

# FENÔMENOS INTERFACIAIS

## AULA 2 – Adsorção: conceitos, classificações



Prof<sup>a</sup> Elenice Schons

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- Considera-se que uma determinada espécie química (iônica ou molecular), em solução, está adsorvida a uma superfície quando a sua concentração na interface supera a concentração dessa espécie na solução.
- A adsorção de um determinado reagente a uma superfície mineral implica na redução da sua concentração na solução aquosa.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- A adsorção sempre contribui para a diminuição da energia livre do sistema e liberação de uma determinada quantidade de calor.
- **Fenômeno espontâneo e exotérmico**, sendo o calor cedido pela reação conhecido como **calor de adsorção**.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- O calor de adsorção pode ter diferentes intensidades, dependendo do tipo de interação:
  - **Baixo:** *ligações de hidrogênio* e nas interações de *van der Waals*;
  - **Elevado:** nas *interações covalentes*.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- A adsorção pode ser específica ou não.
  - **Adsorção específica:** pode ser química ou física (van der Waals);
  - **Adsorção eletrostática:** é física e não específica.
- Na flotação, a adsorção física específica constitui-se um caso apenas observado na adsorção de moléculas de hidrocarbonetos em superfícies hidrofóbicas ou hidrofilizadas.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- **Adsorção física ou fisissorção**

- Está relacionada à presença de *íons indiferentes* na fase líquida e ocorre por ação de forças eletrostáticas.
- A densidade de adsorção depende, fundamentalmente, do excesso de carga existente na superfície mineral.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- Os íons adsorvidos mantêm-se a uma determinada distância da superfície, podendo situar-se na camada de Stern (camada fixa) ou na camada de Gouy (camada dispersa).
- Na camada de Stern os contra íons perdem o movimento Browniano devido à intensidade da atração elétrica que aumenta com a proximidade da superfície.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- Por sua vez, na camada dispersa os íons se movimentam, aleatoriamente, em função da energia molecular (movimento Browniano) e das forças eletrostáticas.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- Principais características da **adsorção física**:
  - A adsorção é pouco energética ( $<20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), ou seja, a força de ligação é frágil;
  - Como consequência do baixo calor envolvido, a adsorção é reversível, podendo ser desfeita com a simples quebra do equilíbrio eletroquímico do sistema. Portanto, em sistemas onde o coletor adsorve fisicamente é sempre possível a reciclagem do reagente;
  - A adsorção é pouco seletiva. Pode ocorrer em qualquer superfície, desde que apresente um excesso de carga elétrica de sinal contrário;

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- A adsorção é muito rápida. Nos sistemas com coletor que se adsorve fisicamente não há necessidade de tempo de condicionamento. Baltar (1997) observou que a adsorção de uma dodecilamina em quartzo ocorreu em apenas 8 segundos;
- A espécie adsorvida e a superfície adsorvente formam dois sistemas distintos, ou seja, as espécies envolvidas mantêm a individualidade.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- **Adsorção química ou quimissorção**
  - Ocorre quando existe afinidade entre um *íon específico*, presente na fase líquida, e um determinado íon da superfície mineral – as espécies envolvidas passam a formar um composto químico na superfície.
  - O íon desidratado "toca" a superfície mineral e a aproximação não depende das cargas elétricas.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- Principais características da **adsorção química**:
  - A adsorção envolve um elevado calor de adsorção ( $> 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ );
  - Em consequência do elevado calor da reação, a adsorção é irreversível;
  - Ocorre de forma seletiva, já que exige uma compatibilidade química entre as espécies envolvidas. A adsorção só ocorre em sítios específicos de determinadas superfícies;

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- Exige um determinado tempo mínimo de condicionamento para a formação do composto na superfície do mineral;
- Os íons da solução e da superfície interagem formando um único sistema; ambos perdem a sua individualidade original.

# ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE MINERAL

- A adsorção química, ou específica, tem capacidade para reverter o sinal do *potencial zeta* e de alterar o *pcz* na superfície do sólido.
- Os íons sorvidos por atração eletrostática (íons indiferentes) conseguem apenas a redução do *potencial zeta* (que pode chegar a zero), não afetando o *potencial de superfície* ( $\psi_o$ ).

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A quantidade de partículas removidas na espuma por unidade de tempo (velocidade de flotação) depende das três etapas fundamentais do processo de flotação:
  - Colisão
  - Adesão
  - Transporte

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A probabilidade da flotação ( $P_f$ ) para uma determinada espécie mineral pode ser expressa por:

$$P_f = P_a \cdot P_c \cdot P_t$$

- Onde:
  - $P_a$ : probabilidade de adesão;
  - $P_c$ : probabilidade de colisão;
  - $P_t$ : probabilidade de transporte.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- **Colisão**

- Considera-se que há uma colisão quando uma partícula e uma bolha se aproximam tanto que as interações físico-químicas entre as partes começam a operar.
- A probabilidade de colisão está associada à hidrodinâmica do sistema (a qual se relaciona com a turbulência), tamanho da partícula e diâmetro da bolha, e se reflete diretamente no resultado da flotação em termos de recuperação.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A colisão da partícula com a bolha só é possível a partir de uma determinada quantidade de movimento.
- Os seguintes fatores são favoráveis à colisão:
  - Agitação forte;
  - Partículas grossas;
  - Partículas com densidade elevada.

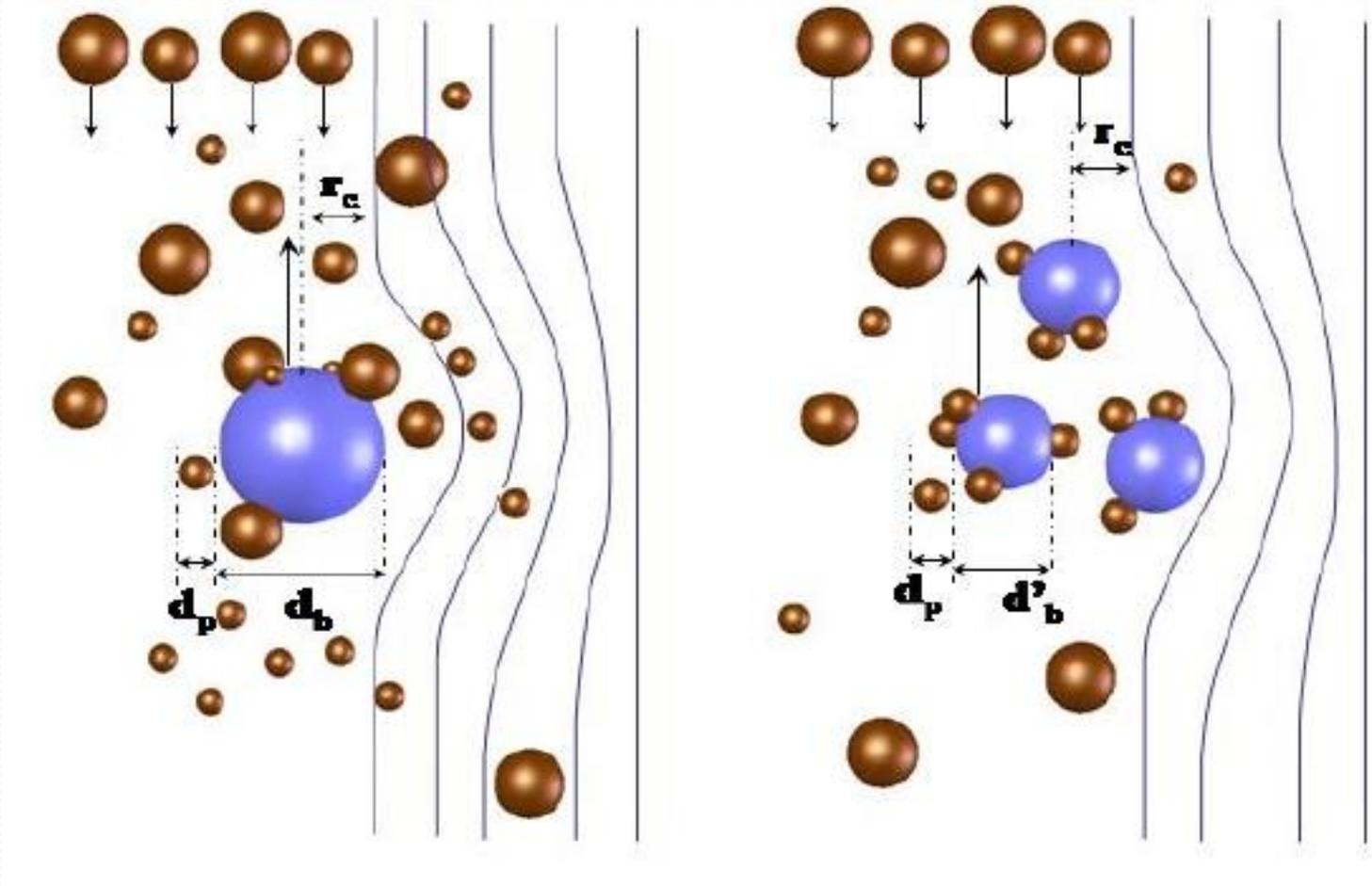
# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Isso explica a dificuldade para a flotação de partículas finas e pouco densas:
  - Devido à pequena quantidade de movimento, essas partículas tendem a desviar a trajetória de colisão seguindo as linhas de fluxo do fluido que contornam a superfície da bolha.
  - A consequência disso é a baixa velocidade de flotação e a baixa recuperação que usualmente se observa na flotação de finos.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Esse problema pode ser contornado com um aumento da intensidade de agitação e a geração de bolhas de pequeno tamanho.
- Para um determinado fluxo de ar, a frequência de colisão aumenta com a redução do tamanho das bolhas (o que se explica pela maior disponibilidade de superfície para os choques).

Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro  $d_p$  por bolhas de diâmetro  $d_b$  dentro de um raio crítico  $r_c$ . Comparação entre bolhas (a) grandes e (b) pequenas



# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Para uma mesma turbulência, a probabilidade de colisão foi relacionada ao tamanho da partícula e da bolha:

$$P_c \propto \left( \frac{D_p}{D_b} \right)^2$$

- Onde:
  - $D_p$ : diâmetro da partícula
  - $D_b$ : diâmetro da bolha.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A probabilidade colisão aumenta com:
  - O aumento da turbulência;
  - O aumento do tamanho das partículas;
  - A diminuição do tamanho das bolhas .

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- **Adesão**

- Nem todas as colisões resultam em flotação; apenas as partículas hidrofobizadas conseguem aderir às bolhas de ar.
- A etapa de adesão, portanto, está intimamente relacionada com a seletividade do processo e, conseqüentemente, ao teor do concentrado.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Para que ocorra a **adesão da partícula mineral** na **bolha de ar** é necessário que o sistema satisfaça requisitos termodinâmicos e cinéticos.
  - **1º requisito** está relacionado à existência de condições favoráveis ao surgimento da interface gás-sólido;
  - **2º requisito** refere-se à necessidade de que o tempo de indução seja menor ou, no máximo igual, ao tempo de contato entre a partícula e a bolha.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- *Requisito termodinâmico*
  - A adesão de uma partícula mineral a uma bolha de ar implica no surgimento de uma nova interface gás-sólido.
  - Essa nova interface substitui interfaces (sólido-líquido e líquido-gás) existentes no momento anterior à colisão bolha-mineral.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Para que isso ocorra, de forma espontânea, é necessário que haja uma diminuição da energia livre do sistema:
  - A energia livre na nova interface (gás-sólido) deve ser menor do que a soma das energias existentes nas interfaces anteriores.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A variação da energia livre resultante da substituição de uma unidade de área de interface é dada pela equação de Dupré:

$$\Delta G = Y_{GS} - (Y_{SL} + Y_{LG}) \quad \text{Eq. 1}$$

- Onde:
  - $\Delta G$ : variação da energia livre do sistema;
  - $Y_{GS}$ ,  $Y_{SL}$  e  $Y_{LG}$ : representam a tensão superficial nas interfaces gás-sólido; sólido-líquido e líquido-gás.

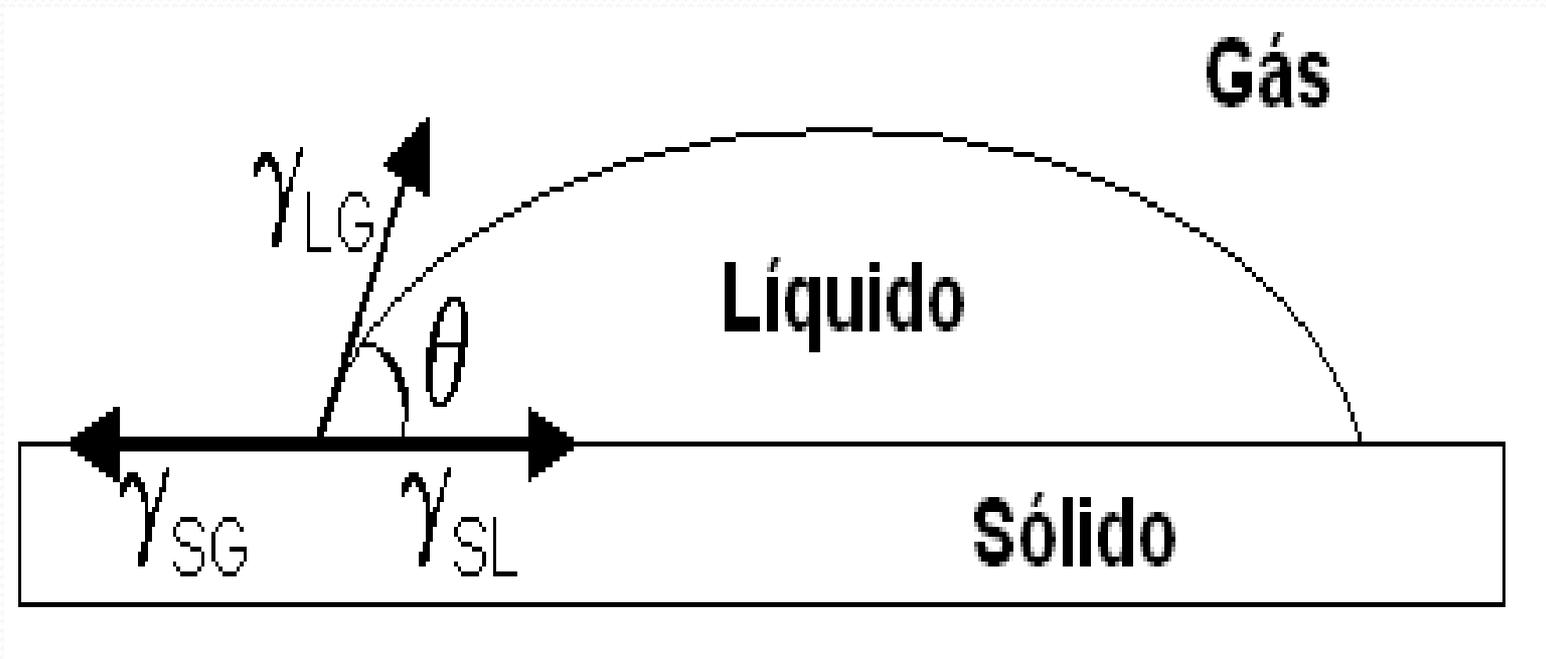
# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A etapa de adesão pode ocorrer espontaneamente nos sistemas onde a variação da energia livre for menor do que zero ( $\Delta G < 0$ ).
- Observa-se que:
  - Quando uma gota de água cai sob uma superfície plana pode assumir diferentes formatos em função da afinidade do sólido pelo líquido.
  - Assim: apresenta um formato esférico, com pouco contato interfacial, se a superfície for hidrofóbica; ou espalha-se sob o sólido, ampliando o contato, se a superfície for hidrofílica.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O ângulo que a gota de água forma com o sólido reflete a **molhabilidade** da superfície ou o grau de afinidade da superfície pelo líquido (hidrofilicidade).
- Situação semelhante ocorre na flotação:
  - O deslocamento da água pelo ar (gás), na superfície do sólido, só prossegue até que um determinado ângulo seja alcançado.
  - O ângulo que o plano da interface líquido-gás forma com a superfície do sólido é denominado **ângulo de contato** e depende da natureza das **três interfaces**.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO



# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Os planos representando as interfaces gás-sólido; sólido-líquido e líquido-gás se encontram no ponto de tríplice contato.
- As três fases tem participação na formação do ângulo de contato. Isso significa que uma modificação nas características físico-químicas da fase líquida ou da fase gasosa, por exemplo, pode resultar na alteração do ângulo de um contato, e portanto, da flotabilidade de um mineral.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A condição de equilíbrio é dada pela equação de Young:

$$\gamma_{GS} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{Eq. 2}$$

- Onde:
  - $\theta$ : é o ângulo de contato que reflete o grau de afinidade da superfície mineral pelo ar (ou de rejeição pela água) e é definido como sendo o ângulo que o plano da interface líquido-gás forma com a superfície, sempre medido no sentido do líquido – portanto, o ângulo de contato é uma indicação da hidrofobicidade do mineral

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Rearranjando as eq. 1 e 2, tem-se:

$$\Delta G = (Y_{GS} - Y_{SL}) \cdot Y_{LG} \quad \text{Eq. 3}$$

$$Y_{GS} - Y_{SL} = Y_{LG} \times \cos \theta \quad \text{Eq. 4}$$

- Substituindo 3 em 4, tem-se a equação de *Young-Dupré*:

$$\Delta G = Y_{LG} (\cos \theta - 1)$$

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

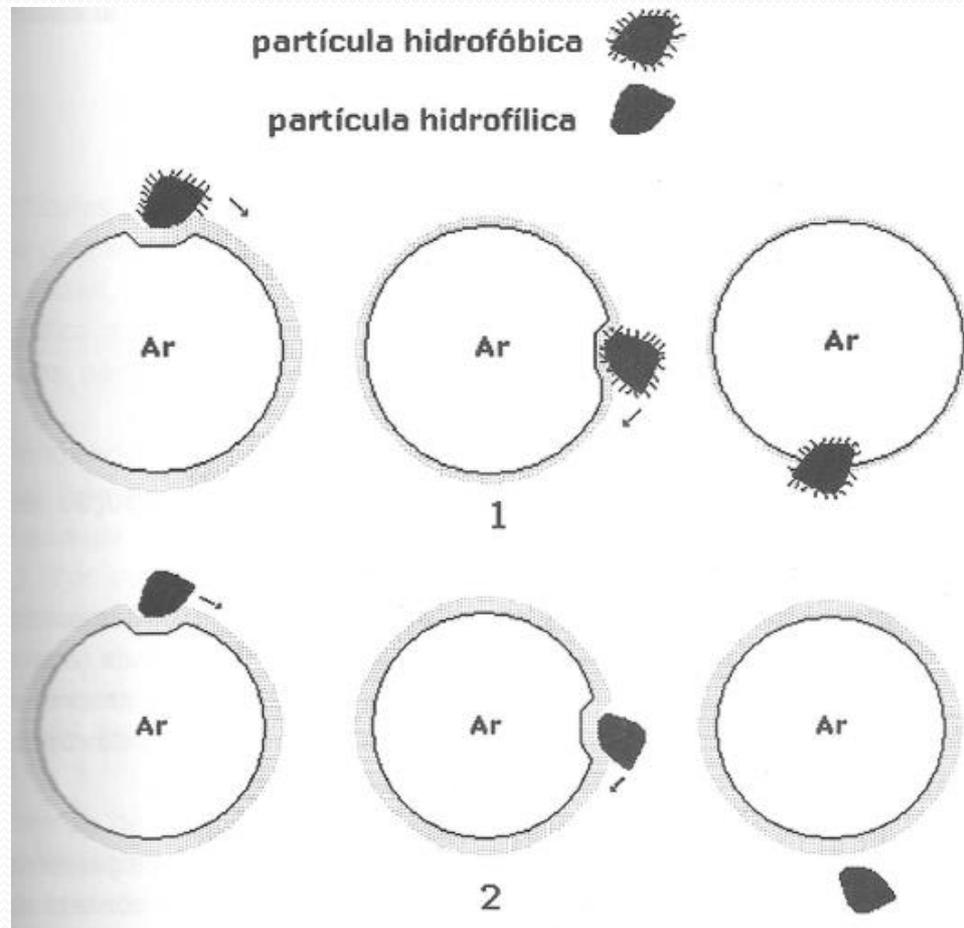
- Um ângulo de contato nulo indica que não há diminuição da energia livre do sistema ( $\theta = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$ ) e, conseqüentemente, não ocorre a adesão bolha-partícula.
- Quando  $\theta = 180^\circ \Rightarrow \Delta G = -2$ , tem-se uma diminuição máxima da energia livre do sistema e, portanto, uma maior adesão bolha-partícula (na prática, não ocorre em nenhuma partícula).

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- *Requisito cinético*
  - No momento da aproximação da partícula com a bolha há uma película de água entre as fases sólida e gasosa.
  - A partícula mineral provoca uma deformação na superfície da bolha e desliza sobre a película de água, durante um tempo finito.

## Contato partícula-bolha:

- 1) partícula hidrofóbica (afinamento e rompimento da película antecedendo a adesão)
- 2) partícula hidrofílica (película estável e repulsão)



# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O tempo decorrido para a colisão e o movimento da partícula sobre a superfície da bolha é denominado **tempo de contato** ( $t_c$ ).
- Enquanto a partícula desliza na superfície da bolha, dois eventos são necessários para consolidar a adesão:
  - Afinamento da película de água;
  - Ruptura espontânea da película, no momento em que atinge uma **espessura crítica** ( $h_c$ ).

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O tempo necessário para que ocorram os dois eventos é denominado **tempo de indução** ( $t_i$ ).
- A velocidade de escoamento do líquido (afinamento da película) depende das condições hidrodinâmicas, enquanto a espessura crítica da ruptura ( $h_c$ ) depende das condições termodinâmicas do sistema.

Eventos que ocorrem durante o tempo de indução no contato entre a bolha e a superfície

## TEMPO DE INDUÇÃO

Afinamento da película  
(condições hidrodinâmicas)



Espessura Crítica de Ruptura  
(condições termodinâmicas)

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O tempo para o escoamento da água (no mínimo  $10^{-2}$  segundos) é muito maior do que o tempo estimado para a ruptura da película (apenas  $10^{-9}$  segundos), o que torna o tempo para esse último evento, desprezível.
- A espessa crítica de ruptura ( $h_c$ ) no entanto, tem grande influência no tempo de indução.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A ruptura da película de líquido dá lugar à formação da interface gás-sólido e, conseqüentemente, ao estabelecimento de uma linha de contato das três fases.
- O processo prossegue com o avanço dessa linha até uma posição de estabilidade que consolide a adesão.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O requisito cinético para que ocorra a adesão da partícula na bolha de ar é que:
  - o **tempo de indução** seja **igual ou menor** do que o **tempo de contato**, ou seja, o tempo de contato deve ser suficiente para que ocorra a formação da nova interface gás-sólido.
  
- $t_i \leq t_c$

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A probabilidade de adesão é dada por:

$$P_a = \frac{t_c}{t_i}$$

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Partícula pequenas estão sujeitas a uma menor velocidade tangencial, o que permite que deslizem por mais tempo na superfície da bolha, de forma a aumentar o tempo de contato ( $t_c$ ).
- Isso significa que as partículas finas aderem às bolhas com mais facilidade, sendo, portanto, uma adesão menos seletiva.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A influência do tamanho da bolha na probabilidade de adesão se dá de duas formas:
  - O aumento do tamanho implica em um aumento da velocidade da bolha e, conseqüentemente, diminui o tempo de contato;
  - O aumento do tamanho da bolha proporciona um maior percurso para o deslize da partícula, aumentando o tempo de contato.

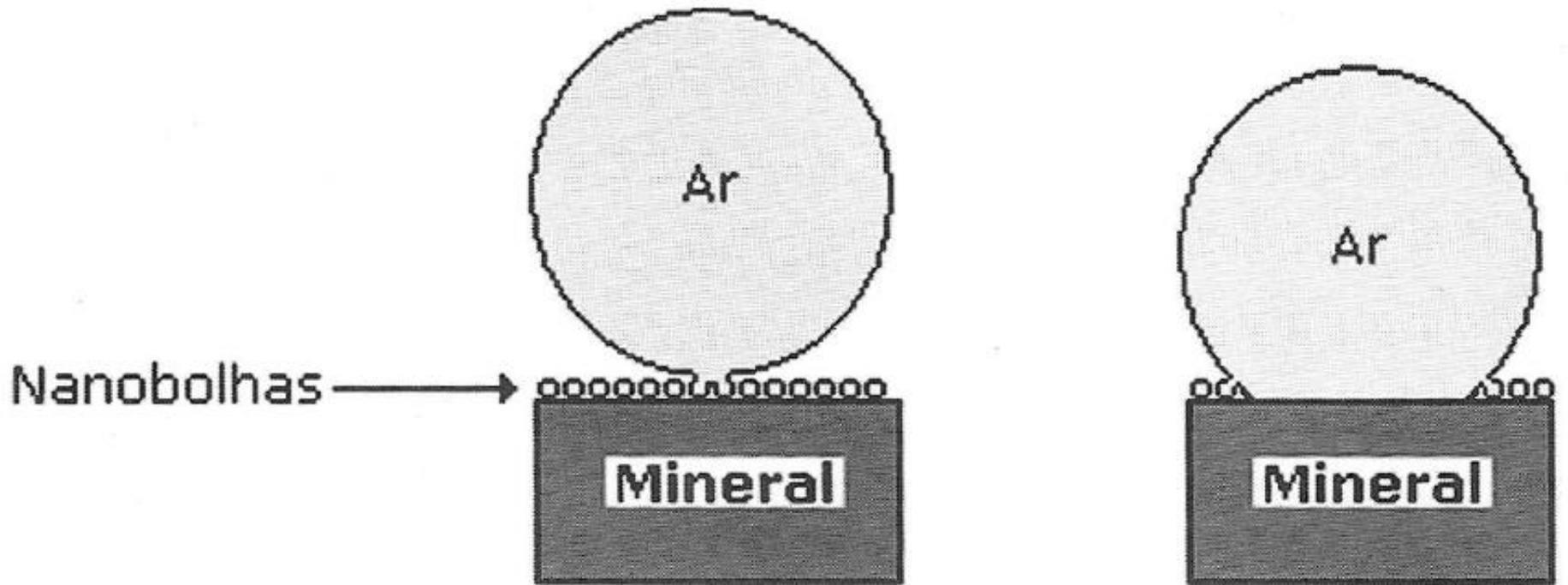
# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O tempo de contato diminui com a agitação do sistema.
- O afinamento e a ruptura da película podem ser favorecidos pela quantidade de movimento na ocasião do choque, ou seja, o aumento com a agitação do sistema pode diminuir o tempo de indução.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Com relação ao tempo de indução, a espessura crítica ( $h_c$ ) para a ruptura da película é fortemente dependente da molhabilidade da superfície mineral, diminuindo à medida que aumenta a hidrofobicidade da superfície.
- Isso ocorre, provavelmente, pela existência de nanobolhas nas superfícies hidrofóbicas, as quais atuam como "pontes" facilitando o processo de ruptura da película que antecede a formação da interface sólido-gás.

# Participação de nanobolhas na adesão de um mineral hidrofóbico na bolha de ar



# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O tempo de indução para as partículas hidrofóbicas é menor, de forma que a adesão do sólido à bolha de ar ocorre durante o tempo de contato.
- Ao contrário, no caso de partículas hidrofílicas, a espessura crítica para a ruptura da película é maior e a drenagem da água é lenta, estabilizando a película e, conseqüentemente, impedindo que a formação da interface sólido-gás ocorra durante o contato.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A probabilidade de adesão aumenta com:
  - A diminuição do tamanho da partícula;
  - O aumento da velocidade de agitação (até um determinado limite);
  - A hidrofobicidade da superfície mineral;
  - A diminuição do tamanho da bolha (até um determinado diâmetro).

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- **Transporte**

- Para que o transporte da partícula hidrofóbica pela bolha seja completado, é necessário que não haja ruptura do agregado bolha-partícula, ou seja:

$$P_t = (1 - P_d)$$

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A coalescência das bolhas, no topo da coluna de espuma, leva à ruptura do agregado bolha-partícula no ponto do contato entre as bolhas. Com isso, todas as partículas, que estavam aderidas naquela região da bolha, passam à fase líquida retida na espuma.
- Essas partículas podem retornar à polpa, permanecer retida na espuma e "flotar" por arraste, ou participar de um segundo processo de adesão.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- O transporte das partículas só vai ocorrer se o empuxo do conjunto partícula-bolha for maior do que o peso das partículas.
- Bolhas grandes contribuirão para o empuxo, enquanto partículas grandes , por serem mais pesadas, tem menor probabilidade de completar a etapa de transporte.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Além disso, a influência das forças externas destrutivas é maior nos agregados formados com bolhas pequenas e/ou partículas grandes e densas.
- Dessa forma, a etapa de transporte é favorecida nos sistemas com bolhas grandes e partículas pequenas.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- A probabilidade de transporte aumenta com:
  - A diminuição da turbulência;
  - A hidrofobicidade da superfície mineral;
  - O aumento do tamanho da bolha;
  - A diminuição do tamanho da partícula.
- Os mesmos fatores que favorecem a etapa de colisão (partículas grossas e densas, bolhas pequenas e agitação forte) são prejudiciais na etapa final de transporte.

# PROBABILIDADE DE FLOTAÇÃO

- Três fatores são fundamentais para que ocorra a flotação:
  - 1) as interações hidrodinâmicas que promovem a colisão;
  - 2) as forças interfaciais que resultam na agregação bolha-partícula;
  - 3) a intensidade das forças de adesão que asseguram a estabilidade do agregado bolha-partícula durante o transporte.