

Fenômenos Interfaciais & Flotação

Prof. Dra. Elenice Maria Schons Silva

Aluno: Luis Vinicius Costa Silva

October 15, 2024

Contents

1	Questões	2
2	Resoluções	3
2.1	Questão 1	3
2.2	Questão 2	4
2.3	Questão 3	4
2.4	Questão 4	4
2.5	Questão 5	5
2.6	Questão 6	6
2.7	Questão 7	7
2.8	Questão 8	7
2.9	Questão 9	8
2.10	Questão 10	9
2.10.1	Mais da questão 10	10
2.11	Questão 11	11
2.12	Questão 12	11
2.13	Questão 13	13
2.14	Questão 14	13
2.15	Questão 15	14
2.16	Questão 16	14
2.17	Questão 17	15
2.18	Questão 18	16
2.19	Questão 19	17
2.20	Questão 20	17
2.21	Questão 13 como um problema de otimização	17

1 Questões

1. Conceitue dupla camada elétrica (DCE).
2. Caracterize os planos: de Stern, interno de Helmholtz, externo de Helmholtz.
3. Conceitue: íon determinador de potencial, íon determinador de potencial de 2^a ordem, ponto de carga zero, ponto isoelétrico, concentração de reversão de carga, ponto de reversão de zeta.
4. De que forma o tamanho das partículas pode influenciar na estabilidade de uma suspensão coloidal.
5. Descreva detalhadamente como acontece o processo de flotação, explicando a função de cada reagente a ser adicionado e como o mesmo irá atuar.
6. Explique o que é interface.

7. Explique como a espessura da DCE pode influenciar na estabilidade da suspensão coloidal.
8. Explique como é feita a medida do ângulo de contato de uma partícula em relação às três fases (sólida, líquida e gasosa).
9. De que forma a adição de um reagente à suspensão coloidal pode interferir no ângulo de contato e hidrofobicidade de uma partícula?
10. Explique como a concentração de sais e compostos orgânicos agem na tensão superficial.
11. Discorra sobre força e trabalho de adesão e coesão.
12. Explique o coeficiente de espalhamento, relacionando a afinidade da partícula com o meio de dispersão.
13. Explique o que é a concentração micelar crítica.
14. Com base na equação de adsorção de Gibbs e na equação de Young-Laplace, justifique o uso de espumantes em flotação. Abordar com base nos conceitos da tensão superficial.
15. Explique o efeito da temperatura sobre a tensão superficial.
16. Explique os processos de coagulação e floculação e os mecanismos envolvidos quando em contato com as partículas em uma suspensão.
17. Qual a diferença entre energia livre de adsorção e energia livre da ligação de adsorção.
18. Diferencie adsorção específica de adsorção não-específica.
19. Discuta acerca da balança de Langmuir e estado físico das monocamadas.
20. Explique os fenômenos de depressão/ascensão capilar.

2 Resoluções

2.1 Questão 1

A dupla camada elétrica (DCE) ou *Electrical double layer (EDL)* é uma estrutura que se forma na interface entre um eletrodo e um eletrólito devido à repulsão de cargas. Por exemplo, em uma solução aquosa, os íons aumentam as forças atrativas entre partículas, necessitando de mais energia para alterar a área superficial, especialmente quando uma partícula da massa se move para a interface. No interior de uma estrutura cúbica de íons, um íon está rodeado por seis vizinhos com uma energia total de ligação proporcional a $6x$, enquanto na superfície, um desses vizinhos está ausente, reduzindo essa energia para $5x$. Esse conceito está relacionado ao comportamento das moléculas e íons na interface entre duas fases, como líquidos e gases, e é afetado pelas interações eletrostáticas.

2.2 Questão 2

O plano de Stern é o plano de cisalhamento, uma região onde são realizadas as interações eletrocinéticas do potencial zeta. Esse potencial é uma medida da carga elétrica presente na interface entre a partícula e o meio líquido, correspondendo a estabilidade das suspensões coloidais. O plano de Stern define a posição da carga efetiva da partícula em relação ao meio, influenciando o comportamento das partículas em suspensão, sua mobilidade e a interação com outras partículas ou superfícies. A avaliação do potencial zeta nesse plano oferece informações sobre a estabilidade do sistema coloidal, indicando se as partículas tendem a se agregar ou a permanecer dispersas.

2.3 Questão 3

- **Íon Determinador de Potencial:** Um íon determinador de potencial é aquele que, ao se adsorver em uma superfície, determina o potencial elétrico desta superfície. Ele atua diretamente sobre o potencial de interface, modificando-o de acordo com sua natureza e concentração.
- **Íon Determinador de Potencial de 2ª Ordem:** Íons determinadores de potencial de segunda ordem são íons que, embora não alterem diretamente o potencial da superfície, influenciam o comportamento dos íons determinadores de potencial primários. Eles modulam a carga na interface indiretamente, alterando a distribuição de carga ao redor do íon primário.
- **Ponto de Carga Zero (PCZ):** O ponto de carga zero (PCZ) é o valor do pH no qual a superfície de um material não possui carga líquida, ou seja, as cargas positivas e negativas na superfície se equilibram. Nesse ponto, a atração ou repulsão de íons pela superfície é minimizada.
- **Ponto Isoelétrico (PI):** O ponto isoelétrico (PI) é o valor do pH no qual uma molécula anfótera, como uma proteína, apresenta carga líquida zero. Em soluções com pH igual ao ponto isoelétrico, as forças de atração entre moléculas semelhantes são minimizadas, resultando em mínima solubilidade.
- **Concentração de Reversão de Carga:** A concentração de reversão de carga é o valor da concentração de íons de um determinado eletrólito necessário para alterar a carga de uma superfície de negativa para positiva ou vice-versa. Essa concentração depende da natureza do eletrólito e da superfície.
- **Ponto de Reversão de Zeta:** O ponto de reversão de zeta é a concentração ou pH no qual o potencial zeta de uma superfície passa por zero, indicando a inversão de carga na interface. Esse ponto é importante para estudar fenômenos de estabilidade em dispersões coloidais.

2.4 Questão 4

O tamanho das partículas em uma suspensão coloidal é um fator determinante para a sua estabilidade. Em sistemas coloidais, partículas menores tendem a permanecer suspensas por

mais tempo, contribuindo para uma maior estabilidade. Os principais efeitos do tamanho das partículas na estabilidade coloidal são descritos a seguir:

- **Forças de Repulsão Eletrostática e Energia Térmica:** Em partículas de tamanho reduzido, as forças de repulsão eletrostática entre partículas carregadas tendem a superar as forças de atração, como a força de Van der Waals. Isso ocorre porque, para partículas menores, a área superficial relativa é maior, permitindo que a repulsão eletrostática seja mais eficaz. Além disso, a energia térmica (kT) das partículas pequenas é suficiente para contrabalançar as forças gravitacionais e evitar a sedimentação.
- **Movimento Browniano:** Partículas coloidais de pequeno tamanho apresentam movimento browniano, um movimento aleatório que impede a sedimentação devido à ação da gravidade. Esse movimento é mais intenso em partículas menores, contribuindo para a dispersão homogênea na fase contínua e aumentando a estabilidade da suspensão.
- **Sedimentação e Coagulação:** Partículas maiores tendem a sedimentar mais rapidamente em razão de seu maior peso e menor movimentação browniana. Esse processo reduz a estabilidade coloidal, já que as partículas podem se aproximar e, eventualmente, coagular devido à diminuição da repulsão eletrostática. Em partículas menores, a sedimentação é significativamente mais lenta, o que favorece a estabilidade da suspensão.
- **Área Superficial e Adsorção de Íons:** Uma maior área superficial específica, característica de partículas menores, permite a adsorção de uma quantidade maior de íons ou moléculas que estabilizam a suspensão (como surfactantes ou íons determinadores de potencial). Isso promove uma barreira eletrostática eficaz contra a agregação e aumenta a estabilidade da suspensão coloidal.

2.5 Questão 5

O processo de flotação é uma técnica de separação utilizada para separar partículas de interesse de outras partículas presentes na polpa mineral. Esse processo se baseia na diferença de hidrofobicidade entre partículas, utilizando bolhas de ar para carrear as partículas desejadas até a superfície.

- **Coletores:** Os coletores são reagentes adicionados para aumentar a hidrofobicidade das partículas de interesse, permitindo que essas partículas se fixem nas bolhas de ar durante o processo de flotação. Os coletores mais comuns incluem os xantatos, sulfetos e ácidos graxos. Sua função é se adsorver sobre a superfície das partículas minerais, formando uma camada hidrofóbica. Com isso, as partículas hidrofobizadas se ligam às bolhas de ar e são carregadas para a superfície da célula de flotação.
- **Espumantes:** Os espumantes são utilizados para estabilizar a espuma na superfície da célula de flotação. Esses reagentes, como o álcool e éteres, reduzem a tensão superficial da água, favorecendo a formação de bolhas pequenas e estáveis. Isso aumenta a área de contato entre as bolhas e as partículas, maximizando a eficiência da separação. Os espumantes evitam o coalescimento das bolhas, permitindo que a espuma permaneça estável até que possa ser removida, contendo as partículas de interesse.

- **Depressores:** Os depressores são adicionados para evitar que minerais indesejados, que poderiam flotar junto com o mineral de interesse, se adsorvam nas bolhas de ar. Substâncias como sulfato de zinco, cianeto de sódio e silicato de sódio são utilizadas como depressores. Eles agem seletivamente, adsorvendo-se nas superfícies dos minerais indesejados e tornando-as hidrofílicas, o que impede que essas partículas flutuem junto com as partículas desejadas.
- **Ativadores:** Em alguns casos, é necessário usar ativadores para modificar a superfície de minerais que, naturalmente, são hidrofílicos, tornando-os hidrofóbicos e, assim, suscetíveis ao processo de flotação. Reagentes como o sulfato de cobre são usados para ativar minerais específicos, como a esfalerita (ZnS). O ativador se adsorve na superfície do mineral e favorece a adsorção do coletor, permitindo que essas partículas flutuem.
- **Reguladores de pH:** O pH da polpa é um fator crítico na flotação, pois influencia a ionização dos reagentes e a carga das partículas. O pH é ajustado com o uso de reagentes como cal (para aumentar o pH) ou ácido sulfúrico (para diminuir o pH). Cada mineral possui um pH ideal para a flotação, e o ajuste de pH garante a eficiência do coletor, além de otimizar a seletividade do processo, minimizando a flotação de partículas indesejadas.

Durante a flotação, os reagentes são cuidadosamente adicionados na seguinte ordem:

1. Primeiramente, ajusta-se o **pH** da polpa mineral, visando otimizar a ação dos reagentes.
2. Em seguida, adicionam-se os **coletores**, que tornam hidrofóbicas as partículas de interesse.
3. Logo depois, acrescentam-se os **depressores** para inibir a flotação de minerais indesejados.
4. Caso necessário, introduzem-se **ativadores** para tornar as partículas específicas mais suscetíveis à flotação.
5. Por fim, adiciona-se o **espumante**, que estabiliza as bolhas e garante uma espuma rica em partículas desejadas na superfície da célula de flotação.

2.6 Questão 6

Interface refere-se à superfície ou região de contato entre duas fases distintas, como sólido-líquido, líquido-gás, ou sólido-sólido. Essa região de contato apresenta propriedades físicas e químicas únicas, que podem ser distintas das propriedades das fases que a compõem.

- **Interface Sólido-Líquido:** Encontra-se entre uma superfície sólida e uma solução líquida, como no caso de eletrodos em contato com soluções eletrolíticas. Nessa interface, fenômenos como adsorção e troca iônica são comumente observados.
- **Interface Líquido-Gás:** Caracteriza-se pela superfície que separa uma fase líquida de uma fase gasosa. Um exemplo é a superfície da água em contato com o ar, onde ocorrem processos como evaporação e troca de gases.

- **Interface Sólido-Sólido:** É o limite entre dois materiais sólidos diferentes. Em materiais compostos ou em microeletrônica, a interface sólido-sólido pode ter impacto significativo nas propriedades mecânicas e elétricas do material.

Na ciência de materiais, a interface é uma região de transição que pode ter estrutura e composição únicas, influenciando significativamente o comportamento de fenômenos como adesão, fratura e transporte de massa. Nas interfaces, forças intermoleculares específicas, como forças de Van der Waals e ligações químicas, determinam a interação entre as fases.

2.7 Questão 7

A **dupla camada elétrica (DCE)** é uma estrutura de íons que se forma ao redor das partículas em uma suspensão coloidal, composta por uma camada de íons adsorvidos diretamente na superfície da partícula e uma camada difusa de íons que se estende para o meio. A espessura da DCE exerce uma influência direta na estabilidade de uma suspensão coloidal, pois determina a intensidade da repulsão eletrostática entre partículas. Abaixo, explicamos como essa espessura impacta a estabilidade coloidal.

- **Aumento da Espessura da DCE:** Quando a espessura da DCE aumenta, a distância entre as partículas carregadas efetivamente se amplia devido à maior extensão da camada difusa de íons. Isso leva a uma maior *repulsão eletrostática*, impedindo que as partículas se aproximem o suficiente para que as forças de atração, como as de Van der Waals, causem agregação. Dessa forma, uma DCE mais espessa promove a **estabilidade** da suspensão, mantendo as partículas dispersas e evitando a sedimentação.
- **Redução da Espessura da DCE:** Se a espessura da DCE é reduzida, a *distância de repulsão eletrostática* entre as partículas diminui, aumentando a probabilidade de que partículas colidam e se agreguem. Com uma camada de íons mais fina, as forças de atração tornam-se predominantes em distâncias menores, o que facilita o processo de **agregação** e diminui a estabilidade da suspensão coloidal.
- **Controle da Espessura da DCE:** A espessura da DCE pode ser controlada por meio do ajuste da **força iônica** do meio, como a adição de eletrólitos. Ao aumentar a concentração de íons na solução, a espessura da DCE diminui devido ao *efeito de compressão da camada difusa*. Assim, o controle da força iônica é uma estratégia importante para manipular a estabilidade coloidal em processos industriais.

A **espessura da DCE** afeta a estabilidade de suspensões coloidais ao influenciar a intensidade e o alcance das forças de repulsão eletrostática entre as partículas. Uma DCE mais espessa tende a promover a estabilidade, enquanto uma camada mais fina aumenta o risco de agregação.

2.8 Questão 8

Para medir o ângulo de contato de uma partícula em relação às três fases (sólida, líquida e gasosa), consideramos uma partícula sólida em contato com uma gota de líquido sobre uma

superfície sólida, exposta à fase gasosa. O ângulo de contato, θ , é o ângulo formado na linha de contorno entre as três fases: sólido, líquido e gás.

Esse ângulo de contato é governado pela **Equação de Young**, que relaciona as tensões superficiais entre as fases sólida, líquida e gasosa. A equação de Young pode ser representada da seguinte forma:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1)$$

onde:

- γ_{SG} é a tensão superficial entre o sólido e o gás,
- γ_{SL} é a tensão superficial entre o sólido e o líquido,
- γ_{LG} é a tensão superficial entre o líquido e o gás,
- θ é o ângulo de contato que queremos determinar.

Para medir experimentalmente o ângulo de contato:

1. Coloca-se uma gota do líquido sobre a superfície sólida.
2. Observa-se o formato da gota e mede-se o ângulo que a tangente à superfície do líquido faz com a superfície sólida no ponto de contato entre as três fases.

Assim, o ângulo θ reflete o grau de molhabilidade da superfície pela gota líquida: quanto menor θ , maior a molhabilidade (ângulo menor indica uma maior tendência do líquido a espalhar-se sobre o sólido), enquanto que um θ maior indica menor molhabilidade.

2.9 Questão 9

A **hidrofobicidade** de uma partícula e o **ângulo de contato** são parâmetros fundamentais que afetam a interação das partículas com líquidos em uma suspensão coloidal. A adição de reagentes a essa suspensão pode modificar tanto a hidrofobicidade quanto o ângulo de contato das partículas, impactando a estabilidade e a eficiência do sistema. A seguir, discutimos como isso ocorre.

- **Modificação da Superfície:** A adição de reagentes, como **coletores** ou **espumantes**, pode alterar a química da superfície das partículas. Por exemplo, coletores podem se adsorver à superfície da partícula, aumentando sua hidrofobicidade. Essa modificação superficial pode resultar em um aumento do ângulo de contato, fazendo com que a partícula tenha maior dificuldade em se molhar com a água, o que é característico de partículas hidrofóbicas.
- **Mudança na Tensão Superficial:** Os reagentes também podem afetar a **tensão superficial** do líquido. Espumantes, por exemplo, reduzem a tensão superficial da água, o que pode diminuir o ângulo de contato das partículas. Isso pode resultar em uma maior umidade das partículas e, conseqüentemente, uma diminuição na hidrofobicidade.

- **Forças Intermoleculares:** A adsorção de reagentes pode alterar as **forças intermoleculares** que atuam na interface entre a partícula e o líquido. Ao modificar a interação entre a superfície da partícula e o meio, os reagentes podem aumentar ou diminuir o ângulo de contato, alterando a hidrofobicidade. Partículas que se tornam mais hidrofóbicas apresentam ângulos de contato maiores, enquanto partículas que se tornam mais hidrofílicas apresentam ângulos de contato menores.
- **Interferência na Formação da Dupla Camada Elétrica (DCE):** A adição de eletrólitos ou outros reagentes pode influenciar a **espessura da DCE**. Uma DCE mais espessa pode resultar em uma repulsão eletrostática maior entre as partículas, alterando o ângulo de contato e a hidrofobicidade. A manipulação da DCE pode, portanto, ser uma estratégia para ajustar o comportamento de molhabilidade das partículas.

A adição de reagentes a uma suspensão coloidal pode influenciar significativamente o ângulo de contato e a hidrofobicidade das partículas. Isso ocorre através da modificação da química superficial, da tensão superficial do líquido, das forças intermoleculares e da espessura da dupla camada elétrica.

2.10 Questão 10

Na DCE, o íon é cercado por uma camada de solvatação, composta por moléculas de solvente (geralmente água), que isolam a carga, permitindo sua solubilidade. Entretanto, quando o íon está na interface, essa camada de solvatação se torna mais fina, o que o torna menos estável na superfície. Esse fenômeno pode ser associado à formação de uma camada de cargas fixas no eletrodo e uma segunda camada de íons opostos no eletrólito, resultando em uma região de cargas distribuídas chamada de dupla camada elétrica.

Os íons aumentam as forças atrativas médias partícula-a-partícula na solução aquosa, o que significa que é necessária mais energia para aumentar a área de superfície (ao trazer uma partícula do interior (massa) para a interface). O exemplo tradicional é comparar a energia de ligação de um íon em uma estrutura cúbica de empacotamento compacto (com 6 vizinhos mais próximos em uma grade "quadrada" 3D) (de modo que tem uma energia total de ligação de $6x$, onde x é a energia de uma única ligação) com o mesmo tipo de íon na superfície de uma rede (grande) - na superfície, uma ligação estará faltando ($5x$). (Esta é uma simplificação, pois ignora todas as forças eletrostáticas (tanto repulsivas quanto atrativas) de íons que não são "vizinhos mais próximos").

Existem duas fases (por exemplo, líquido e gás em aerossóis) e frequentemente três (como a água molhando a lateral de um recipiente de vidro no ar). Você pode imaginar que a tensão superficial medida pode ser diferente se medida em hélio, comparada com a tensão superficial da mesma substância medida em dióxido de carbono. O link que você forneceu para o Reddit tinha algumas informações corretas, mas depois perdeu o rumo quando começou a discutir detergentes. Está errado nessa parte. O link de perguntas e respostas do StackExchange que você forneceu parece ter uma visão correta, mas não o considero útil, e você? O mesmo argumento se aplica à superfície assim como na massa (para pequenas moléculas de soluto e íons). O íon deve ter uma camada de solvatação (um revestimento de moléculas de solvente) para 'isolar' a carga, caso contrário, ele não entraria em solução. (Isso se aplica a solventes polares (e a água é tanto polar quanto uma molécula de forte ligação de hidrogênio)). Deve

ficar claro que, se o íon estivesse na superfície, ele não teria uma camada tão "grossa", de modo que tenderia a evitá-la.

2.10.1 Mais da questão 10

A adição de **sais** em solução, como cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio (Na₂SO₄), tem um impacto na tensão superficial da água:

- **Efeito de Eletrólitos:** Quando sais se dissolvem em água, eles se dissociam em íons. Esses íons podem interagir com as moléculas de água, afetando as forças de atração entre elas. A presença de íons na superfície do líquido pode reduzir a tensão superficial, pois as forças intermoleculares são alteradas, resultando em uma diminuição da coesão entre as moléculas de água.
- **Concentração de Sais:** Em concentrações baixas, a adição de sais geralmente resulta na diminuição da tensão superficial. No entanto, em concentrações mais altas, a formação de uma **camada de íons** na interface líquido-ar pode resultar em um aumento da tensão superficial devido à saturação do efeito de redução da tensão superficial.

Os **compostos orgânicos**, como surfactantes, ácidos graxos ou álcoois, também influenciam a tensão superficial da água:

- **Surfactantes:** A adição de surfactantes reduz a tensão superficial da água. Os surfactantes possuem uma estrutura molecular que contém uma parte hidrofílica (que interage com a água) e uma parte hidrofóbica (que não se mistura com a água). Quando adicionados à água, os surfactantes se posicionam na interface, diminuindo a tensão superficial ao romper as interações entre as moléculas de água.
- **Efeito da Concentração:** A redução da tensão superficial é mais pronunciada em baixas concentrações de surfactantes. À medida que a concentração aumenta, a tensão superficial continua a diminuir até atingir um **limite crítico de micelização** (LCM), onde a formação de micelas ocorre e a tensão superficial permanece praticamente constante.
- **Outros Compostos Orgânicos:** Compostos como álcoois ou ácidos graxos podem alterar a tensão superficial de maneira diferente, dependendo de suas interações com a água e entre si. Em geral, a adição de compostos orgânicos tende a diminuir a tensão superficial, promovendo a molhabilidade e a dispersão em sistemas aquosos.

A concentração de sais e compostos orgânicos exerce um impacto significativo na tensão superficial de soluções aquosas. Sais em solução influenciam a interação entre as moléculas de água, enquanto compostos orgânicos, especialmente surfactantes, alteram a estrutura na interface líquido-ar, resultando em variações na tensão superficial.

2.11 Questão 11

A forças de coesão referem-se à atração entre moléculas do mesmo tipo, como as moléculas de água, que se atraem mutuamente por meio de ligações de hidrogênio. Essa força coesiva mantém as moléculas unidas e dão a água uma forma e volume bem definidos.

As forças de adesão referem-se à atração entre moléculas de substâncias diferentes. Quando a água entra em contato com a superfície de uma colher por exemplo, as moléculas de água são atraídas pelas moléculas do material da colher, como o metal, e a intensidade dessa interação varia conforme o material.

Um exemplo interessante dessas forças é observado quando um escoamento de água cai na superfície de uma colher, como na figura 3. Ao impactar a colher, as moléculas de água se mantêm unidas pela coesão, enquanto a adesão atrai algumas delas em direção à superfície da colher. No entanto, as forças de coesão geralmente superam as forças de adesão, especialmente se a colher for feita de um material que não molha bem, como o metal. Essa interação resulta em uma curvatura na superfície da água que se forma sobre a colher, fazendo com que a água se comporte como um "guarda-chuva" (observação durante lavagem de louça). As moléculas na borda da gota se ligam mais à colher do que ao restante da gota, gerando assim essa forma convexa. A tensão superficial contribui para manter a forma da gota, enquanto a coesão entre as moléculas de água ajuda a evitar que a gota se quebre. Esse fenômeno ilustra claramente como as forças de adesão e coesão interagem em líquidos, além de demonstrar a influência da tensão superficial na forma e no comportamento de líquidos em contato com superfícies sólidas.

Ok, provavelmente a força de adesão nesse exemplo seja muito baixa, e esse guarda-chuva de água seja em maior parte fruto da tensão superficial, mas as moléculas de água se atraem a superfície da colher, ajudando a formar a(s) gota(s) na superfície. Ok, talvez o melhor exemplo seria a água subindo pelas paredes e o mercúrio líquido "empilhando".

2.12 Questão 12

O **coeficiente de espalhamento** é uma medida que descreve como partículas se dispersam em um meio. O coeficiente de espalhamento (S) pode ser definido em termos da quantidade de luz espalhada por uma partícula em relação à intensidade da luz incidente. Para partículas pequenas em suspensão, este coeficiente é proporcional à razão entre a concentração de partículas e a intensidade do campo elétrico que as atravessa.

$$S = \frac{I_s}{I_0} \quad (2)$$

onde: - I_s é a intensidade da luz espalhada, - I_0 é a intensidade da luz incidente.

A afinidade de uma partícula com o meio de dispersão pode ser descrita pela **energia de interação** entre a partícula e as moléculas do solvente. Essa energia é influenciada por fatores como polaridade, tamanho da partícula e a presença de grupos funcionais.

- **Interações de Van der Waals:** Partículas com alta afinidade para o meio de dispersão, devido a interações de Van der Waals, tendem a ser mais bem dispersas. Isso resulta em uma distribuição mais homogênea e em um aumento do coeficiente de espalhamento.



Figure 1: Guarda-chuva de água mostrando forças coesivas e adesivas agindo ao mesmo tempo, tensão superficial também

- **Hidrofobicidade vs. Hidrofilia:** Partículas hidrofílicas (afinidade pela água) se dispersam mais facilmente em meios aquosos, enquanto partículas hidrofóbicas tendem a aglomerar, diminuindo o coeficiente de espalhamento. A adsorção de surfactantes pode modificar essa afinidade e, portanto, afetar o coeficiente de espalhamento.
- **Tamanho e Forma das Partículas:** O tamanho e a forma das partículas também influenciam a afinidade com o meio. Partículas menores e de forma adequada têm maior área de superfície disponível para interações, aumentando a eficácia da dispersão.

A relação entre o coeficiente de espalhamento e a afinidade da partícula com o meio de dispersão pode ser expressa qualitativamente:

$$S \propto \text{Afinidade} \quad (3)$$

Partículas que possuem uma alta afinidade pelo meio de dispersão se dispersam de maneira mais eficaz, resultando em um coeficiente de espalhamento mais elevado.

2.13 Questão 13

A Concentração Micelar Crítica (CMC) é o ponto em que a quantidade de surfactante (como o sabão) em uma solução é suficiente para que as moléculas de surfactante deixem de se acumular apenas na superfície do líquido e comecem a formar micelas no interior da solução. Antes de atingir a CMC, as moléculas do surfactante diminuem a tensão superficial da água, mas não há formação de micelas. Após a CMC, o excesso de surfactante se organiza em micelas, que são as estruturas responsáveis por emulsificar gorduras e sujeiras.

Por exemplo, quando você usa sabão para lavar a louça, se houver a quantidade exata de sabão para emulsificar a gordura presente, ele será totalmente utilizada na formação de micelas, que são responsáveis pela limpeza. Antes de atingir a CMC, as moléculas de sabão se acumulam na superfície da água, diminuindo a tensão superficial e facilitando o processo de emulsificação. Neste ponto, não há sabão extra disponível para formar bolhas.

No entanto, quando a CMC é atingida, as micelas começam a se formar, e qualquer sabão adicional que você colocar estará excedendo essa concentração. Esse excesso de sabão gera bolhas (espuma), mas não melhora a eficiência da limpeza, significando que o sabão está sendo desperdiçado. Ou seja, quando você vê bolhas, isso indica que já foi atingida ou superada o CMC. Então, a CMC é o ponto crítico: uma vez que você tenha sabão suficiente para formar micelas, o excesso só vai produzir bolhas, sem ajudar mais na limpeza.

2.14 Questão 14

A flotação é um processo amplamente utilizado na mineração para separar partículas minerais de interesse com base em suas propriedades físicas e químicas. A eficácia deste processo é frequentemente aprimorada pela adição de **espumantes**, que influenciam a tensão superficial da água e a estabilidade das bolhas. Para justificar o uso de espumantes, consideraremos a **equação de adsorção de Gibbs** e a **equação de Young-Laplace**.

A **equação de adsorção de Gibbs** relaciona a variação da tensão superficial (γ) de um líquido com a quantidade de substância adsorvida (Γ) na interface líquido-ar:

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln a \quad (4)$$

onde: - Γ é a quantidade de substância adsorvida por unidade de área (mol/m^2), - R é a constante universal dos gases, - T é a temperatura em Kelvin, - a é a atividade da substância.

Os espumantes, ao se adsorverem na interface líquido-ar, diminuem a tensão superficial da água, o que é essencial para a formação e estabilidade das bolhas. Quando a tensão superficial é reduzida, a quantidade de energia necessária para formar novas superfícies (ou bolhas) diminui, facilitando a formação de espuma e a captura de partículas minerais.

A **equação de Young-Laplace** descreve a relação entre a pressão dentro de uma bolha e a curvatura da superfície da bolha, dada pela tensão superficial:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5)$$

onde: - ΔP é a diferença de pressão entre o interior e o exterior da bolha, - R_1 e R_2 são os raios de curvatura da superfície da bolha.

Uma menor tensão superficial (γ) resulta em uma menor pressão interna para uma dada curvatura, tornando a bolha mais estável. Portanto, a adição de espumantes reduz a tensão superficial, permitindo que as bolhas sejam formadas com menores pressões internas.

A combinação dos efeitos descritos pelas equações de Gibbs e Young-Laplace justifica o uso de espumantes na flotação:

- **Redução da Tensão Superficial:** A adsorção de espumantes na interface líquido-ar reduz a tensão superficial, facilitando a formação de bolhas e a estabilização da espuma.
- **Estabilidade das Bolhas:** A menor tensão superficial resulta em bolhas mais estáveis, aumentando a eficiência na captura de partículas minerais durante o processo de flotação.
- **Melhora na Seletividade:** Os espumantes também podem melhorar a seletividade do processo, ajudando na separação de minerais com propriedades de hidrofobicidade distintas.

O uso de espumantes em flotação é justificado pela sua capacidade de reduzir a tensão superficial e aumentar a estabilidade das bolhas, com base nas equações de adsorção de Gibbs e Young-Laplace.

2.15 Questão 15

A tensão superficial é relacionada a temperatura, apresentando uma diminuição à medida que a temperatura aumenta. Esse fenômeno decorre do desequilíbrio das forças coesivas na superfície de um líquido. Considere uma molécula localizada no interior do fluido, distante da superfície; em média, essa molécula experimenta forças atrativas aproximadamente iguais em todas as direções. Por outro lado, as moléculas situadas na superfície do fluido experimentam forças atrativas provenientes do fluido em seu interior e de seus vizinhos, mas não recebem forças que atuem além da superfície, ou, se houver, são forças menores provenientes de outra substância. Essa assimetria na distribuição das forças resulta no fenômeno da tensão superficial. Quando um fluido é aquecido, as forças coesivas entre as moléculas diminuem em decorrência do aumento do movimento molecular, o que leva a uma redução da tensão superficial.

A tabela 1 demonstra tal comportamento, i.e: a tensão superficial diminui à medida que a temperatura aumenta. Por exemplo, a 0 °C, a tensão superficial é de $7,56 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$, enquanto a 100 °C, ela diminui para $5,89 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$. Em temperaturas mais elevadas, como 374,1 °C, a tensão superficial se aproxima de zero, refletindo o comportamento descrito anteriormente.

2.16 Questão 16

Os processos de **coagulação** e **floculação** são fundamentais no tratamento de águas e na remoção de sólidos suspensos. Ambos os processos envolvem a agregação de partículas, mas diferem em seus mecanismos e características.

Temperatura (°C)	Tensão superficial da água(N/m 10 ⁻²)
0	7.56
5	7.49
10	7.42
20	7.28
30	7.12
40	6.96
50	6.79
60	6.62
70	6.44
80	6.26
90	6.08
100	5.89
150	4.82
200	3.76
250	2.64
300	1.47
350	0.37
374.1	0.0

Table 1: Tensão superficial da água em contato com o ar em diferentes temperaturas

- **Coagulação:** Este processo envolve a adição de coagulantes (como sais de alumínio ou ferro) que neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas, promovendo sua agregação. A coagulação ocorre em etapas:
 1. Adição de coagulante.
 2. Formação de microflocos através da neutralização das cargas.
 3. Crescimento dos flocos por interação entre as partículas.
- **Floculação:** A floculação é a etapa seguinte à coagulação e refere-se à formação de flocos maiores a partir dos microflocos. Este processo é favorecido por agitação suave, que promove a colisão e a coalescência dos flocos. O mecanismo envolve:
 1. Agitação controlada.
 2. Crescimento dos flocos devido à atração física e química entre as partículas.

Esses processos são essenciais para a clarificação de suspensões, como na purificação de água.

2.17 Questão 17

A **energia livre de adsorção** (ΔG_{ads}) refere-se à variação de energia livre do sistema quando uma molécula se adsorve à superfície de um sólido. Este parâmetro é importante para entender a espontaneidade do processo de adsorção.

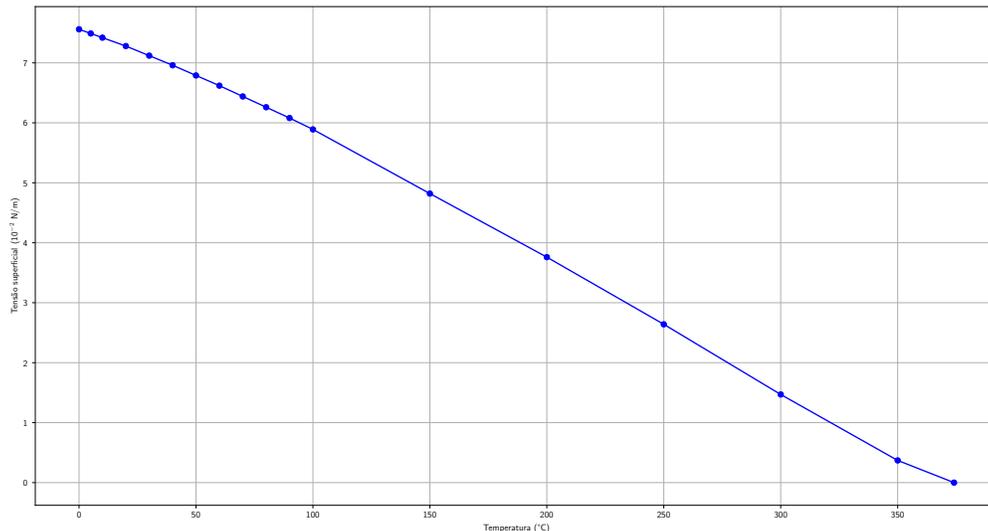


Figure 2: Tensão superficial da água em contato com o ar em diferentes temperaturas

Por outro lado, a **energia livre da ligação de adsorção** refere-se especificamente à energia envolvida na formação de ligações entre as moléculas adsorvidas e a superfície. Esta energia está relacionada à interação entre as partículas e a superfície, podendo ser influenciada por fatores como a polaridade e a estrutura química.

Em resumo:

- $\Delta G_{\text{ads}} < 0$ indica que a adsorção é espontânea.
- A energia livre da ligação de adsorção quantifica a força das interações entre adsorvato e adsorvente.

2.18 Questão 18

A **adsorção específica** refere-se à adsorção de moléculas em locais específicos da superfície do adsorvente, onde interações direcionais, como ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals, predominam. Esse tipo de adsorção geralmente resulta em uma seletividade elevada, dependendo da natureza química das moléculas e da superfície.

Por outro lado, a **adsorção não-específica** ocorre quando as moléculas se adsorvem em qualquer parte da superfície, sem uma preferência particular. Nesse caso, as interações são mais gerais e podem incluir forças de van der Waals, levando a um processo menos seletivo.

Em suma:

- Adsorção específica: interações direcionais, alta seletividade.
- Adsorção não-específica: interações gerais, baixa seletividade.

2.19 Questão 19

A **balança de Langmuir** é um modelo que descreve a adsorção de moléculas em superfícies, considerando que cada local de adsorção pode ser ocupado por apenas uma molécula. O modelo assume que as interações entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que a adsorção atinge um equilíbrio dinâmico.

A expressão matemática do modelo de Langmuir é dada por:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (6)$$

onde:

- θ é a fração de locais ocupados na superfície,
- K é a constante de Langmuir,
- P é a pressão do vapor do adsorvato.

O estado físico das **monocamadas** refere-se ao arranjo das moléculas adsorvidas em uma única camada sobre a superfície. Este estado é caracterizado por uma distribuição uniforme e uma densidade máxima de ocupação, onde cada molécula ocupa um local específico na superfície.

2.20 Questão 20

Os fenômenos de **depressão** e **ascensão capilar** ocorrem devido à interação entre a tensão superficial de um líquido e as forças de adesão entre o líquido e as superfícies sólidas.

- **Ascensão capilar:** Ocorre em tubos estreitos quando a força de adesão entre o líquido e a superfície do tubo supera a força de coesão entre as moléculas do líquido. Isso resulta em uma elevação do líquido no interior do tubo.
- **Depressão capilar:** Ocorre quando a força de coesão é maior que a força de adesão. Nesse caso, o líquido se deprime em relação à superfície, como observado em líquidos não molhantes, como o mercúrio, em um tubo de vidro.

2.21 Questão 13 como um problema de otimização

Uma função objetivo para a **concentração micelar crítica** (CMC) pode ser em função da agregação de surfactantes nas micelas. A função objetivo expressa a minimização de energia livre do sistema (como num lagrangiano).

Uma função objetivo para determinar a CMC poderia ser a minimização da **energia livre de Gibbs** G , em função da concentração de surfactante, da formação de micelas e das forças envolvidas nas interações.

Por exemplo:

$$\min G(c) = \Delta G_{\text{agregação}} - TS$$

Onde:

- $G(c)$ é a energia livre de Gibbs do sistema em função da concentração c do surfactante.
- $\Delta G_{\text{agregação}}$ é a variação de energia livre associada à agregação das moléculas de surfactante em micelas.
- T é a temperatura do sistema.
- S é a entropia do sistema, relacionada à liberdade configuracional das moléculas.

A **CMC** ótima é obtida quando a energia livre de Gibbs é minimizada, ou seja, o sistema atinge o equilíbrio entre a formação de micelas e a dispersão das moléculas de surfactante livres na solução.

A energia livre de Gibbs $G(c)$ de um sistema com surfactantes pode ser descrita pela soma de duas contribuições principais:

- A **energia livre de Gibbs de agregação** ($\Delta G_{\text{agregação}}$), que descreve a tendência das moléculas de surfactante a formar micelas.
- A **entropia** (S) que favorece a dispersão das moléculas no solvente.

A fórmula para a energia livre de Gibbs pode ser dada por:

$$G(c) = n_{\text{micelas}}\Delta G_{\text{micelas}} + n_{\text{monômeros}}\Delta G_{\text{monômeros}} - TS$$

Onde:

- n_{micelas} e $n_{\text{monômeros}}$ são o número de micelas e o número de moléculas individuais de surfactante, respectivamente.
- $\Delta G_{\text{micelas}}$ e $\Delta G_{\text{monômeros}}$ são as energias livres por micela e por monômero.
- S é a entropia do sistema e T é a temperatura.

Para simplificar, podemos considerar que o sistema quer minimizar a energia livre total, sendo a concentração micelar crítica o ponto em que a energia associada à formação de micelas é mínima. Assim, podemos propor a função objetivo em termos da concentração de surfactante c :

$$\min_c G(c) = \Delta G_0 + RT \ln(c) + k \frac{1}{c - c_{\text{CMC}}}$$

tal que:

- ΔG_0 é uma constante que representa a energia livre do sistema sem micelas.
- R é a constante dos gases.
- T é a temperatura do sistema.
- c é a concentração de surfactante.

- k é um fator relacionado à energia de agregação das micelas.
- c_{CMC} é a concentração micelar crítica, que queremos encontrar.

Podemos encontrar a concentração (c_{CMC}) que minimiza a F.O resolvendo ($\frac{dG}{dc} = 0$).

Para resolver o problema da **concentração micelar crítica (CMC)** algebricamente, começamos a partir da função de energia livre de Gibbs:

$$G(c) = G_0 + RT \ln(c) + \frac{k}{c - c_{\text{CMC}}}$$

A primeira etapa é calcular a derivada da função $G(c)$ em relação à concentração c e, em seguida, igualá-la a zero para encontrar os pontos críticos:

$$\frac{dG}{dc} = \frac{d}{dc} \left(G_0 + RT \ln(c) + \frac{k}{c - c_{\text{CMC}}} \right)$$

A derivada fica:

$$\frac{dG}{dc} = \frac{RT}{c} - \frac{k}{(c - c_{\text{CMC}})^2}$$

Agora, para encontrar a concentração crítica c_{CMC} , igualamos a derivada a zero:

$$\frac{RT}{c} - \frac{k}{(c - c_{\text{CMC}})^2} = 0$$

Reorganizando a equação, temos:

$$\frac{RT}{c} = \frac{k}{(c - c_{\text{CMC}})^2}$$

Multiplicando ambos os lados por $c(c - c_{\text{CMC}})^2$ para eliminar as frações, obtemos:

$$RT(c - c_{\text{CMC}})^2 = kc$$

Expandindo a equação:

$$RT(c^2 - 2cc_{\text{CMC}} + c_{\text{CMC}}^2) = kc$$

Reorganizando, temos uma equação quadrática na forma:

$$RTc^2 - (2RTC_{\text{CMC}} + k)c + RTC_{\text{CMC}}^2 = 0$$

Agora, encontramos as raízes $c = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ para encontrar c :
 $-a = RT$ - $b = -(2RTC_{\text{CMC}} + k)$ - $c = RTC_{\text{CMC}}^2$

Substituindo...

$$c = \frac{(2RTC_{\text{CMC}} + k) \pm \sqrt{(2RTC_{\text{CMC}} + k)^2 - 4RT \cdot RTC_{\text{CMC}}^2}}{2RT}$$

Solução para CMC

A solução relevante para a CMC é a que está dentro do intervalo positivo para concentrações. Assim, a concentração micelar crítica c_{CMC} pode ser expressa como:

$$c_{CMC} = \frac{(2RTc_{CMC} + k) + \sqrt{(2RTc_{CMC} + k)^2 - 4RTC_{CMC}^2}}{2RT}$$

Essa é a solução algébrica para a concentração micelar crítica em termos dos parâmetros do sistema R , T , k e c_{CMC} .

A concentração micelar crítica representa o ponto em que a energia livre do sistema é minimizada e começa a formação de micelas. Código em Python

O seguinte código calcula a concentração micelar crítica (CMC) utilizando a equação de Gibbs e gera um gráfico da energia livre de Gibbs em função da concentração de surfactante:

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.optimize import minimize
4
5 def gibbs_energy(c, T, R, k, G0):
6     if c <= 0:
7         return np.inf # Evitar valores negativos ou zero para c
8     return G0 + R * T * np.log(c) + k / (c - 0.1)
9
10 T = 298 # Temperatura (Kelvin)
11 R = 8.314 # Constante dos gases (J/mol*K)
12 k = 1
13 G0 = 0 # Energia livre inicial (J)
14
15 initial_guess = 0.5
16 result = minimize(gibbs_energy, initial_guess, args=(T, R, k, G0), bounds
17                 =[(0.01, 10)])
18 c_cmc = result.x[0]
19
20 c_values = np.linspace(0.01, 10, 500)
21 gibbs_values = [gibbs_energy(c, T, R, k, G0) for c in c_values]
22
23 plt.figure(figsize=(10, 6))
24 plt.plot(c_values, gibbs_values, label='Energia Livre de Gibbs', color='
25         blue')
26 plt.axvline(x=c_cmc, color='red', linestyle='--', label=f'CMC = {c_cmc:.4f
27         } mol/L')
28 plt.title('Energia Livre de Gibbs em funcao da Concentracao de Surfactante
29         ')
30 plt.xlabel('Concentracao de Surfactante (mol/L)')
31 plt.ylabel('Energia Livre de Gibbs (J)')
32 plt.legend()
33 plt.grid()
34 plt.show()
35
36 c_cmc
```

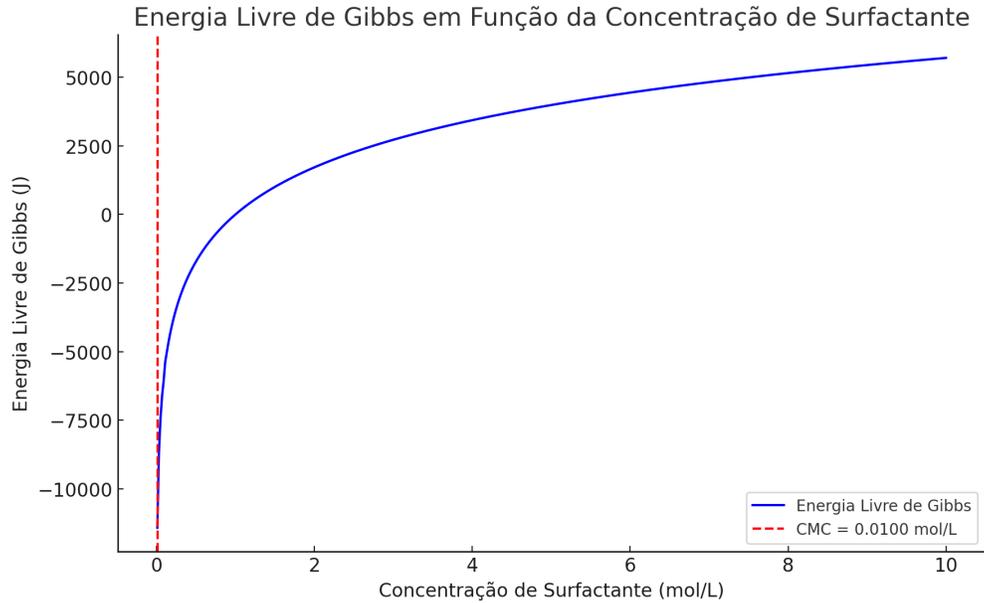


Figure 3: CMC Crítico

O objetivo é determinar a Concentração Micelar Crítica (CMC) de um surfactante utilizando a equação de Gibbs para a energia livre e um método de otimização.

A energia livre de Gibbs G é dada por:

$$G(c) = G_0 + RT \ln(c) + \frac{k}{c - 0.1}$$

onde:

- (G_0): Energia livre inicial (J),
- (R): Constante dos gases ($J/(mol \cdot K)$),
- (T): Temperatura (K),
- (k): Fator de agregação,
- (c): Concentração do surfactante (mol/L).

O problema de otimização pode ser formulado como:

$$\text{Minimizar } G(c)$$

sujeito a:

$$c > 0$$

com a condição de que a concentração deve estar dentro de um intervalo estimado:

$$0.01 < c < 10$$