

PAINEL

24

*Sinergismo em
Soluções Aquosas de
Mistura de
Surfatantes e seu
Efeito na Flotabi-
lidade de Minerais*

Alessandra Paula de Carvalho,
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,
PUC/RJ

Marisa B. de Mello Monte
Orientadora, Eng^a Química, M.S.c.

1. INTRODUÇÃO

No processo de flotação é frequente a utilização de dois ou mais coletores, principalmente quando vários produtos são obtidos em uma usina. Algumas vezes, a interação de dois coletores tem sido utilizada para fins de maior efetividade do processo, visando reforçar a ação do coletor principal [1,2]. Estudos experimentais têm demonstrado que, em outras circunstâncias, a utilização de um coletor para recuperar um determinado mineral deteriora as condições de recuperação subsequente de um segundo mineral valioso.

A interação sinérgica (positiva ou negativa) desses compostos é evidente, embora o mecanismo desse processo não esteja ainda claramente entendido. Desta forma, o estudo da interação de surfatantes nas interfaces (ar-líquido e sólido-líquido) é de

considerável interesse teórico e prático. Nesta parte do estudo, será apresentado o modelo matemático de Rosen e Rubingh que define as condições de sinergismo em misturas binárias de surfatantes na interface ar-líquido [3].

2. OBJETIVO

Estudar os mecanismos de controle dos fenômenos sinérgicos entre surfatantes catiônicos e aniônicos através de determinações da tensão superficial, com base em modelo de interação molecular entre os surfatantes.

As determinações da tensão superficial das misturas, em função da concentração de um dos reagentes misturados, tiveram como objetivo avaliar a atividade superficial dos mesmos na interface líquido-gás e o efeito sinérgico de suas misturas, tendo como referência a redução da tensão superficial. Para esse fim, foi escolhida a mistura do tipo catiônico e catiônico: cloreto de dodecilamônio e brometo de cetil trimetil amônio.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Conceito de Sinergismo tendo como Referência a Tensão Superficial da Solução.

O sinergismo está presente em uma mistura binária quando a concentração da mistura, C_{12} , for menor que a concentração individual dos componentes, C_1^0 ou C_2^0 necessária para se atingir uma mesma redução da tensão superficial. O ponto máximo de sinergismo está onde uma menor concentração da mistura é requerida para obter-se um mesmo valor da tensão superficial correspondente a concentração obtida pelo componente puro.

As equações básicas desse estudo são:

$$\alpha C_{12} = xC_1^0 \exp[\beta(1-x)^2] \quad [1]$$

$$(1-\alpha)C_{12} = (1-x)C_2^0 \exp(\beta x^2) \quad [2]$$

onde:

α = fração molar do surfatante na solução binária

x = fração molar do surf. 1 na fase superficial contendo a mistura binária

C_1^0, C_2^0, C_{12} = concentração da solução 1,2 e mistura 1+2, respectivamente, requerida para produzir um determinado valor de tensão superficial sendo esse valor constante para as três concentrações.

β = parâmetro de interação molecular entre dois surfatantes na interface ar-líquido.

O parâmetro β está relacionado ao coeficiente de atividade, f_1 , na monocamada mista.

$$f_1 = \exp\beta(1-x)^2 \quad [3]$$

Da equação 1:

$$\ln C_{12} = \ln x - \ln \alpha + \ln C_1^0 + \beta(1-x)^2 \quad [4]$$

Para que ocorra efeito sinérgico, $dC_{12} / d\alpha = 0$

Derivando a equação (3):

$$\frac{d \ln C_{12}}{d\alpha} = \frac{1}{x} \frac{dx}{d\alpha} - \frac{1}{\alpha} - 2\beta(1-x) \frac{dx}{d\alpha} \quad [5]$$

$$\frac{dC_{12}}{d\alpha} = 0 \quad \text{sendo } C_{12} \neq 0$$

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{x}{\alpha[1-2\beta x(1-x)]} \quad [6]$$

Da equação 1 e 2 obtém-se:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{x C_1^0 \exp[\beta(1-x)^2]}{(1-x) C_2^0 \exp[\beta x^2]} \quad [7]$$

Rearranjando a equação 7, colocando na forma logarítmica e derivando a obtém-se:

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{x(1-x)}{\alpha(1-\alpha)[1-2\beta x(1-x)]} \quad [8]$$

Combinando a equação 6 e 8:

$$x = \alpha^*$$

onde α^* é a fração molar de surfatante 1 na solução binária a um ponto máximo de sinergismo.

A relação estabelece que, para o ponto mínimo ou máximo existir na curva $C_{12} \times \alpha$, a fração molar do surfatante ativo na superfície é igual sua fração molar na solução.

Sendo $\alpha = x$ a um ponto mínimo, a equação se transformará em:

$$\frac{C_1^0 \exp[\beta(1-x)^2]}{C_2^0 \exp \beta x^2} = 1 \quad [9]$$

$$\ln\left(\frac{C_1^0}{C_2^0}\right) = -\beta(1-2x) \quad [10]$$

Desde que $0 < x < 1$ e $\beta < 0$, a equação 9 estabelece a segunda condição para o efeito sinérgico, isto é, $\ln \frac{C_1^0}{C_2^0} < |\beta|$.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No preparo das soluções para determinação da tensão superficial e do ângulo de contato foi utilizada água milli-Q obtida em aparelho compacto da Millipore. A tensão superficial medida a 25°C, foi de 71,5 mN.m⁻¹. O reagente brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) utilizado era de grau analítico com mais de 98% pureza. O surfatante cloreto de dodecilamônio (DDAHCl) foi sintetizado no laboratório a partir de dodecilamina [4,5] (98% pureza) e em seguida foi purificado, atingindo um grau de pureza de 99,99%.

4.1.1. Síntese e Purificação do Cloreto de Dodecilamônio

Cerca de 10,0 g de dodecilamina foi dissolvida em 45 ml de etanol. Em seguida gás (HCl seco) foi borbulhado na solução alécolica, por cerca de 1 hora. O etanol foi evaporado e obteve-se os cristais de cloreto de dodecilamônio e os mesmos foram novamente solubilizados em acetona à temperatura de 40°C. Para a segunda recristalização, cerca de 4g do cristal seco foi dissolvido em 45 ml de acetona. A solução foi resfriada e filtrada. O cristal foi separado e lavado com éter de petróleo e secado. O cloreto de dodecilamônio purificado foi analisado através de HPLC (*high performance liquid chromatograph*) e apresentou uma pureza de 99,99%.

4.2. Métodos

4.2.1. Medidas de tensão superficial

As medidas de tensão superficial das soluções foram executadas pelo método Du Nouy, que consiste em medir a força necessária para retirar de uma superfície ou interface um anel circular de metal. O aparelho utilizado foi um tensiômetro Krüss, modelo K10T. As soluções e suas medidas foram preparadas no mesmo dia das medições. A temperatura foi mantida a 25°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 apresenta-se a variação da tensão superficial em função da concentração dos surfatantes puros, DDAHCl e CTAB. Inicialmente, a tensão superficial das soluções aquosas, DDAHCl e CTAB, diminui linearmente com o logaritmo da concentração (exceto para soluções muito diluídas). A partir de um determinado valor, tem-se uma nova região cuja tensão superficial permanece quase constante, isto é, o aumento da concentração do surfatante não acarreta variação sensível da tensão superficial da solução. Shinoda [6] demonstrou que a partir deste ponto a atividade do surfatante na interface ar-líquido permanece praticamente constante, quando se aumenta a sua concentração sendo o excesso convertido em micelas.

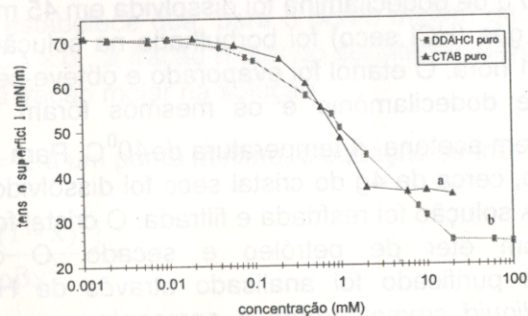


Figura 1- Variação da tensão superficial em função da concentração de CTAB (curva a) e DDAHCl (curva b).

De fato, as curvas a e b da Figura 1 representam fenômenos semelhantes de variação da tensão superficial em faixas de concentração diferentes para os dois sistemas envolvidos. O excesso superficial (Γ) ou densidade de adsorção na interface ar-líquido e a área ocupada por molécula do surfatante (A) podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$\Gamma = \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T \quad [11]$$

onde :

$$A = \frac{10^{14}}{N \Gamma} \quad [12]$$

quando T está em mol/cm²

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

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

T, temperatura absoluta, K

Γ , mol/cm²

N, número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Aplicando a equação de Gibbs (equação 11) aos resultados da Figura 1, tem-se que para uma faixa de concentração de DDAHCl compreendida entre $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ e 10^{-2} M , o valor da densidade de adsorção (Γ) é igual a $3,09 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ correspondendo a $0,54 \text{ nm}^2$ e para uma faixa de concentração de CTAB

compreendida entre 2×10^{-4} M e 2×10^{-3} M, o valor da densidade de adsorção é igual a $5,8 \times 10^{-10}$ mol/cm² correspondendo a 0,28 nm². As discontinuidades apresentadas em ambas as curvas correspondem à CMC desses surfatantes. Os parâmetros mencionados acima, que permitem comparar as propriedades superficiais de soluções aquosas de surfatantes, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados comparativos das propriedades superficiais dos surfatantes CTAB e DDAHCL.

Surfatante	Γ (mol/cm ²)	A (nm ²)	γ_{CMC}	CMC (mol/l)
DDAHCL	$3,09 \times 10^{-10}$	0,54	25,0	$1,1 \times 10^{-2}$
CTAB	$5,83 \times 10^{-10}$	0,28	38,8	2×10^{-3}

A Figura 2 apresenta as curvas de tensão superficial X logaritmo da concentração de CTAB e de suas misturas (CTAB e DDAHCL), à temperatura de 25°C. Os valores do parâmetro $\epsilon\beta$ e a fração molar superficial X foram calculados utilizando o modelo teórico de Milton Rosen e Rubingh, e conseqüentemente as condições de sinergismo.

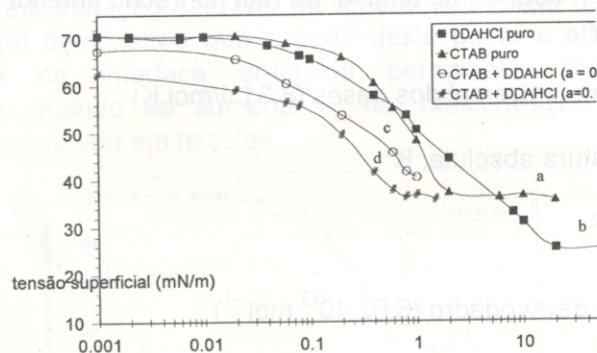


Figura 2 - Variação da tensão superficial em função da concentração de DDAHCL puro (curva a), CTAB puro (curva b) e para duas combinações de CTAB / DDAHCL $\alpha = 0,5$ (curva c) e $\alpha = 0,9$ (curva d), a 25°C.

A Tabela 2 apresenta os valores de β e x_1 , os quais foram calculados utilizando as equações 9 e 10 (teoria de Rosen e Rubingh), a partir dos valores de C_1^0 , C_2^0 , C_1 e C_2 , a uma mesma pressão superficial π .

O efeito sinérgico, como anteriormente definido, é obtido quando a concentração total dessa mistura for menor que a concentração individual, C_1^0 e C_2^0 , necessária para se atingir uma mesma redução da tensão superficial. Isto ocorre somente quando há uma interação atrativa entre os dois surfatantes e o sistema binário apresenta um desvio da idealidade sendo o parâmetro de interação β negativo. Quanto maior o valor negativo de β , mais forte é a interação e a co-adsorção das espécies iônicas e/ou moleculares dos dois surfatantes investigados. Resumindo, as condições para se obter o efeito sinérgico são:

$$C_T < C_1^0 \text{ e } C_2^0$$

$$\beta < 0$$

$$\left| \ln \frac{C_1^0}{C_2^0} \right| < |\beta|$$

Tabela 2 - Valores dos parâmetros de interação molecular (β) e das frações molares superficiais do componente CTAB (X_1) na interface ar - líquido para a mistura CTAB /DDAHCL).

Sistema CTAB/DDAHCL ($\alpha = 0,5$)						
C_T	C_1^0	C_2^0	π	$\ln \frac{C_1^0}{C_2^0}$	β	x_1
$2,6 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-4}$	9×10^{-4}	19,5	-0,20	-4,54	0,51
$3,5 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	21,5	-0,25	-4,06	0,52
$4,5 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	$1,4 \times 10^{-3}$	23,5	-0,34	-3,83	0,53
$6,8 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	27,5	-0,43	-3,59	0,54
$7,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	29,5	-0,62	-3,65	0,55
Sistema CTAB/DDAHCL ($\alpha = 0,9$)						

C_T	C_1^0	C_2^0	π	$\ln \frac{C_1^0}{C_2^0}$	β	x_1
$2,4 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	$1,4 \times 10^{-3}$	23,5	-0,34	-7,72	0,63
$2,8 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	25,5	-0,35	-7,86	0,63
$3,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	27,5	-0,43	-7,96	0,63
$3,8 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	29,5	-0,62	-7,63	0,64
$5,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	31,5	-0,85	-7,08	0,66

$$\gamma_0 = 71,5 \text{ mNm}^{-1}$$

O valor médio do parâmetro de interação molecular para o sistema CTAB e DDAHCL é -3,93 e -7,65 para $\alpha = 0,5$ e $\alpha = 0,9$, respectivamente. Os valores de β indicam efeito sinérgico na redução da tensão superficial na interface ar - líquido. Isto pode ser atribuído à interação atrativa das moléculas adsorvidas nessa interface, devido as forças de van der Waals entre os grupos hidrofóbicos desses surfatantes, representando neste caso, a principal contribuição.

6. CONCLUSÕES

As determinações da tensão superficial das soluções de CTAB e DDAHCL e de suas misturas permitem concluir que o decréscimo da tensão superficial, em função da concentração dos componente puros, é bem mais acentuado para soluções contendo suas misturas, isto é para $\alpha = 0,5$ e $0,9$. Os valores de β negativos indicam que ocorre uma interação atrativa entre as espécies iônicas e/ou moleculares dos dois surfatantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.SZIMONSKA, J. & CZARNECKI,J. Interaction of dodecyltrimethylammonium and ethyll xanthate ions at the micelle surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64,2, 1978.
- 2.SEPULVEDA,L. & COTAPOS,P. Interaction between alkyl xanthates and cationic micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109, 1,19986.

- 3.HUA,Y.K. & ROSEN,M.J. Synergism in binary mixtures of surfactants I. Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 90, 1,1982, 212-219.
- 4.ARATONO, M.; YAMANAKA, M.; MATUBAYASI, N.; MOTOMURA, K.; MATUURA, R. Thermodynamic study on the adsorption of dodecylammonium chloride at water/hexane interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 2,1980.
- 5.OZEKI,S.;TSUNODA,M.;IKEDA,S. Surface tension of aqueous solutions of dodecyldimethylammonium chloride and its adsorption on aqueous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64, 1,1978.
- 6.SHINODA, K. Principles of Solution and Solubility. New York, Marcel dekker, Inc. 1974. Cap.4.;Cap.9. 755p.