

Evaluación del efecto de los surfactantes en la tensión superficial en el proceso de flotación

Evaluation of surfactants' effect on surface tension in the flotation process

Santos, A.L.A.<sup>1</sup>

Tavares, F.R.<sup>2</sup>

Gomes, A.C.F.<sup>3</sup>

Viana, P.R.M.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte, 31270-901, Brasil.

<sup>2</sup>Resource Capital Funds, Av. Nueva Costanera 4040, #31 – Vitacura, Santiago, 7630000, Chile.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Mato Grosso - Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367 – Boa Esperança, Cuiabá, 78060-900, Brasil.

Contacto: [alassantos@ymail.com](mailto:alassantos@ymail.com)



## RESUMO

A redução da tensão superficial é necessária para manter a espuma estável durante o processo de transporte de partículas minerais da polpa. Embora os estudos de flotação tenham sido feitos com reagentes comerciais que atuam na tensão superficial, pouca ou nenhuma informação sobre estes reagentes está disponível publicamente. A obtenção de dados e estudos aprofundados sobre Concentração Crítica de Micelas (CMC) e Concentração Crítica de Hemi-Micelas (CHMC) poderiam melhorar a aplicação de surfactantes. O objetivo deste trabalho é compreender a influência de aminas com diferentes comprimentos de cadeias hidrocarbônicas (C6, C12 e C16), sulfonatos (C8 e C12), CTAB, oleato de sódio e Flotigan EDA na tensão superficial e no CHMC do sistema reagente/quartzo. Soluções diluídas destes reagentes foram preparadas em concentrações de  $1 \times 10^{-6}$  mol/L a 1 mol/L. A tensão superficial foi medida pelo método do anel no tensiômetro K10ST Kruss e o CHMC foi obtido a partir de micro-flotação de quartzo em tubo de Hallimond. As medidas de tensão superficial indicaram que a região polar do surfactante é a principal responsável por reduzir os níveis de tensão superficial de 76 mN/m para 37 ou 27 mN/m, uma vez que não houve diferenças significativas nos valores de tensão superficial na CMC para uma dada classe de coletores (grupo hidrofílico). O aumento da cadeia hidrocarbônica no surfactante contribuiu positivamente para diminuir a tensão da interface líquido-gás, atingindo a CMC em concentrações mais baixas. Além disso, há uma correlação direta entre CMC e CHMC para o sistema reagente/quartzo.

**Palavras Chaves:** Surfactantes, Tensão superficial, Concentração Micelar Crítica, Microflotação.

## ABSTRACT

The reduction of surface tension is required to keep the froth stable during the process of carrying out mineral particles from the pulp. Although froth flotation studies have been done with commercial reagents that act on the surface tension, little or no reagent information is publicly available. Considering that, obtaining data and deepening studies on Critical Micelle Concentration (CMC) and Critical Hemi-

Micelle Concentration (CHMC) could improve surfactants' application. The aim of this paper is to understand the influence of amines with different hydrocarbonic chain lengths (C6, C12 and C16), sulfonates (C8 e C12), CTAB, sodium oleate and Flotigan EDA in the surface tension and at the CHMC of a reagent/quartz system. Diluted solutions of these reagent were prepared to concentrations of  $1 \times 10^{-6}$  mol/L to 1 mol/L. Surface tension was measured by ring method in the K10ST Kruss tensiometer and CHMC was obtained from micro flotation of quartz in Hallimond tube. The surface tension measurements indicate that the surfactant polar region is the main responsible for reducing the surface tension levels from 76 mN/m to 37 or 27 mN/m, once there were no significant differences in the surface tension values at the CMC for a given collector class (hydrophilic group). The surfactant's increase in hydrocarbonic chain length contributes positively to drive down the liquid-air interface tension, reaching the CMC at lower concentrations. Furthermore, there is a straight correlation between CMC and CHMC for the reagent/quartz system.

**Keywords:** Surfactants, Surface tension, Critical Micelle Concentration, Microflotation.

## INTRODUÇÃO

A química de interfaces e de sistemas coloidais está diretamente relacionada com o processo de beneficiamento mineral por meio da flotação, processo de separação de minerais que explora propriedades de superfície (hidrofobicidade) dos minerais presentes. A hidrofobicidade pode ser induzida através de reagentes químicos, surfactantes, que impõe condições físico-químicas específicas às espécies minerais, através do seu duplo caráter de interação [1].

Os surfactantes, em flotação, atuam não só na interface sólido-líquido, também chamado de coletores, como podem atuar na interface líquido-gás, conhecido como espumantes. Na interface líquido-gás tem-se o fenômeno da tensão superficial que pode ser definida considerando conceitos mecânicos, termodinâmicos e químico.

Define-se, portanto, tensão superficial como a tensão na qual as moléculas de superfície estão submetidas e que tendem a levar essas

moléculas para o interior do líquido onde as forças de atração encontram-se em todas as direções promovendo uma resultante nula. Assim, para aumentar a tensão superficial é necessário transmitir moléculas do interior do líquido para a superfície [2]. Termodinamicamente, define-se tensão superficial ( $g$ ) como a razão entre o trabalho externo reversível ( $W$ ) necessário para aumentar de um valor ( $A$ ) a área da interface do líquido, através da equação (1) [3].

$$g = \frac{W}{A} \quad (1)$$

O comportamento dos surfactantes em solução é adsorver/concentrar na superfície e reduzir a tensão superficial até que se atinja um valor mínimo e constante independente da concentração do surfactante. A *concentração micelar crítica* (CMC) representa concentração a partir da qual não ocorre mais adsorção do surfatante na interface líquido-gás mesmo com a adição de mais espécies do surfactante na solução.

Segundo Viana [4], os estudos realizados por Gaudin e Fuersteman na década de 50 levaram à formulação da teoria ou modelo da hemimicela. Em analogia com o processo de formação de micelas em solução as hemimicelas correspondem a adsorção do reagente na interface sólido-líquido em que os reagentes se orientam com a parte polar para o sólido e apolar para o líquido, para que possa interagir com as bolhas de ar do sistema de flotação.

Este trabalho objetiva avaliar a redução na tensão superficial promovida por diversos reagentes afim de compreender a influência de aminas com diferentes comprimentos de cadeias hidrocarbônicas (C6, C12 e C16), sulfonatos (C8 e C12), CTAB, oleato de sódio e Flotigan EDA na tensão superficial e no CHMC do sistema reagente/quartzo.

## PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas soluções estoque com a maior concentração possível dos reagentes mais empregados e estudados para a flotação (Tabela 1), visto que os reagentes utilizados apresentam baixa solubilidade. A partir da solubilidade de cada reagente determinou-se a massa necessária para preparar uma solução concentrada em um balão de 2 L e soluções estoque foram preparadas. Soluções para análise de

tensão superficial foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em água deionizada, mantendo-se o pH da solução inalterado (original).

Tabela 1 – Principais reagentes ionizáveis não-tio empregados em flotação

Reagente	Peso molecular (g/mol)	Fórmula química	Referência Bibliográfica
Octilamina	129,24	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2$	[4]
Dodecilamina	185,35	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-NH}_2$	[4]
Hexadecilamina	241,46	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{15}\text{-NH}_2$	[4]
Octilsulfonato de Sódio	216,27	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-SO}_3\text{Na}$	[4]
Dodecilsulfonato de Sódio	272,38	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-SO}_3\text{Na}$	[4]
Flotigam EDA	215,37	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-O-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$	[5]
Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)	364,45	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{15}\text{-N(Br)(CH}_2)_3$	[5]
Oleato de Sódio	282,5	$\text{CH}_3\text{(CH}_2)_7\text{CH=CH(CH}_2)_7\text{COONa}$	[4]

As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando-se o Tensiômetro digital K10ST da KRUSS, aplicando o método do anel. Neste método a solução a ser analisada é colocada em uma placa de petri com capacidade para 40mL e disposta em plataforma elevatória do equipamento para que o anel fique imerso na solução. A plataforma é deslocada para baixo criando um filme líquido entre o anel e a superfície da solução sendo estirado até que a força máxima seja registrada.

A tensão superficial ( $\sigma$ ) pode ser calculada a partir da equação (2), que relaciona a força máxima, onde há o rompimento da película ( $F_{\max}$ ), o peso do líquido no filme ( $F_v$ ), ângulo de contato ( $\theta$ ), e do comprimento do filme líquido (L).

$$\sigma = \left( \frac{F_{\max} - F_v}{L \cos \theta} \right) \quad (2)$$

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) foi realizada através da medição da tensão superficial para soluções de diferentes concentrações do surfatante e interpretadas a partir do gráfico de Tensão superficial x Concentração do surfatante.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação das tensões superficiais

A figura 1 mostra os resultados dos testes de determinação da tensão superficial para as aminas de diferentes tamanhos de cadeia

hidrocarbônica (C8 – octilamina, C12 – dodecilamina, C16 – hexadecilamina). Observa-se que para uma dada concentração têm-se valores de tensão distintos. A tensão decresce com o aumento de R, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do reagente, menor é o valor da tensão em uma dada concentração. Essa observação indica que o reagente de maior cadeia carbônica tende a se concentrar na interface líquido-gás, uma vez que a redução da tensão superficial para pequenas variações de concentração é mais pronunciada na hexadecilamina. Em termos energéticos, a manutenção da hexametilamina em solução (imersa) requer mais energia pois a interação da cadeia (apolar) com a água é desfavorável.

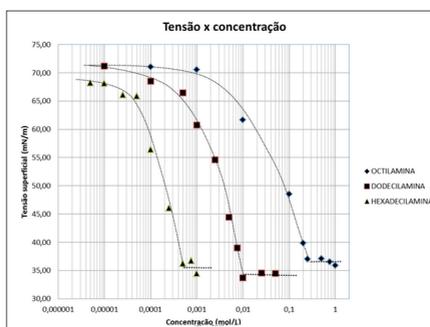


Figura 1 – Variação da tensão superficial para aminas de diferentes cadeias carbônicas (C8, C12 e C16).

Embora o perfil de redução da tensão superficial seja diferente para as três aminas avaliadas, o valor final obtido é aproximadamente o mesmo. A tabela 1 mostra os valores obtidos para a CMC desses reagentes. A pequena variação nos valores de tensão na CMC indica que a adsorção na superfície líquido-gás é influenciada, em maior parte, pelo grupo polar do reagente. Do ponto de vista físico-químico, as forças intermoleculares presentes entre as partes polares do reagente são maiores quando comparadas às forças de interação entre as cadeias carbônicas do reagente.

Tabela 1 – Valores de Tensão superficial e CMC para as aminas de diferentes tamanhos de cadeia carbônica

Reagente	Tensão superficial (mN/m)	CMC (mol/L)
Octilamina (C8)	37,0	0,3
Dodecilamina (C12)	34,5	0,01
Hexadecilamina (C16)	36,3	0,0005

A figura 2 apresenta os resultados de tensão superficial obtidos com o CTAB, oleato de sódio e Flotigan EDA. Comparativamente às aminas, tanto oleato de sódio, como Flotigan EDA apresentam uma redução maior da tensão superficial. O oleato de sódio, apesar de possuir cadeia carbônica mais extensa que hexadecilamina, visto que o oleato em solução aquosa possui interações íon-dipolo (mais intenso), enquanto a hexadecilamina possui interações dipolo-dipolo (menos intensas). Assim, observa-se uma redução da tensão superficial mais pronunciada em concentrações menores. Além disso, o valor da tensão atingida na CMC é menor que a tensão obtida para as soluções das aminas (27 mN/m para oleato e Flotigan, e 37mN/m para as aminas), refletindo também em interações mais intensas entre o grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) que o grupo amina ( $\text{NH}_2$ ).

O CTAB, por outro lado, apresenta uma cadeia carbônica de maior tamanho (C16), entretanto, sua cabeça polar apresenta ainda carbonos que contribuem para reduzir a interação com a água reduzindo a tensão superficial em menor escala. A CMC atingida foi com a tensão superficial de 38,5mN/m, semelhante àquela obtida pelas aminas, que também possuem uma cabeça não iônica.

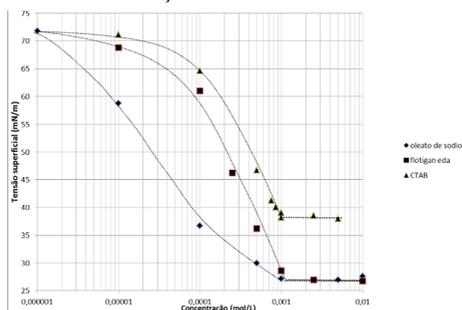


Figura 2 – Variação da tensão superficial para CTAB, Flotigan EDA e Oleato de sódio para diferentes concentrações.

A identificação da CMC nos sulfonatos utilizados (C8 e C12) apresentou maior dificuldade, foram necessárias soluções de maiores concentrações, acima de  $8 \times 10^{-3}$  mol/L, entretanto, nas condições de pH naturais não foi possível solubilizar o dodecilsulfonato de sódio. Assim sendo, é razoável concluir que a CMC do dodecilsulfonato de sódio ocorre em  $6 \times 10^{-3}$  mol/L. O sulfonato de cadeia menor possui solubilidade mais elevada e atinge sua CMC em concentrações de 0,5 mol/L. Em ambos os casos a tensão superficial mínima atingida é da ordem de 40mN/m, corroborando o fato de que a cabeça polar estabelece a redução máxima da tensão superficial e que o tamanho da cadeia hidrocarbônica estabelece a evolução da tensão superficial.

### Relações CMC x CHMC:

Os valores encontrados de CMC com os de CHMC encontrados no estudo de Viana [4] foram comparados e observou-se que existe uma relação linear (log-log) entre a concentração micelar crítica e a concentração crítica de formação de hemimicelas para o sistema reagente-quartzo. Com o aumento no comprimento da cadeia carbônica, ocorre uma menor diferença entre a CMC e a CHMC na flotação de quartzo. A figura 3 evidencia a redução da CHMC em uma unidade de grandeza para cada conjunto de 4 carbonos (C8, C12 e C16), enquanto a CMC apresenta variações distintas.

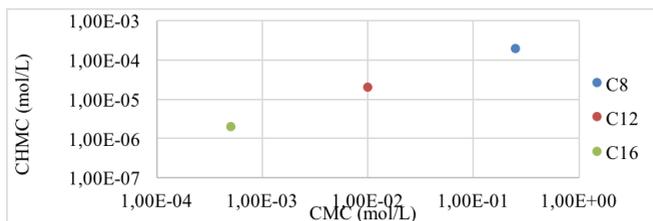


Figura 3: CMC vs CHMC para o sistema quartzo aminas primárias de cadeias contendo 8,12 e 16 carbonos.

### CONCLUSÃO

A variação da tensão superficial depende diretamente do comprimento da cadeia hidrocarbônica do reagente, sendo maiores nos reagentes de maior cadeia hidrocarbônica. A cabeça polar do surfatante é responsável pelo patamar de valor mínimo de tensão atingido. Assim, quanto maior a cadeia hidrocarbônica do reagente mais rapidamente

ele se adsorve a interface líquido-gás, e quanto maior caráter polar a cabeça do surfatante apresentar, menor será a tensão na CMC. Dessa forma, as aminas avaliadas reduziram a tensão superficial da água para 37 mN/m e os sulfonatos para 40 mN/m. Existe ainda, uma relação linear entre CHMC e comprimento de cadeia carbônica, ficando essa relação estabelecida em uma ordem de grandeza para cada conjunto de 4 carbonos, a mesma relação não pode ser obtida para a CMC.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG, instituições de apoio à pesquisa, pelo suporte financeiro ao projeto.

### **REFERÊNCIAS**

1. A.E.C. Peres, A. C. Araújo. “A flotação como operação unitária no tratamento de minérios” In: A.P. Chaves (Org). “Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil”. Editora Signus. 2009. p1-39.
2. J. Aguila-Hernández, A. Trejo, J. Garcia-Fadrique. “Surface tension of aqueous solutions of alkanolamines: single amines, blended amines and systems with nonionic surfactants”. Fluid Phase Equilibria. 185,165-175. 2001.
3. J. Leja. “Surface chemistry of froth flotation”. Plenum Press. 1982.
4. P.R.M. Viana. “Flotação de espodumênio, microclima, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e misturas de coletores”. Doctoral Tesis. Escola de Engenharia, UFMG. Belo Horizonte. 2006.
5. O.M.S. Rodrigues. “Estudos de flotação de caulinita”. Master Tesis. Escola de Engenharia, UFMG. Belo Horizonte. 2009.