

MEDIDAS DE ÂNGULOS DE CONTATO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS DE SÍLICA POR COMPRESSÃO DE MONOCAMADAS

G.M.S. Lucas e J.F. Oliveira*

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

*e-mail: oliveira@metalmat.ufri.br

RESUMO

A hidrofobicidade de partículas coloidais é um fenômeno de grande importância na análise de muitos fenômenos químicos de superfície importantes tais como aqueles inerentes aos processos de flotação, tratamento de água residual, e diversos outros relativos à indústria petroquímica e de cosméticos.

No presente trabalho investiga-se a hidrofobicidade de partículas coloidais condicionadas com diferentes concentrações de um surfatante catiônico. A técnica usada baseia-se no espalhamento de partículas nanométricas na interface ar-água usando uma cuba de Langmuir. O método fundamenta-se na correlação entre a pressão superficial crítica da monocamada de partículas e o ângulo de contato que elas apresentam em relação à superfície líquida.

Com base nos resultados obtidos a partir das isotermas de pressão versus área ($\Pi - A$) e da determinação da pressão crítica de compressão das monocamadas, foram determinados valores de ângulos de contato para partículas de Aerosil OX-50 (40 nm) na faixa de 54° a 116° , dependendo da concentração do surfatante utilizada na etapa de condicionamento. As curvas de relaxamento de área das monocamadas com o tempo (A/A_0 versus tempo) foram utilizadas no estudo da estabilidade de espumas, fenômeno importante nos processos de flotação.

Palavras-chave: Hidrofobicidade, partículas coloidais, ângulo de contato, estabilidade de espumas.

INTRODUÇÃO

As cubas de Langmuir têm sido largamente utilizadas em estudos de moléculas polares de longa cadeia carbônica, tais como ácidos graxos e álcoois. Nos anos 80, com o ressurgimento do interesse em multicamadas de Langmuir-Blodgett, visando a construção de dispositivos eletrônicos e ópticos ou

membranas finas seletivas, expandiu-se o número de materiais estudados na formação de camadas moleculares. Um desdobramento natural da técnica foi sua aplicação ao estudo de monocamadas de partículas coloidais, em lugar do espalhamento de moléculas, em interfaces líquido-ar.

Dentre os diversos aspectos que têm atraído o interesse de pesquisadores da área de química de interfaces e sistemas coloidais para o desenvolvimento de estudos de monocamadas de partículas em cubas de Langmuir, a análise da molhabilidade de partículas, a partir de curvas do tipo Pressão Superficial (Π) versus Área Superficial (A), é um dos mais recentes. Clint e Taylor (1992) propuseram uma equação que associa a pressão superficial crítica da monocamada de partículas Π_c (mN/m) ao ângulo de contato (θ) formado entre as partículas e a superfície líquida.

Para partículas muito pequenas, menores que 10^{-6} m, o efeito da gravidade pode ser desprezado. Como resultado, o menisco da água permaneceria horizontal em torno da partícula (Clint and Taylor, 1992).

De acordo com a equação desenvolvida por Clint e Taylor, a energia livre por unidade de área necessária para remover as partículas mais hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) da interface para a fase gasosa é dada pela pressão crítica de compressão da monocamada e seria descrita pela equação (1).

$$\Pi_c = \frac{\pi \cdot \gamma_{LA} \cdot (1 + \cos \theta)^2}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (1)$$

Por outro lado, a energia necessária para forçar as partículas menos hidrofóbicas ($\theta < 90^\circ$) da interface para o seio da solução é dada por:

$$\Pi_c = \frac{\pi \cdot \gamma_{LA} \cdot (1 - \cos \theta)^2}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (2)$$

Esta energia livre é, portanto, igual à pressão crítica, Π_c , no ponto de inflexão, decorrente da ultrapassagem do limite de compactação hexagonal das partículas e o ângulo de contato de partículas

hidrofóbicas espalhadas sobre uma superfície líquida pode assim ser determinado a partir da curva de compressão $\Pi - A$. Este princípio é relevante para a análise do efeito de sólidos finamente divididos na estabilidade de espumas e emulsões (Clint and Taylor, 1992).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

A sílica coloidal utilizada no presente trabalho (Aerosil OX-50) é uma sílica amorfa e hidrofílica, produzida pela Degussa. As partículas de Aerosil OX-50 apresentam um tamanho médio de 40 nm e uma área superficial específica de 46 m²/g determinada pelo método de BET. Trata-se de uma sílica de alta pureza (> 99,8 % SiO₂), e, por isso, não houve necessidade da realização de uma etapa de purificação do material, antes da sua utilização. Também foi utilizado, nos estudos na balança de filme, o Aerosil R972 (Degussa), uma sílica hidrofóbica, cuja área superficial específica é de 110 m²/g (método de BET), sendo o tamanho médio das partículas de aproximadamente 16 nm. Trata-se de uma sílica igualmente de alta pureza (> 99,8 % SiO₂).

O surfatante catiônico empregado nas etapas de condicionamento do Aerosil OX-50 foi o CPB (*cetyl pyridinium bromide*), produzido pela Sigma, com pureza de 99,9 %. A água utilizada como subfase na balança de filme, assim como toda a água usada na preparação das soluções, era purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore. Todo o equipamento (cubas, placas e barreiras) era limpo com água Milli-Q, e em seguida com álcool etílico e acetona, ambos reagentes p.a. (Merck). Toda a vidraria utilizada era primeiramente lavada com potassa alcoólica (preparada com KOH a 85%, Reagen), e posteriormente com água Milli-Q.

Para os ajustes de pH foram preparadas soluções de NaOH (1x10⁻² e 1x10⁻³ M) e de HCl (1x10⁻² e 1x10⁻³ M), sendo ambos os reagentes fornecidos pela Vetec. O eletrólito utilizado nas etapas de condicionamento foi o NaCl, da Reagen, com pureza de 99,9%. O solvente de espalhamento escolhido foi o clorofórmio, da Aldrich, com alto grau de pureza.

Métodos

Para obtenção das isotermas Π (mN/m) versus A (cm²) e das curvas de relaxamento de área da monocamada A/A_0 versus tempo (min) foi utilizada uma cuba de Langmuir KSV 5000 da KSV Instruments, Finlândia, com barreiras móveis de compressão

totalmente controladas por computador. A cuba é de Teflon com área efetiva de 450 x 150 mm², acoplada a um banho termostático. Uma alíquota de 1 ml de cada amostra, contendo 18 mg de partículas hidrofóbicas de Aerosil OX-50 (previamente condicionadas) ou de Aerosil R972, era cuidadosamente espalhada sobre a superfície líquida, com o auxílio de uma seringa hipodérmica de vidro de 5 ml (Yale) e uma agulha (21G x 1"). Após a evaporação do solvente de espalhamento (clorofórmio), dava-se início à compressão da monocamada pelas barreiras com uma velocidade constante de 20 mm/min, até que a isoterma se completasse. A temperatura era mantida constante a 25°C com o auxílio do banho termostático. A descompressão era, então, realizada, após a obtenção da isoterma, com a mesma velocidade da compressão. Para a obtenção das curvas de relaxamento, a pressão era mantida constante em 10 mN/m, aplicando-se uma velocidade de 3 mm/min para deslocamento das barreiras.

O condicionamento prévio do Aerosil OX-50, para obtenção de partículas com diferentes graus de hidrofobicidade, era realizado para uma quantidade de Aerosil em becher de 500 ml, onde adicionava-se cerca de 250 ml de solução de CPB na concentração de interesse. A solução era mantida sob agitação constante por um período de 2 horas, ajustando-se o pH para 9,0 em intervalos de 15 minutos, sempre à temperatura ambiente. Em seguida era colocada em repouso por cerca de 30 minutos e filtrada a vácuo, lavando-se com água várias vezes antes da secagem em estufa pré-aquecida a 105°C por cerca de 30 minutos. Exatos 90 mg de cada amostra foram pesados em pequenos balões volumétricos (5 ml) e avolumados com clorofórmio, apenas instantes antes do início de cada teste na balança de filme, objetivando-se, assim, garantir a integridade das interações partícula-surfatante.

A Figura 1 exemplifica uma isoterma $\Pi - A$ típica para a determinação da pressão superficial crítica, Π_c , obtida a partir do espalhamento e da compressão de uma monocamada de partículas hidrofobizadas do Aerosil OX-50, onde são representadas as duas tangentes, cuja interseção resulta no valor de Π_c .

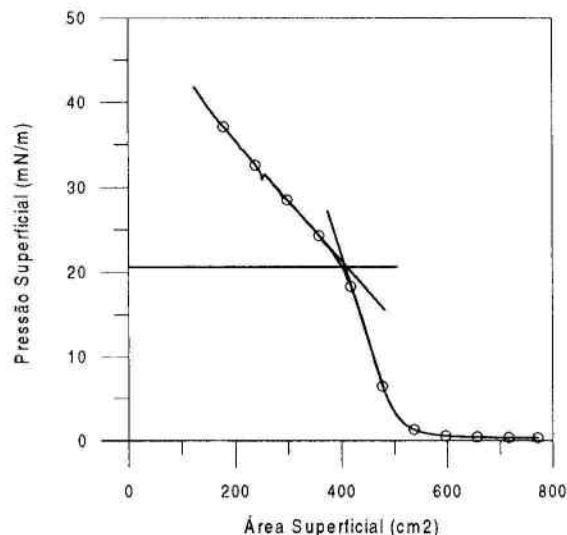


Fig. 1. Isoterma de pressão superficial (mN/m) versus área superficial (cm²) para uma monocamada de partículas hidrofobizadas do Aerosil OX-50, espalhadas com clorofórmio sobre uma subfase de água purificada pelo sistema Milli-Q. As tangentes representadas encontram-se na coordenada onde a pressão superficial é considerada crítica (Π_c).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação da Hidrofobicidade

Esta parte do estudo dedicou-se à obtenção das isotermas $\Pi - A$ para determinação dos valores de pressão superficial crítica, Π_c , que possibilitaram o cálculo dos ângulos de contato das diferentes amostras de partículas de sílica. Isto foi possível através da utilização da técnica de espalhamento de partículas sólidas em cubas de Langmuir (Hórvölgyi et al., 1993).

As isotermas $\Pi - A$ obtidas através do espalhamento de 1 ml de cada suspensão contendo 18 mg do Aerosil OX-50, pré-condicionadas em diferentes concentrações de CPB (1.10^{-5} e 1.10^{-4} M, respectivamente), e de 0.1 ml do Aerosil R972, são apresentadas na Figura 2.

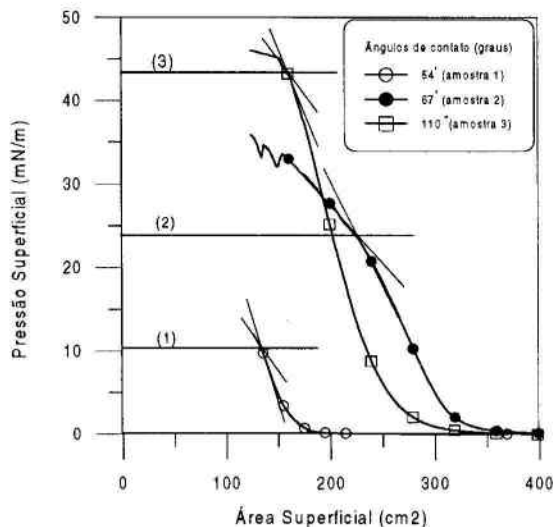


Fig. 2. Isotermas $\Pi - A$ para duas amostras do Aerosil OX-50, previamente condicionadas com solução 7.10^{-6} e 1.10^{-4} M de CPB (amostras 1 e 2, respectivamente) e do Aerosil R972 (amostra 3), espalhadas com clorofórmio sobre uma superfície de água com pH natural de 5,8, comprimidas a velocidade constante de 20 mm/min e temperatura de 25 ± 1 °C.

Admitiu-se, para o cálculo dos valores de ângulo de contato, que não deveria ocorrer significativa dessorção das moléculas do surfatante da superfície das partículas para a fase líquida (Yaminsky and Yaminskaya, 1995), e que, portanto, a tensão superficial da água pode ser considerada como a mesma para a água pura a 25 °C, isto é, 72,0 mN/m.

A isoterma correspondente ao espalhamento do Aerosil R 972 (amostra 3) é apresentada também em Figura 2. Por referir-se a uma sílica já hidrofóbica, espera-se um baixo grau de agregação de suas partículas primárias. Esta amostra foi estudada para fins de comparação com o Aerosil OX-50, que foi condicionado e hidrofobizado em laboratório.

Os valores de ângulo de contato das amostras 1 e 2 foram calculados utilizando-se a equação (2), já que tratavam-se de partículas condicionadas em concentrações relativamente baixas do surfatante, enquanto o da amostra 3 foi calculado pela equação (1), conforme apresentado na Tabela I.

Tab. I. Valores dos ângulos de contato das partículas do Aerosil OX-50, pré-condicionadas com CPB em duas concentrações diferentes, e do Aerosil R972, obtidos a partir da determinação de Π_c nas isotermas $\Pi - A$.

| Amostra | Π_c (mN/m) | θ (°) |
|-----------|----------------|--------------|
| 1 (OX-50) | 11,0 | 54 |
| 2 (OX-50) | 24,0 | 67 |
| 3 (R972) | 43,0 | 110 |

Estabilidade das Monocamadas

Visando uma melhor compreensão do comportamento de partículas hidrofóbicas na interface líquido-ar, foram realizados testes de relaxamento de área de monocamadas do Aerosil OX-50 e do R972 analisados até esta etapa. Desta forma, foram preparadas monocamadas de forma análoga às das isotermas $\Pi - A$, que eram em seguida comprimidas até atingir-se a pressão de 10 mN/m (Fig. 3), valor de pressão superficial em que as monocamadas analisadas encontram-se já na fase de compactação hexagonal. Esta técnica foi anteriormente utilizada com sucesso na determinação da estabilidade de monocamadas de surfatantes (Avila et al., 1999)

As monocamadas das amostras 1 e 2, referentes a partículas pouco hidrofóbicas ($\theta < 90^\circ$), acarretaram monocamadas menos estáveis que a amostra 3 de Aerosil R972. Sendo aquelas formadas de partículas que apresentam menores valores de energia livre (Π_c) na monocamada, têm maior facilidade para serem deslocadas da interface no sentido da fase aquosa.

A amostra 3 foi, de fato, a que apresentou uma monocamada mais estável. No entanto, trata-se de uma sílica cujas características diferem sensivelmente das demais quanto às suas propriedades interfaciais, a monocamada sendo constituída de partículas que não foram hidrofobizadas via adsorção física, e sim via adsorção química. Tais reações caracterizam-se por interações reagente-substrato altamente estáveis (Aveyard et al., 1992).

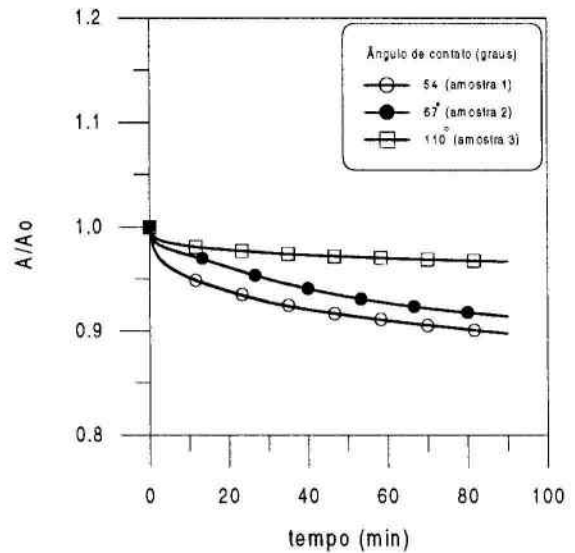


Fig. 3. Curvas de estabilidade para monocamadas de partículas do Aerosil OX-50 (previamente condicionadas em diferentes soluções de CPB) e Aerosil R972, espalhadas com clorofórmio sobre uma superfície de água com pH igual a 5,8 e submetidas a uma pressão superficial constante de 10 ± 1 mN/m.

CONCLUSÕES

As isotermas de pressão bidimensional versus área ($\Pi \times A$) para sistemas de partículas coloidais hidrofóbicas, permitem a medição do ângulo de contato pela determinação da pressão crítica de compressão da monocamada.

O comportamento das curvas de relaxamento de área das monocamadas, ou seja, A/A_0 versus tempo, bem como a determinação da hidrofobicidade pela compressão de monocamadas são ferramentas que podem contribuir para o estudo dos fenômenos que governam a estabilidade de sistemas envolvendo espumas e emulsões.

A aplicabilidade desse tipo de análise como instrumento adequado para a análise de alguns fenômenos químicos de interface foi confirmada, podendo a técnica ser utilizada para a compreensão de importantes processos industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aveyard, R., Binks, B.P., Carr, N., Cross, A.W., Gray, G.W., Kilvert, P.V.A., "Effects of molecular structure on the stability of insoluble monolayer", *Colloids and Surfaces*, *Colloids and Surfaces*, v. 65, pp. 29-42, 1992.
- Ávila L.V.N., Saraiva S.M. e Oliveira J.F., "Stability and collapse of monolayers of stearic acid and the effect of electrolytes in the subphase". *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154, 209-217, (1999).
- Clint, J.H., Taylor, S.E., "Particle size and interparticle forces of overbased detergents: a Langmuir trough study", *Colloids and Surfaces*, v. 65, pp. 61-67, Nov. 1992.
- Hórvölgyi, Z.; Máté, M.; Dániel, A.; Szalma, J., "Wetting behaviour of silanized glass microspheres at water-air interfaces: a Wilhelmy film balance study", *Colloids and Surfaces*, v. 156, pp. 501-508, 1999.
- Hórvölgyi, Z.; Németh, S.; Fendler, J.H., "Spreading of hydrophobic silica beads at water-air interfaces", *Colloids and Surfaces A*, v. 71, pp. 327-335, Feb. 1993.
- Yaminsky, V.V., Yaminskaya, K.B., "Thermodynamics Analysis of Solute Effects on Contact Angles. Equilibrium Adsorption of Cationic Surfactants at Silica-Vapor and Silica-Water Interfaces", *Langmuir*, v. 11, pp. 936-941, 1995.