

CAPÍTULO 29 – MOBILIDADE ELETROFORÉTICA (ELETROFORESE)

Rosa Malena Fernandes Lima

Engenheira de Minas/UFOP, Mestre e Doutora em
Tecnologia Mineral/UFMG
Professora Adjunta do Departamento de
Engenharia de Minas, Escola de Minas/UFOP

José Aurélio Medeiros da Luz

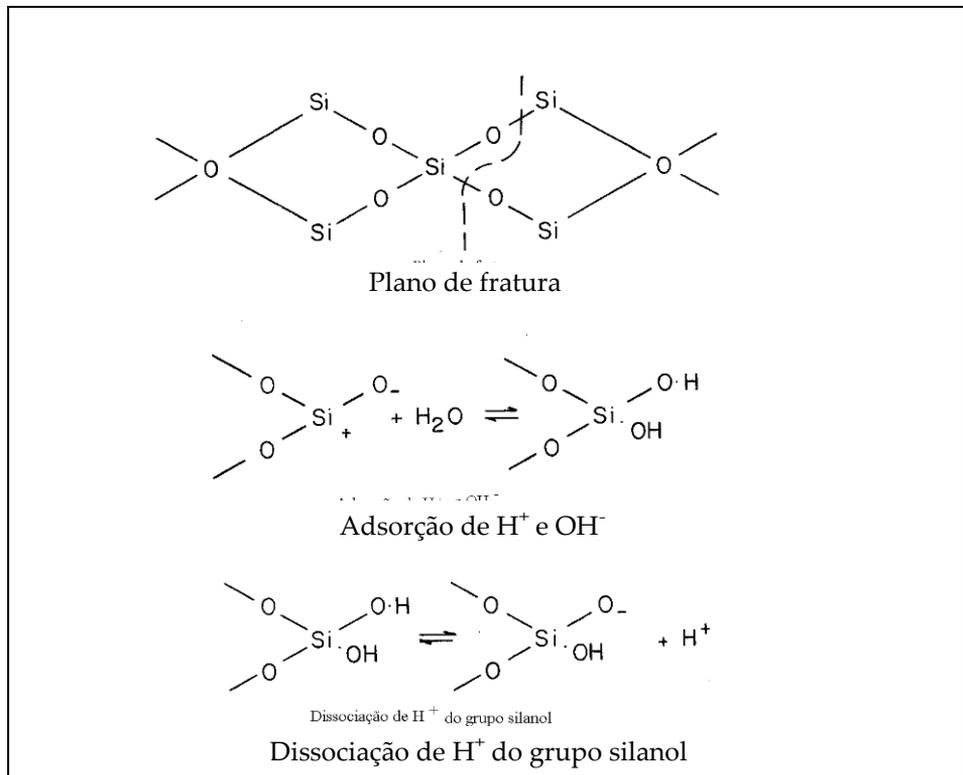
Engenheiro de Minas/UFOP, Mestre e Doutor em
Tecnologia Mineral/UFMG
Professor Adjunto do Departamento de
Engenharia de Minas, Escola de Minas/UFOP

1. INTRODUÇÃO

Os minerais são substâncias químicas cristalinas naturais, constituídas de átomos ligados entre si por ligações iônicas, covalentes, etc. A ruptura dessas ligações químicas pelo processo de fragmentação ocasiona o aparecimento de cargas superficiais em meio aquoso, pela subsequente adsorção de íons presentes nesse meio. Outros mecanismos de adsorção e geração de carga na superfície de partículas ocorrem pela da adsorção e desorção de íons na rede cristalina, dissolução não estequiométrica ou por defeitos na rede cristalina (Leja, 1982).

Um dos mecanismos mais comuns de geração de carga superficial que ocorre em sistemas minerais, incluindo óxidos, silicatos e sais semi-solúveis, é a formação e subsequente dissociação de grupos ácidos na superfície dos mesmos. Na Figura 1 está apresentado o mecanismo de geração de carga superficial do quartzo em meio aquoso, no qual se observa que o ácido silícico superficial ou silanol (Si-O-H), ao se dissociar, libera o íon H^+ para a solução, deixando, desta forma, a superfície com um grupo silicato carregado negativamente. Caso a atividade do íon H^+ seja aumentada, a reação é invertida. Para alta atividade de H^+ , a superfície do mineral adquire carga positiva. Logo, o íon H^+ é denominado de íon determinador de potencial. Os íons H^+ e OH^- , além dos íons dos elementos constituintes do retículo cristalino, são denominados comumente *íons determinadores de potencial (IDP)* de primeira espécie.

Define-se como ponto de carga zero (PCZ) a atividade do íon H^+ (ou íon determinador de potencial) presente na solução que resulte em carga superficial nula do mineral.



Fonte: Fuerstenau *et al.*, 1985

Figura 1 – Representação esquemática do desenvolvimento de carga superficial na superfície do quartzo em meio aquoso (Fuerstenau *et al.*, 1985).

No Quadro 1 são mostrados alguns exemplos de PCZ resultantes de reações de hidrólise para diversos óxidos.

Quadro 1 – Pontos de carga zero devido às reações de hidrólise para vários tipos de óxidos.

Tipo de óxido	PCZ (pH)	Exemplos, PCZ (pH)
M ₂ O	> 11,5	Ag ₂ O, 11,2
MO	8,5 – 12,5	MgO, 12,4 NiO, 10,4 CuO, 9,5 HgO, 7,3
M ₂ O ₃	6,5 – 10,4	Al ₂ O ₃ , 9,1 Fe ₂ O ₃ , 8,5 Cr ₂ O ₃ , 7,0
MO ₂	0 – 7,5	UO ₂ , 6,0 SnO ₂ , 4,7 TiO ₂ , 4,7 SiO ₂ , 1,8
M ₂ O ₅ , MO ₃	< 0,5	WO ₃ , 0,3

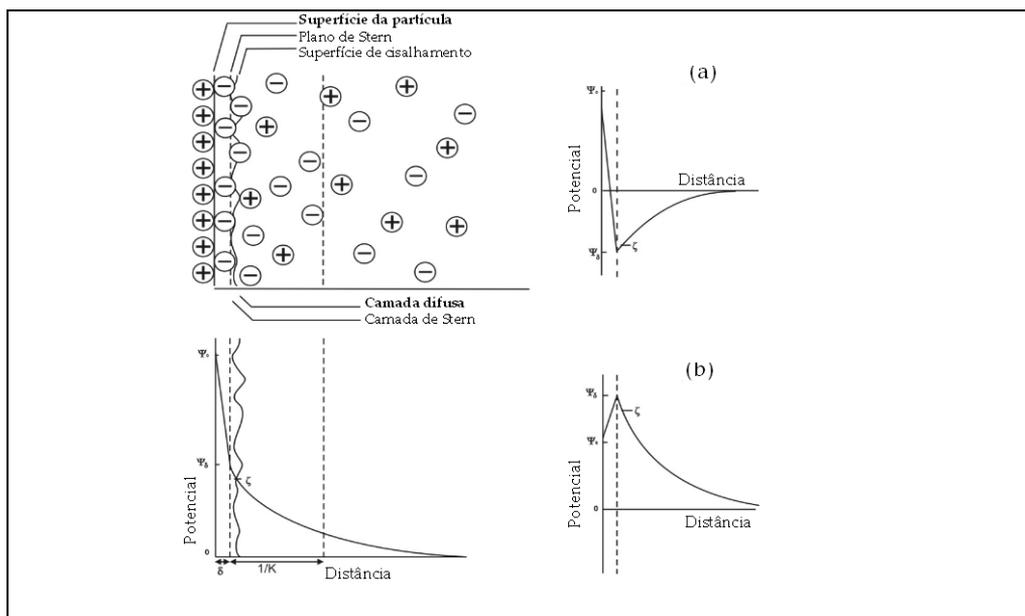
Fonte: Fuerstenau *et al.*, 1985.

Na dissolução não estequiométrica de íons presentes nas redes cristalinas dos minerais, as reações entre as moléculas de água e os vários íons na superfície dos mesmos não são uniformes do ponto de vista energético. Logo, o sinal da carga das moléculas de líquido da superfície do mineral é oposto ao sinal da carga dos íons de maior atividade na interface, presentes na solução. Visando neutralizar a carga superficial das partículas sólidas em meio aquoso há atração de íons de sinais contrários (íons contrários ou contra-íons). Por seu turno, os íons em solução de mesmo sinal que a carga líquida da superfície (ditos co-íons) tendem a ser repelidos pela mesma, gerando, desta forma, um balanço dinâmico de cargas na interface.

A ancoragem (adsorção) dos contra-íons na superfície e a nuvem iônica para balanceamento de carga superficial no entorno geram uma estrutura dita *dupla camada elétrica* (DCE).

Existem diversos modelos que descrevem a distribuição das cargas na dupla camada elétrica. Dentre esses modelos pode-se citar: modelo de Helmholtz e Perrin, modelo de Gouy e Chapman e modelo de Stern (Leja, 1982; Shaw, 1975; Glembotskii *et al.*, 1972 e Ohshima, 1998).

No modelo de Stern (Figura 2), que é mais completo dentre os modelos citados anteriormente, os íons possuem tamanho finito. Neste modelo, a dupla camada elétrica se divide em duas partes bem distintas, separadas pelo plano de Stern, que se localiza a uma distância da superfície igual ao raio dos íons hidratados. Neste modelo está prevista a adsorção específica de íons, além da adsorção puramente eletrostática.



Fonte: Shaw, 1975.

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com o modelo de Stern.

(a) inversão da carga devido à adsorção específica de contra-íons (em geral surfactantes ou polivalentes);

(b) adsorção de co-íons surfactantes.

As Figuras 2 (a) e (b) evidenciam a adsorção específica de íons contrários polivalentes ou tensoativos, levando à reversão do sinal da carga dentro do plano de Stern (ψ_0 e ψ_δ de sinais contrários). Por outro lado, a adsorção de co-íons tensoativos poderia resultar em ψ_δ e ψ_0 de mesmo sinal, mas com valor absoluto maior. A expressão completa para o modelo de Stern é dada pela seguinte expressão (Shaw, 1975):

$$\frac{\varepsilon' \cdot (\psi_0 - \psi_{St})}{\delta_{St}} + \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_{Av}}{n_0 \cdot V_m} \cdot \exp\left[\frac{z \cdot e \cdot \psi_{St} + \phi}{k \cdot T}\right]} - \sqrt{8 \cdot n_0 \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T} \cdot \sinh\left[\frac{z \cdot e \cdot \psi_{St}}{2 \cdot k \cdot T}\right] = 0 \quad [1]$$

onde:

ε' – permissividade da camada de Stern;

ψ_0 e ψ_{St} – potencial na superfície e no plano de Stern;

δ_{St} – espessura da camada de Stern;

N_{Av} – número de Avogrado;

n_0 – concentração inicial dos íons;

σ_m – densidade de carga correspondente a uma monocamada;

V_m – volume molar do solvente;

ϕ – termo do componente de Van der Waals na energia de adsorção;

k – constante.

Como pode ser visto pela Equação [1], a determinação do potencial elétrico no plano de Stern é bastante complexa, uma vez que se faz necessário o conhecimento de inúmeros parâmetros. Por essa razão, são feitas medidas de potencial no plano de cisalhamento da dupla camada elétrica, denominado de potencial zeta (ζ), obtido por medidas eletrocinéticas.

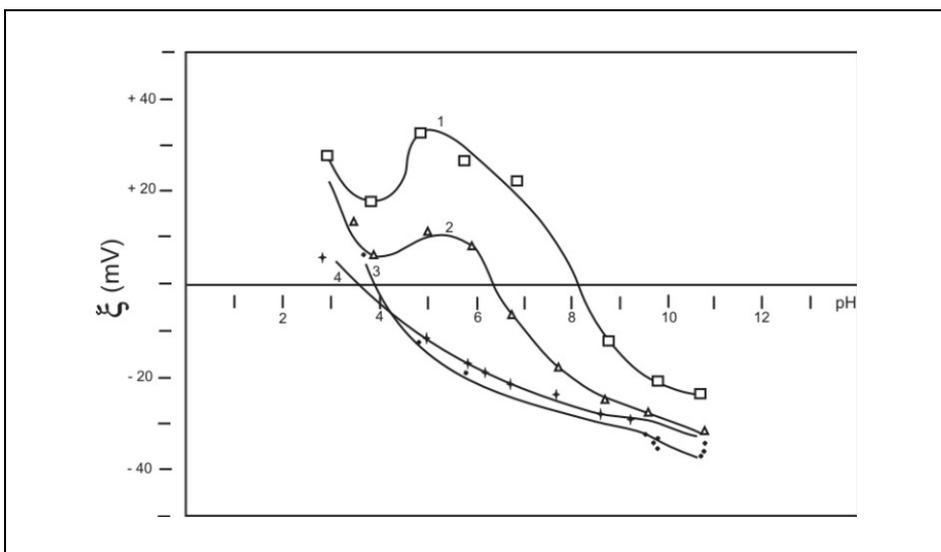
Fenômenos eletrocinéticos estão relacionados à parte móvel da dupla camada elétrica. Logo, os mesmos só podem ser interpretados em termos de potencial zeta (ζ) e/ou da densidade da carga no plano de cisalhamento da dupla camada elétrica. Para $\xi = 0$; $-\log(a_{IDP})$ é dito ponto isoiónico (PI), quando há somente IDP em solução, e ponto isoelétrico (PIE), se houver adicionalmente eletrólito indiferente.

Existem quatro fenômenos eletrocinéticos, quando há o movimento relativo entre a superfície sólida eletricamente carregada e a parte difusa da dupla camada elétrica:

- (i) eletroforese – partículas carregadas se movimentam em um líquido estacionário devido à aplicação de um campo elétrico externo;

- (ii) eletrosmose – líquido que se movimenta em relação às partículas carregadas estacionárias pela aplicação de um campo elétrico externo. Denomina-se pressão eletrosmótica a pressão necessária para contrabalançar o fluxo eletrosmótico;
- (iii) potencial de escoamento – é o campo elétrico gerado quando um líquido flui sobre uma superfície estacionária carregada eletricamente;
- (iv) potencial de sedimentação – campo elétrico gerado quando partículas carregadas se movimentam em relação a um líquido estacionário.

Como exemplo do efeito de contra-íons apresenta-se, na Figura 3, a seguir, um levantamento de potencial electrocinético de fluorapatita em meio aquoso, realizado por Araújo (1988). Enquanto KCl agiu como eletrólito indiferente (praticamente não mudando o ponto isoelétrico), o $AlCl_3$ mostrou um forte efeito na carga da partícula, demonstrando haver adsorção específica. Na Tabela 1 são informados os valores de concentração para os eletrólitos suportes.



Fonte: Araújo, 1988.

Figura 3 – Efeito de adição de cloreto de alumínio no potencial electrocinético da fluorapatita (Araújo, 1988).

Tabela 1 – Valores de concentração dos eletrólitos suportes (CES).

Curva	(CES)		Curva	(CES)	
	KCl	AlCl ₃		KCl	AlCl ₃
1	$1,0 \times 10^{-4}$ M	$5,0 \times 10^{-4}$ M	3	–	–
2	$1,0 \times 10^{-4}$ M	$5,0 \times 10^{-6}$ M	4	$1,0 \times 10^{-4}$ M	–

2. DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL ZETA POR ELETROFORESE

Célula microeletroforética da Rank-Brother ou similar

Uma montagem típica do aparato pode ser observada na Figura 4, a seguir.

A determinação de potencial eletrocinético (ou zeta) das partículas minerais dispersa em soluções aquosas pode ser feita a partir da medida das velocidades de migração eletroforética de finos dos minerais em diversos valores de pH. Tais ensaios podem ser feitos em um medidor usando célula de eletroforese de faces planas ou cilíndricas.

As amostras devem estar em granulação fina, abaixo de 44 μm . Alíquotas de 0,1 g são dispersas em béquer de 50 mL contendo eletrólito indiferente ao pH ajustado. Eletrólitos, como perclorato de potássio ou clorato de potássio (KClO₃), devem ser usados preferencialmente como eletrólito suporte (ou indiferente), em virtude do grande tamanho dos ânions conjugados à sua pequena carga, o que os tornam pouco reativos aos cátions inorgânicos de modo geral (baixa probabilidade de adsorção específica). A concentração deve ser ajustada para promover adequada ionicidade para a adequada compressão da dupla camada elétrica.



Figura 4 – Aparato de microeletroforese Mk II da Rank Brothers, na montagem para célula plana.

O termo ionicidade é utilizado neste texto em substituição ao termo “força iônica”, o qual é dimensionalmente impróprio. Formalmente, o índice de ionização é definido como a relação expressa pela Equação [2].

$$I = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (Z_i^2 \cdot C_i) \quad [2]$$

onde:

C_i concentração da espécie iônica “i”;

Z_i carga elétrica de “i”.

Para efetuar o ensaio de eletroforese, parte da dispersão, na ionicidade e concentração requerida, é transferida para a célula na qual se encaixam os eletrodos de platina enegrecida, com o cuidado de se evitarem bolhas residuais no interior da célula. A célula é então colocada nos seus suportes e focalizam-se suas paredes no microscópio, utilizando sistema de translação com parafuso micrométrico.

Deve-se buscar anular a contribuição das correntes de convecção do fluido dentro da célula. As próprias paredes da célula, sendo sólidas

(usualmente quartzo ótico), também são providas de duplas camadas elétricas, originando estas correntes. Ora, sob campo elétrico, estando as paredes fixas para permitir sua migração, o próprio fluido, em contrapartida, se movimentam. Como a célula é um sistema fechado, estabelece-se um escoamento convectivo de origem elétrica, com parte “externa” do fluido em um sentido e parte “interna” no sentido oposto, surgindo um gradiente de velocidade. Assim, existe paralelo a cada face, um plano (ou cilindro, no caso de célula cilíndrica) em que os dois vetores velocidade se anulam. Esse lócus é dito *plano estacionário* e é onde as medidas de migração eletroforética devem ser efetuadas.

A determinação do plano estacionário (no qual os efeitos de carga de parede, que provocam movimento do líquido, e os efeitos viscosos se anulam tornando o meio estacionário) foi feita aplicando-se a Equação [3] de Komagata (Rank Brothers, 2002.) para célula de faces planas:

$$\frac{s}{d} = 0,5 - \sqrt{0,0833 + \frac{32 \cdot d}{\cdot^5 \cdot L}} \quad [3]$$

onde:

- d distância entre as paredes (verticais) internas da célula;
- L altura externa da seção transversal da célula;
- s abscissa do plano estacionário, a contar da parede interna.

O foco do plano estacionário deve ser feito considerando-se que as distâncias aparentes (focalizadas no microscópio) estão afetadas pelo índice de refração da solução (para água pura: $n = 1,333$ a 294 K).

Em célula cilíndrica o nível estacionário é um cilíndrico concêntrico com a face interna da célula a uma distância s de sua parede, dada Equação [4], também dos autores Rank e Brothers (2002):

$$\frac{s}{d} = 0,146 \quad [4]$$

Recomenda-se o número mínimo de vinte medidas para cada determinação, com intuito de ter-se representatividade suficiente para as velocidades obtidas. Após cada medida, a polaridade dos eletrodos deve ser invertida a fim de evitar fenômenos de polarização dos mesmos.

A ocular possui quadrículas para se medir as distâncias percorridas pelas partículas sob observação. A velocidade média de migração (após cronometragem do percurso total de todas as partículas) será dada por:

$$v_m = \frac{\pm d}{t \times m} = \frac{(5 \times 10^{-4})}{\left(\sum_{i=1}^{n \geq 20} \frac{t_i}{n} \right)} \quad [5]$$

onde:

d distância (m);

t_i tempo da i-ésima medida (s);

n número total de partículas medidas.

O gradiente de campo elétrico (E) aplicado é dado por:

$$E = \frac{V}{L}$$

onde:

V potencial elétrico aplicado ou voltagem (V);

L distância efetiva íntereletródos (m).

Como efeito de ilustração, para a célula plana da Rank Brothers têm-se os valores típicos seguintes: d/L = 0,110; L = 7,943 × 10⁻² m.

A mobilidade eletroforética (m₂/sV) para cada medida é obtida por sua expressão dada Equação [6].

$$U = \frac{v_m}{E} \quad [6]$$

A fórmula de Helmholtz-Smoluchowsky pode ser utilizada para obtenção dos valores de potencial zeta. Embora esta fórmula seja exata somente para

condições idealizadas, geralmente é considerada precisa o suficiente dentro dos propósitos da tecnologia mineral (para a correção de Henry, veja-se adiante). A sua utilização prende-se, ademais, à sua vantagem na “visualização” comparativa do estado elétrico da superfície de cisalhamento das partículas dispersas. Sua forma está expressa na Equação [7].

$$\zeta = \frac{\eta \times U_{\varepsilon}}{\varepsilon} \quad [7]$$

onde:

η coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$);

ε permissividade elétrica do meio fluido ($\text{C}^2\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^2$).

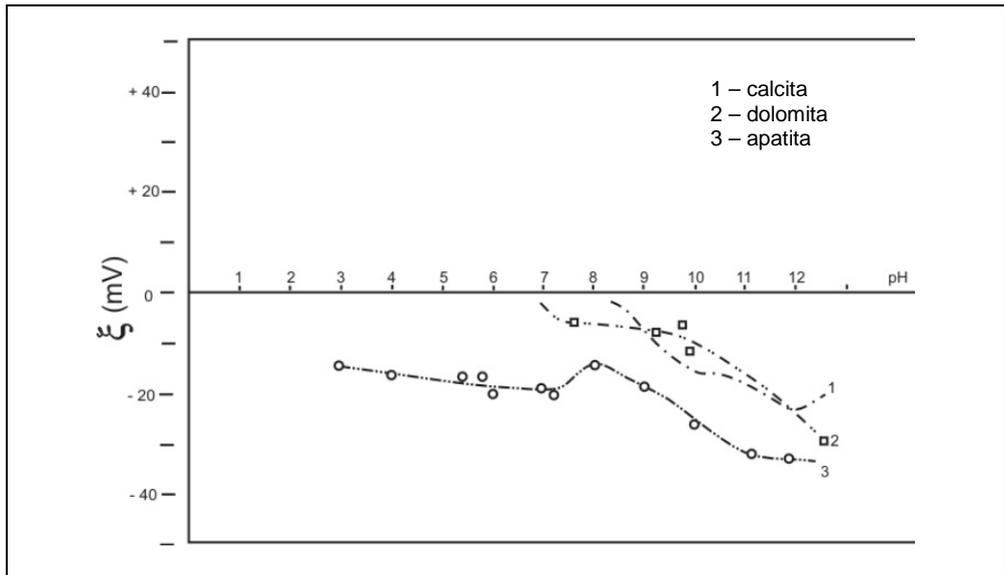
Para a água a 298 K: $\mu = 8,903 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $\varepsilon = 6,93 \times 10^{-10} \text{ C}^2\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^2$.

O potencial expresso em volts, pode ser calculado pela expressão da Equação [8].

$$\zeta = 12,83 \times 10^5 \times M_{el} \quad [8]$$

No caso de célula eletroforética cilíndrica (por exemplo: tubo capilar), deve-se levar em conta a paralaxe decorrente da refração na parede curva.

Como efeito ilustrativo, a Figura 5 (Luz, 1987) apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH para a calcita, dolomita e apatita oriundas da jazida de Itataia (CE). As condições experimentais foram: reguladores de pH: HCl/NaOH; concentração de eletrólito suporte: $2 \times 10^{-3} \text{ M KClO}_3$; temperatura: $294 \pm 1 \text{ K}$.



Fonte: Luz, 1987.

Figura 5 – Potencial zeta de calcita, apatita e dolomita da jazida de Itatiaia.

Usando água como meio, a validade estrita da equação de Smoluchowski dá-se para partículas de $0,01\mu\text{m}$ (Rank Brothers, 2002). Na região intermediária do parâmetro κa (entre 0,1 a 200) e no caso de o potencial zeta não ser grande (Rank Brothers sugerem limite de 20 mV), deve-se usar a equação de Henry, a qual é expressa pela Equação [9]

$$U_{\varepsilon} = \frac{2 \times D_{el} \times \varepsilon_0}{3 \times \eta} \times (1 + F_H(\kappa a)) \quad [9]$$

onde :

$F_H(\kappa a)$ é um fator de correção.

Para o fator de correção da equação de Henry, optou-se, neste Capítulo, por se fazer uma análise de regressão não linear, em vez de se adotar as complexas formulações sugeridas por Henry (*apud* Widegren e Bergström, 2000). Assim os presentes autores obtiveram a seguinte equação (a qual é uma sigmóide de Hill, escalonada do coeficiente multiplicador 0,5) para o fator de

correção (com coeficiente correlação de 99,95% e desvio máximo de 0,00815 em relação aos valores tabelados em Rank Brothers, (2002)):

$$F_H = 0,5 \times \frac{(\kappa \cdot a)^{1,0954}}{[(\kappa \cdot a)^{1,0954} + 10,561^{1,0954}]} \quad [10]$$

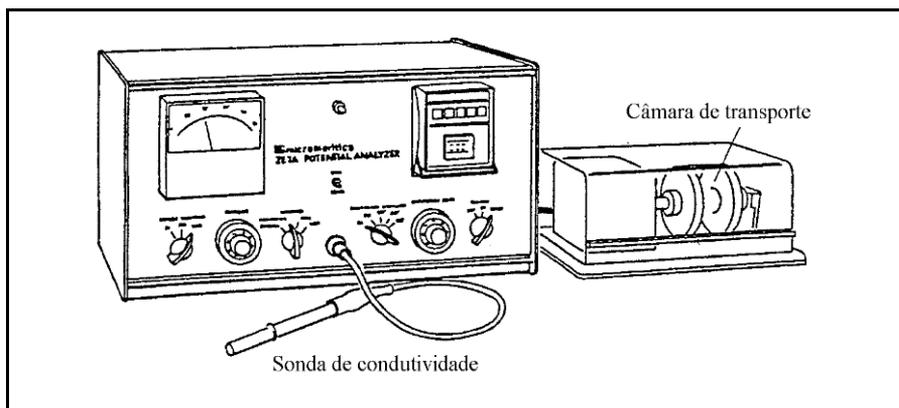
O parâmetro a é o raio da partícula, sendo que o produto $K \times a$, adimensional, é muito utilizado em físico-química de colóides, pois indica o nível de compressão relativa da dupla camada elétrica.

Finalmente as seguintes regras devem ser lembradas, quando da operação da célula microeletroforética da Rank Brother ou similar.

- 1) Nas células cilíndricas, assegurar que o capilar esteja com o eixo óticamente centrado.
- 2) Ajustar o colimador de feixe ótico (células cilíndricas) ou condensador de campo escuro (células planas).
- 3) Focar bem o plano estacionário, com o uso do parafuso micrométrico.
- 4) Nas células planas, deve-se atentar para eventual ocorrência de aquecimento (apesar do banho isotérmico), devido ao feixe luminoso intenso.
- 5) Nas células planas, deve-se alinhar a grátícula da ocular horizontal e verticalmente, para se assegurar de que o componente eletroforético (horizontal) seja medido.

Célula eletroforética modelo 1202 da Micromeritics

Na Figura 6 está apresentado o desenho esquemático da célula eletroforética modelo 1202 da Micromeritics.



Fonte: Micromeritics, 1995.

Figura 6 – Desenho esquemático da célula eletroforética modelo 1202 da Micromeritics.

Existem dois eletrodos de zinco, que são colocados em lados opostos da câmara de transporte de massa. O eletrodo do lado esquerdo fica em contato com a suspensão. O eletrodo do lado direito é eletroliticamente reversível e encontra-se dentro da célula, que possui uma abertura tubular localizada diretamente entre os dois eletrodos (Figura 7). Durante a análise, o recipiente que contém a suspensão é girado a rotação entre 25 e 30 rpm para minimizar a sedimentação gravitacional de partículas grossas.

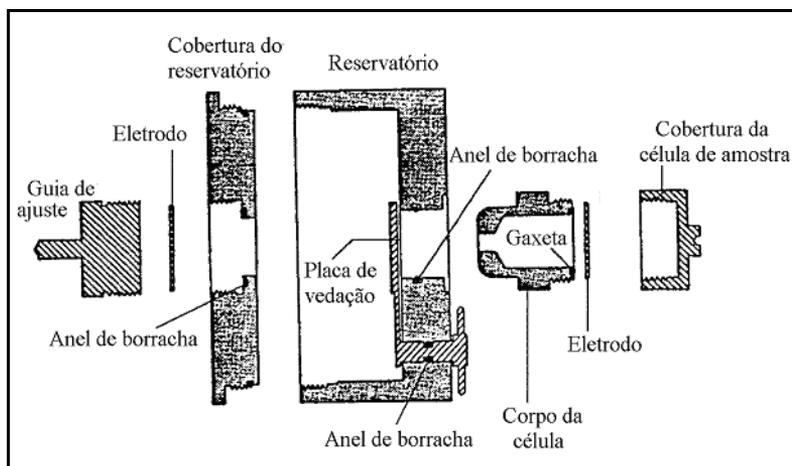


Figura 7 – Câmara de transporte de massa do “zetâmetro” 1202 da Micromeritics.

Para a determinação do potencial zeta pelo “zetâmetro” modelo 1202 da Micromeritics, faz-se necessário primeiramente determinar a constante de condutividade da célula (D) e a condutância específica da amostra em forma de polpa de aproximadamente 150 cm³ a uma concentração conhecida.

O cálculo do potencial eletrocinético ou zeta, com base nos resultados do analisador zeta modelo 1202 pode ser feito segundo a Equação [11].

$$\zeta = 1,131 \times 10^6 U_{\varepsilon} (\eta/D) \quad [11]$$

onde:

ζ - potencial zeta (volts);

U_{ε} - mobilidade eletroforética (cm.s⁻¹V⁻¹.cm⁻¹);

η - viscosidade da solução (poise);

D - constante dielétrica do meio na célula (-).

O cálculo da mobilidade eletroforética U_{ε} das partículas em suspensão é efetuado pela fórmula:

$$U_{\varepsilon} = \frac{\Delta_w \cdot K_c}{R_p \cdot t \cdot I \cdot c_v \cdot (1 - c_v) \cdot (\rho_{\text{susp}} - \rho_f)} \quad [12]$$

onde:

Δ_w variação de massa da célula (g);

K_c constante de condutividade da célula (cm⁻¹);

R_p resistência da polpa (ohm);

t duração do ensaio (s);

I intensidade da corrente elétrica (A);

ρ_{susp} massa específica da suspensão (polpa) (g/cm³);

ρ_f massa específica do fluido [g/cm³];

c_v fração volumétrica de sólidos.

A fração volumétrica pode ser calculada por:

$$c_v = c_m \cdot \frac{\bullet_{\text{susp}}}{\bullet_p} = \frac{c_m / \rho_p}{c_m / \rho_p + (1 - c_m) / \rho_f} \quad [13]$$

onde:

ρ_p massa específica das partículas (kg/m^3);

c_m fração mássica de sólidos .

Para determinação da constante dielétrica da célula eletroforética, faz-se necessário preparar uma solução de KCl a 0,01 N, que é obtida pela dissolução de 0,7459 g de KCl seco, em 1 litro de água, a 18°C. No Quadro 2 estão apresentados os valores de resistência específica e condutância em função da temperatura.

Quadro 2 – Valores de resistência específica e condutância para o KCl.

Temperatura (°C)	Resistência Específica (ohm)	Condutância ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
15	871,84	0,001147
16	852,51	0,001173
17	834,03	0,001199
18	816,33	0,001225
19	799,36	0,001251
20	748,47	0,001278
21	766,28	0,001305
22	750,75	0,001332
23	735,84	0,001359
24	721,50	0,001386
25	707,71	0,001413
26	693,96	0,001441
27	681,20	0,001468
28	668,45	0,001496
29	656,17	0,001524
30	644,33	0,001552

A constante de condutividade da célula (K_c) é igual ao produto da resistência medida (R_c) da solução e sua condutância específica (λ) na temperatura correspondente. Ela pode ser também expressa como a razão da resistência medida (R_c) da solução pela resistência específica (R_s), conforme expresso nas equações {14} e {15}.

$$K_c = R_c \cdot \lambda_{KCl} \quad [14]$$

$$K_c = R_c / R_s \quad [15]$$

Para obter a condutância específica da amostra deve-se proceder da seguinte forma.

- 1 – Colocar o **Meter Multiplier** na posição $\times 100$.
- 2 – Imergir a sonda da célula de condutividade dentro da solução da amostra preparada, certificando-se de que ambos os eletrodos estejam completamente submersos.
- 3 – Colocar o botão **Function** na posição **Resistance**.
- 4 – Colocar o botão **Power** na posição **On**.

Obs.: Sob estas condições, o analisador funciona como uma ponte AC de Wheatstone, e a resistência variável provida pelo potenciômetro **Resistance** e o **Resistance Multiplier** pode ser igual à resistência da amostra.

- 5 – Colocar o **Resistance Multiplier** na posição $\times 10^4$.
- 6 – Girar o potenciômetro **Resistance** para 1000 ohm.

Por outro lado, quando a leitura final nula estiver sendo registrada, o **Meter Multiplier** conectado sempre deveria estar fixado a $\times 100$, quando a **Function** está fixada na **Resistance**.

- 7 – Girar o potenciômetro **Resistance** no sentido anti-horário até alcançar um balanço (indicado por uma deflexão mínima no amperímetro; a leitura real é insignificante). Se uma deflexão mínima menor que 100 é indicada, decresça sucessivamente o **Resistance Multiplier** por um fator de 10 até que um mínimo seja encontrado entre

100 e 1K, ou até que se alcance a posição X1. Caso não seja alcançada a variação desejada, dilua a amostra e faça outra medida.

8 – Quando o amperímetro alcançar um balanço menor que 10% da escala total, aumentar a sensibilidade do medidor pela redução de um fator de 10 no **Meter Multiplier**. A operação de balanceamento continua até que uma deflexão mínima seja alcançada (a leitura real no amperímetro é insignificante).

Obs.: i - Perto do ponto de balanço e a uma maior sensibilidade, a agulha do medidor movimenta-se rapidamente a pequenas variações no potenciômetro **Resistance**. Faça ajustes cuidadosos para que o ponto de balanço seja determinado com exatidão e não inteiramente errado.

ii – Para encontrar a melhor nulidade em medidas de amostras de alta resistividade, pode-se mudar a localização relativa da sonda e amostra em relação ao gabinete ou outros corpos eletricamente condutores para otimizar a compensação capacitiva.

9 – Fixar o potenciômetro **Resistance**.

10 – Calcular a resistência (em unidades de ohms) multiplicando-se a resistência indicada no balanço pelo potenciômetro **Resistance** pela fixação da **Resistance Multiplier**.

A condutância específica da amostra é a constante de condutividade da célula dividida pela resistência.

11 – Limpar a sonda de condutividade da célula, sendo cuidadoso para não danificar os eletrodos.

Para ajustar o analisador deve-se proceder da seguinte forma:

1 – Colocar a chave **Function** na posição **Current Preset**.

2 – Girar o potenciômetro **Current** até que a corrente desejada seja obtida. Na ausência de informação específica e ausência de experiência prévia, uma corrente inicial de 2 mA (2000 μ A) é um bom valor para se começar. O valor da corrente é obtido pela indicação da medida fornecida pelo fator da chave **Meter Multiplier** (ex.: $20 \times 100 = 2000 \mu$ A).

Obs.: Nota-se que pouca ou nenhuma variação permanente ocorre no medidor de flexão para as mesmas condições quando o **Meter Multiplier** é alterado. Isto é porque a corrente fixada e o medidor de sensibilidade são multiplicados simultaneamente quando o medidor multiplicador está conectado.

3 – Colocar o potenciômetro **Current** quando um valor é desejado.

Obs.: Tenha sempre em mente que existirão limites práticos, aquecimento da amostra e voltagem do analisador, que afetam a corrente aplicada na amostra. Por exemplo:

- (i) calor pode ser gerado a uma taxa em excesso de 10 watts ($W = I^2R$), em algumas amostras, a uma alta corrente; portanto o calor gerado pode ser excessivo;
- (ii) a uma alta resistência da amostra, maior voltagem é requerida para manter o fluxo de corrente.

A voltagem disponível varia de 0 a 190 volts, a 20 miliampères, e de 0 a 700 volts, a 25 microampères. Obviamente, ela pode não ser possível para produzir alta corrente em amostras de resistência muito alta.

Uma boa regulagem de corrente requer que voltagens menores que a capacidade do analisador sejam usadas no começo do teste. Isto assegura o aumento da voltagem de regulagem de corrente para manter uma corrente constante com o aumento da resistência durante o teste. Portanto, convém selecionar uma corrente que permita uma margem adequada para regulagem de voltagem. Isto é observado melhor quando ocorre variação da corrente durante o teste. Assim, seleciona-se uma corrente 10 a 20% menor que o menor valor observado durante um ensaio de composição particular da amostra.

4 – Usar as três chaves de tambor digital na frente do painel para fixar o tempo. Se o operador não tem informação sobre o tempo, cinco é um bom valor para começar.

5 – Colocar a chave **Function** para **+Test** (positivo) ou **-Test** (negativo). Selecionar a posição que levará a partícula a migrar para dentro da

célula, usualmente +Test. No entanto, se ocorrer bolhas no eletrodo da célula, trocar o valor fixado para que ocorra borbulhamento no reservatório do eletrodo.

Após o ajuste do equipamento procede-se à adição da amostra no reservatório da câmara de transporte de massa, conforme os passos a seguir.

- 1 – Colocar o menor dos dois eletrodos na caixeta da célula de amostra.
- 2 – Ajustar a capa da célula de amostra no lugar, pressionar firmemente o eletrodo contra o joelho retentor.
- 3 – Agitar a amostra para se certificar de que ela esteja homogênea, então, usando uma pipeta, encher a câmara da célula com a amostra até que ela transborde.
- 4 – Apertar o pino para dentro da abertura da célula de amostra e, cuidadosamente, limpar o *overflow*, de forma que o líquido atinja o topo do reservatório.

Obs.: Para evitar erros de pesagem, retire cuidadosamente todo excesso da célula de amostra. Inspeccionar também a existência de bolhas na célula.

- 5 – Pesar a célula de amostra com o pino no lugar e removê-lo em seguida.
- 6 – Segurar a célula de amostra verticalmente, inseri-la dentro da porção do reservatório da câmara de transporte de massa, apertá-la firmemente dentro da posição.
- 7 – Girar o dispositivo que tampa a abertura da célula de amostra para evitar que as partículas grossas sedimentem dentro da célula enquanto o reservatório estiver sendo completado.
- 8 – Encher cerca de três quartos da câmara do reservatório (através da abertura sobre o topo). O reservatório não é totalmente cheio para promover um espaço que minimizará a pressão gerada pelas bolhas de ar. Portanto, ele será preenchido suficientemente para cobrir os eletrodos com amostra durante todo o tempo do ensaio.

9 - Inserir o eletrodo que falta dentro da abertura do reservatório e fixá-lo no lugar, com a borracha de vedação. Desta forma, a câmara de transporte de massa está pronta para ser colocada na porção motora da unidade, conforme procedimento abaixo.

- (i) Levantar a tampa que cobre a porção motora da unidade. Uma chave de segurança cortará toda a corrente que conecta o eletrodo durante todo o tempo, que a mesma estiver aberta;
- (ii) Inclinar o suporte e encaixar o conector da câmara de transporte no eixo do motor;
- (iii) Colocar a chave **Power** na posição **Rotate** para que a câmara comece a girar;
- (iv) Depois de poucas rotações, colocar a chave **Power** na posição **on** para o motor girar;
- (v) Abrir a câmara; então fechar a cobertura de plástico.

Obs.: Na seqüência, fechando a cobertura, a função **interlock** permite iniciar a análise, colocando a chave **Power** na posição **Rotate** para retomar a rotação e, em seguida, colocar a chave **Timer Start** na posição **nn** para começar a análise.

A análise termina automaticamente quando o tempo selecionado é finalizado. Então, proceda da seguinte forma para remover a câmara de transporte.

- 1 – Fechar o dispositivo da câmara de amostra.
- 2 – Remover a câmara de transporte de massa da unidade.
- 3 – Segurar a câmara verticalmente, remover a célula de amostra. Efetuar esta etapa sobre um tanque ou sobre um receptáculo.
- 4 – Inserir o pino dentro da célula de amostra.
- 5 – Remover todo excesso de amostra da célula.
- 6 – Pesar a célula de amostra e seu conteúdo. A diferença entre esse peso e o peso inicial é devido a migração de partículas durante o teste.

7 – Jogar fora a amostra, então limpar todas as partes da célula de amostra e reservatório.

Sarquís *et al.*, (2006), estudaram o efeito da variação da carga superficial de partículas de calcita, quartzo e óxidos puros, sobre a resposta à flotação, mediante adição de diferentes reagentes (pirofosfato de sódio, silicato de sódio, cloreto de cálcio e cloreto férrico). A determinação do potencial zeta foi efetuada pela célula eletroforética modelo 1202 da Micromeritics. Nesses estudos ficou evidenciada uma forte correlação entre a carga superficial da ganga silicatada e o coletor aniônico. O pirofosfato de sódio e o cloreto férrico foram os reagentes que tiveram maiores efeitos sobre a carga superficial da calcita e os demais minerais, variação de 100 mV.

Como nota final deve-se salientar que métodos com alta concentração de sólidos têm surgido recentemente. Em especial os chamados métodos eletroacústicos. Para dispersões concentradas, entretanto, o potencial zeta (ζ_{con}) deve ser corrigido. O potencial corrigido pode ser calculado a partir do valor de zeta para partícula isolada, de acordo com a seguinte equação [16] (Ahualli *et al.*, 2006):

$$\zeta_{\text{con}} = \zeta_0 \times \exp \left[2 \times \left(1 + \frac{1}{1 + (10 \times c_v)^4} \right) \right] \quad [16]$$

onde:

ζ_0 potencial zeta de Smoluchowski (ou de Henry);

c_v concentração volumétrica (fracional) de sólidos .

Essa correção aplica-se com boa acurácia até a concentração volumétrica de sólidos igual a 30%.

Pacotes computacionais para o cálculo do potencial zeta estão disponíveis livremente (de código aberto, licenciado pela *General Public Licence* – GPL) na Internet, como, por exemplo, o Zeta, na versão 0.8.1, ou posterior (endereço: <http://zeta-potential.sourceforge.net/>).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araujo, A. C. de Starch Modification of the Flocculation and Flotation of Apatite. (Ph.D. Thesis), Vancouver, University of British Columbia, 1988.
- Ahualli, S. *et al.* A simple model of the high-frequency dynamic mobility in concentrated suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. nº 301, 2006, p. 660–667.
- Fuerstenau, M. C.; Miller, J. D.; Kuhn, M. C. *Chemistry of Flotation*. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. New York, 1985, 177p.
- Glembotskii, V. A.; Klassen, V. I., Plaksin, I. N. *Flotation*. Translated by Hammond, R. E. (editor). Metally, T. (editor in American translation). New York, 1972, 633p.
- Leja, J. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press,. New York and London, 1982, 757p.
- Luz, J. A. M. Efeito do Estado de Agregação na Separação entre Calcita, Dolomita e Apatita por Flotação. *Dissertação (Mestrado)*. EEUFMG, 1987.
- Micromeritics. Model 1202, Zeta Potencial Analyser, Operator's Manual, Pat Nº 120-42801-01, September, 1995.
- Ohshima H. Dynamic Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles with Thin Electrical Double Layers in Concentrated Suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. nº 149, 1998, p. 5–11.
- Rank Brothers Inc. *Operations Instructions and Manual for the Particle Micro Electrophoresis Apparatus MARK-II (catálogo)*. Cambridge: February, 2002.
- Sarquis, P., Ciribeni, V.; González, M. Efecto de la Carga Superficial de las Partículas Sobre la Acción de Reativos de Flotación. VIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. *Actas*. San Juan, Octubre, 2006, p.159-169.

Shaw, D. J. Introdução à Química dos Colóides e Superfícies. Instituto de Química da Universidade estadual de Campinas. Tradução de J. H. Maar. Editora Edgard Blucher. Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

Widegren, J.; Bergstrom, L. The Effect of Acids and Bases on the Dispersion and Stabilization of Ceramic Particles in Ethanol. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, 2000, p. 659 –665.