

# Tema-1: HIDROFOBICIDADE NATURAL DE MINERAIS

Fonte: Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

---

## 1. Introdução

**Hidrofobicidade** é uma propriedade exibida pelos sólidos de repelir água, isto é, resistir a serem molhados por tal líquido. A intensidade com que um mineral repele água é inferida pela magnitude do seu **ângulo de contato** ( $\theta$ ). A Figura 1 ilustra o ângulo de contato de um mineral que exibe comportamento hidrofóbico, isto é, repele água de sua superfície. Sabe-se da disciplina PMI-3217 que ângulo de contato é o ângulo formado entre a fase sólida e a fase gasosa, medido através da fase líquida. Quanto mais hidrofóbico for um mineral, maior será o seu ângulo de contato. Portanto, o mineral que apresentar ângulo de contato nulo (ou próximo de zero) é chamado de hidrofílico.

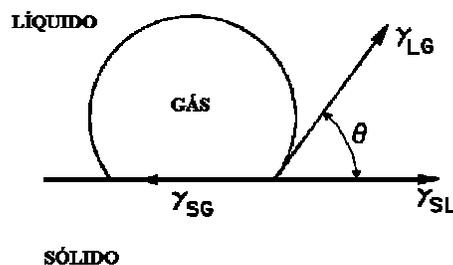


Figura 1 – Ilustração do ângulo de contato através do método da bolha cativa.

Sabe-se da disciplina PMI-3222 que o processo de flotação separa partículas que exibem alta hidrofobicidade daquelas que exibem mais baixa (ou nenhuma) hidrofobicidade. A propriedade de repelir água pode ser natural ou induzida através da adsorção de agentes coletores.

A **hidrofobicidade natural** de minerais é função do modo como estão empilhados os seus constituintes fundamentais, assim como das ligações químicas que os mantêm unidos para formar sua estrutura. Desta propriedade resulta o fenômeno da **native floatability**, isto é, os minerais já “nascem” hidrofóbicos e, por isto, prontos para flotar sem a prévia adsorção de agentes coletores. Vejamos o que Gaudin (1957) diz sobre este fenômeno:

→ “Native floatability results when at least some fracture or cleavage surfaces form without rupture of interatomic bonds other than residual bonds”.

Para melhor entender o que postulou Gaudin (1957), é necessário entender o que são “residual bonds”. São responsáveis por interações moleculares do tipo “dipolo induzido-dipolo induzido”, oriundas de Forças de Dispersão de London, conforme se estudou na disciplina PMI-3217. Portanto tais interações moleculares podem ser genericamente chamadas de “ligações de van der Waals”. Por apresentarem magnitude inferior às ligações interatômicas (iônica, covalente), elas se rompem facilmente em planos de clivagem ou partição, gerando uma superfície que exibe baixa energia.

Na disciplina PMI-3217 se estudou que, quando a estrutura de um sólido se rompe (por exemplo, durante o processo de cominuição), as novas interfaces geradas apresentam uma energia superficial que é função do que se gastou para romper as ligações entre seus elementos constituintes (Tabela 1).

## Tema-1: HIDROFOBICIDADE NATURAL DE MINERAIS

Fonte: Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

Tabela 1 – Valores aproximados da energia superficial de sólidos (temperatura ambiente)

Sólidos	Ligações que mantêm unidas seus constituintes fundamentais	Energia livre da superfície sólido/gás ( $\gamma_s$ )
Diamante <sup>[1]</sup>	Ligações covalentes	5.600 erg/cm <sup>2</sup>
Platina <sup>[2]</sup>	Ligações metálicas	2.370 erg/cm <sup>2</sup>
Fluorita (CaF <sub>2</sub> ) <sup>[1]</sup>	Ligações iônicas (*)	450 erg/cm <sup>2</sup>
Halita (NaCl) <sup>[1]</sup>	Ligações iônicas	230 erg/cm <sup>2</sup>
Grafita <sup>[1]</sup>	Ligações de van der Waals no plano (001) Ligações covalentes nos demais planos.	110 erg/cm <sup>2</sup>
Parafina <sup>[1]</sup>	Somente ligações de van der Waals	25 erg/cm <sup>2</sup>

(\*) com ocorrência de covalência em alguma extensão.

Fontes: [1] Adamson, 1967. [2] Tran et al, 2016.

Na Tabela 1 se observa que os sólidos cujos constituintes são unidos por ligações metálicas, covalentes ou iônicas apresentam energia superficial muito maior do que aqueles sólidos que exibem ligações de Van der Waals. Todavia, no caso da grafita (Figura 2), tal mineral apresenta faces geradas pela quebra de ligações de van der Waals, como (001); mas também outras faces onde foram quebradas ligações covalentes: (100), (102) ou (101). Daí sua energia superficial (110 erg/cm<sup>2</sup>) ser superior à de outros sólidos de baixa energia, como a parafina (25 erg/cm<sup>2</sup>) ou plásticos, como o PVC (~34 erg/cm<sup>2</sup>).

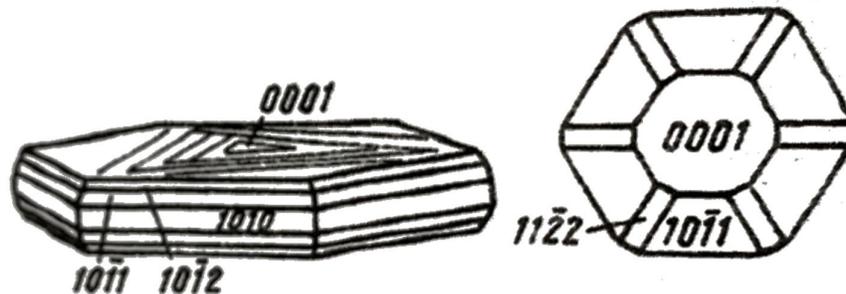


Figura 2 – Faces (*hkl*) comumente exibidas pelos cristais de grafita: vista geral e de topo (Betejtin, 1980).

Assim, minerais naturalmente hidrofóbicos, são formados por camadas eletricamente neutras que são mantidas unidas por forças residuais (van der Waals). Conforme se pode observar na Tabela 2, o plano cristalográfico onde ocorre a ruptura das forças de van der Waals é o plano de clivagem. Tal plano exhibe ângulo de contato com magnitude pronunciada, evidenciando sua hidrofobicidade natural.

## Tema-1: HIDROFOBICIDADE NATURAL DE MINERAIS

Fonte: Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

Tabela 2 – Minerais naturalmente hidrofóbicos e ângulos de contato.

Minerais	Unidades estruturais eletricamente neutras	Plano de clivagem principal	Magnitude do Ângulo de contato no plano de clivagem
Grafita	Átomos de carbono ligados por covalência	(001)	86°
Enxofre nativo	Átomos de enxofre ligados por covalência	(001)	85°
Molibdenita	MoS <sub>2</sub> ligados por covalência	(001)	75°
Estibnita	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ligados por covalência	(010)	62°
Talco	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	(001)	88°
Pirofilita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	(001)	81°

Fonte: Fuerstenau, Miller e Kuhn, 1985.

De acordo com Fuerstenau e colaboradores (1985), embora algumas orientações cristalográficas de minerais (Tabela 2) apresentem um caráter hidrofóbico, não se pode descartar a existência de sítios hidrofílicos na sua interface mineral/solução (mormente nas demais orientações além do plano de clivagem). Deste modo, mesmo que um determinado mineral seja considerado naturalmente hidrofóbico, suas partículas podem exibir carga elétrica interfacial e sofrer adsorção de solutos (por atração eletrostática, quimissorção ou pontes de hidrogênio). De fato, de acordo com a Figura 3, um cristal de grafita pode exibir alto ângulo de contato no plano basal ( $\theta=86^\circ$ ), mas somente  $\theta=28^\circ$  no plano frontal.

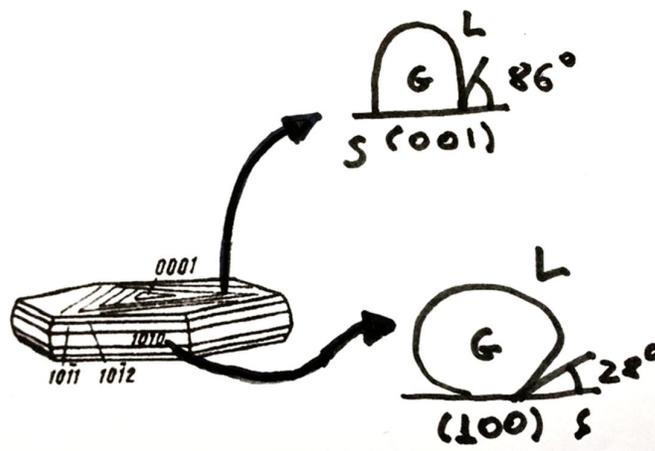


Figura 3 – Ângulo de contato medido nos planos (001) e (100) de um cristal de grafita.

## Tema-1: HIDROFOBICIDADE NATURAL DE MINERAIS

Fonte: Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

---

### 2. Propriedades interfaciais de minerais naturalmente hidrofóbicos

As propriedades interfaciais dos minerais naturalmente hidrofóbicos podem variar em função da forma de suas partículas, isto é, do seu hábito. Uma ilustração deste fenômeno são os resultados de determinações do potencial zeta de partículas do mineral molibdenita (que exibiam diferentes relações entre plano frontal/plano basal) versus pH da suspensão que são exibidos na Figura 4, onde se observa que:

- O óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) apresenta potencial zeta muito mais negativo do que o sulfeto de molibdênio;
- Quanto maior a relação plano frontal/plano basal das partículas de molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), mais negativo seu potencial zeta;
- A maior contribuição dos planos frontais para a área total das partículas acarreta na ocorrência de maior número de sítios hidrofílicos oriundos da oxidação do enxofre para formar tio-molibdato ( $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

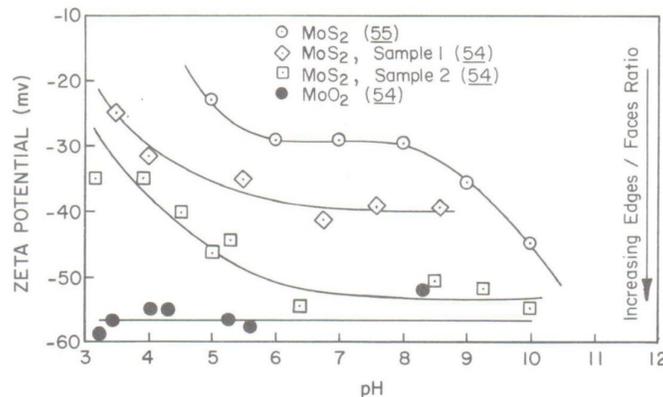


Figura 4 – Pontencial zeta versus pH da suspensão de partículas de  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoS}_2$  que exibiam diferentes relações *edges/face* (Hoover e Malhotra, 1976).

Durante a moagem de um minério, a quebra das partículas de minerais considerados como naturalmente hidrofóbicos pode gerar planos cristalográficos hidrofílicos além daqueles que já eram hidrofóbicos, fazendo com que parte significativa de sua superfície total seja constituída de planos que não apresentam caráter hidrofóbico. Contextualizando o que se viu na Figura 3, quanto mais fina for a moagem do mineral grafita, maior a probabilidade de redução da área do plano basal e conseqüente perda de hidrofobicidade natural. Contaminação pontual de superfícies hidrofóbicas por espécies hidrofílicas também pode reduzir a hidrofobicidade natural de minerais. Daí a necessidade de utilizarmos coletores (óleo diesel) para solucionar problemas específicos.

## Tema-1: HIDROFOBICIDADE NATURAL DE MINERAIS

Fonte: Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

O processo de flotação é conduzido em meio aquoso e a molhabilidade de um sólido por tal meio é controlada por seu ângulo de contato ( $\theta$ ). Todavia, conforme ilustra a Figura 5, o valor de  $\theta$  de um determinado mineral varia com a tensão superficial do líquido em que está imerso.

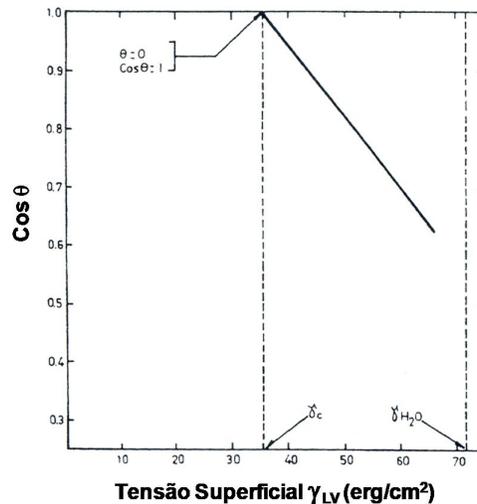


Figura 5 – Representação do conceito de tensão crítica de molhabilidade de Zisman (Ozcan, 1992).

De fato, de acordo com a Figura 5, a magnitude do  $\cos\theta$  é estritamente crescente (portanto,  $\theta$  é decrescente) quando se diminui a tensão superficial do meio aquoso de 73 mN/m (a 20°C) até um valor crítico (35 mN/m no exemplo gráfico), denominado de **tensão superficial crítica de molhabilidade**, para o qual  $\cos\theta=1$ , ou seja,  $\theta=0^\circ$ . Deste modo, para qualquer valor de tensão superficial do meio aquoso inferior ao valor crítico, a superfície do sólido será completamente molhada e este não apresentará tendência a flotar. Este procedimento pode ser usado para se determinar experimentalmente a energia de superfície de um sólido de baixa energia, como os minerais naturalmente hidrofóbicos. Isto porque um sólido somente é molhado por líquidos que exibam energia de superfície superior à dele, de acordo com a desigualdade:  $\gamma_s > \gamma_L$ .

Devido à condição termodinâmica para um líquido molhar um sólido ser  $\gamma_s > \gamma_L$ , ao se montar um sistema experimental, quando se precisa de um líquido que molhe qualquer sólido, utiliza-se o hexano ( $\gamma_L=16 \text{ erg/cm}^2$  a 20°C). Quando se necessita de um sólido que seja molhado pela maior quantidade possível de líquidos, utiliza-se a platina ( $\gamma_s=2.370 \text{ erg/cm}^2$ ).

### 3. Propriedades tecnológicas de minerais naturalmente hidrofóbicos

Os minerais naturalmente hidrofóbicos apresentam baixa dureza e untuosidade ao tato, fazendo com que sejam utilizados como cosméticos (talco) e lubrificantes (grafita, pirofilita).

O ouro metálico, também naturalmente hidrofóbico, por apresentar baixa dureza, precisa ser misturado ao cobre (ou outros metais como platina) para garantir a integridade física das joias durante seu uso ou manuseio. Assim, é natural encontrarmos joias produzidas com ouro de 18 quilates e não com ouro de 24 quilates (máxima pureza). Um anel de ouro 24 quilates, ao ser esfregado contra qualquer superfície mais dura, nela deixará seu risco.

## Tema-1: HIDROFOBICIDADE NATURAL DE MINERAIS

Fonte: Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. AIME, New York, pp.34-37.

---

O fato de sólidos naturalmente hidrofóbicos apresentarem baixa dureza faz com que sua moagem a seco permita que ocorra um fenômeno denominado de "smearing effect", onde as espécies minerais de maior dureza (quartzo, feldspato) riscam os de menor dureza (talco, pirofilita, grafita, carvão) e, com isto, adquirem uma camada destes em sua superfície, induzindo sua flotabilidade (Leja, 1980). Assim, a moagem a seco por tempo prolongado de minérios que contêm minerais naturalmente hidrofóbicos pode fazer com que minerais de ganga, ao riscarem tais minerais, adquirem uma camada hidrofóbica e apresentem tendência a flotar.

### 4. Comportamento de minerais sulfetados na ausência de oxigênio

Quando cristais de sulfetos são imersos em meio aquoso que contém menos que 5ppb de oxigênio, espera-se que os mesmos se comportem de modo semelhante aos minerais naturalmente hidrofóbicos. Isto porque o ânion  $S^{2-}$  (devido ao seu maior tamanho que  $O^{2-}$  e  $F^-$ ) não realiza pontes de hidrogênio com moléculas de água. Assim, Fuerstenau e Sabacky (1981) reportaram ser possível flotar galena (PbS), calcopirita ( $CuFeS_2$ ), calcocita ( $Cu_2S$ ) e pirita ( $FeS_2$ ) em pH=6,8 na ausência de coletor. Em todos estes casos, a flotabilidade dos sulfetos foi superior a 80%. Outros autores advogam que a oxidação superficial dos sulfetos em pequena extensão pode levar à formação de enxofre elementar ( $S^0$ ) ou polissulfetos ( $S^{+2}$ ) na interface mineral/solução. A presença de tais espécies poderia contribuir para a hidrofobicidade natural dos minerais, prescindindo da atuação de agentes coletores (Heyes e Trahar, 1984).

### Referências Bibliográficas

1. Adamson, A.W. (1967) Physical chemistry of surfaces. Interscience, New York.
2. Betejtin, A. (1980) Curso de Mineralogia. Editora Mir, Moscou, p. 190.
3. Fuerstenau, M.C.; Sabacky, B.J. (1981) On the natural flotability of sulfides. International Journal of Mineral Processing, 8, p. 79.
4. Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of Flotation. SME, New York, pp. 34-39.
5. Gaudin, A.M.; Miaw, H.L.; Spedden, H.R. (1957) Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Congress of Surface Activity. Butterwards, London, p. 202. Citado pela referência [3].
6. Heyes, G.W.; Trahar, W.J. (1984) Proceedings of the 165<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society. Citado pela referência [3].
7. Hoover, R.M.; Malhotra, D. (1976) Flotation. Fuerstenau M.C. editor, New York, p. 485.
8. Leja, J. (1980) Surface chemistry of froth flotation. Plenum Press, New York.
9. Ozcan, O (1992) Classification of minerals according to their critical surface tension of wetting values. International Journal of Mineral Processing, Amsterdam, n.34, p. 191-204.
10. Tran, R.; Xu, Z.; Radhakrishnan, B.; Winston, D.; Sun, W.; Persson, K.A.; Ong, S.P. (2016) Surface energies of elemental crystals. Dryad Digital Repository <http://dx.doi.org/10.5061/dryad.f2n6f>.