio, não se encaixa facilmente nas categorias de iônica, covalente, ou de van der Waals. Embora as pontes de hidrogênio caiam na mesma faixa de energia que as interações de van der

Waals (menos que 10 kcal/mol) elas parecem se formar em direções preferenciais, contrastando com o caráter não-orientado das ligações de van der Waals.

Tabela 1 – Contribuições para a energia de atração de van der Waals no vácuo para vários pares de moléculas a 293K (Israelachvili,1991).

Molécula	Coeficiente de energia (10^{-79} J.m^6)			
	μ dipolo permanente (D^*)	Energia de orientação	Energia de indução	Energia de dispersão de London
Ne-Ne	0	0	0	4
CH ₄ -CH ₄	0	0	0	102
HCl-HCl	1,08	11	6	106
HBr-HBr	0,78	3	4	182
HI-HI	0,38	0,2	2	370
NH ₃ -NH ₃	1,47	38	10	63
H ₂ O-H ₂ O	1,84	96	10	33

* $1D = 3,336 \times 10^{-39} \text{ C.m.}$

Para encontrar uma relação entre a hidrofobicidade e o tipo de ligação, Gaudin *et al.*, (1957) classificaram os sólidos cristalinos de acordo com a sua ligação dominante. Eles propuseram que a ausência de flotabilidade natural de um sólido é decorrente da formação de fraturas ou superfícies de clivagem formadas com base no rompimento das ligações primárias interatômicas. Quando, em um sólido, as ligações residuais são dominantes, a quebra desta partícula gera uma superfície não-iônica, praticamente indiferente ao contato com água. Isto é, os átomos nos planos com ligações residuais dominantes (ex: cristais moleculares de parafina) não reagem com a água e são completamente apolares.

A estrutura cúbica da pirita assemelha-se à do NaCl, considerando-se que íon Cl^- é substituído pelo grupo S-S. Neste caso, as ligações químicas são predominantemente covalentes. É atribuído a estas ligações, o caráter hidrofóbico da superfície da pirita em comparação com os minerais unidos por ligações não covalentes, tais como a halita (NaCl) e silvita (KCl) (Liu e Somasundaram, 1994). Além disso, um sólido unido por este tipo de ligação (dominante), mesmo após sua quebra, poderia ser menos polarizável que um sólido iônico. No entanto, como as ligações covalentes na pirita não são simétricas - como é caso de moléculas de hidrocarbonetos - a mesma poderia ser mais hidrofílica que, por exemplo, o carvão.

As substâncias salinas interagem fortemente com a água, mediante as forças polares além das forças de dispersão, o que lhes confere um caráter hidrofílico. Segundo Gaudin *et al.* (1957) somente os compostos iônicos são definitivamente hidrofílicos. Por isto, existe um grupo de compostos onde não se vê uma relação direta entre o tipo de ligação e o caráter hidrofílico/hidrofóbico, o que pode ser estendido aos metais e sulfetos. Isto também poderia ser dito para a estrutura cristalina. Por exemplo,

AgCl é hidrofóbico e forma um cristal parecido com a esfalerita que, por si mesma, é hidrofílica. Outro exemplo, NaCl é hidrofílico e AgCl é hidrofóbico, embora ambos apresentem a mesma estrutura cristalina. Pode-se depreender, com base no mencionado acima, que a polaridade e a capacidade de ionização, não a estrutura cristalina, são os parâmetros principais para a previsão da hidrofobicidade de sólidos. A polaridade, por exemplo, pode ser inerente ao sólido, como também, talvez, o resultado da reação das espécies presentes na superfície do sólido com a água e outros constituintes do ar. Dessa forma, reatividades diferentes são previstas para óxidos, sulfetos e metais. Discussões mais detalhadas sobre as características hidrofílicas/hidrofóbicas devido às modificações nas estruturas de minerais são apresentadas por Leja, (1982) e Forslind e Jacobsson, (1975).

A reação química entre as moléculas de água e a superfície do sólido leva à formação dos grupamentos hidroxila (OH^-) e óxido (O^{2-}), dependendo da natureza da superfície. A adsorção química da água na superfície do sólido é função do tempo e, para alguns sistemas especialmente óxidos, a cinética é bem conhecida. Por conseguinte, a hidrofobicidade de sólidos, quando influenciada pela adsorção da água, é também função do tempo. A reação entre as superfícies dos sólidos e o oxigênio é uma razão de ausência de hidrofobicidade da mesma, pois o radical O^{2-} pode reagir com as moléculas da água formando o grupamento monovalente OH^- .

TERMODINÂMICA DE INTERFACES, DEFINIÇÕES E CONCEITOS

Os potenciais termodinâmicos (que são funções de estado) mais frequentemente desenvolvidos para sistemas *bulk* (no interior de uma única fase) são deduzidos a partir da energia interna, U , (Smith e van Ness, 1995) e das variáveis seguintes:

$$U = F + TS \quad [1]$$

$$dU = TdS - pdV \quad [2]$$

Como a Equação [1] é uma equação de estado, é possível definir outras funções de estado para a fase *bulk*, combinando-se a variável de estado U com outras variáveis de estado. Usualmente essas funções incluem a entalpia H :

$$H = U + PV \quad [3]$$

$$dH = TdS + Vdp \quad [4]$$

a energia livre de Helmholtz:

$$F = U - TS \quad [5]$$

$$dF = -SdT - pdV \quad [6]$$

e a energia livre de Gibbs (entalpia livre) :

$$G = F + PV = U - TS = PV \quad [7]$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad [8]$$

Onde: T é a temperatura absoluta, P é a pressão, S é a entropia e V é o volume. Os parâmetros T e P são variáveis intensivas (independem das quantidades do sistema) enquanto S, V e U são variáveis extensivas que dependem da quantidade de material envolvida, isto é, do tamanho do sistema considerado.

As funções termodinâmicas, que são normalmente desenvolvidas para sistemas *bulk*, omitem variáveis, as quais estão especificamente associadas aos campos gravitacionais, magnéticos, elétricos e às interfaces. Todo o sistema de mais de uma fase requer parâmetros adicionais para definição das condições da região de separação das mesmas.

Os parâmetros de superfície e os efeitos associados às cargas elétricas e ao potencial químico das espécies não podem ser desprezados. Assim, quando o sistema exigir outras variáveis que definam seu estado, além das coordenadas P, V, T, S, as expressões anteriores modificam-se (Macedo e Luiz, 1975) e a forma diferencial de U será, conforme a seguir:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i k_i dK_i \quad [9]$$

onde k_i e K_i constituem pares de coordenadas intensivas e extensivas. Por exemplo, se K_i for uma carga elétrica, k_i será um potencial elétrico. Caso importante é aquele em K_i é o número de moles da espécie i e k_i o potencial químico da espécie i . Neste caso, fazendo $K_i = n_i$,

$$a_i = \left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{S, V, n_j} = \mu_i \quad [10]$$

onde μ_i é chamado potencial químico da espécie química i .

Então, com a substituição direta da Equação [10] na expressão [9], tem-se que:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad [11]$$

Evidentemente, as propriedades das moléculas no interior de cada fase (fase *bulk*) são diferentes das propriedades das moléculas nas interfaces. Por exemplo, uma molécula no interior do líquido está rodeada de outras moléculas com as quais exerce forças atrativas. O transporte de moléculas do interior do líquido até a fase gasosa (vaporização) necessita de energia para vencer as forças coesivas no interior do líquido.

Dessa forma, parte destas ligações devem ser rompidas para levar uma molécula à superfície. Esta situação determina a existência de uma força atrativa direcionada ao interior da fase líquida e perpendicular à superfície. Esta força é chamada de tensão superficial. Conforme mencionado, é necessário fornecer energia ao sistema para aumentar a área interfacial.

A tensão superficial ou interfacial γ é definida termodinamicamente como o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área da superfície entre duas fases. A tensão γ , é medida em unidades de força por comprimento ($\text{N} \times \text{m}^{-1}$, $\text{dinas} \times \text{cm}^{-1}$).

Para um aumento infinitesimal na área interfacial, dA^s , o trabalho W associado é igual a:

$$dW_{\text{rev}}^s = \gamma dA^s \quad [12]$$

onde o sobrescrito denota a interface

Para sistemas envolvendo interfaces, os dois parâmetros adicionais devem ser considerados ao formular as equações termodinâmicas e para definir o estado do sistema: a área superficial A^s , uma variável extensiva e a tensão superficial γ , uma variável intensiva. Por esta razão, na Equação [11] pode ser incluído o trabalho correspondente à variação da área interfacial da Equação [12]. Assim tem-se:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA^s + \sum_i \mu_i dn_i \quad [13]$$

A combinação da Equação [13] com as funções de energia representadas nas Equações [4], [6] e [8] permite redefinir γ , de acordo com as expressões abaixo:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A^s} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A^s} \right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A^s} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A^s} \right)_{T,p,n_i} \quad [14]$$

Devido à faixa finita de ação das forças intermoleculares, uma interface poderia ser considerada como uma região de espessura finita por meio da qual a energia, densidade e outras propriedades termodinâmicas modificam-se gradualmente (Figura 1.a) (Koopal, 1992). Assim, a composição do sistema físico real seria apresentada por um determinado perfil, conforme exemplificado na Figura 1.b. No entanto, este perfil é simplificado no modelo, introduzindo um plano de superfície imaginário entre as duas fases *bulk*, sendo que, para reconhecer a presença da região interfacial, definiu-se uma quantidade denominada “excesso superficial”.

Para a superfície divisória, também chamada de plano de Gibbs, assume-se que há uma descontinuidade na densidade, massa, energia, entropia, força e composição molecular.

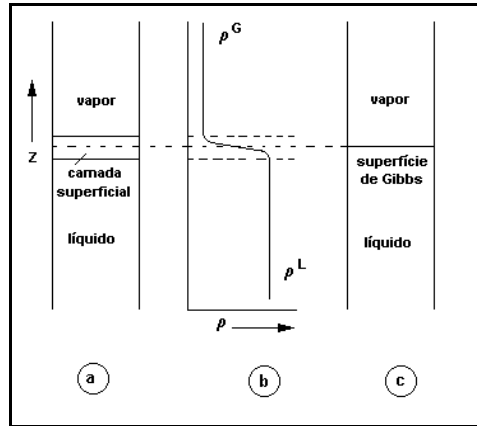


Figura 1 – a) Representação esquemática da superfície de um líquido puro; b) variação da densidade de adsorção na região interfacial; c) modelo de Gibbs da interface (Koopal, 1992).

Neste plano de Gibbs, definem-se dois volumes, V^α da fase α e V^β da fase β , de modo que:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad [15]$$

V^α e V^β estendem-se até o plano de Gibbs, assumindo que a região interfacial não tem volume, isto é, $V^s = 0$, numa região onde terminam as propriedades que caracterizam cada fase α e β . As outras propriedades extensivas, no entanto, são apresentadas pela soma de seus respectivos valores em cada parte do sistema. As variáveis intensivas, T , P , μ_i , são uniformes em cada uma das fases e na interface. Usando-se esses conceitos, qualquer variação da energia interna do sistema pode ser subdividida em uma variação da fase α :

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \gamma dA^s + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad [16]$$

da fase β :

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \gamma dA^s + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad [17]$$

da energia de superfície (“excesso superficial”)

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \gamma dA^s + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad [18]$$

A Equação [18] é obtida subtraindo as Equações [16] e [17] da Equação [13]. A condição de equilíbrio interno $dU=0$ assegura que $T^\alpha = T^\beta = T^s = T$; $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^s = \mu_i$ e $p^\alpha = p^\beta = p$. Esta última relação implica em uma interface plana. A partir da integração da Equação [18], considerando-se as variáveis intensivas constantes, obtém-se a função característica para a energia de superfície:

$$U^s = TS^s + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad [19]$$

Da mesma forma que para a *fase bulk*, outras funções de estado podem ser obtidas para a superfície. A entalpia de superfície é obtida substituindo o termo pV por γA^s :

$$H^s = U^s - \gamma A = TS^s + \sum_i \mu_i n_i^s \quad [20]$$

A energia de superfície de Helmholtz é definida pelo modo convencional:

$$F^s = U^s - TS^s = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad [21]$$

A energia de superfície de Gibbs pode se definida como:

$$G^s = U^s - TS^s - \gamma A = F^s - \gamma A = \sum_i \mu_i n_i^s \quad [22]$$

Pela Equação [21], γ pode ser identificada como:

$$\gamma = \frac{F^s - \sum_i \mu_i n_i^s}{A} = f^s - \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad [23]$$

onde $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A^s}$ e representa a densidade de adsorção das espécies i na interface.

Para líquidos puros:

$$\gamma = f^s = \frac{F^s}{A^s} \quad [24]$$

mas sempre que houver outro componente presente no sistema, isto é, soluto em solução, dois gases na fase gasosa, etc., $\gamma \neq f^s$.

Termodinâmica de Adsorção

A equação de adsorção de Gibbs representa quantitativamente a variação da tensão superficial devido à adsorção de um ou de vários componentes, isto é, relaciona a tensão superficial entre duas fases à temperatura T do sistema, ao potencial eletroquímico das várias espécies em solução, $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_i$, e à adsorção das várias espécies na interface $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots, \Gamma_i$, a pressão constante (Fuerstenau, 1982a).

$$d\gamma = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad [25]$$

A Equação [25] é equivalente à equação de Gibbs-Duhem (Koopal, 1992). Por definição, considera-se a adsorção do solvente (componente 1) igual a zero (Fuerstenau, 1982a). Na equação a seguir, Γ_i^1 refere-se à adsorção relativa à espécie i na interface, de modo que $\Gamma_1=0$. Dessa forma a Equação [25] pode ser modificada para:

$$d\gamma = -S_s dT - \sum_{i=2} \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \quad [26]$$

A temperatura constante, a Equação [26] passa a ser:

$$d\gamma = -\sum_{i=2} \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \quad [27]$$

ou

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j} = -\Gamma_i^{(1)} \quad [28]$$

A densidade de adsorção é independente da escolha do plano de Gibbs. Isto foi demonstrado reescrevendo a Equação [26] para T e μ_i^0 constantes (Equação 28). Se a

razão $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j}$ é independente da escolha do plano divisório, logo $\Gamma_i^{(1)}$ deve ser

também independente. Uma prática comum (que já foi aplicada na Equação 25) é fixar a posição do plano para $\Gamma_1 = 0$. No entanto, quando outra escolha de localização para o plano de Gibbs for mais conveniente, isto poderá ser feito. A equação de adsorção de Gibbs pode ser aplicada para todos os tipos de interfaces.

Termodinâmica de Adsorção na Interface Ar-Líquido

A equação de Gibbs é importante para o processo de flotação pela sua aplicação no entendimento dos fenômenos que envolvem, por exemplo, surfatantes, coletores e espumantes em solução, pois a mesma expressa quantitativamente a variação da tensão superficial ou energia livre superficial devido à adsorção dos vários componentes na interface gás-líquido.

Para um surfatante representado pela espécie i , o potencial químico, μ_i , na solução é dado por (Leja, 1982):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad [29]$$

onde:

μ_i^0 = potencial químico padrão;

a_i = atividade da espécie i na solução;

Tem-se que $d\mu_i = RT \ln a_i$, e portanto a Equação [27] transforma-se em :

$$\Gamma_i^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i} \right)_{T, \mu_j, i \neq j} \quad [30]$$

A densidade de adsorção $\Gamma_i^{(1)}$ será positiva se:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i} \right)_{T, \mu_j, i \neq j} < 0 \quad [31]$$

Evidentemente, medidas experimentais de tensão superficial para diferentes concentrações de soluto permitirão calcular a adsorção deste soluto na interface ar-solução. A densidade de adsorção pode ser determinada por meio da derivada em cada ponto da curva que representa a variação da tensão superficial com o logaritmo da atividade ou concentração.

A tensão superficial de uma solução é, geralmente, afetada pela concentração do soluto. Os eletrólitos (KCl, NaCl, $MgSO_4$), em geral, provocam um aumento da tensão superficial da água com o aumento de sua concentração. A maioria dos surfatantes (álcoois, carboxilatos, aminas, sulfatos, sulfonatos, sais quaternários de amônio, etc.), ao contrário, acarretam uma diminuição da tensão superficial, de acordo com a Figura 2.

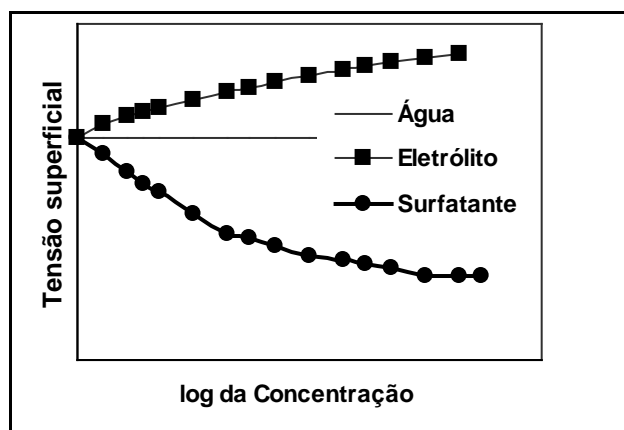


Figura 2 – Efeito do tipo e concentração do soluto na variação da tensão superficial.

HIDROFOBICIDADE E SUA RELAÇÃO COM A FLOTAÇÃO

A Figura 3 ilustra a linha de contato entre as três fases: sólido, líquido e vapor. A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada diretamente pelo ângulo de contato θ entre as fases sólida, líquida e gasosa. Quando este ângulo, medido por convenção na fase líquida, é estabelecido, admite-se que o equilíbrio foi atingido entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido, estando as mesmas mutuamente saturadas. Se o ângulo θ apresentar valores elevados, as bolhas espalham-se sobre a superfície e, portanto, o sólido que não foi molhado pelo líquido (meio aquoso) é considerado hidrofóbico.

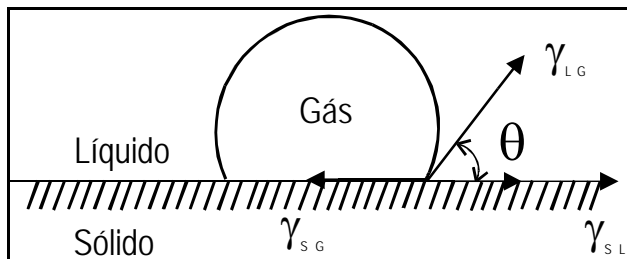


Figura 3 – Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio.

A equação de Young estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas, onde o ângulo de contato θ depende da tensão superficial ou energia livre superficial, γ , das três interfaces (Finch e Smith, 1979):

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta \quad [32]$$

onde:

γ_{SG} tensão superficial na interface sólido-gás;

γ_{SL} tensão superficial na interface sólido-líquido;

γ_{LG} tensão superficial na interface líquido-gás.

A equação de Young é válida para um sistema ideal, onde todos os efeitos gravitacionais estão ausentes e as três fases em equilíbrio. A designação γ_{SG} é para lembrar que a superfície do sólido, de energia livre superficial γ_S deve estar em equilíbrio com a pressão de vapor (p) do líquido puro adsorvido nessa interface; por conseguinte, a partir da adsorção das moléculas do líquido forma-se um filme de pressão superficial Π (Ralston e Newcombe, 1992; Adamson, 1990; Drzymala, 1994). Levando-se em consideração a presença das moléculas do líquido (água) na superfície do sólido, a equação de Young assume a seguinte forma:

$$\gamma_S - \Pi - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta \quad [33]$$

A água pode adsorver-se química ou fisicamente na superfície do sólido. Se a adsorção é física, as moléculas de água são ligadas à superfície por meio de forças dispersivas (London-van der Waals) e permanecem como moléculas. A adsorção física das moléculas de água reduz a tensão superficial do sólido e a variação da energia livre superficial é dada pela equação de Bangham-Rozouk (Adamson, 1990):

$$\Pi = \gamma_S - \gamma_{SG} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^p n d(\ln p) \quad [34]$$

onde:

n é o número de moles adsorvidos por massa;

Σ é a superfície específica do mineral (área por massa);

p é a pressão de equilíbrio do vapor de água;

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura absoluta;

Quando a pressão de vapor atinge a pressão de saturação P_o , a pressão do filme de água formado na superfície do sólido é dada por:

$$\Pi_e = \gamma_S - \gamma_{SG} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^{P_o} n d(\ln p) \quad [35]$$

Resultados de experimentos de adsorção do vapor de água ilevados nas Equações [34] e [35] fornecem os valores de pressão superficial do filme de água, Π_e , adsorvido fisicamente na superfície dos sólidos (Adamson, 1990). Para líquidos que não formam ângulos de contato com o sólidos, foi demonstrado por Harkins (Adamson, 1990) que:

$$\Pi_e = \gamma_S - (\gamma_L - \gamma_{SL}) \quad [36]$$

onde o subscrito L representa o líquido e SL a interface sólido-líquido.

Quando a adsorção da água é química, tanto a composição da superfície como a energia livre superficial do sólido γ_s variam. No entanto, as Equações [33]-[35] ainda são válidas, pois a adsorção física da água ocorre na superfície do sólido modificada inicialmente pela adsorção química (Drzymala, 1994).

A variação da energia livre de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar é obtida pela equação de Dupré (Fuerstenau e Chander, 1986):

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad [37]$$

A equação de Dupré expressa o decréscimo máximo possível da energia livre do sistema, que resulta no contato partícula-bolha, sem levar em consideração, no entanto, o trabalho requerido para deformar a bolha antes da ligação com o sólido bem como a geometria do sistema.

Combinando a equação de Young com a forma apropriada da equação de Dupré [37], obtém-se a equação de Young-Dupré, a qual fornece o critério termodinâmico para a flotação:

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad [38]$$

que significa que a ligação partícula-bolha e a subsequente flotação é possível se a variação da energia livre da ligação é negativa, isto é, quanto mais negativo o valor de ΔG maior é a probabilidade da flotação da partícula.

Dessa forma ΔG é negativo quando o ângulo de contato está entre 0 e 180°, isto é, quando a superfície é hidrofóbica. A melhor prova do critério termodinâmico de flotabilidade, segundo Laskowski (1986), foi apresentada por Yarar e Kaoma (1984), quando demonstraram que a flotabilidade das partículas de enxofre, teflon e molibdenita, em soluções de metanol, somente era possível para $\theta > 0^\circ$.

Além da condição termodinâmica, as equações de Young [32] e de Young-Dupré [38] introduzem o conceito que a flotabilidade de um sólido é controlada pela energia superficial. Dessa forma, o processo de flotação pode ser visto como a arte e a ciência de converter os sólidos de energia superficial alta em sólidos hidrofóbicos (isto é, de baixa energia). Assim, as moléculas do surfatante interagem com o sólido, além das interações com as outras interfaces disponíveis, causando uma diminuição da energia superficial do sólido, γ_S , sendo que esses valores devem ser bem menores que os obtidos na interface líquido-gás, γ_{LG} .

É provável que, em alguns casos, a flotação das partículas não ocorra, mesmo quando os critérios termodinâmicos são favoráveis. Este fato está ligado a outros critérios que, por sua vez, correlacionam-se à cinética e à hidrodinâmica do sistema de flotação, que também devem ser satisfeitos [Laskowski, 1986]:

- (i) as partículas devem colidir com as bolhas;
- (ii) filme de separação na interface partícula-bolha (camada de hidratação residual que decresce com a hidrofobicidade da partícula) deve ser o mais fino possível e romper durante o tempo de colisão;
- (iii) agregado partícula-bolha deve ser resistente o suficiente para permanecer intacto na célula de flotação, até a retirada da espuma.

Esses critérios podem ser expressos em termos de um produto de três probabilidades [Hornsby e Leja, 1983], conforme apresentado na Equação [39]:

$$P = P_a P_c P_s \quad [39]$$

onde:

P = probabilidade da flotação;

P_a = probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar;

P_c = probabilidade de colisão partícula-bolha;

P_s = probabilidade de formação de um agregado partícula-bolha estável.

A probabilidade de adesão, P_a , está diretamente relacionada ao ambiente químico predominante em um dado sistema de flotação. Isto é, poderá ser influenciada pela mineralogia, reagentes e condições da polpa, sendo controlada predominantemente pelas forças superficiais. O ângulo de contato poderia caracterizar diretamente os critérios para a flotação de uma partícula, se não houvesse resistência à adesão partícula-bolha por fatores da cinética ou se estes fatores dependessem dos mesmos parâmetros do ângulo de contato (Araujo e Peres, 1995).

A probabilidade de colisão, P_c , é especialmente influenciada pelo tamanho da partícula, da bolha e, em geral, pelas condições hidrodinâmicas, sendo independente da hidrofobicidade da partícula.

Já a probabilidade P_s apresenta uma relação direta entre a força de adesão do agregado partícula-bolha e o ângulo de contato. Quanto maior o valor do ângulo maior é esta força e, neste caso, maior é o valor de P_s na Equação [39].

Cálculo do Ângulo de Contato

O ângulo de contato, que dá uma medida da hidrofobicidade da partícula, pode ser calculado com auxílio da equação de Young. No entanto, a lista de valores de tensões superficiais na interface sólido-líquido disponíveis na literatura é extremamente pequena. Somente para o gelo e o mercúrio líquido existem dados suficientes para o cálculo de seus ângulos de contato, usando as Equações [32] e [33]. De acordo com os valores de γ_{SL} , γ_S , e fazendo $\Pi_e = 0$, o gelo é hidrofílico porque apresenta um ângulo de contato calculado igual a zero. Tais valores podem ser confirmados com o uso da Equação [36], que também é adequada para o sistema gelo-água-ar.

A energia livre superficial, γ_S , pode ser dividida em partes devido às contribuições das forças de dispersão (d), polares (p), metálicas (m), ponte de hidrogênio (h) e outras forças (o) (Fowkes, 1964):

$$\gamma_S = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^m + \gamma^h + \gamma^o \quad [40]$$

Quando a equação de Fowkes é combinada com a equação de Young [33], admitindo-se que $\gamma_{LG} = \gamma_L$, obtém-se a equação de Girifalco-Good-Fowkes-Young (Adamson, 1990):

$$\cos\theta = \frac{2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - N - \Pi_e}{\gamma_L} - 1 \quad [41]$$

onde :

$$\cos\theta = \frac{2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - N - \Pi_e}{\gamma_L} - 1$$

é a magnitude da interação entre duas fases em contato, obtida por meio da média geométrica dos componentes das forças dispersivas (d) para as duas fases individuais, sólido (S) e líquido (L);

N corresponde às interações remanescentes causadas pelas forças não dispersivas.

Os valores de γ^d estão disponíveis somente para um número limitado de substâncias, suscitando a necessidade de estimar novos métodos para avaliar a contribuição das forças dispersivas para a energia superficial. Foi demonstrado por Fowkes (1964) que a constante de Hamaker, um parâmetro característico para cada material, resultante da teoria macroscópica de Lifshitz, pode ser utilizada para este fim. A relação geral entre γ^d e a constante de Hamaker de um sólido é (Ralston e Newcombe, 1992):

$$\gamma^d = \frac{A_{11}}{24\Pi d^2} \quad [42]$$

onde: d é a distância de separação do contato interfacial;

A_{11} é a constante de Hamaker para o sólido, ou mais precisamente para dois pedaços de um mesmo material interagindo no vácuo.

Uma análise do arranjo de átomos próximos à superfície do sólido levou Israelachvili (1991) a concluir que, para sólidos e líquidos, o parâmetro d é aproximadamente constante e igual a 0,165 nm. Por conseguinte:

$$\gamma^d = \gamma_S^d = \frac{A_{11} \times 10^{-13}}{0,20527} \quad [43]$$

onde A_{11} está em J e γ^d em mJ.m^{-2} .

Dessa forma, os valores dos ângulos de contato dos sólidos podem ser calculados pela Equação [41], isto é, com base na constante de Hamaker inserida na Equação [43], em que o N e Π_e assumem valor igual a zero.

Os ângulos de contato de um grupo de sólidos, calculados com auxílio da constante de Hamaker, estão de acordo com os obtidos experimentalmente pelo método da gota (Tabela 2) (Drzymala, 1994). Esse grupo é constituído por sólidos de baixa energia (teflon e parafina), materiais contendo planos apolares (grafita e molibdenita) e metais nobres (prata e mercúrio). Para outros materiais, tais como ouro, óxidos e sulfetos, os ângulos de contato calculados são maiores do que os determinados

experimentalmente. Isto é devido à presença de sítios iônicos e polares na superfície do sólido, confirmando a afirmação de Laskowski (1986): "todos os sólidos deveriam ser hidrofóbicos se não apresentassem grupos polares ou iônicos".

Tabela 2 – Comparação entre os valores de ângulo de contato medidos experimentalmente e os calculados por meio da constante de Hamaker Equação [43] e da Equação [41] (Drzimala, 1994).

Material	$A_{11}(10^{20}J)$	$\gamma_s^d (mJ.m^{-2})$	$\theta_{calc.}$	$\theta_{exp.}^*$
Teflon	3,8	18,5	116	112
Parafina	6,3- 7,4	33,1	105	110
Molibdenita	13,3	64,8	88	75
Prata	40,0	194,9	38	57-62
Ouro	45,5-50	211,7	24,5	0

*Os ângulos foram medidos com auxílio do método da gota séssil, em muitos casos, o ângulo medido experimentalmente é o de avanço.

Conforme pode ser observado na Figura 4, a pirita apresenta hidrofobicidade decrescente na faixa de pH entre 2 e 12 (Monte et al., 1997). O comportamento da mesma difere dos sólidos considerados naturalmente hidrofóbicos, como parafina, molibdenita e grafita (Arbiter et al., 1975), dada à influência pronunciada do aumento do valor de pH na diminuição do seu ângulo de contato. A diminuição da hidrofobicidade, com o aumento do valor de pH, pode ser atribuída à adsorção específica dos íons OH^- . Por outro lado, os maiores ângulos de contato encontrados na faixa de pH entre 2 e 6 podem ser devidos à formação de uma camada de enxofre elementar na nova superfície devido a uma menor concentração do íon metálico na superfície do mineral por solubilização preferencial (Chander e Kumar, 1994). A predominância dessa espécie seria responsável pelas propriedades hidrofóbicas da pirita, na ausência de coletor.

Com base no valor da constante de Hamaker da pirita, $A_{11} = 12 \times 10^{-20}$ J, determinado por Lins (1995), pode-se prever o valor do ângulo de contato da pirita, $\theta_{pirita/água/ar} = 91^\circ$, utilizando-se as Equações [43] e [41], e admitindo-se $N = 0$ e $\Pi_e = 0$, isto é, a pirita interagindo com a água apenas por forças dispersivas. A molibdenita é conhecida por sua grande hidrofobicidade exibindo um valor da constante de Hamaker, $A_{11} = 9 \times 10^{-20}$ J, próximo do valor encontrado para a pirita.

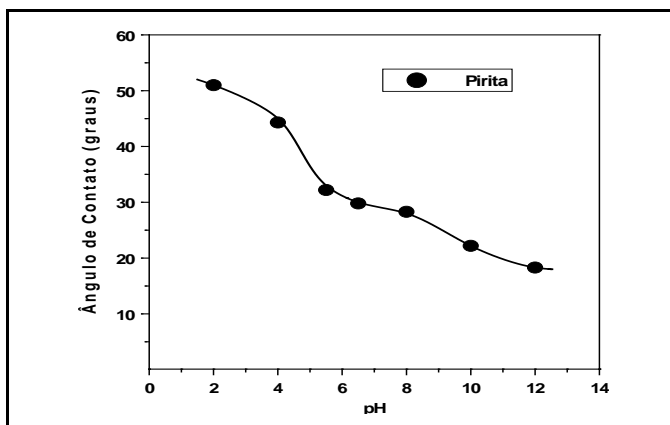


Figura 4 – Ângulo de contato da superfície da pirita em função do valor de pH, após 10 min de imersão em água, (Monte *et al.*, 1998).

Uma comparação entre o valor de θ calculado para o sistema pirita/água/ar e a flotabilidade da pirita (entre 92 e 82%), na ausência de coletor e de oxigênio, obtidos por Fuerstenau e Sabacki (1981), sugere que a hidrofobicidade da superfície depende dos valores originais de A_{11} e γ_s^d , e o caráter hidrofílico da superfície de sua reatividade em relação às moléculas de água e o oxigênio. Portanto, o valor da constante de Hamaker poderia ser um indicativo da hidrofobicidade se a reatividade com a água e o oxigênio não tornasse as superfícies progressivamente mais hidrofílicas.

SURFATANTES EM SOLUÇÃO

Uma variedade de reagentes orgânicos e inorgânicos são utilizados na flotação com o objetivo de interagir com a superfície mineral, podendo se adsorver nas interfaces sólido-líquido (atuando como coletores) e/ou ar-líquido (como espumantes), influenciando as propriedades de superfície, tais como, ângulo de contato e tensão superficial. A adsorção de surfatantes na interface sólido/líquido também afeta as propriedades elétricas nas interfaces e, por conseguinte, as interações entre as partículas (Bremmell *et al.*, 1999).

Surfatante é um termo genérico para um grupo de substâncias, cujas moléculas contêm um grupo hidrofílico (polar) em uma extremidade e um lipofílico (apolar) na outra, ligados entre si. Milhares de variações nesse arranjo são possíveis, dependendo do tipo, número, tamanho e combinações dos grupos polares e apolares, incluindo grupos de conexão. Os surfatantes podem ser classificados de acordo com a sua natureza iônica, como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros.

Os surfatantes de interesse ao processo de flotação podem ser convenientemente agrupados em: grupo A, monopolar e grupo B, multipolar (quando mais de um grupo polar é ligado ao composto, separando átomos de carbono de uma

mesma cadeia hidrocarbônica). Cada grupo pode ainda ser subdividido em três classes: I - tio-compostos; II - compostos não-tio, ionizáveis e III - compostos não-iônicos (Leja, 1982). Estas divisões são apenas para facilitar as discussões sobre suas características em solução e suas propriedades de adsorção nas interfaces.

Tio-Compostos

Os coletores empregados na flotação de sulfetos pertencem à família dos tio-compostos ou compostos sulfidrílicos. Os grupos polares dos tio-compostos contêm pelo menos um átomo de enxofre ligado ao carbono ou ao átomo de fósforo, mas não ligado ao oxigênio. São usualmente derivados de um “composto de origem oxigenado”, pela substituição de um ou mais átomos de oxigênio por enxofre. A grande maioria dos tio-coletores são derivados do ácido carbônico, ácido carbâmico, ácido fosfórico, uréia e álcoois (Quadro 1). Partindo-se de compostos de origem da química inorgânica a transição para tio-composto requer a substituição de um ou mais hidrogênios por radicais de hidrocarboneto. Os tio-compostos são normalmente comercializados sob a forma de sais de sódio ou potássio. As principais propriedades dos tio-compostos são:

- (i) baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar (caracterizando ação exclusivamente coletora);
- (ii) reatividade química alta em relação a ácidos, agentes oxidantes e de alguns íons metálicos;
- (iii) diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia hidrocarbônica.

Quadro 1 – Alguns surfatantes da classe dos tio-compostos.

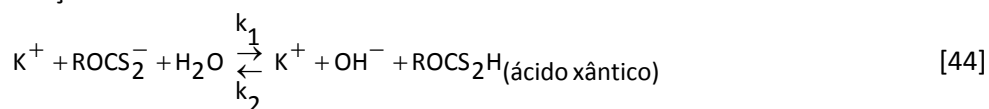
Designação	Fórmula Estrutural
Ditiocarbonatos (Xantatos)	
Mono alquil ditiolfosfatos	
Dialquil ditiocarbamato	
Mercaptanas	RSH
Mercaptobenzotiazol	

onde, M^+ é usualmente um sal metálico, tais como Na^+ e K^+ e R é o grupo apolar do surfatante (alquil, aril ou cíclico).

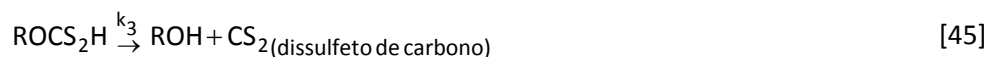
A principal família de tio-compostos empregados como coletores de flotação é a dos xantatos, derivados do composto inorgânico ácido carbônico, H_2CO_3 . Os xantatos, em geral, apresentam cadeia hidrocarbônica curta (etil a hexil) o que lhes confere uma característica importante de alta solubilidade. O etil xantato, por exemplo, tem uma solubilidade de 8 mol.L^{-1} . Já o hexil xantato tem uma solubilidade de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a temperatura ambiente (Fuerstenau, 1982a). A estabilidade dos xantatos é dependente do valor de pH, sendo decompostos facilmente em meio ácido.

O íon xantato é hidrolizado formando a espécie molecular que, em seguida, decompõe-se em dissulfeto de carbono e álcool de acordo com as reações:

Reação I



Reação II



O caráter hidrofílico-hidrofóbico dos tio-compostos pode ser modificado significativamente quando íons metálicos reagem com a parte polar da molécula dessa classe de compostos. Por exemplo, a maioria dos xantatos metálicos insolúveis (e ditiofosfatos) são hidrofóbicos, embora apresentem valores altos de momento de dipolo e cadeias hidrocarbônicas curtas em sua estrutura.

Compostos Ionizáveis, Não-Tio

Os principais representantes dessa classe de surfatantes são os alquil carboxilatos, alquil sulfonatos e sulfatos, aminas primárias e os sulfossuccinamatos e sulfossuccinatos (Quadro 2). Esses surfatantes, quando empregados na flotação de oximerais, apresentam, em geral, de seis a dezoito átomos de carbono em sua cadeia hidrocarbônica. A solubilidade do surfatante diminui com o comprimento da cadeia hidrocarbônica. Esse fenômeno é mais pronunciado em aminas primárias contendo acima de doze átomos de carbono na cadeia. Uma característica importante dessa classe de surfatantes, de cadeia hidrocarbônica longa, é a formação de agregados denominados micelas, quando a concentração da espécie em solução atinge um determinado valor crítico.

A distribuição das espécies em solução dessa classe de surfatante é muito influenciada pelo valor de pH, dando origem às reações de hidrólise ou dissociação. Dessa forma, as características de solubilidade desses compostos são decorrentes, também, da predominância da espécie iônica em relação à espécie molecular. Além disso, a diminuição da tensão superficial é mais pronunciada com o aumento da concentração da espécie molecular em solução.

A espécie RCOO^- , com carga negativa, tenderia a adsorver-se preferencialmente nos minerais de carga positiva e a espécie RNH_3^+ nos minerais de carga negativa. No caso dos ácidos carboxílicos, é possível que ocorra adsorção independentemente da carga elétrica envolvida. Isto é, a adsorção seria provocada por uma típica reação química (este fenômeno será discutido nas próximas seções deste capítulo).

Os ácidos carboxílicos, em solução aquosa, dissociam-se, segundo a reação:



Os valores de pK_a dos ácidos carboxílicos, empregados no processo de flotação, estão na faixa de $4,7 \pm 0,5$; do ácido sulfônico em aproximadamente 1,5; do ácido hidroxâmico em cerca de 9,0; e do alquil fosfato em $7,01 \pm 2,5$. Os carboxilatos estão completamente ionizados em água para valores de pH acima de 10, enquanto que os sulfonatos apresentam-se completamente dissociados em solução aquosa, para uma extensa faixa de pH (entre 3 e 13) (Mishra, 1987).

A combinação dos valores de pK_a de um surfatante catiônico e de solubilidade das espécies não-iônicas é muito importante, pois juntos determinam quantitativamente as várias espécies presentes em solução, para um determinado valor de pH.

O surfatante catiônico ioniza-se em solução aquosa, por protonação. Para o caso particular da n-dodecilamina, as condições de equilíbrio para as espécies predominantes em solução, a 25°C , são dadas por:

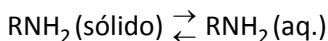


$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2(\text{aq.})]} = 4,3 \times 10^{-4}$$



$$K_{so} = [\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-] = 8,6 \times 10^{-9}$$

Em soluções saturadas:



$$K_{sl} = [\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-] = 8,6 \times 10^{-9} \quad [49]$$

Com base nos dados de equilíbrio, diagramas do logaritmo da concentração (atividade) das espécies individuais em função do pH para uma concentração total da amina, C_t , podem ser construídos (Fuerstenau, 1982a):

$$C_t = [\text{RNH}_3^+] + [\text{RNH}_2(\text{aq.})] + [\text{RNH}_2(\text{sólido})] \quad [50]$$

Quadro 2 – Alguns surfatantes da classe de não-tio, ionizáveis.

Designação	Fórmula Estrutural
Ácidos carboxílicos / Alquil carboxilatos	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}^+ / \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil sulfato	$\text{R}-\text{O}-\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil sulfonato	$\text{R}-\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{O}^- \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Dialquil fosfatos	$\text{R}_1-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{H}^+ / \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Alquil hidroxamatos	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} -\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}^- \end{array} \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$
Sais de alquil amônio quaternário	$[\text{R}(\text{C} \text{H}_3)_3\text{N}]^+ \text{C} \bar{\text{I}}$
Aminas	$\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$

Onde, R e R₁ são os grupos apolares do surfatante (alquil, aril, ou alquil-aril).

Compostos não iônicos

Os álcoois e os éteres são os principais representantes da classe de compostos não-iônicos empregados no processo de flotação. Esses compostos adsorvem preferencialmente na interface ar-líquido, proporcionando a estabilidade necessária às bolhas de ar e, ao mesmo tempo, assegurando que estas se rompam deixando desprender as partículas a elas atracadas. É importante salientar a influência que os mesmos exercem na cinética de ligação partícula-bolha.

A habilidade desses compostos em demonstrar propriedades espumantes pode estar associada aos grupos funcionais, tais como, hidroxila (OH), carboxila (COOH), íon carboxilato (COOR) e carbonila (CO). As aminas, os sais quaternários de amônio, sulfatos, sulfonatos e os ácidos graxos (geralmente são incluídos em sua composição ácidos oléico, linoléico e linolênico) apresentam uma dupla função (coletor e espumante), pois formam espumas estáveis e muitas vezes persistentes, se usados em concentrações muito altas. O Quadro 3 apresenta as fórmulas químicas associadas aos surfatantes usados comercialmente, como espumantes.

Agentes Modificadores Orgânicos

Além dos surfatantes que atuam como coletores e/ou espumantes, existe uma variedade de agentes moduladores ou reguladores que são empregados para ativar ou deprimir a ação do coletor na superfície do mineral, proporcionando uma separação mais seletiva. Um grande número de reagentes inorgânicos (CaO, NaOH, ácido sulfúrico, entre outros) servem como agentes reguladores, controlando o valor do pH e outros que modificam seletivamente a superfície do mineral (NaSH, Na₂S, CuSO₄, CaCN, entre outros), favorecendo a ação do coletor.

Os depressores orgânicos são, geralmente, produtos naturais ou modificados de alto peso molecular (acima de 10.000) contendo um grande número de grupos polares hidratados, os quais são a base para sua ação depressora. Os compostos não iônicos orgânicos são divididos em três grupos: poliglicol éter, polissacarídeos e polifenóis.

Quadro 3 – Alguns surfatantes da classe dos não iônicos.

Designação	Fórmula Estrutural
Metil - isobutil - carbinol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{OH} \end{array}$
2-etil - hexanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}$
α - terpineol	
1,1,3 - tri-etóxido - butano	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
2,3 - xilenol	
O-cresol	
Óxido de polietileno	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2=$
Poliglicol éter Onde, R=H ou CH ₃ n = 3 a 7	$\text{R} (\text{O} - \text{C}_3\text{H}_6)_n \text{OH}$

Com relação ao óxido de polietileno, a combinação dos mecanismos ponte de hidrogênio e associações hidrofóbicas pode ser responsável pela adsorção dos mesmos na superfície de minerais hidrofílicos e hidrofóbicos. O grupo funcional éter é responsável pela solubilidade do composto e presumivelmente operam como aceptores de ligação de hidrogênio para as moléculas de água. No entanto, esse grupo pode também atuar como ligante para os adsorventes hidrofílicos em meio aquoso (composto aglutinante). Além disso, as ligações $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ do composto são suficientemente hidrofóbicas para interagir com substratos hidrofóbicos. Rúbio e Kitchener (1976), ao estudarem o mecanismo de adsorção do óxido polietileno na sílica, concluíram que os grupos silanol SiOH^- são provavelmente os sítios de adsorção principais para formação de pontes de hidrogênio com os grupos funcionais (éter) do óxido polietileno, embora a adsorção seja mais favorecida quando as regiões entre os sítios são hidrofóbicas (siloxanos ou metilados). Por outro lado, superfícies ionizadas desfavorecem a adsorção desse composto.

Agregação de Surfatante em Solução Aquosa

A concentração micelar crítica (CMC) é aquela na qual os surfatantes formam micelas, isto é, as moléculas orientam-se, agregam-se e formam estruturas em solução. Este fenômeno é inteiramente diferente do que ocorre em um estado de mistura aleatório. Normalmente, quanto maior o comprimento da cadeia hidrocarbônica menor será o valor da CMC. Por outro lado, os grupos polares, ligações duplas e ramificações, presentes em sua estrutura, tendem a aumentar o valor da CMC. O tipo de íon associado ao surfatante catiônico, por exemplo, tem efeitos insignificantes. Já as adições de alguns eletrólitos e álcoois de cadeia longa reduzem consideravelmente a CMC dos surfatantes aniônicos e catiônicos.

Um modelo de micela é apresentado na Figura 5. A parte hidrofóbica do agregado forma o núcleo da micela, enquanto a parte polar encontra-se em contato com a fase aquosa. As micelas são capazes de incorporar, isto é, solubilizar compostos de mesma natureza. As moléculas lipofílicas são incorporadas às micelas formadas em sistemas aquosos, enquanto que as moléculas polares, especialmente a água, são solubilizadas por micelas formadas em soluções orgânicas.

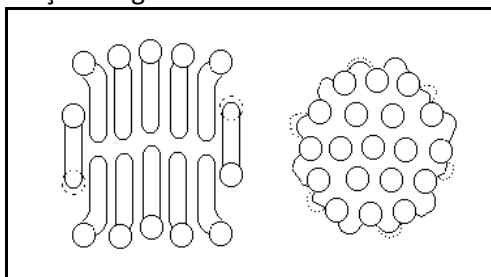


Figura 5 – Representação esquemática de estruturas micelares esférica e laminar (Shinoda, 1978).

Na Figura 6 apresenta-se a variação da tensão superficial em função da concentração dos surfatantes cloreto de dodecilamônio, DDAHCL e brometo de cetil-trimetil amônio, CTAB, (Monte *et al.*, 1994). As curvas a e b da Figura 6 representam fenômenos semelhantes de variação da tensão superficial em faixas de concentração diferentes para os dois sistemas envolvidos. Inicialmente, a tensão superficial diminui quase linearmente com o logaritmo da concentração do surfatante. No entanto, a partir de uma determinada concentração, tem-se uma região cuja tensão superficial permanece praticamente constante, isto é, o aumento da concentração não acarreta variação sensível da tensão superficial da solução.

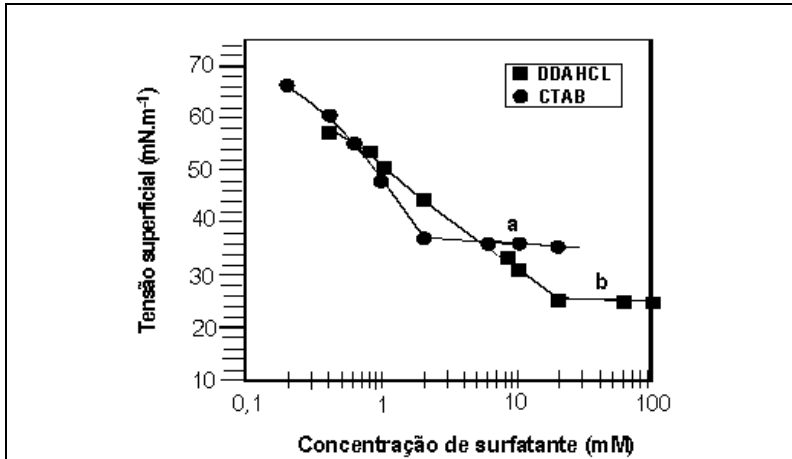


Figura 6 – Variação da tensão superficial em função da concentração de CTAB (curva a) e DDAHCL (curva b) (Monte *et al.*,1994).

O excesso superficial (Γ) ou densidade de adsorção na interface ar-líquido pode ser calculado pela equação de adsorção de Gibbs (Equação 30). Considerando-se que:

Γ é praticamente constante abaixo da CMC, ii) $\left(\frac{\delta\gamma}{\delta\log C}\right)_T$ aproximadamente nula

acima deste valor;

a atividade é proporcional à concentração do soluto, para soluções diluídas.

Desse modo a Equação [25] pode ser modificada :

$$\Gamma = \frac{1}{2,303RT} \left(\frac{\delta\gamma}{\delta\log C}\right)_T \tag{51}$$

sendo a área (A) ocupada por molécula do surfatante dada por:

$$A = \frac{10^{14}}{N\Gamma}, \text{ para } \Gamma \text{ em mol/cm}^2 \tag{52}$$

onde:

$$\left(\frac{\delta\gamma}{\delta \log C} \right)_T = \text{coeficiente angular da reta no trecho anterior à CMC};$$

R, constante universal dos gases (8,31 J/mol.K);

T, temperatura absoluta, K;

Γ , mol/cm²;

N, número de Avogrado (6,02.10²³ mol⁻¹);

A Tabela 3 apresenta os parâmetros mencionados acima, que permitem comparar as propriedades superficiais de soluções aquosas de surfatantes.

Shinoda (1978) demonstrou que, acima da CMC, a atividade do surfatante permanece praticamente constante, quando se aumenta a sua concentração, sendo o excesso convertido em micelas. Pois, se Γ é finito e $\frac{\delta\gamma}{\delta C} \approx 0$, logo $\frac{\delta \ln a}{\delta \ln C} \approx 0$. De fato, o que ocorre é uma mudança de caráter da solução que passa de uma solução regular concentrada para uma solução micelar. As discontinuidades apresentadas em ambas as curvas correspondem à CMC desses surfatantes.

A importante distinção entre a formação de micela e a separação de fase verdadeira é que as micelas constituídas na fase líquida alcançam o equilíbrio ao atingir um certo número de associação. Portanto, não se agregam indefinidamente. O tamanho de uma micela é significativamente menor que o comprimento de onda da luz visível (geralmente, as micelas possuem um raio médio de 12 a 30 Å) e, portanto, a solução apresenta-se transparente como em um sistema monofásico, embora suas propriedades termodinâmicas assemelhem-se àquelas de um sistema binário (Shinoda, 1978). A entalpia molar parcial, a entropia e a energia livre permanecem praticamente constantes, acima da CMC. Desse modo, o fenômeno pode ser tratado aplicando os conceitos da teoria de soluções regulares.

Tabela 3 – Dados comparativos das propriedades superficiais dos surfatantes CTAB e DDAHCL (Monte *et al.*, 1994).

Surfatante	DDAHCL	CTAB
Γ (mol.cm ⁻²)	3,09x10 ⁻¹	5,83x10 ⁻¹
A (nm ²)	0,54	0,28
CMC (mol.L ⁻¹)	1,1x10 ⁻²	2x10 ⁻³
γ_{CMC}	25,0	38,8

Os surfatantes que formam micelas em solução apresentam ainda uma propriedade peculiar. Acima de uma determinada temperatura, denominada de ponto Krafft, sua solubilidade aumenta bruscamente. Explica-se este comportamento pela menor solubilidade das moléculas dos surfatantes não associadas, comparada com a solubilidade elevada das micelas. Abaixo da temperatura de Krafft, a solubilidade dessas substâncias é insuficiente para dar início à formação de micelas. À medida que a temperatura aumenta, a solubilidade cresce lentamente até atingir-se, na temperatura de Krafft, a CMC (Figura 7). Uma grande porção das moléculas de surfatantes pode, então, ser dispersa sob a forma de micelas, observando-se em consequência, um grande aumento da solubilidade. É interessante salientar que a temperatura de Krafft de muitos surfatantes de cadeia longa, empregados no processo de flotação, está muito próxima da temperatura ambiente, embora as concentrações usadas sejam menores do que os valores das suas respectivas concentrações micelares críticas.

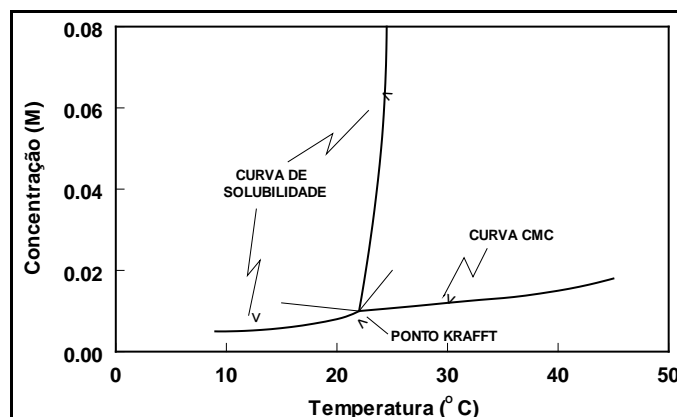


Figura 7 – Relação entre a curva de solubilidade, curva da CMC e ponto Krafft para um surfatante catiônico (Smith, 1988).

Interação Sinérgica entre Surfatantes

A interação de surfatantes na interface líquido-gás foi estudada por Rosen *et al.* (1982a, 1982b, 1983), que desenvolveram um modelo baseado na teoria de formação de micelas desenvolvido por Rubingh (1979). O modelo utiliza os princípios termodinâmicos que formam a base da teoria de soluções regulares.

A teoria de Rosen e Hua (1982a) sobre sinergismo em misturas binárias de surfatantes utiliza os conceitos da teoria de solução regular que permite o cálculo do parâmetro de interação molecular e da fração molar de cada componente na interface ar-líquido, bem como define as condições de sinergismo tendo como referência a tensão superficial dessas soluções. O modelo de Rosen utiliza duas equações principais para quantificar a interação entre dois surfatantes e seu efeito sinérgico na interface líquido-gás:

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{C_1}{C_1^0 \cdot X_{1,s}} \right)}{(1 - X_{1,s})^2} \quad [53]$$

e

$$\frac{(X_{1,s})^2 \cdot \ln \left[\frac{C_1}{C_1^0 \cdot X_{1,s}} \right]}{(1 - X_{1,s})^2 \cdot \ln \left[\frac{C_2}{C_2^0 (1 - X_{1,s})} \right]} = 1 \quad [54]$$

Nas expressões acima, β é o parâmetro que mede a interação molecular entre os surfatantes 1 e 2 na interface líquido-gás. C_1 e C_2 são as concentrações molares dos surfatantes 1 e 2 na solução binária, C_1^0 e C_2^0 são as concentrações molares dos surfatantes 1 e 2 das soluções puras, para uma mesma pressão superficial π da solução binária e $x_{1,s}$ a fração molar do componente 1 na interface ar - solução binária.

As medidas experimentais de tensão superficial em função da concentração total dos surfatantes puros e suas misturas fornecem os parâmetros C_1 , C_2 , C_1^0 e C_2^0 para uma mesma pressão superficial, que é a diferença entre a tensão superficial da água pura e aquelas obtidas para as soluções puras e binárias ($\pi = \gamma - \gamma_0$).

Nessa parte do estudo, o modelo de Rosen é utilizado para definir as condições de sinergismo em misturas binárias de surfatantes na interface ar-líquido tendo como referência a tensão superficial da solução (Rosen e Hua, 1982a). Dessa forma, o sinergismo está presente em uma mistura binária quando a concentração total da mistura binária C_{12} for menor que a concentração individual de cada componente, C_1^0 e C_2^0 , necessária para se atingir uma mesma redução da tensão superficial. Logo:

$$C_1 = C_{12} \alpha \text{ e } C_2 = C_{12} (1 - \alpha) \quad [55]$$

onde α é a fração molar do surfatante 1 na solução binária.

As condições de sinergismo em misturas binárias de surfatantes são (Rosen e Hua, 1982a):

$$\beta < 0 \quad [56]$$

$$\left| \ln \frac{C_1^0}{C_2^0} \right| < |\beta| \quad [57]$$

$$C_{12} < C_1^0 \text{ e } < C_2^0 \quad [58]$$

A Equação [54] pode ser solucionada iterativamente por $X_{1,s}$ quando C_1 , C_2 , C_1^0 e C_2^0 são conhecidos. Esses termos podem ser usados para calcular β (Equação 53). O subscrito 1 refere-se ao íon do surfatante 1 na interface ar-solução binária. O programa Sinergia foi desenvolvido por Valdiviezo et al. (1997) para obter $X_{1,s}$ e β das equações mencionadas acima.

A mistura de tetradecilamina (TDA) e tetra-oxi-polipropileno glicol (DF-250) na proporção $\alpha = 0,70$ apresenta uma interação molecular muito forte como indicado pelo valor calculado para o parâmetro β (Tabela 4). Observe que a interação sinérgica entre esses surfatantes é atrativa, pois as três condições mencionadas acima são simultaneamente satisfeitas.

Tabela 4 – Valores de C_{12} , C_1^0 e C_2^0 , $X_{1,s}$, $\ln \frac{C_1^0}{C_2^0}$ e β para vários valores de pressão superficial (π) para a mistura de TDA com DF-250, na proporção $\alpha = 0,70$, em pH=10,2 e 28°C (Valdiviezo *et al.*, 1997).

π	C_{12}	C_1^0	C_2^0	$X_{1,s}$	$\ln \frac{C_1^0}{C_2^0}$	β
23	$9,00 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	0,72	-2,3	-4,7
24	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	0,71	-2,2	-5,2
25	$1,15 \times 10^{-5}$	$1,75 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,71	-2,2	-5,3
26	$1,40 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,71	-2,3	-5,0
Média				0,71	-2,25	-5,0

Quanto maior o valor negativo de β , mais forte é a interação e a co-adsorção das espécies iônicas não-iônicas dos dois surfatantes investigados. Este efeito pode ser atribuído à interação atrativa das moléculas adsorvidas nessa interface, devido às forças de van der Waals entre os grupos hidrofóbicos desses surfatantes, representando, neste caso, a principal contribuição.

A resposta à flotação do quartzo e da hematita em função da mistura dos surfatantes, TDA e de estearil-éter-polioxiétileno, Brij 76, é apresentada na Figura 8. Os resultados mostram que a flotabilidade da hematita diminui significativamente quando a fração molar do Brij 76 aumenta, favorecendo a separação do quartzo em relação à hematita, para uma fração molar na faixa entre $0,3 < \alpha < 0,8$.

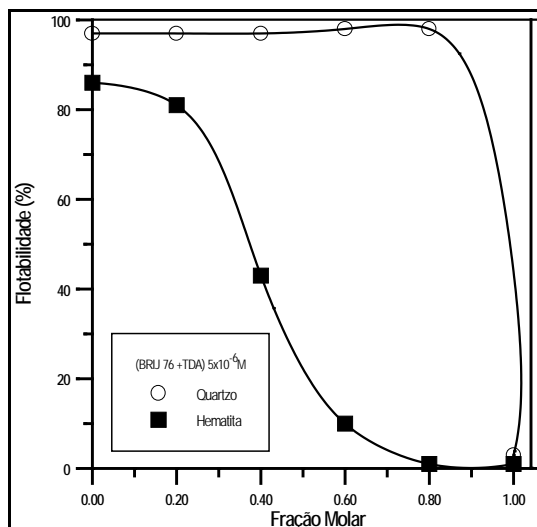


Figura 8 – Flotabilidade do quartzo e da hematita em função da fração molar de TDA e Brij 76, em pH=10 (Valdiviezo *et al.*, 1997).

A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A maior parte das partículas adquire uma carga elétrica na superfície quando postas em contato com um meio aquoso. Os mecanismos mais importantes seriam:

- (i) ionização da superfície;
- (ii) dissolução de íons;
- (iii) adsorção de íons provenientes da solução e
- (iv) defeitos na rede cristalina dos minerais.

Além disso, existe um grande número de partículas cujos grupamentos da superfície ionizam-se e a carga elétrica total das mesmas depende, em grau acentuado, do valor de pH da solução, como indicado pela equação apresentada a seguir.



Observa-se pelas Equações [59] e [60] que há pouca distinção entre o primeiro e terceiro mecanismos já citados, pois a superfície da partícula pode interagir com os íons H^+ e OH^- . Isto é verdadeiro para os óxidos e a maioria dos polímeros (Hunter, 1981). Para que ocorra a migração do surfatante e de outras espécies presentes na solução para a superfície da partícula é necessária a existência de algum tipo de atração da mesma pela superfície em questão. Pode-se ter ações elétricas ou eletrostáticas e, ainda, de forças moleculares de van der Waals, de hidratação ou ligação química (Bruyn

e Agar, 1962). De forma geral, os íons presentes na solução podem ser atraídos para as vizinhanças das partículas apenas por forças eletrostáticas. Quando o íon apresenta uma afinidade especial pela superfície, com exceção da contribuição de natureza eletrostática, considera-se que a adsorção é do tipo específica (Fuerstenau, 1982b). Os fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido podem ser avaliados por meio dos efeitos eletrocinéticos das partículas em suspensão.

A Camada Difusa de Gouy -Chapman

No começo do século XX Gouy e Chapman propuseram a idéia da camada difusa para interpretar o comportamento da interface entre um eletrodo (semelhante a um capacitor) e os íons de uma solução de eletrólito, ao invés do modelo de camada de cargas elétricas fixas, desenvolvido anteriormente por Helmholtz (Bockris e Reddy, 1973). No modelo da dupla camada difusa, os íons na solução são atraídos eletrostaticamente para a superfície do sólido, sendo essa atração contrabalançada pelo movimento dos contra-íons, necessários à equalização da concentração de cargas ao longo da interface (van Hal *et al.*, 1996).

Dessa forma, a distribuição dos íons tipo i no campo elétrico da superfície pode ser descrita pela equação de distribuição de Boltzmann, para todos os tipos de íons. Assumindo que os íons são cargas pontuais, que interagem por meio de forças eletrostáticas, a equação de distribuição pode ser expressa da seguinte forma:

$$n_i(x) = n_i(\infty) \exp \left[\frac{-z F \psi(x)}{RT} \right] \quad [61]$$

onde:

$n_i(x)$ é o número de íons i por unidade de volume a uma distância x da superfície;

z é o número de carga dos íons (incluindo o sinal da carga);

F constante de Faraday;

$\psi(x)$ o potencial na DCE.

O ponto de referência para o potencial é o seio da solução onde $\psi(\infty)$ e $n_i(\infty)$ a concentração de cada espécie iônica no seio da solução. A Equação [61] está em concordância com os seguintes princípios:

- (i) os contra-íons são atraídos para a superfície;
- (ii) os co-íons são repelidos.

A densidade de carga a uma distância x da superfície $\rho(x)$ do sólido é obtida por:

$$\rho(x) = \sum_i n_i(x) z e \quad [62]$$

onde e é a carga do elétron. A relação adicional entre $\psi(x)$ e $\rho(x)$ é fornecida pela equação de Poisson (para um sistema cujo potencial varia em uma só direção):

$$\Delta^2 \psi(x) = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r(x)} \quad [63]$$

onde:

ϵ_0 é a permissividade no vácuo;

ϵ_r é a constante dielétrica relativa a uma distância x da superfície.

Neste modelo supõe-se que a superfície é sólida, plana e impenetrável, com uma densidade de carga de superfície σ_s e o potencial de superfície $\Psi_s = \psi(x=0)$, sendo ϵ_r independente da força do campo elétrico. De acordo com a teoria de Gouy-Chapman (GC), para um eletrólito simétrico indiferente, a densidade de carga da camada difusa, σ_d , é:

$$\sigma_d = (8RT\epsilon_0\epsilon_r n_s)^{0,5} \sinh \frac{zF\Psi_s}{2RT} \quad [64]$$

onde $z = z_+ = -z_-$ e $n_s = n_+(\infty) = n_-(\infty)$ e devido à eletroneutralidade da DCE como um todo $\sigma_d = -\sigma_s$.

A teoria de Gouy-Chapman permite calcular os componentes iônicos da carga de uma camada difusa, isto é, a densidade de adsorção dos cátions e dos ânions na DCE, para compensar a carga da superfície (Koopal, 1992):

$$\Gamma_{+,d} = \frac{2RT\epsilon_0\epsilon_r n_s}{z^2 F^2}^{0,5} \exp \frac{zF\Psi_s}{2RT} - 1 \quad [65]$$

e:

$$\Gamma_{-,d} = \frac{2RT\epsilon_0\epsilon_r n_s}{z^2 F^2}^{0,5} \exp \frac{zF\Psi_s}{2RT} - 1 \quad [66]$$

A diferenciação de σ_s com relação à ψ_s fornece a relação para a capacitância da camada difusa:

$$C_d = \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \cosh \frac{zF\Psi_s}{2RT} \quad [67]$$

onde κ é definido por:

$$\kappa^2 = \left(\frac{F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right) \sum_i n_i z_i^2 \quad [68]$$

κ é o parâmetro introduzido por Debye Hückel, tendo a dimensão de comprimento e κ^{-1} é denominado termo recíproco de Debye-Hückel, ou ainda a espessura da DCE.

Para soluções aquosas de eletrólitos simétricos, a temperatura ambiente, a Equação [69] torna-se:

$$\kappa = (10cz^2)^{0,5} \text{ nm}^{-1} \quad [69]$$

onde c é a concentração do eletrólito em mol x dm⁻³.

Para a relação entre o potencial e a distância x da superfície do sólido, a teoria de Gouy-Chapman resulta em [Koopal, 1992]:

$$\tanh \frac{zF\Psi(x)}{4RT} = \tanh \frac{zF\Psi_s}{4RT} \exp(\kappa x) \quad [70]$$

Para baixos valores de potenciais de superfície, isto é, $\frac{zF\Psi_s}{4RT} \ll 1$, a aproximação $\tanh x = x$ pode ser usada e a Equação [70] reduz-se a:

$$\Psi(x) = \Psi_s \exp(\kappa x) \quad [71]$$

A Equação [71] demonstra que a $x = \kappa^{-1}$, $\Psi(x) = \frac{\Psi_s}{e}$, ilustrando porque κ^{-1} é chamado de espessura da dupla camada elétrica. Note que para valores muito pequenos de Ψ_s , a Equação [64] é simplificada:

$$\sigma_s = \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \Psi_s \quad [72]$$

A Equação [72] demonstra, mais uma vez, que o parâmetro κ^{-1} , introduzido por Debye-Hückel, representa a espessura da DCE. Neste caso a carga da superfície é proporcional ao potencial de superfície e a DCE é semelhante a um condensador de placas paralelas, separadas por uma distância κ^{-1} .

Em água, a 25° C, $\kappa^{-1} = 3,037 \times 10^{-10} I$ (κ^{-1} em metro), onde I representa a força iônica e m_i a molaridade [Shaw, 1994]:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i m_i \quad [73]$$

A presença de κ nas relações para Ψ_s resulta no efeito da força iônica sobre a variação do potencial em relação à distância. Quando a concentração do eletrólito aumenta consideravelmente, a camada difusa é forçada a contrair-se (Figura 9).

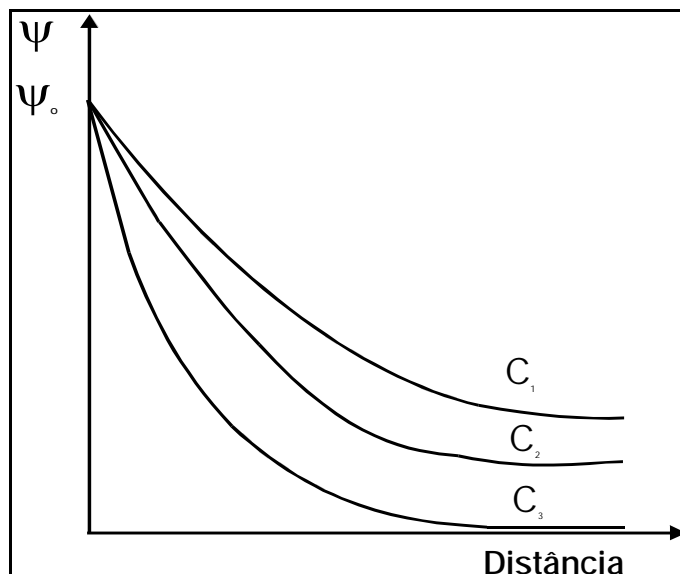


Figura 9 – Efeito da concentração de eletrólito na parte difusa da DCE, $C_1 < C_2 < C_3$.

A Dupla Camada de Stern-Gouy-Chapman

Uma das mais importantes contribuições da teoria de Stern, além da combinação dos dois modelos mencionados, foi considerar os efeitos da adsorção específica, isto é, os íons poderiam ser adsorvidos na superfície por forças de caráter não eletrostático. Segundo o modelo de Stern, nas vizinhanças da superfície uma primeira camada estacionária seria formada por íons adsorvidos à superfície por adsorção específica ou forças eletrostáticas. O restante dos íons, de carga oposta àquela da superfície e necessários à neutralização, estariam espalhados por efeito da agitação térmica, decrescendo exponencialmente sua concentração, de acordo com a teoria de Gouy-Chapman. A Figura 10 apresenta uma representação esquemática da distribuição do potencial eletrostático de acordo com o modelo SGC.

A carga da superfície é compensada pela soma das cargas no plano de Stern, σ_1 , e na camada difusa, σ_d :

$$\sigma_s = -(\sigma_1 + \sigma_d) \quad [74]$$

Isto significa que no modelo de Stern-Gouy-Chapman (SGC), ψ_s pode ser substituído por ψ_d e σ_s por $-\sigma_d$ nas Equações [64] – [72]. Frequentemente, ψ_d é consideravelmente menor que ψ_s , especialmente no caso de adsorção específica. O modelo SGC é sem dúvida o mais utilizado para descrever a estrutura da dupla camada elétrica em sistemas coloidais e considera a influência dos eletrólitos na carga superficial da partícula.

A contribuição de Grahame (Bockris e Reddy, 1970) ao modelo de Stern consistiu em, ao considerar os efeitos da adsorção específica, subdividir a camada estacionária de Stern em duas partes, caracterizadas por dois planos (Figura 11). O Plano Interno de Helmholtz (PIH), lugar geométrico do centro dos íons desidratados, pelo menos parcialmente, e especificamente adsorvidos, e o Plano Externo de Helmholtz (PEH), onde estariam adsorvidos os contra-íons (de carga contrária à superfície) hidratados, coincidindo esse (o PEH) com o plano de Stern. Esta extensão é conhecida como o modelo de Helmholtz e Grahame ou de tripla camada elétrica (TL).

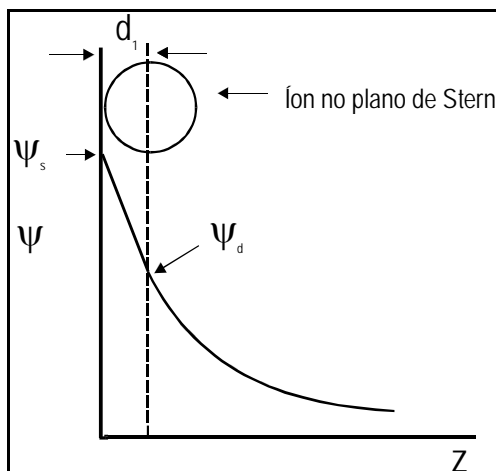


Figura 10 – Distribuição do potencial eletrostático na DCE pelo modelo SGC.

Os contra-íons do eletrólito são atraídos por um potencial eletrostático, ψ_β , e um potencial de adsorção não-eletrostático, σ , no plano interno de Helmholtz, PIH, com os seus centros localizados à uma distância β da superfície. Os contra-íons poderiam formar complexos com grupos carregados da superfície, no PIH. O plano externo de Helmholtz, PEH, o mais interno da camada difusa, está localizado a uma distância da superfície, onde o potencial é Ψ_d (Braggs *et al.*, 1994). Na ausência de impurezas orgânicas e polieletrólitos adsorvidos na superfície, Ψ_d pode ser considerado o potencial eletrocinético no plano de cisalhamento (potencial zeta, ζ) (Alvarez *et al.*, 1996).

A contribuição complementar de Brockris (1973) a este modelo é também importante. Refere-se à demonstração de que grande parte da superfície deve estar recoberta inicialmente por uma camada de moléculas de água, onde a constante dielétrica seria bem pequena devido à imobilidade a que estão submetidas (Figura 12). O PIH é aquele que passa pelos centros dos íons não solvatados e especificamente adsorvidos na superfície do sólido. O PEH é aquele que passa pelos centros dos contra-íons solvatados e situados próximos à superfície do sólido.

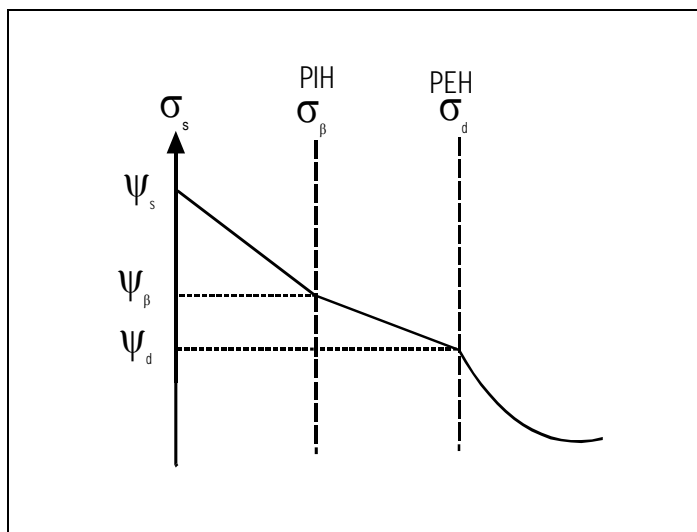


Figura 11 – Distribuição do potencial eletrostático pelo modelo de Helmholtz- Grahame ou de tripla camada elétrica (TL).

As principais características das teorias mais recentes, entre outras, para descrever o mecanismo de geração de carga são (van Hal *et al.*, 1996):

- (i) a interação ocorre em sítios específicos;
- (ii) as interações podem ser equacionadas através da lei de conservação de massa;
- (iii) a carga da superfície resulta dessas interações;
- (iv) o efeito das interações na carga superficial das partículas pode ser interpretado à luz da teoria da dupla camada elétrica.

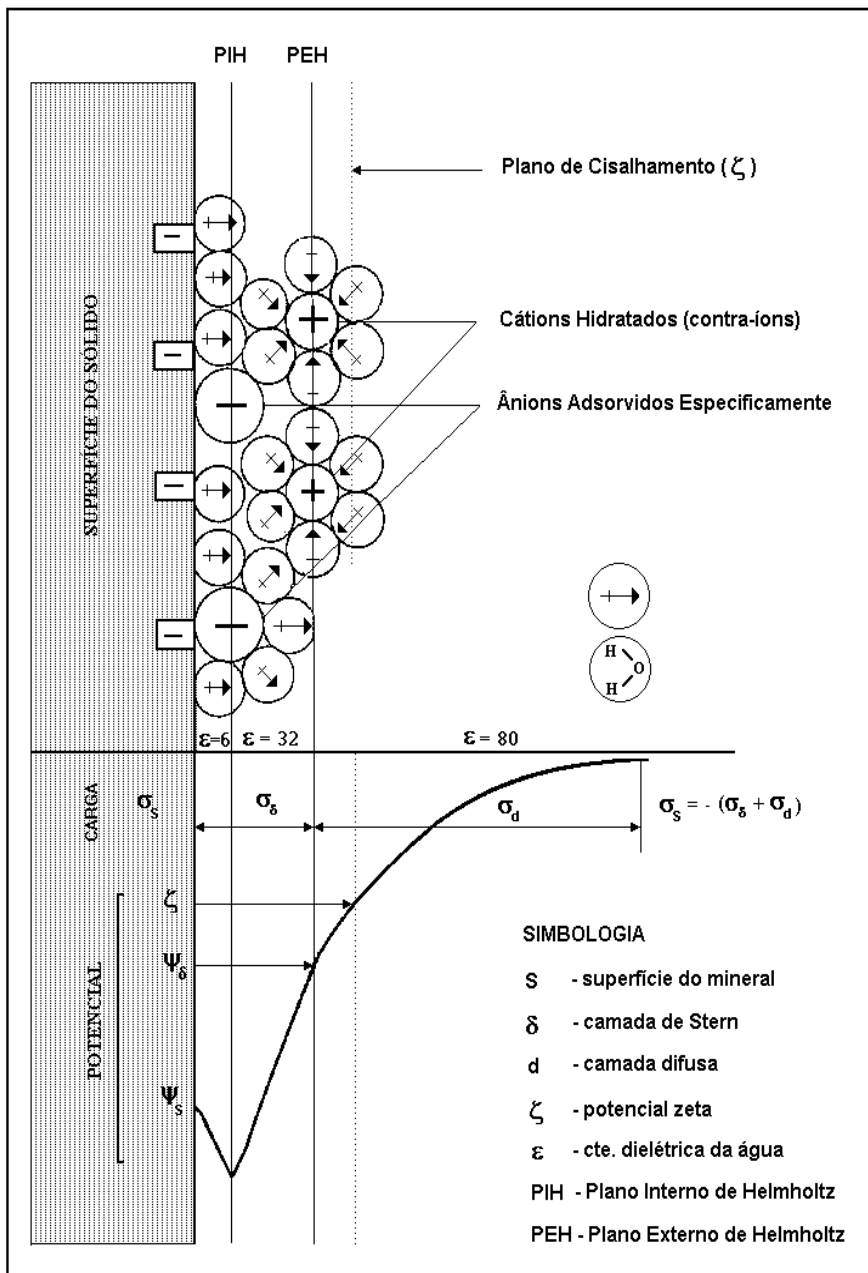


Figura 12 – Modelo de TL e Bockris para a dupla camada elétrica.

Potencial Zeta (ζ)

A variação do potencial eletrostático ao longo da interface, apresentado nas Figuras 10, 11 e na seção inferior da Figura 12, é hipotético. Na DCE, o único potencial que pode ser medido experimentalmente é o potencial zeta (ζ), isto é, o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico. Este deslocamento diferencial das partes da DCE leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético, podendo ser medido por meio dos quatro fenômenos ou efeitos eletrocinéticos (Hunter, 1981): eletroforese, eletroosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação. O plano de Stern é considerado por alguns autores como o plano de cisalhamento onde são efetuadas as determinações eletrocinéticas do potencial zeta (Fuerstenau, 1982b).

O potencial zeta (ζ) é um importante parâmetro a ser medido com auxílio da eletrocinética. As técnicas mais usadas na determinação do potencial ζ são a eletroforese e o potencial de escoamento. A técnica de eletroforese consiste em medir a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa (as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado).

Na prática, efetuam-se várias medidas da mobilidade eletroforética das partículas dispersas em solução aquosa. O cálculo de ζ com base nessas medidas pode ser feito segundo a equação de Smoluchowski (Hunter, 1981):

$$\zeta = 12.8 \mu_e \quad [75]$$

estando o potencial ζ expresso em mV e a mobilidade μ_e em $\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$.

Utilizando a Eletrocinética no Estudo da Flotação dos Minerais

Para uma maior seletividade na separação por flotação de minerais valiosos, é importante identificar os mecanismos principais de geração de carga na interface mineral-solução aquosa. A determinação do potencial zeta das partículas minerais leva a uma melhor compreensão, em muitos dos seus aspectos fundamentais, dos mecanismos de adsorção de surfatantes na superfície dos minerais.

Inicialmente, é necessário identificar as espécies iônicas responsáveis pela geração de carga na superfície do mineral (íons determinantes do potencial), por determinações do potencial eletrocinético dessas partículas na presença desses íons. Dessa forma, torna-se possível identificar as espécies iônicas que afetam o potencial zeta e a extensão da dupla camada elétrica, sem as interações específicas dos compostos iônicos com a superfície. A seguir, consideram-se as espécies iônicas que adsorvem na parte mais interna da DCE, o PIH, por meio de interação específica.

A identificação dos efeitos relacionados às espécies de eletrólitos simples permite ainda examinar o comportamento electrocinético das partículas na presença de solutos mais complexos, tais como, hidroxicomplexos de metais, surfatantes, polieletrólitos, polímeros entre outros. Logo, o estudo detalhado das propriedades electrocinéticas facilita a compreensão dos mecanismos de flotação para muitos minerais.

Os íons determinantes do potencial (i.d.p.) são aqueles que exercem um controle significativo sobre a carga da superfície, σ_s , e a carga da superfície da fase dispersa, σ_d .

No caso de óxidos inorgânicos simples (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), de baixa solubilidade, a carga da superfície é atribuída à dissociação anfotérica (Hunter, 1981). Por exemplo:



A carga superficial de cada uma das interfaces é dada por (Hunter, 1981):

$$\sigma_o = e(v_+ - v_-) \quad [78]$$

onde e é a carga eletrônica e v_+ e v_- são os números dos sítios positivos e negativos por unidade de área.

Para uma superfície composta por sítios neutros que adsorvem H^+ e OH^- , a carga superficial do sólido é determinada pelas densidades de adsorção, Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} , em mol por unidade de área:

$$\sigma_o = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad [79]$$

O ponto correspondente à atividade dos íons determinantes do potencial em que a carga superficial é zero é denominado ponto de carga zero (p.c.z.), que é um dos parâmetros importantes no estudo da flotação dos minerais, pois indica, entre outros, o tipo de surfatante que deverá ser usado no processo bem como as condições químicas de dispersão da polpa.

Para sólidos iônicos (CaF_2 , AgCl , BaSO_4), os íons dos átomos que os compõem, em geral, são determinantes do potencial e, por conseguinte, existirá uma determinada concentração de i.d.p. na qual a carga da superfície é zero. O p.c.z. é determinado experimentalmente pela medida dos valores do potencial zeta em função da concentração de i.d.p.

No caso de minerais de composição mais complexa, como a fluorapatita, todos os cátions e ânions presentes no sistema (H^+ , OH^- , Ca^{2+} , CaOH^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , F^- , etc.) contribuem para a determinação do potencial, sem que se possa precisar um par definido de i.d.p. Mesmo nessas condições, a carga elétrica das partículas depende do

valor de pH da solução, sendo possível a determinação do valor de pH que anule o potencial zeta, sendo este denominado ponto isoelétrico de carga (p.i.e.).

Dessa forma, tem-se que para um sistema mineral-solução aquosa o p.i.e. pode ser definido como o pH da solução no qual o potencial ζ é nulo. O valor de ψ_0 não é necessariamente nulo quando ζ é 0. Por outro lado, quando ψ_0 é nulo, obrigatoriamente ζ também o será. Logo, na ausência de íons especificamente adsorvidos no PIH, o p.c.z. e o p.i.e. são coincidentes.

O p.i.e. constitui uma característica especial de um sistema mineral-solução, uma vez que a adsorção de surfatantes na DCE pode ocorrer no plano de cisalhamento e, portanto, o sinal e o valor do potencial ζ exerce influência significativa no processo de adsorção.

A Tabela 5 apresenta valores de p.c.z. de alguns sólidos iônicos, para os quais as atividades dos íons determinantes do potencial eletrocinético podem ser calculadas, se a solubilidade e as reações de equilíbrio dos produtos de hidrólise são conhecidos (Fuerstenau, 1982b). Alguns valores experimentais de p.c.z. para óxidos e sulfetos são apresentados na Tabela 9 (LEJA, 1982).

Tabela 5 – O ponto de carga zero para alguns minerais (Fuerstenau, 1982b).

Material	pcz.
Fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$	pH 6
Hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	pH 7
Calcita, CaCO_3	pH 9,5
Fluorita, CaF_2	pCa 3
Barita (sintética), BaSO_4	pBa 6,7
Iodeto de prata, AgI	pAg 5,6

Tabela 6 – O p.c.z. para alguns óxidos e sulfetos (Fuerstenau, 1982b; Leja, 1982).

Material	pH _{p.c.z.*} Experimental	Material	pH _{p.c.z.*} Experimental
Quartzo, SiO_2	1,8	Coríndon, Al_2O_3	9,1
Cassiterita, SnO_2	7,3	Calcopirita (CuFeS_2)	1,8
Hematita natural Fe_2O_3	4,8-6,7	Pirita (FeS_2)	2,0
Hematita sintética Fe_2O_3	8,6	Pirrotita (FeS)	2,0
Goethita, FeOOH	6,8	Esfalerita ZnS	2,0-2,3

A Figura 13 apresenta dados experimentais do potencial eletrocinético de partículas de zircônia em função do pH e da concentração de KCl. Conforme pode ser observado, as curvas passam pelo mesmo ponto isoelétrico (p.i.e. = 5,4), no qual $\zeta=0$, sendo este independente da força iônica da solução de KCl. Este fato sugere que o KCl é um eletrólito indiferente, não ocorrendo adsorção específica no sistema. Nesse caso, o p.i.e. coincide com o p.c.z. Já a diminuição dos valores negativos do potencial zeta com o aumento da concentração de KCl é consistente com o acúmulo de contra-íons no PEH e com a compressão da DCE. O efeito que o valor de pH exerce sobre o potencial zeta dessas partículas sugere que os íons H^+ e OH^- são íons determinantes do potencial para o sistema em questão.

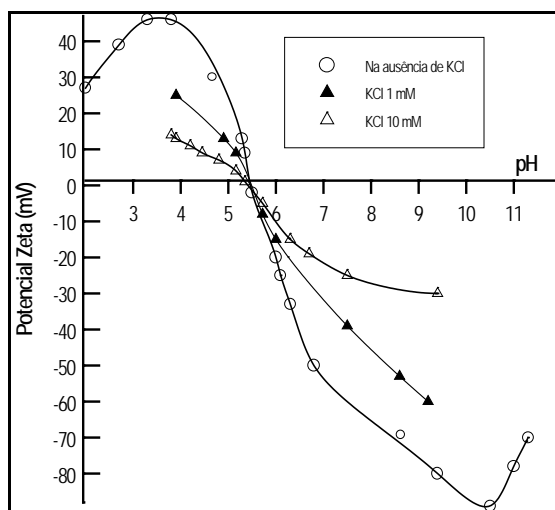


Figura 13 – Influência do pH e da concentração de KCl no potencial zeta das partículas de zircônia (Leja, 1982).

A Figura 14 é uma representação de duas curvas típicas ζ versus pH (Fuerstenau e Shibata, 1999). A curva I representa o efeito do pH no potencial zeta de um óxido na presença de um eletrólito indiferente (força iônica constante) como por exemplo, $NaNO_3$ na concentração de 10^{-3} M. O ponto A é o p.c.z. do óxido, pois somente os íons determinantes do potencial de superfície e os indiferentes estão presentes no sistema. Se um surfatante aniônico é adicionado à uma solução, contendo a mesma concentração de i.d.p. (eletrólito suporte), a adsorção específica do mesmo na superfície do óxido pode ocasionar um deslocamento na curva ζ versus pH, conforme apresentado na curva II. No ponto B, todos os ânions adsorvidos estão no plano de Stern ($\sigma_s = \sigma_o$), e o potencial zeta é zero. O ponto B é denominado ponto de reversão do potencial zeta, mas não é o p.c.z. O ponto C (que deveria ser chamado de ponto de carga zero para a adsorção específica) é o ponto de interseção das duas curvas, indicando que a superfície está carregada muito negativamente sendo os ânions do surfatante repelidos.

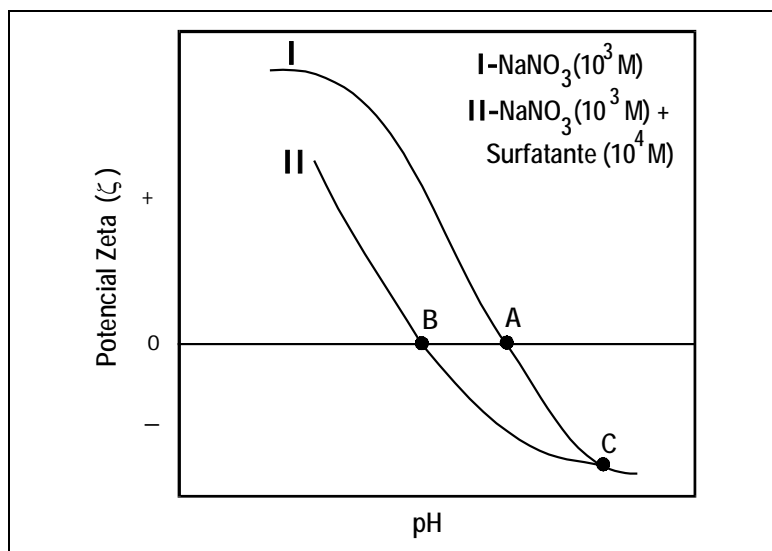


Figura 14 – Representação esquemática da variação do potencial zeta de um óxido em função do pH, na presença e na ausência de adsorção específica de um surfatante, a força iônica constante (Fuerstenau e Shibata, 1999).

As propriedades eletrocinéticas de partículas de talco, na presença de eletrólito indiferente (KCl), do polímero aniônico carboximetilcelulose, e de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, são apresentadas na Figura 15 (Gomes e Oliveira, 1991). Observa-se que as partículas de talco adquirem valores de mobilidade eletroforética mais negativos devido à adsorção do polímero aniônico. A adsorção específica de natureza química e a interação por pontes de hidrogênio por meio dos grupos carboxílicos do polímero de celulose parecem ser os responsáveis por esse comportamento. Por outro lado, na presença de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na concentração de 200 mg L^{-1} , a mobilidade eletroforética das partículas de talco assume valores positivos, sendo que os valores máximos são observados na faixa de pH próxima a 4,7. Esses resultados poderiam ser analisados levando-se em consideração a distribuição das espécies de alumínio em uma solução de cloreto de alumínio. De acordo com o diagrama apresentado na Figura 16, as espécies $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e AlOH^{++} predominam na faixa de pH próxima aos valores máximos positivos de mobilidade eletroforética encontrados para o talco. A mudança de sinal de negativo para positivo das partículas de talco pode estar relacionada à predominância dessas espécies em solução bem como a sua adsorção na superfície do talco.

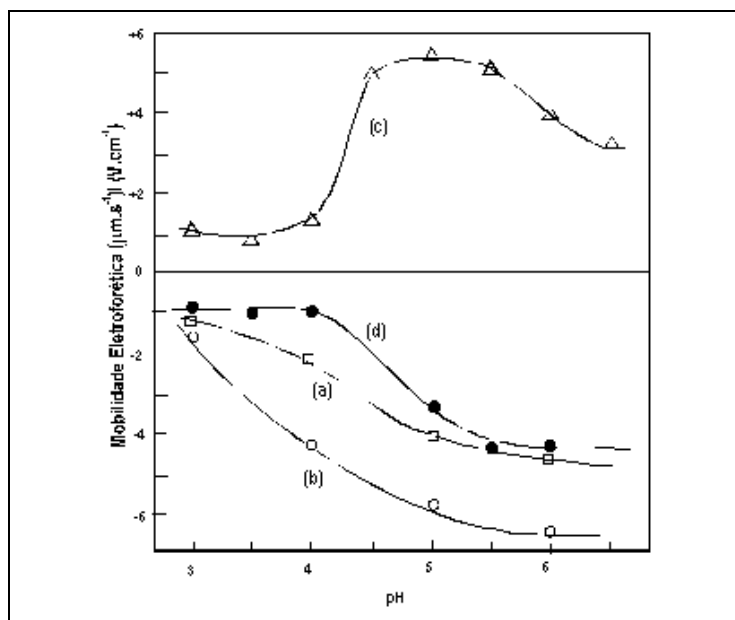


Figura 15 – Influência do pH na mobilidade eletroforética de partículas de talco na presença de a) 10^{-3} M de KCl, b) 100 mg.L^{-1} de carboxi metil celulose, c) 200 mg.L^{-1} de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e d) 200 mg.L^{-1} de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 100 mg.L^{-1} de carboximetilcelulose (Gomes e Oliveira, 1991).

Com relação à adsorção de cátions polivalentes, três mecanismos foram sugeridos (Fuerstenau *et al.*, 1970; Fuerstenau e Healy, 1972):

- (i) formação de moléculas de água pela reação entre o grupo OH^- existente na estrutura do hidroxicomplexo metálico e o íon hidrogênio adsorvido na interface mineral/solução;
- (ii) formação de ligações de hidrogênio entre o hidroxicomplexo metálico e o oxigênio da superfície do sólido e iii) precipitação e adsorção do hidroxicomplexo metálico na superfície do mineral.

O terceiro mecanismo é o menos provável de estar ocorrendo nesse sistema, pois a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ poderia somente ocorrer para valores de pH superiores a 5,5 (Figura 15, curva c).

Quando 100 mg.L^{-1} de carboximetilcelulose foram adicionados depois do pré-tratamento da superfície do talco com cloreto de alumínio, os valores de mobilidade eletroforética apresentam-se, novamente, negativos (Figura 15, curva d). A reversão do sinal de carga da superfície do mineral pela adsorção do polímero aniônico, após tratamento prévio com $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, demonstra, que embora a adsorção possa ser influenciada pela atração eletrostática entre a carga positiva da superfície do talco

(adsorvida pelo $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o polímero aniônico (carregado negativamente), a adsorção específica de natureza química está também envolvida (Gomes e Oliveira, 1991). Dessa forma, sob condições controladas de pH e concentração de hidróxido de alumínio e carboximetilcelulose, a depressão do talco de minérios sulfetados pode ser significativamente melhorada.

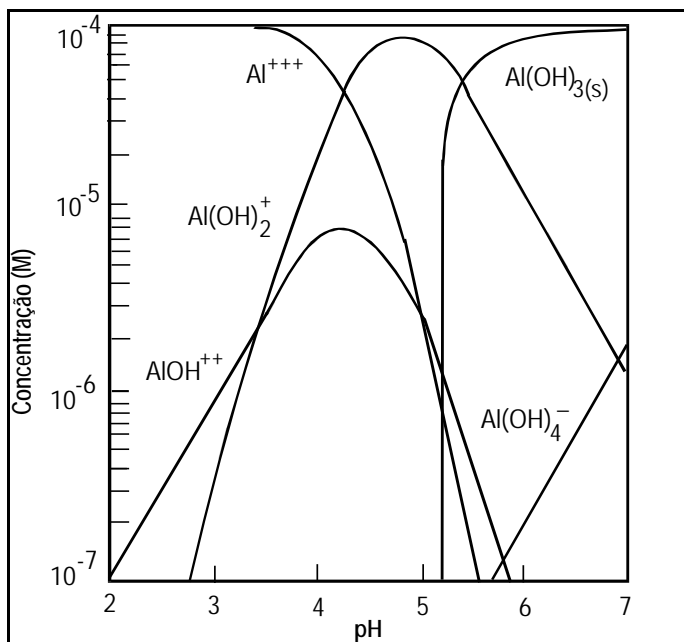


Figura 16 – Diagrama da concentração logarítmica para 10^{-4} M de Al^{+3} . (Fuerstenau e Palmer, 1976).

ENERGIA LIVRE DE ADSORÇÃO DE SURFATANTES

A energia livre padrão de adsorção, referente à interação entre o surfatante e a superfície do mineral, pode ser determinada com base nos dados de adsorção obtidos para diferentes concentrações de equilíbrio. Em um sistema heterogêneo, o equilíbrio é atingido quando o potencial químico de uma mesma espécie é igual em todas as fases. Para um surfatante representado pela espécie i , o seu potencial químico, μ_i , na solução é dado pela Equação [29].

De maneira análoga, o potencial químico da mesma espécie na superfície do mineral, μ_i^s , é:

$$\mu_i^s = (\mu_i^0)^s + RT \ln a_i^s \quad [80]$$

onde:

$(\mu_i^0)^s$ é o potencial químico padrão da espécie na superfície do mineral;

R a constante dos gases ideais;

T temperatura absoluta;

a_i^s a atividade da espécie na superfície.

Nas condições de equilíbrio, sendo $\mu_i = \mu_i^s$, tem-se que:

$$\frac{a_i^s}{a_i} = \exp \frac{\mu_i^0 - (\mu_i^0)^s}{RT} \quad [81]$$

Esta relação pode ser transformada na equação de Stern-Grahame, por meio das seguintes considerações:

$$a_i = C \quad [82]$$

onde C é a concentração na fase *bulk*.

$$a_i^s = \frac{\Gamma_\zeta}{2r} \quad [83]$$

onde Γ_ζ é a densidade de adsorção no plano de Stern e r o raio iônico do íon adsorvido. A energia livre padrão de adsorção, $\Delta G_{ads.}^0$, é definida como:

$$\Delta G_{ads.}^0 = (\mu_i^0)^s - \mu_i^0 \quad [84]$$

Pela substituição das Equações [83-85], na Equação [81] é obtida a equação de Stern-Grahame (Fuerstenau, 1982b):

$$\Gamma_\zeta = 2 r C \exp \frac{-\Delta G_{ads.}^0}{RT} \quad [85]$$

Esta equação foi utilizada por Oliveira (1986), para o cálculo da energia livre padrão de adsorção de ácido oléico na superfície da fluorita, com base nos resultados dos ensaios de adsorção (Tabela 7) e considerando-se o valor limite de sua aplicabilidade às concentrações de equilíbrio correspondentes, aproximadamente, à formação de uma monocamada.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de adsorção de ácido oléico em fluorita em pH=8 (Oliveira, 1986).

Concentração Inicial $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Concentração Final $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Quantidade Adsorvida μmol	Densidade de Adsorção $\mu\text{mol.m}^{-2}$
70,92	2,48	2,74	1,90
106,38	3,55	4,11	2,85
177,30	4,61	6,91	4,80
212,76	5,32	8,30	5,76
248,23	5,32	9,72	6,75
283,68	12,41	10,85	7,54
319,15	16,67	12,10	8,40
354,60	19,15	13,42	9,32
425,53	62,41	14,52	10,09
496,45	104,07	14,26	9,90
567,37	104,26	18,52	12,86
709,22	280,85	17,13	11,90
1063,83	433,33	25,22	17,51
1418,44	414,89	40,14	27,88
1773,05	414,89	54,33	37,73

Granulometria da amostra $-53+2 \mu\text{m}$. Superfície específica BET: $0,36 \text{ m}^2 \text{ xg}^{-1}$. Volume de solução contactada: 40 ml

Os cálculos da variação da energia livre padrão correspondentes à adsorção de ácido oléico na fluorita estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – A variação da energia livre padrão correspondente à adsorção de ácido oléico em fluorita a 25°C , em pH=8,0, a partir da Equação [85] e com base nos resultados dos ensaios de adsorção (Tabela 10) (Oliveira, 1986).

Concentração de Equilíbrio, C mol.cm^{-3}	Densidade de Adsorção, Γ $(\text{mol.cm}^{-2}) \times 10^{10}$	$\frac{-\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}}{RT}$	$-\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}$ (kJ.mol^{-1})
$2,48 \times 10^{-9}$	1,82	14,18	35,13
$3,55 \times 10^{-9}$	2,70	14,22	35,22
$4,61 \times 10^{-9}$	4,55	14,48	35,86
$5,32 \times 10^{-9}$	5,46	14,51	35,96
$5,32 \times 10^{-9}$	6,39	14,67	36,35
$1,21 \times 10^{-8}$	7,14	13,97	34,52
$1,67 \times 10^{-8}$	7,95	13,75	34,05
$1,91 \times 10^{-8}$	8,82	13,72	33,98
$6,24 \times 10^{-8}$	9,57	12,61	31,25
$1,40 \times 10^{-7}$	9,38	11,79	29,20
$1,04 \times 10^{-7}$	12,20	12,35	30,58

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 298 \text{K}$; $R = 2,55 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $T=298 \text{ K}$, $R = 2,55 \times 10^{-8} \text{ cm}$

É importante analisar o significado do termo $\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}$ na equação [85]. Se a adsorção ocorre simplesmente por atração eletrostática ou no caso de eletrólitos indiferentes, tem-se:

$$\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ} = \Delta G_{\text{elet.}}^{\circ} = zF\Psi_{\zeta} \quad [86]$$

onde, z é a valência do íon adsorvido, F a constante de Faraday e Ψ_{ζ} o potencial no plano de Stern, considerando que o potencial zeta aproxima-se do potencial no plano de Stern.

Para sistemas com adsorção específica, a energia livre padrão é dada por:

$$\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ} = zF\Psi_{\zeta} + \Delta G_{\text{esp.}}^{\circ} \quad [87]$$

Uma estimativa do valor de $\Delta G_{\text{esp.}}^{\circ}$ pode ser realizada nas condições em que $\Psi_{\zeta} = 0$, ou seja por meio da determinação de $\Delta G_{\text{esp.}}^{\circ}$ quando a mobilidade eletroforética das partículas é zero, admitindo-se a simplificação da coincidência entre o plano do potencial zeta e o plano de Stern.

O valor de $\Delta G_{\text{esp.}}^{\circ}$ é considerado por Fuerstenau (1982b) como sendo composto de:

$$\Delta G_{\text{esp.}} = \Delta G_{\text{quim.}} + \Delta G_{\text{CH}_2} + \Delta G_{\text{hid.}} \quad [88]$$

onde:

$\Delta G_{\text{quim.}}$ representa a variação da energia livre devida à formação de ligações covalentes com a superfície;

ΔG_{CH_2} representa a interação causada pela associação de cadeias orgânicas dos surfatantes adsorvidos (ligações hidrofóbicas);

ΔG_{hid} é a contribuição, para a adsorção, dos efeitos de hidratação da parte polar do coletor e do mineral em questão.

Da Equação [87] depreende-se que a denominação adsorção específica pode corresponder tanto a uma adsorção física como uma adsorção química, dependendo do tipo de ligação envolvida.

Com relação à fluorita, observa-se pela Figura 17 que, inicialmente, quando a densidade de adsorção é inferior à formação de uma primeira monocamada, $-\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}$ aumenta com a concentração de ácido oléico atingindo $36,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Isto significa que a adsorção é favorecida termodinamicamente no trecho inicial,

provavelmente, por associações hidrofóbicas entre as cadeias do surfatante. O valor de $-\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}$ encontrado ($36,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) aproxima-se do limite mínimo mencionado na literatura para a adsorção química (42 kJ.mol^{-1}). De fato, a presença de oleato de cálcio, identificada por outros autores por espectrometria de infravermelho, reforça a hipótese de quimissorção (Adamson,1990). Com a aproximação da formação de uma monocamada, o valor de $-\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}$ passa a decrescer de maneira sistemática, indicando que o recobrimento de grande parte da superfície original da fluorita pelo ácido oléico torna mais difícil a continuidade da adsorção.

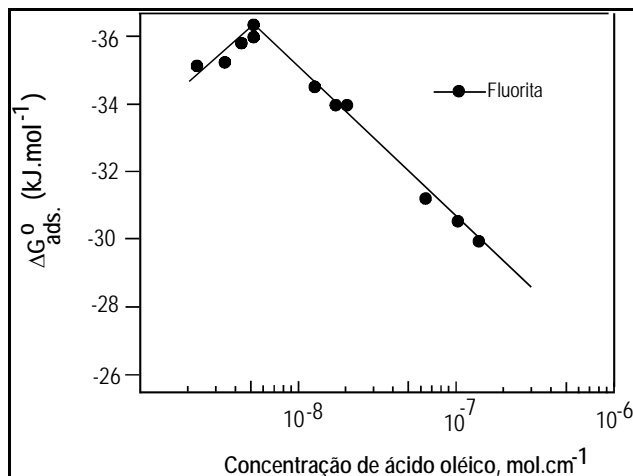


Figura 17 – Variação da energia livre padrão ($\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ}$) da adsorção de ácido oléico em fluorita, a 25°C , em $\text{pH} = 8,0$, em função da concentração de equilíbrio (Oliveira, 1986).

PANORAMA BRASILEIRA: ESTUDOS DE CASO

A indústria mineral brasileira é rica em exemplos de aplicações práticas dos fundamentos da química de superfície. Os casos mais relevantes serão discutidos a seguir.

Sulfetos de Cobre - Caraíba (Pereira, Álvares da Silva e Peres, 1988)

No início de sua operação, a usina de concentração da Mineração Caraíba produzia concentrados de sulfetos de cobre que eram exportados, pois a unidade de extração metalúrgica ainda estava em construção. A usina, tratando 5 milhões de toneladas por ano, produzia concentrados com teores típicos de 7,5% MgO e 20% SiO_2 , incompatíveis com a etapa subsequente (*flash smelter*), cujas especificações máximas eram: 4,25% MgO e 12,75% SiO_2 . A caracterização mineralógica identificou calcopirita e bornita como portadores de cobre e hiperstênio, diopsídio, hornblenda, plagioclásio e

biotita como principais minerais de ganga. Estudos de liberação realizados em concentrados impuros revelaram ser o hiperstênio, $\text{FeMg}(\text{SiO}_3)_2$, a principal fonte de contaminação dos concentrados e confirmaram um grau de liberação de 60% entre este silicato e os sulfetos de cobre.

Ficou, então, nítido que estava ocorrendo adsorção dos tio-coletores empregados sobre o hiperstênio, causando sua flotação inadvertida, já que a distribuição granulométrica não sugeria contaminação por arraste.

A revisão da literatura revelou que silicatos podem ser recuperados por flotação, na faixa alcalina de pH, com coletores aniônicos somente se uma ligeira dissolução do mineral leva a uma das seguintes condições (Cases, 1969; Palmer *et al.*, 1975; Fuerstenau e Palmer, 1976):

- (i) os cátions dissolvidos se hidrolizam, formando hidroxicomplexos, que se adsorvem especificamente na superfície mineral, por ligação de hidrogênio e/ou reações que levam à formação de água;
- (ii) a quebra de ligações predominantemente iônicas (cátion metálico-oxigênio ou cátion metálico-silício) expõe os cátions que, após dissolução, formam precipitados superficiais metal-coletor, indispensáveis para a flotação.

Estudos de Peck e Wadsworth (1967) mostraram que oleato se adsorve quimicamente na fenacita na faixa de pH em torno de 6,5, região em que a predominância de hidroxicomplexos coincide com o máximo de flotabilidade. Fuerstenau *et al.*, (1977) estudaram o efeito dos cátions Fe^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} sobre os minerais augita e diopsídio. Observou-se boa correlação entre reversões de potencial zeta, predominância de hidroxicomplexos e máximos de flotabilidade.

O efeito de cátions divalentes da rede é mais pronunciado que o dos trivalentes, devido ao fato dos primeiros serem ligados tetraedricamente ao oxigênio, enquanto os trivalentes são ligados octaedricamente, sendo portanto menos solúveis.

Entre as diversas investigações sobre interação entre silicatos e coletores aniônicos, poucas se referem a tio-coletores. Fuerstenau *et al.*, (1966) estudaram o sistema quartzo - amilxantato de potássio na presença de cátions Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Mg^{2+} . A principal conclusão foi de que interações em sistemas silicatos e tio-coletores seriam mecanisticamente similares a aquela em sistemas silicatos oleatos ou sulfonatos. A importância do efeito ativador do primeiro hidroxicomplexo foi novamente enfatizada.

Estudos específicos sobre o comportamento do hiperstênio na flotação não foram encontrados. Leja (1982) relata que o ponto de carga zero da bronzita (hiperstênio com FeO entre 5 e 13%) situa-se em pH 3,3. Deju e Bhappu (1966) mediram o PCZ da enstatita (FeO < 5%) chegando ao valor de pH de 3,75.

Os trabalhos experimentais envolveram a determinação de potencial zeta em função do pH para hiperstênio puro em presença de eletrólito indiferente e de cátions Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} . Observou-se nítida correlação entre predominância do primeiro hidroxicomplexo e reversão do potencial zeta. No caso do cátion ferroso, a oxidação natural, em sistema aberto à atmosfera, dificultou determinações para concentrações superiores a 1×10^{-5} M e a reversão não foi atingida, mas foi observada uma redução do valor negativo do potencial zeta, tendendo à reversão.

O estágio seguinte consistiu em ensaios de microflotação com hiperstênio puro. Na ausência de cátions ativadores, a flotabilidade foi desprezível em toda a faixa de pH investigada (2,5 a 11,5). Observou-se boa correlação entre flotabilidade máxima, reversão de potencial zeta e predominância do primeiro hidroxicomplexo no caso dos cátions Al^{3+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} . Os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} , apesar de afetarem o potencial zeta, não induzem flotabilidade ao hiperstênio. Levando-se em conta o pH da flotação industrial (pH = 10), ficou claro que o responsável pela flotação inadvertida do hiperstênio, na presença de xantato, era o cátion ferroso. O diagrama Eh x pH para o cátion ferroso apresenta uma região de estabilidade em torno de pH 10, para condições redutoras, observadas em moagem a úmido de minérios contendo sulfetos.

Um estudo confirmatório foi realizado com amostra de enstatita (mineral que pode ser considerado um hiperstênio com muito menos ferro). O máximo de flotabilidade com xantato, do hiperstênio, em pH = 10, na presença de cátions ferroso, é mais pronunciado que o da enstatita, sugerindo que tanto os cátions ferroso em solução (capazes de formar hidroxocomplexos) quanto os do retículo cristalino são importantes na flotação inadvertida do hiperstênio.

Os estudos fundamentais, alicerçados em princípios de química de superfície, definiram o "inimigo" a ser combatido: cátion ferroso. As investigações prosseguiram em escala de bancada. O depressor de ganga de projeto, silicato de sódio, se dosado em níveis mais elevados, era capaz de reduzir os teores de contaminantes, às custas de uma perda de recuperação de sulfetos de cobre inaceitável. A experiência com a flotação de minérios de ferro levou à busca de um depressor da família dos amidos. Os primeiros ensaios foram realizados com um amido convencional não modificado de alta pureza, elevada u.m.a. (unidade de massa atômica), empregado na época no concentrador da Samarco. Os resultados foram desastrosos. Numa polpa em que os minerais úteis a serem flotados representavam cerca de 3% em massa de sólidos secos, o efeito floculante do polímero de elevado peso molecular eliminou a seletividade do sistema. Partiu-se, então, para a busca de um amido modificado, de baixa u.m.a., capaz de reter sua capacidade de agente hidrofílicante, porém com poder de manter dispersas as partículas na polpa. O reagente selecionado foi uma dextrina, solúvel em água fria, com u.m.a. em torno de 6.900. Aprovada em escalas bancada e piloto, esta dextrina passou a substituir o silicato de sódio no circuito industrial. Além de redução no custo de

reagentes, as especificações da metalurgia (MgO 4,25% e SiO₂ 12,75%) foram atingidas com folga, com a produção de concentrados de cobre com teores de magnésio de 3,5% (7,5% anteriormente) e de SiO₂ de 10,5% (20% anteriormente). Mudanças operacionais na flotação, menor dependência do pH e nível de célula mais alto, possibilitaram um aumento de recuperação de sulfetos de cobre, quantificável em termos de custos de produção de concentrado na época em US\$ 200.000 por mês.

Fosfatos

Os principais depósitos de fosfatos brasileiros (de origem ígnea) apresentam como diferença básica em relação aos da Flórida e de Marrocos (de origem sedimentar), por exemplo, a presença de ganga carbonática associada à apatita. Esta peculiaridade exigiu a definição de esquemas de reagentes específicos, constituindo-se em um dos grandes feitos da engenharia mineral brasileira, levando à consagração nacional e internacional do saudoso Prof. Paulo Abib Andéry. O esquema de reagentes adotado inicialmente em todas as empresas considerava o uso de *tall oil* como coletor de apatita e amido de milho convencional como depressor de minerais de ganga. O amido, por se constituir no principal reagente utilizado na indústria mineral brasileira, e por ser empregado tanto na flotação de fosfatos quanto na de minérios de ferro, será abordado em item próprio.

O *tall oil* era importado e seu preço atingiu valores inaceitáveis. O *tall oil* nacional apresenta conteúdos elevados de ácidos rosínicos, que prejudicam a ação espumante. Havia uma crença de que o *tall oil* era imprescindível devido a seu elevado conteúdo em ácido oléico. Entre as fontes conhecidas, apenas o óleo de oliva poderia ser convertido em ácidos graxos com teor semelhante desse ácido. Logicamente o custo desse coletor seria ainda superior ao do *tall oil*. Estudos de caráter fundamental/aplicado mostraram que, na realidade, o poder de coleta estava relacionado à soma de ácidos oléico e linoléico. Esta constatação abriu as portas para o emprego de coletores derivados de vegetais como o arroz e a soja, com teores elevados em ácido linoléico, que compensa o menor conteúdo em ácido oléico. Uma aplicação interessante foi o desenvolvimento do coletor conhecido como “sojuva”, uma mistura de ácidos graxos da soja com aqueles extraídos de sementes de uva, um subproduto da indústria vinícola do Rio Grande do Sul. Ácidos graxos extraídos de sementes de maracujá chegaram a ser testados em escala de laboratório na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com resultados promissores.

A aplicação de conceitos de química de superfície, aliada à experiência industrial da Fosfertil, levou a empresa a flotar separadamente dois tipos de minério designados como granulado (ganga predominantemente silicatada) e friável (ganga predominantemente carbonatada). O circuito para minério friável empregou como coletor ácidos graxos derivados do óleo de casca de arroz, porém requer flotação em separado para as frações grossa e fina. O óleo de casca de arroz foi substituído por óleo

de casca de soja parcialmente hidrogenado. No circuito de granulado foram introduzidos coletores sintéticos, sulfossuccinatos e sulfossuccinamatos. Esses coletores são bastante seletivos em termos de teor, porém apresentam baixos valores na recuperação de apatita; em consórcio com “óleo” (o termo óleo será discutido no item sobre amido) de arroz levam a recuperações e teores aceitáveis.

Ainda no campo de coletores, o concentrador da Bunge, em Cajati, emprega um reagente anfotérico, da família das sarcosinas, designado pelo nome do fabricante: BEROL. Este coletor é bastante seletivo e reduz o consumo de depressor a valores bastante baixos. Infelizmente, tentativas de estender seu uso a minérios complexos de outras empresas não foram bem sucedidas.

Minérios de Ferro

A concentração de minérios de ferro é feita mediante a flotação catiônica reversa da ganga quartzosa com o emprego de aminas como coletor e amido como depressor dos óxidos de ferro. Neste item serão discutidos aspectos relacionados ao coletor.

As aminas primárias (RNH_2) são altamente insolúveis. A transformação da amina primária em eteramina primária $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$, confere maior solubilidade ao reagente. A solubilidade é também favorecida pela neutralização parcial da eteramina, geralmente feita com ácido acético. A neutralização é necessária em termos da solubilidade do coletor, porém graus de neutralização elevados podem reduzir o índice de remoção de quartzo na espuma. Existe uma tendência ao emprego de decil eteraminas, de cadeia linear, com 30% ou um pouco menos de neutralização.

A indústria siderúrgica tem empregado de forma crescente processos de redução direta, em substituição ao tradicional alto-forno. A ausência de uma escória líquida faz com que as especificações para concentrados e pelotas para redução direta sejam mais rigorosas. Uma maneira de se produzir concentrados de flotação, *pellet feed fines*, mais puros é o emprego, como coletor, de um consórcio de monoeteramina e dieteramina, reagente com maior poder de coleta, porém de custo mais elevado (o custo de uma diamina é cerca de 50% maior que o de uma mono amina).

Na flotação catiônica reversa de minérios de ferro as aminas exercem tanto a função de coletor quanto a de espumante. Devido a seu custo elevado existem investigações visando à substituição parcial das aminas por espumantes convencionais e por óleo diesel (ação coletora).

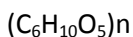
Amido de Milho

Entre os agentes modificadores industrialmente empregados em flotação no Brasil, merece destaque especial o amido de milho, utilizado como:

- (i) depressor de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa (aminas como coletores) de minérios itabiríticos;
- (ii) depressor de ganga (carbonatos e minerais portadores de ferro) na flotação direta de rochas fosfáticas com ácidos graxos, para produção de concentrados de apatita;
- (iii) depressor de ganga (hiperstênio - um silicato de ferro e magnésio) na flotação direta de minério sulfetado de cobre com tiocoletores.

As duas primeiras aplicações são clássicas. O emprego de amido de milho na depressão de ganga silicatada na flotação de sulfetos trata-se de uma inovação desenvolvida no Brasil, resultado de uma cooperação universidade/empresa, discutida no item “flotação de sulfetos – Caraíba”.

O amido de milho é uma reserva energética vegetal formada, basicamente, pela condensação de moléculas de glicose geradas por do processo fotossintético, tendo como fórmula aproximada:



onde n, o número de unidades D-glicose que compõem o amido, é grande. A maior parte dos amidos constitui-se, basicamente, de dois compostos de composição química semelhante (dada pela fórmula aproximada do amido) e estruturas de cadeia distintas:

- (i) amilose, um polímero linear no qual as unidades D-glicose se unem por meio de ligações α -1,4 glicosídicas;
- (ii) amilopectina, um polímero ramificado no qual as ramificações se unem à cadeia principal por meio de ligações do tipo α -1,6 glicosídicas.

Esses compostos constituintes do amido são formados pelo processo de polimerização por condensação que ocorre durante a fotossíntese. Entretanto, seja qual for o processo de polimerização, as macromoléculas formadas atingem diferentes tamanhos gerando, conseqüentemente, uma distribuição de u.m.a. O número n de unidades D-glicose para a amilose permanece na faixa de 200 a 1.000 e para a amilopectina supera 1.500.

A proporção amilopectina/amilose na fração amilácea das diversas substâncias vegetais, ou mesmo no caso de variedades de um mesmo vegetal, pode diferir bastante. No caso do amido de milho, a relação de 3/1 prevalece para as modalidades comuns do milho amarelo. A composição da fração amilácea se aproxima de amilopectina pura no caso do milho ceroso.

Os chamados amidos de milho não-modificados apresentam como característica essencial alto valor de u.m.a., cuja determinação precisa é muito difícil, principalmente por tratar-se de um composto constituído por dois componentes de u.m.a. e estrutura distintos, a amilopectina e a amilose. Apesar dessa incerteza pode-se afirmar que a u.m.a. média dos amidos não-modificados supera 300.000. Além da alta hidrofiliçidade das macromoléculas, devido à presença dos grupos OH na unidade básica, a glicose, o tamanho da molécula faz com ela se estenda na solução e passe a agir como "ponte" entre as partículas minerais na polpa. Essa ação se designa como floculação.

Por ação de temperatura, hidrólise ácida ou de certas enzimas os amidos de milho podem ser modificados por um processo conhecido como dextrinização. As dextrinas mantêm a proporção amilopectina/amilose da molécula original mas, devido ao tratamento recebido, sofrem uma drástica redução no número n de unidades glicose. A estrutura resultante, de u.m.a. variável entre, aproximadamente, 7.000 e 30.000, mantêm sua hidrofiliçidade, todavia é muito curta para estabelecer "pontes" entre as partículas. Adsorvendo-se sobre as partículas minerais as dextrinas agem como dispersantes.

A discussão precedente teve como objetivo esclarecer que tanto os amidos não-modificados quanto as dextrinas são capazes de hidrofiliar as superfícies dos minerais sobre os quais se adsorvem, agindo portanto como depressores. Quando a ação floculante dos amidos não-modificados, de menor custo, não apresenta efeitos adversos ou chega a ser desejável (caso dos minérios de ferro e rochas fosfáticas) seu emprego é prática usual. Quando um alto grau de dispersão da polpa é requerido (caso da flotação de um minério de cobre brasileiro), dextrinas são requeridas.

Ao contrário das dextrinas, os amidos não-modificados são insolúveis em água fria e seu emprego como reagente de flotação depende da utilização de um processo de gelatinização que se baseia na capacidade que os grânulos de amido têm de absorver água, quando molhados ou expostos à umidade, e expandir de forma reversível. A gelatinização será discutida posteriormente, após a apresentação de características dos amidos não-modificados.

A primeira etapa do processamento industrial de grãos de milho é a degerminação, que consiste na passagem dos grãos pelo interior de um cilindro no qual gira em alta rotação um eixo a que estão acopladas "facas", responsáveis pela remoção do embrião ou germe, fração rica em óleo e proteínas. O grão degerminado, endoesperma, passa por um brunidor para a remoção da película, pericarpo, rica em fibras e matéria mineral e, posteriormente, é moído. Esse conjunto pode contemplar duas linhas de processamento distintas que determinam os dois tipos básicos de amidos não-modificados disponíveis.

Até 1984, a indústria mineral brasileira empregou em suas usinas de flotação exclusivamente o chamado amido convencional. O tipo de degerminação, moagem e demais etapas de processamento levam a um produto com especificações em torno de: umidade 13%; amido (em base seca) 98%; fibras + matéria mineral + óleo 1 a 2%. A retenção na peneira de 44 μm é de aproximadamente 1%.

Por razões comerciais, as empresas iniciaram em 1984 a busca por amidos alternativos. Os chamados amidos não-convencionais de boa qualidade passam, conforme mencionado anteriormente, por um processo de degerminação a seco e brunimento, seguidos de moagem, também a seco, em moinhos de impacto (moinhos de martelo) e classificação em peneiras circulares ou vibratórias. Os produtos são designados em função de sua granulometria. O teor de umidade depende mais das condições atmosféricas que da granulometria. Os produtos de milho são altamente higroscópicos independentemente do tipo de tratamento e recuperam a água facilmente após qualquer processo de secagem. Devido a ineficiência intrínseca do processo de degerminação, e a um gradiente de composição na região do grão próxima ao germe, os amidos não-convencionais apresentam um teor de proteínas em torno de 7%, teor de óleo variável entre 1 e 4%, em função da granulometria, do tipo de milho, da presença ou ausência de degerminação e de sua eficiência, e soma de matérias mineral e fibrosa ao redor de 1,5%.

Segue-se uma breve análise do papel de cada componente do amido não-convencional na flotação.

Amido

A fração designada como amido ou fase amilácea é constituída de amilopectina e amilose numa proporção aproximada de 3/1. A amilopectina, uma molécula ramificada e de maior u.m.a., é um depressor mais eficiente de minerais de ferro (Pinto, 1989), se comparada individualmente com a amilose, em ensaios com minerais puros. Estudos com minérios, em escala de bancada, indicam que não se justifica a busca por amidos com uma maior proporção de amilopectina. Os amidos não-modificados têm demonstrado uma ação depressora comparável ou mesmo superior à de amilopectina e amilose puras.

A amilopectina e a amilose se adsorvem preferencialmente na hematita, em relação ao quartzo. Entre os mecanismos propostos para explicar a adsorção de amidos, a interação por pontes de hidrogênio parece ser o mais plausível. O fato da superfície do quartzo ser mais negativa que a da hematita também contribui para a seletividade, já que, apesar dos componentes do amido serem moléculas neutras, a adsorção de OH^- confere um caráter levemente negativo às mesmas.

Tradicionalmente os laboratórios apresentam as análises de amido em base seca e as demais análises em base original.

Proteínas

As proteínas são polímeros de alto peso molecular formados por cadeias de aminoácidos unidos entre si por ligações peptídicas (peptídeos são amidas -NHCO^- resultantes da reação entre os grupos amina e carboxila dos aminoácidos). Considerando-se que a presença das proteínas é a principal diferença entre os amidos não-modificados convencionais e não-convencionais, o tema foi motivo de muitas especulações. Uma única referência, bastante vaga, foi encontrada na literatura: Dudenhov *et al.*, (1980) mencionam que determinados tipos de proteínas são depressores não seletivos. Corrêa (1994) demonstrou que a principal proteína do milho, a zeína, é um depressor de hematita tão eficiente quanto amido não-convencional, amilopectina e amilose puras. Também o glúten, um derivado do milho contendo 63% de proteínas e apenas 17% de amido, revelou-se um bom depressor para a hematita, apesar de menos eficiente que a zeína. Este estudo revelou ainda que a solubilização da zeína se aproxima de 100% nas condições de gelatinização do amido.

Óleo

O componente que nas análises físico-químicas é designado como óleo ou extrato etéreo é de primordial importância na flotação. Esta fração é constituída de tri-acilgliceróis, também conhecidos como triglicerídeos. São formados, no vegetal, a partir de uma reação de esterificação do glicerol com três moléculas de um éster, gerando ainda três moléculas de água.

O efeito de amidos com alto teor de óleo na inibição de espumas de flotação tem sido detectado industrialmente em diversas empresas do Quadrilátero Ferrífero.

Na flotação de sulfetos é necessária a adição explícita de um espumante. Os mais comuns são o metil isobutil carbinol - MIBC, o óleo de pinho, os éteres de poliglicol e os cresóis. Na flotação de minérios de ferro e de rochas fosfáticas o próprio coletor faz o papel de espumante.

As aminas apresentam-se praticamente 100% dissociadas na faixa de pH inferior a 9. A partir desse limite a proporção da espécie molecular cresce, atingindo 50% em $\text{pH} = 10,6$ e valores muito próximos a 100% em $\text{pH} = 12$. Sabe-se que espumas adequadas para a flotação somente são estabilizadas por um surfatante em sua forma molecular.

Os triglicerídeos (óleo) são potencialmente inibidores de espuma durante o processo de aeração da polpa de flotação. Para cada processo existirá um valor limite de teor de óleo acima do qual a ação inibidora manifestar-se-á. Esse limite certamente será mais baixo na flotação de minérios de ferro, pois as cadeias de hidrocarboneto das aminas são mais curtas que as dos sabões insolúveis dos ácidos graxos. Inexistem estudos sistemáticos sobre a inibição de espumas por óleo. A experiência industrial tem mostrado que alguns minérios são mais sensíveis à ação que outros. Observa-se, em alguns sistemas, uma perda de seletividade da espuma na presença de amidos com alto

teor de óleo. No caso de minérios de ferro, por medida de segurança, visando não correr o risco de total desestabilização da usina, recomenda-se a utilização de amidos com teor de óleo inferior a 1,5%. É importante lembrar que a perda de produção causada por um problema desse tipo certamente será muito mais onerosa que a economia conseguida por aquisição de um produto mais barato, sem garantia de qualidade.

A inibição da ação espumante pode ser explicada à luz da química de superfície. No caso de minérios de ferro, no pH de flotação industrial existe um equilíbrio entre espécies dissociadas e moleculares. A espécie dissociada age como coletor e a molecular como espumante, propiciando elasticidade adequada à película que envolve a bolha. Excesso de óleo reduz a elasticidade da película e leva ao colapso da espuma. No caso da flotação de fosfatos a espécie dissociada do coletor (sabões de ácidos graxos) prevalece sobre a espécie molecular na faixa alcalina de operação industrial. Caso a extensão de conversão da reação de saponificação seja exagerada, pode ocorrer a formação de espuma persistente, inadequada ao processo. Merecem menção os exemplos de dois concentradores que operam flotação de apatita com o emprego de sabões de ácidos graxos como coletor. Em uma empresa que utiliza amido com elevado teor de óleo (3,5 a 4,0%) como depressor, o aumento do grau de conversão da reação de saponificação de 70% para 95% (visando aumentar o poder coletor) não levou a espumação excessiva, pois o óleo presente no sistema se encarregou do controle de espuma. Outra empresa, onde é utilizado amido convencional com baixíssimo teor de óleo, tentou a mesma operação de aumentar o grau de conversão da saponificação com resultados desastrosos: a espuma da flotação persistiu nos espessadores e até mesmo após um trajeto da polpa por 100 km em mineraduto.

Matérias Mineral e Fibrosa

São substâncias quimicamente inertes. Não causam qualquer benefício ou dano sob esse aspecto, mas podem causar problemas mecânicos (entupimentos ou desgaste de bombas).

Praticamente existem dois processos de gelatinização de amidos de milho não-modificados: por efeito térmico e por adição de soda cáustica.

A gelatinização por efeito térmico consiste no aquecimento de uma suspensão de amido em água a uma temperatura maior que 56°C que permita o enfraquecimento das pontes de hidrogênio intergranulares e, como consequência, o inchamento dos grânulos. Esse inchamento leva, inicialmente, à perda de birrefringência e posteriormente à absorção de água de maneira a aumentar a claridade e a viscosidade da suspensão. Alguns grânulos podem, eventualmente, atingir sua hidratação máxima deixando que algumas moléculas escapem, formando uma dispersão composta de fragmentos de grânulos, agregados de amido e moléculas. Quando isso ocorre, a viscosidade diminui e tende a se estabilizar.

Nem todos os grânulos se gelatinizam ao mesmo tempo e à mesma temperatura, já que alguns são substancialmente mais resistentes que outros.

O processo de gelatinização por soda cáustica é, atualmente, o único aplicado industrialmente no Brasil. Consiste na absorção de parte do álcali da solução diluída de hidróxido de sódio pelas moléculas da suspensão de amido.

As principais variáveis do processo são o nível de adição de soda cáustica e o tempo de gelatinização. Esses parâmetros devem ser fixados em função da granulometria do amido. Viana e Souza (1988) mostraram que, para uma relação amido/soda de 4:1, a gelatinização do amido convencional requer 3 a 4 minutos. Para a mesma relação amido/soda, amidos não convencionais, de granulometria mais grossa, exigem 20 min. Por medida de segurança recomenda-se um tempo de gelatinização de 30 min. Partículas de amido de granulometria superior a 1 mm são de solubilização difícil.

Após a gelatinização recomenda-se que o tempo de armazenamento não seja longo. A retrogradação é um fenômeno espontâneo que ocorre em soluções aquosas de amido, causando opalescência, turbidez, diminuição na viscosidade e, finalmente, precipitação. A amilopectina retrograda apenas 10% em 100 dias, ao passo que a retrogradação da amilose leva apenas algumas horas, sendo favorecida por baixas temperaturas, segundo Araujo (1988).

A reologia de suspensões de amidos não-modificados foi estudada por Reis (1987). Demonstrou-se experimentalmente que as soluções têm inicialmente um caráter pseudo-plástico, o qual, após modificação física (agitação), passa a newtoniano. Essa observação tem grande interesse prático, pois abre a possibilidade do emprego de viscosímetros rotacionais para a medida de viscosidade de soluções de amido gelatinizado. Existe uma correlação direta entre viscosidade e peso molecular do amido.

Uma tendência recente tem sido a substituição de amido de milho por amido de mandioca, por razões técnicas e comerciais. Soluções de amidos de mandioca são mais viscosas que aquelas de amidos de milho, reflexo de maior grau de polimerização, levando a maior seletividade na flotação, essencial na produção de concentrados para pelotas de redução direta. Comercialmente representam importante concorrente para amidos de milho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ADAMSON, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, John Wiley & Sons. Cap.V.
- 2) ALVAREZ, R.H., MARTIN, A., FERNANDEZ, A., et al., 1996, "Electrokinetic Properties, Colloidal Stability and Aggregation Kinetics of Polymer Colloids", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.67, p.1-118.
- 3) ARAÚJO, A.C., 1988, "Starch modification of the flocculation and flotation of apatite", Tese de Doutorado, The University of British Columbia, Canada.
- 4) ARAÚJO, A.C., PERES, A.E.C., 1995, "Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case", *Tecnologia Mineral*, vol.70, p.1-38.
- 5) ARBITER, N., FUJI, Y., HANSEN, B., 1975, "Surface Properties of Hydrophobic Solids", *AIChE Symposium Series*, v.150 n° 71, p.176-182.
- 6) BOCKRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N., 1973, *Modern Electrochemistry*. vol.2, p. 750-838. New York, Plenum Press.
- 7) BRAGGS, B., FORNASIERO, D., RALSTON, J., 1994, "The Effect of Surface Modification by an Organosilane on the Electrochemical Properties of Kaolinite", *Clay and Clay Minerals*, vol.42, n° 2, p.123-136.
- 8) BREMMELL, K.E.; JAMESON, G.J.; BIGGS, S. 1999. "Adsorption of ionic surfactants in particulate systems: flotation, stability, and interaction forces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.146, p.75-87.
- 9) BRUYN, P.L., AGAR, G.E., 1962, "Surface Chemistry of Flotation". In: Fuerstenau, D.W.(ed), *Froth Flotation*, Chapter 5, New York, Society of Mining Engineers.
- 10) CASES, J.M. (1969). "Point de charge nulle et structure des silicates, École Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière", n° 224, Nancy, p. 1602-1611.
- 11) CHANDER, S., KUMAR, S., 1994, "Formation of Sulfur Layer and its Effect on Oxidation-Reduction Reactions at Pyrite". In: *Proceedings of the IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology; and III Latin American Congress on Froth Flotation*, p.29-45, Concepcion, Chile.
- 12) COMPANION, A.L., 1932. *Ligação Química* . Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 140p.
- 13) CORRÊA, M.I., 1994. "Ação depressora de polissacarídeos e proteínas na flotação reversa de minérios de ferro", Dissertação de Mestrado, EEUFMG, Minas Gerais, Brasil.

- 14) DEJU, R.A.; BHAPPU, R.B., 1966, "A chemical interpretation of surface phenomena in silicate minerals", *Transactions AIME*, vol 227, p. 329-332
- 15) DRZYMALA, J. ,1994, "Hydrophobicity and Collectorless Flotation of Inorganic Materials" *Advances in Colloid Interface Science*, vol.50, p.143-185.
- 16) DUDENHOV, S. V. et alii (1980), *Fundamentos de la Teoria y la Practica de Empleo de Reactivos de Flotacion*, MIR, Moscou
- 17) FINCH, J.A., SMITH, G.W., 1979, "Contact Angle and Wetting", *Minerals Science Engineering*, vol.11, n° 1, p.36-63.
- 18) FORSLIND, E.; JACOBSON, A., 1975. "Clay-water systems." In: *Water, a comprehensive treatise*, vol.5. Franks, F. (ed.), p.173-248.
- 19) FOWKES, F.M., 1964, "Attractive Forces at Interfaces", *Industrial Engineering Chemistry*, vol.56, p.40-52.
- 20) FUERSTENAU, D.W.; PALMER, B.R.; GUTIERREZ, B.G.(1977) "Mechanisms of flotation of selected iron-bearing silicates", *Transactions AIME*, vol 262, p.234-236.
- 21) FUERSTENAU, D.W. ,1982a, "Thermodynamics of Surface, Adsorption and Wetting." In: King, R.P.(ed),*Principles of Flotation*. Chapter 3, Johannesburg, South African, IMM.
- 22) FUERSTENAU, D.W., 1982b, "Mineral-water interface and electrical double layer." In: King, R.P.(ed), *Principles of Flotation*. Chapter 2, Johannesburg, South African IMM.
- 23) FUERSTENAU, D.W., CHANDER, S., 1986, "Thermodynamics of Flotation". In: Somasundaran, P. (ed), *Advances in Mineral Processing*, Chapter 7, Colorado, SME.
- 24) FUERSTENAU, D.W; SHIBATA, J. 1999. "On using electrokinetics to interpret the flotation and interfacial behavior of manganese dioxide". *International Journal of Mineral Processing*, vol.57, p.205-217.
- 25) FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; PRAY, R.E.; PERINNE, B.F., 1966, "Metal ion activation in xanthate flotation of quartz", *Transactions AIME*, vol 235, p.359-363.
- 26) FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. (1976), "Anionic flotation of oxides and silicates". In: Fuerstenau, D.W. ed., *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, p. 148-196
- 27)FUERSTENAU, M.C., SABACKY, B.J., 1981, "On the Natural Floatability of Sulfides", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 8, p.79-84.

- 28) FUERSTENAU, M.C.; ENGILLANI, D.A.; MILLER, J.D., 1970. "Adsorption mechanisms in nonmetallic activation systems." *Trans. AIME*, vol.247, p.11-22.
- 29) FUERSTENAU, R.O.; HEALY, T.W., 1972. "Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science.*, vol.40, p.42-65.
- 30) GAUDIN, A.M.; MIAW, H.L.; SPEDDEN, H.R., 1957. "Native floatability and crystal structure." In: *Proceedings 2nd. International Congress on Surface Activity.*, vol. 3, London, p.202-219.
- 31) GOMES, L.M.B.; OLIVEIRA, J.F., 1991. "The control of natural floatability of talc with carboxymethyl cellulose and aluminium chloride". In: *Proceedings of the XVII International Mineral Processing Congress*. Dresden, Germany, p.353-364.
- 32) HORNSBY, D.T.; LEJA, J., 1983. "Critical surface tension of floatability." *Colloids and Surfaces*, vol.7., p.339-349.
- 33) HUNTER, R.J., 1981, *Zeta Potential in Colloid Science*, Chapter 6. New York, Academic Press.
- 34) ISRAELACHVILI, J.N., 1991, *Intermolecular and Surface Forces*, Chapter 11, 2ed., London, Academic Press.
- 35) KOOPAL, L.K., 1992. "Adsorption". In: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Laskowski, J.; Ralston, J. (ed.). Chapter 2. Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V.
- 36) LASKOWSKI, J., 1986, "The Relationship between Floatability and Hydrophobicity". In: Somasundaran, P. (ed), *Advances in Mineral Processing*, Chapter 11, Colorado, Littleton.
- 37) LEJA, J., 1982, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, New York, Plenum Press, p.205-339.
- 38) LINS, F.F., 1995, "Uma Metodologia para Cálculo da Constante de Hamaker de Minerais e Aplicação da Teoria X-DLVO à Agregação e Flotação de Talco" Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 39) LIU, D., SOMASUNDARAN, P., 1994, "Role of Collector and Frother, and of Hydrophobicity / Oleophilicity of Pyrite on the Separation of Pyrite from Coal by Flotation", *International Journal of Mineral Processing*, vol.41, p.227-238.
- 40) MACEDO, H.; LUIZ, A.M., 1975. *Termodinâmica Estatística*. Edgard Blücher Ltda, 185pp.

- 41) MISHRA, S.K. 1987. Anionic collectors in nonsulfide mineral flotation. In: reagents in Mineral technology. Somasundaram, P.; Moudgil, B.M. (ed) Chapter 7. USA. Marcel Dekker.
- 42) MONTE, M.B.M., LINS, F.F.; OLIVEIRA, J.F., 1997. "Selective flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions." *International Journal Mineral Processing*, vol.51, p.255-267.
- 43) MONTE, M.B.M.; LINS, F.F.; VALDIVIEZO, E.; OLIVEIRA, J., 1994. "Synergism in binary mixtures and its effect on the hydrophobicity of gold." In: *Proceedings of IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral technology, II latin American congress froth Flotation*, vol.II, p.445-455.
- 44) OLIVEIRA, J.F. 1986. "Flotação de cassiterita : Um estudo de seletividade em relação à fluorita e de alguns aspectos cinéticos incluindo a eltroflotação de finos". Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 45) PALMER, B.R.; GUTIERREZ, B.G.; FUERSTENAU, M.C.; APLAN, F.F., 1976, "Mechanisms involved in the flotation of oxides and silicates with anionic collectors. Parts I and II", *Transactions AIME*, vol 258, p. 257-263
- 46) PECK, A.S.; WADSWORTH, M.E., 1967, citados por Fuerstenau and Palmer (1976).
- 47) PEREIRA, C.E.; ALVAREZ da SILVA, M.L.F.; PERES, A.E.C., 1988, "The utilization of a corn starch derivative as a gangue depressant in sulfide copper flotation". In: Forssberg, K. S. E., *Developments in Mineral Processing Volume 10B*, Elsevier, Amsterdam, p. 1255-1265
- 48) PINTO, C.L.L., 1989. "Efeito de amido, amilose e amilopectina na flotação de oximerais", Dissertação de Mestrado, EEUFMG, Minas Gerais, Brasil.
- 49) RALSTON, J., NEWCOMBE, G., 1992, "Static and Dynamic Contact Angle". In: Laskowski, J.S., Ralston, J. (eds.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Chapter 5. New York, Elsevier.
- 50) REIS, R.L.R., 1987. Propriedades e aplicações do gritz de milho na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos, Dissertação de Mestrado, EEUFMG,
- 51) ROSEN, M.J.; HUA, X.Y., 1982a. "Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants". *Journal of Colloid and Interface science*, vol.86,1, p.164-172.
- 52) ROSEN, M.J.; ZHAO, F., 1983. "Binary mixtures of surfactants". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.95, 2, p.443-452.
- 53) ROSEN, M.J.; ZHU, Z.U., 1982b. "Synergism in binary mixtures of surfactants". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.133,2, p.473-478.

- 54) RUBINGH, D.N., 1979. "Mixed micelles solutions. In: Solution Chemistry of Surfactants. Mittal, K.L. (ed)., vol.1, 337-354, New York, Plenum Press
- 55) RUBIO,J.; KITCHENER, J.A. 1976. "The mechanism of adsorption of poly (ethylene oxide) flocculant on silica". *Journal of Colloid and Interface Science*, V.57, n° 1, 132-142.
- 56) SHAW, D.J., 1994. Introduction to colloid and surface chemistry. 4th.ed., Butterworth, Heinemann, 306p.
- 57) SHINODA, K., 1978. Principles of solution and solubility. Chapter 9, New York, Marcel Dekker, Inc.
- 58) SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.,1995. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 3ª edição, editora Guanabara Dois, 544pp.
- 59) SMITH, R.W.; 1988. Cationic and amphoteric collectors. In: reagents in Mineral technology. Somasundaram, P. ; Moudgil, B.M. (ed) Chapter 8. USA. Marcel Dekker.
- 60) VALDIVIEZO, E.; ARAÚJO,A.C.; OLIVIERA,J.F., 1997. Hydrophobic behaviour of quartz and hematite surfaces in the presence of mixtures of cationic and nonionic surfactants. In: *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress*. vol.3., p.419-426., Aachen, Germany.
- 61) VAN HAL, R.G., EIJKEL, J.C.T., BERGVELD, P., 1996, "A General Model to Describe the Electrostatic Potential at Electrolyte Oxide Interfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.68, p.31-62.
- 62) VIANA, P. R. M.; SOUZA, H. S., 1988, "The use of corn grits as a depressant for the flotation of quartz in hematite ore", In: *Froth Flotation*, Developments in Mineral Processing, vol. 9, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 233-244.
- 63) YARAR, B., KAOMA, J., 1984, "Estimation of Critical Surface Tension of Wetting of Hydrophobic Solids by Flotation", *Colloids and Surfaces*, vol.11, p.429-436.