

PROCEDIMIENTO PARA MEDIR ÁNGULOS DE CONTACTO EN SÓLIDOS PARTICULADOS FINOS

Procedure to measure contact angles in fine divided solids

RESUMEN

El ángulo de contacto es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a la hidrofobicidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida que se presentan en muchas operaciones industriales. El procedimiento convencional para su determinación no es aplicable sobre materiales de granulometrías finas, ya que se basa en la medida del ángulo formado entre una gota o burbuja adyacente a una superficie plana y lisa. Se presenta un procedimiento aplicado para caracterizar minerales finos involucrados en un proceso de microflotación, determinando ángulos de contacto bajo principios de capilaridad.

PALABRAS CLAVES: ángulo de contacto, beneficio de minerales, capilaridad, hidrofobicidad, microflotación.

ABSTRACT

The contact angle is a superficial property of the solids that quantifies its tendency to the hydrophobicity like parameter important to analyze the mechanisms of interaction between the phases solid and liquid that appears in many industrial operations. The conventional procedure for their determination is not applicable on materials of fine granulometry, since this one is based on the measurement of the angle formed between a drop or adjacent bubble to a flat and smooth surface. An applied procedure appears to characterize fine minerals involved in a microflotation process, determining contact angles under capillarity principles.

KEYWORDS: capillarity, contact angle, mineral benefit, hydrophobicity, microflotation

1. INTRODUCCIÓN

En algunos procesos de beneficio de minerales es necesaria la determinación del cambio de ángulo de contacto de los materiales involucrados. Se desarrolló un trabajo de investigación con el fin de eliminar impurezas de anatasa (TiO_2) a partir de arcilla de caolín por métodos de flotación inversa, es decir, el producto contenido en la espuma corresponde a la ganga y la fracción de mineral que permanece en la suspensión de no-flotados contiene la arcilla limpia o beneficiada. Se implementó la técnica "Mojabilidad de capas delgadas", basada en el fenómeno de ascenso capilar, tomando como base la ecuación de Washburn [1], la cual relaciona las características de un líquido que asciende por capilaridad a través de un lecho de material, y la velocidad a la cual ocurre tal ascenso, representada por la relación entre la distancia recorrida (l) y el tiempo transcurrido (t).

2. CONTENIDO

2.1 El proceso de flotación

La flotación es un método de separación de partículas minerales en medio acuoso que se realiza generalmente mediante la aplicación de un reactivo apropiado a una suspensión de la mezcla de sólidos. En esta mezcla se dispersan burbujas finas de aire para formar una espuma que se eleva a la parte superior de una cámara (celda). De acuerdo con la acción del reactivo sobre su superficie, las partículas que se humectan fácilmente con agua (hidrofilicas) tienden a permanecer en la suspensión, y las que no lo hacen (hidrofóbicas) tienden a recolectarse en la interfase burbuja-aire-agua elevándose a la superficie, unidas a las burbujas de aire. La microflotación o ultraflotación utiliza un mineral auxiliar adecuado, con el fin de que las partículas ultrafinas se adhieran a este y sean flotadas como producto en la espuma.

2.2 Ángulo de contacto

El análisis fisicoquímico del sistema de flotación, que contiene distintas fases, debe considerar las interacciones entre ellas utilizando las energías interfaciales por unidad de área [6]. Según se favorece o no la adhesión de una de

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Ingeniero Metalúrgico, *Ph. D.*
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
gneira@uis.edu.co

LUZ ADRIANA CAÑAS M.

Ingeniera Metalúrgica, *M. Sc.*
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
luzadriana@utp.edu.co

las fases sobre las otras existe mayor o menor mojabilidad, siendo el ángulo de contacto la traducción cuantitativa de este concepto.

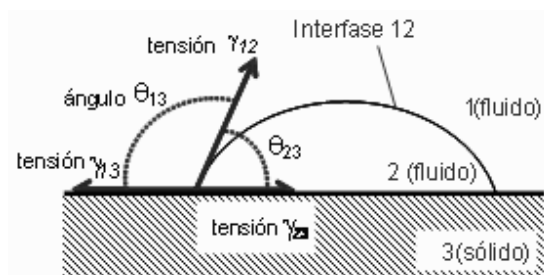


Figura 1. Mojabilidad y ángulo de contacto

La figura 1 indica un ambiente en el cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo inmerso en un fluido 1. En este sistema θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3. Si este ángulo es muy pequeño, el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es cercano o superior a los 90° , entonces es el fluido 1 el que moja el sólido 3.

El proceso de flotación se vale de las diferencias entre las hidrofobicidades superficiales de los minerales involucrados, modificadas también por el reactivo aplicado. Un mineral hidrofílico sólo puede flotarse después de la adsorción de moléculas de colector en la superficie, las cuales le imparten el carácter hidrofóbico necesario para llevar a cabo la adhesión burbuja-partícula.

2.3 Mojabilidad de capas delgadas

Las técnicas basadas en el ascenso capilar pueden ser utilizadas para la medición del ángulo de contacto sobre materiales finos, mediante la aplicación de la ecuación propuesta por Washburn en 1921[1]:

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

Esta ecuación presenta la relación entre las características de un líquido que asciende por capilaridad a través de un lecho de material, el ángulo de contacto formado en la interfase (θ) y la velocidad a la cual ocurre el ascenso, representada por la relación entre la distancia recorrida (l) y el tiempo transcurrido (t).

Las características del líquido son su viscosidad (η) y tensión superficial en la interfase líquido/vapor (γ_{LV}). El parámetro r^* corresponde al tamaño medio de poro del lecho formado por el material a caracterizar.

2.4 Metodología experimental

En este artículo se presenta el análisis realizado mediante la aplicación de la técnica presentada a muestras de

mineral de calcita (CaCO_3) en presencia y ausencia de ácido oleico como reactivo colector en un proceso de flotación. Este mineral se utiliza como portador para la eliminación por ultraflotación de impurezas de anatasa (TiO_2) presentes en un caolín nacional.

2.4.1 Materiales y reactivos

- Diapositivas de vidrio para microscopio de $1 \times 3''$. Estas fueron previamente marcadas con una escala de longitud (mm/cm) con el fin de medir el ascenso de los líquidos de prueba.
- Material a caracterizar. Los resultados presentados corresponden a muestras de calcita (carbonato de calcio, CaCO_3) a malla 325.
- Reactivos. Para las pruebas de mojabilidad se emplearon tres reactivos apolares y uno polar, con valores de tensión superficial y viscosidad conocidas, como se presenta en la tabla 1.

Apolares	γ_{LV}	η
Heptano	20.3	0.00409
Octano	21.6	0.00542
Decano	23.8	0.00907
Dodecano	25.35	0.01493
Polar	γ_{LV}	η
Agua	72.8	0.010

Tabla 1. Tensión superficial γ_{LV} (mJ/m^2) y viscosidad η (poises) de líquidos de prueba [3]

2.4.2 Procedimiento

Para la determinación de los ángulos de contacto de muestras en polvo se siguió el procedimiento de la técnica "Mojabilidad de capas delgadas", tomando como base la ecuación (1) y siguiendo la metodología que se describe a continuación:

- Se prepara en medio acuoso una muestra en polvo del material (en forma de lechada) y se deposita sobre una diapositiva de vidrio formando una capa uniforme y delgada. Se deja secar a temperatura ambiente, para llevarla posteriormente a un horno a 110°C durante 24 horas, con el fin de eliminar el agua residual del lecho formado. Se almacenan las muestras en un desecador.
- En un recipiente transparente con cierre hermético como el mostrado en la figura 2, se deposita un líquido de prueba de características conocidas. Las diapositivas de vidrio con la muestra se ubican durante una hora en la parte superior de la celda de vidrio con el líquido de prueba en el recipiente cerrado con el fin de establecer un equilibrio entre los vapores del líquido y la superficie de los sólidos.

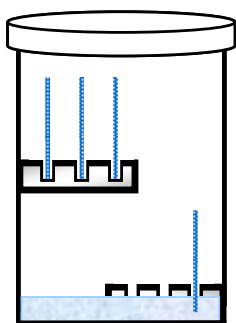


Figura 2. Vista lateral del montaje para la lectura de mojabilidad de capas delgadas

- Se sumergen las placas una a una en el soporte inferior, en contacto con el líquido de prueba, a una altura aproximada de 1 cm, registrando los tiempos de ascenso del reactivo. Cada prueba debe realizarse entre 3 y 5 veces, con el fin de observar la reproducibilidad de resultados.

- El líquido empezará a ascender a lo largo de la altura de la diapositiva a través de los capilares formados entre las partículas depositadas. La fuerza conductora de la penetración del líquido en la capa seca de partículas será la presión capilar a través de la interface líquido-vapor. Por consiguiente, este entrará espontáneamente, dependiendo del valor que tome el ángulo del contacto.

- Se miden los tiempos y se observan las distancias de ascenso del líquido sobre la superficie de la diapositiva.

- Las primeras lecturas se realizan con líquidos apolares debido a que en la ecuación (1) se involucra el factor r^* (radio medio de poro del lecho de partículas), que puede ser determinado teniendo en cuenta que el ángulo de contacto formado entre una superficie sólida y un líquido totalmente apolar (como son: el heptano, octano, decano, dodecano) se aproxima a cero, siendo un criterio válido para aplicar asumiendo que $\cos\theta=1$.

- Una vez calculado el valor de r^* se sigue el mismo procedimiento con el líquido de interés para determinar finalmente el ángulo de contacto.

2.5 Resultados

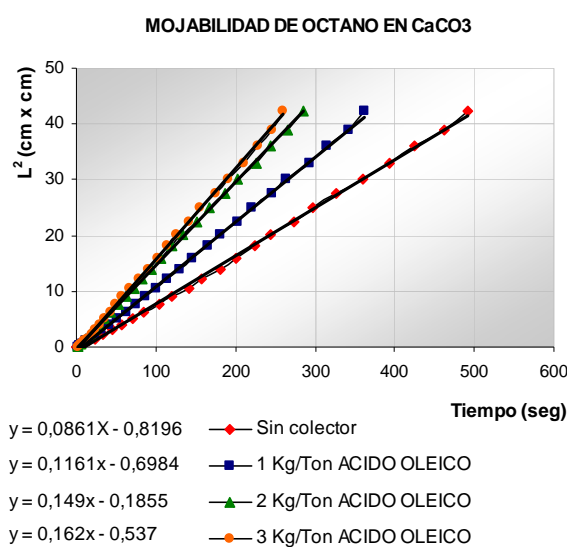
La determinación del ángulo de contacto sobre muestras de calcita tiene como objetivo evaluar la acción del reactivo de flotación utilizado como colector, el cual pretende proporcionarle al mineral la hidrofobicidad necesaria para su adhesión a las burbujas de la espuma del proceso y de esta manera lograr una exitosa flotación.

Para la evaluación de la acción del colector de ácido oleico sobre la calcita se evaluaron muestras sin colector y muestras tratadas superficialmente con diferentes concentraciones de colector (0, 1, 2 y 3 kg/ton).

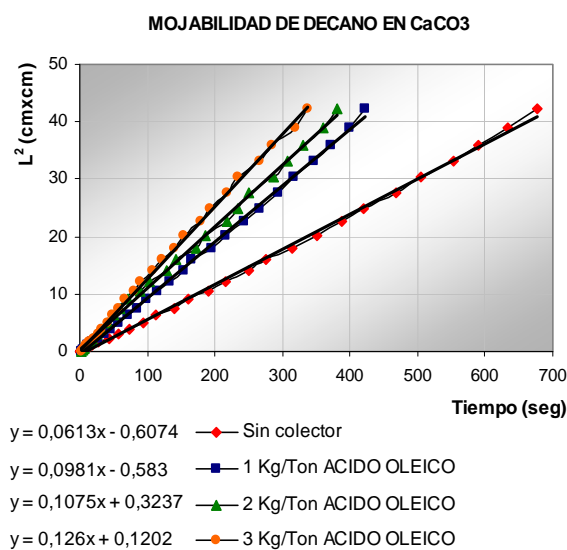
2.5.1 Valores del radio medio de poro (r^*)

La determinación del radio medio de poro se llevó a cabo mediante la aplicación de la ecuación (1), midiendo los intervalos de tiempo que emplea el líquido apolar para ascender una distancia L en el lecho de partículas.

Con los datos de mojabilidad L Vs t de cada líquido para la calcita con y sin tratamiento de colector se construyeron las rectas presentadas en la figura 3, donde se muestran las lecturas realizadas en intervalos de distancia de 0,5 centímetros sobre las placas de vidrio. Se realizó un promedio de 3 a 6 lecturas para cada muestra dependiendo de la dispersión de los datos, y los resultados presentados corresponden al valor promedio.



(a)



(b)

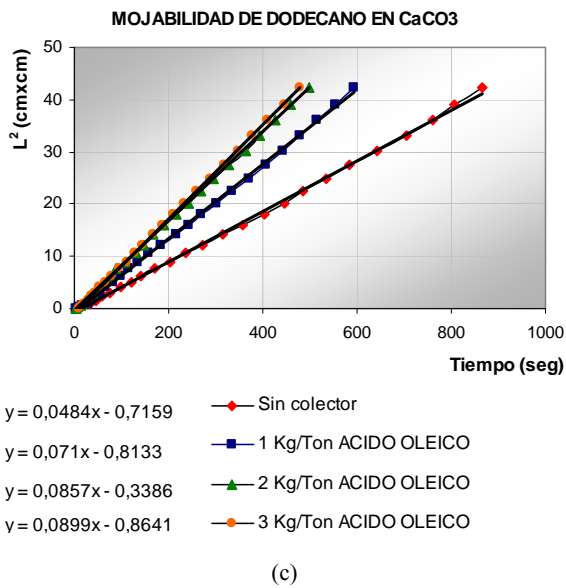


Figura 3. Mojabilidad de alcanos sobre muestras de calcita. (a) Octano, (b) Decano, (c) Dodecano.

En las rectas se presentan las líneas de tendencia para la mojabilidad de CaCO₃. Todos los coeficientes de correlación R² obtenidos son mayores a 0.99, por lo que las ecuaciones obtenidas para las rectas se pueden considerar altamente confiables. Se utilizaron tres reactivos para obtener como mínimo tres puntos de una línea recta.

De las gráficas de mojabilidad obtenidas con reactivos apolares se determinaron los valores para L²/t presentados en la tabla 2.

(CaCO ₃)	L ² /t Octano	L ² /t Decano	L ² /t Dodecano
Sin colector	0,0861	0,0613	0,0484
1 kg/ton de colector	0,1161	0,0981	0,071
2 kg/ton de colector	0,149	0,1075	0,0857
3 kg/ton de colector	0,162	0,126	0,0899

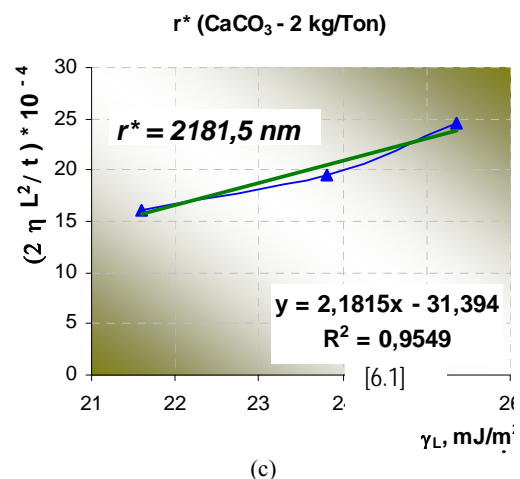
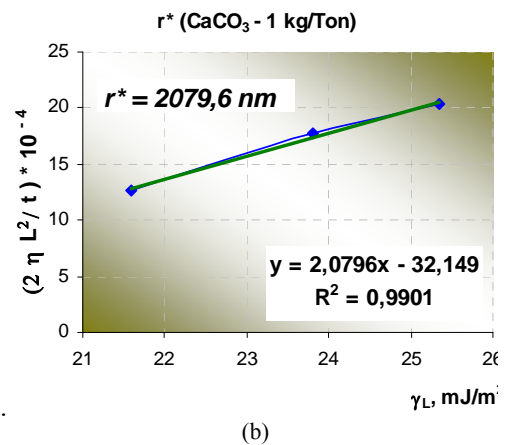
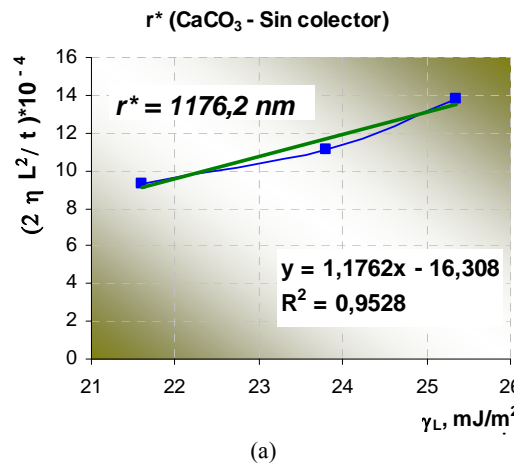
Tabla 2. Valores de L²/t obtenidos para la calcita a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.

Reemplazando en la ecuación de Washburn el valor de cosθ=1, se tiene la siguiente ecuación:

$$2\eta \frac{L^2}{t} = r^* \gamma_L \tag{2}$$

Los valores de viscosidad del octano, decano y dodecano se presentaron en la tabla 1, que al ser reemplazados junto con la relación L²/t a la nueva forma de la ecuación, se obtienen las gráficas cuya pendiente corresponde al

tamaño medio de poro para cada muestra de mineral ensayado. Estas se presentan en la figura 4.



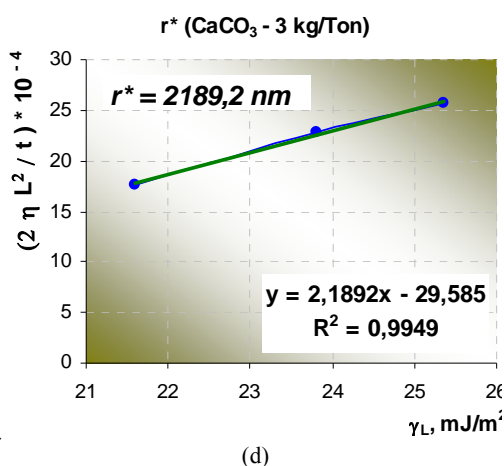


Figura 4. Gráficas de determinación de r* para muestras de calcita.

2.5.2 Determinación de ángulo de contacto (θ)

El interés en la actual investigación se relaciona con el medio en el cual se lleva a cabo el proceso de ultraflotación, por lo tanto se determinaron valores del ángulo de contacto de cada muestra con agua como líquido de prueba. El agua es un líquido polar y los valores de viscosidad y tensión superficial se presentan en la tabla 1.

Además del ángulo de contacto formado entre el agua y la calcita, se determinaron los ángulos sobre el mismo material utilizando como líquidos de prueba 1-bromonaftaleno y formamida, los dos de carácter polar, con el fin de calcular parámetros fisicoquímicos del mineral en investigaciones posteriores. En este artículo se presentan las gráficas de mojabilidad del agua sobre cada muestra de calcita y los valores de ángulo de contacto determinados.

En las rectas de la figura 5 se señalan las lecturas de ascenso de agua tomadas en intervalos de distancia de 0,5 centímetros sobre las placas de vidrio y los resultados presentados corresponden al valor promedio de los datos tomados. El tiempo de ascenso del líquido varió dependiendo de las condiciones superficiales de la muestra.

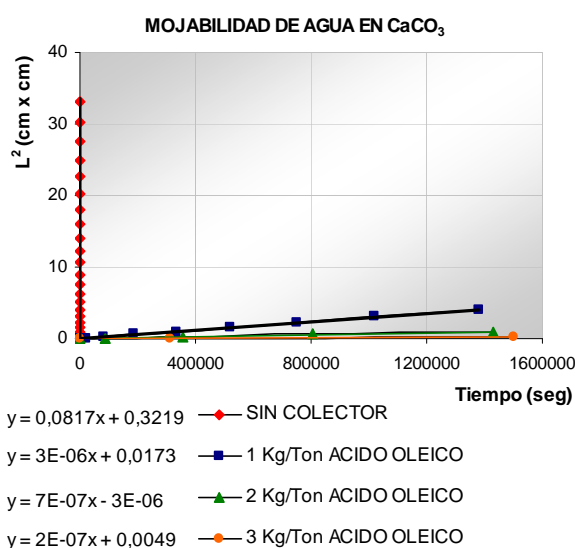


Figura 5. Gráficas de mojabilidad de agua sobre muestras de calcita.

De las rectas anteriores se tomaron los valores L²/t para ser reemplazados en la ecuación de Washburn, y calcular el ángulo de contacto:

$$\theta = \arccos \left[\frac{L^2}{t} \frac{2\eta}{\gamma_{LV} r^*} \right]$$

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para valores de ángulo de contacto del agua con cada muestra de calcita.

CaCO ₃ Sin colector	CaCO ₃ (1 Kg/Ton) Ácido oleico
L ² /t= 0,0817	L ² /t= 3*10 ⁻⁶ t
θ=78,9989	θ=89,9997
CaCO ₃ (2 Kg/Ton) Ácido oleico	CaCO ₃ (3 Kg/Ton) Ácido oleico
L ² /t= 7*10 ⁻⁷	L ² /t= 2*10 ⁻⁷
θ= 89,99994	θ= 89,99998

Tabla 3. Ángulo de contacto del agua sobre muestras de calcita sin tratamiento con colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de ácido oleico.

En los resultados se puede observar como el valor del ángulo pasó de un valor de 78,9° a 89,99° con la adición de 1 kg/Ton de ácido oleico, lo cual indica que la calcita, que actúa como mineral cargador de las partículas de anatasa en el proceso de ultraflotación, posee características hidrofílicas en ausencia de surfactante (reactivo colector), y además se confirma que el colector ácido oleico actúa sobre esta especie mineralógica modificando su mojabilidad hacia patrones de hidrofobicidad.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Mediante la aplicación de la relación propuesta por Washburn (1), se implementó la técnica de "mojabilidad de capas delgadas" para la medición de ángulos de contacto sobre muestras de calcita tratadas con diferentes concentraciones de colector. La construcción de gráficas de mojabilidad con líquidos apolares, permitió determinar el radio medio de poro (r^*); con estos valores se construyeron gráficas de mojabilidad con un líquido polar (agua) de propiedades conocidas y se determinaron los ángulos de contacto formados con las superficies minerales, cuyos valores oscilaron entre $78,9^\circ$ y $89,9^\circ$.

- En los resultados reportados se observa que el cambio en el valor del ángulo de contacto para el mineral de calcita presenta un cambio drástico sobre las muestras sin tratamiento superficial, con la adición de colector de flotación. Se puede concluir que con una concentración de 1 kg/Ton de reactivo se logra la hidrofobicidad sobre la superficie del mineral analizado. En términos generales, la calcita posee una superficie hidrofílica que es fuertemente modificada con pequeñas cantidades de ácido oleico, ya que se obtienen valores de ángulo de contacto cercanos a los 90° .

- El procedimiento empleado para determinar ángulo de contacto sobre material finamente particulado, reportó resultados coincidentes con las hipótesis planteadas, ya que se observó el cambio en la mojabilidad del mineral por la acción de un reactivo colector. Sin embargo, la metodología se basa en el principio de capilaridad, aclarando que no constituye una práctica normalizada y que se deja abierta la posibilidad para la formulación de un protocolo estandarizado para la extensión de su aplicación hacia otro tipo de materiales.

- Además de cuantificar los cambios de mojabilidad para el análisis de un proceso de flotación, se requiere la determinación de otros parámetros fisicoquímicos como los cambios en la tensión superficial de las muestras y la energía superficial de interacción, confrontando estos datos teóricos con ensayos de flotación sobre mezclas minerales. En posteriores reportes se presentarán los resultados que complementan el análisis del proceso de ultraflotación de caolines.

4. BIBLIOGRAFÍA

[1] Salager, Jean-Louis. "Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos". Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.
 [2] Washburn, E. W. *Physical Review*, 1921.
 [3] Yildirim, Ismail. "Surface free energy characterization of powders". Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 2001

[4] Abdel-Khalek N. A., Hassan F., Arafa M.A. "Carrier flotation of ultrafine egyptian kaolin". Central Metallurgical Research and Development Institute CMRDI, Cairo, Egypt. *Fizykochemiczne Problemy Metalurgii*, 32 (1998), 265–273.

[5] Van Oss, C. J., Good, R. J., and Chaudhury, M. K., J. *Colloid and Interface Science*, 111, pp. 378, 1986.

[6] Van Oss, C. J., "Interfacial Forces in Aqueous Media", Marcel Decker Inc., New York, 1994.

[7] Good, R. J., and van Oss, C. J., in *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Eds: M. E. Schrader, and G. Loeb, Plenum Press, New York, pp. 1-27, 1992.

[8] Adamson A., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience, 1967

[9] Mathur, Sharad. "Kaolin Flotation". Engelhard Corporation. Georgia. Agosto, 2002.