

## SINERGISMO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE MISTURAS DE COLETORES E SEU EFEITO NA HIDROFOBICIDADE DE SUPERFÍCIES MINERAIS

E. V. Valdiviezo<sup>1</sup> ; J. Farias de Oliveira<sup>2</sup>

A partir de medições de tensão superficial e de ângulo de contato foi estudado o efeito sinérgico da combinação de surfatantes na redução da tensão superficial e no aumento da hidrofobicidade de superfícies minerais. Os sistemas estudados foram os seguintes: 1) mistura de etil xantato de potássio com oleato de sódio em relação a pirita e ouro, e 2) mistura de oleato de sódio com cetil trimetil brometo de amônio (CTAB) em relação a fluorita e calcita. Os resultados obtidos mostraram existência de sinergismo na hidrofobicidade da pirita, fluorita e calcita, e na redução da tensão superficial em misturas de oleato de sódio com cetil trimetil brometo de amônio, dependendo, entre outros fatores, da proporção em que foram misturados.

### SINERGISM IN AQUEOUS SOLUTIONS OF COLLECTOR MIXTURES AND THEIR EFFECT ON THE HYDROPHOBICITY OF MINERAL SURFACES

Surface tension and contact angle experiments were conducted to study the synergism of surfactant mixtures on the reduction of surface tension of aqueous solutions and on the hydrophobicity of mineral surfaces. Systems studied were: 1) Potassium ethyl xanthate with sodium oleate mixtures in relation to pyrite and gold, and 2) Sodium oleate with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) mixtures in relation to fluorite and calcite. A synergistic effect of combined reagents was found to enhance the hydrophobicity and also to reduce the surface tension, depending on the proportion of mixtures.

<sup>1</sup>Engenheiro de Minas, M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.  
<sup>2</sup>M.Sc. e D.Sc., Professor do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68.505, CEP 21.945, Rio de Janeiro, e Pesquisador do CETEM/CNPq-Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ.

## INTRODUÇÃO

Em usinas de flotação é bastante usual que sejam utilizados dois ou mais coletores para melhorar a performance do processo, visando um aumento da cinética de flotação, uma diminuição no consumo de reagentes, ou um aumento da seletividade em relação ao efeito isolado de cada coletor. Efeitos sinérgicos entre coletores, assim como entre coletores e espumantes são conhecidos na prática industrial. No entanto, existem ainda poucos estudos esclarecedores dos mecanismos envolvidos.

O efeito sinérgico de misturas de etil e amil xantato na flotação de galena foi relatado por Glembotskii (1), que observou, no entanto, um maior sinérgismo com a combinação de butil xantato e oleato de sódio. O efeito na recuperação revelou-se maior quando a combinação de coletores apresentou diferenças marcantes na estrutura química, seja no grupo polar, seja no comprimento da cadeia hidrocarbônica, com implicações na concentração micelar crítica (CMC) e tensão superficial.

Em outros estudos, Wakamatsu e Numata (2) utilizaram misturas de alquil xantato de potássio e di-alkil ditiofosfato de potássio na flotação de galena, e misturas de alquil xantato de potássio com cloreto de dodecil amônio na flotação de scheelita. Os resultados obtidos mostraram que não houve um efeito sinérgico no aumento da flotabilidade da galena. No entanto, a combinação de xantato e cloreto de dodecilamônio apresentou sinérgismo na flotabilidade da scheelita. De fato, com a utilização de  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  de xantato, a scheelita mostrou fraca resposta à flotação. Com  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  de cloreto de dodecil amônio houve resposta na faixa de pH entre 11 e 12. A combinação dos dois coletores, porém, causou um notável aumento na flotabilidade deste mineral em uma ampla faixa de pH, especialmente na faixa ácida.

Trabalhos recentes sobre sinergismo desenvolvidos por Rosen e colaboradores (3,4) estiveram orientados para o estudo das propriedades superficiais de soluções aquosas de surfatantes, envolvendo as interações entre moléculas de diferentes tipos, principalmente na interface líquido/gás. Sinergismo na redução da tensão superficial pode ser avaliado através de variações da tensão superficial e do parâmetro  $\beta_{L/G}$ , o qual quantifica a interação entre as espécies iônicas e/ou moleculares (5).

O presente trabalho, apresenta os resultados obtidos na etapa inicial de um programa de pesquisa sobre o sinergismo de misturas binárias de coletores no processo de flotação. Foram escolhidas misturas do tipo a) aniônico-aniônico de etil xantato de potássio e oleato de sódio, e b) aniônico-catiônico de oleato de sódio e decil trimetil brometo de amônio. Os sistemas minerais foram: a) pirita e ouro metálico puro, e b) fluorita e calcita.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Seções polidas de amostras de pirita, fluorita, calcita e ouro foram preparadas, sendo o acabamento final efetuado com pasta de diamante de granulometria  $3\mu\text{m}$  e com alumina de granulometria  $0,06\mu\text{m}$ .

Os coletores etil xantato de potássio e oleato de sódio foram preparados, a partir de disulfeto de carbono e ácido oleico, respectivamente. O CTAB utilizado era de grau analítico com mais de 98% de pureza.

### Medições de Tensão Superficial

A tensão superficial foi medida em um tensiômetro Krüss, modelo K8, pelo método de Du Noüy. Todas as soluções

foram preparadas com água milli-Q obtida em aparelho compacto da Millipore. A tensão superficial desta água, medida a 25°C, foi de 72,0 mN.m<sup>-1</sup> e a condutividade específica 1,1 x 10<sup>-6</sup> mS.cm<sup>-1</sup>. As soluções e suas misturas foram preparadas no mesmo dia das medições. A temperatura foi mantida a 25°C pela incorporação ao tensiômetro de um banho termostático.

#### Medições de Ângulo de Contato

Ângulos de contato de avanço foram medidos em um Goniômetro (Modelo 100-00, Ramé-Hart, Inc.). As superfícies foram primeiramente polidas com pasta de diamante ou com alumina conforme foi mencionado anteriormente, e lavadas exaustivamente com água, metanol e água bidestilada. Finalmente as amostras eram colocadas em um bécher contendo 50 ml de água milli-Q em um banho de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, as superfícies foram mergulhadas em uma célula de acrílico (4,5 x 4 cm<sup>2</sup> de área x 5 cm de altura), contendo a solução em um valor de pH estabelecido, segundo é mostrado nas respectivas figuras. Sob moderada agitação a superfície era condicionada por 5 minutos. Imediatamente após eram colocadas três bolhas de ar embaixo da superfície. Os ângulos foram medidos em ambos os lados de cada bolha, e o ângulo de avanço foi obtido pela média desses valores. As medições foram realizadas a 25°C, 5 minutos após aplicação das bolhas.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de tensão superficial ( $\gamma_{L/G}$ ) de soluções de oleato de sódio (NaOL) em pH 8,0 e CTAB em pH 6,0, são apresentadas na Figura 1.

•Siemens, (1 ohm<sup>-1</sup> = 1 S)

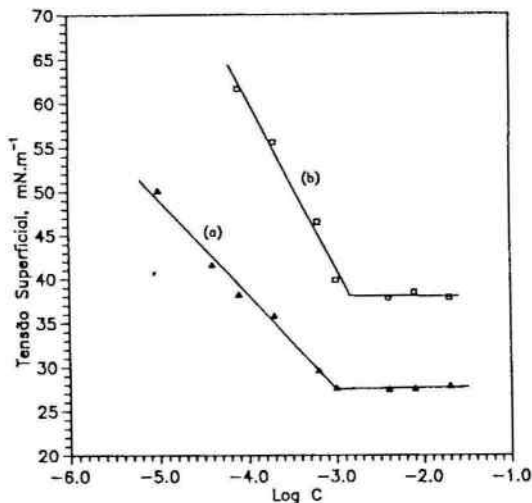


Figura 1 - Curvas de Tensão Superficial vs. Log da Concentração de Soluções Aquosas de Oleato de sódio em pH 8,0 (a) e CTAB em pH 6,0 (b) a 25°C.

A concentração micelar crítica (CMC) para estes surfatantes, de acordo com esta figura, corresponde, respectivamente, a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  para o NaOL e  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  para o CTAB. O excesso superficial ( $\Gamma$ ) ou concentração superficial na interface L/G e a área ocupada por cada molécula do surfatante (A) podem ser calculados pelas seguintes equações:

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

$$A = 10^{14} / \Gamma \quad [2]$$

Onde:

$(\partial\gamma/\partial\log C)_T$ , é o coeficiente angular da reta no trecho anterior à CMC.

R, constante universal dos gases ( $8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

T, temperatura absoluta, K

N, número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas)

$\Gamma$ , moléculas. $\text{cm}^{-2}$

A,  $\text{nm}^2$

A equação [1] corresponde à equação de adsorção de Gibbs. Substituindo os dados obtidos experimentalmente nas equações [1] e [2], foram calculados os valores de  $\Gamma$  e A, os quais são mostrados na tabela a seguir:

Surfatante	$\Gamma$ moléculas. $\text{cm}^{-2}$	A $\text{nm}^2$	$\gamma_{\text{cmc}}$ $\text{mN.m}^{-1}$	CMC $\text{mol.l}^{-1}$
NaOL	$1,87 \times 10^{10}$	$53,4 \times 10^2$	27,6	$1,0 \times 10^{-3}$
CTAB	$3,30 \times 10^{10}$	$30,3 \times 10^2$	38,3	$1,5 \times 10^{-3}$

Além destes parâmetros, que permitem comparar as propriedades superficiais de soluções aquosas de surfatantes, Kwan (6) propôs também um critério para medir a tendência de um surfatante de se adsorver na interface L/G em relação à sua tendência a formar micelas, denominado razão  $\text{CMC}/C_{20}$ . Quanto maior esta razão, maior é a tendência das moléculas de se adsorverem do que de formar micelas.  $C_{20}$  é a concentração do surfatante requerida para provocar uma redução de  $20 \text{ mN.m}^{-1}$  na  $\gamma_{\text{L/G}}$  do solvente. As concentrações de NaOL e CTAB correspondentes a  $C_{20}$  são obtidos da Figura 1 e estão apresentados na tabela a seguir:

Surfatante	$\log C_{20}$	$C_{20}$	CMC/ $C_{20}$
NaOL	-5,27	$5,37 \times 10^{-6}$	186,2
CTAB	-3,56	$2,75 \times 10^{-4}$	5,4

Estes resultados confirmam a maior tendência que apresenta o NaOL de ser adsorvido na interface L/G, que reflete, na prática, uma maior capacidade de reduzir a  $\gamma_{L/G}$  de um solvente típico como a água.

Na Figura 2, é mostrado o efeito na tensão superficial causado pela mistura de NaOL e CTAB. É observado um efeito sinérgico na redução de  $\gamma_{L/G}$ , devido à interação e à co-adsorção de espécies iônicas e/ou moleculares de oleato e CTAB na interface L/G.

A Figura 3, apresenta o efeito da mistura NaOL e CTAB na hidrofobicidade da fluorita e calcita, bem como na variação da tensão superficial. Verifica-se que ambos os minerais apresentam maior hidrofobicidade na presença da mistura do que na presença de cada coletor individualmente, ocorrendo uma região onde o ângulo de contato assume um valor máximo em torno de  $75^\circ$  para misturas com 40% a 80% de NaOL. O sinérgismo decorrente da mistura aniônica-catiônica de NaOL e CTAB manifesta-se tanto na redução da tensão superficial como também no aumento da hidrofobicidade de fluorita e calcita.

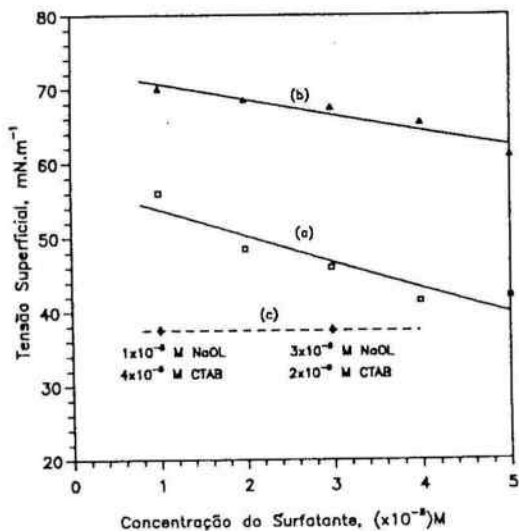


Figura 2 - Curvas de Tensão Superficial vs. Concentração de Soluções Aquosas de Oleato de Sódio em pH 8,0 (a), CTAB em pH 6,0 (b) e sua Mistura em pH 8,0 (c). Concentração total:  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

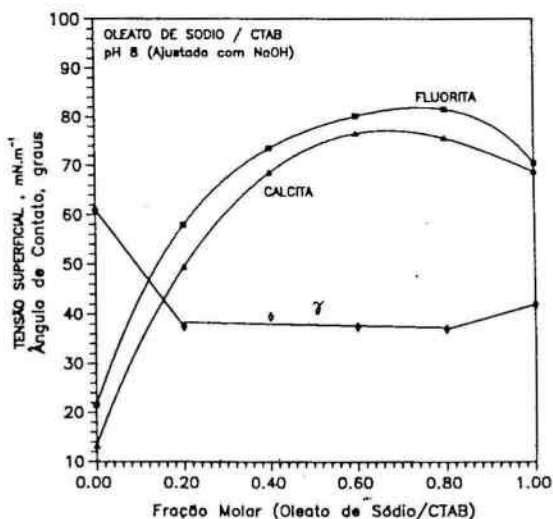


Figura 3 - Efeito da Fração Molar (Oleato de Sódio/CTAB) na Hidrofobicidade de Fluorita e Calcita e na Variação da Tensão Superficial ( $\gamma$ ). Concentração total:  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  e pH 8,0



A Figura 4, apresenta a influência na tensão superficial causada pela mistura de etil xantato de potássio (KEX) e NaOL. Verifica-se que sua mistura não causa nenhum sinergismo na redução de  $\gamma_{L/G}$ . Este comportamento era esperado, dado que o KEX não possui propriedades tensioativas, devido ao pequeno comprimento de sua cadeia hidrocarbônica. Mesmo para altas concentrações de KEX não foi observada nenhuma variação da tensão superficial. No entanto, estudos experimentais realizados por Wakamatsu e Numata (2), mostraram que a mistura de amil xantato de potássio (KAX) com cloreto de dodecil amônio (DAC) pode causar sinergismo na redução da tensão superficial. É possível que este fenômeno seja causado pelo maior comprimento da cadeia hidrocarbônica do grupo amil em relação ao grupo etil.

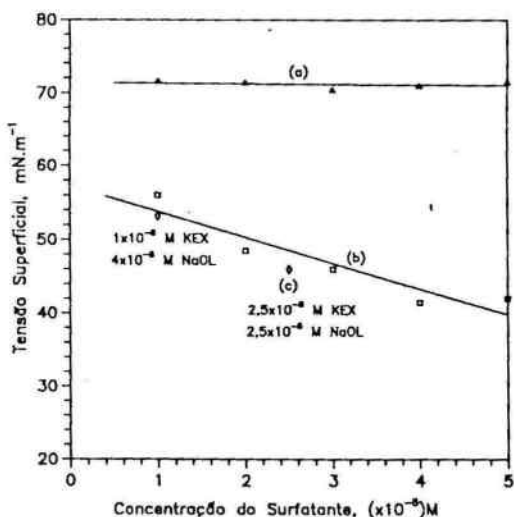


Figura 4 - Curvas de Tensão Superficial vs. Concentração de Soluções Aquosas de Etil Xantato de Potássio (a), Oleato de Sódio (b), e sua mistura (c). Todos os casos em pH 8,0.

Na Figura 5, é mostrado o efeito na hidrofobicidade do ouro e da pirita decorrente da combinação de KEX e NaOL. Um acréscimo na hidrofobicidade da pirita foi verificado na fração molar 0,80, enquanto que esta mistura não teve influência marcante na hidrofobicidade do ouro, que possa ser atribuída a sinergismo. Verifica-se a presença de sinergismo na hidrofobicidade da pirita e sua ausência na redução da tensão superficial.

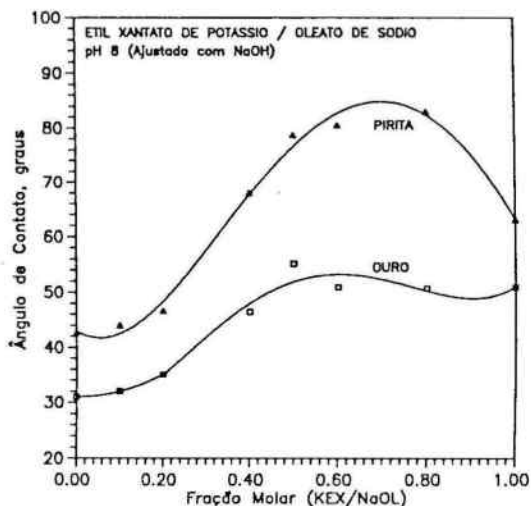


Figura 5 - Efeito da Fração Molar (KEX/NaOL) na hidrofobicidade de Pirita e Ouro. Concentração total:  $5 \times 10^{-5} M$  e pH 8,0.

#### CONCLUSÕES

A redução da tensão superficial decorrente da mistura de dois coletores pode apresentar sinergismo dependendo, entre outros fatores, do comprimento da cadeia hidrocarbônica, do grupo polar e de outras características estruturais próprias de cada surfatante.

Foi observado um efeito sinérgico na redução da tensão superficial e um aumento na hidrofobicidade de calcita e fluorita quando se mistura oleato de sódio e CTAB, em relação ao efeito individual dos coletores.

Verificou-se ausência de sinérgismo na redução da tensão superficial quando se mistura etil xantato de potássio e NaOL, observando-se porém, um aumento da hidrofobicidade da pirita em relação ao efeito isolado dos coletores.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e FINEP pelo suporte financeiro, e a Andréa Merat da Fonseca pela execução de parte do trabalho experimental.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Glembotskii, V.A., Klasen, V.I., and Plaksin, I.N., Flotation, Ed. Tsvetnye Metally, New York, 1972, 622 pp.
2. Wakamatsu, T., e Numata, Y., Fundamental Study on the Flotation of Minerals Using Two Kinds of Collectors, Fine Particles Processing, Vol. 1, Ed. P. Somasundaram, 1979, pp. 787-801.
3. Hua, X. Y., e Rosen, M., Synergism in Binary Mixtures of Surfactants, I. Theoretical Analysis, J. Colloid and Interface Sci., Vol. 90, N° 1, 1982, pp. 212-219.
4. Rosen, M., e Zhu, Y., Synergism in Binary Mixtures of Surfactants. IV. Effectiveness of Surface Tension Reduction, J. Colloid and Interface Sci., Vol. 99, N° 2, 1984, pp. 435-442.
5. Rubingh, D. N., Mixed Micelle Solutions, in: Solution Chemistry of Surfactants, Ed. K.L. Mittal, Plenum, Vol. 1, New York, 1979, pp. 337-354.
6. Kwan, C., e Rosen, M., Relationship of Structure to Properties in Surfactants, J. Phys. Chem., Vol. 84, 1980, pp. 547-551.