

EFEITOS DE SUPERFICIE NA DEPOSIÇÃO DE PARTICULAS DE MAGNETITE E DE CAULINO SOBRE SUPERFICIES DE COBRE

Oliveira R., Melo L. e Pinheiro J.D.
Universidade do Minho - CQPA / INIC, 4700 BRAGA

RESUMO

A deposição de partículas em meio aquoso é regida pela acção combinada de diferentes interacções superficiais e forças hidrodinâmicas. De entre o elevado número de factores que podem afectar as interacções superficiais seleccionaram-se para estudo o efeito do pH e da força iónica do meio.

Realizaram-se ensaios de deposição, sobre superfícies de cobre, com suspensões aquosas de magnetite e de caulino para valores de pH compreendidos entre 7 e 11. Para cada valor de pH foram feitos dois tipos distintos de ensaios: num caso o controlo do meio foi feito com NaOH, no outro com Na_2CO_3 . Efectuaram-se ainda, outros ensaios em que, para um dado valor do pH, se alterou a força iónica do meio por adição de sais neutros (NaNO_3 e NaCl).

Para auxiliar a interpretação dos resultados obtidos nos ensaios anteriormente referidos, determinaram-se os potenciais zeta das partículas e do cobre em função do pH e calcularam-se as energias livres de adesão partícula-liquido-superfície.

Os resultados obtidos têm sido analisados com base na teoria DLVO, com vista à compreensão dos mecanismos que lhe estão subjacentes. Embora não fosse previsível, pelo menos no caso do caulino, a melhor justificação para os resultados obtidos é conseguida admitindo que a interacção entre as duplas camadas eléctricas de partículas e superfície se processa a potencial constante.

INTRODUÇÃO

O transporte, a adesão e a remoção são os três processos básicos que, ocorrendo sequencialmente, conduzem à formação de depósitos de partículas em suspensão. Estes depósitos assumem frequentemente um carácter indesejável, nomeadamente quando se formam sobre superfícies de transferência de calor, pelo que são comumente designados por sujamento.

Nos estudos de sujamento, são os mecanismos de adesão, onde as interacções superficiais têm um papel relevante, os que têm sido abordados de forma mais elementar, faltando integrar os conhecimentos de química-física das superfícies.

De entre o elevado número de factores que podem afectar as interacções superficiais têm particular importância, no caso de suspensões aquosas, o pH e a força iónica do meio, pelo interesse que podem ter nos métodos de tratamento de águas. Optou-se, então, por estudar o efeito destes factores sobre a deposição de partículas de magnetite e de caulino em suspensão aquosa sobre superfícies de cobre. Os materiais argilosos e os óxidos de ferro surgem vulgarmente nas águas industriais, na alimentação de caldeiras e em circuitos de arrefecimento.

A quantificação do fenómeno de adesão tem sido desenvolvida na base da teoria DLVO. De acordo com esta teoria, a energia potencial total de interacção entre dois corpos imersos em meio aquoso é resultante das acções combinadas das forças atractivas de van der Waals e das forças da dupla camada eléctrica ("double-layer"), tendo estas últimas, frequentemente, um carácter repulsivo.

Esta teoria preconiza que os dois corpos atingirão o máximo de estabilidade num mínimo de energia de profundidade infinita.

Contudo, já em 1937, Hamaker [], ao tentar interpretar o fenómeno inverso da floculação, sugeriu a possibilidade de existência de forças repulsivas de curto raio de acção ("short range"), que seriam responsáveis pela criação de um mínimo de energia de valor finito.

Desta forma a energia potencial total de interacção V_T será expressa por

$$V_T = V_W + V_{DL} + V_{BR} \quad (1)$$

em que V_W é a energia associada às forças de van der Waals. V_{DL} é a energia resultante das interacções da dupla camada eléctrica e V_{BR} é a energia devida às forças repulsivas de curto raio de acção (repulsões de Born).

O modo como se processam as interacções e, conseqüentemente, os valores das energias potenciais de interacção dependem da geometria dos corpos em presença. A energia potencial associada as forças da dupla camada eléctrica é, ainda, função da forma como varia o potencial electrostático ao longo da dupla camada.

EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A célula de teste, onde foram realizados os ensaios de deposição é constituída por dois tubos concêntricos, de 2 metros

de comprimento, sendo o interior de cobre com um diâmetro externo de 16 mm e o exterior de perspex com um diâmetro interno de 32 mm. Esta célula está inserida numa instalação experimental, cujo esquema se apresenta na Figura 1.

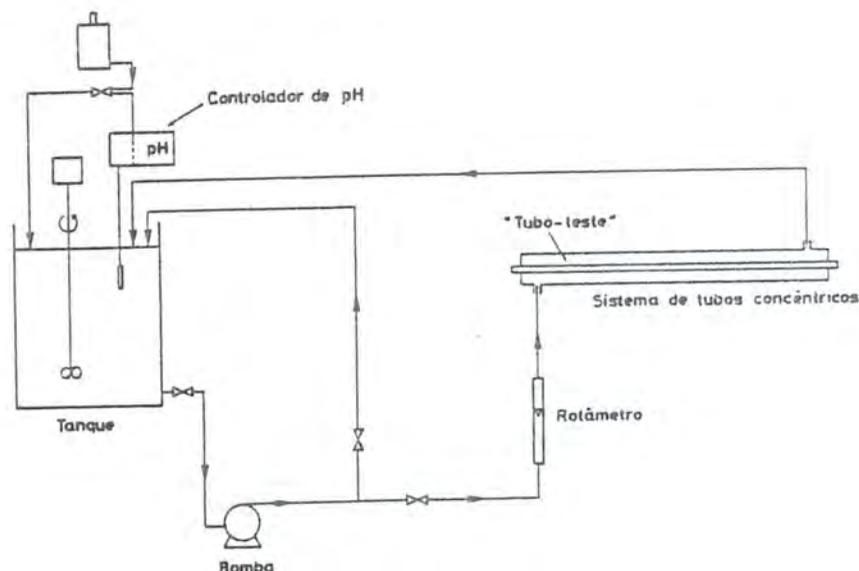


Figura 1 - Esquema da instalação experimental

Os ensaios foram realizados com as suspensões a circular a uma velocidade de 0.415 m/s (N_{Re} de Reynolds = 6500), a uma temperatura média de 20 °C, tendo uma duração de 20 dias. As concentrações das partículas em suspensão foram de 2.0 g/l para a magnetite e 1.5 g/l para o caulino.

Os valores de pH ensaiados situaram-se nas gamas 7.5 - 9.5 para a magnetite e 7.5 - 11 para o caulino. Para cada valor de pH efectuaram-se dois tipos distintos de ensaios, num o controlo do meio foi feito com NaOH, no outro com Na_2CO_3 . No final de cada ensaio mediu-se a espessura dos depósitos formados sobre o tubo de cobre, usando para o efeito um micrómetro acoplado a um circuito eléctrico.

Com vista à interpretação dos resultados obtidos nos ensaios de deposição, determinaram-se os potenciais zeta das partículas e do cobre em função do pH, utilizando para o efeito um aparelho do tipo Zetameter. Calcularam-se, ainda, as energias livres de adesão partícula-líquido-superfície com base nos valores das tensões superficiais das espécies em presença. As tensões superficiais dos sólidos, com excepção do caulino, foram determinadas a partir da medição de ângulos de contacto formados por gotas sésseis. A medição de ângulos de contacto sobre o

caulino não foi possível, porque ocorria absorção imediata dos líquidos. Deste modo recorreu-se a valores citados na literatura [1], os quais foram determinados a partir de isotérmicas de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de deposição de partículas de magnetite encontram-se resumidos na Figura 2, apresentando-se na Figura 3 os correspondentes resultados para o caulino.

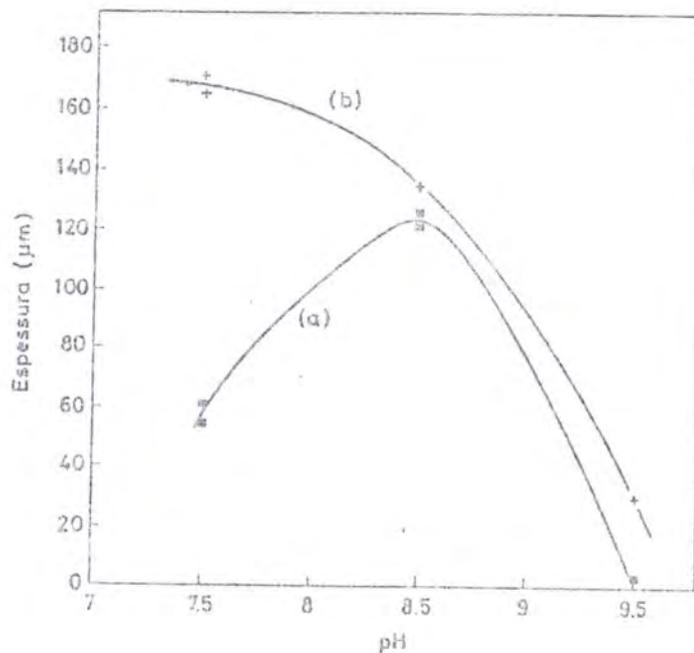


Figura 2 - Espessuras dos depósitos de magnetite em função do pH.

- (a) Controle do pH com NaOH
(b) Controle do pH com Na₂CO₃

Como se pode observar há uma tendência generalizada para ocorrer uma diminuição na espessura dos depósitos com o aumento do pH, sendo o decréscimo mais acentuado quando o controle do meio é efectuado com NaOH.

O facto de a pH=7.5 se formarem depósitos bastante espessos, enquanto que a valores de pH superiores a 10 são praticamente inexistentes, parece ter a ver com as interações que se estabelecem entre as partículas e a superfície de cobre.

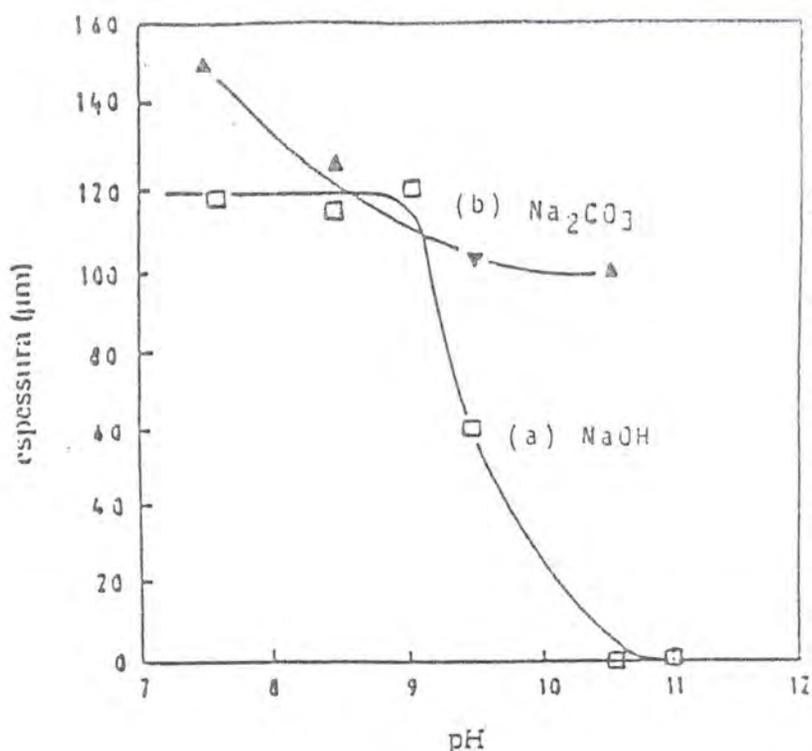


Figura 3 - Espessuras dos depósitos de caulino em função do pH
 (a) Controle do pH com NaOH
 (b) Controle do pH com Na₂CO₃

Saliente-se que a formação dos depósitos ocorre devido a dois tipos distintos de interações. Inicialmente há interação entre as partículas e a superfície de deposição e só após a formação da monocamada inicial é que as interações passam a ser entre partículas, conduzindo ao crescimento do depósito.

Uma vez que as partículas, apesar da sua forma irregular, têm dimensões muito pequenas quando comparadas com a superfície de cobre, pode-se considerar que a interação será do tipo esfera/placa, definindo-se para as partículas um diâmetro equivalente.

Deste modo, as energias correspondentes às interações de van der Waals e às interações de curto raio de ação serão expressas, respectivamente, através das seguintes equações:

$$V_{W_{\text{esfera/placa}}} = - \frac{AR}{6H} \quad (2)$$

$$V_{SR_{\text{esfera/placa}}} = \frac{A\sigma^6 R}{168 H^7} \quad (3)$$

No caso das partículas de magnetite, porque se trata de um óxido metálico, espera-se que se comportem de acordo com o modelo de potencial constante [2], enquanto que para o caulino não é fácil prever o tipo de comportamento, visto que muitos dos materiais argilosos seguem um modelo do tipo de carga superficial constante [3]. Calcularam-se as energias potenciais para as diversas hipóteses, tendo-se verificado [4] que o modelo de potencial constante era o que se ajustava melhor aos dados experimentais. A equação para esta situação é a seguinte :

$$\frac{V\psi}{DL_{\text{esfera/placa}}} = \epsilon\pi R \left\{ (\psi_{01} + \psi_{02})^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H)] + (\psi_{01} - \psi_{02})^2 \ln [1 - \exp(-\kappa H)] \right\} \quad (4)$$

Os valores dos parâmetros usados nos cálculos são os constantes das Tabelas 1 a 4.

Tabela 1

Raio das partículas de magnetite, constante de Hamaker e distância mínima de aproximação para o sistema magnetite/água/cobre

raio R (m)	constante de Hamaker A_{132} (J)	distância mínima de aproximação σ (m)
4×10^{-7}	9.5×10^{-20}	6.5×10^{-10}

Tabela 2

Volumes de solução, inverso das espessuras da dupla camada eléctrica e potenciais zeta da magnetite em função do pH

pH	controlo com NaOH 1 M			controlo com Na_2CO_3 0.5 M		
	vol (cm^3)	κ (m^{-1})	ζ (mV)	vol (cm^3)	κ (m^{-1})	ζ (mV)
7.5	8	1.95×10^7	-20	15	3.58×10^7	-30
9.5	30	3.9×10^7	-38	42	5.98×10^7	-46

Tabela 3

Raio das partículas de caulino, constante de Hamaker e distância mínima de aproximação para o sistema caulinite/água/cobre

raio R (m)	constante de Hamaker A^{132} (J)	distância mínima de aproximação σ (m)
4×10^{-7}	7.75×10^{-20}	4.3×10^{-10}

Tabela 4

Volumes de solução, inverso das espessuras da dupla camada eléctrica e potenciais zeta do caulino a diferentes valores de pH

pH	controlo com NaOH 1 M			controlo com Na ₂ CO ₃ 0.5 M		
	vol (cm ³)	κ (m ⁻¹)	ζ (mV)	vol (cm ³)	κ (m ⁻¹)	ζ (mV)
7.3	8	1.95×10^7	-25	15	3.58×10^7	-27
10.5	30	6.97×10^7	-40	280	2.23×10^8	-51

Note-se que os valores utilizados para os potenciais de superfície na equação (4) foram os potenciais zeta medidos. As distâncias mínimas de aproximação foram calculadas a partir das energias livres de adesão, de acordo com a metodologia desenvolvida noutro texto [4].

As curvas de energia potencial de interacção assim obtidas encontram-se representadas nas Figuras 4 a 7.

No caso da magnetite, com controlo de pH efectuado com NaOH (Figura 4), a barreira de energia que se forma a pH 9.5 é um pouco superior à formada a pH 7.5, facto que por si só poderia ser entendido como dificultando a deposição. Contudo, o seu valor não é muito elevado, o que associado a um mínimo primário de muito pouca profundidade, não permitirá uma grande estabilidade das partículas. Dito de outra forma, a diferença $V(\max) - V(\min)$ é bastante superior a pH 7.5 do que a pH 9.5, pelo que a actuação das forças de remoção deverá ser facilitada nesta última

situação, conduzindo à quase inexistência de depósito.

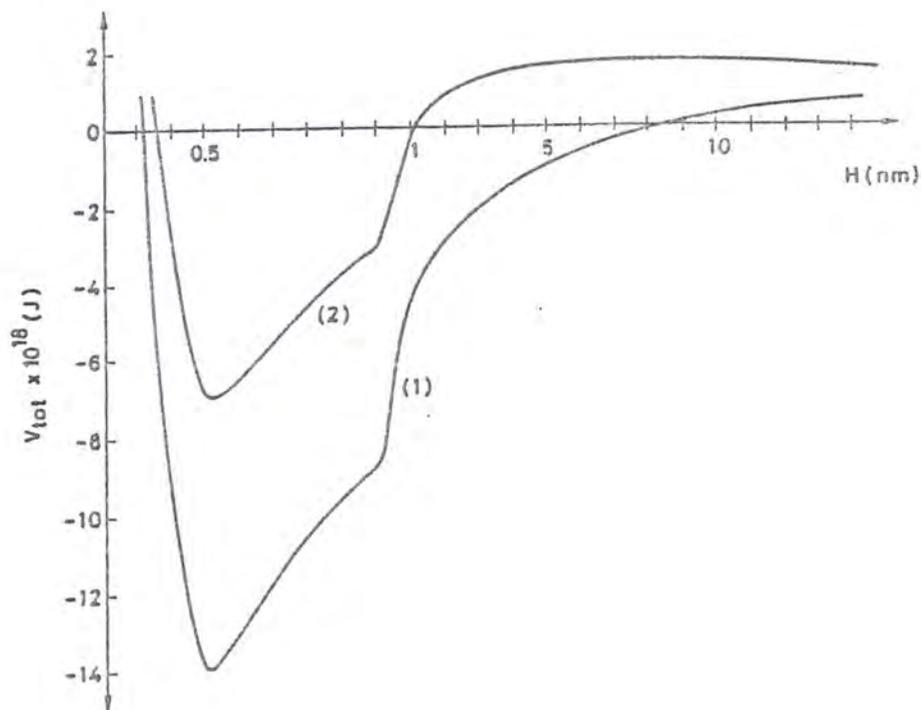


Figura 4 - Energia potencial de interação magnetite-cobre em função da distância de separação. Controlo do pH com NaOH. (1) pH=7.5 ; (2) pH=9.5.

Um raciocínio semelhante pode ser feito para explicar as diferenças observadas nas espessuras dos depósitos, por efeito do pH, quando a deposição ocorre em presença de Na_2CO_3 (Figura 5).

O facto de neste caso se formar algum depósito (muito pouco, aliás), a pH 9.5, pode-se explicar pela significativa elevação da barreira de energia relativamente ao caso de pH 7.5, que, se por um lado, vai significar uma dificuldade acrescida na deposição, por outro lado irá tornar muito improvável a remoção de partículas que possam ter adquirido energia cinética suficiente para a transpor.

A formação anómala de um depósito de grande espessura a pH 8.5 parece estar associada a uma elevada deposição de materiais siliciosos em simultâneo com a magnetite, detectada neste caso por observação de amostras no microscópio electrónico de varrimento.

Para o caulino, no caso da deposição efectuada em presença de NaOH, a variação da energia potencial total com a distância é a representada na Figura 6, através da qual se pode observar que um aumento do pH se traduz numa diminuição conjunta da profundidade do mínimo primário e da altura da barreira de

energia.

Se por um lado a diminuição da barreira de energia facilita a deposição, por outro lado permitirá mais facilmente o fenómeno inverso, isto é, a remoção das partículas e a sua reentrada no seio do fluido, desde que não haja aumento da profundidade do mínimo de energia.

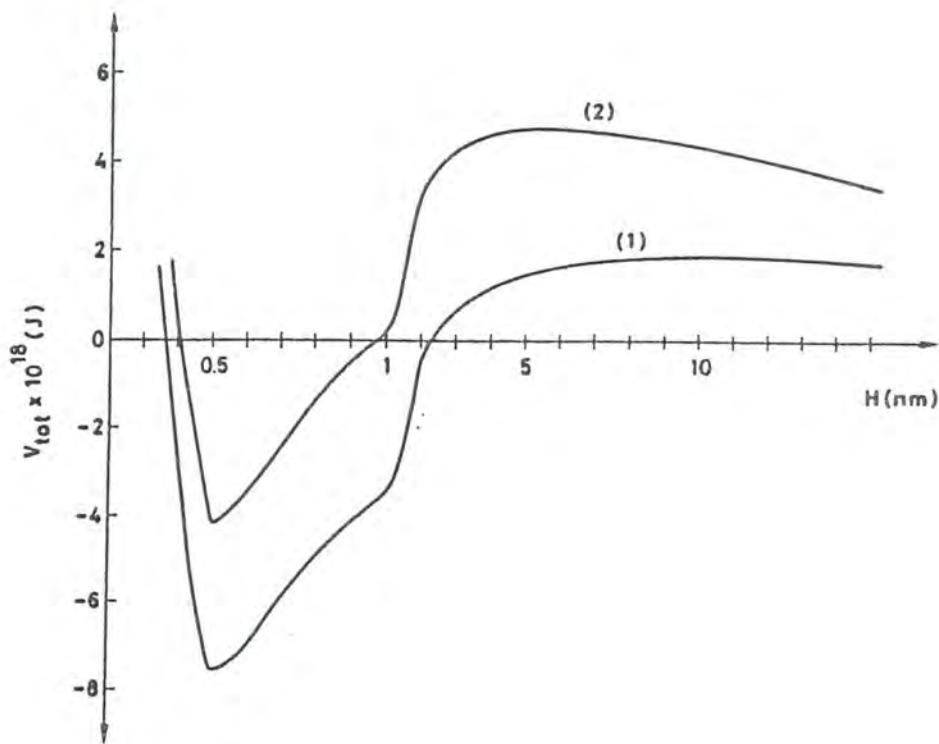


Figura 5 - Energia potencial de interação magnetite-cobre em função da distância de separação. Controlo do pH com Na_2CO_3 . (1) pH=7.5 ; (2) pH=9.5.

Na Figura 7 apresentam-se as curvas das energias potenciais totais de interação caulino-cobre, quando o meio é controlado com Na_2CO_3 .

Nesta última situação, observa-se uma alteração relativamente à tendência revelada no caso da utilização de NaOH como meio de controlo. Agora, um aumento do pH, e consequentemente da força iónica, traduz-se ainda num diminuir da profundidade do mínimo primário, mas em contrapartida ocorre um aumento da barreira de energia.

É este aumento da barreira de energia, a pH=10.5, que poderá ser responsável pela diminuição das partículas depositadas, pois menor será o número de partículas capaz de vencer a barreira de energia de forma a atingir a estabilidade do

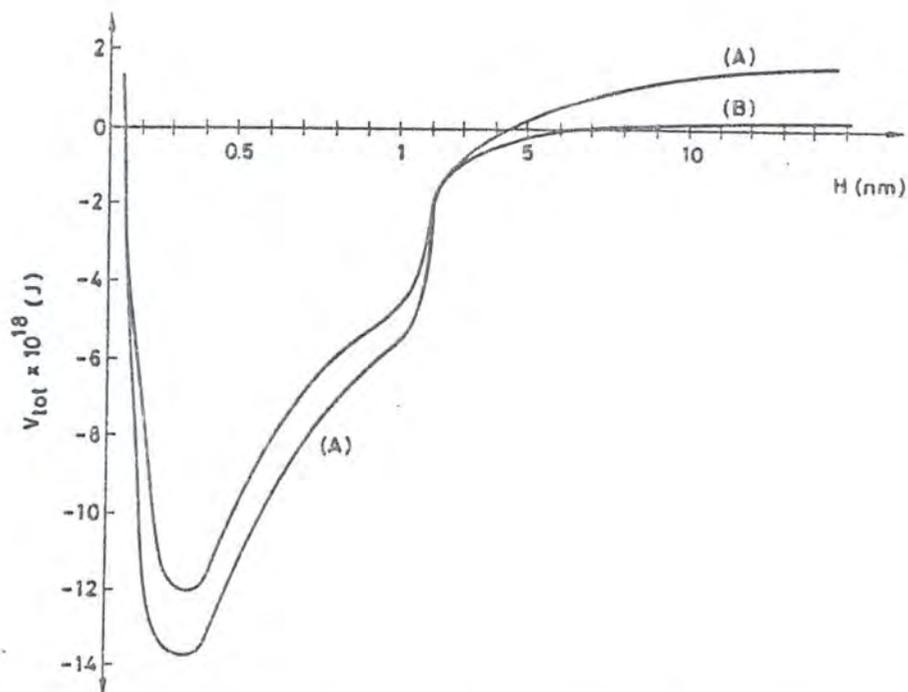


Figura 6 - energia potencial de interacção caulino-cobre em função da distância de separação. Controlo do pH com NaOH. (A) pH=7.5 ; (B) pH=10.5.

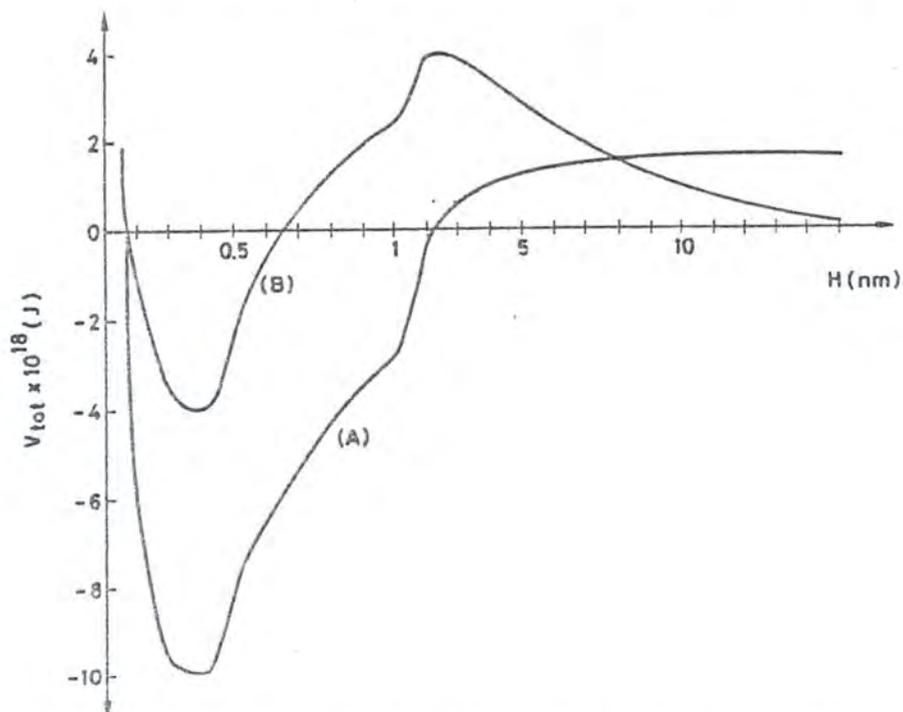


Figura 7 - Energia potencial de interacção caulino-cobre em função da distância de separação. Controlo efectuado com Na_2CO_3 . (A) pH=7.5; (B) pH=10.5.

minimo primário, não sendo também fácil que a transponham em sentido inverso, pelo que sempre haverá algumas que ficam depositadas.

Em princípio, o aumento da força iónica, que ocorre quando se passa de $\text{pH}=7.5$ para 10.5 , faria prever uma diminuição da barreira de energia. Todavia, o facto de os potenciais zeta, em presença de Na_2CO_3 , se tornarem bastante mais negativos contraria essa tendência.

Esta análise confirma que o modelo de potencial constante permite explicar a deposição de partículas de caulino e de magnetite sobre superfícies de cobre.

Note-se, porém, que não parece plausível, com base na análise das curvas de interacção, justificar as diferenças encontradas entre a espessura dos depósitos a $\text{pH}=10.5$ com NaOH , e $\text{pH}=10.5$ com Na_2CO_3 . Isto poder-se-á dever ao facto de o carbonato de sódio não ser um electrólito simétrico. Israelachvili e Adams [5], ao estudarem as forças de interacção entre duas superfícies de mica, verificaram que em presença de electrólitos do tipo 2:1 ocorriam desvios, cuja explicação não foi possível encontrar.

Num outro conjunto de ensaios, em que o pH foi mantido a 8.5 , condição em que se tinham formado depósitos muito espessos (Figuras 2 e 3), aumentou-se a força iónica do meio, por adição de sais neutros: NaCl e NaNO_3 . Estes ensaios foram realizados quer com caulino quer com magnetite, tendo-se verificado, em qualquer dos casos, que quase não ocorria formação de depósitos.

Limitações de ordem técnica impediram a determinação dos potenciais zeta referentes a este conjunto de ensaios, pelo que não foi possível calcular as energias potenciais de interacção para estes casos. No entanto, é de esperar que, em algumas situações, o aumento da força iónica se possa traduzir por uma diminuição de $V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$, conduzindo a uma maior facilidade de remoção das partículas, o que dificultará a formação de depósitos.

É geralmente aceite, que para a maioria dos materiais argilosos se geram forças de hidratação com carácter repulsivo. Estas forças ocorrem quando as superfícies imersas interactivam fortemente com a água, de tal forma que a camada de água adjacente se liga a elas, ou pelo menos, sofre uma alteração estrutural. Presume-se que esta camada passa a ter uma energia livre menor e, quando duas superfícies se aproximam, origina-se uma força de repulsão, que corresponde ao trabalho necessário para transferir as moléculas de água dessa camada para o seio do líquido [6].

Assim sendo, as forças de hidratação poderão deslocar o mínimo primário para distâncias superiores, facilitando a acção de remoção das forças hidrodinâmicas que actuam sobre as partículas depositadas.

A distância a que se fazem sentir as forças de hidratação

aumenta com a concentração do electrólito, sendo de esperar que para valores mais elevados da força iónica (e do pH) sejam mais efectivas na remoção do mínimo primário.

É de esperar que, também, para a magnetite se formem forças deste tipo, uma vez que têm tendência a gerar-se quando as superfícies apresentam grupos iónicos ou grupos que permitam ligações por pontes de hidrogénio, sendo este último caso o que se verifica à superfície da magnetite.

Apesar de não ser possível quantificar a acção das forças de hidratação, o traçado das curvas de energia potencial pode, por si só, constituir uma ferramenta útil na previsão de formação de depósitos.

CONCLUSÕES

Este estudo revelou o seguinte:

- o aumento do pH traduz-se numa diminuição dos depósitos de caulino e de magnetite;
- para o mesmo valor de pH, um aumento da força iónica conduz à formação de depósitos muito pouco espessos;
- para iguais valores de pH, a quantidade de depósito depende da substância utilizada para controlar o pH. Em presença de NaOH forma-se menos depósito do que na presença de Na_2CO_3 . Isto parece traduzir um efeito importante do tipo de iões presentes em solução.
- O traçado das curvas de energia potencial, com base na teoria DLVO, permite explicar a maior parte dos resultados obtidos experimentalmente.

SIMBOLOGIA

A	Constante de Hamaker, J
ΔG^d	Componente de dispersão da energia livre de adesão, Jm^{-2}
H	Distância entre os corpos que interactuam, m
k	Inverso da distância de Debye-Hückel, m^{-1}
R	Raio equivalente da partícula, m
V_{DL}	Energia potencial de interacção da dupla camada, J
$V_{m\acute{a}x}$	Valor máximo da energia potencial de interacção, J
$V_{m\acute{i}n}$	Valor mínimo da energia potencial de interacção, J
V_{SR}	Energia potencial de interacção devida às repulsões de Born, J
V_W	Energia potencial de interacção de van der Waals

Símbolos Gregos

- ϵ Permittividade eléctrica da água, $C^2 N^{-1} m^{-2}$
- σ Distância mínima de aproximação, m
- ψ_{oi} Potencial eléctrico de superfície do corpo i, V

BIBLIOGRAFIA

- [1] - Chibowski E., Staszczuk F., Clays and Clay Minerals 1988 36 455.
- [2] - Hunter R.J.; "Zeta Potential in Colloid Science" Academic Press 1988.
- [3] - van Olphen; "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" John Wiley & Sons, N.Y. 1963.
- [4] - Oliveira R.; Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Outubro de 1990.
- [5] - Israelachvili J.N., Adams G.E.; Faraday Transactions 1 1978 74 975.
- [6] - Pashley R.M., Israelachvili J.N.; Journal of Colloid and Interface Science 1984 101(2) 511.