

# FENÔMENOS INTERFACIAIS

## AULA 1 – Tipos e caracterização das interfaces



Prof<sup>a</sup> Elenice Schons

# EMENTA

- Tipos e caracterização das interfaces;
- Tensão superficial;
- Propriedades elétricas das interfaces: dupla camada elétrica (nomenclatura e conceitos básicos), medida de potencial zeta ( $\zeta$ ) e determinação de condições de carga zero (PCZ).
- Adsorção: conceitos, classificações, isothermas, filmes monomoleculares;

# AULAS

- Dias:
  - 08/03/2013;
  - 09/03/2013;
  - 22/03/2013;
  - 23/03/2013.

# AVALIAÇÃO

- Trabalho em sala de aula:
  - 23/03/2013, à tarde.

# BIBLIOGRAFIA BÁSICA

- Baltar, C. A. M. Flotação no tratamento de minérios. 2ª edição. Recife: UFPE, 2010.
- Finch, J. A. & Dobby, G. S. Column flotation. Exerter, 1989, 180p.
- Shaw, D. J. Introdução à Química dos coloides e de superfícies. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 185 pp.

# BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

- Wills, B. A.; Napier-munn, T. J. **Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery.** Seventh edition. Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2006, 456p.
- Jameson, G. J.; Fuerstenau, M. C.; Yoon, R. **Froth flotation.** Society for Mining Metallurgy, 2007, 891p.
- Leja, J.; Rao, S. R. **Surface chemistry of froth flotation.** Second edition. Kluwer Academic Publishers, 2004, 744p.

# BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

- Gupta, A.; Yan, D. S. **Mineral processing design and operation: an introduction**. First edition. Elsevier Science, 2006, 718p.
- Bulatovic, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Flotation of sulfide ores**. Elsevier Science & Technology Books. Volume 1, 2007, 458p.

# CONTATO

- E-mail:
  - [elenice@catalao.ufg.br](mailto:elenice@catalao.ufg.br)
  - [eschons@yahoo.com.br](mailto:eschons@yahoo.com.br)
- CEMIN:
  - 3441-5327

# INTRODUÇÃO

- A matéria existe em três fases: **sólida**, **líquida** e **gasosa**.
- **Fase:** região do espaço em que a composição química e as propriedades físicas e mecânicas são uniformes.
- **Interface:** fina camada limite entre duas fases, com dimensão coloidal (1 nm) – possui propriedades químicas e físicas diferentes das propriedades das fases constituintes.

# INTRODUÇÃO

- Existem cinco tipos de interfaces:
  - Sólido-sólido
  - Sólido-líquido
  - Sólido-gás
  - Líquido-líquido
  - Líquido-gás

# INTRODUÇÃO

- A dispersão coloidal é dividida em duas classes, dependendo da facilidade com que o sistema pode se dispersar na mesma:
  - **Liofóbicos:** não tem afinidade com o solvente
  - **Liofílicos:** tem afinidade com o solvente

# INTRODUÇÃO

- As **partículas finas** produzidas durante o processo de **fragmentação** aderem umas às outras, por meio de **forças eletrostáticas** e de **van der Waals**.
- É importante avaliar a reatividade da superfície das partículas, gerada pela quebra da periodicidade regular da rede cristalina dos sólidos, com as moléculas de água – **natureza da interface mineral-água**.

# INTRODUÇÃO

- Comparando-se: **INTERIOR DO CRISTAL X CAMADA MAIS EXTERNA** (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.

# INTRODUÇÃO

- Estes fenômenos podem ser:
  - **De natureza química:** ocasionando a formação de novos compostos na superfície do mineral.
  - **De natureza física:** eletrostáticas, por exemplo, são predominantes.
- As propriedades elétricas das interfaces são estudadas com auxílio do modelo da **dúpla camada elétrica (DCE)**.

# TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA

- **Propriedades dos minerais:**
  - Influenciam e determinam as características das interfaces sólido-líquido e sólido-gás.
- **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.

# TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA

- Há três tipos principais de ligação interatômica:
  - **Covalente:** entre átomos onde os elétrons são compartilhados entre os núcleos (ligação forte);
  - **Iônica:** entre átomos os quais um aceita elétron e outro doa elétron (ligação forte);
  - **Metálica:** entre átomos doadores de elétrons (ligação forte).

# LIGAÇÃO COVALENTE

**H + AMETAL**

1 e<sup>-</sup>

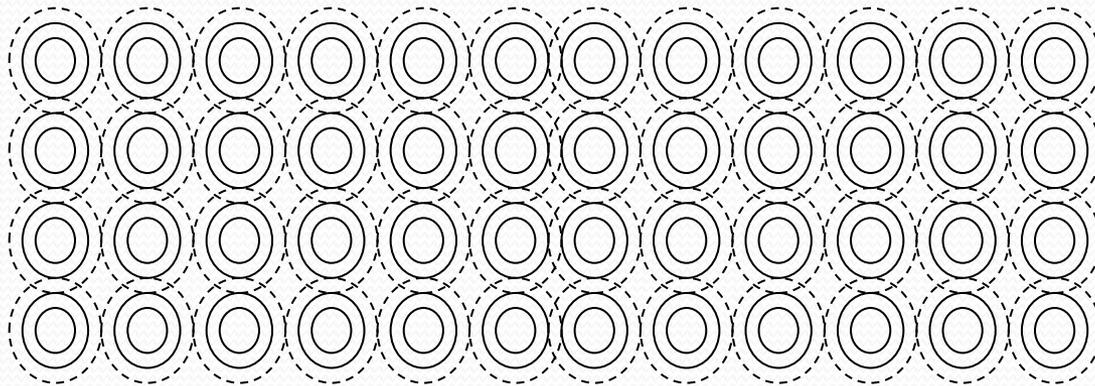
4,5,6 ou 7 e<sup>-</sup> na c.v.

# LIGAÇÃO IÔNICA

<b>METAL</b>	<b>+</b>	<b>NÃO METAL</b>
1,2 ou 3 e <sup>-</sup> c.v.		5,6 ou 7 e <sup>-</sup> c.v.
Doar e <sup>-</sup>		Receber e <sup>-</sup>
Íon +		Íon -
Cátion		Ânion

# LIGAÇÃO METÁLICA

- Formam retículos cristalinos de cátions fixos unidos por uma nuvem de elétrons livres da camada de valência.

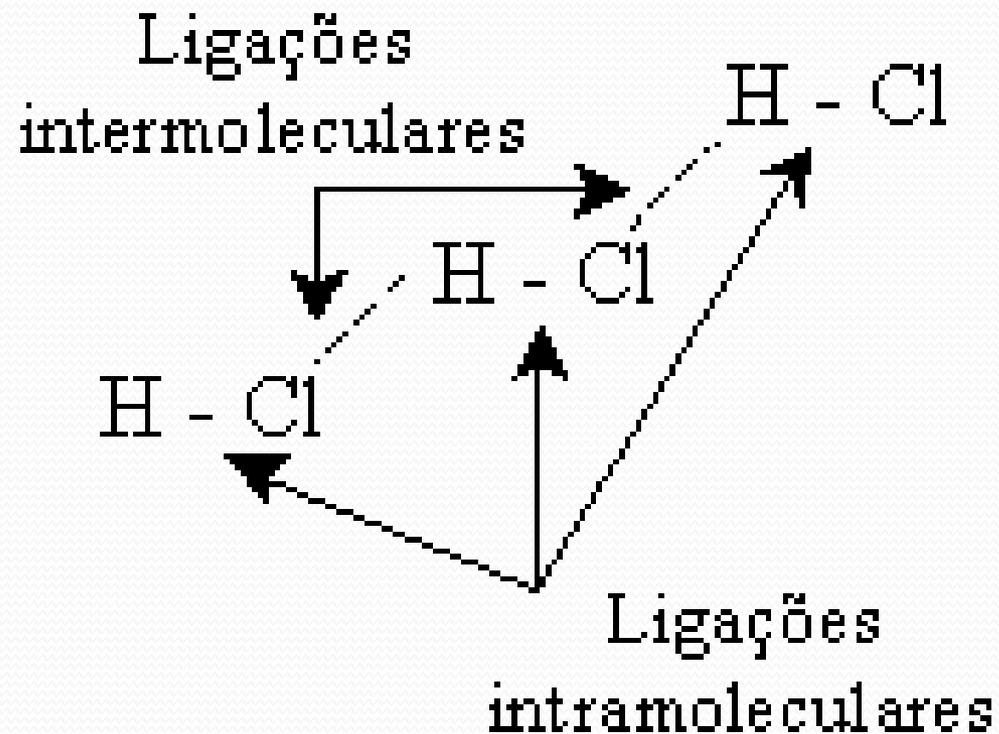


**Retículo Cristalino**

# FORÇAS INTERMOLECULARES

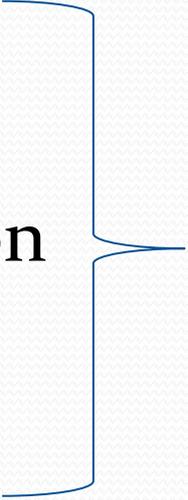
- A *intensidade das forças intermoleculares* em diferentes substâncias varia significativamente, mas elas *são muito mais fracas que ligações iônicas e covalentes*.
- É necessário *menos energia* para vaporizar um líquido ou fundir um sólido do que para quebrar ligações covalentes em moléculas.

# FORÇAS INTERMOLECULARES



# FORÇAS INTERMOLECULARES

- Forças dipolo-dipolo
- Forças de dispersão de London
- Forças íon-dipolo
  
- Ligação de hidrogênio



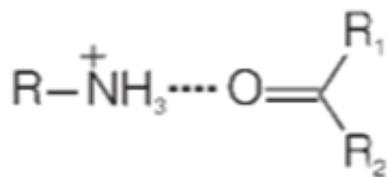
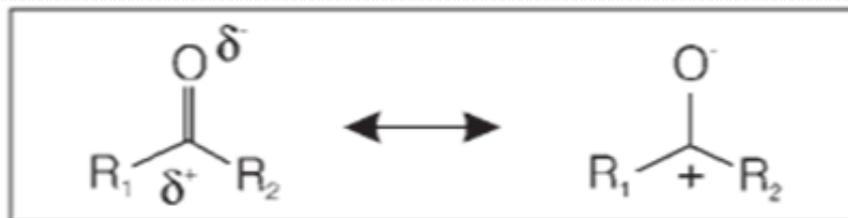
Forças de van  
der Waals

# FORÇAS INTERMOLECULARES

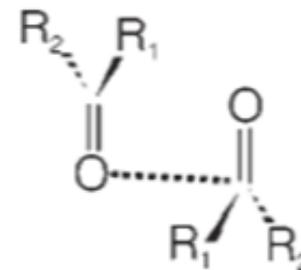
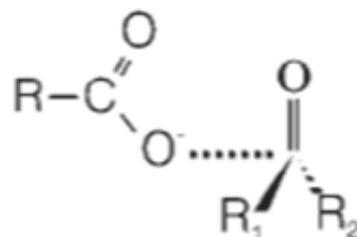
- **Forças de van der Waals:**
  - Ligação fraca, que mantém as moléculas unidas, mesmo quando as suas ligações primárias entre os átomos estão completamente saturadas, denominada ligação residual.
  - Manifesta-se na coesão das moléculas presentes nos líquidos ou em cristais e pode operar a distâncias onde existe pequeno ou mesmo nenhum recobrimento ou troca de elétrons e, em geral, é associada a energias menores.

# FORÇAS INTERMOLECULARES

- **Força íon-dipolo:** existe entre um íon e a carga parcial em certo lado de uma molécula polar.
  - **Exemplo:** moléculas polares são dipolos.



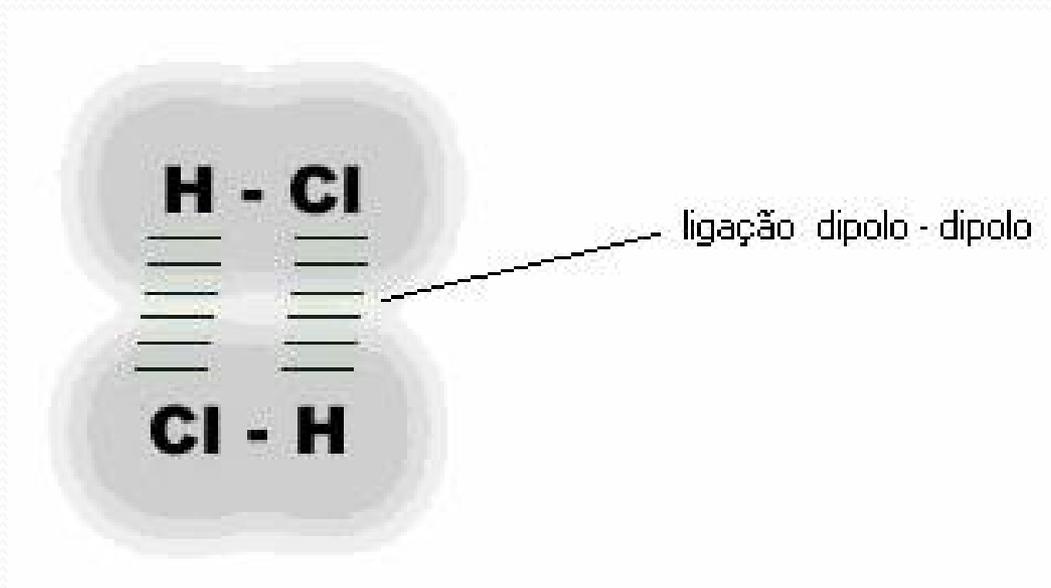
Interações íon-dipolo



Interações dipolo-dipolo

# FORÇAS INTERMOLECULARES

- **Forças dipolo-dipolo:** moléculas polares neutras se atraem quando o lado positivo de uma molécula está próximo do lado negativo da outra. São efetivas somente quando moléculas polares estão próximas.



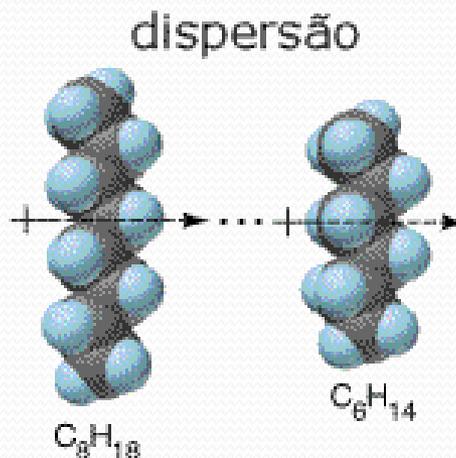
# FORÇAS INTERMOLECULARES

- **Forças de dispersão de London:** mesmo em moléculas que não possuem momento de dipolo permanente (exemplo, no gás nobre neônio ou no líquido orgânico benzeno) existe uma força de atração (do contrário nem o benzeno ou neônio poderiam ser liquefeitos).
- **Fritz London:** sugeriu que, em um determinado instante, o centro de carga negativa dos elétrons e de carga positiva do núcleo atômico poderia não coincidir.

# FORÇAS INTERMOLECULARES

- **Forças de dispersão de London:**

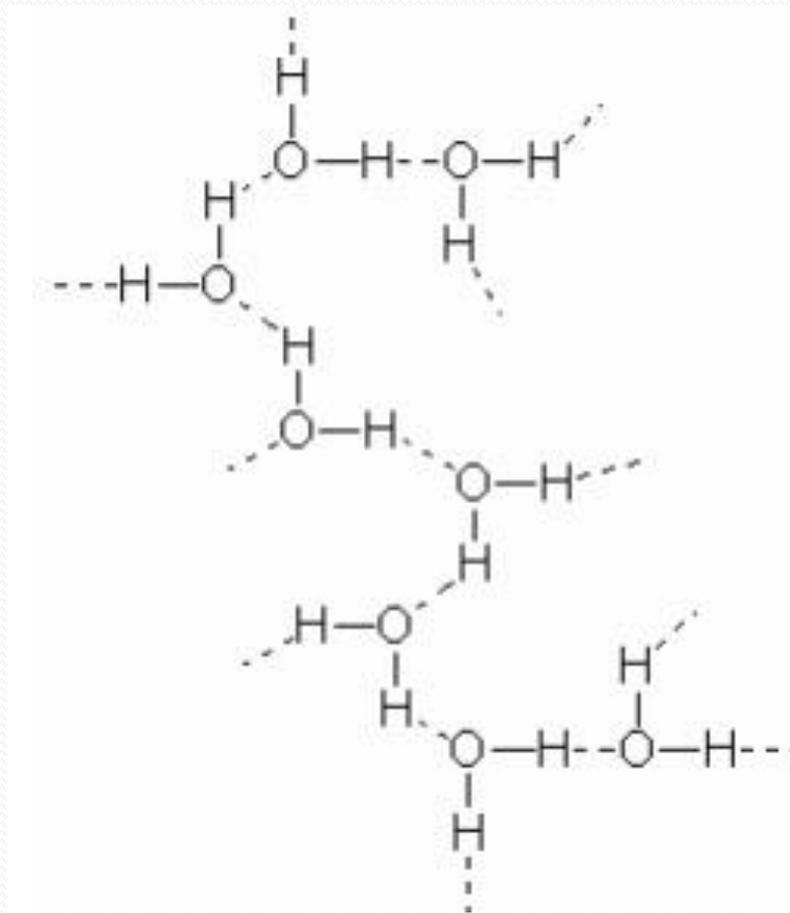
- Estes dipolos instantâneos não podem orientar-se para um alinhamento de suas moléculas, mas eles podem induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas.



# FORÇAS INTERMOLECULARES

- **Ligação de hidrogênio:** é um tipo especial de atração intermolecular entre o átomo de hidrogênio em uma ligação polar (particularmente uma ligação H-F, H-O ou H-N) e um par de elétrons não compartilhado em um íon ou átomo pequeno e eletronegativo que esteja próximo (geralmente um átomo de F, O ou N em outra molécula).

# FORÇAS INTERMOLECULARES



# TIPO DE LIGAÇÃO QUÍMICA

- Os principais tipos de **ligações químicas** ocorrem na **região interfacial**:
  - As **ligações covalentes** são direcionais (o arranjo atômico é determinado pelos ângulos das ligações), ocorrem entre átomos vizinhos e podem ser **polares** ou **apolares**.
  - As **apolares** envolvem átomos de **mesma eletronegatividade** ou **simetria molecular** que faz com que os centros de cargas negativas e positivas na molécula coincidam.
  - As **ligações iônicas** são não direcionais (o arranjo atômico depende dos tamanhos relativos dos átomos) e **polares**.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- **Moinhos:** formação de novas superfícies.
- **Segunda lei da termodinâmica:**
  - “Os sistemas evoluem, espontaneamente, segundo um sentido preferencial, tendendo para um estado de equilíbrio.”

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- As superfícies geradas a partir da ruptura de ligações frágeis (de natureza molecular, por exemplo) estarão próximas do estado de equilíbrio.
- Ao contrário, as superfícies formadas a partir da ruptura de ligações bastante energéticas (ligações covalentes, por exemplo) reagem espontaneamente com o meio a fim de abaixar o seu nível energético.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Como resultado das interações energéticas na interface sólido-líquido, as superfícies dos minerais apresentam um desbalanceamento de carga, podendo apresentar um excesso da carga positiva ou negativa.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Diferentes mecanismos podem contribuir para o surgimento desse excesso de cargas:
  - **Cristais iônicos;**
  - **Hidratação da superfície;**
  - **Substituição isomórfica.**

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- **Cristais iônicos:** em contato com um líquido polar (como a água), cada espécie iônica de superfície de um mineral hidrofílico fica submetida a dois esforços que atuam em sentido contrário:
  - a) o que resulta da interação com os outros íons da estrutura cristalina (potencial elétrico) - que atua no sentido de manter o referido íon na superfície;
  - b) o que resulta da interação com as moléculas da água e espécies dissolvidas - que favorece a remoção de íon (potencial químico).

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Espécies iônicas existentes na superfície do sólido migram para a solução de forma heterogênea, ou seja, as espécies são removidas com diferentes graus de dificuldade.
- A presença desses íons, denominados íons inevitáveis, pode influenciar fortemente o resultado da flotação:
  - 1) adsorvendo-se na superfície de outros minerais;
  - 2) interagindo com os reagentes.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Ao mesmo tempo alguns íons provenientes da solução podem adsorver-se na superfície do sólido. Essa movimentação prossegue até que o produto das concentrações iônicas iguale o produto de solubilidade.
- Portanto, em contato com um líquido polar, como a água, alguns minerais comportam-se como cristais iônicos com diferentes graus de solubilidade.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Esse comportamento, sob o ponto de vista energético, indica que o processo de deslocamento de íons prossegue até que seja estabelecido o equilíbrio eletroquímico do sistema.
- Essa situação é representada pela equação:

$$(\mu_i^s - \mu_i^a) = ze_0(\Psi^a - \Psi^s) \quad \text{Equação 1}$$

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Onde:
  - $\mu_i^s; \mu_i^a$  = potencial químico nas fases aquosa e sólida, respectivamente;
  - $\Psi^a - \Psi^s$  = potencial elétrico nas fases aquosa e sólida, respectivamente;
  - $z$  = valência da espécie iônica  $i$ ;
  - $e_o$  = carga de um elétron.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Reescrevendo a equação 1:

$$\mu_i^s + ze_0 \Psi^s = \mu_i^a + ze_0 \Psi^a$$

- A distinção dos potenciais químico e elétrico é apenas conceitual.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Diante da impossibilidade de se conseguir diferenciar experimentalmente a origem da energia responsável pelo deslocamento dos íons, considera-se o potencial eletroquímico  $\varphi_i$ , que envolve o conjunto dos potenciais representados nas equações:

$$\varphi_i = \mu_i + ze_0\Psi$$

$$\varphi_i^s = \varphi_i^a$$

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- **No equilíbrio:**
  - O potencial eletroquímico da espécie iônica (i) é igual nas duas fases.
  - Observa-se que, no caso de partículas sem carga elétrica:  $z = 0$  e, conseqüentemente,  $\varphi_i = \mu_i$ .

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- Após o estabelecimento do equilíbrio eletroquímico, a superfície sólida apresenta um excesso de carga elétrica.
- Essa carga, em geral, é negativa devido à tendência dos cátions à hidratação e, portanto, a permanecerem na fase aquosa em maior quantidade do que os ânions.

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

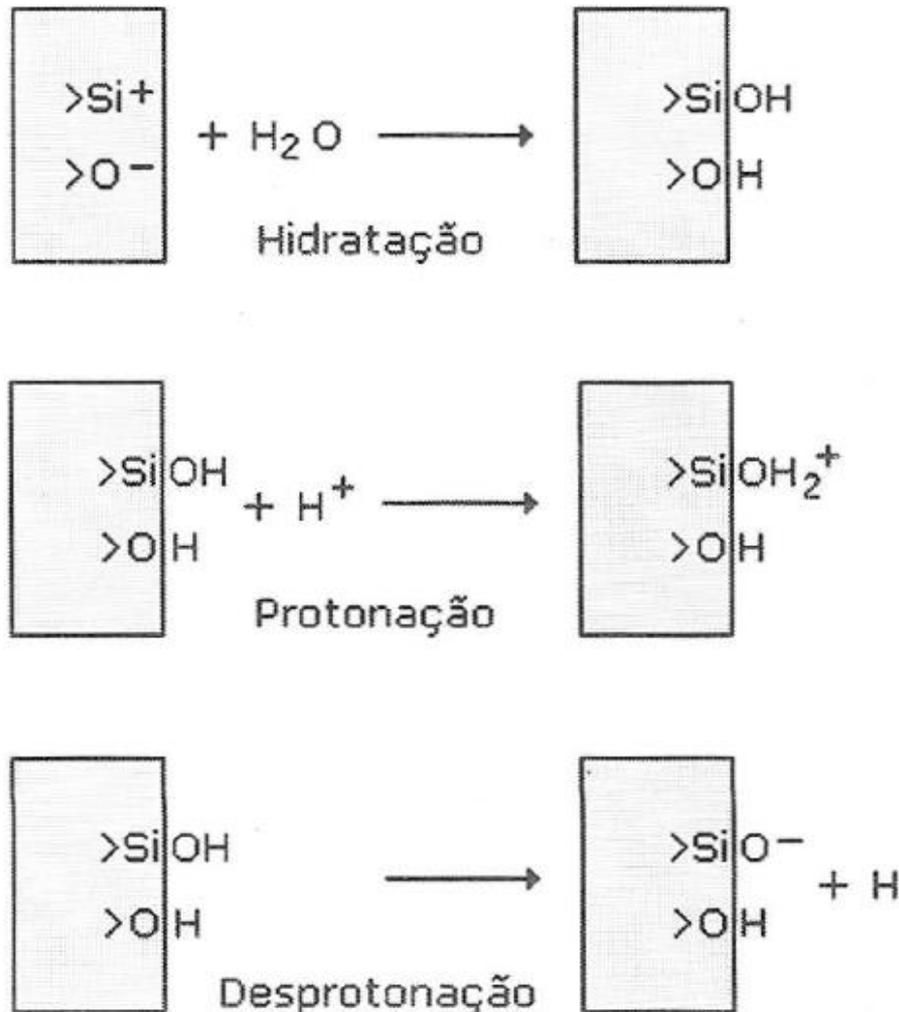
- **Hidratação da superfície**

- No momento em que um mineral hidrofílico é imerso em uma solução aquosa, a sua superfície interage com as moléculas da água, tornando-se hidratada.
- Em seguida, os grupamentos ácidos e básicos resultantes são dissociados em função do pH da suspensão, dando origem a uma superfície que pode ter carga negativa (ionização dos grupos ácidos) ou positiva (ionização dos grupos básicos).

# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- **Hidratação da superfície**
  - A primeira situação ocorre em meio alcalino, enquanto a segunda surge em meio ácido.
  - A intensidade da carga superficial resultante é função do grau de acidez ou basicidade do grupamento da superfície e do pH da solução.

# Processos de hidratação, protonação e desprotonação na superfície do quartzo



# INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- **Substituição isomórfica**

- Algumas espécies minerais (em geral os silicatos) apresentam um desbalanceamento natural de cargas, como consequência de substituições isomórficas na estrutura cristalina.
- No caso mais comum, o  $\text{Si}^{4+}$  é substituído pelo  $\text{Al}^{3+}$  de menor valência, havendo a necessidade de um cátion monovalente ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) ser incorporado na estrutura química desses minerais para restabelecer a neutralidade elétrica.
- Em contato com a água, esses íons monovalentes são prontamente dissociados deixando para trás uma superfície com um constante excesso de carga negativa.

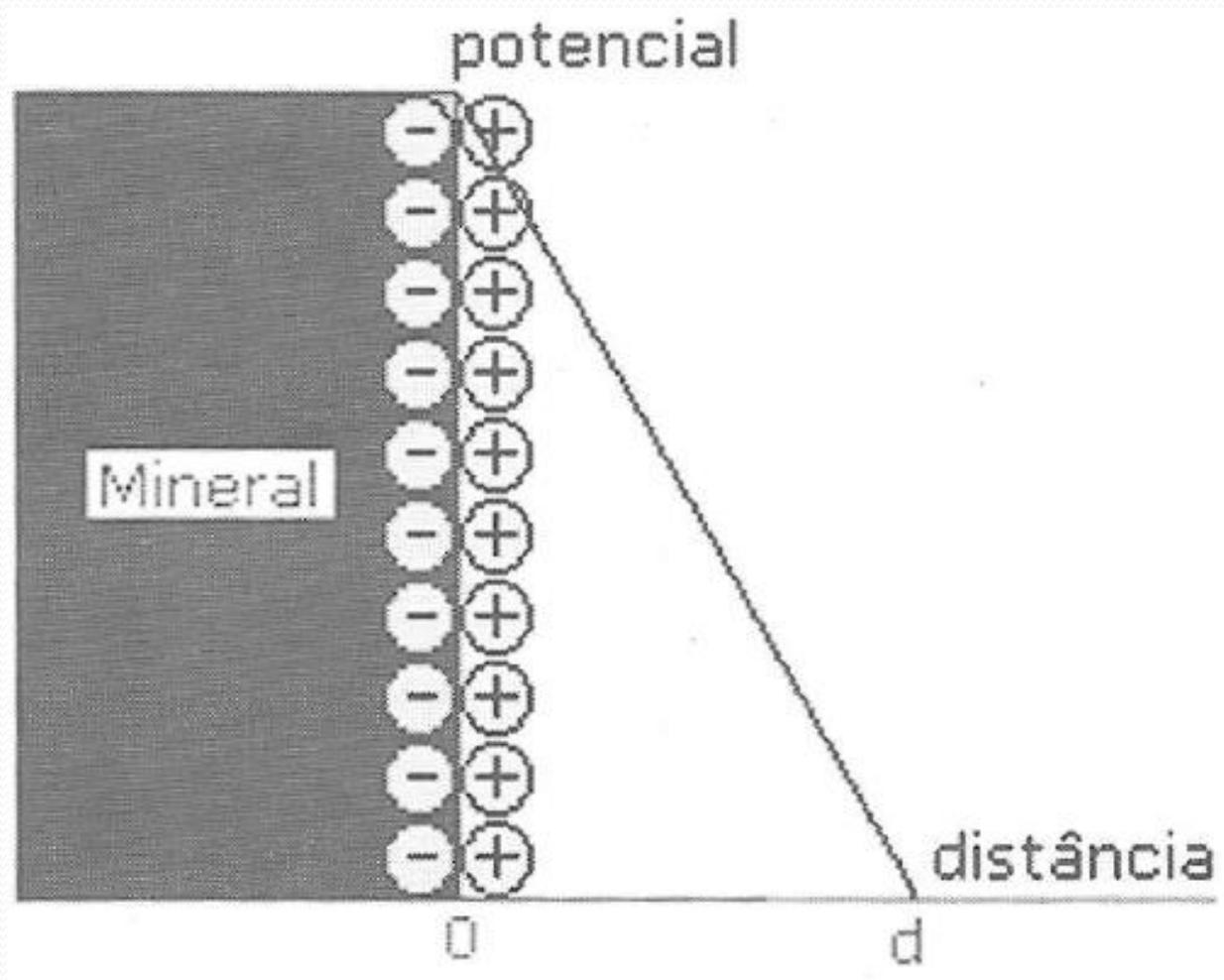
# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- A presença dos contra íons nas proximidades da superfície dá origem à formação da chamada dupla camada elétrica (DCE), onde uma das camadas tem excesso de carga positiva e a outra tem excesso de carga negativa.
- A DCE, como um todo, é eletricamente neutra e a sua existência está condicionada a um excesso de carga na superfície mineral.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- A forma como os contra íons são distribuídos em torno do sólido durante muito tempo foi o principal alvo das investigações sobre o assunto:
  - Inicialmente, acreditava-se que esses íons mantinham-se rigidamente fixos nas proximidades da superfície do sólido, separados por uma fina película de moléculas de água, formando uma espécie de condensador de placas paralelas.
- Essa teoria foi desenvolvida por **HELMHOLTZ** em 1879:
  - O modelo não considerava o **movimento Browniano** dos contra íons e estabelecia uma queda brusca do potencial que atingia o valor zero a uma pequena distância da superfície.

# Modelo de Helmholtz para a DCE: distribuição dos contra íons nas proximidades da superfície



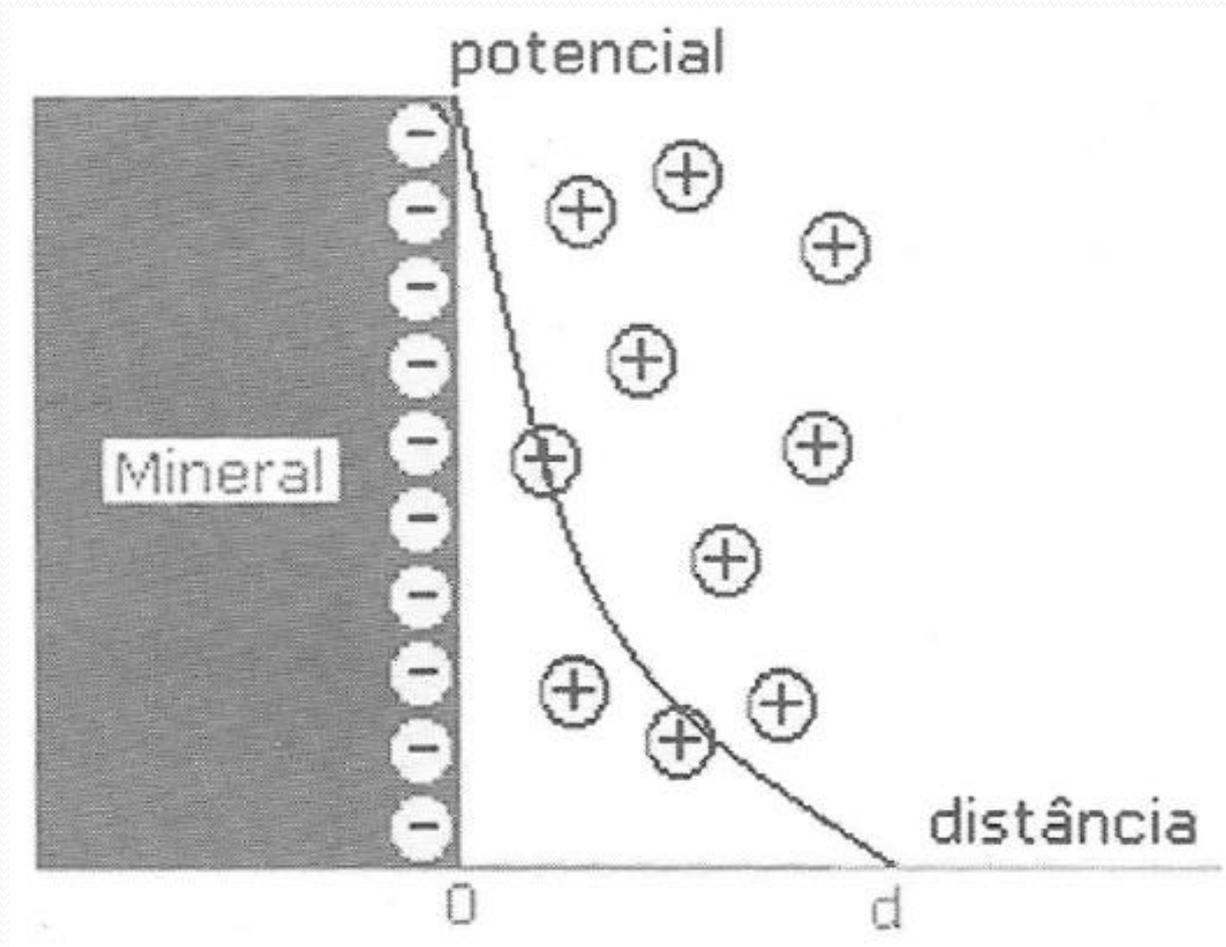
# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- O conceito original de **HELMHOLTZ** foi modificado por **GOUY** (1910) e **CHAPMAN** (1913) que conceberam a existência de uma camada difusa de contra íons movimentando-se sob a influência da energia térmica.
- No entanto, o modelo considerava os íons como cargas puntiformes:
  - Esse fato acarreta discrepâncias entre a teoria e os resultados experimentais, limitando a aplicabilidade do modelo às superfícies planas com baixa densidade de carga ou para grandes distâncias de afastamento da superfície sólida.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Teoria de **GOUY-CHAPMAN**:
  - A concentração de contra íons (assim como o potencial) diminui rapidamente nas proximidades da superfície do sólido, passando, em seguida, a uma redução gradual com o aumento da distância.

# Modelo de Gouy-Chapman para a DCE



# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

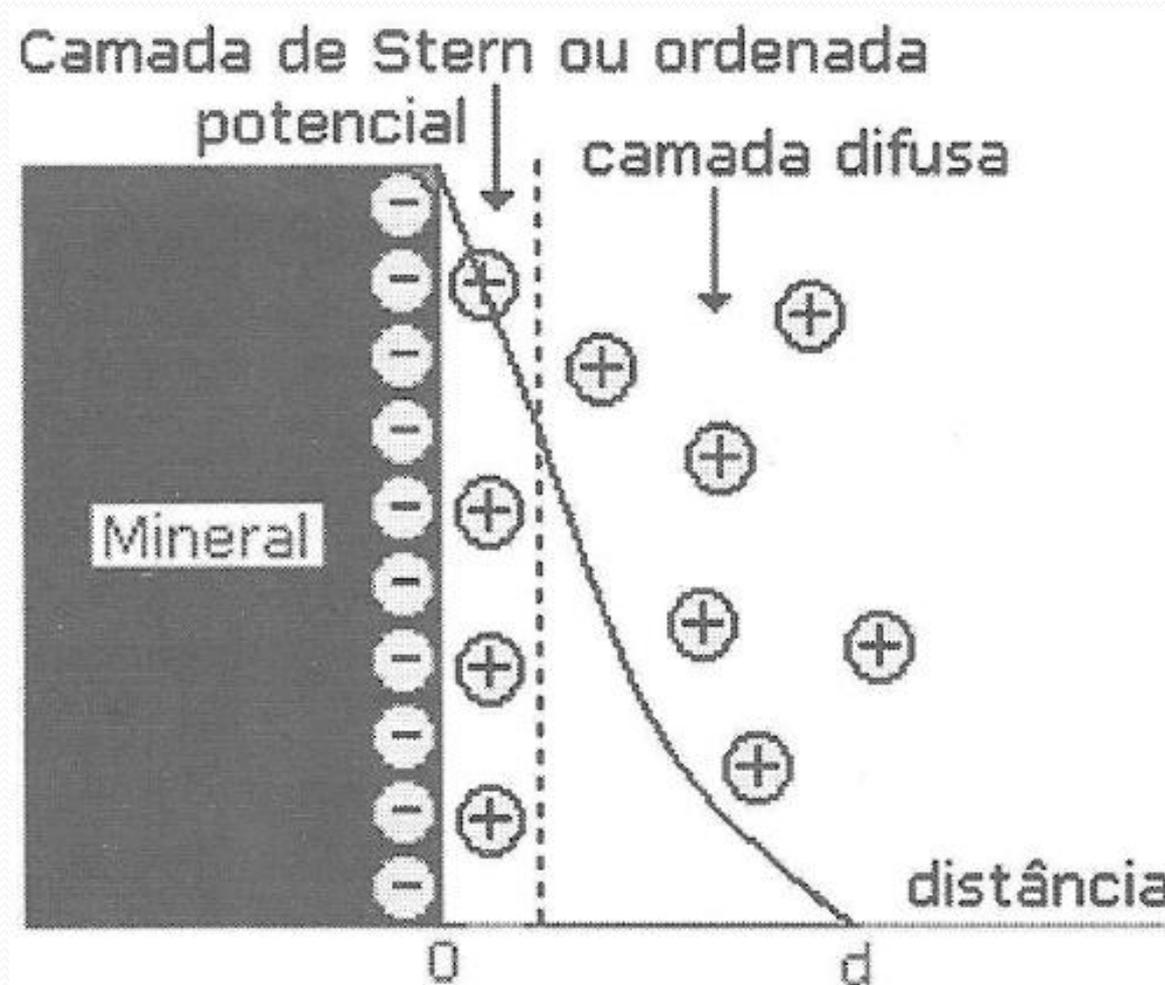
- Posteriormente, **STERN** (1924) uniu os conceitos de Helmholtz e Gouy-Chapman, tratando os íons como entidades de tamanho finito e sujeitos à movimentação térmica.
- **Modelo de Stern:** o centro de cargas de um íon não pode aproximar-se da superfície sólida a uma distância menor que a do seu próprio raio:
  - O plano interno de Helmholtz, paralelo à superfície, passa pelo centro de cargas dos íons localizados a uma distância ( $\delta$ ) mais próxima possível do sólido.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Modelo de Stern:**

- Estabelece duas regiões para a variação de potencial:
  - **Uma linear:** relacionada aos contra íons que permanecem fixos nas proximidades da superfície sólida (como no modelo de Helmholtz).
  - **Outra exponencial:** correspondendo aos íons que se movimentam na camada difusa sob a influência da energia térmica (como no modelo de Gouy-Chapman).

# Modelo de Stern para a DCE



# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Prevalecendo a neutralidade elétrica do sistema, a seguinte expressão é válida:

$$\sigma_o = \sigma_S + \sigma_G$$

- Onde:
  - $\sigma_o$ : carga elétrica na superfície;
  - $\sigma_S$ : carga elétrica na camada onde os íons permanecem fixos;
  - $\sigma_G$ : carga elétrica na camada difusa.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Camada de Stern**

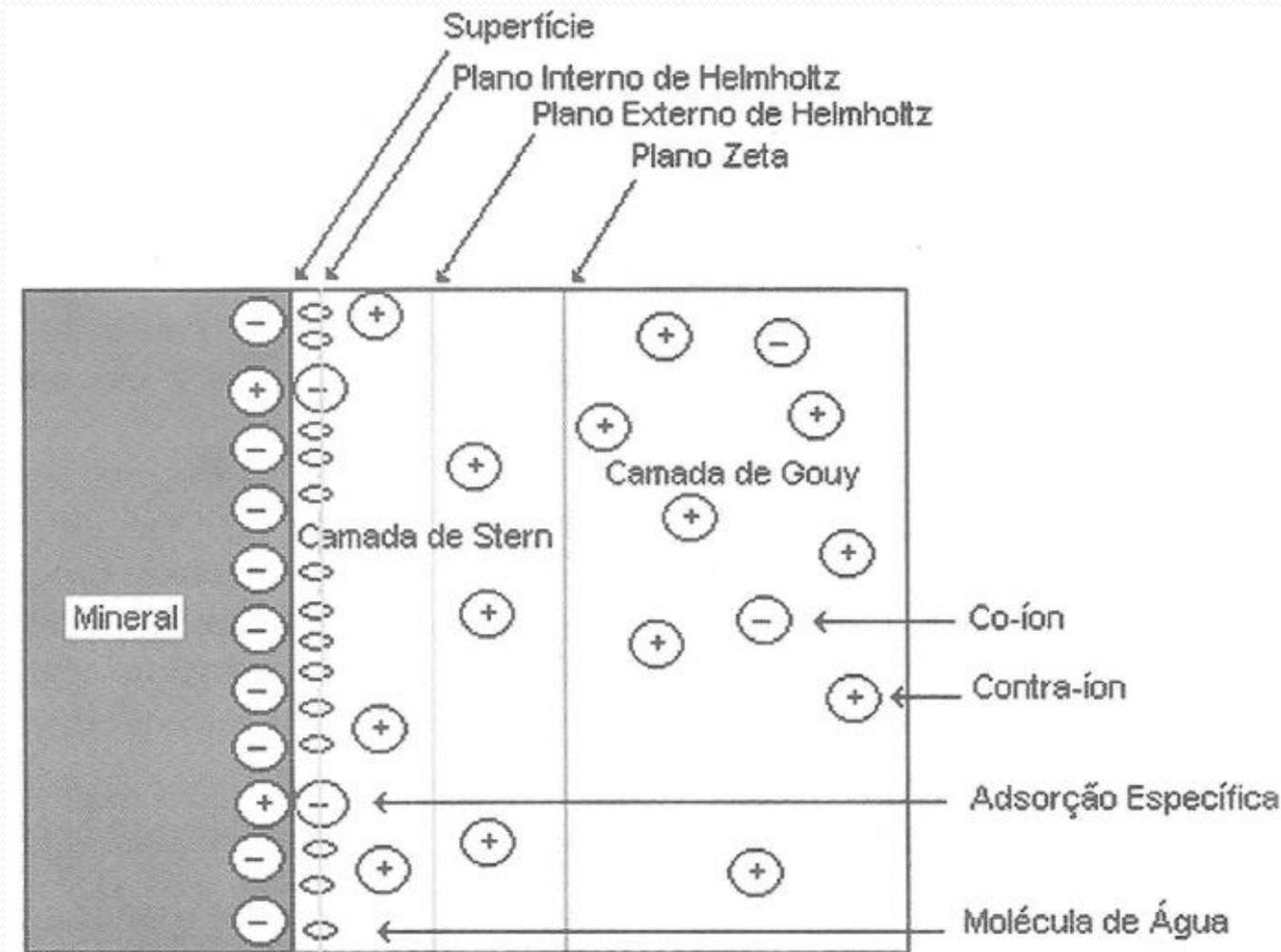
- Na primeira fileira junto à superfície do sólido predominam as moléculas de água, cujo dipolo é orientado em função da carga elétrica da superfície no ponto do contato. No entanto, a película inicial não é das moléculas de água.
- Algumas espécies iônicas conseguem chegar a essa camada de hidratação mantendo um contato direto com a superfície do sólido, por meio de uma adsorção denominada específica porque depende da natureza química do íon e não de sua carga elétrica.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Camada de Stern**

- Os íons fortemente solvatados são impedidos desse tipo de aproximação. Por isso, a maioria dos ânions e dos cátions grandes, por serem menos susceptíveis à hidratação, pertencem ao grupo de íons com maior tendência à adsorção específica.
- O centro de cargas dos íons especificamente adsorvidos constitui a **Plano Interno de Helmholtz (PIH)**.
- Na segunda fileira observa-se uma predominância de íons solvatados. O plano que passa pelos centros de carga desses íons é denominado **Plano Externo de Helmholtz (PEH)**.

# Modelo detalhado para a DCE na superfície de um sólido



# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- A região compreendida entre o sólido e o final da camada, onde os contra íons ocupam posições rígidas com relação à superfície, é conhecida como **Camada de Stern**.
- A espessura dessa camada, em geral, é bastante pequena equivalendo a poucas fileiras de moléculas de água.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Nessa distância as interações específicas são viabilizadas (ligações covalentes, ligações de hidrogênio etc.).
- No caso da adsorção de surfatantes ou de moléculas poliméricas, no entanto, a camada de Stern torna-se mais espessa devido ao comprimento dessas moléculas.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Portanto, os íons adsorvidos nessa camada estão sujeitos a interações específicas e/ou eletrostáticas.
- A interação específica em muitos casos supera a repulsão eletrostática possibilitando a adsorção de co-íons em uma superfície eletricamente carregada.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Camada de Gouy**

- Após o plano externo de Helmholtz, surge a **camada difusa**, onde os íons estão em constante movimentação, sob a influência da energia térmica, formando um gradiente de densidade iônico.
- Observa-se um decréscimo gradual da concentração de contra íons, e um simultâneo aumento da densidade de co-íons, à medida que prossegue o afastamento do PEH.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Camada de Gouy**

- As forças provenientes da energia térmica e as forças eletrostáticas são da mesma ordem de grandeza, enquanto as interações específicas são desprezíveis em razão da distância de afastamento do sólido.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- A importância da DCE na flotação se dá, principalmente, em três formas:
  - a) influencia a adsorção por atração eletrostática (o que ocorre com alguns coletores);
  - b) um elevado valor de potencial pode dificultar a adsorção de íons específicos com mesmo sinal da superfície;
  - c) afeta fortemente o estado de dispersão das partículas.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Espécies iônicas que podem estar presentes na interface sólido-líquido:
  - íons determinantes de potencial (IDP);
  - íons indiferentes;
  - íons específicos.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Íons determinantes de potencial (IDP)
  - Para cada espécie mineral existe um seletivo grupo de espécies iônicas que tem a possibilidade de se movimentar livremente da fase líquida para a fase sólida e vice-versa, dependendo das condições eletroquímicas da suspensão.
  - São importantes para a flotação porque são os responsáveis pela carga elétrica residual ( $\sigma_o$ ) e, conseqüentemente, pelo potencial da superfície ( $\psi_o$ ).

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Íons determinantes de potencial (IDP)
  - Considerando-se que o excesso de carga na superfície de um sólido depende da concentração dos íons determinantes de potencial, se torna evidente a importância do pH na formação da carga elétrica da maioria dos minerais.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Íons determinantes de potencial (IDP)**

- Quando a atividade dos íons determinantes de potencial na superfície corresponde a uma neutralização da carga elétrica da superfície considera-se que a superfície está em seu *ponto de carga zero* (PCZ).
- O PCZ define as condições em que não há excesso de carga elétrica na superfície ( $\sigma_o = 0$ ) e, conseqüentemente, o potencial é nulo ( $\psi_o = 0$ ).
- Como a carga elétrica de um sólido é controlada pelos íons determinantes de potencial, o PCZ é sempre relacionado à concentração desses íons.

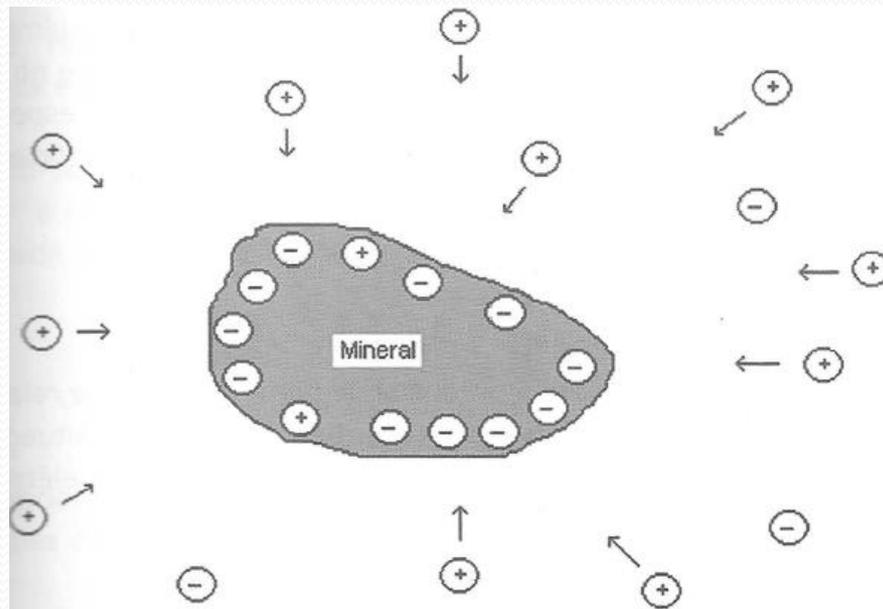
# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Exemplo:**

- Num sistema onde a calcita está em equilíbrio com a água, em meio ácido há um excesso das espécies  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$  e  $\text{H}^+$ .
- Ao contrário, em meio alcalino, ocorre um excesso das espécies  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- Fuerstenau e Somasundaran (2003): nesse sistema a atividade total das espécies catiônicas iguala à atividade total das espécies aniônicas em pH 8,2. Portanto, o PCZ da calcita é observado no pH 8,2.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Íons indiferentes
  - São aqueles atraídos apenas por atração eletrostática, como consequência natural do excesso de carga elétrica na superfície do sólido.



# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Os íons que tem carga contrária à superfície são denominados de **contra íons**.
- Como deve prevalecer a neutralidade elétrica na região de influência da partícula carregada, a quantidade de contra íons atraídos deve ser exatamente a que corresponde ao excesso de carga elétrica da superfície do sólido.
- Nas proximidades da partícula, observa-se também a presença de **íons com o mesmo sinal** da superfície, denominados de **co-íons**.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- Os **íons indiferentes** não podem passar para a rede cristalina do mineral nem formar compostos químicos com as espécies que estão na superfície do sólido.
- Estão sempre solvatados e podem movimentar-se entre o **plano externo de Helmholtz** e a **camada de Gouy**.
- Dessa forma, esses íons não afetam o potencial da superfície, mas alteram o valor do ***potencial zeta***.

# DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)

- **Íons específicos**

- São aqueles que tem afinidade por alguma espécie química componente do mineral, formando um composto químico na superfície do sólido.
- São desidratados e localizam-se no plano interno de Helmholtz. Também podem adsorver-se por atração eletrostática em superfícies com carga contrária.

# POTENCIAL NA SUPERFÍCIE

- Minerais que tem os íons  $H^+$  e  $OH^-$  como IDP's tendem a apresentar a superfície:
  - Positiva em meio ácido (altas concentrações de  $H^+$ )
  - Negativa em meio alcalino (baixas concentrações de  $H^+$ ).

# POTENCIAL ELETROCINÉTICO

- Uma pequena partícula com excesso de carga em sua superfície movimenta-se, em relação ao líquido, sob ação de um campo elétrico.
- No movimento da partícula, os íons adsorvidos na camada de Stern, juntamente com moléculas de água localizadas nas proximidades da superfície, acompanham o sólido, gerando um potencial eletrocinético (surge a partir do movimento de cargas elétricas) conhecido como **potencial zeta** ( $\zeta$ ).

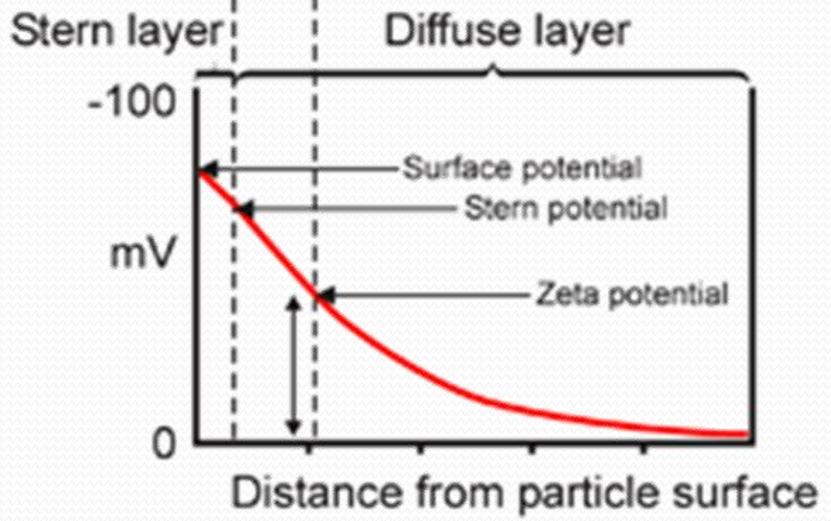
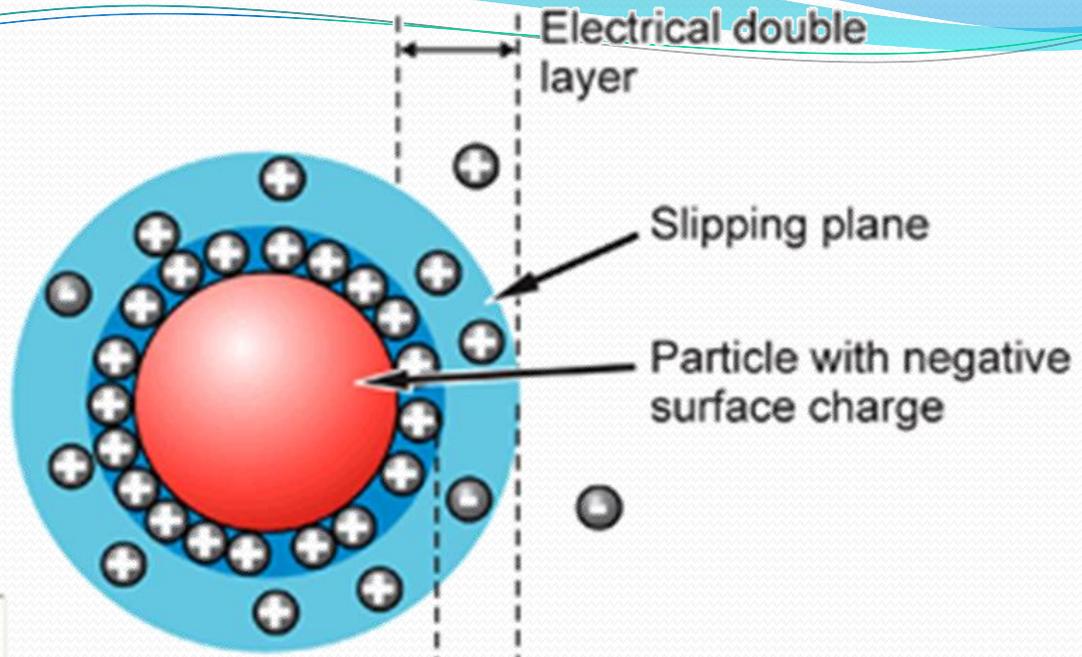
# POTENCIAL ELETROCINÉTICO

- Esse potencial é definido no plano de cisalhamento "*slipping plane*" (plano zeta), ou seja, no plano que separa o líquido da camada de Gouy do conjunto em movimento (o sólido juntamente com moléculas de água e íons aderidos).
- A uma determinada concentração de IDP e de eletrólitos corresponderá uma situação em que todo o excesso de carga, representado pelos contra íons, estão comprimidos na camada de Stern:

$$\sigma_G = 0; \sigma_o = \sigma_S$$

# POTENCIAL ELETROCINÉTICO

- Nessa situação, o potencial zeta é nulo ( $\zeta = 0$ ), caracterizando-se o *ponto isoelétrico* (PIE).
- Na ausência de íons adsorvidos especificamente, o PIE coincide com o PCZ.
- Como ambos são mensuráveis, pode-se inferir a ocorrência de adsorção específica pela comparação desses valores.

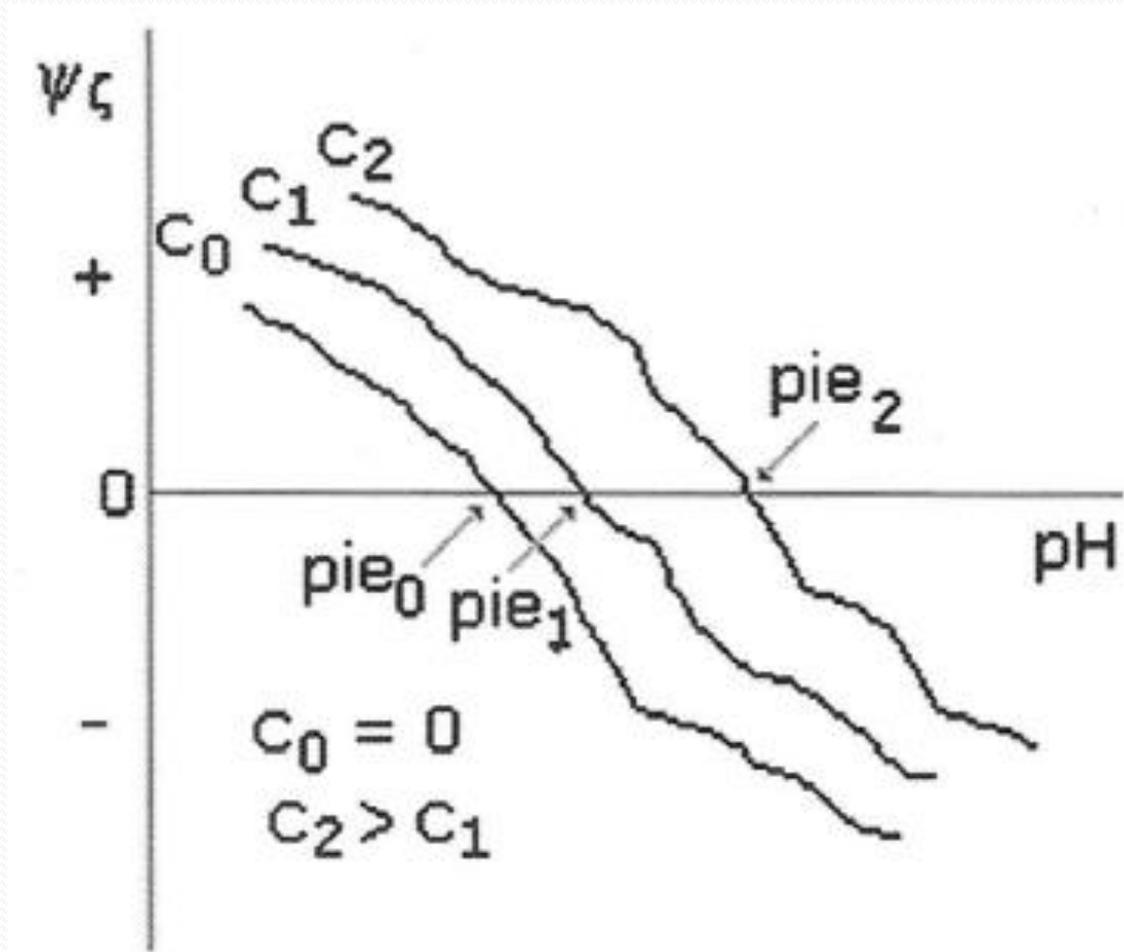


**Schematic representation of zeta potential**

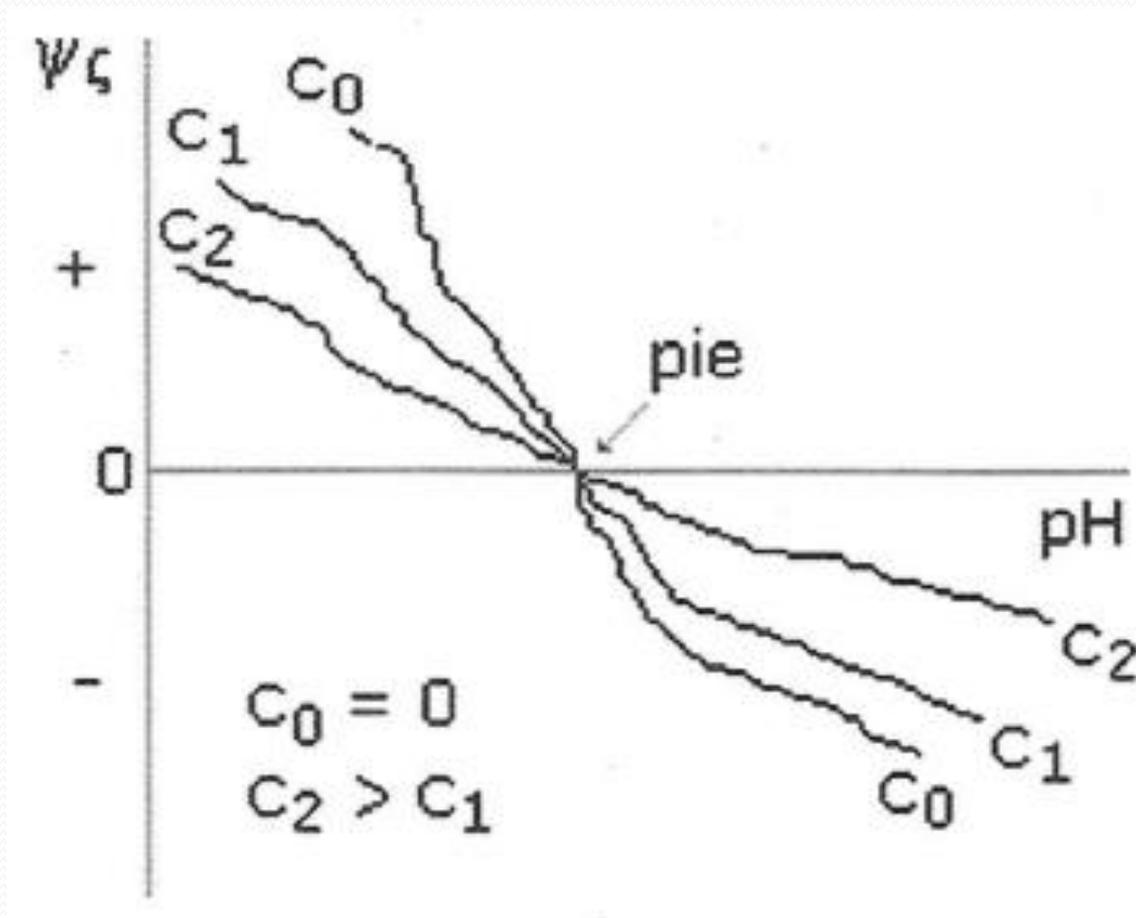
# POTENCIAL ELETROCINÉTICO

- A concentração de IDP altera o potencial de superfície e o potencial zeta, modificando o ponto isoelétrico.
- Por sua vez, a concentração de íons indiferentes influencia apenas o potencial zeta, não alterando o ponto isoelétrico.

Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de um íon determinante de potencial – os IDP's alteram o ponto isoelétrico



Varição do potencial zeta em função do pH e da concentração de íons indiferentes – os íons indiferentes não alteram o ponto isoelétrico



# FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS

- O potencial zeta pode ser determinado a partir dos fenômenos eletrocinéticos, os quais estão relacionados:
  - Ao movimento relativo entre a superfície (com o líquido aderido).
  - À fase líquida representada pela camada de Gouy.

# POTENCIAL ELETROCINÉTICO

- Considera-se as seguintes possibilidades:
  - a) **Eletroforese:** quando a aplicação de um campo elétrico provoca a movimentação de partículas carregadas (juntamente com os íons adsorvidos na camada de Stern) em relação a um líquido estacionário;
  - b) **Eletrosmose:** quando o líquido movimenta-se, por efeito de um campo elétrico, em relação a uma superfície estacionária com excesso de carga superficial;

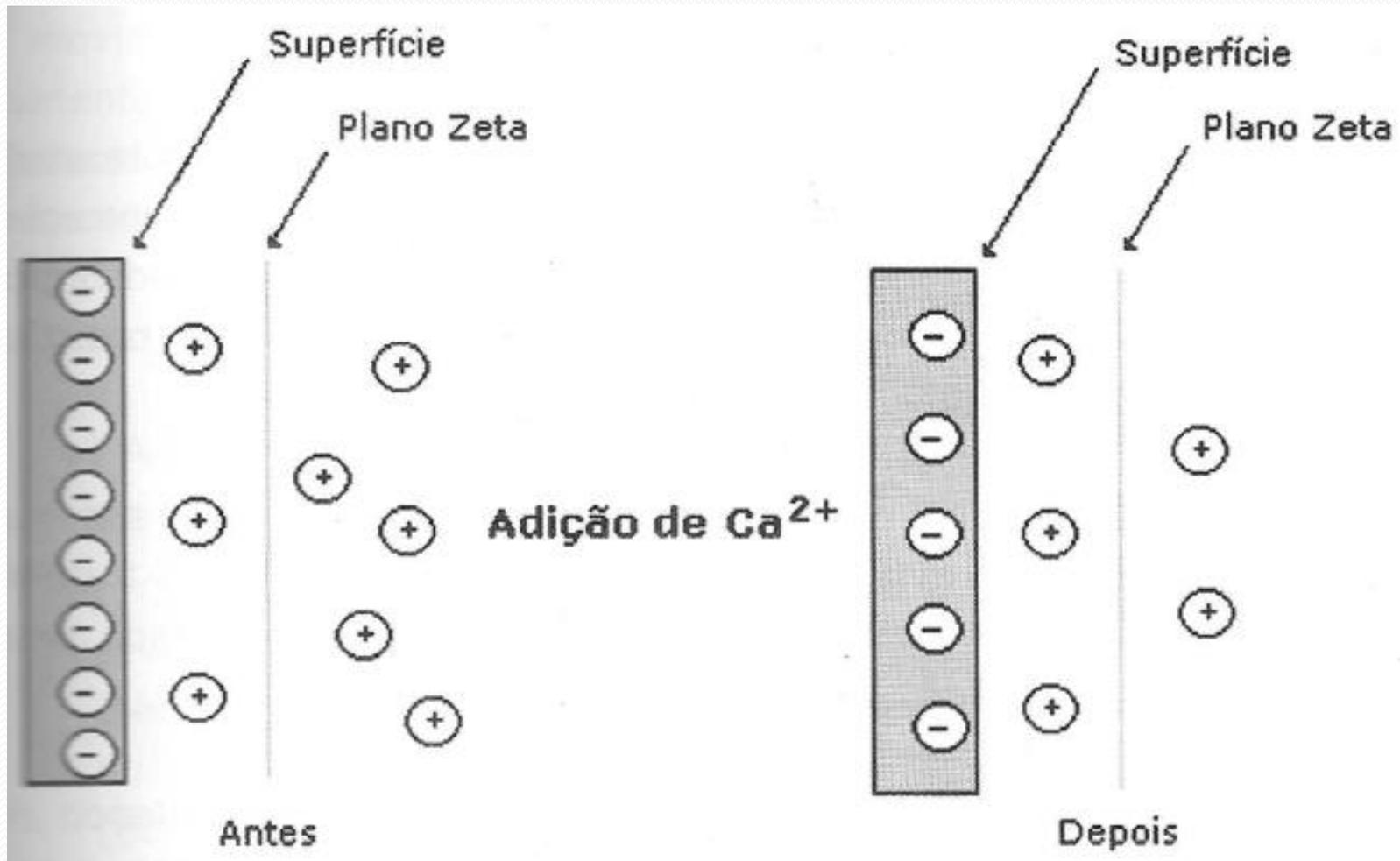
# POTENCIAL ELETROCINÉTICO

- **c) Potencial de Escoamento:** quando a movimentação de um líquido em torno de uma superfície estacionária carregada gera um campo elétrico;
- **d) Potencial de sedimentação:** quando é gerado um campo elétrico como consequência da movimentação (sedimentação) de partículas em um líquido estacionário.

# MANIPULAÇÃO DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

- A adição de um reagente, geralmente, provoca um desequilíbrio eletroquímico do sistema que resulta em uma alteração na configuração da DCE.
- **Exemplos:**
  - A adição de  $\text{CaCl}_2$  implica no aumento da concentração de um íon determinante de potencial ( $\text{Ca}^{2+}$ ) da fluorita. Após o novo equilíbrio eletroquímico do sistema, a superfície da fluorita vai apresentar uma maior densidade de cátions (diminui o excesso de ânions). Dessa forma, o cloreto de cálcio modifica o potencial de superfície ( $\psi_o$ ) da fluorita provocando uma alteração no seu PCZ.

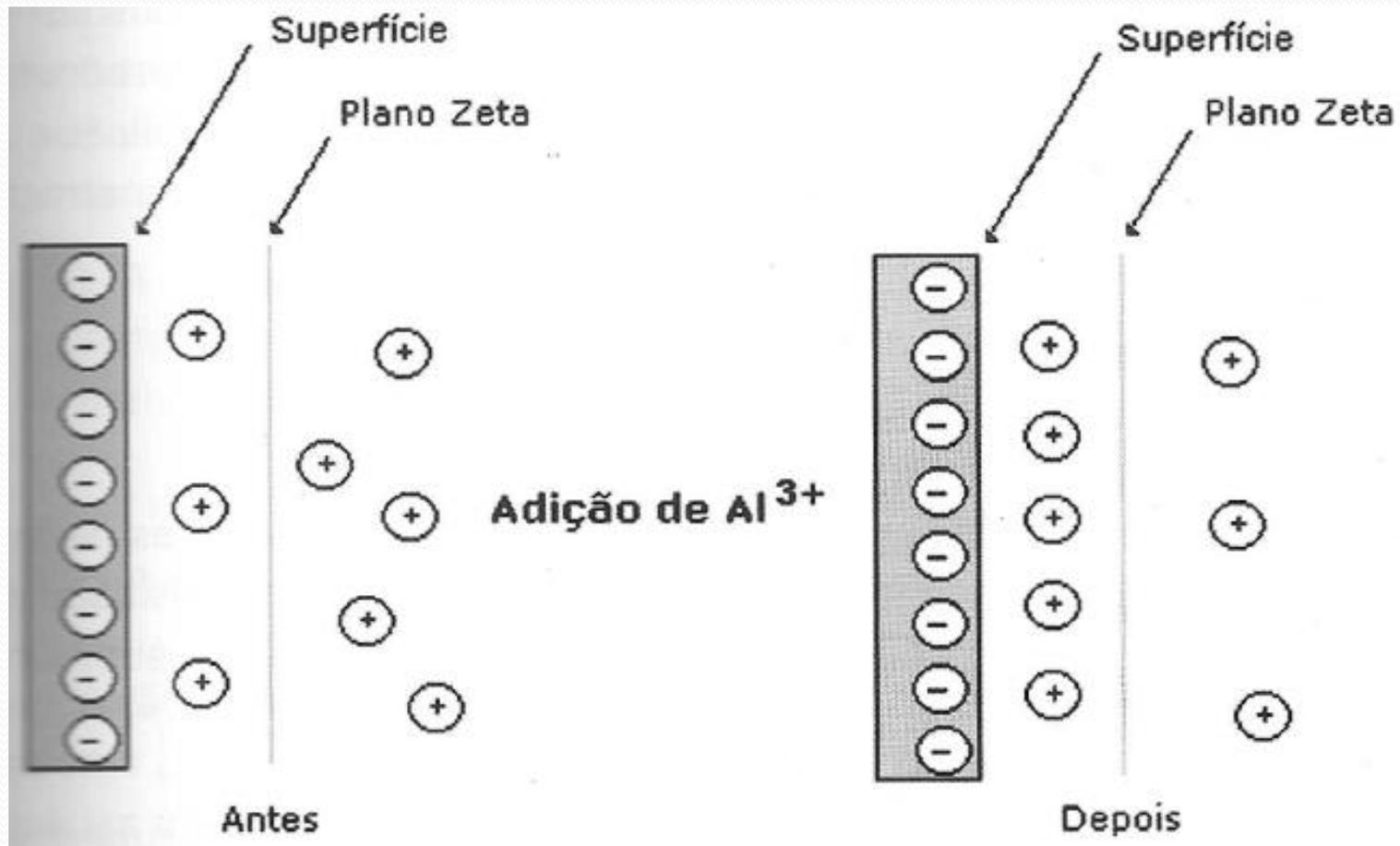
# Modificação da DCE, provocada pela adição de cloreto de cálcio, na superfície da fluorita



# MANIPULAÇÃO DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

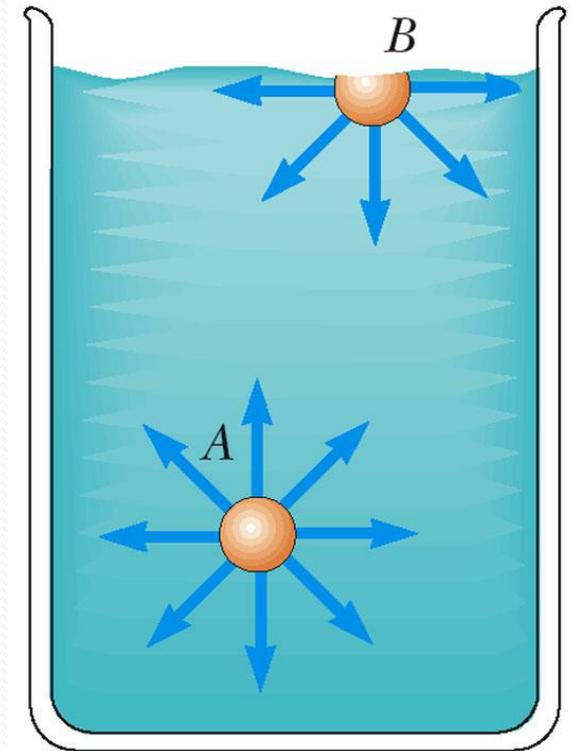
- A adição de  $\text{AlCl}_3$  (o  $\text{Al}^{3+}$  não é íon determinante de potencial da fluorita) vai apenas provocar a compressão da DCE, ou seja, o cloreto de alumínio modifica o potencial zeta da fluorita, mas não tem influência na carga elétrica superficial e, por conseguinte, no potencial da superfície.

# Modificação da DCE, provocada pela adição de cloreto de alumínio, na superfície da fluorita



# TENSÃO SUPERFICIAL

- A força total sobre a **molécula A** é **zero**:
  - É puxada de igual forma em todas as direções.
- A força total sobre a **molécula B** **não é zero**:
  - Não tem moléculas acima.



# TENSÃO SUPERFICIAL

- O efeito total da resultante destas forças em todas as moléculas da superfície do líquido faz com que o líquido se contraia.
- A superfície tende a adquirir a menor área possível.

## **Exemplo:**

As gotas de água tomam a forma esférica: apresenta a menor razão superfície/volume.



# TENSÃO SUPERFICIAL

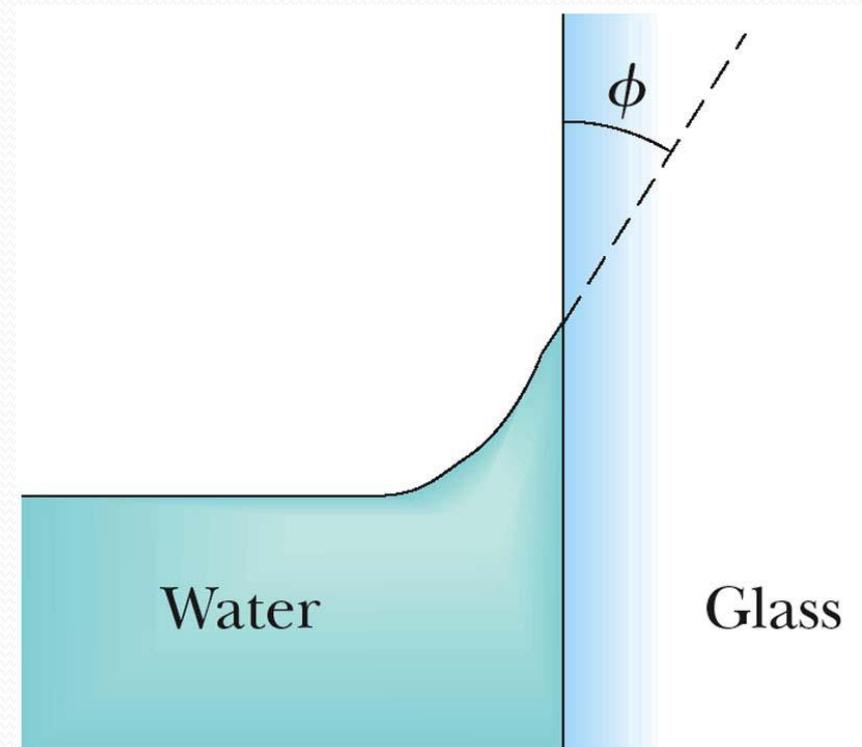
- A tensão superficial dos líquidos diminui com o aumento da temperatura.
- A tensão superficial pode diminuir por ação de substâncias adicionadas ao líquido e que se chamam *surfactantes*.
  - Exemplo: detergente.

# TENSÃO SUPERFICIAL

- **FORÇAS DE COESÃO:** forças entre as moléculas do líquido.
- **FORÇAS ADESIVAS:** forças entre as moléculas do líquido e moléculas diferentes.
- A **forma da superfície** de contato entre o **líquido** e um **meio exterior** depende da **relação** entre essas forças.

# TENSÃO SUPERFICIAL

- Forças adesivas superiores às forças de coesão:
  - O líquido molha a superfície.



# TENSÃO SUPERFICIAL

- Forças de coesão superiores às forças adesivas:
  - O líquido não molha a superfície de contato.

