

Determinação do ângulo de contato a partir do método de ascensão capilar seguido da utilização do Tensiômetro Krüss K100

Débora Sanchez Pereira

Bolsista Capacitação Institucional, Química, FTESM.

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A determinação do ângulo de contato é de grande importância na área de processamento mineral como a flotação pelo fato dos minerais apresentarem característica polar quando está em contato com a fase aquosa, ou apolar se está aderido às bolhas de ar. Neste trabalho apresenta-se a técnica de ângulo de contato através do método de avanço capilar para amostras em pós. Os valores são comparados e confirmados na reorganização da Equação de Washburn. As medidas geradas pelo equipamento do ângulo de contato para materiais porosos se apresentaram pouco mais complexas do que pelo método estático (goniômetro Hamé-Hart).

1. Introdução

A flotação é uma ciência da físico-química, onde partículas hidrofóbicas são aderidas nas bolhas de ar e carregadas até a superfície. Este processo é bastante utilizado no meio industrial (VIEGAS, *et al.*, 2012) e está diretamente relacionado com comportamento do mineral, que apresenta uma característica polar quando está aderido à água, ou apolar se está aderido ao ar (BALTAR, 2008).

A molhabilidade da superfície de um determinado mineral é nítida quando ocorre a interação dele com a água, e assim é claramente vista a definição da adsorção de íons e moléculas na interface sólido/água (LIMA, *et al.*, 2007). Esta adsorção ocorre quando há uma atividade mútua das moléculas nas duas fases específicas, havendo uma aproximação das mesmas no sistema, que é o resultado da atuação entre as diversas ligações químicas ali presente, gerando assim a energia de coesão entre as moléculas sólido/líquido.

A ruptura da superfície do mineral origina pontos localizados de quebra de ligações fortes, na qual forma-se uma superfície polar, um comportamento semelhante é observado para a quebra de ligações fracas, onde forma-se a superfície apolar. Acontecendo somente quando há relação entre as fases gás/líquido/sólido, satisfazendo requisitos termodinâmicos e cinéticos (LIMA, *et al.*, 2007 e BALTAR, 2008).

Na figura 1 as três fases tem participação mútua refletindo a afinidade entre elas no sistema, apresentando a rejeição ou não da água, definindo o valor do ângulo de contato (BALTAR, 2008). As moléculas de água também podem se aderir a outras moléculas, isso pode ocorrer graças à sua polaridade (característica hidrofílica). Quando as moléculas de água não se ligam com moléculas apolares (característica hidrofóbica), ou seja, não há adesão.

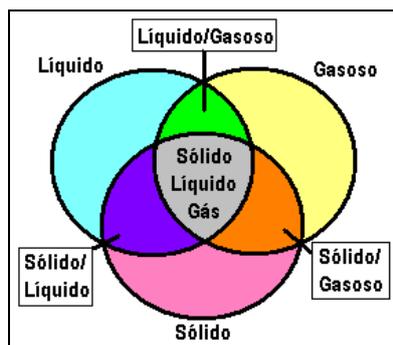


Figura 1: Interfases entre sólido/líquido/gasoso.

Ângulo de contato θ é a medida calculada do tempo que um fluido tarda ao transpassar um capilar contendo amostra sólida, pulveriza e seca devidamente empacotada, em função do conjunto de partículas que pode ser obtido pelo valor do peso. É o valor que reflete a afinidade do fluido denotando o grau de hidrofobicidade entre a superfície do mineral e o fluido (BALTAR, 2008 e GUERRERO, *et al.*, 2012). Esses estudos proporcionam a otimização de uso de reagentes no processo de flotação.

2. Objetivos

O trabalho tem o objetivo de comprovar a eficácia dos estudos realizados do ângulo de contato com o equipamento Tensiômetro Krüss K100 utilizando o método de ascensão capilar com a equação de Washburn modificada para massa.

3. Material e Métodos

3.1. Reagentes:

Para a determinação do ângulo de contato no equipamento, utilizou-se água Milli-Q, e N-Hexano (C_6H_{14} cadeia de hidrocarboneto parafínica).

Tabela 1: Identificação de características físico-químicas das substâncias.

	Água	N-hexano
Tensão superficial γ	68,7 mN•m ⁻¹	18,4 mN•m ⁻¹
Viscosidade η	0,890 mN•m ⁻² •s	0,294 mN•m ⁻² •s
Densidade ρ	0,998 g•cm ⁻³	0,655 g•cm ⁻³

3.2. Amostras:

Foram utilizadas amostras de itabirito, um mineral misto de hematita e quartzo tratado com tensoativo Flotigan EDA, a fluorapatita tratada com sarcosinato, e quartzo puro. Inicialmente as amostras foram britadas abaixo de 180 μ m e em seguida foi realizada uma classificação granulométrica utilizando os seguintes tamanhos de partícula para o estudo: +63-75 μ m; +75-109 μ m; +109-130 μ m; +130-150 μ m; +150-180 μ m.

3.3. Medidas de ângulo de contato – MAC:

Foram realizadas medições no equipamento Tensiometer (Tensiômetro) Krüss K100, através do método de ascensão capilar, utilizando um tubo cilíndrico de identificação SH0810 (Krüss, Alemanha) para repouso da amostra, cujo suas medidas são: 50 mm de altura, 10 mm de diâmetro interno. Como mostra a Figura 2, abaixo do tubo existe um anel metálico onde é posto um filtro de papel é o suporte que sustenta a amostra compactada. O peso da amostra deve ser sempre da mesma quantidade de massa, não excedendo 1% de massa entre elas.



Figura 2 - (A) Amostra no tubo capilar (marcação da altura 2 cm); (B) Cubeta onde é colocado o fluido para a análise; (C) Ascensão capilar em andamento na amostra.

Na Figura 2 (A) amostra compactada no tubo capilar com altura demarcada de 2 cm; na figura 2 (B) é apresentada a plataforma onde descansa a cubeta com o fluido e a balança é uma plataforma que se desloca de forma ascendente e descendente; na figura 2 (C) onde apresenta a realização da análise, o líquido transpassa o leito sólido.

3.4. Manuseio do Equipamento Tensiômetro Krüss k100 e Utilização do Software:

Primeiramente colocou-se o papel de filtro na base metálica e em seguida o tubo neste anel. Adicionou-se a amostra com um pequeno funil e compactou-se no tubo até atingir a altura de 2 cm.

No programa são informados os líquidos utilizados (N-hexano e a água Milli-Q) e suas propriedades físico-químicas. Ajustou-se uma leitura de três pontos por segundo corrido, padronizando para todas as análises. Iniciou-se a corrida com o fluido apolar para a amostra, ao terminar é dado o valor da Constante de Capilaridade. Esse valor deve ser cadastrado antes da leitura do segundo fluido (polar para a amostra). É aconselhável no mínimo uma leitura de duplicata da amostra no líquido polar.

4. Resultados e Discussão

4.1. Modificação e Validação da Equação de Washburn de massa² (m²) em função do tempo (t):

O MAC pode ser utilizado para calcular o ângulo de contato de um pó empacotado usando a equação a seguir:

$$h^2 = \frac{r\gamma_{LV}\cos\theta}{2\eta}t \quad (1)$$

onde h é a altura da frente líquida em um tempo t , r é o raio capilar efetivo, γ_{LV} é a tensão superficial líquido-vapor, θ é o ângulo de contato da partícula e η é a viscosidade do líquido. A Equação 1 é chamada de Equação de Washburn. Reorganizando. (SUBRAHMANYAN *et al*, 1999):

$$\cos\theta = \left(\frac{h^2}{t}\right)\frac{2\eta}{r\gamma_{LV}} \quad (2)$$

O termo r é um fator geométrico e é constante, desde que o procedimento de empacotamento e o tamanho das partículas permaneçam constantes. A dificuldade na obtenção deste termo pode ser superada com o uso de um líquido que molha perfeitamente (w), ou seja, $\cos_w\theta = 1$. Uma equação modificada de Washburn (SIEBOLD *et al*;1997) substituiu a massa no lugar da altura porque medidas automáticas de massa são mais precisas do que observações visuais da altura da frente líquida. A massa e a altura se relacionam pela equação:

$$w = \epsilon\rho\pi R^2h \quad (3)$$

onde w é a massa do sólido em pó, ϵ é a porosidade do pó empacotado, ρ é a densidade do líquido e R é o raio interno do tubo. Reorganizando a Equação 3:

$$h = \frac{w}{\rho c} \quad (4)$$

onde $c = \epsilon\pi R^2$, o qual também é um fator geométrico e é constante se o procedimento de empacotamento e o tamanho das partículas permanecerem constantes como já discutido anteriormente. Portanto, $c_{nw} = c_w$ e então podemos combinar a Equação 4 com a Equação 2. Ao se escrever esta nova equação combinada para ambos os líquidos que molham e não molham (nw) e dividir uma equação obtida pela outra (assumindo $\cos_w\theta = 1$) (SUBRAHMANYAN *et al*,1999):

$$\cos_{nw}\theta = \frac{(w^2/t)_{nw}(\gamma_{LV})_w\eta_{nw}\rho_w^2}{(w^2/t)_w(\gamma_{LV})_{nw}\eta_w\rho_{nw}^2} \quad (5)$$

Em resumo, o ângulo de contato pode ser calculado pelo MAC com a inclinação da reta obtida pelo quadrado da massa em função do tempo para ambos os líquidos, que molha e não molha. Para partículas hidrofílicas, a água é um líquido que molha perfeitamente, enquanto o N-hexano, líquido apolar, não molha a superfície hidrofílica. O oposto ocorre para partículas hidrofóbicas. O ângulo de contato esperado é de zero para um líquido que molha

perfeitamente e de 90° para um líquido que não molha. O ângulo de contato do quartzo puro sem nenhum tipo de condicionamento foi zero quando calculado com os dados experimentais através da Equação 5. Este resultado sugere a validade da equação deduzida já que o ângulo de um mineral hidrofílico puro como o quartzo é zero. A Figura 3 mostra a taxa de molhabilidade deste mineral, como também fluorapatita tratada com sarcosinato. Para calcita e fluorapatita puras os ângulos de contato obtidos foram zero.

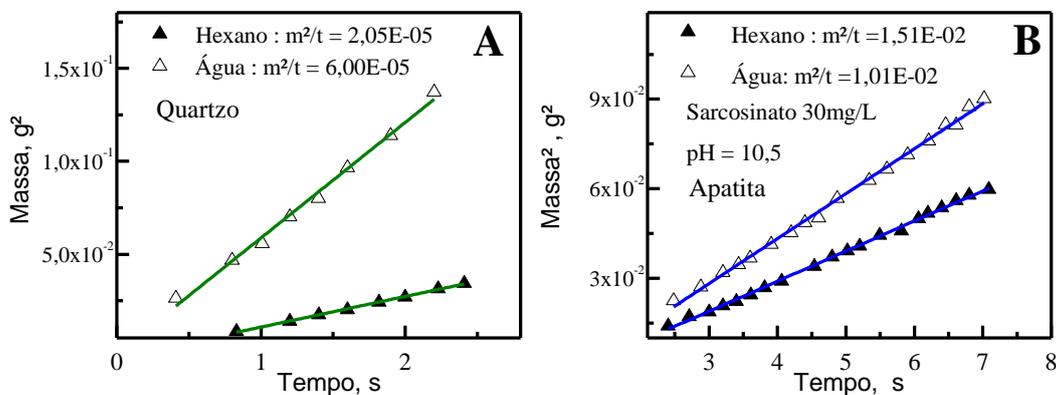


Figura 3 . Taxas de molhabilidade do quartzo puro (A) e apatita hidrofobizada (B).

A Figura 4 em conjunto com a Tabela 2, ilustra o que significa uma partícula hidrofílica e uma partícula hidrofóbica, respectivamente. Uma determinada superfície de um sólido adsorver um fluido polar ou apolar, este se confirma como hidrofílico. Como o oposto também acontece, se determinada superfície de um sólido não adsorver um fluido, este se confirma como hidrofóbico. O comportamento da superfície em relação ao líquido é a interação da presença de pontos com ruptura das ligações químicas, formando por sua vez a combinação polar ou apolar (BALTAR, 2008). A seguir estão demonstradas as Equações de Washburn (Equações 1 e 2) modificadas para massa aplicadas no estudo dos testes, a Equação 1 é referente as partículas hidrofóbicas que repelem o líquido polar, já a Equação 2 está relacionada a partículas hidrofílicas que absorvem este mesmo líquido (GUERRERO, *et al.*, 2012). Ao escrever estas novas equações combinadas, identificamos para ambos os fluidos, que molham (w) e que não molham (nw) (Tabela 2) (GUERRERO, *et al.*, 2012).

Tabela 2: Identificação hidrofobicidade.

Se a partícula for	Líquido polar (w)	Líquido apolar (nw)
Hidrofílica	Água	N-hexano
Hidrofóbica	N-hexano	Água

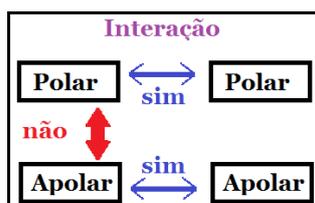


Figura 4: ilustração de interações moleculares (BALTAR, 2008).

A Figura 4 apresenta a quantidade de massa de líquido ao quadrado (polar ou apolar) adsorvido pelo meio poroso (sólido), em função do tempo de penetração deste líquido. O sólido avaliado foi uma amostra de itabirito com granulometria na faixa entre +150-180 μm .

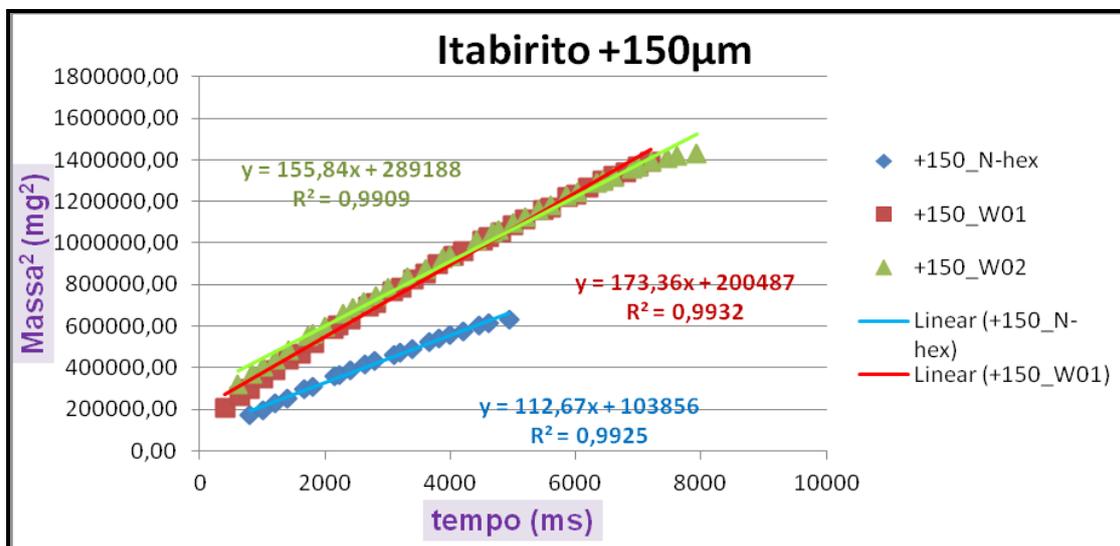


Figura 4: Quadrado da massa adsorvida pelo líquido em função do tempo.

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos no equipamento e os calculados através da Equação Washburn 1 modificada da partícula hidrofóbica.

Tabela 3: Dados experimentais obtidos para o MAC usando a balança de adsorção KRUSS e os calculados pela equação de Washburn modificada.

Amostra	Constante de capilaridade	θ do K100	$(w^2/t)_w$	$(w^2/t)_{nw}$	θ do cálculo
Itabirito+63-75 μm _W01	2,00825E-05	52,23°	89,752	57,208	56,78°
Itabirito+63-75 μm _W02	2,00825E-05	53,13°	90,076	57,208	56,64°
Itabirito+75-109 μm _W01	2,96341E-05	56,04°	139,07	77,066	52,16°
Itabirito+75-109 μm _W02	2,96341E-05	59,02°	144,21	77,066	50,49°
Itabirito +109-130 μm _W01	2,73646E-05	58,71°	123,38	68,122	50,76°
Itabirito +109-130 μm _W02	2,73646E-05	58,65°	126,94	68,122	49,40°
Itabirito +130-150 μm _W01	3,82728E-05	58,23°	172,42	93,608	49,96°
Itabirito +130-150 μm _W02	3,82728E-05	58,24°	186,66	93,608	47,62°
Itabirito +150-180 μm _W01	4,70692E-05	57,35°	173,36	112,67	57,50°
Itabirito +150-180 μm _W02	4,70692E-05	59,83°	155,84	112,67	61,11°
Quartzo +150-180 μm _W01	4,28924E-05	46,11°	214,66	105,26	44,58°
Quartzo +150-180 μm _W02	4,28924E-05	47,28°	203,86	105,26	47,44°

5. Conclusão:

As medidas geradas pelo equipamento do ângulo de contato entre as duplicatas são bastante confiáveis por suas proximidades. A leitura e metodologia aplicada para materiais porosos se apresentaram pouco mais complexas do que pelo método estático (goniômetro Hamé-Hart). A técnica de ascensão capilar e a aplicada ao tensiômetro KRUSS.

6. Agradecimentos:

Meus sinceros agradecimentos são para a minha orientadora Marisa Bezerra de Mello Monte, ao Cláudio Luiz Schneider, ao Juan Carlos Guerrero e Isabella Cesário Amaral pelo acompanhamento das análises e discussões dos resultados. Ao financiamento do CNPq e ao CETEM pela concessão da minha bolsa de pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

BALTAR, C. A. M., **Flotação no Tratamento de Minério**. 1ed. Recife, Pernambuco, Brasil: Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Pernambuco, 2008, p.35-73.

GUERRERO, J., B., VIEGAS, T., Y. MONTE, M., B. **Técnicas de superfície para desenvolvimento de novos processos em rochas fosfáticas**. Relatório Final de Bolsa PCI elaborado para o CETEM, 2012, 7 p.

LIMA, R.M.F.; LUZ, J. A. M., Medida de Ângulo de contato. In: SAMPAIO, J. A. *et. al.* **Tratamento de Minérios Práticas Laboratoriais**. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ< Brasil: Centro de tecnologia Mineral, 2007, p.491-503.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Sílvia Cristina A. **Tratamento de Minérios**. 5ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil Centro de Tecnologia Mineral, 2010, p. 143, 331, 332, 333,

SHAW, D. J., tradução: MAAR, J. H., **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo, SP, Edgar Blücher Ltda, 1975.

SIEBOLD, A.; WALLISER, A.; NARDIN, M.; OPPLIGER, M.; SCHULTZ, J. Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface of Solid Particle Surface, **Journal of Colloid and Interface Science** 186, 60–70 (1997)

SUBRAHMANYAN, T. V.; MONTE, M. B. M.; MIDDEA, A.; VALDIVIEZO, E.; LINS, F.F. Contact Angle of Quartz by Capillary Penetration of Liquids and Captive Bubble Techines, **Minerals Engineering** Vol 12. No 11, pp. 1347 – 1357, 1999

TEXEIRA, V. G., *et al.*, **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova, vol 24 n°6,808-818, 2001. Acessado em 08.03.2013: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6791.pdf>

VIEGAS, T. Y. e MONTE, M. B. M. **Estudo do ângulo de contato da apatita e calcita na presença de lauroyl sarcosinato de sódio pelo método de ascensão capilar**. 2012, Rio de Janeiro. XX JIC – CETEM.