

CAPÍTULO 28 – MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

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, cujos átomos presentes em suas células unitárias estão conectados entre si por meio de ligações químicas, tais como ligações covalentes polares e apolares, iônicas, metálicas e outras ligações mais fracas do ponto de vista energético.

A Figura 1 ilustra o retículo cristalino cúbico da esfalerita. Os átomos no interior do retículo encontram-se perfeitamente balanceados em termos energéticos, pois estão ligados a vários outros átomos vizinhos. Os átomos das extremidades, por não estarem ligados com átomos que estariam posicionados acima dos mesmos e lateralmente, possuem energia livre, dita energia superficial específica (J/m^2), que é maior nos átomos mais externos (menos balanceados). Para líquidos, usa-se o termo tensão superficial (N/m ou J/m^2).



Figura 1 – Retículo cristalino da esfalerita (ZnS , sistema cúbico, classe hexatetraédrica), evidenciando as ligações dos átomos entre si (modelo físico de F. Krantz, século XIX; acervo da Escola de Minas de Ouro Preto).

As ligações livres insaturadas das camadas superficiais de átomos surgem devido à existência da energia livre superficial, cuja magnitude determina a natureza, a peculiaridade superficial do mineral e a habilidade de o mesmo reagir com água e com as substâncias dissolvidas na água (íons, reagentes químicos). A manifestação mais visível da interação de um dado mineral com a água é a molhabilidade da superfície do mesmo, que é definida como a adsorção de íons e moléculas de água na interface mineral/água (Glembotskii *et al.*, 1972).

A chamada energia de coesão (específica) é decorrente da atração mútua entre as moléculas da mesma substância (água, por exemplo), oriunda de ligações químicas diversas, incluindo as de dipolos instantâneos de London-van der Waals (Leja, 1982). Formalmente, é definida como o trabalho necessário para romper uma coluna de seção transversal de área unitária em duas outras colunas com a mesma seção transversal, cujo valor é convertido em energia superficial. A adesão é a interação mútua exercida por moléculas em duas fases distintas (água e mineral). A Figura 2 ilustra os trabalhos de coesão de moléculas. Se a fase 1 possuir a mesma constituição da fase 2, ter-se-á coesão, caso tais fases sejam distintas, ter-se-á adesão.

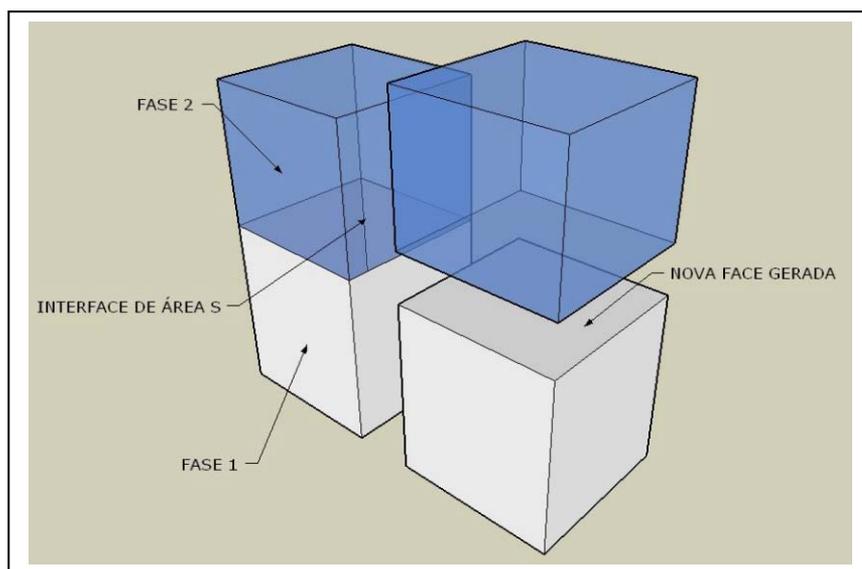


Figura 2 – Esquema de trabalho de coesão e de trabalho de adesão.

Da mesma forma, quando uma coluna é composta pelo empilhamento de duas fases diferentes, 1 e 2, insolúveis entre si, em uma seção de contato igual a 1 m^2 , separados pela interface, tem-se, segundo Dupré como trabalho de adesão (W_A).

Para um líquido puro, o trabalho de coesão (específica) é dado pela expressão da Equação [1].

$$W_C = 2\gamma_0 \quad [1]$$

onde:

γ_0 tensão superficial.

Para um líquido que contém um componente de superfície ativa, o trabalho para criar as duas superfícies novas é igual à variação da energia livre interfacial, dada pela Equação [2].

$$W_C = 2(\gamma_0 + \mu_i \Gamma_i) = 2\gamma \quad [2]$$

μ_i potencial químico da espécie i ;

Γ_i adsorção de espécie i ;

γ tensão interfacial.

No caso de a interface gerada ser do tipo líquido/gás, a interface comumente se diz superfície e a energia é referida como energia superficial (específica, em J/m^2) ou tensão superficial (γ). Resumindo, a energia livre superficial é o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível (Shaw, 1975).

O trabalho de adesão (W_A) é definido como o trabalho requerido para remover o líquido da superfície sólida. Consiste de três componentes relacionadas na Equação [3].

$$W_A = W_I + W_H + W_D \quad [3]$$

onde:

W_I energia de ionização, proveniente de forças atrativas coulombianas na superfície sólida;

- W_H energia de ligação de hidrogênio, proveniente de forças coordenadas, interação de dipolo do solvente com a superfície sólida;
- W_D energia de dispersão, proveniente da interação do solvente com dipolos induzidos na superfície do sólido (interações de London-van der Waals).

O trabalho de adesão está relacionado à área interfacial unitária, que é igual à soma das energias superficiais unitárias menos a energia interfacial, como mostrado na Equação [4].

$$W_A = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{ls} \quad [4]$$

- γ_{lg} energia da interface líquido-gás;
- γ_{sg} energia da interface sólido-gás;
- γ_{ls} energia da interface líquido-sólido.

2. SÓLIDOS HIDROFÓBICOS E HIDROFÍLICOS

A condição essencial para que a água flua sobre a superfície de um dado mineral é que a força de adesão entre a água e o mineral exceda o trabalho de coesão da água. O primeiro estágio, na reação molecular, entre a água e a superfície mineral é a molhabilidade da superfície do mineral pela água, que ocorre no limite de três fases (sólido, líquido e gás).

O termo sólido hidrofílico denota o sólido que é completamente molhável pela água ou solução aquosa, enquanto sólido hidrofóbico denota uma molhabilidade parcial do mesmo pela fase aquosa.

Em flotação, a separação das partículas minerais presentes em uma polpa é feita pela adesão de bolhas de ar (fase gasosa) sobre a superfície das partículas hidrofóbicas, que são arrastadas para a superfície das células de flotação, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem em suspensão e, posteriormente, essas hidrofílicas serão removidas na polpa como rejeito.

Devido ao fato de a maioria dos minerais serem substâncias químicas polares, poucos são naturalmente hidrofóbicos. Carvão, grafita, molibdenita, enxofre, que são apolares, portanto, não têm afinidade com a água e sim com o ar (fase gasosa). A maioria dos minerais é hidrofílica, possuindo elevada

afinidade com a água. No Quadro 1 estão listados alguns minerais em função de sua polaridade.

O grau de polaridade dos minerais relacionados no Quadro 1 é crescente do grupo 1 para o grupo 5. Os minerais do grupo 1 (sulfetos e metais nativos) são fracamente polares, devido às suas ligações covalentes, comparadas às ligações iônicas dos carbonatos e sulfatos. O grupo 3 é subdividido em (a) e (b), pelo fato de os minerais do grupo 3 (a) se tornarem hidrofóbicos pela sulfetização da superfície dos mesmos.

Logo, para se efetuar a flotação da maioria dos minerais (óxidos, silicatos, carbonatos, etc.), faz-se necessária a adição de reagentes, denominados coletores (surfatantes), que se adsorvem na superfície de algumas espécies minerais, tornando-as artificialmente hidrofóbicas.

Quadro 1 – Classificação de alguns minerais quanto à polaridade.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
Galena	Barita	(a)	Hematita	Zircão
Covelita	Anidrita	Cerussita	Magnetita	Wilemita
Bornita	Gipsita	Malaquita	Goethita	Hemimorfita
Calcosita	Anglesita	Azurita	Cromita	Berilo
Calcopirita		Wulvenita	Ilmenita	Feldspato
Estibnita			Coríndon	Silimanita
Argentita		(b)	Pirolusita	Garnierita
Bismutinita		Fluorita	Limonita	Quartzo
Milerita		Calcita	Bórax	
Cobaltita		Witerita	Wolframita	
Arsenopirita		Magnesita	Columbita	
Pirita		Dolomita	Tantalita	
Esfalerita		Apatita	Rutilo	
Pentlandita		Scheelita	Cassiterita	
Realgar		Smithsonita		
Au, Pt e Ag nativos		Rodocrosita		
Cu		Siderita		
		Monazita		

Fonte: Wills, 1988.

3. MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES SÓLIDAS

O grau de molhabilidade de uma superfície sólida (mineral) é expresso qualitativamente pela magnitude do ângulo de contato (θ), que convencionalmente é lido através da fase líquida. Como ilustrado na Figura 3, o sólido 1 é liofóbico e o sólido 2 é liofílico. Se o líquido for a água, a nomenclatura pode ser detalhada para sólidos hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

A Equação [5] de Young descreve o equilíbrio das três fases.

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta \quad [5]$$

A Equação [6], desenvolvida por Dupré, descreve a variação unitária de energia no processo de deslocamento da água da superfície do sólido pela bolha (fase gasosa).

$$\Delta G = \sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LG}) \quad [6]$$

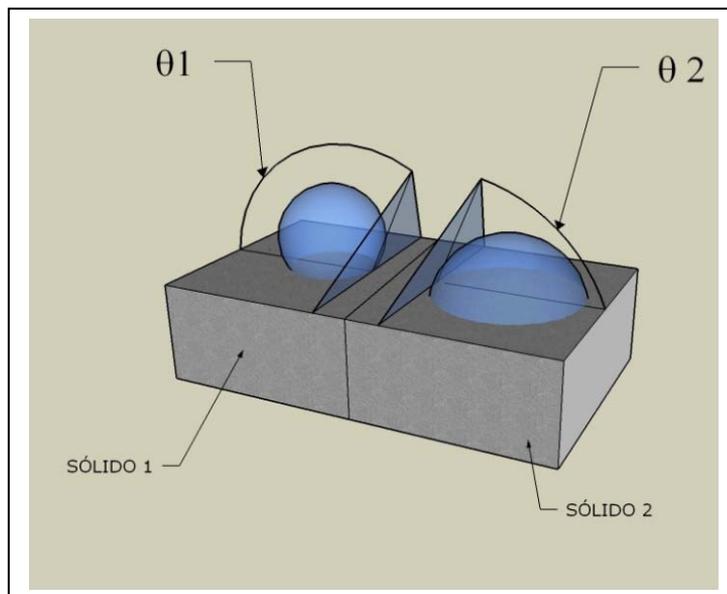


Figura 3 – Representação esquemática do contato entre uma gota de líquido e duas superfícies sólidas contíguas.

Em termos de ângulo de contato (Figura 4), tem-se:

$$\bullet G = \bullet_{LG}(\cos \theta - 1) \quad [7]$$

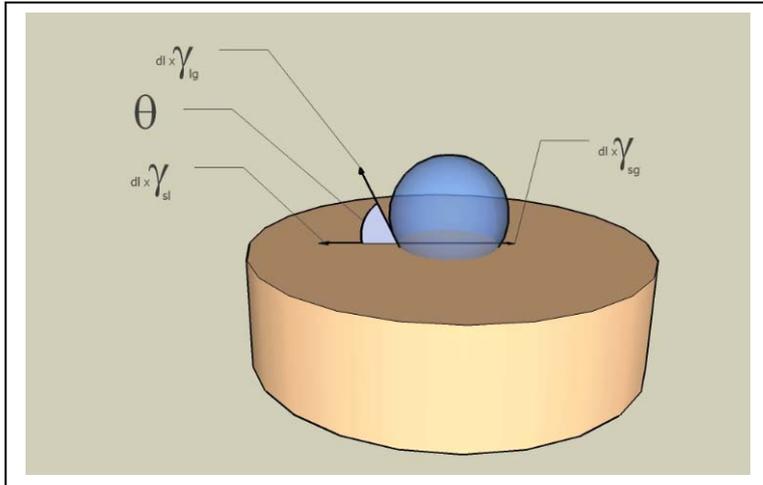


Figura 4 – Representação esquemática do balanço de forças interfaciais no contato entre uma bolha e um plano sólido imersos em um líquido.

Como tensão superficial é o módulo da força dividido pelo perímetro, é necessário multiplicá-la pelo arco elementar vetorial dl , para a correção formal do balanço de força, aspecto usualmente desprezado pelos livros-textos, como já ressaltava Leja (1982). Note-se também que, na Figura 4, o ângulo de contato foi corretamente atribuído, medindo-o através da fase líquida.

Conforme pode ser observado, segundo a Equação [7], o processo de ligação entre a superfície sólida e a bolha de ar é espontâneo para todo ângulo de contato finito, ou seja, quando o ângulo de contato for nulo, o sólido se mostrará completamente molhável. No outro extremo, com ângulo de 180° , observa-se ausência completa de umedecimento, o que é impossível na prática, pois sempre há uma certa atração sólido-líquido.

A variação de energia para o processo de ligação da bolha ΔG , pode também ser descrita em termos de trabalho de adesão, W_A , e trabalho de coesão, W_C , da água:

$$\Delta G = W_A - W_C. \quad [8]$$

Pelas Equações [7] e [8] fica claro que, para que a ligação entre a bolha de ar e a superfície do mineral ou sólido seja efetuada, a energia livre (ΔG) deve ser menor que zero, ou seja, o trabalho de adesão da água (W_A) tem que ser menor que o trabalho de coesão (W_C).

4. MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

Como mencionado anteriormente, a afinidade de uma superfície sólida com a água e com o ar pode ser medida pelo ângulo de contato, usando a Equação [7], que denota o grau de hidrofobicidade das espécies presentes em polpa e, desta forma, a possibilidade de separação entre as mesmas no processo de flotação.

A medida de ângulo de contato pode ser influenciada por alguns fatores (Shaw, 1975):

- (i) contaminação da superfície líquida, que provoca a diminuição do valor medido;
- (ii) maior grau de heterogeneidade das superfícies sólidas em relação às superfícies líquidas (rugosidade);
- (iii) efeito da histerese, quando o líquido está avançando sobre uma superfície sólida seca ou retrocedendo sobre a superfície do sólido já molhado. Os dois casos resultam em ângulos de contato diferentes, sendo menor o ângulo na condição de retrocesso, por causa da camada de líquido adsorvida residualmente sobre a superfície sólida previamente molhada.

A Figura 5 ilustra um aparato comum para medida de ângulo de contato, que consiste em fazer incidir a iluminação de uma fonte de luz, usando uma lente condensadora, sobre o contato da bolha de ar com a superfície polida do mineral ou sólido, que é colocada dentro de uma célula de vidro ótico (cubeta). Através da lente de projeção, a imagem da bolha em contato com a superfície do mineral é projetada sobre uma tela de vidro ou capturada por um sistema digital de imagem. O ângulo de contato é então medido por meio de transferidor ou de sistema computacional de análise morfológica.

Naturalmente, melhores resultados de medida são obtidos com fonte monocromática, sendo que devem ser tomados cuidados para que a absorção da energia do pincel luminoso não aqueça o sistema amostral, pois a adsorção e a tensão interfacial são dependentes da temperatura (KSV, s.d.).

Os programas de análise de imagem pode ser daqueles disponíveis no mercado, os quais incluem licença gratuita de utilização, ou vir acoplados ao aparato de medida (sistema dedicado), os quais possuem banco de dados interno, com perfis morfológico de gotas e bolhas. Para efeito de calibração, podem ser adquiridas lâminas de vidro litografadas com padrões óticos metrologicamente certificados.

Para medidas dinâmicas de ângulo de contato, deve-se usar um sistema com microseringa motorizada, a qual vai aumentando o volume da gota séssil por injeção controlada.

Ao se estudar, com o equipamento ilustrado na Figura 5, o efeito hidrofobizante de um dado coletor sobre um mineral (aqui suposto naturalmente hidrofílico), pode-se seguir as seguintes etapas para efetuar a medida de ângulo de contato.

Preparar uma Superfície Limpa do Mineral.

Montar o mineral em um briquete de baquelite e lixar a úmido até obter uma superfície plana. O polimento da superfície deverá ser efetuado sobre uma placa de vidro recoberta com um tecido fino, usando abrasivo não contaminado. Usar luvas de borracha para evitar contaminação da superfície mineral.

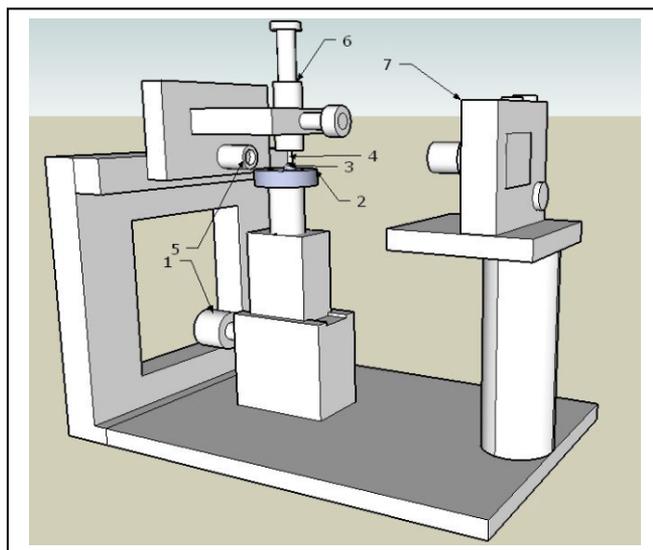


Figura 5 – Representação esquemática de um aparato de medida de ângulo de contato (goniômetro genérico).

Na Figura 5 tem-se: 1 – parafuso micrométrico para centralização da platina; 2 – platina com dispositivo de fixação da fase sólida; 3 – gota do líquido sobre a amostra sólida (método da gota séssil), ou bolha, caso a amostra esteja imersa em um líquido contido por cubeta de quartzo (não mostrada); 4 – tubo capilar; 5 – sistema de geração e colimação de feixe luminoso; 6 – seringa ou bureta automática; 7 – sistema de captura de imagem.

Fazer a Medida de Ângulo de Contato Zero na Água.

Colocar o mineral na célula. Fazer a imersão do mesmo em água destilada. Produzir uma bolha de ar na parte inferior de um capilar de vidro pelo deslocamento de ar dentro do mesmo. Pressionar a bolha sobre o mineral. Caso não seja observado nenhum contato da bolha com a superfície depois de 10 minutos, pode-se dizer que não existe contaminação da superfície do mineral (Figura 6a).

Adicionar a Solução de Coletor na Célula, na Concentração Desejada.

Fazer o mesmo procedimento descrito no item anterior. Medir os ângulos em ambos os lados da bolha (Figura 6b). Repetir essa operação, pelo menos, em mais duas posições sobre a superfície do mineral. O ângulo de contato será o valor médio de, pelo menos, seis determinações.

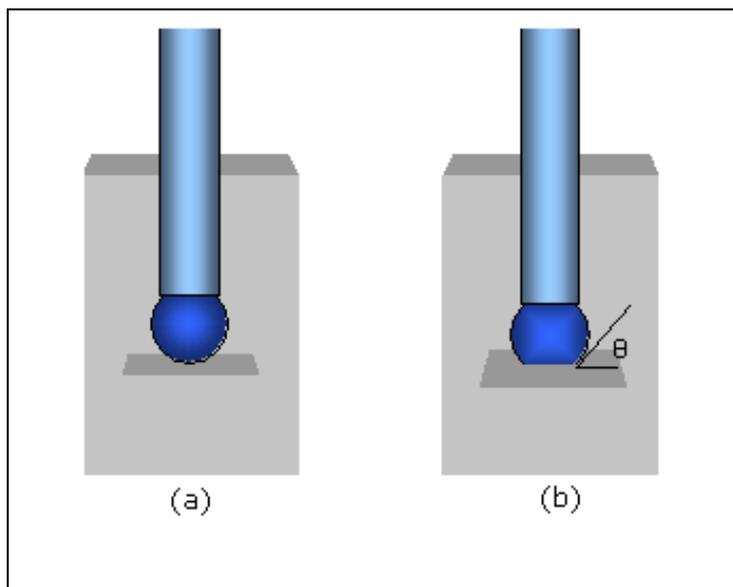


Figura 6 – Esquema ilustrando o ângulo de contato entre a bolha de ar e o mineral.

Cumpra assinalar que o método do goniômetro pressupõe sólido ideal (rígido, plano, liso, quimicamente homogêneo e estável). Assim, a medida corresponde ao ângulo de contato ideal, descrito adequadamente pela equação de Dupré.

Já para sólidos rugosos, observa-se um ângulo de contato aparente. Pode-se tentar inferir o ângulo de contato ideal, a partir das diferenças de valores aparentes decorrentes do fenômeno da histerese. Meiron *et al* (2004) preconizam um método alternativo baseado na energia mínima global (EMG), a qual representa o menor estado energético dentro dos possíveis estados metaestáveis. O ângulo de contato aparente na condição de EMG se correlaciona ao ângulo de contato ideal através da equação de Wenzel, dada a seguir:

$$\theta = \arccos \left[\frac{\cos(\theta_{EMG})}{r} \right] = \arccos \left[\frac{\cos(\theta_{EMG})}{R} \right] \quad [9]$$

onde:

θ ângulo de contato ideal (sólido liso) (°);

θ_{EMG} ângulo de contato aparente na condição de EMG (°);

r razão ou coeficiente de rugosidade;

$R = A_{ef} / A_{ap}$;

A_{ap} área aparente (nominal) da amostra de sólido (m²);

A_{ef} área efetiva (real) da amostra de sólido (m²).

Para determinação da razão de rugosidade, pode-se adotar, com boa aproximação, esse valor igual ao do coeficiente linear de rugosidade. O coeficiente linear é a razão entre o comprimento efetivo da linha percorrida por um perfilômetro partindo de um ponto *A* para um outro *B* da amostra e o percurso nominal entre *A* e *B*.

A equação de Wenzel é aplicada se as irregularidades superficiais forem diminutas, quando comparadas ao tamanho da gota séssil, e se o líquido penetrar completamente as reentrâncias associadas à rugosidade. O método experimental de Meiron *et. al* (2004) (vibro-acústico) consiste em induzir vibração na amostra e na gota séssil (fixando a amostra a alto-falante regulável), de modo a permitir que o líquido na interface supere as barreiras energéticas, adquirindo a configuração de menor energia. O sistema de coleta de imagem capta a visão de topo da gota, monitorando seu arredondamento. O ângulo de contato aparente é calculado pelo diâmetro e pela massa da gota.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- KSV Instruments Ltd. The Modular CAM 200 – Optical Contact Angle and Surface Tension Meter (Catálogo)[s.d.].
- Leja, J. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press. New York and London. 1982, 757p.

Meiron, T.S.; Marmur, A.; Saguy, I. S. Contact Angle Measurement on Rough Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 274, 2004, p.637-644.

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 Ltda. Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

Wills, B. A., *Mineral Processing Technology. An Introduction of the Pratical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. Fourth Edition. Pergamon Press, 1988, 785p.