

78

CETEM

Série Tecnologia Mineral

Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais

**Fernando Freitas Lins
Rupen Adamian**

PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Fernando Henrique Cardoso
VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Marco Antonio Maciel
MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA: Ronaldo Mota Sardenberg
SECRETÁRIO EXECUTIVO: Carlos Américo Pacheco
SECRETÁRIO DE COORDENAÇÃO DAS UNIDADES DE PESQUISA:
João Evangelista Steiner

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

DIRETOR: Fernando A. Freitas Lins
COORD. DE PROJETOS ESPECIAIS (CPE): Juliano Peres Barbosa
COORD. DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (CTM): Adão Benvindo da Luz
COORD. DE METALURGIA EXTRATIVA (CME): Ronaldo Luiz C. dos Santos
COORD. DE QUÍMICA ANALÍTICA (CQA): Maria Alice C. de Góes
COORD. DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (CES): Carlos César Peiter
COORD. DE ADMINISTRAÇÃO (CAD): ***Cosme Regly***

Fernando Freitas Lins

*Engenheiro Metalurgista, D.Sc., Pesquisador Titular,
Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCT.*

Rupen Adamian

*Engenheiro Metalurgista, D. Sc., Professor Titular,
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
COPPE/UFRJ.*

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL
CONSELHO EDITORIAL

Editor

Mario Valente Possa

Subeditor

Roberto de Barros Emery Trindade

Conselheiros Internos

Arnaldo Alcover Neto, Fernando Freitas Lins, João Alves Sampaio,
Reiner Neumann, Ronaldo Luiz Correia dos Santos

Conselheiros Externos

Achilles Junqueira Bourdot Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres
(UFMG), Cláudio Schneider (University of Utah), José Aury de Aquino
(CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino Rodrigues de Freitas
(CVRD), Luciano Tadeu da Silva Ramos (CVRD), Mário Rui Machado
Leite (IGM - Portugal), Maurício Leonardo Torem (PUC-Rio)

A **Série Tecnologia Mineral** publica trabalhos na área minero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Jackson de Figueiredo Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL
Vera Lúcia Ribeiro EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Indexado no *Chemical Abstracts* e no *IMM Abstracts*.

Lins, Fernando A. Freitas

Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais/Fernando Freitas Lins, Rupen Adamian. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

29p. - (Série Tecnologia Mineral, 78)

1. Coloides. 2. Precipitação (química). I. Adamian, Rupen. II Centro de Tecnologia Mineral. III. Título. IV. Série.

ISBN 85-7227-137-6

ISSN 0103-7382

CDD 541.3485

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT	1
1. INTRODUÇÃO	3
2. TEORIAS DLVO E X-DLVO	5
2.1 Teoria DLVO.....	5
2.2 Teoria X-DLVO	8
3. INTERAÇÃO POR FORÇAS ESTRUTURAIS	12
3.1 Origem das Forças Estruturais	12
3.2 Interações Simétricas	16
3.3 Interações Assimétricas.....	19
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
ANEXO	28

RESUMO

Este trabalho apresenta uma breve revisão da teoria DLVO estendida, com ênfase nas forças estruturais (hidrofóbicas e hidrofílicas), no contexto do tratamento de minerais ultrafinos ou minerais coloidais.

Palavras chave: teoria DLVO, minerais coloidais, forças hidrofóbicas, forças hidrofílicas, constante de Hamaker.

ABSTRACT

This work presents a brief review of the extended DLVO theory, emphasizing the structural (hydrophobic and hydrophilic) forces, in the context of the treatment of colloidal minerals.

Keywords: DLVO theory, colloidal minerals, hydrophobic forces, hydrophilic forces, Hamaker constant.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de minérios de granulometria fina constitui um grande desafio para os profissionais envolvidos com o aproveitamento racional dos recursos minerais. Há uma tendência cada vez mais acentuada de que os minérios a explotar sejam de teores mais baixos e requeiram moagem mais fina para que ocorra a liberação dos minerais de interesse – quando comparados com os minérios explorados no passado. Acrescente-se a isto a produção involuntária de finos nas etapas de cominuição, e daí resultam as principais causas da existência de frações significativas de minérios não aproveitadas ou tratadas com baixa eficiência. Para se ter uma idéia das perdas na forma de finos, as seguintes estimativas mundiais foram citadas [1]: 1/3 do fosfato, 1/6 do cobre, 1/10 do ferro e 1/5 do tungstênio.

Ao se abordar o tratamento de finos, é conveniente a definição do que é uma partícula fina, uma vez que esta é uma motivação deste trabalho. Apesar de ser comum referir-se a finos, ultrafinos etc. indistintamente, apresenta-se na Tabela 1 uma classificação de granulometria, com base em sugestões/comentários de alguns autores [2-4].

Tabela 1 - Classificação de minerais por tamanho

Grossos	> 500 μm
Médios	< 500 μm
Finos	< 100 μm
Superfinos/pré-coloidais	< 20 μm
Ultrafinos/quase-coloidais	< 10 μm
Coloidais	< 1 μm
Supercoloidais	< 0,2 μm

O limite superior da faixa de tamanho no qual uma partícula deixa de ser coloidal é aquele, segundo Kitchener [3], em que as forças superficiais passam a ser negligenciáveis frente às de

inércia e gravidade; tal limite depende também das condições físico-químicas do meio em que se encontra a partícula.

Kitchener [3] sugeriu a expressão **minerais coloidais** para designar as lamas comumente presentes nas polpas minerais, sejam as lamas primárias (naturais) - devidas ao intemperismo e decomposição de certos componentes da rocha - ou secundárias (aquelas produzidas durante a cominuição). A forma das partículas também é importante, pois aquelas lamelares ou aciculares apresentam maior relação superfície/massa e, portanto, maior sensibilidade a forças superficiais que, por exemplo, partículas esféricas. Em um processo industrial as partículas minerais dificilmente alcançam dimensões inferiores a 0,5 μm [2]; assim, as partículas supercoloidais não seriam normalmente encontradas nas lamas. Warren [4] considerou como partículas ultrafinas aquelas que apresentam dificuldades na flotação, ou seja, menores que 10 μm .

O tratamento de minerais coloidais - seja em processos de separação seletiva ou naqueles dirigidos ao desaguamento e deposição - leva a uma abordagem dos fenômenos envolvidos nos processos através da teoria DLVO de estabilidade de colóides ou sua versão mais moderna, *i.e.*, a teoria DLVO estendida ou X-DLVO, resumidas em seqüência.

2. TEORIAS DLVO E X-DLVO

2.1 Teoria DLVO

As energias de interação normalmente consideradas influentes na agregação e dispersão de minerais coloidais são originárias das seguintes forças [5-9]:

- forças de van der Waals;
- forças entre as duplas camadas elétricas das partículas.

As forças de van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas. Elas dependem da natureza da partícula e do solvente e da distância entre as partículas, mas não dependem da carga das partículas, do valor do pH do meio nem significativamente da concentração de eletrólito da solução [9].

O efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão, e esta depende da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e, em muitos casos, do valor do pH do solvente. As interações elétricas são também sensíveis à natureza e à concentração do eletrólito, mas, a uma dada carga superficial, independem da natureza da partícula [9].

As interações entre as forças de van der Waals e as elétricas são virtualmente aditivas. Quando se admite que apenas essas duas forças determinam o grau de estabilidade dos colóides, tem-se a conhecida teoria DLVO - em referência a Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, duplas de cientistas russos e holandeses, respectivamente, que nos anos 40 desenvolveram independentemente essa teoria. O procedimento

comum consiste em calcular a energia livre total de interação (V_T) em função da distância de separação (H) entre as partículas (convencionalmente, atração é considerada negativa e repulsão positiva).

A Figura 1 mostra um exemplo típico de energia de interação quando duas partículas se aproximam, de acordo com a teoria DLVO, expressa pela Eq. (1), onde V_T designa a energia total de interação, V_W a energia devida às forças de van der Waals e V_E a energia devida às forças elétricas de repulsão.

$$V_T = V_W + V_E \quad (1)$$

As expressões para V_W e V_E , tanto para partículas idênticas como para partículas de natureza diferentes, são bem estabelecidas na literatura, e não serão apresentadas neste trabalho. Informamos apenas que a primeira depende de um parâmetro característico de todo material, a constante de Hamaker, e da geometria do sistema. A constante de Hamaker possui unidade de energia, entre 10^{-20} e 10^{-19} J. No vácuo, essa constante é normalmente designada por A_{11} e, quanto maior seu valor, maior será a atração entre dois corpos de mesma natureza por forças de London-van der Waals. O segundo termo da Eq. (1) depende do potencial zeta (ζ) e da espessura da parte difusa da dupla camada elétrica (κ^{-1}) das partículas.

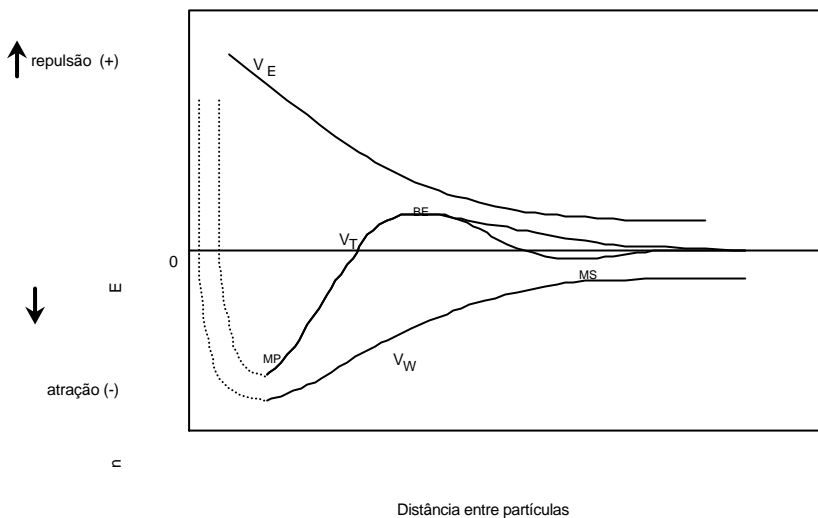


Figura 1 - Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua de duas partículas. (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia, MS = mínimo secundário)

O mínimo apresentado pela curva V_T da Figura 1, a uma distância muito pequena entre as partículas, é denominado *mínimo primário*. O sistema é dito instável: assim que as partículas se aproximam suficientemente elas se agregam. Normalmente, a agregação é irreversível. A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão de Born (ou "*hard core repulsion*") que as partículas experimentam quando suas nuvens eletrônicas virtualmente se tocam. Na prática, essa distância é difícil de ser definida, sendo comum negligenciar essa repulsão nos cálculos da energia de interação entre partículas [9]. Na Figura 1, a repulsão de Born está representada por linha tracejada.

Pode também ocorrer o mínimo secundário, previsto pela teoria DLVO, onde há uma agregação (atração) mais fraca, facilmente desfeita por uma agitação moderada, causando a

redispersão do sistema. O mínimo secundário ocorre geralmente em soluções eletrolíticas concentradas e/ou com partículas relativamente mais grossas [9].

2.2 Teoria X-DLVO

A teoria DLVO clássica, com meio século de existência, avançou bastante com os resultados recentes de medição de forças superficiais em meio aquoso, por exemplo, utilizando o microscópio de força atômica. Se por um lado os experimentos validaram a teoria em determinadas condições, por outro lado evidenciaram a possibilidade de existência de forças adicionais, de hidratação (repulsiva) e hidrofóbica (atrativa), não previstas pela teoria clássica [10-12]. A inclusão da energia devida a essas forças, freqüentemente referidas na literatura como *forças estruturais* (em alusão à estrutura, ordenamento, das moléculas de água na superfície das partículas), resulta na teoria DLVO estendida (*"extended DLVO theory"*) [13-16] ou teoria X-DLVO. É de interesse histórico o fato que um dos formuladores da teoria DLVO (o cientista russo Boris Derjaguin) defendeu tempos depois a inclusão das forças estruturais na teoria clássica [17].

Os conceitos da teoria X-DLVO são aplicáveis ao processo de flotação, conforme sugerido por Yoon [13]. Com efeito, a flotação pode ser vista como a interação entre duas "partículas": um mineral e uma bolha. Também estão presentes em outros processos físico-químicos de tratamento de minerais [18].

A abordagem do tratamento de minerais coloidais pela teoria X-DLVO, no sentido lato, pode envolver outros componentes na energia total de interação entre partículas, além do originário de forças estruturais (V_S):

$$V_T = [V_W + V_E] + V_S + V_{Ass} + V_M + V_{Est} + \dots \quad (2)$$

V_S é o componente estrutural, como mencionado anteriormente, e pode ser devido a forças repulsivas de hidratação (V_{S+} , positiva) ou a forças atrativas hidrofóbicas (V_{S-} , negativa). V_{S+} resulta de mudanças na estrutura da água, induzidas por superfícies hidrofílicas hidratadas ou por íons hidratados na vizinhança da superfície das partículas [12]. V_{S-} decorre da repelência da água, que induz partículas hidrofóbicas a se agregarem, devido a uma estruturação diferenciada da água na vizinhança das partículas [12, 19].

V_{ASS} designa a associação hidrofóbica das cadeias orgânicas dos coletores adsorvidos nas partículas. Visualizandose, então, duas situações distintas: para partículas naturalmente hidrofóbicas há apenas a presença do componente V_{S-} ; para partículas hidrofobizadas por coletores tem-se o efeito de V_{S-} antes do contato das cadeias orgânicas (a molécula de água não 'discerne' uma superfície naturalmente hidrofóbica de outra artificialmente hidrofobizada) e de V_{ASS} reforçando a atração a uma distância menor de mútua aproximação. Essa separação da interação hidrofóbica total em duas parcelas foi sugerida por Lu e colaboradores [19, 20]. (No entanto, o efeito de V_{ASS} é de curto alcance (~1 nm), em comparação com o efeito de V_{S-} , o qual pode se estender a ~100 nm).

Um exemplo ilustrativo do efeito da interação hidrofóbica total é apresentado na Figura 2, para a interação entre partículas ultrafinas de rodocrosita, hidrofobizadas com oleato de sódio [19]. Os resultados foram assim explicados: se V_{S-} e V_{ASS} não forem considerados nos cálculos, a interação resultante de V_W e V_E (= V_{DLVO}) levaria a uma repulsão das partículas. Se aqueles componentes forem levados em conta, a interação total começa a decrescer a uma distância de separação de 8 nm, onde há uma barreira de energia. Com energia cinética suficiente para sobreporem a barreira, as partículas se aproximam mutuamente e os agregados hidrofóbicos são formados, em concordância com os resultados experimentais.

Os outros componentes da Equação (2) podem estar, freqüentemente, presentes no tratamento de minérios. V_M expressa a interação originária de forças magnéticas entre partículas submetidas à ação de um campo magnético [20-23]. V_{Est} resulta do efeito estérico de repulsão, decorrente da interação entre as partes externas de polímeros adsorvidos [9]. Outros efeitos podem ainda ser considerados, como o de ligação de polímeros às partículas, na floculação, pelo mecanismo de ponte ("*bridging*") e o efeito da ação de forças capilares em processos onde se usa óleo [21, 22].

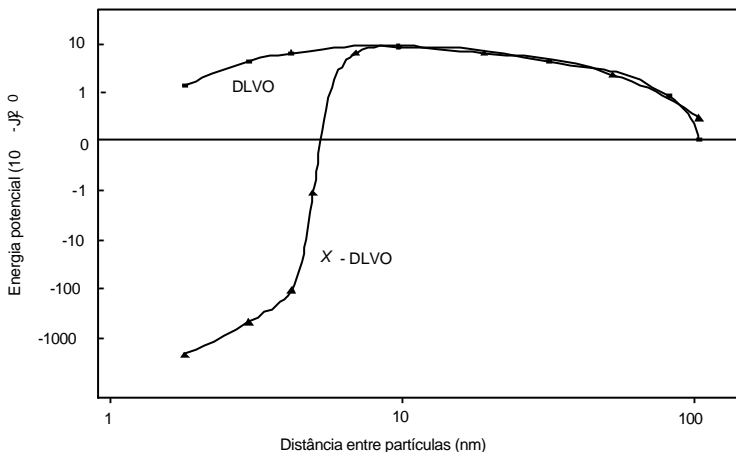


Figura 2 - Curvas de energia de interação entre partículas ultrafinas de rodocrosita: teoria DLVO e teoria X-DLVO (Ref. 19)

As expressões de cada componente da Equação (2) podem ser usadas para prever ou interpretar o comportamento de minerais coloidais, ou seja, sua agregação (homo ou heteroagregação) ou dispersão, como no exemplo da figura anterior. Os valores das variáveis de cada componente, no entanto, nem sempre são fáceis de estimar para os sistemas reais.

Por exemplo, apenas para poucos minerais são conhecidos seus valores da constante de Hamaker. Na prática, as equações para cada componente de V_T são empregadas de modo semiquantitativo [24]. A despeito disso, a utilização desse instrumental teórico tem sido objeto de crescente interesse por parte dos investigadores da área mineral [13-16, 19-34], provavelmente estimulados pelos avanços mencionados anteriormente que resultaram na moderna teoria DLVO.

3. INTERAÇÃO POR FORÇAS ESTRUTURAIS

3.1 Origem das Forças Estruturais

A origem das *forças estruturais* ainda não está bem estabelecida. A explicação corrente baseia-se na suposição de que a presença de uma superfície deve alterar a natureza do fluido na região próxima à essa superfície [35]. As forças estruturais - também referidas na literatura como *forças de solvatação*, ou *forças de hidratação* se o meio for aquoso - surgem do estruturamento ou ordenamento das moléculas do líquido quando estas estão confinadas entre duas superfícies mutuamente próximas, e podem ser atrativas ou repulsivas [36].

Em meio aquoso, a interação por forças estruturais entre superfícies hidrofílicas é repulsiva, e sua intensidade depende do grau de hidratação das superfícies ou grupos superficiais [36]. A aproximação de duas partículas com superfícies hidratadas é geralmente impedida por uma interação repulsiva extra, distinta da repulsão eletrostática. Esta repulsão por hidratação surge essencialmente da necessidade das superfícies se desidratarem para que o contato entre elas ocorra.

Entre superfícies hidrofóbicas, a interação é atrativa e sua intensidade neste caso depende da hidrofobicidade da superfície ou dos grupos superficiais. Superfícies altamente hidrofóbicas são inertes à água, *i.e.*, são incapazes de se ligar à água por interação eletrostática ou por pontes de hidrogênio [36]. Essas forças são de longo alcance, e podem superar as forças da teoria DLVO (eletrostática e van der Waals) mesmo a distâncias relativamente grandes.

Estudos envolvendo simulação de Monte Carlo e dinâmica molecular indicaram diferentes estruturas das camadas de

água próximas a superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas [37, 38]. No primeiro caso, os dipolos da água estão predominantemente orientados perpendicularmente à superfície e reduz a mobilidade tangencial das moléculas de água. No segundo caso, os dipolos estão orientados paralelamente à superfície, causando um aumento na mobilidade tangencial, o que se manifestaria, macroscopicamente, no "deslissamento" das moléculas de água sobre uma superfície hidrofóbica.

Esses estudos [37, 38] indicaram também que, na transição entre superfície hidrofílica e hidrofóbica, as moléculas de água próximas à superfície apresentam estrutura igual à das moléculas no seio da água, ou seja, a interação por forças estruturais inexistiria. Nesta região, seria válida a teoria DLVO clássica [37].

Segundo Derjaguin e Churaev [37], a atração hidrofóbica começa a ser detetada experimentalmente quando o ângulo de contato de avanço é igual ou maior a 64° , enquanto a repulsão hidrofílica é ainda significativa a menos de 15° . Em consequência, segundo esses autores [37], a região onde a teoria DLVO clássica se aplicaria corresponde a condições de molhamento parcial das superfícies envolvidas, *i.e.*, a uma faixa entre 15 e 64° para o ângulo de contato.

A Figura 3 ilustra o efeito estrutural hidrofílico e o hidrofóbico, indicando a relação entre o ângulo de contato e a energia de interação e mostra, esquematicamente, a orientação das moléculas de água, próxima a uma superfície. Para superfícies hidrofílicas ($\theta < 15^\circ$), as moléculas de água estariam orientadas com seus dipolos perpendiculares à superfície. Para superfícies nem muito hidrofílicas nem muito hidrofóbicas, as moléculas de água apresentam estrutura igual à do seio da solução. Finalmente, para superfícies muito hidrofóbicas ($\theta > 64^\circ$), as moléculas de água estariam com seus dipolos paralelos à superfície.

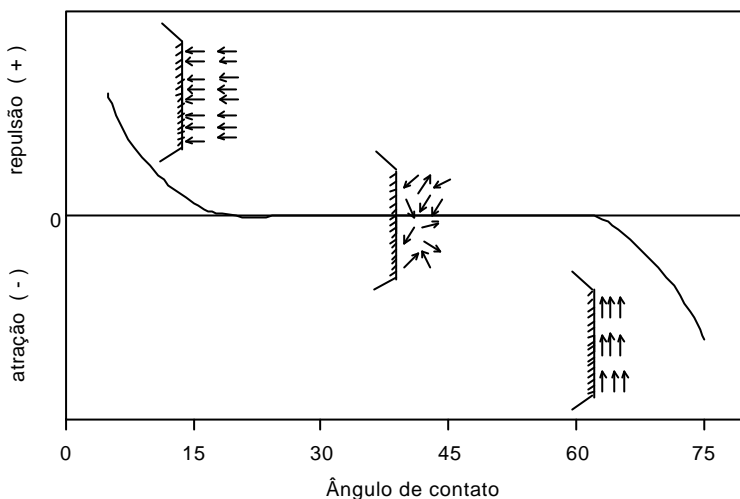


Figura 3 - Ilustração da interação por efeito estrutural em função do ângulo de contato

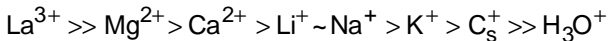
Uma outra explicação para o surgimento da interação hidrofóbica é a ação de força capilar causada pela formação de cavidade (criação de vapor) entre superfícies com grande hidrofobicidade ($\theta > 90^\circ$) [35, 39], o que foi verificado experimentalmente para alguns sistemas. No entanto, Christenson *et al.* [39], analisando as evidências experimentais, concluíram que, embora relacionadas, a interação hidrofóbica não é devida à presença de cavitação entre as superfícies, uma vez que em outros sistemas apresentando interação hidrofóbica não foi detetada a presença de vapor de cavitação. Parker e Claesson [40], no entanto, sustentam que a existência de cavitação submicroscópica (ainda não observada experimentalmente) pode explicar o surgimento da interação hidrofóbica.

A questão do efeito da concentração de eletrólito nas forças estruturais não é ainda bem compreendida [37]. As evidências experimentais indicam que, em dependência de como os íons afetam a estrutura da água (se destruindo ou intensificando a

estrutura), o aumento da concentração de íons pode tanto enfraquecer como fortalecer a interação por forças estruturais [37].

Medições diretas das forças entre superfícies de mica em soluções com vários tipos de eletrólitos confirmaram que, a baixas concentrações, a teoria DLVO clássica pode explicar os resultados obtidos [35]. A altas concentrações, entretanto, uma força adicional de repulsão (além da eletrostática) foi verificada, a qual foi atribuída aos íons hidratados na vizinhança da superfície.

A magnitude dessa força repulsiva depende da energia necessária para romper a estrutura ordenada da água até o ponto de desidratar as superfícies quando estas se aproximam [10, 12, 35]. A intensidade e alcance dessa força adicional depende do grau de hidratação do íon [35], segundo indicado abaixo:



Estudos de coagulação de sílica na presença de NaCl [15] mostraram que, no ponto isoelétrico, a estabilidade da suspensão a baixas concentrações de NaCl pode ser atribuída à hidratação da superfície. O aumento da concentração de NaCl promoveu uma crescente agregação das partículas, mais acentuada a partir de 1,0 M NaCl.

Estudo similar com rutilo [14] resultou diferente: a concentrações altas (> 1,0 M NaCl), ocorreu um aumento da estabilidade da suspensão, explicada por uma força de hidratação associada com a adsorção de contra-íons hidratados na superfície do rutilo.

Estudos de medições de força superficial, para avaliar o efeito da concentração de eletrólitos sobre a interação hidrofóbica entre superfícies de mica hidrofobizadas com surfatantes, mostraram um leve decréscimo da atração com o

aumento da concentração de KBr até 10^{-2} M [41]. Contrariamente, outro estudo com superfícies de vidro hidrofobizadas indicou que o aumento da concentração de NaCl até 5,0 M resultou em um incremento de aproximadamente 10% na atração [40]. Não se encontrou estudo semelhante com superfícies naturalmente hidrofóbicas.

Diferentemente da teoria DLVO clássica, na qual as forças eletrostáticas e de van der Waals são consideradas independentes numa primeira aproximação, as forças estruturais, *i.e.*, a hidrofóbica (atrativa) e a hidrofílica (repulsiva), não são aditivas [42]. Foi sugerido que quando a estrutura local das moléculas de água é dominada pela interação com grupos superficiais hidrofílicos, a interação hidrofóbica é atenuada ou neutralizada (e vice-versa).

3.2 Interações Simétricas

As primeiras equações propostas para quantificar a energia de interação entre superfícies hidrofóbicas (ou hidrofílicas) de mesma natureza prevêm uma variação exponencial com a distância de aproximação mútua H [11, 37, 39]. Para partículas esféricas de mesmo raio R tem-se [43, 44]:

$$V_S = \delta R C \exp(-H/\delta) \quad (3)$$

e para a interação entre duas esferas de raios R_1 e R_2

$$V_S = 2\delta \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} C \exp(-H/\delta) \quad (4)$$

onde C é um parâmetro que caracteriza a magnitude da força estrutural. Para uma interação hidrofóbica, C é negativo; para uma interação hidrofílica, C é positivo [17, 37, 39]. Em uma situação intermediária - quando a superfície não é muito hidrofílica nem muito hidrofóbica - C seria nulo. λ é a distância

de decaimento (“*decay length*”). C e λ são parâmetros empíricos que dependem das características das superfícies. Na prática, estes parâmetros são ajustados para fazer, por exemplo, a Eq. (3) coincidir com os resultados de medição de forças superficiais, após subtrair-se a contribuição dos componentes da teoria DLVO clássica. Diversos valores de C e λ foram obtidos para alguns sistemas estudados.

Para superfícies hidrofílicas (exs.: mica, quartzo e vidro) imersas em soluções eletrolíticas, obteve-se $\lambda \approx 1,0 \pm 0,2$ nm [10, 17, 37]. Os valores de C variam entre 3 e 30 mN.m⁻¹, dependendo da hidratação da superfície; os valores mais altos de C correspondendo geralmente a menores valores de λ [12]. O alcance da interação entre superfícies hidrofílicas é inferior a 5-6 nm, menor que o alcance da interação hidrofóbica ($H < 15$ nm).

Para interações hidrofóbicas, tanto C quanto λ dependem da hidrofobicidade das superfícies. Israelachvili[56], Christenson et al.[39] e van Oss et al. [43] indicaram que um valor aproximado de C seria $\sim -2 \gamma SL$, sendo γSL a tensão ou energia interfacial sólido-líquido. Para interações hidrofóbicas, λ varia entre 1 e 2 nm [12]. Estudos mais recentes [45], todavia, indicaram que λ pode apresentar valores maiores, em dependência da hidrofobicidade; quanto maior o ângulo de contato, maior o valor de λ . A equação apresentada a seguir, com duas exponenciais, foi então sugerida para a interação hidrofóbica [17, 39]. Esta equação permite ajustar melhor os resultados experimentais de medição de forças superficiais quando a hidrofobicidade é alta ($\theta > 90-100^\circ$) e a interação hidrofóbica se estende a distâncias de aproximação maiores (até 100 nm).

$$V_S = \pi R [C_1 \lambda_1 \exp(-H/\lambda_1) + C_2 \lambda_2 \exp(-H/\lambda_2)] \quad (5)$$

Na Eq. (5), C_1 e λ_1 e C_2 e λ_2 caracterizam a interação a distâncias de separação, respectivamente, de $H \leq 10$ nm e $H >$

10 nm. Como valores típicos têm-se [46]: $C_1 \sim -10$ a -50 mN.m^{-1} e $\lambda_1 \sim 1-2 \text{ nm}$; $C_2 \sim -0,5$ a $-1,2 \text{ mN.m}^{-1}$ e $\lambda_2 \sim 5-25 \text{ nm}$.

Uma equação que prevê a variação da energia de interação com o inverso da distância de aproximação mútua, também foi sugerida para ajustar os dados experimentais [44]

$$V_S = \frac{\pi R H_0^2 C}{H} \quad (6)$$

onde H_0 representa a distância crítica de separação (quase contato) entre as partículas ($H_0 \approx 0,2 \text{ nm}$). Esta equação apresenta como vantagem a necessidade de se ajustar apenas um parâmetro, C , às medições experimentais.

Outra equação, similar à de energia de interação por forças de van der Waals (V_W), foi também proposta para a interação hidrofóbica [16, 46]. Para o caso de esferas de mesma natureza e de raio R , tem-se:

$$V_S = K \frac{R}{12H} \quad (7)$$

comparável, como se vê abaixo, a V_W , a energia devida a forças de van der Waals:

$$V_W = A_{1W1} \frac{R}{12H} \quad (8)$$

A Eq. (7) também requer o ajuste de apenas um parâmetro, K , o qual, diferentemente de C , tem dimensão de energia, podendo ser cotejado diretamente com a constante de Hamaker do sistema em estudo, A_{1W1} , uma interação simétrica, ou seja, entre partículas de mesma natureza, em água.

3.3 Interações Assimétricas

Para a interação entre partículas de natureza distinta, o cálculo da energia de interação eletrostática V_E , em dependência do potencial zeta de cada partícula (ζ_1 e ζ_2) já está bem estabelecida na literatura [47]. Do mesmo modo, o cálculo de V_W em função das constantes de Hamaker das partículas 1 e 2 (A_{11} e A_{22}) e do meio aquoso W (A_{WW}); ou, mais especificamente, da constante de Hamaker do sistema em consideração (A_{1W2}), para a qual uma primeira estimativa pode ser feita a partir das constantes de Hamaker dos materiais [48, 49]:

$$A_{1W2} = 1,5 \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{WW}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{WW}} \right) \quad (9)$$

Os valores das constantes de Hamaker de diversos minerais em ar (A_{11}), e para interações simétricas e assimétricas em meio aquoso, foram calculados e/ou compilados há poucos anos [48, 49], e são listados em anexo.

Para o cálculo da energia de interação assimétrica devida a forças estruturais a situação é diferente. Por exemplo, como seria a expressão para o parâmetro C da Eq. (4), ou o parâmetro K da Eq. (7), se consideramos a interação de partículas com hidrofobicidades (ângulos de contato) diferentes? Apenas muito recentemente alguma contribuição nesse sentido foi sugerida.

Yoon e colaboradores [50], a partir de experimentos de medição de forças superficiais utilizando microscópio de força atômica, empregando esfera de vidro e placa de sílica com diferentes hidrofobicidades, chegaram à seguinte relação empírica entre as *constantes de força hidrofóbica*:

$$K_{1W2} = \sqrt{K_{1W1}K_{1W2}} \quad (10)$$

Esses autores [49] sugeriram também uma expressão que permite determinar a constante de força hidrofóbica em função do ângulo de contato:

$$\log K_{1W2} = a \left(\frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}{2} \right) + b \quad (11)$$

Os valores de a ($= -7,0$) e b ($= -18,0$) determinados pelos autores [50] dependeram, naturalmente, dos (poucos) dados experimentais utilizados. A confirmação das Eqs. (10) e (11), ou novas equações, através de mais experimentos pode ser um avanço importante para o relacionamento quantitativo entre ângulo de contato e força hidrofóbica.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho procurou mostrar as linhas de pesquisas científicas em curso com relação ao tratamento de minerais ultrafinos, os denominados minerais coloidais, com a abordagem pela teoria DLVO, inclusive para a interpretação do processo de flotação, isto é, a interação bolha-partícula.

As pesquisas nessa área continuam e tendem a se intensificar nos próximos anos. É possível, em nossa opinião, que resultem em contribuições significativas para o melhor aproveitamento dos minérios finos e ultrafinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] SUBRAHMANYAN, T.V. e FORSSBERG, K.S. E. Fine particles processing: shear flocculation and carrier flotation - a review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 30, p. 265-286, 1990.
- [02] SIVAMOCHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing - a review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 28, p. 247-287, 1990.
- [03] KITCHENER, J.A. Flocculation in mineral processing. In: *The Scientific Basis of Flocculation* (Ives, K. I., ed.). The Netherlands: Sijthoff & Noordhoff Int. Pub., 1978, p. 283-328.
- [04] WARREN, L.J. Ultrafine particles in flotation. In: *Principles of Mineral Flotation - The Wark Symposium* (Jones, M.H. and Woodcock, J.T., eds.). AIMM, 1984, p. 185-213.
- [05] HEALY, T.W. Principles of dispersion and aggregation of mineral fines. In: *Beneficiation of Mineral Fines* (Somasundaran, P. e Arbiter, N., eds.). Nat. Sci. Found. (USA), 1978, Cap. 12.
- [06] SOMASUNDARAN, P. Principles of selective aggregation. In: *Beneficiation of Mineral Fines*. (Somasundaran, P. & Arbiter, N., ed.). Nat. Sci. Found. (USA), 1978, Cap. 14.
- [07] HOGG, R. Principles of selective aggregation - discussion. In: *Beneficiation of Mineral Fines* (Somasundaran, P. e Arbiter, N., eds.). Nat. Sci. Foundation, 1978, Cap. 15.
- [08] SOMASUNDARAN, P. Principles of flocculation, dispersion and selective flocculation. In: *Fine Particles Processing*. (Somasundaram, P., ed.), AIME, 1980, Cap. 48.

- [09] LYKLEMA, J. The colloidal background of flocculation and dewatering. *In: Flocculation and Dewatering* (Moudgil, B. & Scheiner, J., eds.). Eng. Foundation, New York, 1989, p. 1-20.
- [10] ISRAELACHVILI, J.N. e ADAMS, G.E. Measurements of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v. 74, p. 975-1001, 1978.
- [11] ISRAELACHVILI, J.N. e PASHLEY, R.M. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature*, v. 300, November, p. 341-342, 1982.
- [12] ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. 2ª edição, London, Academic Press, 1991, Cap. 13.
- [13] YOON, R-H. Hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interactions. *In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS*, 17. Dresden, 1991. *Proceedings*. v. II, p. 17-31.
- [14] YOTSUMOTO, H. e YOON, R-H. Application of the extended DLVO theory: I. Stability of rutile suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 426-433, 1993.
- [15] YOTSUMOTO, H. e YOON, R-H. Application of the extended DLVO theory II. Stability of silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 434-441, 1993.
- [16] YOON, R-H. e RAVISHANKAR, S.A. Application of the extended DLVO theory III. Effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 215-224, 1994.
- [17] CHURAEV, N.V. e DERJAGUIN, B.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 103, p. 542-553, 1985.

- [18] LASKOWSKI, J.S. An introduction: physicochemical methods of separation. *In: Colloid Chemistry in Mineral Processing*. (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 7.
- [19] LU, S. e DAI, Z. Separation of ultrafine minerals particles by hydrophobic aggregation methods. *In: Production and Processing of Fine Particles* (Plumpton, A.J., ed.). Pergamon Press, 1988, p. 317-327.
- [20] LU, S.; SONG, S. e DAI, Z. The hydrophobic and magnetic combined aggregation of paramagnetics minerals - a new way of fine particles separation. *In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS*, 16 (Forssberg, E., ed.). Elsevier, 1988, p. 999-1009.
- [21] PARSONAGE, P. Principles of mineral separation by selective magnetic coating. *International Journal of Mineral Processing*, v. 24, p. 269-293, 1988.
- [22] PARSONAGE, P. Coating and carrier methods for enhancing magnetic and flotation separations. *In: Colloid Chemistry in Mineral Processing*. (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 11.
- [23] PUGH, R.J.; WANG, Y. e FORSSBERG, E. The influence of magnetic and surface forces on the coagulation of hematite and chromite. *Minerals and Metallurgical Processing*, v. 11, p. 133-140, 1994.
- [24] PUGH, R.J. Selective coagulation of colloidal mineral particles. *In: Colloid Chemistry in Mineral Processing*. (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 8.
- [25] YOON, R-H.; HONAKER, R.Q. e LUTRELL, G.H. Application of the selective hydrophobic coagulation process for upgrading carbonaceous material. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, v. 24, p. 33-45, 1991.

- [26] HONAKER, R.Q.; LUTRELL, G.H. e YOON, R-H. The application of hydrophobic coagulation for upgrading ultrafine coal. *SME ANNUAL MEETING, Preprint*. Denver, 1991, paper 149.
- [27] WARREN, L.J. Slime coating and shear flocculation in the scheelite-sodium oleate system. *Transactions IMM*, v. 84, C99-C104, 1975.
- [28] WARREN, L.J. Shear flocculation of ultrafine sheelite in sodium oleate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 50, p. 307-318, 1975.
- [29] WARREN, L.J. Shear-flocculation. *In: Colloid Chemistry in Mineral Processing*. (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 10.
- [30] KOH, P.T.L. e WARREN, L.J. Flotation of an ultrafine scheelite ore and the effect of shear-flocculation. *In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS*, 13 (Laskowski, J., ed.). 1979, p. 229-253.
- [31] WARREN, L.J. Flocculation of stirred suspensions of cassiterite and tourmaline. *Coll. Surfaces*, v. 5, p. 301-319, 1982.
- [32] HU, Y. e YU, M. Controlled dispersion - shear flocculation separation of ultrafine apatite from rhodochrosite. *In: Production and Processing of Fine Particles* (Plumpton, A. J., ed.). Pergamon Press, 1988, p. 353-362.
- [33] BILGEN, S.; WILLS, B.A. e AKDOGAN, G. Shear flocculation of cassiterite with sulphosuccinamate surfactant. *Transactions IMM*, v. 103, p. C220-C223, 1994.
- [34] CHIA, Y.H. e SOMASUNDARAN, P. Carrier flotation of anatase from clay and its physicochemical mechanisms. *In: Ultrafine Grinding and Separation of Industrial Minerals*. (Malgham, S.G., ed.). SME, 1983, p. 117-131.

- [35] PASHLEY, R.M. Interparticulate forces. *In: Colloid Chemistry in Mineral Processing.* (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 3.
- [36] ISRAELACHVILLI, J.N. e MCGUIGGAN, P.M. Forces between surfaces in liquids. *Science*, v. 241, p. 795-800, 1988.
- [37] DERJAGUIN, B. V. e CHURAEV, N.V. The current state of the theory of long-range surfaces forces, *Colloids and Surfaces*, v. 41, p.223-237, 1989.
- [38] CHURAEV, N.V. Surface forces and their role in mineral processing. *In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS*, 17. Dresden, 1991. *Proceedings*, v. II, p. 1-15.
- [39] CHRISTENSON, H.K., CLAESSION, P.M. e PASHLEY, R.M. The hydrophobic interaction between macroscopic surfaces. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, v. 98, p. 379-389, 1987.
- [40] PARKER, J.L. e CLAESSION, P.M. Bubbles, cavities and long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 8468-8480, 1994.
- [41] CLAESSION, P.M. et al. Interactions between water-stable hydrophobic Langmuir-Blodgett monolayers on mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 114, p. 234-242, 1986.
- [42] ISRAELACHVILLI, J.N. e PASHLEY, R.M. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 98, p. 500-514, 1984.
- [43] van OSS, C.J., GIESE, R.F. e COSTANZO, D.M. DLVO and non-DLVO interactions in hectorite. *Clays and Clay Minerals*, v. 38, p. 151-159, 1990.
- [44] SKVARLA, J. On the decay of polar surface forces between hydrophobic surfaces and colloids - 1.

- Coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 155, p. 506-508, 1993.
- [45] RABINOVICH, Y.I. e YOON, R-H. Use of atomic force microscope for the measurement of hydrophobic forces between silanated silica plate and glass sphere. *Langmuir*, v. 10, p. 1903-1909, 1994.
- [46] YOON, R-H e RAVISHANKAR, S.A. Long - range hydrophobic forces between mica surfaces in dodecylammonium chloride solutions in the presence of dodecanol. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 179, p. 391 - XX, 1996.
- [47] HOGG, R.; HEALY, T.W. e FUERSTENAU, D.W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society*, v. 62, p. 1638-1651, 1966.
- [48] LINS, F.F., MIDDEA, A. e ADAMIAN, R. Hamaker Constants of Hydrophic Minerals. In: *Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal* (Laskowski, J.S. e Poling, G.W., eds.), Vancouver, Canadá, CIM. p. 61-75, 1995.
- [49] LINS, F.F. Uma Metodologia para o Cálculo da Constante de Hamaker de Minerais e Aplicação da Teoria X-DLVO à Agregação e Flotação de Talco. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1995, Cap. III.
- [50] YOON, R-H, FLINN, D.H. e RABINOVICH, Y.I. Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 185, p. 363 - 370, 1997.

ANEXO

Valores da Constante de Hamaker A_{11} (vácuo) de vários Minerais e outros Materiais.

Minerais naturalmente hidrofóbicos e alguns sulfetos		Metais e Minerais Hidrofílicos	
(10^{-20} J)		(10^{-20} J)	
Teflon	(3,80)	Cobre	(28,3)
Diamante	(28,3)	Ouro	(15,3)
Grafita	(27,5)	Prata	(39,8)
Molibdenita	9,1	Anatásio	13
"Orpiment"	14	Rutilo	(16,1)
Realgar	12	Cassiterita	12
Enxofre	23	Ilmenita	15
Estibinita	16	Cromita	14
Talco	9,1	Hematita	25
Calcopirita	3,3	Apatita	11
Galena	33	Calcita	(10,1)
Pirrotita	8,4	Scheelita	10
Pentlandita	3,3	Wolframita	13
Covelita	2,8	Fluorita	(7,2)
Bornita	7,4	Mica	(10,0)
Calcosita	21	Quartzo	(8,83)
Esfarelita	14	Safira	(15,6)
Pirita	12		
Arsenopirita	27		
"Greenockite"	(15,3)		

Observações:

(1) em parêntesis, valores compilados da literatura; os demais, calculados pelos autores (referências 48 e 49).

(2) A_{11} da água = $A_{ww} = 3,7 \times 10^{-20} \text{ J}$

Para o cálculo da constante de Hamaker em interações simétricas e assimétricas em água, as seguintes equações foram desenvolvidas (referências 48 e 49).

$$\text{a) } A_{1W1} \text{ (materiais idênticos*, } A_{11} \leq 7 \times 10^{-20} \text{ J} = \\ 1,3 \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{WW}} \right)^2 + 0,35$$

* inclusive 2 gotas de óleo

$$\text{b) } A_{1W1} \text{ (materiais idênticos, } A_{11} > 7 \times 10^{-20} \text{ J} = \\ 1,5 \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{WW}} \right)^2$$

$$\text{c) } A_{1W2} \text{ (materiais diferentes) =} \\ 1,5 \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{WW}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{WW}} \right)$$

$$A_{1WA} \text{ (material 1 e bolha de ar) =} \\ - \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{WW}} \right) \sqrt{A_{WW}} + 0,19$$

$$A_{1W0} \text{ (material 1 e gota de óleo) =} \\ 1,5 \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{WW}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{OO}} \right)$$