

MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO DE PARTÍCULAS DE APATITA PELO MÉTODO DE ASCENSÃO CAPILAR.

Marisa Martins¹, Laurindo de Salles Leal Filho¹

¹Universidade of São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Av Professor Mello Moraes, 2373 – Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo-SP, Brasil.

E-mail: marisa.martins@poli.usp.br, lauleal@usp.br

RESUMO

Ângulo de contato (θ) de apatita, antes e depois da adsorção de oleato de sódio, foi determinado através de medidas da velocidade de percolação da água através de um leito de partículas (44 - 100 μm) empacotadas em um tubo de vidro. A velocidade de ascensão foi medida pelo ganho de massa adquirido pelo leito de partículas ao ser percolado pelo líquido. Tal variável foi monitorada em função do tempo através de uma eletrobalaça (tensiômetro Krüss K12). Esta metodologia mostrou ser exequível, visto que produziu resultados reprodutivos e coerentes: quanto maior a concentração de oleato de sódio utilizada nos ensaios de adsorção, maior foi magnitude de θ obtida pelos procedimentos de medida. Quando se mediu o ângulo de contato de partículas de apatita que apresentavam mais baixa hidrofobicidade (θ próximo de zero), verificou-se que a água era o líquido mais adequado para se determinar a constante de empacotamento (c). Por outro lado, para partículas que apresentavam mais alta hidrofobicidade (θ próximo de 90°), os resultados obtidos foram bastante próximos, independentemente do líquido utilizado na determinação de c . Experimentos de microflotação foram realizados com apatita, na presença de oleato de sódio, para confirmar sua hidrofobicidade. Os resultados indicaram uma relação de causa-efeito entre altos ângulos de contato e alta flotabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: flotação; ângulo de contato; apatita.

ABSTRACT

Contact angles (θ) of apatite, before and after adsorption of sodium oleate, were determined by measuring the rising rate of water through a bed of particles (44 - 105 μm) packed into a glass tube. The rising rate was determined by the mass gain due to wicking of the liquid, monitored by an electrobalance (tensiometer Krüss K12). This method proved to be feasible, since it produced reproducible and realistic results: the higher was concentration of sodium oleate, the higher was the magnitude of contact angle. When measuring constant c for particles of apatite which exhibited low value of θ , water proved to be a more suitable liquid to be used in the measurements. Conversely, for particles which exhibited high values of θ , either water or n-hexane proved to be suitable to be used in the measurements of c . Flotation experiments were carried out with apatite, in the presence of sodium oleate, in order to confirm their hydrophobicity. The results indicated a cause-effect relationship between high contact angles and high flotation response.

KEY-WORDS: flotation; contact angle; apatite.

1. INTRODUÇÃO

Considerando um sistema composto por partículas minerais e bolhas de ar dispersas em meio aquoso, define-se ângulo de contato (θ) como sendo o ângulo formado entre uma bolha de ar e a superfície de uma partícula, medido através da fase aquosa, conforme indicado na figura 1 (Leja 1982).

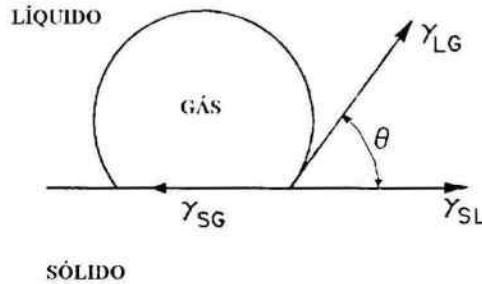


Figura 1 - Representação do ângulo de contato entre uma bolha de ar e um sólido disperso em um líquido (Leja 1982).

De acordo com a equação de Young (equação 1), a magnitude de θ está relacionada à energia livre interfacial por unidade de área (γ) das três interfaces envolvidas no fenômeno de espalhamento de uma bolha de ar sobre a superfície de uma partícula sólida que se encontra imersa em um meio aquoso: interface sólido/líquido (γ_{SL}), interface sólido/gás (γ_{SG}) e interface líquido/gás (γ_{LG}). Quanto maior a tendência da água se espalhar sobre a superfície da partícula, menor será a magnitude do ângulo de contato. Deste modo, partículas que apresentam afinidade pela água (hidrofilicas) apresentarão θ igual ou próximo de zero. Por outro lado, quanto maior a magnitude de θ , maior será a afinidade da superfície do sólido por bolhas de ar. Tal propriedade é denominada hidrofobicidade (Leja, 1982).

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

A magnitude de θ influencia o desempenho de operações unitárias de tratamento de minérios onde a molhabilidade de minerais pelo meio aquoso influencia seu desempenho, como é o caso da flotação (Fuerstenau e outros, 1985) e desaguamento (Stroh e Stahl, 1991). Na flotação, as bolhas de ar que escoam através da suspensão aquosa colidem e aderem a partículas que exibem θ acima de um certo valor crítico (θ_c), removendo-as para a camada de espuma. Partículas que exibem $\theta < \theta_c$ permanecem na suspensão e afundam, visto que colidem com as bolhas, mas não aderem às mesmas (Crawford e Ralston, 1988).

A determinação do ângulo de contato de minerais pode ser executada através de medida direta, utilizando-se um goniômetro de contato. Tal técnica, via de regra, demanda cristais com tamanho muito superior ao das partículas minerais usualmente processadas em usinas de flotação. Para se medir θ de tais partículas minerais, faz-se mister utilizar medições indiretas, como aquelas baseadas na ascensão capilar de líquidos em leitos de partículas que exibem diâmetro dentro da faixa de tamanho desejada. Uma extensiva revisão bibliográfica sobre métodos para medidas de θ foi executada por Neumann e Good (1979).

Para determinar ângulo de contato através da ascensão capilar, adota-se a abordagem que Washburn (1921) utilizou para descrever o movimento do menisco de um líquido (de viscosidade η e tensão superficial γ) percolando um capilar de raio r em fluxo laminar e regime estacionário (equação 2).

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

Onde:

h= altura de ascensão do menisco do líquido no capilar;

t= tempo decorrido para se atingir a altura h;

θ = ângulo de contato de avanço.

O objetivo do presente trabalho foi usar o método de ascensão capilar para medidas de ângulo de contato de partículas de apatita que tiveram suas superfícies modificadas pela adsorção de oleato de sódio. Experimentos de microflotação foram realizados com o intuito de se obter uma relação qualitativa entre ângulo de contato e flotabilidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Soluções de oleato de sódio foram obtidas a partir da saponificação do ácido oléico (Synth). Estas soluções eram preparadas diariamente para evitar degradação microbiológica. Para reguladores de pH foram utilizados NaOH 10% p/v e HNO₃ concentrado.

A água utilizada na preparação das soluções e nas medidas de ângulo de contato foi previamente destilada e deionizada, apresentando uma tensão superficial de 72,8 dyn/cm, em 20°C. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

2.2. Obtenção e Preparação da Amostra Mineral

Cristais bem definidos de fluorapatita, provenientes de Ipirá-BA, foram cominuídos e peneirados para se obter a fração -105+44 μ m, que foi purificada através de separação densitária. O produto afundado em bromofórmio ($d = 2,8$) foi exaustivamente lavado com álcool etílico, água destilada e secado em temperatura inferior a 40°C. Difração de raios X foi utilizada para certificar sua pureza.

A amostra foi ainda tratada com HNO₃ e lavada diversas vezes, até que o pH do efluente atingisse o valor da água deionizada (pH = 5,9) usada inicialmente. Depois de seca em temperatura inferior a 40°C, foi estocada em um frasco de vidro.

Para as medidas de ângulo de contato, as partículas de apatita tiveram suas superfícies modificadas pela adsorção de oleato de sódio (OIS) nas concentrações 5, 15, 25 e 75 mg/L. Assim, 30 g da amostra eram condicionadas com a solução de OIS (pH = 10,5 e a 25°C) por 1 minuto e, em seguida, com água deionizada por 2 minutos.

2.3. Medidas de Tensão Superficial

A tensão superficial dos líquidos utilizados nas medidas de ângulo de contato - água deionizada e hexano - foram determinadas no tensiômetro K12, fabricado pela Krüss, pelo método de Wilhelmy. As medidas foram executadas em triplicata a 20°C. O método utiliza uma placa de platina de geometria definida e superfície rugosa. A borda inferior da placa é colocada em contato com a superfície do líquido, que avança sobre a mesma, puxando-a para seu interior em decorrência da força de Wilhelmy (F_w). Tal força é contrabalançada e

medida pelo tensiômetro quando este retorna a placa a sua posição inicial (superfície do líquido). A tensão superficial do líquido é determinada automaticamente pelo aparelho através da equação 3. Para se usar tal equação, o valor de θ deve ser zero. A rugosidade e a limpeza cuidadosa da placa garantem este requisito (KRÜSS GmbH, 1994).

$$\gamma = \frac{F_w}{l \cos \theta} \quad (3)$$

Onde:

l = comprimento da placa molhada pelo líquido;

θ = ângulo de contato;

2.4. Medidas de Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em triplicata e a 20°C no tensiômetro Krüss K12, pelo método de ascensão capilar. Uma quantidade definida da amostra (3,000 g) era cuidadosamente empacotada em um tubo cilíndrico de vidro, fechado em sua extremidade inferior por um filtro (vidro sinterizado). O tubo era colocado em contato com a superfície do líquido teste, sendo a velocidade de ascensão medida pela massa adquirida pelo leito de partículas ao ser percolado pelo líquido, em função do tempo. Tal massa era monitorada por uma eletrobalança. O ângulo de contato foi automaticamente determinado pela equação de Washburn modificada (equação 4).

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c\rho^2\gamma \cos \theta}{\eta} \quad (4)$$

Onde:

m = massa de líquido absorvido;

t = tempo gasto para a absorção;

ρ = massa específica do líquido;

γ = tensão superficial do líquido;

η = viscosidade dinâmica do líquido;

θ = ângulo de contato de avanço;

c = constante.

O leito de partículas empacotado pode ser descrito como um conjunto de n capilares de raio médio \bar{r} . Assim, o valor da constante c dependerá do tamanho das partículas, do grau de empacotamento e do tubo de vidro utilizado. Antes da medida do ângulo de contato, a constante c deve ser determinada, utilizando-se um líquido que molhe completamente as partículas ($\theta = 0^\circ$). Para tal intento, partículas de apatita sem prévia adsorção de oleato foram cuidadosamente empacotadas para garantir reprodutibilidade e utilizou-se hexano, por possuir baixa tensão superficial ($\gamma = 18,4$ dyn/cm), e também água, por ser capaz de molhar as partículas de apatita.

2.5. Ensaio de Microflotação

Ensaio de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond de 2,5 cm de diâmetro sob as seguintes condições: 1 g da amostra de apatita era condicionado com solução de oleato de sódio (nas concentrações 0, 5, 15, 25, 50 e 75 mg/L; pH=10,5 e a 25°C) por 1 minuto. Após condicionamento, flotação foi realizada durante o período de 1 minuto com uma vazão de gás nitrogênio de 54,6 cm³/min. Os produtos flotado e

afundado foram secos e pesados. Os ensaios foram feitos em triplicata e a flotabilidade (recuperação) foi assumida como sendo a razão entre a massa do produto flotado e a massa da alimentação, multiplicada por 100.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Valores de tensão superficial dos líquidos (água e hexano) medidos através do método de Wilhelmy foram idênticos aos valores obtidos na literatura, que são considerados nos cálculos efetuados pelo software do tensiômetro K12, conforme ilustram os resultados da tabela I. Deste modo, concluiu-se que a água deionizada e o hexano utilizados apresentam pureza analítica.

Tabela I: Tensão superficial de água e hexano (20°C)

Líquido	Tensão Superficial (dyn/cm)	
	Valor Medido	Valor Obtido na Literatura
Hexano	18,4 ± 0,0	18,4
Água	72,8 ± 0,0	72,8

O primeiro passo experimental para se determinar o ângulo de contato por percolação de líquidos através de leito de partículas consiste no cálculo da constante c , que se refere à compactação do referido leito. Para a execução deste intento, faz-se uso da equação 4. Por outro lado, para que tal equação possa ser utilizada, é necessário que os líquidos molhem completamente as partículas, isto é, que seja satisfeita a condição $\theta=0^\circ$. Deste modo, trabalhou-se com água deionizada, devido ao fato da mesma ser capaz de fazer pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio existentes na superfície das partículas de apatita. Por isso, utilizou-se apatita sem prévia adsorção de oleato de sódio. Trabalhou também com o hexano que é indicado na literatura por apresentar uma baixa tensão superficial: 18,4 dyn/cm (Rullison, 1996?). Os valores da constante c que foram obtidos pela percolação de água e hexano no leito de partículas de apatita são apresentados na tabela II, onde se pode verificar que, embora ambos os líquidos tenham molhado completamente as partículas do leito, a velocidade de ascensão da água é 3,7 vezes maior que a do hexano, o que refletiu em valores mais altos de c .

Tabela II: Valores de C obtidos com hexano e com água deionizada (a 20°C).

Líquido	Velocidade de ascensão do líquido ($\times 10^{-2}$), g ² /s	Constante c ($\times 10^{-6}$), cm ⁵
Hexano	1,8 ± 0,0	7,4404 ± 0,0499
Água	6,7 ± 0,0	9,2198 ± 0,0741

Conhecendo-se os valores da constante c , tornou-se possível realizar a determinação do ângulo de contato entre água e as amostras de apatita pré-tratadas com oleato de sódio. Os valores de θ obtidos, utilizando-se as constantes medidas com água (c_a) e com hexano (c_h), são apresentados na tabela III.

Tabela III: Ângulo de contato em função da concentração de oleato de sódio e constante c (a 20°C).

Concentração de Oleato de Sódio(mg/L)	Ângulo de contato (graus)	
	$c_a = 9,2198 \cdot 10^{-6}$ cm ⁵	$c_h = 7,4404 \cdot 10^{-6}$ cm ⁵
0	6 ± 1	n.a.
5	41 ± 1	21 ± 3
15	63 ± 1	55 ± 1
25	77 ± 1	74 ± 1
75	90 ± 0	90 ± 0

Observa-se na tabela III que, independentemente do líquido utilizado na determinação da constante c , a magnitude de θ cresce com o aumento da concentração de oleato de sódio utilizada nos ensaios de adsorção executados em etapa prévia a sua determinação. Esta constatação experimental indica que tal reagente é capaz de aumentar o caráter hidrofóbico das partículas de apatita. Além disto, observa-se que a diferença entre os valores de θ obtidos com c_a e c_b diminuem à medida que se aumenta a concentração de oleato de sódio. Tal comportamento sugere que o hexano somente é indicado para ser usado na determinação do ângulo de contato de sólidos que apresentam caráter hidrofóbico mais pronunciado, como é o caso das partículas de apatita condicionadas com 25-75 mg/L de oleato de sódio. Para sólidos que exibem menor caráter hidrofóbico, a água é mais indicada.

Os resultados de flotabilidade de apatita em função da concentração de oleato de sódio são apresentados na tabela IV, onde se pode observar que:

- Na ausência do coletor, a apatita apresentou baixa flotabilidade (3%). Sabendo-se que em tal condição o mineral apresenta θ próximo de zero, a baixa resposta à flotação somente pode ser explicada pelo arraste hidrodinâmico.
- A flotabilidade de apatita cresceu com o aumento da concentração de oleato de sódio, atingindo um valor máximo de 90% quando se executou a microflotação com uma concentração de coletor de 75 mg/L.

Tabela IV: Flotabilidade de apatita em função da concentração de oleato de sódio (pH=10,5 e 25°C).

Concentração de oleato (mg/L)	Flotabilidade (%)
0	3 ± 0
5	35 ± 2
15	55 ± 3
25	71 ± 1
50	80 ± 3
75	90 ± 2

O comportamento da flotabilidade da apatita versus ângulo de contato é ilustrado na figura 2 onde se pode verificar uma relação de causa-efeito entre altos ângulos de contato e alta flotabilidade.

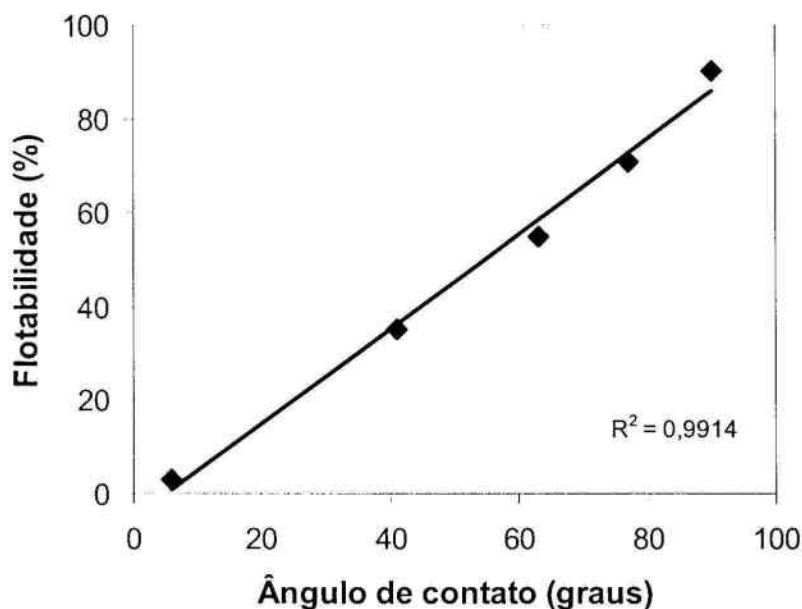


Figura 2 – Flotabilidade de apatita versus ângulo de contato.

4. CONCLUSÕES

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir que a metodologia utilizada para determinar o ângulo de contato (θ) da apatita através da ascensão capilar de água em leito de partículas mostrou ser exequível, visto que produziu resultados reprodutivos e coerentes: quanto maior a concentração de oleato de sódio utilizada nos ensaios de adsorção, maior foi magnitude de θ obtida pelos procedimentos de medida. Quando se mediu o ângulo de contato de partículas de apatita que apresentavam mais baixa hidrofobicidade (θ próximo de zero), verificou-se que a água era o líquido mais adequado para se determinar a constante de empacotamento (c). Por outro lado, para partículas que apresentavam mais alta hidrofobicidade (θ próximo de 90°), os resultados obtidos foram bastante próximos, independentemente do líquido utilizado na determinação de c . Uma relação de causa-efeito foi ainda observada entre altos ângulos de contato e alta flotabilidade do mineral com oleato de sódio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer a Láctea Aparelhos Científicos e Eletrônicos Ltda, na pessoa de seu diretor comercial João Carlos dos Santos, pelo empréstimo do porta amostra SH0610, utilizado nas medidas de ângulo de contato.

6. REFERÊNCIAS

Crawford, R.; Ralston, J. The influence of particle size and contact angle in mineral flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 1988, 23 (1/2), 1-24.

Fuerstenau, M.C; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. *Chemistry of flotation*. New York: AIME, 1985. p. 1-14: Surface phenomena.

KRÜSS GmbH. Processor tensiometer K12: users manual. Hamburg, 1994. 84p.

Leja, J. Surface chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press, 1982.

Neumann, A.W.; Good, R.J. Techniques of measuring contact angles. In: Surface and Colloid Science, ed. R.J. Good, and R.R. Stromberg. Plenum Press, New York, 1979, p. 31-91

Rullison, C. Wettability studies for porous solids including powders and fibrous materials. Charlotte: Krüss, [1996?]. Technical Note #302. Disponível em: <http://surfchem.co.kr/newapplications/pdf/7.pdf>. Acesso: 12 abr.2007.

Stroh, G.; Stahl, W. Basics of surfactant aided dewatering in mineral processing. In: International Mineral Processing Congress, 17, Dresden, 1991. Preprints. Freiberg, Poligraphischer Bereich, 1991, v.3, p. 287-300.

Washburn, E.W. The dynamics of capillary flow. Physical Review, 1921. v.17, n.3, p. 273-283.