

ESTUDO DO ÂNGULO DE CONTATO DA APATITA E CALCITA NA PRESENÇA DE LAUROYL SARCOGINATO DE SÓDIO PELO MÉTODO DE ASCENSÃO CAPILAR.

Tiago Yparraguirre Viegas

Aluno de Graduação da Eng^a Química, 4^o período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: julho de 2011 a julho de 2012
tviegas@cetem.gov.br

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientador, Eng^a. Químico, D.Sc.
mmonte@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

O processo de flotação é amplamente utilizado na indústria para separar o mineral de interesse da ganga com o intuito de produzir um concentrado rico desse mineral. A flotação baseia-se em um processo físico-químico, onde as partículas hidrofóbicas são aderidas às bolhas de ar sendo carregadas à superfície. Já que esse processo é intimamente relacionado à interface sólido-líquido-gás, a importância de se determinar o ângulo de contato (θ°) entre essas interfaces é essencial para a flotação (WARK; COX 1934). Ângulos de contato podem ser medidos por observações diretas do ângulo formado entre uma gota ou bolha de ar que repousa sobre uma superfície sólida polida (medida estática) ou por pela velocidade de ascensão de um líquido (polar ou apolar) que atravessa um capilar preenchido com o sólido em pó empacotado. Contudo, em um contexto real de flotação, as superfícies das amostras minerais dificilmente cumprem os requisitos para medidas estáticas e então o método de ascensão capilar (MAC) é preferível, já que este também considera a irregularidade da superfície (CHAU 2009).

2. OBJETIVOS

Neste estudo objetivou-se avaliar a seletividade do N-lauroyl sarcosinato de sódio como coletor no sistema fluorapatita/calcita em presença de amido. Para tal finalidade, foram realizados estudos de molhabilidade e de potencial zeta de amostras de calcita e de fluorapatita, em diferentes tratamentos experimentais. O cálculo do θ° pelo método de ascensão capilar foi determinado pela equação de Washburn modificada para massa.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras e Reagentes

Os minerais usados neste estudo foram quartzo, calcita e fluorapatita com pureza maior a 99,5%. As amostras foram cominuídas e classificadas para obtenção das frações -150 +105 μ m e -38 μ m, as quais foram usadas nas determinações de ângulo de contato e potencial zeta, respectivamente. Água deionizada (18M Ω , Milli-Q) foi utilizada em todos os procedimentos experimentais. Inicialmente, todas as amostras foram lavadas com uma solução de KOH 1M e a seguir, lavadas exaustivamente com água MilliQ até obtenção de um valor de pH neutro no sobrenadante. O coletor testado foi o N-lauroyl sarcosinato de sódio P.A., de fórmula C₁₅H₂₈NNaO₃, que possui grupo funcional N-metil glicina ligado a uma cadeia carbônica de 12 átomos. O amido de milho, usado como depressor de carbonatos, AMIDEX 3001, foi ainda gelatinizado, conforme o procedimento de Louzada et al, ,

3.2 Medidas de Ângulo de Contato por MAC

Na validação da equação de Washburn modificada para massa, partículas de quartzo foram utilizadas. As medidas de ascensão capilar foram realizadas no tensiômetro Krüss K100. A amostra em pó foi pesada e compactada em um tubo cilíndrico até se obter 2 cm de altura da coluna de sólido compactado. O tubo (SH0810, Krüss, Alemanha) possui 50 mm de altura, 10 mm de diâmetro interno e um filtro poroso adicionado a sua extremidade inferior. As medições foram realizadas usando n-hexano e água. Os líquidos utilizados no experimento possuem os seguintes valores de tensão superficial, viscosidade e densidade respectivamente: para água,

68,7 mN.m⁻¹, 0,890 mN.m⁻².s e 1,00 g.cm⁻³ e para o n-hexano 18,4 mN.m⁻¹, 0,294 mN.m⁻².s e 0,655 g.cm⁻³.

Para avaliar a seletividade do N-lauroyl sarcosinato de sódio, as amostras de calcita e fluorapatita foram inicialmente condicionadas em uma solução de amido 10mg/L, em pH 10,5, por 5 min. A seguir, adicionou-se a solução de sarcosinato para se obter concentrações finais de 10mg/L, 20mg/L, 30mg/L e 40mg/L. O tempo de condicionamento do coletor foi de 5 min. O eletrólito usado foi uma solução de KNO₃ 10⁻³ M. O teor de sólidos foi de 10% e o Ph da suspensão mantido em 10,5. Após o condicionamento, as amostras foram filtradas e secadas em dessecador a vácuo.

3.3 Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano-ZS. A amostra foi estabilizada a 25°C por 60s antes de cada medição. A variável estudada foi a concentração de sarcosinato no potencial zeta da calcita e da apatita, em pH 10,5. O procedimento experimental para o condicionamento das partículas foi o mesmo apresentado no item 3.2.

3.4 Medidas de Tensão Superficial

A tensão superficial das soluções foi determinada no tensiômetro Krüss K10T, pelo método do anel. As concentrações das soluções de sarcosinato variaram de 10⁻⁴ M até 3x10⁻²M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção da equação de Washburn modificada (m² em função de 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 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:

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

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 hexano, líquido apolar, não molha a superfície hidrofílica. O oposto corre 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 1 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.

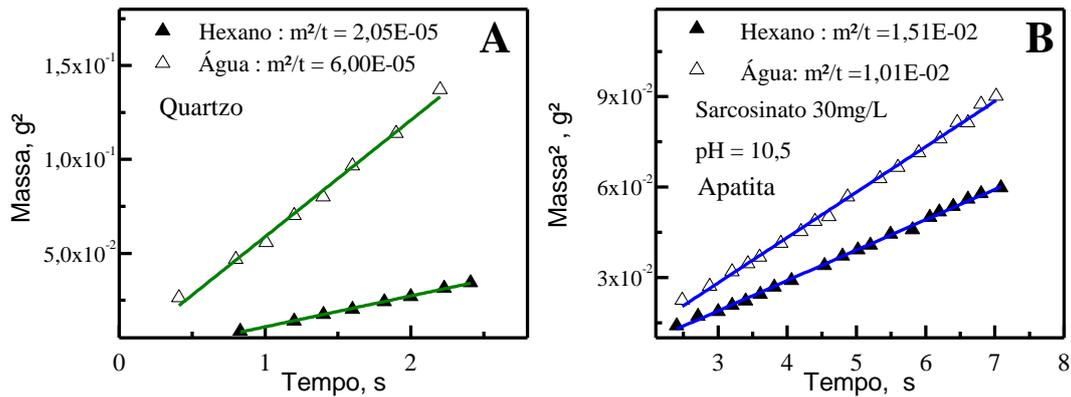


Figura 1. Taxas de molhabilidade do quartzo puro (A) e apatita hidrofobizada (B).

4.2 Ensaios de Ângulo de Contato, Potencial Zeta e Determinação da CMC.

A Figura 2A mostra os ângulos de contato obtidos para a fluorapatita e calcita tratadas previamente com amido e a seguir, condicionadas em concentrações de sarcosinato diferentes. Os resultados sugerem que a superfície da fluorapatita pôde ser hidrofobizada por este surfactante. Por outro lado, o sarcosinato não mostrou adsorção significativa na calcita devido a forte competição com o amido, indicando que a adsorção deste último na superfície da calcita é mais intensa. Os resultados mostraram que nesse sistema de reagentes a fluorapatita poderia ser separada seletivamente da calcita por flotação. A fluorapatita hidrofóbica faria parte do flutuado, enquanto a calcita hidrofílica comporia o afundado. A Figura 2B mostra os resultados do ensaio de determinação da CMC do surfactante utilizado neste estudo. A CMC obtida foi próxima a $8,8 \text{ g/L}$ ($3 \times 10^{-2} \text{ M}$) e portanto muito distante das concentrações utilizadas. Comprovou-se então que não houve perturbação nos resultados de ângulo de contato devido à formação de micelas.

Os gráficos de potencial zeta em função da concentração de sarcosinato a pH 10,5 estão representados na Figura 3. A apatita possuiu uma mudança de potencial zeta mais intensa na faixa mais concentrada de surfactante, o que sugere a adsorção em sua superfície de sarcosinato, que possui carga negativa. Do mesmo modo, o potencial zeta da calcita se mostrou constante em toda a faixa de concentrações do coletor, o que indica que não houve adsorção deste. Além disso, a calcita apresentou valores de potencial zeta muito próximo a zero. Este resultado

corroborar os dados obtidos por Ofori Amankonah e Somansundaran (1999), que obtiveram um ponto isoelétrico para calcita próximo ao pH 10,5. Neste pH, há a formação de brucita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e íons CaOH^+ em sua superfície (CHEN; TAO, 2004), sendo estes últimos responsáveis pela carga positiva das partículas de calcita.

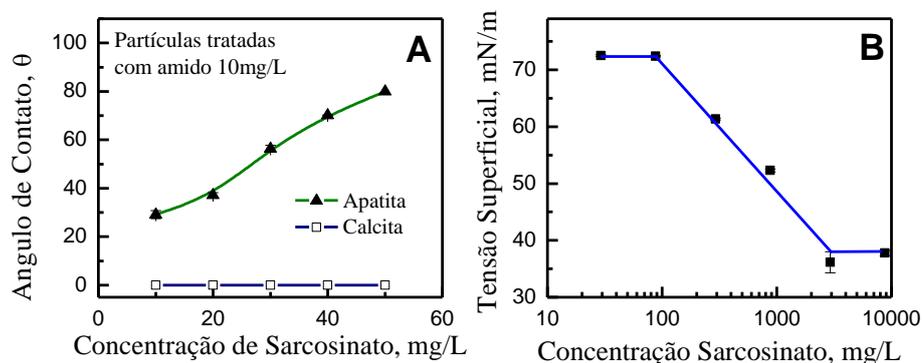


Figura 2. Ângulos de contato da fluorapatita e calcita quando condicionadas em diferentes concentrações de sarcosinato (A). Ensaios para determinação da CMC do N-lauroyl sarcosinato de sódio (B).

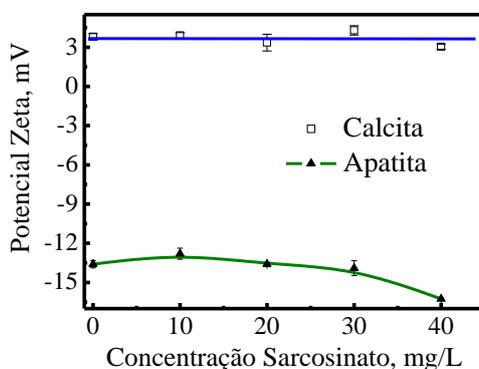


Figura 3. Potencial zeta da calcita e fluorapatita pela concentração de sarcosinato a pH 10,5. Conclui-se que o N-lauroyl sarcosinato de sódio em presença de amido se mostrou seletivo no sistema fluorapatita/calcita, adsorvendo somente no primeiro mineral. Além disso, a equação deduzida de Washburn modificada para massa se mostrou robusta para a determinação do ângulo de contato para diferentes minerais.

5. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao PIBIC/CNPq pelo apoio financeiro, à sua orientadora Dr^a. Marisa Bezerra de Mello Monte pela orientação, ao Dr. Juan Carlos Guerrero Barreto pela co-orientação e a química Debora Sanchéz pelo auxílio em experimentos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHAU, T.T.; A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. **Minerals Engineering** Vol 22 (2009) 213–219
- MARTINS, M. **Molhabilidade da apatita e sua influência na flotação**. 2009 120p Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil)
- OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P. Effects of dissolved mineral species on the electro-kinetic behavior of calcite and apatite **Colloids and Surfaces** 15 (1985) 335-353
- 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