UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM INTERFASES SnO_2 | H_2O

Cláudia Longo

Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo

Orientador

SÃO PAULO

1994

"ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM INTERFASES $\text{SnO}_2 \mid \text{H}_2\text{O}$ "

CLÁUDIA LONGO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho
IQ-USP

Prof. Dr. Julien Françoise Coleta Boodts
FFCLRP-USP

SÃO PAULO, SP
19 DE MAIO DE 1994

*Aos meus pais,
Adelaide e Braz,
pelo amor, incentivo e apoio...*

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo, pela amizade e orientação desde a "Iniciação Científica", imprescindíveis à realização deste trabalho e de grande valor para minha formação pessoal e profissional.

Ao Prof. Omar A. El Seoud, pela inestimável colaboração na realização deste trabalho, e a todo o pessoal do laboratório, em particular ao Fábio, Luzia, Laura, Wagner e Paulinho, pela ajuda, incentivo e pelo excelente ambiente de trabalho.

Ao Prof. Tibor Rabockai e ao seu grupo de pesquisa: Beth, Olivia, Pedro, Biagio, Ricardo e, principalmente, à Efigênia e à Cecília, pela grande amizade.

Ao pessoal do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, especialmente ao Prof. Assis e ao pessoal do laboratório de Eletroquímica. Às técnicas Penha, Yone, e, em particular, à Maria Helena, pela amizade e colaboração. Às amigas da "República Toka": Simone, Carla, Rose, Erika e Gil, com muito carinho e saudades.

À Marina, com muito carinho, pela amizade e valiosas sugestões.

- À Fernanda, pela imensa ajuda na realização dos últimos experimentos.

A todos os professores que colaboraram para a realização deste trabalho, facilitando a utilização de seus laboratórios, fornecendo reagentes, ou através de discussões e sugestões, em especial aos professores: Manuel Troyano Pueyo, Yoshio Kawano, Iolanda M. Cuccovia, Ana Maria C. Ribeiro, Koshun Iha, Jivaldo R. Matos, Sílvia H. P. Serrano, Sílvia M. L. Agostinho e Daniel Atencio.

Aos funcionários deste Instituto, especialmente ao pessoal da Secretaria de Pós Graduação: Rose, Cibele, Kali e Vilma. À Rosilda, Wanda, Nivaldo, Evaldo, Moacyr, Chico e Jailton, e, especialmente, à Alice, pela agradável companhia e sugestões durante a impressão deste trabalho.

Ao pessoal da Biblioteca, Moema, Cláudia, e à querida amiga Janice.

À Rute, ao Sascha e ao Marcelo, pela companhia e inestimável auxílio na impressão das "últimas páginas".

À Cléria, à Silvinha e aos "vizinhos" do laboratório ao lado: Fernanda, Zé, Paulo, Hernani e Lorenzo.

À Anna Regina, pela amizade sincera e presente em todos os momentos.

À Anninha, à Cristina, à Angie e ao Alexandre, pelo incentivo, companheirismo e amizade. À Inês, à Márcia, à Elaine, ao Claudinho, aos amigos do Coral Anima-Ânima e do "Maria de Magdala", pelo apoio e sustentação.

Ao "Incentivo" de olhos cor de mel...

Aos meus familiares, Luciana, Cecília, Wagner e à Carol, à Suely e ao Fábio, e, especialmente, ao Beto, pela compreensão e companheirismo ao me buscar quase todos os dias à meia noite (!!!) , por mais de um mês.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

INDICE:

Glossário de Símbolos e Abreviações.....	I
Resumo.....	II
Abstracts.....	IV
1. Introdução.....	1
2. Antecedentes Bibliográficos	
2.1. A Dupla Camada Elétrica em Interfaces Óxido Solução Aquosa.....	5
2.2. Curvas σ_0 -pH. Desenvolvimento do Método.....	18
2.3. O Ponto de Carga Zero de SnO ₂	21
2.4. Adsorção de Surfactantes em Óxidos.....	25
2.5. Adsorção de Surfactantes em SnO ₂	34
3. Preparação e Caracterização Física das Amostras	
3.1. Introdução.....	37
3.2. Preparação das Amostras de SnO ₂	38
3.3. Caracterização Física das Amostras.....	40
4. Curvas de Densidade de Carga Superficial em Função do pH	
4.1. Introdução.....	48
4.2. Detalhes Experimentais	
4.2.1. Soluções.....	48
4.2.2. Aparelhagem.....	49
4.2.3. Procedimento.....	50
4.2.4 Tratamento de Dados.....	52
4.3. Resultados e Discussão.....	53
5. Estudo da Adsorção de Surfactantes na Interface SnO₂ H₂O	
5.1. Introdução.....	63
5.2. Detalhes Experimentais	
5.2.1. Reagentes e Aparelhagem.....	64
5.2.2. Procedimento.....	66
5.2.3. Determinação da Concentração Residual dos Tensoativos	
5.2.3.1. Determinação da Concentração do DBS.....	71
5.2.3.2. Determinação da Concentração do CBz.....	74
5.2.3.3. Determinação da Concentração do Triton X-100.....	79
5.3. Resultados e Discussão	
5.3.1. Adsorção do DBS na Interface SnO ₂ H ₂ O.....	81
5.3.2. Adsorção do Triton X-100 na Interface SnO ₂ H ₂ O.....	89
5.3.3. Adsorção do CBz na Interface SnO ₂ H ₂ O.....	96
6. Conclusões Gerais.....	99
7. Sugestões Para Próximos Trabalhos.....	100
Referências Bibliográficas.....	102

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

σ_o	densidade de carga superficial
σ_β	densidade de carga no PIH
σ_d	densidade de carga no PEH
Ψ_o	potencial de superfície
Ψ_β	potencial no PIH
Ψ_d	potencial no PEH
Ψ_ζ	potencial zeta
Γ_i	excesso superficial da espécie i
μ_i	potencial químico da espécie i
χ	potencial devido à orientação de dipolos
ϕ	potencial interno (Galvani), ou energia para remoção de um grupo CH ₂ do meio aquoso

F	constante de Faraday
K	constante de Boltzmann
R	constante dos gases
T	temperatura absoluta
e	carga eletrônica
α	fração ionizada dos grupos superficiais
a_i	atividade termodinâmica da espécie i
N_s	densidade de sítios superficiais
y_o	potencial reduzido ($= e\psi/KT$)
K_{a1}, K_{a2}	constantes de dissociação ácida da superfície

PIH	plano interno de Helmholtz
PEH	plano externo de Helmholtz
dce	dupla camada elétrica
idp	íons determinantes de potencial
pcz	ponto de carga zero
ppcz	ponto pristino de carga zero
pie	ponto isoelétrico
cmc	concentração micelar crítica
chm	concentração hemimicelar
DBS	dodecilbenzenosulfonato de sódio
CBz	cloreto de benzilhexadecildimetilamônio
Tx100	Triton X-100

RESUMO

Estudos da adsorção de prótons e hidroxilas, considerados os íons determinantes de potencial para interfaces óxido|H₂O, e de surfactantes iônicos e não iônicos foram realizados para duas amostras de SnO₂ obtidas através de métodos de preparação distintos. Uma amostra foi obtida pela oxidação de Sn metálico com HNO₃ (conc.) e calcinação (amostra I) e a outra pela oxidação de Sn metálico com HCl (conc.), precipitação com ácido oxálico e calcinação (amostra II). A caracterização física das amostras identificou-as como sendo cristalinas, com estrutura de cassiterita e áreas específicas de 11,9 e 8,57 m²/g para as amostras I e II, respectivamente.

A adsorção dos íons H⁺ e OH⁻ foi determinada através de titulações potenciométricas ácido-base de suspensões do óxido em meio de KNO₃ 10⁻³ a 0,5 M. Através dos excessos superficiais destes íons, determinaram-se as curvas da variação da densidade de carga superficial (σ_0) em função do pH e da força iônica das suspensões. O ponto de carga zero da interface foi determinado através do ponto de intersecção comum das curvas obtidas em diferentes concentrações do eletrólito suporte. Os valores obtidos foram pH (7,9 ± 0,3) para a amostra I e (7,0 ± 0,1) para a amostra II. A comparação das curvas mostrou que a amostra I apresenta valores de σ_0 maiores que os correspondentes da amostra II, para condições de pH inferiores ao pcz.

O estudo da adsorção de surfactantes consistiu na obtenção e análise de isotermas de adsorção de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS), cloreto de benzilhexadecildimetilamônio (CBz) e Triton X-100 (TX100). As isotermas foram determinadas a 25 °C em três condições nas quais a interface apresenta valores distintos de σ_0 . Para os surfactantes iônicos, o estudo foi realizado em condições nas quais a interface apresenta densidades de carga opostas às dos tensoativos; para o TX100, foram escolhidas condições nas quais a interface apresenta carga aproximadamente nula.

O comportamento apresentado pelas isotermas foi discutido em função das interações eletrostáticas e hidrofóbicas que ocorrem no sistema. A análise das isotermas obtidas para o DBS mostrou que a adsorção é favorecida quanto maiores a acidez e a concentração do eletrólito suporte, ou seja, para valores crescentes de σ_0 . Para o TX100, as variáveis de pH e força iônica não exercem influência significativa na adsorção. Para o CBz, os resultados obtidos não permitiram avaliar a influência das forças de atração eletrostática no processo de adsorção deste surfactante no sistema estudado.

Através dos resultados obtidos, observou-se que a amostra I apresenta maior afinidade por prótons que a amostra II e que ambas as amostras apresentam afinidade aproximadamente equivalente por hidroxilas. No estudo referente à adsorção de surfactantes, obteve-se que a amostra II apresenta maior capacidade de adsorção que a amostra I, comportamento oposto ao esperado considerando os valores de densidade de carga superficial e área específica determinados para as duas amostras.

ABSTRACTS

The adsorption of H^+ and OH^- ions, the potential determining ions for the oxide | solution interface, and the adsorption of ionic surfactants were studied for two distinct SnO_2 samples, prepared via two different routes. Sample I was obtained by oxidizing metallic tin with HNO_3 (conc) and calcination, while the other one, sample II, was prepared via the oxidation of metallic tin by HCl (conc), precipitation with oxalic acid and calcination. The resulting materials were characterized as crystalline SnO_2 with cassiterite structure having specific surface areas equal to 11,9 and 8,57 m^2g^{-1} , for samples I and II, respectively.

The adsorption of the H^+ and OH^- ions was studied by means of the potentiometric titration method of SnO_2 suspensions in KNO_3 aqueous solutions. The resulting point of zero charge were pH ($7,9 \pm 0,3$) for sample I and ($7,0 \pm 0,1$) for sample II.

Adsorption isotherms of three different surfactants: sodium dodecylbenzenesulfonate, benzylcetyldimethylammonium chloride and Triton X-100 were obtained at 25 °C for three different surface charge conditions. The adsorption isotherms were interpreted as a function of electrostatic and hidrophobic interactions.

It was observed that Sample I presents a higher affinity for H^+ ions while both SnO_2 samples show the same extension for affinity for OH^- ions. In spite of this, analysis of the surfactant adsorption isotherms showed that Sample II has a higher adsorption ability than Sample I. This behavior is just the opposite than the expected considering the values of the surface charge density and surface area of the samples.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades interfaciais de sistemas óxido|solução aquosa é fundamental para o entendimento e controle de uma grande variedade de fenômenos, tais como corrosão, catálise, estabilidade de dispersões coloidais, entre tantos outros exemplos situados no campo da eletroquímica e da química coloidal [1, 2]. Na área de eletroquímica, por exemplo, os eletrodos com revestimento de óxidos metálicos têm sido usados como eletrocatalisadores em sínteses orgânicas para redução de ácidos, aldeídos e cetonas nos álcoois correspondentes [3]. Em química coloidal, o controle da estabilidade de dispersões de pigmentos (TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc.), essencial para garantir a qualidade de tintas e cerâmicos em geral, depende diretamente das interações entre as duplas camadas elétricas das partículas em suspensão [4].

De um modo geral, todos estes processos estão relacionados com o fenômeno de adsorção, principalmente porque o estabelecimento da dupla camada elétrica nas interfases óxido|solução aquosa deve-se à adsorção desigual de prótons e hidroxilas [5, 6]. Sob este enfoque, o estudo das interações da superfície de óxidos com os mais variados tipos de adsorbatos torna-se extremamente importante para o entendimento daqueles processos [7].

Além dos íons H^+ e OH^- , os surfactantes constituem uma outra classe de adsorbatos que tem merecido extensos estudos para os sistemas óxido/solução. A adsorção de tensoativos nestes sistemas possibilita alterar as características hidrofílicas da superfície do óxido, o que sugere um vasto campo de investigação, de interesse nas áreas de eletrocatalise [8-13], processamento de materiais cerâmicos [14], formulação

de pigmentos [15] e flotação de minérios [15, 16]. Na área de eletrocatalise, a adsorção dos tensoativos pode ser utilizada para controlar a "arquitetura molecular" da interface eletrodo | solução, através da formação de um revestimento que pode atuar nos processos de catálise, pré-concentração ou inibição de reações de transferência de carga, por exemplo [8]. No processamento de materiais cerâmicos e na formulação de pigmentos, os surfactantes são utilizados para promover a estabilização das suspensões, atuando nas forças de repulsão entre as partículas por mecanismos de efeitos eletrostáticos e estéricos [14, 15]. Na área de recuperação de minerais, os surfactantes são utilizados como "coletores" no processo de flotação, com a função de converter superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas [16].

A proposta deste trabalho é estudar as propriedades de adsorção de partículas de SnO_2 em suspensão, utilizando como adsorbatos os íons H^+ e OH^- e surfactantes iônicos e não iônicos.

Este estudo traz uma importante complementação aos trabalhos desenvolvidos pelo Grupo com eletrodos cerâmicos de SnO_2 e de outros óxidos, como NiO e Co_3O_4 [17-25]. O SnO_2 apresenta variadas aplicações, seja na forma de pó ou de filme depositado. Na forma de pó, é utilizado em catálise heterogênea, na obtenção de pigmentos cerâmicos vitrificados e como coluna de troca iônica em cromatografia [26]. Na forma de filme depositado, o SnO_2 é utilizado em revestimentos anti-estáticos e na manufatura de resistores, sensores de gás e outros artefatos eletrônicos [27, 28].

No que se refere aos adsorbatos empregados neste trabalho, a adsorção de prótons e hidroxilas, considerados os íons determinantes do potencial das interfaces óxido | solução aquosa, permite a obtenção de curvas que expressam a variação da densidade de carga superficial (σ_0) em função da atividade destes íons. As curvas σ_0 -pH fornecem valiosas informações sobre a dupla camada elétrica na interface, que

possibilitam explicar e prever importantes características do comportamento de sistemas óxido/solução [29].

Os demais adsorbatos estudados constituem-se de um tensoativo catiônico, um aniônico e um não iônico. A importância de se estudar a adsorção de tensoativos reside especialmente no interesse da aplicação dos mesmos em processos eletrocatalíticos, além das diversas aplicações relatadas anteriormente. Como o processo de adsorção de surfactantes depende das interações eletrostáticas entre a superfície e o adsorbato [16, 30, 31], esta parte do trabalho permite a aplicação dos resultados obtidos na parte referente à adsorção de prótons e hidroxilas e determinação das curvas σ_0 -pH.

A realização deste estudo compreende basicamente três tópicos, que consistem na preparação e caracterização física de duas amostras do óxido obtidas através de processamentos distintos; obtenção e análise de curvas σ_0 -pH, obtidas através da determinação dos excessos superficiais dos íons H^+ e OH^- ; e obtenção e análise de isotermas de adsorção dos surfactantes dodecilbenzenosulfonato de sódio, cloreto de benzilhexadecildimetilamônio e Triton X-100, em três condições distintas de pH e força iônica.

A exposição do trabalho segue esta classificação, e trata separadamente o procedimento experimental e os resultados obtidos para cada um dos "tópicos" citados acima.

Inicialmente, no Capítulo 2, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica para dar uma visão geral sobre os aspectos teóricos envolvidos neste trabalho e sobre os estudos realizados com temas correlatos.

O Capítulo 3 foi destinado exclusivamente à descrição e discussão da preparação e caracterização física das amostras do SnO_2 , devido à importância destes ítems nas propriedades interfaciais apresentadas pelos óxidos.

O Capítulo 4 trata da adsorção dos íons H^+ e OH^- na interfase SnO_2 | KNO_3 (aq.) e da determinação das curvas de densidade de carga superficial em função do pH e da força iônica.

No Capítulo 5, apresenta-se uma aplicação aos estudos realizados no capítulo anterior: determinam-se as isotermas de adsorção dos tensoativos em diferentes condições de σ_0 , ajustadas com valores adequados de pH e força iônica, com o objetivo de estudar a influência das forças de interação eletrostática no processo de adsorção.

Para finalizar, realiza-se uma discussão geral de todo o trabalho no Capítulo 6, e, seguindo-se a este, o último capítulo apresenta sugestões para próximos trabalhos relacionados a este tema.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. A Dupla Camada Elétrica em Interfaces Óxido | Solução Aquosa

Quando um sólido entra em contato com uma solução aquosa ocorre uma redistribuição de cargas na superfície do mesmo, que é contrabalanceada com o rearranjo dos dipolos das moléculas de água e dos íons na região adjacente da solução. De modo geral, a formação desta dupla camada elétrica (dce) na interfase é um fenômeno que ocorre sempre que duas fases são colocadas em contato [1].

O desenvolvimento de carga na superfície do sólido é decorrente de mecanismos que incluem os fenômenos de ionização de grupos superficiais, adsorção de íons da solução ou defeitos na estrutura cristalina, dependendo das características do sólido e da solução [5, 32].

Para neutralizar a carga superficial, os íons da solução se reorganizam formando a contra-carga. A contra-carga pode consistir simplesmente de uma atmosfera difusa de íons de carga oposta, ou pode ser em parte constituída de íons adsorvidos especificamente na superfície e que compõem a chamada "camada compacta", e no restante constituída de contra-íons que apenas sofrem a atração eletrostática da carga superficial, formando a "camada difusa" [33, 34].

De acordo com o tipo de interação desenvolvida com a superfície, os íons da solução podem ser classificados em íons determinantes de potencial (idp), íons adsorvidos especificamente ou eletrólitos indiferentes. Os íons que atuam como determinantes de potencial da interfase são os íons constituintes da estrutura cristalina do

sólido, como Ag^+ e I^- para AgI , e aqueles que interagem com os grupos superficiais governando, por exemplo, equilíbrios de ionização, como os íons H^+ e OH^- para óxidos, proteínas e polímeros. São classificados como íons adsorvidos especificamente aqueles que apresentam interações químicas com a superfície, ou seja, afinidades de origem não eletrostática. Os íons indiferentes são aqueles que interagem com a superfície através de forças de natureza unicamente eletrostática; como estes íons apenas controlam a força iônica do meio, são denominados também "eletrólitos suporte" [35, 36].

Existem várias teorias que discutem a distribuição da carga e do potencial na dce. De maneira geral, tal distribuição pode ser representada de acordo com o esquema mostrado na figura abaixo. Na figura, são definidos três planos, relacionados

Figura 1. Esquema ilustrativo da estrutura da dce para interfaces sólido | solução.

com a superfície e com as camadas compacta e difusa. A distância dos raios dos íons adsorvidos especificamente até a superfície (β) define um plano em relação à mesma denominado plano interno de Helmholtz (PIH). A uma distância d da superfície, que corresponde à máxima aproximação dos contra-íons hidratados, localiza-se o plano externo de Helmholtz (PEH). A camada compacta, também conhecida

como camada de Stern, situa-se na região compreendida entre a superfície e o PEH; a partir deste plano, ou seja, da distância d , inicia-se a camada difusa. Para cada um destes planos admite-se haver um valor de densidade de carga (σ) e de potencial (ψ) [33, 34].

A densidade de carga superficial, σ_o , é dada pela diferença no número de sítios positivos e negativos existentes por unidade de área da superfície, e pode ser expressa em termos do excesso superficial dos íons determinantes de potencial através da relação

$$\sigma_o = F (\sum z_+ \Gamma_+ - \sum |z_-| \Gamma_-) \quad (1)$$

onde F é a constante de Faraday, Γ_+ e Γ_- os excessos superficiais das espécies iônicas determinantes de potencial da interfase, positiva e negativamente carregadas e z a valência destes íons [36].

A estimativa da distribuição de carga nas camadas interna e difusa, σ_β e σ_d , depende das características do sistema e do modelo teórico utilizado para descrevê-lo; qualquer que seja o modelo, o balanço de cargas necessário para satisfazer a condição de eletroneutralidade requer que

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (2)$$

A determinação experimental de σ_o pode ser realizada através de titulações potenciométricas de suspensões do sólido com os idp, em diversas concentrações de um eletrólito indiferente [36-38].

Para óxidos, σ_o está relacionada com a adsorção e dessorção de prótons e hidroxilas na superfície, sendo uma função da atividade dos íons H^+ , e é dada por

$$\sigma_o = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (3)$$

onde Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} são os excessos superficiais dos íons H^+ e OH^- , expressos em mols/cm² [36-38].

De modo geral, o comportamento das curvas de densidade de carga superficial em função do pH e da força iônica pode ser representado como mostra a Figura 2. Na figura, estão representados os conjuntos de curvas σ_0 -pH característicos de sistemas nos quais não ocorre adsorção específica do eletrólito, e sistemas que apresentam adsorção específica de ânions e de cátions (Figuras 2.a, 2.b e 2.c, respectivamente).

Figura 2. Comportamento geral das curvas σ_0 -pH para óxidos: (a) ausência de adsorção específica; (b) adsorção específica de ânions; (c) adsorção específica de cátions.

A figura mostra que, para um dado valor de pH, o valor em módulo da densidade de carga superficial aumenta para valores crescentes da força iônica. Este fato é decorrente dos fenômenos de contração na espessura da dupla camada elétrica e do aumento na capacidade da mesma, que ocorrem ao elevar-se a concentração do eletrólito suporte. O ponto de intersecção comum (pic) das curvas obtidas para diferentes concentrações do eletrólito suporte assume o significado de ponto de carga zero da interfase (pcz), porque somente nesta condição a densidade de carga superficial (σ_0) é

independente da concentração do eletrólito [36, 39]. Na ausência de adsorção específica (Fig. 2.a), o pic coincide com o valor de pH no qual a adsorção dos idp ocorre na mesma extensão, ou seja, quando $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$. Nesta condição, obtém-se o ponto prístino de carga zero (ppcz), valor que é característico do material [40]. Quando ocorre adsorção específica de ânions ou cátions pela interfase (Figs. 2.b e 2.c), ocorre um deslocamento do valor do pcz. A adsorção preferencial de cátions, por exemplo, promove a adsorção de hidroxilas e inibe a adsorção de prótons; consequentemente, necessita-se um meio de maior acidez para atingir a condição na qual $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ (Fig. 2.c). Com um argumento análogo justifica-se o deslocamento do pcz para valores mais altos de pH quando ocorre adsorção específica de ânions (Fig. 2.b) [39].

Os valores de densidade de carga superficial (σ_o) obtidos por este método, através das equações (1) ou (3), não podem ser considerados valores de carga absolutos, mas apenas relativos. Somente depois de determinado o valor do pcz é possível fixar a posição absoluta do conjunto das curvas ao longo do eixo das ordenadas [41, 42].

Quanto ao potencial de superfície, não é possível obter experimentalmente a determinação direta deste valor. No entanto, é possível obter informações relacionadas com ψ_o através de técnicas que envolvem os chamados "efeitos eletrocinéticos" [43-45].

Os efeitos eletrocinéticos se verificam quando ocorre o movimento tangencial de uma das fases em relação à outra, e, dependendo do modo como o movimento é induzido, podem ser classificados em eletroforese, eletroosmose, potencial de escoamento ou potencial de sedimentação. Através desses efeitos obtém-se o potencial da superfície de cisalhamento entre as fases, o potencial zeta (ψ_ζ). Embora não seja possível conhecer exatamente a localização do plano de cisalhamento, consi-

dera-se que seja muito próxima ao PEH, onde inicia-se a camada difusa; admite-se então que $\Psi_\zeta \approx \Psi_d$ [44-46].

O valor de pH no qual o potencial zeta é zero é chamado de ponto isoelétrico (pie). Na ausência de adsorção específica do eletrólito, os valores de pie e de pcz determinados para um material devem ser coincidentes [47, 48].

O tratamento termodinâmico mais simples para estimar os valores de potencial admite que o sólido está em solução aquosa em equilíbrio com os íons constituintes da sua estrutura cristalina. A condição de equilíbrio requer que estes íons apresentem potenciais eletroquímicos coincidentes em ambas as fases [49], portanto,

$$\mu_i^S = \mu_i^L \quad (4)$$

O potencial eletroquímico de cada espécie i nas fases sólida (S) e líquida (L) é dado por

$$\mu_i^S = \mu_i^{oS} + RT \ln a_i^S + z_i F \phi^S \quad (5)$$

e

$$\mu_i^L = \mu_i^{oL} + RT \ln a_i^L + z_i F \phi^L \quad (6)$$

onde μ_i^o é o potencial químico padrão, a_i é a atividade química e z_i é a carga da espécie i , F é a constante de Faraday, R a constante dos gases, T a temperatura e ϕ é o potencial Galvani ou potencial interno da fase.

Combinando as equações (4), (5) e (6), obtém-se que a diferença entre os potenciais internos das fases, $\Delta\phi^{SL}$, é dado por

$$\Delta\phi^{SL} = \Delta\mu_i^{oSL} / z_i F + (RT / z_i F) \ln (a_i^L / a_i^S) \quad (7)$$

A diferença entre os potenciais internos ($\Delta\phi$) pode ser considerada como a resultante de uma contribuição devido à separação de cargas livres na superfície ($\Delta\Psi$) e de uma contribuição devido aos dipolos orientados (χ) [49]. Desta forma, $\Delta\phi^{SL}$ pode ser escrita como

$$\Delta\phi^{SL} = \Delta\Psi^{SL} + \chi^{SL} \quad (8)$$

A diferença de potencial Galvani entre as duas fases, $\Delta\phi^{SL}$, assim como o potencial devido aos dipolos orientados, χ^{SL} , não podem ser medidos diretamente; apenas o potencial elétrico $\Delta\Psi$, também conhecido como potencial externo ou potencial Volta, é mensurável [49, 50].

Definindo-se como referência que a diferença de potencial Volta assume valor zero quando as atividades das espécies iônicas em ambas as fases se apresentam na condição padrão, ou seja, $\Delta\Psi^{SL} = 0$ quando $a_i^S = a_i^{oS}$ e $a_i^L = a_i^{oL}$, então obtém-se através das equações (7) e (8) que $\Delta\Psi^{SL}$ em qualquer outra condição será dado por

$$\Delta\Psi^{SL} = \chi^{SL} + (RT / z_i F) \ln (a_i^{oS} \cdot a_i^L / a_i^S \cdot a_i^{oL}) \quad (9)$$

Admitindo-se que o potencial χ^{SL} assim como as atividades das espécies iônicas na fase sólida são independentes de $\Delta\Psi^{SL}$, obtém-se a equação de Nernst relacionando o potencial com a concentração das espécies iônicas na fase aquosa

$$\Delta\Psi^{SL} = (RT / z_i F) \ln (a_i^L / a_i^{oL}) \quad (10)$$

Ao considerar a superfície como mais uma fase, igualmente em equilíbrio com as fases sólida e líquida, e fazendo as mesmas aproximações, obtém-se uma equação análoga para o potencial de superfície, ψ_o [51]

$$\psi_o = (RT / z_i F) \ln (a_i^L / a_i^{oL}) \quad (11)$$

Através das equações (3) e (11), é possível estimar os valores de densidade de carga superficial e de potencial de superfície para os sistemas óxido/solução aquosa, em função da atividade dos íons determinantes de potencial da interfase (idp). Para os óxidos metálicos de forma genérica MO_x , seria esperado que os íons constituintes da estrutura cristalina, os íons M^{z+} e O^{2-} , atuassem como idp. No entanto, estudos experimentais revelaram que a carga e o potencial da superfície de óxidos dependem essencialmente da concentração dos íons H^+ e OH^- na solução, embora estes íons não estejam presentes na fase sólida [52, 53].

Para explicar este fato, foram sugeridos dois mecanismos que seriam responsáveis pelo estabelecimento da carga e do potencial na superfície, ambos essencialmente dependentes do pH da solução [53].

O primeiro mecanismo considera os equilíbrios envolvidos na formação de complexos com o cátion metálico M^{z+} , proveniente da reação de dissociação de grupos superficiais do sólido, e a deposição destes complexos sobre a superfície [53]. Estas reações podem ser representadas por

O outro mecanismo admite a adsorção de prótons e hidroxilas nos sítios anfóteros $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}\text{-OH}$ da superfície. Estes grupos estão presentes sempre que óxidos metálicos são expostos a água, seja na forma líquida ou na forma de vapor, como já foi demonstrado por espectroscopia [54]. As reações que ocorrem são representadas por

e

onde $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}\text{-OH}_2^+$ e $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}\text{-O}^-$ são denominados os sítios positivos e negativos da superfície.

De acordo com o primeiro mecanismo, do ponto de vista termodinâmico, não só os íons constituintes da estrutura cristalina, mas também os íons H^+ e OH^- , assim como qualquer um dos produtos de hidrólise, podem ser considerados como íons determinantes do potencial da interfase, já que no equilíbrio todos devem ter potenciais químicos coincidentes [55]. Desta forma, a equação (11), que relaciona o potencial de superfície de um óxido em função da atividade dos íons H^+ , seria dada por

$$\Psi_o = (RT / F) \ln (a_{\text{H}^{+L}} \cdot a_{\text{H}^{+oS}} / a_{\text{H}^{+S}} \cdot a_{\text{H}^{+oL}}) \quad (18)$$

Admitindo que a atividade dos íons H^+ da superfície é constante e independente do Ψ_o , e definindo como pH_{pcz} o valor de pH do ponto de carga zero, no qual a carga e o potencial da superfície tornam-se nulos ($\Psi_o = 0$ para $\text{pH}_{\text{pcz}} = -\log a_{\text{H}^{+o}}$), obtem-se a equação de Nernst para óxidos [55], dada por

$$\Psi_o = 2,303 (RT / F) (\text{pH}_{\text{pcz}} - \text{pH}) \quad (19)$$

ou, a 25 °C,

$$\psi_o = 0,0592 (\text{pH}_{\text{pcz}} - \text{pH}) \quad (20)$$

A maioria dos óxidos apresenta consideráveis desvios ao chamado "comportamento Nernstiano", ou seja, a variação de aproximadamente 60 mV para o aumento de 10 vezes na atividade dos íons H^+ , prevista pela equação (20). Em geral, as variações de potencial verificadas para os óxidos são menores às esperadas por esta relação. Provavelmente, o motivo pelo qual a equação de Nernst não consegue descrever bem estes sistemas é decorrente da aproximação feita ao se admitir que a atividade dos íons H^+ na superfície é constante, ou seja, independente do potencial [56].

Uma outra relação entre ψ_o e o pH da solução é obtida considerando o segundo mecanismo. Reescrevendo as reações representadas nas equações (16) e (17) como equilíbrios de dissociação, e associando-se a cada reação uma constante, K_{a1} e K_{a2} , denominadas constantes de ionização intrínsecas, obtem-se que

onde

$$K_{a1} = \frac{[-\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}-\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]_{\text{sup}}}{[-\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}-\text{OH}_2^+]} \quad (22)$$

e

onde

$$K_{a2} = \frac{[-\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}-\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]_{\text{sup}}}{[-\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}-\text{OH}]} \quad (24)$$

Neste modelo, os prótons que estão em equilíbrio com a superfície, localizados adjacentes à mesma, são diferenciados daqueles presentes no meio da solução. Embora apenas a atividade dos últimos possa ser medida experimentalmente, a atividade entre ambos, ou, para soluções diluídas, a concentração, pode ser relacionada pela equação de Boltzmann [57-59]

$$[H^+]_{\text{sup}} = [H^+]_{\text{sol}} \cdot \exp y_0 \quad (25)$$

onde

$$y_0 = (-\Psi_0 / K T) \quad (26)$$

A densidade de carga superficial é dada pela diferença das concentrações dos sítios positivos e negativos presentes na superfície, ou seja

$$\sigma_0 = F.[\dot{\text{M}}\text{-OH}_2^+] - F.[\dot{\text{M}}\text{-O}^-] \quad (27)$$

e pode ser relacionada com a fração ionizada dos sítios totais através de

$$\sigma_0 = \alpha \cdot e \cdot N_s \quad (28)$$

onde e é a carga elementar e N_s é a concentração total dos sítios superficiais, ou seja,

$$N_s = [\dot{\text{M}}\text{-OH}] + [\dot{\text{M}}\text{-OH}_2^+] + [\dot{\text{M}}\text{-O}^-] \quad (29)$$

Substituindo as equações (22), (24), (25) e (29), na equação (28) para eliminar as concentrações de H^+ e dos sítios superficiais, obtém-se a relação entre a

fração ionizada dos sítios, o potencial de superfície e as constantes de ionização intrínsecas [57], dada por

$$\alpha = \frac{([H^+] / K_{a1}) \exp(-\gamma_0) - (K_{a2} / [H^+]) \exp(+\gamma_0)}{1 + ([H^+] / K_{a1}) \exp(-\gamma_0) + (K_{a2} / [H^+]) \exp(+\gamma_0)} \quad (30)$$

Uma importante equação relacionando o pH do pcz com as constantes de ionização intrínsecas da superfície é obtida através deste modelo [57, 60, 61]. Como no pcz $\sigma_0 = 0$, então $[-\dot{M}-OH_2^+] = [-\dot{M}-O^-]$, portanto, através das equações (22) e (24), obtem-se que

$$[H^+]_{sup} = [H^+]_{solução} = [K_{a1} \cdot K_{a2}]^{1/2} \quad (31)$$

ou

$$pH_{pcz} = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (32)$$

A equação (30) pode ser resolvida graficamente, e descreve bem, ao menos qualitativamente, o comportamento da variação da carga e do potencial eletrocinético verificado experimentalmente para óxidos [57, 62].

Os óxidos se caracterizam por apresentar elevados valores de densidade de carga superficial, quando comparados a outros sistemas como Hg ou AgI, e valores relativamente baixos de Ψ_ζ , que expressa o potencial da camada difusa, Ψ_d [63-65].

Este comportamento induz a concluir que grande parte da contra-carga deve estar acomodada na região entre a superfície e o plano de cisalhamento, aproximadamente o PEH. Esta consideração é feita no modelo da "tripla camada", que admite a complexação dos contra-íons com os sítios positivos e negativos da superfície [65]. Admitir a adsorção dos contra-íons na superfície compromete o conceito inicial de

"eletrólito indiferente", no entanto, dos diversos modelos elaborados no estudo de interfaces óxido | solução aquosa, este é o que melhor descreve o comportamento de ambas as curvas σ_0 e Ψ_ζ -pH obtidas experimentalmente [62, 65, 66].

O modelo da tripla camada considera, além dos equilíbrios de dissociação dos grupos $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{M}}}\text{-OH}$ da superfície, equilíbrios de ligação dos contra-íons. Utilizando, por exemplo, KNO_3 como eletrólito suporte, as reações com os sítios positivos e negativos da superfície seriam dadas por

e

Através de um tratamento semelhante ao realizado no modelo anterior, associa-se as densidades de carga superficial e da camada interna (σ_0 e σ_β) com a concentração dos sítios positivos, negativos e complexados. A concentração superficial de cada espécie iônica também é relacionada com a concentração no seio da solução por expressões do tipo da equação (25). Com estas considerações e algumas outras, obtem-se a relação entre as constantes de ionização e de complexação dos sítios superficiais com as densidades de carga e os potenciais na superfície e nas camadas compacta e difusa [67].

Este trabalho não se propõe a aplicar modelos, por este motivo aqueles considerados de maior relevância foram apenas brevemente apresentados; uma discussão mais detalhada e a comparação destes modelos e outros foram realizadas por R.J. Hunter [68] e D.N. Furlong, D.E. Yates e T.W. Healy [69].

2.2. Curvas σ_0 -pH. Desenvolvimento do Método

A técnica da titulação de suspensões com os íons determinantes de potencial da interfase para obtenção de curvas que expressam a variação da densidade de carga superficial em função da atividade dos mesmos foi desenvolvida e inicialmente empregada para materiais como AgI e Ag₂S, no início da década de 50 [70, 71].

Um dos primeiros trabalhos relatando a utilização deste método no estudo da dupla camada elétrica de interfases óxido | solução foi publicado em 1962 por G.A. Parks e P.L. De Bruyn [72], e consistiu da determinação do pcz de Fe₂O₃ através de curvas σ_0 -pH, obtidas por titulações potenciométricas ácido-base de suspensões aquosas do óxido em meio de KNO₃. Seguiram-se numerosas publicações empregando diversos óxidos, entre os quais Fe₂O₃ [72-78], Al₂O₃ [79, 80], SiO₂ [81, 82], TiO₂ [83, 84], entre outros. Os estudos foram ampliados, e investigaram-se variados temas, tais como a cinética do processo de adsorção dos prótons na interfase [73, 74, 83], a influência de cátions e ânions adsorvidos especificamente no comportamento das curvas σ_0 -pH [77, 80] e a influência da temperatura na determinação do pcz [83].

Onoda e col. [73] realizaram o estudo cinético da adsorção de prótons sobre suspensões aquosas de óxido de ferro. Verificou-se que o tempo necessário para que o sistema atingisse condições de equilíbrio após a adição de cada alíquota do titulante variava em função do pH da suspensão, e o equilíbrio só era atingido muito lentamente. Para explicar tal comportamento, os autores sugeriram que o processo de adsorção deveria ser constituído por 2 etapas. A primeira consistiria na rápida adsorção ou dessorção de prótons na superfície hidratada do óxido, seguida por uma etapa de lenta difusão desses prótons através de uma "camada" hidratada da superfície. Esta região, na qual os prótons lentamente se difundiriam, consistiria de hidroxocomplexos de Fe(III), de estrutura semelhante à goetita, mas de espessura insuficiente para uma

possível detecção por difração de raios-X. Os resultados obtidos nos estudos de troca iônica com trítio realizados neste sistema foram coerentes com o mecanismo de adsorção proposto pelos autores [74]. Sugeriu-se então que as medidas fossem efetuadas 2 minutos após a adição de cada alíquota e numa faixa de pH próxima ao pcz. Assim, os resultados expressariam apenas as variações de carga na dupla camada elétrica da interface entre a superfície da região hidratada e a solução; medidas efetuadas após um período maior de tempo expressariam também o processo de difusão do próton. A obtenção de isothermas de equilíbrio só seria possível se as medidas fossem efetuadas dias após a adição de cada alíquota. Um estudo cinético do processo de adsorção também foi realizado para TiO_2 [83], e, de maneira geral, verificou-se um comportamento semelhante ao apresentado por suspensões de hematita.

O critério do intervalo de tempo compreendido entre a adição de cada alíquota do titulante e a realização da medida de pH varia bastante nos estudos consultados, no entanto, a maioria adota o método das "titulações rápidas", ou seja, as medidas são efetuadas minutos após a adição do titulante. Como o processo de adsorção rápido é atribuído às reações de ionização da superfície, expressas pelas equações (21) e (23), acredita-se que as curvas obtidas utilizando este critério devem fornecer maiores informações a respeito da dupla camada elétrica da interfase óxido | solução [86].

O comportamento das curvas σ_0 -pH em função da temperatura foi inicialmente estudado por Y.G. Bérubé e P.L. De Bruyn [83], que realizaram também um estudo cinético e termodinâmico do processo de adsorção de prótons e hidroxilas na interfase TiO_2 | solução aquosa. Os estudos revelaram que o aumento da temperatura promove uma diminuição no valor de pH correspondente ao pcz. O mesmo resultado foi obtido em trabalho posterior realizado por L.G.J. Fokkink e col. [85]. Neste estudo, as curvas obtidas em diferentes temperaturas foram normalizadas, ou seja, expressas

como σ_0 - ΔpH , onde ΔpH corresponde à diferença ($\text{pH} - \text{pH}_{\text{pcz}}$), e verificou-se que as curvas são coincidentes dentro do erro experimental [85].

A uniformidade de curvas normalizadas obtidas para RuO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 já havia sido verificada anteriormente em estudos publicados pelos mesmos autores [87], onde sugeriu-se que o mecanismo determinante das propriedades da dupla camada deveria ser idêntico para este grupo de óxidos.

A influência da natureza do eletrólito no comportamento das curvas σ_0 - pH foi investigado por J. Lyklema e col. [77, 81, 82]. Estudos realizados para suspensões de hematita utilizando como eletrólitos os cloretos de K^+ , Li^+ e Cs^+ , nitratos de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , e K_2SO_4 [77], permitiram aos autores comparar o comportamento das curvas e os valores de pcz obtidos em função da variação do cátion ou do ânion presente na suspensão. Concluiu-se que a adsorção específica de cátions promove uma diminuição no pH do pcz , o que foi verificado para LiCl , e, mais acen-
tuadamente, para os cátions bivalentes; para ânions adsorvidos especificamente, o pH do pcz é deslocado em sentido oposto, como mostrado na Figura 2.

2.3. O Ponto de Carga Zero de SnO_2

Grande parte dos estudos sobre a dupla camada elétrica de interfaces SnO_2 /solução aquosa foram desenvolvidos com o objetivo de elucidar as propriedades superficiais deste óxido no meio aquoso, visando aplicar tais conhecimentos para melhorar o processo de flotação da cassiterita. Esta motivação é citada em diversos trabalhos, desde uma das primeiras publicações sobre o tema, datada de 1951 [88], até publicações mais recentes, como a de F. Taha e col., em 1986 [89], entre outras [90-93].

Nos trabalhos disponíveis consultados na literatura, há referências sobre a determinação de curvas Ψ_ζ -pH [89-93, 97, 99, 100] e curvas σ_0 -pH [94-99], através das quais determinou-se o pie ou o pcz de amostras de cassiterita natural ou sintetizadas. As técnicas experimentais empregadas nestes estudos consistem de medidas de potencial de escoamento ou de mobilidade eletroforética para a obtenção do potencial zeta e, de modo geral, titulações potenciométricas ácido-base para obtenção da densidade de carga superficial. Valores de pcz de cassiterita também foram determinados por outras técnicas, como a de N.J. Renault e col. [97], que associa σ_0 com a adsorção dos contra-íons Na^+ e Cl^- , determinada através de análise por ativação de nêutrons; o método da titulação de suspensões do óxido com polímeros, de D.A. Stanley e col. [96], e a técnica de S.M. Ahmed e D. Maksimov [94, 95], que merece uma discussão mais detalhada.

O estudo publicado por Ahmed e Maksimov [95] é interessante por apresentar uma adaptação para o método de determinação das curvas σ_0 -pH, desenvolvido com o objetivo de minimizar os efeitos decorrentes da solubilidade do óxido. A técnica utilizada consiste em medir a variação de pH que ocorre em uma solução de um eletrólito suporte após a adição de uma determinada quantidade de óxido na mesma. Este

procedimento é realizado com soluções de pH diferentes, em diversas condições de força iônica, cada vez com uma "nova" amostra do óxido. Os valores de ΔpH , ou seja, da variação da atividade dos íons H^+ e OH^- , são relacionados com a densidade de carga superficial e o pcz é identificado como o pH da solução inicial na qual não houve variação.

Esta modificação no método é justificada na discussão sobre a cinética dos equilíbrios envolvidos em sistemas óxido-solução. Os autores admitem que quando um óxido é colocado em uma solução aquosa ocorrem inicialmente reações de hidrólise e dissociação dos grupos superficiais, seguidas por reações secundárias resultantes da dissolução do material. Enquanto o "equilíbrio primário" da superfície com os íons H^+ e OH^- , é atingido em minutos, as reações secundárias, que incluem a formação de complexos e a dissociação e adsorção dos mesmos sobre a superfície, são lentas e podem levar dias ou semanas até que se estabeleça o equilíbrio. Considera-se que, através do procedimento descrito, os efeitos decorrentes da solubilidade do óxido podem ser considerados desprezíveis, e assim, os valores de densidade de carga determinados expressam apenas as interações da superfície com os íons determinantes de potencial.

Este método poderia resultar na obtenção de valores de densidade de carga superficial mais baixos que os determinados pelo método convencional, o que seria desejável considerando que interfaces óxido|solução apresentam valores de σ_0 muito elevados quando comparados a outros sistemas sólido-solução. No entanto, os valores obtidos são maiores que os obtidos em outros estudos [97, 99]. Como estes estudos foram realizados com amostras de diferentes procedências não é possível tirar conclusões através da comparação dos resultados.

O estudo desenvolvido por M.R. Houchin e L.J. Warren [99] pode ser considerado, entre os trabalhos consultados, o de maior relevância. Os autores apresentam detalhadamente a metodologia experimental utilizada, revelando cuidados

minuciosos na realização das titulações potenciométricas e das medidas de mobilidade eletroforética para obtenção das curvas σ_0 e Ψ_ζ em função do pH, e, com os dados obtidos, calculam as constantes de ionização intrínsecas através de três métodos distintos. O trabalho traz também uma detalhada discussão dos resultados, que são comparados com os obtidos em outros estudos, e uma tabela com o levantamento dos valores de pcz e pie determinados para SnO_2 em 12 publicações anteriores.

Dos demais trabalhos consultados na literatura disponível, por não apresentarem discussões mais detalhadas, considerou-se apenas os resultados obtidos nas determinações do pcz ou pie para amostras de cassiterita, representados a seguir na Tabela 1. A Tabela inclui também a procedência ou o método de preparação das amostras do óxido e a técnica experimental empregada nas medidas.

Ao consultar o estudo realizado por P.G. Johansen e A.S. Buchanan [93], no qual determinou-se o pie de três amostras de cassiterita através de medidas de mobilidade eletroforética, verificou-se uma incoerência entre os valores apresentados pelos autores na tabela de resultados e aqueles verificados nas curvas Ψ_ζ -pH. Esta observação deve ter sido feita também por Houchin e Warren [99], pois, embora não tenham feito comentário algum sobre o assunto, apresentam ambos os valores no quadro geral sobre determinações de pcz ou pie. Os dois valores também foram considerados na Tabela 1, que apresenta primeiro o pH citado pelos autores e, a seguir, marcados com um asterisco, os valores observados nas curvas Ψ_ζ -pH.

Através da Tabela, verifica-se que os valores de pcz ou pie determinados para SnO_2 variam entre pH 2 [89] a pH 7,7 [93]. Considerando que os estudos foram realizados para amostras de cassiterita natural ou sintetizadas através de procedimentos distintos, é compreensível que os valores sejam tão discrepantes, já que o pcz depende das características superficiais do material (composição, morfologia, presença de impurezas, etc) [42, 101].

Tabela 1. Quadro geral dos valores de pcz e pie determinados para o SnO₂.

Amostra de SnO ₂	Eletrólito	Técnica	pcz ou pie	Ref.
natural: Egito (96.4 % SnO ₂)		mobilidade eletroforética	2	89
natural: França (93 % SnO ₂)	KCl	potencial de escoamento	4.45	90
sintética e natural: Bolívia	NaClO ₄	mobilidade eletroforética	5.5 (p/ ambas)	91
" " "	NaNO ₃	" "	" "	91
" " "	NaCl	" "	" "	91
nat: Austrália (94 % SnO ₂)	KNO ₃	" "	4.3	92
natural: Austrália		" "	7.3; 7.7*	93
sintética (Sn/HNO ₃)		" "	4.5; 5.4*	93
" "(calc. 1000 °C)		" "	5.5; 6.5*	93
natural: Tasmânia		adiciona óxido, mede ΔpH	4.7	94
natural: Colômbia	KNO ₃	" " " "	5.6	95
sintética		titulação com polímeros	4.8	96
sintética (SnCl ₄ /NH ₄ OH)	NaCl	adsorção dos contra-íons	3.9	97
" " "	NaCl	mobilidade eletroforética	3.9	97
sintética	NaNO ₃	titulação potenciométrica	5.7	98
sintética ("Aldrich")	KNO ₃	titulação potenciométrica	4.3	99
" "	KNO ₃	mobilidade eletroforética	4.5	99
natural		" "	4.7	100
sintética	KNO ₃	titulação potenciométrica	5.5	99
natural: Bolívia	NaOH/HCl	mobilidade eletroforética	3.1	99
" "	NaOH/H ₂ SO ₄	" "	3.7	99
" "	NaOH/HNO ₃	" "	3.7	99
natural: Rodésia	KCl	" "	3.4	99
" Congo	KCl	" "	3.9	99
" França	KCl	" "	4.5	99
" Alemanha		" "	3.0	99
" Egito		" "	4.5	99
" Bolívia	KCl	titulação potenciométrica	4.0	99

2.4. Adsorção de Surfactantes em Óxidos

O fenômeno de adsorção de surfactantes na interfase sólido|líquido é governado por diversas interações, que incluem interações químicas, forças de atração eletrostática, interações hidrofóbicas e de Van der Waals, entre outras. Cada uma destas interações ocorre em maior ou menor grau, dependendo das características do sólido na solução e do surfactante [30, 31].

Uma importante característica a considerar quanto à superfície dos sólidos é o seu comportamento hidrofóbico ou hidrofílico, que influi decisivamente na orientação das moléculas adsorvidas na interfase. Em superfícies hidrofóbicas, como AgI, o surfactante tende a adsorver com orientação horizontal, para que haja máxima interação com as cadeias alquílicas. Em superfícies hidrofílicas, conforme as condições do meio, a adsorção ocorre preferencialmente com orientação vertical, como consequência das interações da superfície com o grupo polar do anfifílico. Os óxidos em geral possuem superfícies hidrofílicas e, dependendo do pH e da força iônica do meio, apresentam alta densidade de carga superficial, o que favorece a adsorção de surfactantes de carga oposta, verticalmente orientados em relação à superfície [30].

As propriedades físicas e químicas do surfactante são controladas pelo grupo polar e pela cadeia hidrocarbônica; para sistemas óxido|solução aquosa especificamente, o primeiro governa as interações com a superfície, enquanto a estrutura e o comprimento da cadeia determinam a extensão das interações com o meio aquoso e com outras moléculas do tensoativo [16, 30].

Em geral, o estudo destes sistemas tem como objetivo investigar as interações predominantes no processo de adsorção e as alterações provocadas pelo anfifílico nas propriedades interfaciais do óxido em solução. Tais informações podem

ser obtidas através das isotermas de adsorção do surfactante e por curvas do potencial zeta das partículas do óxido em função da concentração do tensoativo [31].

Este assunto tem sido amplamente investigado para variados sistemas de óxidos e surfactantes, permitindo constatar-se a presença de algumas características comuns.

Considerando inicialmente os surfactantes não iônicos, verifica-se que, de modo geral, as isotermas de adsorção são do tipo Langmuir [102, 103] e o processo de adsorção pode ser dividido em dois estágios, dependendo do estado de agregação do surfactante na solução. Em concentrações pequenas, o surfactante adsorve deslocando as moléculas de água da superfície, até a formação de uma monocamada de moléculas orientadas com as cadeias alquílicas paralelas àquela. A concentrações mais elevadas, as interações entre as moléculas adsorvidas conduzem a um empacotamento maior, provocando um aumento na adsorção. A orientação adotada pelas moléculas adsorvidas neste estágio depende do tipo de interação existente entre o surfactante e o sólido [104]. Nos sólidos de superfície apolar, a molécula orienta-se direcionando os grupos hidrofílicos para a fase aquosa e em superfícies de caráter polar, estes grupos ligam-se fortemente com os sítios superficiais, provavelmente através de pontes de hidrogênio [102, 105].

Para os surfactantes não iônicos constituídos de grupos poli-oxietilenos ligados a uma cadeia alquílica, do tipo $C_xH_{2x+1}(OCH_2CH_2)_yOH$, ou, simplificada mente, C_xE_y , largamente utilizados nos estudos de adsorção, a cadeia hidrocarbônica C_x pode ser identificada como a parte hidrofóbica e os grupos E_y como a parte hidrofílica. A proporção entre ambas as partes é um fator importante para o comportamento das isotermas de adsorção. Em geral, para séries homólogas de surfactantes com E_y constante, aumentando-se o comprimento da cadeia verifica-se um aumento na adsorção [106]. Para uma série com C_x constante, as consequências do acréscimo da

porção hidrofílica dependem das características do sólido. Em superfícies hidrofóbicas, o aumento de E_y provoca uma diminuição na adsorção. Para superfícies hidrofílicas, a simples previsão de que deve ocorrer o inverso deste efeito falha, provavelmente porque a competição entre as moléculas de água e as do surfactante pelos sítios superficiais torna-se mais importante [107].

A forma geral das isotermas de adsorção de surfactantes não iônicos em superfícies hidrofílicas, por exemplo, em óxidos, está representada na Figura 3.

Figura 3. Representação ilustrativa das isotermas de adsorção de surfactantes não iônicos em óxidos.

No primeiro estágio da adsorção (*I*), quando ainda existem poucas moléculas adsorvidas sobre a superfície, as interações entre as mesmas é desprezível e a adsorção ocorre principalmente devido a forças de interação de Van der Waals. Neste estágio, o surfactante tende a se orientar em direção paralela à superfície. Como esta região ocorre em concentrações muito baixas do surfactante, ela nem sempre é observada, por problemas de sensibilidade no método de análise experimental [108].

Com o aumento da concentração do anfifílico, observa-se uma diminuição na taxa de adsorção, formando quase um patamar, que caracteriza a região *II*. Nesta fase, acredita-se estar se completando a formação da monocamada.

Aumentando-se ainda mais a concentração do surfactante, a taxa da adsorção torna-se maior novamente (região *III*). A explicação para este fenômeno admite que, a partir daquela concentração, ocorrem interações hidrofóbicas entre as moléculas do surfactante. As cadeias alquílicas são deslocadas da superfície para assumir orientação vertical e associarem-se entre si, o que favorece o processo de adsorção [109]. As interações hidrofóbicas cadeia-cadeia possuem caráter essencialmente entrópico, proveniente do ganho obtido na entropia das moléculas de água, que

estavam antes altamente estruturadas na solvatação da cadeia alquílica de cada molécula do tensoativo. Interações análogas são responsáveis pela formação de micelas em solução aquosa, a partir da concentração micelar crítica (cmc) [102]. Em geral, a região *III* ocorre em concentrações próximas à cmc do surfactante, dependendo do tamanho e estrutura da cadeia hidrofóbica e do número de grupos E_y [110].

A concentrações maiores, a adsorção torna-se aproximadamente constante, caracterizando a região *IV*. Alguns autores calculam a área ocupada por molécula através deste patamar, admitindo o empacotamento de uma monocamada, no entanto, a superfície pode estar revestida de bicamadas, dependendo das características do sólido e do surfactante [110, 111].

Para surfactantes iônicos, o comportamento das isotermas de adsorção e das curvas Ψ_ζ em função da concentração do tensoativo também depende das características particulares de cada sistema, mas estas curvas também podem ser descritas de maneira genérica, como foi feito para os tensoativos não iônicos.

As isotermas de adsorção dos sistemas nos quais a superfície e o tensoativo apresentam cargas opostas apresentam um comportamento peculiar, especialmente para os tensoativos aniônicos. A representação destas curvas em escala log-log permite a identificação de quatro regiões distintas, e a cada região costuma-se relacionar o tipo de interação predominante no processo de adsorção [112, 113]. Para os catiônicos, principalmente para aminas, as regiões não são tão definidas, talvez devido à forte hidratação do grupo polar, que deve inibir o processo de adsorção [114]. De maneira geral, o aspecto das isotermas de adsorção pode ser esquematizado como mostra a Figura 4.

Na primeira região da curva (*I*), observa-se o aumento da adsorção para concentrações crescentes do tensoativo; determinações de mobilidade eletroforética nestas condições mostram que praticamente não ocorrem variações no ψ_{ζ} das partículas do óxido. Devido a estes resultados, admite-se que ocorre uma simples troca dos contra-íons pelo surfactante, e a adsorção é atribuída a interações de atração eletrostática entre as moléculas do tensoativo e a superfície [113, 115].

Figura 4. Esquema ilustrativo das isotermas de adsorção de surfactantes aniônicos em óxidos.

A partir de uma determinada concentração do surfactante na suspensão, nota-se que a taxa da adsorção aumenta acentuadamente, provocando uma mudança de inclinação na curva (região *II*). Nesta região de concentração, verificam-se variações nas curvas de potencial zeta e de outras propriedades interfaciais, como ângulo de contato e velocidade de sedimentação das partículas, que fornecem indícios da hidrofobização da superfície das mesmas [113, 116]. Este fenômeno é explicado admitindo-se que, nesta região, a adsorção é favorecida por interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas do surfactante, que se associam levando à formação de agregados, como discutido para a adsorção dos tensoativos não iônicos. Estes agregados, constituídos de moléculas orientadas verticalmente, com as cabeças polares voltadas para a superfície, foram denominados por Fuerstenau [117] de "hemimicelas", e a concentração de transição entre as regiões *I* e *II* foi chamada concentração hemimicelar crítica (chm) [112, 117-119].

Seguindo para concentrações mais elevadas, a diminuição na taxa da adsorção caracteriza a região *III*. Aqui verifica-se também a mudança de sinal do ψ_{ζ} . Estes resultados são explicados admitindo-se que nesta faixa de concentração os efeitos

de repulsão eletrostática entre os grupos polares das moléculas já adsorvidas e das que se aproximam da superfície são intensificados, o que dificulta o processo de adsorção [112, 113].

A última região da curva (*IV*) distingue-se por apresentar a adsorção, assim como o Ψ_{ζ} , aproximadamente constantes. Esta região ocorre normalmente nas proximidades da cmc do surfactante. Como citado anteriormente, esta curva de 4 regiões representa o comportamento geral das isothermas, que pode variar segundo as características de cada sistema. Em diversos trabalhos não é possível distinguir as regiões *III* e *IV*, talvez por limitações nas determinações experimentais, e consideram-se apenas 3 regiões nas curvas [112].

O desenvolvimento dos estudos dos sistemas óxido/surfactante incluiu a investigação de como as variáveis de pH, força iônica e comprimento e estrutura da cadeia alquílica do surfactante afetam as isothermas de adsorção e a chm.

O efeito do pH da suspensão atua diretamente no sinal e na ordem de grandeza da carga superficial, além de controlar os equilíbrios de dissociação do tensoativo [120]. Estudos da influência do pH no comportamento das isothermas de adsorção permitem verificar qual a importância das interações eletrostáticas neste processo. Fuerstenau e col. realizaram este estudo para o sistema dodecilsulfonato de sódio/alumina e concluíram que quando a densidade de adsorção é altamente sensível ao pH da suspensão deve haver predominância de adsorção física [31, 121, 122].

O comprimento e a estrutura da cadeia alquílica dos surfactantes é outra importante variável na adsorção de tensoativos em óxidos. Os estudos realizados com isômeros de dodecilsulfonato de sódio adsorvidos na interfase alumina|solução aquosa, permitiram aos autores discutir as interações hidrofóbicas que ocorrem entre as cadeias dos anfílicos. Através destes estudos verificou-se que, para uma série de surfactantes isômeros, a adsorção de tensoativos de cadeias lineares é favorecida em relação aos de

cadeia ramificada. A ramificação dificulta as interações laterais cadeia-cadeia, elevando os valores da chm. Para séries homólogas de surfactantes, a adsorção é favorecida quanto maior o número de carbonos na porção alquílica. O aumento no número de carbonos da cadeia favorece as interações hidrofóbicas entre as mesmas, consequentemente os valores da chm tornam-se menores [123-125]. O efeito da adição de grupos aromáticos equivale à adição de aproximadamente 3 grupos CH_2 [31, 126]. Este comportamento é análogo ao verificado nos valores de cmc de surfactantes em estudos do mesmo tipo [127].

Considerando as técnicas experimentais utilizadas nestes estudos, verifica-se que foram utilizadas as técnicas de medidas de mobilidade eletroforética [117; 121-124; 128-130], métodos analíticos para determinação da concentração residual do surfactante na solução, como espectrofotometria, cromatografia líquida [117; 121-124; 131-133] e, mais recentemente, a utilização de sondas fluorescentes [134, 135].

A utilização de sondas fluorescentes visa estudar a estrutura dos agregados adsorvidos na interfase desses sistemas. O mecanismo de formação e a estrutura dos mesmos têm provocado uma certa polêmica [136-138]; diferentes modelos foram propostos, alguns sugerindo que o surfactante adsorve com a formação de monocamadas sobre a superfície, outros, de bicamadas. Concluiu-se que as duas hipóteses devem ser consideradas e o predomínio de uma ou outra depende de algumas características do sistema, como a densidade de carga e a heterogeneidade da superfície e a interação desta com o surfactante [136].

Diversos trabalhos foram realizados na tentativa de desenvolver um modelo para descrever o processo de adsorção de tensoativos em interfaces sólido | líquido, no entanto, como este processo é resultante da interação de vários fatores, é esperado que simples expressões analíticas não consigam descrever as particularidades de cada sistema [139].

A isoterma de adsorção de Stern, que descreve o excesso superficial dos contra-íons no plano interno, é frequentemente utilizada para descrever as isotermas de adsorção de surfactantes [140, 141], embora estes sistemas não satisfaçam as restrições feitas na derivação da mesma [142]. Esta isoterma é expressa por

$$\Gamma_{\beta} = 2r c \exp(-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} / RT) \quad (35)$$

onde $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ é a energia livre padrão de adsorção, r é o raio do contra-íon adsorvido, e c a concentração do mesmo na solução [140, 141].

A energia livre de adsorção pode ser considerada como a resultante das contribuições aditivas de interações eletrostáticas e interações específicas

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{eletr}} + \Delta G_{\text{espec}} \quad (36)$$

O termo elétrico resulta das contribuições da atração coulômbica exercida pela superfície somada às interações de dipolo

$$\Delta G_{\text{eletr}} = z_i e \psi_{\beta} + \Delta G_{\text{dip}} \quad (37)$$

onde z_i refere-se à valência do grupo polar do surfactante, e à carga elementar e ψ_{β} ao potencial no PIH.

Da mesma forma, o termo ΔG_{espec} costuma ser dividido em termos relativos às contribuições das interações hidrofóbicas cadeia-cadeia (cc), das interações entre as cadeias alquílicas e o substrato (cs) e das interações entre o grupo polar e o substrato (ps).

$$\Delta G_{\text{espec}} = \Delta G_{\text{cc}} + \Delta G_{\text{cs}} + \Delta G_{\text{ps}} \quad (38)$$

Admitindo o conceito de hemimicelização, ΔG_{cc} é proporcional ao número de grupos CH_2 presentes na cadeia alquílica, n , e à energia proveniente da remoção de cada um destes grupos do meio aquoso, ϕ . Assim,

$$\Delta G_{\text{cc}} = n \phi \quad (39)$$

Nos sistemas em que a superfície e o surfactante apresentam cargas opostas, então $\Delta G_{\text{elet}} < 0$ e as interações eletrostáticas promovem a adsorção. Nas condições de pcz ou pie, $\Delta G_{\text{elet}} = 0$, portanto a adsorção é governada pelo termo de interação específica, o que pode ocorrer também para condições de $\Delta G_{\text{elet}} > 0$ [142].

A obtenção de isotermas de adsorção em diferentes condições de carga superficial, para séries homólogas de surfactantes com cadeias de variados comprimentos, permite estimar a contribuição de cada um destes termos no processo de adsorção [116, 143]. Estudos deste tipo permitiram determinar para ϕ , a energia livre de associação dos grupos CH_2 , o valor de aproximadamente $1 \text{ } KT$ por grupo, que praticamente coincide com o valor determinado no processo de micelização em solução [141, 144].

2.5. Adsorção de Surfactantes em SnO₂

Há numerosos trabalhos publicados relativos à adsorção de surfactantes em SnO₂ e, dos estudos consultados, todos apresentam como objetivo investigar o desempenho dos adsorbatos como coletores no processo de flotação da cassiterita. Diversos compostos têm sido utilizados, no entanto, é difícil apontar qual o melhor coletor, porque a resposta para cada tensoativo é extremamente variável, dependendo da amostra [145].

A classificação dos trabalhos de acordo com a natureza química dos adsorbatos permite verificar que muitos foram realizados com ácidos fosfônicos e seus derivados [146-158], ácido oleico e oleatos [89; 159-164], sulfatos e sulfonatos [90, 91; 165-169], derivados de ácidos carboxílicos [170-172], ácidos arsônicos [173, 174], aminas [89, 90, 94, 175-177] entre outros [178-182].

O considerável número de trabalhos desenvolvidos com ácidos fosfônicos deve-se à alta eficiência dos mesmos como coletores para cassiterita; o bom desempenho destes compostos é justificado admitindo-se haver adsorção química do grupo polar na superfície do óxido [150]. Evidências de quimissorção também foram verificadas para ácido oleico [89, 159] e sulfonatos [90, 91, 168].

Em geral, esses estudos investigam a influência do pH e da concentração do surfactante e de eletrólitos na flotabilidade das partículas de cassiterita. O pH da suspensão atua diretamente nas forças de atração eletrostática, por ser responsável pela densidade de carga superficial do óxido e pelo equilíbrio de dissociação do surfactante, como discutido anteriormente. A presença de eletrólitos na suspensão também altera o processo de flotação porque, dependendo da afinidade da superfície pelos mesmos, podem alterar o equilíbrio de adsorção. Os íons que sofrem adsorção específica podem

promover ou inibir a adsorção do coletor, atuando como "ativadores" ou "depressores" no processo de flotação [140].

Esta relação entre a quantidade de surfactante adsorvida e a atração eletrostática exercida pela superfície não era considerada nos trabalhos iniciais realizados com cassiterita. Nos estudos desenvolvidos por G.R. Edwards e W.E. Ewers [88] e por D.J. O'Connor e A.S. Buchanan [165], por exemplo, verificou-se que a adsorção de hexadecilsulfato de sódio ocorria em soluções ácidas, e a explicação apresentada em ambos os trabalhos admitia um mecanismo de troca dos íons OH da superfície pelo surfactante aniônico.

Estudos posteriores passaram a admitir as interações eletrostáticas, relacionando a quantidade de surfactante adsorvida em função do pH com os valores de potencial zeta das partículas nas mesmas condições [89-91; 178].

No estudo da flotação de cassiterita com dodecilsulfonato de sódio e cloreto de dodecilamina, M.P. Degoul [90] verificou que a flotação com cada surfactante foi mais eficiente nas condições de pH nas quais o ψ_{ζ} tem carga oposta à do tensoativo. Na região do pie, e mesmo em valores de pH nos quais as interações eletrostáticas são repulsivas, também houve flotação das partículas, mas em porcentagem muito menor. Estes resultados levaram os autores a sugerir que a adsorção destes compostos, apesar de ser função do pH, não deveria ser de origem puramente eletrostática, mas também de natureza química.

A afinidade química da superfície de cassiterita por dodecilsulfonato de sódio também foi sugerida por B. Ball e col. [91], que verificaram a adsorção deste surfactante em suspensões com valores de pH várias unidades acima do pie. Neste trabalho, estudou-se também o efeito de alguns ânions nos valores de ψ_{ζ} e no processo de flotação. Os resultados obtidos mostraram que os ânions H_2AsO_4^- , H_2PO_4^- , HSO_3^-

e SO_4^{2-} são, em ordem decrescente à apresentada, adsorvidos especificamente pela superfície e atuam como depressores na flotação de cassiterita com sulfonatos.

A adsorção específica de ânions pode ser utilizada para aumentar a eficiência na flotação com coletores catiônicos, porque os ânions adsorvidos atuam como ativadores na adsorção do coletor. Estudos de flotação de cassiterita com cloreto de dodecilamina na presença de oxalato, fosfato, citrato, sulfato e fluoreto em função da concentração do coletor e do pH mostraram que os dois primeiros ânions são os mais eficientes para melhorar a flotação, que ocorre mesmo em valores de pH inferiores ao pcz [94].

Da mesma forma, a flotação com tensoativos aniônicos é favorecida na presença de cátions adsorvidos especificamente, como verificado por S.A. Wrobel [178]. Wrobel investigou a adsorção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em SnO_2 , e obteve que o último adsorve muito mais que o primeiro, conferindo alta eficiência na flotação de cassiterita com xantatos.

Além destes estudos sobre a adsorção de coletores, investigou-se também a adsorção de ânions inorgânicos simples (sulfato, carbonato, fluoreto e fosfato de sódio), ácidos orgânicos, álcoois e etoxilatos, verificando a eficiência destes compostos como dispersantes para cassiterita em suspensão [183]. Este trabalho também está relacionado com os estudos de flotação de cassiterita, porque a estabilização de suspensões é importante nos processos de floculação seletiva.

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

3.1. Introdução

Os estudos de adsorção na interfase SnO_2 |solução aquosa desenvolvidos neste trabalho foram realizados com duas amostras do óxido, obtidas por processos distintos. Considerando que as características superficiais determinadas para um material podem variar em função do método de preparação pelo qual foi obtido [101], utilizaram-se de duas amostras com o objetivo de comparar as propriedades de adsorção das mesmas.

A literatura apresenta diferentes métodos para a obtenção de SnO_2 , alguns através de reações de precipitação [26, 27, 97; 184-187], outros através de reações no estado sólido, pela decomposição de carbonatos ou oxalatos [188], e ainda reações em fase gasosa [28, 186].

Nos métodos que envolvem reações de precipitação, podem ser formados os ácidos "orto" ou "meta" estânico. O primeiro, também chamado ácido α -estânico, é obtido através de reações de hidrólise realizadas em soluções aquosas a frio, como por exemplo, pela adição de álcali a um sal de Sn^{4+} ou pela acidificação de soluções de estanatos solúveis [26, 27, 97, 184, 185]. A outra forma, o ácido β -estânico, pode ser obtida por reação de oxidação de Sn metálico com ácido nítrico quente ou através do envelhecimento de precipitados da forma α [26, 185].

As propriedades químicas e de adsorção das duas formas são bem distintas, conferindo diferentes aplicações para cada uma. O ácido α -estânico, por ter a

forma de gel, é utilizado em coluna de troca iônica para cromatografia e em catálise heterogênea [184, 185]. O ácido β -estânico, depois de seco, apresenta-se como um pó de coloração branca, com partículas de tamanho na ordem de μm . O SnO_2 obtido nesta forma costuma ser utilizado em catalisadores industriais de oxidação seletiva e para produzir pigmentos cerâmicos vitrificados [184]. Estes comportamentos tão distintos são consequentes das diferenças no grau de aglomeração e de hidratação das partículas de SnO_2 em cada uma das formas, já que ambas apresentam difratogramas de raios-X idênticos [185].

Neste trabalho, as amostras foram preparadas via formação de ácido β -estânico (amostra I) e pela decomposição de oxalato de estanho II (amostra II).

O método I foi escolhido visando relacionar estes estudos com outros desenvolvidos pelo Grupo com eletrodos cerâmicos de SnO_2 , nos quais o óxido é obtido através deste processamento [17, 18, 20; 23-25]. A opção pelo segundo método incluiu os fatores de praticidade e disponibilidade de reagentes.

3.2. Preparação das Amostras de SnO_2

A amostra I foi obtida pela oxidação de estanho metálico em pó (Aldrich) com ácido nítrico concentrado (Merck) na proporção $[\text{HNO}_3]/[\text{Sn}] = 8$ [189].

Adicionou-se o ácido sobre o estanho, sob aquecimento e agitação. Durante o processo, houve desprendimento de gás de coloração marron e formação de um sólido branco.

O sólido foi lavado sucessivamente com água destilada até que a solução sobrenadante atingisse pH 5.

O óxido foi submetido a secagem por liofilização, para evitar a aglomeração das partículas durante a calcinação, e calcinado em cadinho de alumina por 6 horas a 600 °C, obtendo-se um pó de coloração levemente amarelada.

As reações que ocorrem são expressas por [189]:

A amostra II foi preparada adicionando-se ácido clorídrico concentrado (Merck) a Sn metálico em pó (Aldrich) sob aquecimento, até completa dissolução do metal [188].

Diluiu-se a solução obtida com água destilada e adicionou-se lentamente uma solução aquosa de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ P.A. Ecibra) obtendo-se um precipitado branco.

O sólido foi lavado com água destilada até que não houvesse detecção de cloreto na solução sobrenadante. Para monitorar a presença deste ânion utilizou-se como teste a reação de precipitação com solução de AgNO_3 em meio ácido, condição na qual não ocorre precipitação de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [190].

O precipitado foi submetido a secagem por liofilização, calcinado por 10 horas a 300 °C e por 10 horas a 700 °C, obtendo-se um pó de coloração acinzentada.

As reações envolvidas no processo são [190]:

3.3. Caracterização Física das Amostras

A caracterização física das amostras foi feita através de análises de absorção no infravermelho, difração de raios-X, determinação da área específica através de isotermas BET de adsorção de nitrogênio e distribuição do tamanho das partículas, realizada em sedígrafo.

A formação do SnO_2 através da decomposição do SnC_2O_4 , na preparação da amostra II, foi acompanhada através de termogravimetria, representada na Figura 6. A análise foi feita no intervalo de temperatura situado entre 30 e 900 °C, com uma razão de aquecimento de 20 °C por minuto. Na figura, verifica-se uma diminuição pouco acentuada da massa entre 200 e 300 °C, seguida por uma diminuição abrupta da mesma entre 300 e 400 °C; após esta temperatura, a massa torna-se aproximadamente constante. Considerando os valores de massa inicial e final, verifica-se que houve uma perda de 27,46 %. O valor previsto para a oxidação do oxalato seguida pela eliminação de CO_2 corresponde a uma perda de 27,10 % da massa inicial. Esta diferença pode ser explicada admitindo que inicialmente ocorre uma desidratação do oxalato e a reação de oxidação só ocorre após os 300 °C; considerando os valores de massa a esta temperatura e à temperatura final, obtem-se o valor de 27,0 % de perda de massa.

O espectro de absorção no infravermelho realizado para o SnC_2O_4 está representado na Figura 5. Os espectros de oxalatos acima de 1200 cm^{-1} apresentam como características gerais a presença de um dublete intenso na região de 1700 cm^{-1} , devido aos grupos $\text{C}=\text{O}$ modificados, e uma banda intensa na região de 1400 cm^{-1} , relativa ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ [191]. Na Figura 5, identifica-se uma banda larga na região de 1700 e um dublete em 1420 e 1380 cm^{-1} , que podem ser atribuídos ao oxalato. No espectro, observa-se também uma banda fraca em 3600 cm^{-1} , que pode ser atribuída a grupos hidroxilas não ligados a metais, provenientes de moléculas de água [192]. O

espectro apresenta ainda uma banda intensa em 870 cm^{-1} e bandas mais fracas e pouco definidas na região de 500 cm^{-1} , possivelmente referentes à ligação Sn-O.

As bandas características do espectro de absorção no IV para o SnO_2 , referentes às vibrações das ligações Sn-O, localizam-se na região de baixas frequências, a 670 , 610 e 312 cm^{-1} [193]. Analisando os espectros obtidos para as amostras I e II, representados nas Figuras 7 e 8, verifica-se a presença de bandas nesta região, além de outras 2 bandas pouco intensas a 3500 e 1650 cm^{-1} . A banda a 1650 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações M-OH de hidróxidos metálicos; estes grupos estão presentes sempre que a superfície de um óxido é exposta à água, seja como líquido ou como vapor [6, 194]. A banda na região de 3500 cm^{-1} está relacionada com a presença de moléculas de água.

A comparação das Figuras 5 e 8, permite verificar na Fig. 8 a ausência das bandas localizadas em 1700 e 1400 cm^{-1} , referentes ao grupo oxalato. Esta informação, somada à obtida pela termogravimetria, permite concluir que a metodologia experimental utilizada na calcinação do SnC_2O_4 garante a completa oxidação do mesmo em SnO_2 .

Os espectros de difração de raios-X determinados para as amostras I e II são mostrados nas Figuras 9 e 10, e representam a intensidade dos raios-X refletidos em função de 2θ , onde θ é o ângulo de reflexão.

Na análise qualitativa dos espectros, verifica-se a presença de picos bem definidos, o que permite concluir que ambas as amostras são constituídas por materiais cristalinos.

A identificação da estrutura cristalina dos materiais é feita através da determinação das distâncias entre os planos da rede do cristal (d), que são uma propriedade característica de cada classe cristalina. Tal determinação é feita localizando-se nos difratogramas os valores de ângulo de reflexão nos quais ocorrem os picos de

intensidade dos raios refletidos. Os valores de θ estão relacionados com os valores de " d " através da equação de Bragg ($\lambda = 2 d \sin \theta$).

Os difratogramas foram determinados utilizando como fonte um tubo de cobre, que apresenta para o comprimento de onda da radiação o valor de 15,4056 nm [195]. A identificação da estrutura cristalina das amostras I e II foi feita pela determinação das distâncias " d " através dos valores de θ obtidos diretamente nos difratogramas e os valores correspondentes das intensidades dos raios refletidos. As intensidades costumam ser representadas em escala relativa, onde atribui-se o valor 100 % ao pico mais intenso. Os valores de 2θ , d e das intensidades relativas são mostrados na Tabela 2, que apresenta também os valores característicos para o SnO₂ [195].

Tabela 2. Valores das distâncias interplanares para SnO₂.

SnO ₂ (*)		Amostra I			Amostra II		
d/nm	Int.	2 θ	d/nm	Int.	2 θ	d/nm	Int.
33,51	100	26,6	33,5	100	26,6	33,5	100
26,44	81	33,8	26,5	78	34,0	26,5	87
23,69	24	38,0	23,7	24,7	38,0	23,7	18,5
23,09	5	39,0	23,1	13,7	39,0	23,1	7,7
17,65	63	51,8	17,7	63	51,7	17,7	44,8
16,75	17	55,0	16,8	16,4	54,9	16,8	13,4
15,93	8	58,0	15,9	19,9	57,9	15,9	12,1

(*) Valores determinados para cassiterita sintética [195].

A Tabela 2 mostra 7 dos primeiros 8 valores das distâncias entre os planos cristalinos determinados para SnO_2 , correspondentes aos valores de reflexão mais intensos. Através da tabela, é possível constatar que os valores das distâncias " d " determinados para as amostras I e II são praticamente coincidentes com os valores citados na literatura e que as intensidades relativas correspondentes também apresentam grande semelhança. Através desta análise, conclui-se que ambas as amostras apresentam a estrutura cristalina da cassiterita.

As áreas de superfície determinadas para as amostras I e II foram, respectivamente, 11,9 e 8,57 m^2/g . Em geral, os valores de área específica obtidos para SnO_2 através do mesmo método de determinação são maiores e variam de 10 a 52 m^2/g [26, 27, 88, 95, 99, 187]. A área específica de um material pode variar em função do método de preparação do mesmo, embora também seja possível que os baixos valores obtidos sejam consequência da aglomeração das partículas no pó.

Através da análise da distribuição de tamanho das partículas, mostrada na Figura 11, verificou-se que o diâmetro esférico equivalente das mesmas situa-se numa faixa bastante extensa, que varia de 0,29 ou 0,48 a 35 μm para as amostras I e II, respectivamente. Para ambas as amostras, apenas uma pequena parcela das partículas situa-se na faixa considerada como dimensão de partículas coloidais, ou seja, abaixo de 1 μm : 7 % para a amostra I e 5 % para a amostra II.

Através da comparação dos resultados obtidos das análises realizadas, verifica-se que ambas apresentam características físicas muito próximas. Esta observação permite prever um comportamento análogo para as duas amostras nos estudos de adsorção e concluir que os dois métodos de preparação empregados fornecem materiais muito semelhantes.

Preparação da Amostra II. Caracterização e Decomposição do SnC_2O_4

Figura 5. Espectro de absorção no IV para o SnC_2O_4 .

Figura 6. Curva termogravimétrica da decomposição do SnC_2O_4 .

Espectros de Absorção no Infravermelho

Figura 7. Espectro de absorção no IV para a amostra I.

Figura 8. Espectro de absorção no IV para a amostra II.

Difratogramas de Raios-X

Figura 9. Difratogramas de raios-X para a amostra I.

Figura 10. Difratogramas de raios-X para a amostra II.

Distribuição de Tamanho das Partículas

Figura 11.

CAPÍTULO 4

CURVAS DE DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAL EM FUNÇÃO DO pH

4.1 Introdução

Como visto no item 2.4 do Capítulo 2, para estudar a influência das forças de interação eletrostática nos fenômenos de adsorção na interfase SnO_2 | solução aquosa, necessita-se um conhecimento prévio sobre a variação da densidade de carga superficial (σ_0) em função do pH e da força iônica. Tal estudo foi realizado através da análise de curvas σ_0 -pH, obtidas pela técnica discutida no item 2.2, que consiste da titulação potenciométrica ácido-base de suspensões do óxido em diferentes concentrações de um eletrólito indiferente.

4.2. Detalhes Experimentais

4.2.1. Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água tridestilada; para as soluções de KOH e soluções tampão, a água utilizada foi previamente fervida para eliminar o CO_2 dissolvido.

Os reagentes sólidos foram mantidos em estufa a aproximadamente 80°C , até peso constante, e colocados em dessecador antes de serem utilizados. Utilizaram-se

KNO₃ "Carlo Erba", HNO₃ e KOH "Merck", KHC₈H₄O₄ "Mallinckrodt", todos de grau P.A., e pastilhas "Cambridge" para preparar as soluções tampão nos valores de pH 4,01; 7,00 e 9,19 (a 25 °C).

A padronização da solução alcalina foi feita com biftalato de potássio, por titulação volumétrica utilizando fenolftaleína como indicador. A solução ácida foi padronizada com a solução de KOH pelo mesmo método.

4.2.2. Aparelhagem

A célula eletroquímica utilizada consistiu de um copo de vidro de 300 mL de capacidade e tampa contendo 6 orifícios, para adaptação do eletrodo de vidro, do tubo contendo a ponte salina, haste do agitador, termômetro, para entrada de argônio e para adição do titulante. A entrada do gás foi feita através de um tubo de borbulhamento de saída dupla, que possibilita que o gás borbulhe diretamente na solução ou que apenas mantenha atmosfera inerte sobre o sistema.

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. A temperatura da suspensão foi acompanhada com um termômetro, e verificou-se que as determinações foram feitas a $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e $(26 \pm 1) ^\circ\text{C}$ para as amostras I e II, respectivamente.

As alíquotas do titulante foram adicionadas através de bureta automática (Radelkis) e de microbureta de 2 mL (Gilmont). A homogeneização do sistema foi feita com agitador mecânico com haste e pás de vidro.

As medidas de pH foram efetuadas utilizando pHmetro digital Micronal modelo B222 e pontes salinas de KNO₃. O eletrodo indicador utilizado foi o de vidro (Digimed) e, como eletrodo de referência, utilizou-se o de Ag/AgCl (Methrom).

As pontes salinas consistiram de soluções de KNO_3 gelificadas com agar-agar, inseridas em um tubo de vidro de 0,6 cm de diâmetro, conectado a um tubo de vidro de 2 cm no qual foi colocado o eletrodo de referência.

A eficiência da ponte salina foi verificada através de medidas da diferença de potencial entre um eletrodo de calomelano (Analon) e o de Ag/AgCl na presença e ausência da ponte, em solução de KCl saturada, utilizando um voltímetro digital Keithley. Os valores obtidos foram $(36,9 \pm 0,1)$ mV em ambas as situações, permitindo concluir que a ponte salina não contribui com um potencial de junção considerável. Os valores obtidos estão muito próximos do esperado, admitindo que os potenciais dos eletrodos de calomelano e de Ag/AgCl em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, em KCl saturada a 25 °C, são, respectivamente, 244 e 208 mV [196].

4.2.3. Procedimento

O procedimento utilizado neste trabalho foi baseado na metodologia descrita por Houchin e Warren na determinação de curvas σ_0 -pH para cassiterita em meio de KNO_3 [99]. Suspensões aquosas 2,5 % do óxido foram tituladas com HNO_3 e KOH , no intervalo de pH de valores 3,20 a 10,30. Como eletrólito suporte utilizou-se KNO_3 nas concentrações 10^{-3} , 10^{-2} , 0,05, 0,1 e 0,5 M. A mesma suspensão foi utilizada para toda a série de titulações, alterando-se a força iônica em ordem crescente pela adição de quantidades apropriadas do sal. Este procedimento foi adotado com o objetivo de evitar um gasto excessivo das amostras, já que cada suspensão foi preparada com uma quantidade consideravelmente alta de óxido, para minimizar o erro relativo das medidas experimentais. Esta metodologia também foi utilizada por Houchin e Warren [99], mas os autores não justificam a razão para tal procedimento.

Para cada uma das amostras, adicionou-se 5,00 g do óxido em 200 mL de solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de KNO_3 , previamente desoxigenada com argônio por 30 minutos; a atmosfera inerte de argônio foi mantida no decorrer de toda a titulação. O valor de pH determinado para a suspensão logo após a adição do óxido foi 4,5 para amostra I e 3,8 para a amostra II. A suspensão foi mantida sob agitação por um período de 2 horas, enquanto o valor de pH foi ajustado para 3,20, através da adição de HNO_3 0,20 N.

Para garantir que a superfície do óxido estivesse igualmente hidratada, a titulação com KOH foi iniciada apenas no dia seguinte, após um intervalo de aproximadamente 14 horas.

Antes do início da adição do titulante, retirou-se do sobrenadante uma alíquota equivalente ao volume de ácido adicionado (aproximadamente 3 mL), reajustando-se para 200 mL o volume total da suspensão. A suspensão foi mantida sob agitação por uma hora, reajustando-se o pH para o valor 3,20; os volumes de ácido necessários para este último ajuste de pH foram inferiores a 0,1 mL, e não foram retirados do sobrenadante.

A titulação foi realizada através da adição de KOH em alíquotas suficientes para uma elevação de aproximadamente 0,25 unidades de pH, até o valor de pH 10,30. Todas as medidas foram efetuadas sob agitação, 2 minutos após a adição do titulante.

A titulação com ácido foi realizada após um intervalo de aproximadamente 1 hora e meia. A suspensão foi deixada em repouso por 30 minutos, para permitir a decantação das partículas, e reajustou-se novamente o volume da suspensão ao volume inicial de 200 mL, retirando-se a alíquota excedente do sobrenadante. A agitação foi reiniciada, reajustando o valor de pH para 10,30, se necessário. Após uma

hora sob agitação, realizou-se então a titulação com ácido até o pH inicial de valor 3,20, seguindo os mesmos critérios descritos anteriormente.

Cada titulação foi realizada em pouco mais de uma hora, possibilitando que ambas as titulações, com o ácido e com a solução alcalina, fossem repetidas em um mesmo dia de trabalho, para determinada condição de força iônica. O aumento do valor da força iônica foi obtido através da adição de quantidades apropriadas de KNO_3 . Após a adição do sal, a suspensão foi mantida sob agitação por uma hora, e, aproximadamente 14 horas depois, reiniciaram-se as titulações seguindo o procedimento descrito.

As titulações dos respectivos brancos foram realizadas através de procedimento análogo.

4.2.4. Tratamento de Dados

Para cada concentração do eletrólito suporte, foram obtidas curvas de pH em função do volume de titulante adicionado, para a suspensão e o respectivo branco.

Para obter a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pelo óxido para um dado valor de pH, obteve-se, através das curvas de titulação, a diferença entre os volumes do titulante (ΔV) necessários para produzir aquele valor de pH na suspensão e no branco correspondente [197].

Desta forma, o excesso superficial dos íons H^+ e OH^- para um dado valor de pH foi calculado por

$$\Gamma_{\text{H}^+} = (C_{\text{H}^+} \cdot \Delta V_{\text{H}^+}) / A \text{ m} \quad (45)$$

e

$$\Gamma_{\text{OH}^-} = (C_{\text{OH}^-} \cdot \Delta V_{\text{OH}^-}) / A \text{ m} \quad (46)$$

onde Γ_i é o excesso superficial dos íons determinantes de potencial, H^+ e OH^- , expresso em mols por unidade de área superficial do óxido, C_{H^+} e C_{OH^-} correspondem às concentrações dos titulantes, A é a área superficial (em $cm^2.g^{-1}$) e m a massa do óxido presente na suspensão titulada.

Repetindo-se este procedimento para diversos valores de pH, foram obtidas as isotermas de adsorção dos íons determinantes de potencial.

A densidade de carga superficial para cada valor de pH foi determinada pela diferença entre os excessos superficiais dos íons determinantes de potencial

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (3)$$

onde σ_0 é a carga, em Ccm^{-2} e F é a constante de Faraday.

A determinação de σ_0 para diversos valores de pH permitiu a obtenção das curvas que expressam a variação da densidade de carga superficial em função do pH.

4.3. Resultados e Discussão

Os excessos superficiais dos íons determinantes de potencial da interfase $SnO_2 | KNO_3 (aq.)$ foram determinados através do procedimento descrito no item 4.2.4 para cada conjunto de curvas "suspensão-branco", obtidas para cada condição de força iônica.

Desta forma, através da equação (45), determinaram-se os excessos superficiais dos íons H^+ em diversos valores de pH, resultando na obtenção das isotermas de adsorção dos íons H^+ em função do pH e da força iônica, representadas na Fig. 12 para a amostra I. As isotermas mostram que, para um mesmo valor de pH, a adsorção

de H^+ é favorecida com o aumento da força iônica. Em pH 7,0, p.ex., os valores de excesso superficial determinados para as concentrações 0,001; 0,05 e 0,5 M de KNO_3 foram, respectivamente, $9,3 \times 10^{-11}$; $2,6 \times 10^{-10}$ e $3,5 \times 10^{-10}$ mols de H^+ por cm^2 de SnO_2 . Este comportamento pode ser explicado considerando que, para cada condição de pH, a quantidade de íons H^+ adsorvida é resultante do equilíbrio entre a afinidade química da superfície pelos prótons e a repulsão entre aqueles já adsorvidos. Como os íons NO_3^- atuam como contra-carga na dupla camada elétrica, o aumento da força iônica minimiza o efeito de repulsão, possibilitando que a superfície adsorva maior número de prótons. Isso se aplica para cada condição de pH [198].

Para as isotermas de adsorção dos íons OH^- (Fig.13), obtidas pela equação (46), observa-se um comportamento semelhante, que por analogia é justificado com o mesmo argumento. Nas Figs. 14 e 15, observa-se um comportamento análogo para as isotermas obtidas para a amostra II.

As curvas que expressam a variação da densidade de carga superficial em função do pH e da força iônica determinadas para as duas amostras através da equação (3) estão representadas nas Figs. 16 e 17. Tais curvas mostram que, de maneira geral, o módulo da densidade de carga é maior quanto maior a concentração de KNO_3 , para um mesmo valor de pH, como pode ser verificado através dos valores de σ_0 obtidos em pH 4,0 e 9,8, mostrados na Tabela 3.

Para explicar este fenômeno, além da consideração feita para as isotermas de adsorção dos íons sobre o aumento na capacidade de adsorção para concentrações crescentes do eletrólito suporte, deve-se admitir também a influência da força iônica na capacidade da dupla camada elétrica. Ao elevar a concentração do eletrólito suporte ocorre uma contração na espessura da dce e um aumento na capacidade da mesma; conseqüentemente aumenta a densidade de carga superficial.

Tabela 3. Variação das densidades de carga superficial para as amostras I e II em função da força iônica, em pH 4,0 e 9,8.

[KNO ₃]/M	$\sigma_o/\mu\text{Ccm}^{-2}$			
	pH 4,0		pH 9,8	
	I	II	I	II
0,01	18	21	-22	-22
0,05	32	23	-24	-30
0,1	44	26	-33	-36
0,5	47	34	-39	-39

A determinação do pcz das amostras foi feita através do ponto de intersecção comum (pic) das curvas σ_o -pH obtidas em diferentes concentrações de KNO₃.

A análise das curvas determinadas para a amostra II (Fig. 17) mostra que cada uma das curvas intercepta o eixo das abcissas em pH ($7,0 \pm 0,1$), como pode ser verificado através da Tabela 4; o pic das curvas praticamente coincide com este valor, que pode ser então considerado o pcz da amostra.

As curvas da amostra I (Fig. 16) não apresentam um comportamento tão bem definido: interceptam o eixo das abcissas em diferentes valores (Tabela 4), além de não apresentarem um ponto de intersecção comum a todas. No pH 7,6, verifica-se a intersecção das curvas obtidas para 0,05; 0,1 e 0,5 M. Em pH 8,1, observa-se um outro ponto de intersecção, que envolve todas as curvas, exceto a obtida em 0,05 M de KNO₃. O valor de pH médio entre estes dois pontos, situado em pH ($7,9 \pm 0,3$) foi considerado como o pcz desta amostra.

Estes valores de pcz podem ser considerados altos para o SnO₂, se comparados com o ponto prístino de carga zero, determinado entre pH 5 e 6 [199], no

entanto, situam-se dentro da faixa dos valores relatados na literatura, apresentados na Tabela 1.

Tabela 4. Valores de pH nos quais a adsorção dos idp ocorre na mesma extensão.

[KNO ₃]/M	pH _I	pH _{II}
0,001	7,3	-
0,01	7,4	6,9
0,05	7,6	7,0
0,1	7,6	7,0
0,5	7,6	7,1

As curvas σ_o -pH da amostra I sugerem uma tendência ao comportamento característico das curvas de óxidos que apresentam adsorção específica de ânions (Fig. 2.b do Cap. 2). Este comportamento consiste na localização do pic na região de carga negativa e no deslocamento do pcz para valores mais altos de pH, o que pode é observado na Fig. 16. A adsorção específica de ânions promove a adsorção de prótons e inibe a adsorção de hidroxilas, consequentemente, a situação em que $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$ ocorre em uma concentração maior de OH^- na suspensão, deslocando o pcz para valores de pH mais elevados [39].

A adsorção preferencial de ânions pode ocorrer por afinidade química ou devido a impurezas de cátions de estado de oxidação maior que os constituintes da estrutura cristalina [39]. O KNO₃ é considerado um eletrólito indiferente para este sistema [99], e é muito pouco provável a presença de cátions de estado de oxidação maior que o Sn⁴⁺, considerando a procedência dos reagentes utilizados no processamento de

ambas as amostras, o que exclui a possibilidade de adsorção específica dos íons nitrato. Como, de modo geral, o comportamento observado no conjunto de curvas da amostra I não é muito definido na região próxima ao pcz, a "tendência" observada deve ser decorrente da imprecisão das medidas experimentais.

Comparando os resultados obtidos para as duas amostras, verifica-se através das Figs. 12 e 14 que, para um mesmo valor de pH, a amostra I apresenta maior afinidade por prótons que a amostra II. Em pH 6,0, p. ex., para os valores de força iônica 0,01 e 0,5 M, a amostra I adsorve 0,21 e 0,51 nmols de H^+ por cm^2 , enquanto que, nas mesmas condições, a amostra II adsorve 0,17 e 0,40 nmols/ cm^2 . Esta tendência não é observada para as isotermas de adsorção de hidroxilas, representadas nas Figs. 13 e 15, através das quais verifica-se que as duas amostras apresentam o mesmo grau de afinidade por íons OH^- . Os excessos superficiais determinados em força iônica 0,01 e 0,5 M em pH 7,0 ilustram este fato: os valores correspondentes são 0,11 e 0,26 nmols/ cm^2 para a amostra I e 0,11 e 0,25 nmols/ cm^2 para a amostra II.

Estes resultados indicam que a superfície da amostra I é "mais alcalina" que a da amostra II. Discutindo estas diferenças em termos das constantes de ionização intrínsecas K_{a1} e K_{a2} , definidas no item 2.1 (Cap. 2) através das equações (21) a (24), conclui-se que o valor de K_{a1} da amostra I deve ser menor que o da amostra II, e que ambas as amostras possuem constantes de dissociação K_{a2} praticamente coincidentes.

A comparação das curvas σ_0 -pH obtidas para as amostras (Figs. 16 e 17) mostra que, de modo geral, na região de carga positiva, para um mesmo valor de pH, a amostra I apresenta densidade de carga superficial superior à da amostra II. Na região de carga negativa não há uma diferença tão marcante para os valores de σ_0 determinados para as duas amostras. Estas características podem ser verificadas através dos valores relatados na Tabela 3. Como a amostra I apresenta maior afinidade por prótons que a amostra II, para afinidades muito semelhantes por hidroxilas, era

esperado que apresentasse também valores maiores de σ_0 na região de carga positiva, quando $\Gamma_{H^+} > \Gamma_{OH^-}$.

Na literatura consultada, não há muitas referências que apresentam curvas σ_0 -pH determinadas para SnO_2 [95, 97 e 99]. A comparação das curvas apresentadas nestas publicações com as curvas determinadas para as amostras I e II permite verificar diferenças marcantes quanto ao comportamento geral das curvas e à grandeza dos valores de σ_0 obtidos em todos estes trabalhos. Para as curvas das amostras I e II verifica-se uma considerável simetria em relação ao eixo das abcissas, o que indica que a capacidade de adsorção dos sítios positivos e negativos da superfície é bem semelhante; a análise das curvas relatadas na literatura para cassiterita natural [95] e SnO_2 sintético [97 e 99] evidencia que as mesmas apresentam afinidade muito maior por hidroxilas, ou seja, superfícies mais ácidas. Para os valores de densidade de carga, há diferenças notáveis entre todos estes trabalhos, e verifica-se que os valores obtidos para as amostras I e II são intermediários entre os apresentados na literatura citada. Como estes estudos foram realizados através de metodologias experimentais distintas, com amostras de diferentes procedências, não é possível realizar uma discussão mais detalhada sobre tais comparações.

Através do presente estudo, conclui-se que, embora as amostras I e II sejam fisicamente muito semelhantes, considerando as análises realizadas para a caracterização física das mesmas, devem apresentar propriedades de adsorção distintas, em função das diferenças verificadas nas propriedades interfaciais. Estas diferenças estão relacionadas com a acidez dos sítios superficiais, e não podem ser explicadas em termos das características de área específica e tamanho das partículas.

Amostra I. Isotermas de Adsorção dos H^+

Figura 12. Isotermas de adsorção dos íons H^+ obtidas para a amostra I.

Figura 13. Isotermas de adsorção dos íons OH^- obtidas para a amostra I.

Figuras 12 e 13. Isotermas de adsorção dos íons determinantes de potencial da interfase $\text{SnO}_2|\text{KNO}_3(\text{aq.})$ em função do pH e da força iônica determinadas para a amostra I.

Amostra II. Isotermas de Adsorção dos idp

Figura 14. Isotermas de adsorção dos íons H^+ obtidas para a amostra II.

Figura 15. Isotermas de adsorção dos íons OH^- obtidas para a amostra II.

Figuras 14 e 15. Isotermas de adsorção dos íons determinantes de potencial da interface $SnO_2|KNO_3(aq.)$ em função do pH e da força iônica determinadas para a amostra II.

Amostra I. Densidade de Carga Superficial em Função do pH

Figura 16. Variação da densidade de carga superficial da interfase $\text{SnO}_2|\text{KNO}_3(\text{aq.})$ em função do pH e da força iônica para a amostra I.

Amostra II. Densidade de Carga Superficial em Função do pH

Figura 17. Variação da densidade de carga superficial da interfase $\text{SnO}_2|\text{KNO}_3(\text{aq.})$ em função do pH e da força iônica para a amostra II.

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SURFACTANTES NA INTERFASE $\text{SnO}_2 | \text{H}_2\text{O}$

5.1. Introdução

Os estudos de adsorção de tensoativos na interface SnO_2 |solução aquosa foram realizados através de isotermas de adsorção obtidas em suspensões 1 % de ambas as amostras do óxido, em diferentes condições de pH e força iônica, a 25 °C.

Com o objetivo de estudar a importância das interações eletrostáticas no processo de adsorção, as isotermas dos surfactantes iônicos foram obtidas em condições nas quais a interface apresenta valores de carga superficial (σ_0) distintos e de sinais opostos aos sinais das cargas dos tensoativos; para o surfactante não iônico, foram escolhidas condições nas quais a interface apresenta carga aproximadamente nula.

Os surfactantes utilizados foram o dodecilbenzenosulfonato de sódio, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), denominado DBS; o tensoativo catiônico cloreto de benzilhexadecildimetilamônio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$), o CBz; e o surfactante não iônico Triton X-100 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9,5}\text{OH}$), ou TX100.

Dos surfactantes disponíveis para a realização deste trabalho, decidiu-se por estes com o objetivo de possibilitar a comparação dos resultados obtidos, considerada a relativa semelhança entre estes compostos, no que se refere ao tamanho de cadeia e presença do grupo aromático próximo ao grupo polar.

5.2. Detalhes Experimentais

5.2.1. Reagentes e Aparelhagem

Os tensoativos empregados nos estudos de adsorção foram o ácido dodecilbenzenosulfônico "Hoechst do Brasil", Triton X-100 "Rohm & Haas" e cloreto de benzilcetildimetilamônio, previamente sintetizado no Laboratório do prof. Dr. Omar A. El Seoud.

O surfactante catiônico foi preparado através da reação de hexadecildimetilamina e cloreto de benzila em acetona (todos de procedência "Hoechst") e purificado por meio de recristalização em acetona [200].

Neste estudo, tanto o CBz como o TX100 foram utilizados diretamente, sem qualquer tratamento prévio.

O DBS foi obtido através da neutralização do ácido $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$ com solução de NaOH até pH 7. Para eliminar impurezas de sais, especialmente sulfato de sódio, decorrente da contaminação do tensoativo com H_2SO_4 , realizou-se uma extração com etanol através de Soxhlet. O álcool foi eliminado por evaporação em um evaporador rotativo, e concluiu-se a secagem em estufa a 70 °C e dessecador sob vácuo. O NaOH e o etanol absoluto utilizados são de procedência "Merck".

Os demais reagentes utilizados nos estudos de adsorção incluem KNO_3 "Reagen", $NaNO_3$ "Qeel", HNO_3 e KOH "Merck", empregados no preparo das suspensões do óxido e os corantes azul de metileno, azul de bromofenol e Orange G "Aldrich", o tensoativo não iônico Brij 35 "ICI", NaCl "União Química Brasileira" e clorofórmio "Cinética Química" e "Merck", utilizados para determinação da concentração residual dos tensoativos.

O DBS e o CBz foram mantidos em dessecador sob vácuo para evitar umidade. Para preparar as suspensões, foram utilizadas soluções 0,05 M do DBS em meio de NaNO_3 0,01 M e 0,4 mM do CBz em KNO_3 0,01 M; com este cuidado, a adição de alíquotas da solução do tensoativo não provocou alterações significativas na força iônica da suspensão.

A solução do DBS foi padronizada com a solução do CBz, através de titulação em duas fases utilizando azul de bromofenol como indicador. A titulação foi realizada segundo o procedimento descrito por T. Barr e col. [201]. Adicionaram-se 8 gotas de solução aquosa 0,04 % de azul de bromofenol a uma alíquota de 10 mL da solução do DBS e 15 mL de clorofórmio. A mistura foi titulada com a solução de CBz até o aparecimento de cor azul na fase orgânica. Após a adição de cada alíquota do titulante, a mistura foi agitada cuidadosamente por um minuto, e deixada em repouso até a completa separação das fases.

Inicialmente, a fase orgânica é incolor e a fase aquosa colorida, pois o azul de bromofenol é um sal de sódio solúvel em meio aquoso. A adição de CBz remove o DBS da solução aquosa, devido à formação de um complexo solúvel na fase orgânica. Após o consumo do tensoativo aniônico, o CBz excedente combina-se com o azul de bromofenol e é também removido para a fase orgânica, permitindo a identificação do ponto final da titulação [202].

As titulações foram repetidas e obteve-se um erro inferior a 0,2 % entre os valores de concentração obtidos para as mesmas. A concentração determinada coincidiu com o valor calculado através da massa do DBS utilizada no preparo da solução estoque.

A aparelhagem empregada neste estudo incluiu pHmetro digital modelo IApH 2 e eletrodo de vidro combinado, ambos Digimed, espectrofotômetro DU-70

Beckman, incubadora com agitação Marconi TE 420 Tecnal, centrífuga de mesa IEC Micromax e centrífuga SCR 20B Himac Hitachi.

5.2.2. Procedimento

As isotermas de adsorção dos tensoativos foram determinadas a 25 °C, para suspensões aquosas 1 % do óxido em 3 diferentes condições de pH e concentração do eletrólito suporte.

As isotermas de adsorção do DBS foram obtidas em suspensões aquosas de NaNO_3 0,01 e 0,05 M, nos valores de pH 4,0 e 6,0, condições nas quais a interfase apresenta carga positiva.

Utilizou-se NaNO_3 como eletrólito suporte com o objetivo de evitar problemas de solubilidade do tensoativo; embora os estudos de determinação de carga superficial tenham sido realizados em meio de KNO_3 , os sais de sódio apresentam maior solubilidade que os de potássio para os detergentes aniônicos em geral. Como o KNO_3 e o NaNO_3 diferem muito pouco entre si e são considerados eletrólitos indiferentes para o SnO_2 , pode-se admitir que os valores correspondentes de σ_0 na presença de ambos devem ser muito semelhantes. Desta forma, a Tabela 5 mostra os valores de σ_0 nas condições de pH e força iônica em que foram obtidas as isotermas de adsorção do DBS.

Os estudos de adsorção do Triton X-100 e do CBz foram determinados em KNO_3 0,01 M e 0,05 M. Para o surfactante não iônico, foram escolhidos os valores de pH 6,0; 8,6 e os valores correspondentes ao pcz de cada amostra. Para o tensoativo catiônico, as isotermas foram determinadas em condições de pH nas quais os valores de

σ_o são negativos. Os valores de σ_o correspondentes às condições nas quais foram obtidas as isotermas do TX100 e do CBz estão representadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 5. Valores das densidades de carga superficial das amostras I e II nas condições de pH e força iônica nas quais estudou-se a adsorção do tensoativo aniônico.

	pH	[NaNO ₃]/M	$\sigma_o/\mu\text{Ccm}^{-2}$	
			amostra I	amostra II
D _i	4,0	0,05	+32	+23
D _{ii}	4,0	0,01	+18	+21
D _{iii}	6,0	0,01	+12	+ 9

Tabela 6. Valores das densidades de carga superficial das amostras I e II nas condições de pH e força iônica nas quais estudou-se a adsorção do tensoativo não iônico.

	pH	[KNO ₃]/M	$\sigma_o/\mu\text{Ccm}^{-2}$	
			amostra I	amostra II
T _i	6	0,01	+12	+9
T _{ii}	pcz	0,01	pH 7,8 -1	pH 7,0 +0,1
T _{iii}	6	0,01	-11	-11
T _{iv}	pcz	0,05	-2	-2

Tabela 7. Valores das densidades de carga superficial da amostra I nas condições de pH e força iônica nas quais estudou-se a adsorção do tensoativo catiônico.

	pH	[KNO ₃]/M	$\sigma_o/\mu Ccm^{-2}$
C _i	9,8	0,05	-24
C _{ii}	9,8	0,01	-22
C _{iii}	8,6	0,01	-11

Para o DBS e para o TX100, utilizou-se a mesma suspensão para a obtenção de todos os pontos da isoterma, ou seja, a quantidade adsorvida pelo óxido foi determinada para concentrações crescentes do tensoativo, adicionado a uma mesma suspensão. Para o CBz, preparou-se uma suspensão para a determinação de cada ponto da isoterma, porque as suspensões foram preparadas em recipientes de vidro e os surfactantes catiônicos adsorvem consideravelmente neste material [203]. Desta forma, foi possível determinar-se as quantidades adsorvidas pelo vidro para cada condição de concentração, que foram descontadas depois como "brancos" na obtenção das isotermas de adsorção.

As isotermas de adsorção do DBS e do TX100 foram determinadas para suspensões de 0,50 g do óxido em 50,0 mL de solução aquosa, para ambas as amostras de SnO₂. Para o CBz, utilizaram-se suspensões de 0,20 g da amostra I em 20,0 mL de solução; este estudo não foi realizado para a amostra II porque não havia quantidade suficiente da mesma para realizá-lo. As suspensões foram preparadas em erlenmeyers de vidro, com capacidade para 50 e 125 mL, fechados com rolhas de borracha.

As isotermas foram determinadas nos intervalos compreendidos entre aproximadamente 2 μ M a 4 mM para o DBS; entre 7 x 10⁻⁵ M a 4 mM para o TX100 e

entre 4 μM a 0,4 mM para o CBz. A determinação dos limites inferiores foi decorrente dos problemas de sensibilidade dos métodos de análise para concentrações inferiores às relatadas acima, para os três surfactantes. O limite superior para o CBz foi determinado em função da restrita solubilidade deste surfactante em meio de KNO_3 . Para o DBS e o TX100, os estudos foram realizados até a adsorção tornar-se aproximadamente constante.

Para preparar as suspensões, adicionou-se o óxido na solução do eletrólito suporte de uma determinada concentração e pH, utilizando apenas 80 % do volume requerido para obter uma suspensão 1 % em peso, ou seja, 16 mL para as suspensões de CBz e 40 mL para as de DBS e TX100. No dia seguinte, aproximadamente 14 horas depois, o valor de pH foi medido e reajustado com volumes conhecidos de soluções de HNO_3 ou KOH , até que não houvesse variação no valor de pH. Adicionaram-se então as alíquotas apropriadas da solução do surfactante, completando-se o volume para 20 ou 50 mL, com a solução do eletrólito suporte na concentração e pH determinados. Este procedimento, análogo ao descrito por Böhmer e Koopal no estudo da adsorção de benzenosulfonatos em rutilo [113], garantiu o envelhecimento da superfície do óxido antes da adição do tensoativo.

As suspensões foram mantidas sob agitação por 6 horas, em incubadora com agitação termostatzada a 25 °C. Após um período de aproximadamente 15 horas para decantação, foram retiradas alíquotas de volumes apropriados para determinação da quantidade residual do surfactante.

As alíquotas foram submetidas a centrifugação a 12.000 rpm por 30 minutos, para evitar a interferência de partículas em suspensão, e então analisadas através dos métodos espectrofotométricos específicos para cada surfactante.

Nas suspensões do DBS e do TX100, adicionaram-se novas alíquotas de detergente, e reajustou-se o volume ao valor inicial de 50 mL pela adição da solução do

eletrólito suporte. Para cada nova condição de concentração, as suspensões foram submetidas à agitação, decantação e retirada de alíquotas para análise. Este procedimento foi repetido para diversas concentrações de tensoativo, para obtenção de todos os pontos das isotermas.

Para o DBS e o TX100, o excesso superficial (Γ) para dada concentração de equilíbrio do tensoativo na suspensão foi obtido por

$$\Gamma = \Delta n / m A \quad (47)$$

onde Δn é a variação entre as quantidades adicionada e residual do tensoativo na suspensão, em número de mols, m é a massa e A a área específica do óxido.

O excesso superficial do CBz foi determinado por:

$$\Gamma_{\text{CBz}} = (\Delta n - n_{\text{br}}) / m A \quad (48)$$

onde n_{br} corresponde ao "branco", ou seja, o número de mols de CBz adsorvido pelo vidro, dado pela diferença entre o valor adicionado e o valor residual medido em equilíbrio, na ausência do óxido.

5.2.3. Determinação da Concentração Residual dos Tensoativos

5.2.3.1. Determinação da concentração do DBS

A concentração residual do surfactante aniônico foi determinada através do método de complexação com azul de metileno e extração com clorofórmio [124, 204]. Surfactantes com grupo sulfonato complexam com azul de metileno formando sais coloridos que são solúveis em CHCl_3 . Sob condições convenientes, estes complexos podem ser extraídos quantitativamente de soluções aquosas, podendo ser determinados colorimetricamente com o auxílio de uma curva de calibração [204].

O espectro de absorção no visível obtido para uma solução de DBS com azul de metileno em clorofórmio está representado na Figura 18. Na figura, verifica-se a presença de uma banda de absorção na região de 650 nm, comprimento de onda que foi escolhido para as medidas realizadas para a obtenção da curva de calibração e determinação da concentração residual do surfactante na suspensão.

Figura 18. Espectro de absorção da solução de DBS-azul de metileno.

Volumes apropriados da solução sobrenadante retirada para análise foram diluídos (se necessário) a 10 mL com água tridestilada, em funil de separação de 30 mL. A solução foi acidulada com HCl até pH 2, e adicionou-se 1 mL de solução 0,05 % de azul de metileno.

A extração do complexo azul de metileno-DBS da solução aquosa foi realizada em 4 estágios, utilizando uma alíquota de 7 mL e outras 3 alíquotas de 5 mL de clorofórmio.

Em cada estágio da extração, após a adição do CHCl_3 , agitou-se a mistura por 1 minuto, deixando-a depois 5 minutos em repouso para separação das fases. A fase orgânica foi transferida para outro funil de separação e adicionou-se a esta 5 mL de água tridestilada. A mistura foi agitada por 1 minuto, e após 5 minutos, transferiu-se a fase orgânica para um balão volumétrico de 25 mL, utilizando um pequeno pedaço de algodão no funil para evitar que gotículas de água emulsionada pudessem passar. Completou-se o volume do balão com clorofórmio e efetuaram-se as medidas de absorbância.

Como as soluções de azul de metileno com sulfonatos são moderadamente estáveis em clorofórmio, a literatura recomenda que as medidas sejam efetuadas no máximo uma hora após a adição do solvente orgânico [203]. Para evitar erros decorrentes da decomposição da solução, padronizou-se o intervalo de tempo para efetuar a medida em 50 minutos após o início do processo de extração.

A curva de calibração, mostrada na Figura 19, foi obtida seguindo o mesmo procedimento, utilizando volumes apropriados de solução de DBS de concentração conhecida em meio de NaNO_3 0,01 M.

Para a obtenção das isotermas de adsorção do DBS, foram realizadas duas determinações para cada alíquota retirada da suspensão. De modo geral, os resultados apresentaram uma boa reprodutibilidade, diferindo no máximo em 5 %; os resultados apresentados expressam, em geral, os valores médios das duas determinações. Para as concentrações iniciais, no intervalo de aproximadamente 5 a 30 μM do DBS, verificou-se uma reprodutibilidade bem menor; os experimentos foram repetidos 3

vezes, e considerou-se a média dos dois valores mais próximos para a determinação dos valores de excesso superficial.

Figura 19. Curva de calibração para a determinação da concentração do DBS

A relação entre a concentração do tensoativo e a absorbância da solução obtida através da curva de calibração é expressa por:

$$C = \frac{Ab + 0,000933}{0,080194} \quad (49)$$

5.2.3.2. Determinação da Concentração do CBz

A determinação da concentração do CBz foi feita através do método de complexação com o corante aniônico Orange G, e solubilização do mesmo em micelas do detergente neutro Brij 35 [205].

Em soluções aquosas, o corante Orange G apresenta uma larga banda de absorção na região do visível, entre aproximadamente 460 e 500 nm, como pode ser verificado no espectro obtido para uma solução aquosa de Orange G e Brij 35, representado na Figura 20.

Fig. 20. Espectro de absorção da solução de Orange G-Brij35.

A presença de surfactantes catiônicos provoca uma diminuição no valor de absorbância devido à formação de um complexo que, embora insolúvel em solução aquosa, pode ser solubilizado em agregados micelares do detergente neutro. Este processo envolve diversos equilíbrios de formação do complexo nas fases aquosa e micelar, que dependem de fatores como a concentração do detergente neutro, força iônica, temperatura, pH, etc. Mantendo estas variáveis controladas, é possível obter uma relação linear entre o decaimento de intensidade da absorbância e a concentração do surfactante catiônico, para uma determinada faixa de concentração [205].

A curva de calibração relacionando a diminuição da absorbância da solução do corante (ΔAb) em função da concentração de CBz foi obtida utilizando uma solução de Orange G e Brij 35, ambos a 6×10^{-5} M, e NaCl 0,1 M [205].

Determinou-se a absorbância inicial a 480 nm (Ab_i) de alíquotas de 2 mL da solução de corante, previamente termostatizadas a 30 °C, utilizando NaCl 0,1 M como referência. Adicionaram-se então, na mesma cubeta, volumes de 5 a 50 μ L de solução padrão 4 mM de CBz, medindo-se a absorbância das mesmas após agitação. Estes valores de absorbância foram corrigidos, devido à diluição, obtendo-se então Ab_j .

O efeito da concentração do tensoativo na absorbância da solução do corante está representado na Figura 21. Neste gráfico, verifica-se que o decaimento da absorbância com a concentração do CBz apresenta uma relação linear até aproximadamente $1,2 \times 10^{-4}$ M de CBz.

Este intervalo de concentração foi considerado para a obtenção da curva de calibração (Figura 22), que representa a variação de ΔAb , ou seja, ($Ab_i - Ab_j$), em função da concentração de CBz.

Figura 21. Efeito da [CBz] na absorbância da solução de Orange G-Brij 35.

Figura 22. Curva de calibração para determinação da concentração residual do CBz.

Através da curva de calibração, obteve-se que a relação entre a variação da absorvância e a concentração do tensoativo é dada por

$$C = \frac{\Delta Ab + 0,008080}{0,004179} \quad (50)$$

Na determinação da concentração residual do CBz nos brancos e nas suspensões do óxido, utilizaram-se dois procedimentos, em função da concentração do tensoativo na amostra a ser analisada.

Para soluções mais concentradas, utilizou-se o método de adicionar alíquotas de 50 μL da amostra em 2,0 mL de solução do corante, determinando-se (ΔAb) como realizado na obtenção da curva de calibração.

Para amostras de concentrações menores, utilizou-se 0,25 mL de uma solução 1,28 mM de Orange G e Brij 35, que foi diluída com 5,0 mL da amostra ou de solução de KNO_3 , para determinar Ab_j e Ab_i , respectivamente. Desta maneira, obteve-se (ΔAb) nas mesmas condições de concentração do corante nas quais determinou-se a curva de calibração. Para verificar se tal adaptação ao método interferiu na validade da curva de calibração, realizaram-se algumas medidas utilizando soluções de CBz de concentração conhecida, e verificou-se que a equação (50) é válida para ambas as condições em que foram realizadas as análises.

Para cada valor de concentração utilizado na obtenção das isotermas de adsorção do CBz, foram realizadas duas determinações da concentração residual do tensoativo na suspensão. A reprodutibilidade dos resultados obtidos não foi muito satisfatória para alguns pontos, no entanto, só foi possível realizar duas séries de medidas para cada condição de pH e força iônica, porque a quantidade de amostra disponível era restrita. O motivo destes problemas de reprodutibilidade não deve residir unicamente na determinação da concentração residual do CBz, mas também na questão da adsorção do tensoativo nas paredes dos recipientes utilizados, todos de vidro.

Outros dois métodos para determinação da concentração residual do CBz foram testados, mas os resultados não foram bem sucedidos. Os dois métodos empregam a técnica da titulação em duas fases, na qual usa-se o tensoativo catiônico como titulante de uma solução aquosa de um tensoativo aniônico, na presença de uma fase orgânica. O ponto final é detectado pela mudança de coloração em uma das fases.

Um dos métodos utiliza como indicador um composto catiônico, o azul de metileno [202]. Ao adicionar uma pequena quantidade do corante à mistura de tensoativo aniônico e clorofórmio, o corante e o tensoativo formam um complexo e são removidos para a fase orgânica, que torna-se azul. No final da titulação, após todo o surfactante aniônico em solução aquosa ter sido complexado, destrói-se o complexo

"corante-tensoativo aniônico" presente na fase orgânica, porque o complexo "surfactante catiônico-surfactante aniônico" é mais estável. Consequentemente, o corante é removido para a fase aquosa e observa-se a transferência da cor azul da fase orgânica para a fase aquosa [202].

O método foi testado algumas vezes com soluções de concentração conhecida, e observou-se que o ponto final só foi detectado bem depois do ponto de equivalência, resultando num erro muito grande, superior a 10 %, mesmo para concentrações da ordem de mM dos tensoativos.

O outro método consiste basicamente na mesma técnica, mas com a utilização de um indicador aniônico, o azul de bromofenol. Neste caso, o ponto final é detectado através do aparecimento de coloração azul na fase orgânica, proveniente da combinação do surfactante catiônico em excesso com o corante [202].

Este método foi utilizado na padronização do DBS com a solução de CBz, como visto no item 5.2.1, onde o procedimento foi descrito com maiores detalhes. Para concentrações de aproximadamente 0,1 mM, observou-se que o ponto final é detectado nas proximidades do ponto de equivalência, verificando-se um erro inferior a 0,2 %. Foram realizadas diversas titulações para testar o método em diferentes concentrações do CBz, e verificou-se que o método foi se tornando cada vez menos preciso com a diminuição da concentração do tensoativo catiônico. Para concentrações inferiores a 30 μ M, por exemplo, o erro verificado foi superior a 10 %, impossibilitando a utilização deste método para o estudo proposto.

Diversos trabalhos sobre estudos de adsorção de surfactantes catiônicos citam estes métodos de determinação, porém, nenhum deles cita as dificuldades observadas no presente estudo. O método da titulação com azul de bromofenol foi utilizado para a determinação da concentração residual de brometo de cetiltrimetilamônio e de dodeciltrimetilamônio, em estudos de adsorção deste surfactante em suspensões de

silica [206, 207]. Como a eficiência desta técnica depende dos valores das constantes de equilíbrio dos complexos envolvidos e do coeficiente de partição destes compostos nas duas fases [208], é possível que a somatória de todos estes fatores para o CBz não seja favorável.

5.2.3.3. Determinação da Concentração de Triton X-100

Os espectros de absorção na região do ultravioleta de surfactantes que possuem um núcleo aromático apresentam um máximo na região de 275 nm, devido ao anel benzênico [209]. Esta característica também é observada para o Triton X-100, como pode ser verificado através do espectro de absorção determinado para uma solução aquosa deste surfactante, representada na Figura 23.

Fig. 23. Espectro de absorção da solução de Triton X-100.

A relação linear entre a concentração do TX100 e a intensidade da absorbância a 275 nm permitiram a obtenção de uma curva de calibração para determinar a concentração deste surfactante. A curva obtida para soluções de Triton X-100 em meio de KNO_3 0,01 M está representada na Figura 24.

Figura 24. Curva de Calibração para o Triton X-100

Através do gráfico, obteve-se que a relação entre a concentração e a absorbância é dada por

$$C = \frac{A + 1,376}{0,0297} \quad (53)$$

Para a obtenção das isotermas de adsorção do TX100, foram realizadas duas medidas de absorbância para cada alíquota retirada da suspensão. De modo geral, os valores obtidos foram praticamente coincidentes, considerando-se a média de ambos para a determinação dos valores de excesso superficial do TX100.

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Adsorção de DBS na Interface SnO_2 | solução aquosa

As isothermas de adsorção do DBS, que é um surfactante aniônico, foram determinadas nas condições de pH e força iônica D_i , D_{ii} e D_{iii} nas quais a interface SnO_2 | solução aquosa apresenta, em ordem decrescente, valores de σ_0 positivos, como mostrado na Tabela 5. Os resultados obtidos para as amostras I e II estão representados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Como as isothermas foram determinadas em uma faixa ampla de concentração, as curvas foram representadas em escala logarítmica para possibilitar uma melhor visualização de todos os pontos e para facilitar a análise comparativa com os resultados apresentados na literatura.

Considerando inicialmente o comportamento geral das isothermas obtidas para ambas as amostras (Figs. 25 e 26), verifica-se que as curvas apresentam as quatro regiões distintas, características do comportamento observado em sistemas deste tipo [112, 113], como discutido na revisão bibliográfica no item 2.4 do Capítulo 2.

A primeira região das curvas é observada no intervalo de concentração compreendido entre aproximadamente 5 a 50 μM de DBS para a amostra I, e de 2 a 70 μM para a amostra II, dependendo das condições de pH e força iônica. Nesta faixa de concentração, considera-se que a adsorção ocorre devido à atração eletrostática que a superfície exerce sobre as moléculas do tensoativo. Comparando as três curvas obtidas para cada amostra verifica-se que, para uma mesma concentração de equilíbrio do surfactante, a adsorção é maior quanto maior a densidade de carga superficial. Esta constatação permite concluir que, nesta região de concentração, as forças de atração eletrostática influem decisivamente no processo de adsorção.

A região II das curvas, identificada entre 50 μM a $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ e entre 70 μM a $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de DBS para as amostras I e II, respectivamente, caracteriza-se por um aumento na taxa de adsorção. Como visto no Capítulo 2, o processo de adsorção é favorecido pelas interações hidrofóbicas que ocorrem entre as cadeias alquílicas de moléculas já adsorvidas com as cadeias das moléculas que se aproximam da superfície, resultando na formação de hemimicelas [112, 115, 117-119]. Os valores de concentração hemimicelar crítica (chm) obtidos para as amostras são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentração hemimicelar do DBS em suspensões aquosas de SnO_2 nas condições de pH e força iônica D_i , D_{ii} e D_{iii} .

	Amostra	$\sigma_0/\mu\text{Ccm}^{-2}$	chm/ μM
D_i	I	+32	41
	II	+23	56
D_{ii}	I	+18	49
	II	+21	74
D_{iii}	I	+12	47
	II	+ 9	80

Comparando os valores de chm obtidos para as duas amostras verifica-se que, de maneira geral, quanto maior a carga superficial, menor a concentração hemimicelar; isso sugere que a formação de hemimicelas é favorecida para forças de atração eletrostática crescentes exercidas pela superfície sobre as moléculas do tensoativo.

Na região III das curvas, que ocorre entre aproximadamente 0,7 a 1 mM para a amostra I, e entre 0,5 a 0,8 mM de DBS para a amostra II, observa-se uma di-

minuição na taxa da adsorção. A explicação para este fenômeno considera a intensificação dos efeitos de repulsão eletrostática entre os grupos polares das moléculas já adsorvidas e das que se aproximam da superfície, o que dificulta o processo de adsorção [112, 113].

A região IV ocorre a partir de aproximadamente 1 mM para ambas as amostras, valor que corresponde à cmc deste surfactante, que é $1,2 \times 10^{-3}$ M [210]. A partir desta concentração verifica-se que além da adsorção tornar-se praticamente constante, ocorre também uma diminuição na distância entre as curvas. Esta aproximação das curvas permite concluir que na região da cmc a adsorção ocorre principalmente devido a interações hidrofóbicas entre as moléculas do surfactante, e as forças de atração eletrostática tornam-se menos atuantes.

A comparação dos resultados obtidos para as duas amostras permite verificar que, para uma mesma condição de pH e força iônica, os valores de chm obtidos para a amostra II são maiores que os da amostra I, como mostrado na Tabela 8. Este fenômeno pode ser justificado através da análise dos valores de densidade de carga superficial correspondentes; exceto para a condição D_{ii} , conclui-se novamente que a formação de hemimicelas é favorecida quanto maiores as forças de atração eletrostática exercidas pela superfície.

A comparação dos valores de excesso superficial determinados para ambas as amostras mostra que, para uma mesma concentração de equilíbrio do surfactante, a amostra II apresenta maior capacidade de adsorção para o DBS que a amostra I, como pode ser constatado através da Tabela 9. Esta tabela apresenta os valores de excesso superficial obtidos para as amostras I e II em 4 valores de concentração de equilíbrio, situados nas regiões I a IV, e os valores da densidade de carga superficial correspondentes às situações D_i , D_{ii} e D_{iii} para cada amostra, indicados entre parênteses.

Tabela 9. Excesso superficial do DBS em suspensões aquosas de SnO_2 em função da concentração de equilíbrio do surfactante nas condições D_i , D_{ii} e D_{iii} . Os valores correspondentes de σ_0 nestas condições estão indicados entre parênteses.

[DBS] _{equil.} / M	$\Gamma / 10^{-11} \text{mols cm}^{-2}$					
	amostra I			amostra II		
	D_i (32 μcm^{-2})	D_{ii} (18 μcm^{-2})	D_{iii} (12 μcm^{-2})	D_i (23 μcm^{-2})	D_{ii} (21 μcm^{-2})	D_{iii} (9 μcm^{-2})
2×10^{-5}	0,10	0,06	0,04	0,17	0,12	0,26
2×10^{-4}	5,5	2,2	1,2	6,3	2,9	1,1
8×10^{-4}	39	27	16	50	37	19
2×10^{-3}	43	32	30	47	46	-

Este resultado é oposto ao esperado, tanto sob o aspecto das interações eletrostáticas como em termos das características de área específica determinadas para as duas amostras. De acordo com a análise dos valores de densidade de carga superficial, seria esperado que a amostra I apresentasse maior adsorção do surfactante aniônico, já que apresenta valores de σ_0 maiores que os da amostra II; além disso, apresenta também área superficial maior.

Poderia ser usado o argumento de que, embora a amostra I apresente um número maior de sítios superficiais positivos, estes sítios não estariam disponíveis para a adsorção do surfactante, dada a dimensão deste adsorbato, devido a uma possível aglomeração das partículas no pó. No entanto, de acordo com a análise da distribuição de tamanho das partículas das amostras (Figura 11 do Cap. 3), a diferença entre as amostras não parece ser tão significativa. De acordo com a Fig. 11, a amostra I apresenta porcentagem maior de partículas com diâmetro superior a 6,5 μm , o que confir-

maria este argumento. No intervalo de 10 a 35 μm de diâmetro, por exemplo, situam-se aproximadamente 13 % das partículas da amostra I e 6 % das partículas da amostra II. No entanto, esta situação se inverte para diâmetros inferiores a 6 μm , onde verifica-se que a amostra I apresenta partículas menores em maior porcentagem que a amostra II. Devido a estas incoerências, não foi possível justificar a maior capacidade de adsorção verificada para a amostra II.

A análise das isotermas obtidas nas condições D_i , D_{ii} e D_{iii} permite discutir a influência do pH e da força iônica nas isotermas de adsorção do DBS em SnO_2 em suspensão. Na literatura referente à adsorção de surfactantes aniônicos na superfície de óxidos, geralmente estuda-se o efeito do pH a uma determinada concentração do eletrólito suporte [31, 113, 121, 122]. A influência da força iônica para valores de pH constantes também foi investigada, embora com menor frequência [31, 113].

Para um mesmo valor de força iônica, os estudos da literatura obtiveram que quanto menor o valor de pH, maior a densidade de carga na superfície, e, consequentemente, maior a adsorção de surfactantes aniônicos, como foi obtido neste trabalho (curvas D_{ii} e D_{iii} nas Figs. 25 e 26).

No entanto, para um valor fixo de pH, obtiveram que o aumento da concentração do eletrólito suporte promove uma diminuição na adsorção do tensoativo [31, 113], o oposto do que foi obtido nesse estudo (curvas D_i e D_{ii}). A justificativa apresentada na literatura para este comportamento admite uma competição entre as moléculas do surfactante e os pequenos íons do sal pelos sítios superficiais. Desta forma, quanto maior a concentração do eletrólito suporte, menor a adsorção do tensoativo [113].

Existem dois aspectos a considerar sobre o efeito da concentração de eletrólitos nas interações eletrostáticas entre a superfície e o adsorbato e nas interações entre as moléculas do tensoativo, que podem explicar o comportamento aparentemente anômalo verificado neste estudo.

O aumento na concentração de NaNO_3 promove a elevação na densidade de carga da superfície, e, conseqüentemente, a força de atração eletrostática exercida sobre as moléculas de DBS presentes na suspensão também deve ser maior. Isto explica os resultados obtidos para D_i e D_{ii} na região I das isotermas, onde o processo de adsorção é governado por interações coulômbicas, como foi discutido no Capítulo 2.

No que se refere às interações entre as moléculas do tensoativo, o aumento da concentração de eletrólitos em soluções de surfactantes promove uma diminuição nos valores da cmc. A explicação dada para este fato admite que os íons do sal minimizam a repulsão entre os grupos polares das moléculas do surfactante, facilitando a formação dos agregados micelares [211]. O mesmo argumento pode justificar os resultados obtidos neste trabalho para a região II das curvas e para os valores de chm (Tabela 8).

Existe ainda mais um fator que pode diminuir o efeito da competição dos íons do sal, que consiste na quimissorção do DBS na superfície. Existem poucas referências sobre adsorção de sulfonatos em cassiterita, e todas relatam evidências de quimissorção do grupo sulfonato [90, 91, 168]. Se ocorre adsorção específica deste grupo na interfase, a questão da competição entre os ânions DBS e os ânions nitrato terá menor importância, prevalecendo os efeitos que promovem a adsorção do surfactante.

Neste trabalho, foram obtidas apenas 2 curvas variando a força iônica, a 0,01 e 0,05 M de NaNO_3 em pH 4,0, (curvas D_i e D_{ii} nas Figs. 25 e 26), o que não permite generalizar se esta é uma característica do sistema.

Através destes estudos, conclui-se que as interações eletrostáticas são de grande importância no processo de adsorção do DBS na interfase SnO_2 | solução, e que o sistema estudado comporta-se, com exceção de algumas particularidades, de modo análogo ao descrito na literatura para sistemas deste tipo.

Isotermas de Adsorção do DBS

Figura 25. Isotermas de adsorção de DBS na interfase $\text{SnO}_2|\text{NaNO}_3 (\text{aq.})$ determinadas para a amostra I.

Isotermas de Adsorção do DBS

Figura 26. Isotermas de adsorção de DBS na interfase $\text{SnO}_2|\text{NaNO}_3(\text{aq.})$ determinadas para a amostra II.

5.3.2. Adsorção de Triton X-100 na Interface SnO_2 | solução aquosa

As isotermas de adsorção obtidas para o surfactante não iônico estão representadas nas Figuras 27 e 28. Da mesma forma como realizado para as isotermas de adsorção do DBS, os resultados são mostrados em escala logarítmica para facilitar a análise das isotermas. Através destas figuras verifica-se que, de maneira geral, é possível distinguir 2 regiões nas curvas obtidas para ambas as amostras. A primeira região ocorre no intervalo de concentração situado entre aproximadamente 0,12 a 0,3 mM do TX100, para ambas as amostras do óxido. Nesta região, observa-se que a adsorção aumenta para concentrações crescentes do tensoativo. A segunda região das curvas, verificada após 0,3 mM, caracteriza-se por apresentar a adsorção aproximadamente constante. A concentração de transição entre as duas regiões coincide com o valor relatado na literatura para a cmc do Triton X-100, que corresponde a $2,9 \times 10^{-4}$ M [212].

Na descrição do comportamento geral das isotermas de adsorção de surfactantes não iônicos em óxidos, apresentada no item 2.4 do Capítulo 2, é mencionada a possibilidade da identificação de 4 regiões nas curvas (Figura 3). As duas primeiras regiões (*I* e *II*), corresponderiam aos fenômenos de adsorção das moléculas do anfifílico com orientação horizontal em relação à superfície até a formação de uma monocamada. A região *III*, onde verifica-se um aumento na taxa da adsorção, é atribuída à formação de agregados de moléculas adsorvidas com orientação vertical, devido às interações hidrofóbicas entre as cadeias. A última região (*IV*), que em geral ocorre a partir da cmc do tensoativo, caracteriza-se por apresentar a adsorção aproximadamente constante [108-110].

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com a descrição apresentada na literatura, é possível relacionar a primeira região identificada nas Figuras 27 e 28 com a região *III* da Figura 3, apresentada no Capítulo 2. Desta forma, a adsorção

nesta região é atribuída principalmente às interações hidrofóbicas entre as cadeias do anfifílico. A segunda região, verificada nas curvas determinadas neste estudo a partir de 0,3 mM do TX100, pode ser relacionada com a região *IV* mencionada na literatura. O fenômeno observado de que o excesso superficial torna-se aproximadamente constante a partir da cmc é justificado admitindo o modelo que afirma não haver adsorção de micelas na superfície, já que a concentração do monômero permanece constante após a formação das micelas em solução [213, 214].

A concentração inicial do tensoativo em que foram realizados os estudos de adsorção não permitiu a identificação das outras duas regiões citadas. Foram feitas duas tentativas em iniciar os estudos em valores de concentração menores, a aproximadamente 3×10^{-5} M de TX100, no entanto, as medidas de absorbância realizadas forneceram valores muito altos, resultando em valores absurdos para as concentrações de equilíbrio, superiores aos valores correspondentes à quantidade de tensoativo adicionada à suspensão. Nesta faixa de concentração, os valores de absorbância são muito pequenos, o que aumenta o erro relativo das medidas. As dificuldades relacionadas com a sensibilidade do método experimental utilizado para a determinação da concentração residual do tensoativo também são citadas na literatura [108]. O intervalo de concentração utilizado nos trabalhos consultados sobre estudos semelhantes a este variou de 2 a 5×10^{-5} M para o limite inferior e de 0,8 a 10 mM para o limite superior [206, 213-215]. Nestes trabalhos, também são identificadas claramente apenas as regiões correspondentes às regiões *III* e *IV* da Figura 3. Estes trabalhos apresentam os resultados apenas em escala linear, o que dificulta a análise do comportamento das curvas nas concentrações menores, impossibilitando distinguir as regiões *I* e *II*.

A comparação das curvas obtidas para as duas amostras permite verificar que, para dada concentração de equilíbrio do TX100, a adsorção ocorre em maior extensão para a amostra II. Na concentração 1 mM, por exemplo, os excessos superficiais

do TX100 nas condições T_i , T_{ii} e T_{iii} são, respectivamente, 0,12; 0,14 e 0,10 nmols/cm² para a amostra I e 0,23; 0,20 e 0,26 nmols/cm² para a amostra II. Como já foi discutido para o DBS, as análises realizadas não possibilitam uma explicação satisfatória para estes resultados.

A comparação das isotermas obtidas nas condições T_i , T_{ii} e T_{iii} permite analisar a influência das forças de atração eletrostática nas isotermas de adsorção do TX100. Como mostrado na Tabela 6, na condição T_{ii} a superfície de cada amostra do óxido apresenta carga aproximadamente nula, e, nas condições T_i e T_{iii} , a carga superficial tem, respectivamente, sinais positivo e negativo, com o valor em módulo de aproximadamente 10 μCcm^{-2} .

Através das Figs. 27 e 28, verifica-se para a primeira região que as curvas são praticamente coincidentes, independente da condição de carga superficial do óxido, exceto para a curva T_{ii} da amostra I. Na segunda região, para um mesmo valor de concentração de equilíbrio na suspensão, verifica-se para a amostra I (Figura 27), que de 0,6 até 2 mM, aproximadamente, a adsorção aumenta na ordem $T_{iii} < T_i < T_{ii}$. Para concentrações superiores a 2 mM, o comportamento das curvas T_i e T_{iii} torna-se indefinido. Resultados diferentes são obtidos para a amostra II, como pode ser verificado na Figura 28. Apesar de não haver uma distinção clara entre as três curvas; obtém-se que a ordem de adsorção é dada por $T_i \cong T_{ii} < T_{iii}$, em praticamente toda a faixa de concentração estudada.

Para a amostra I, os resultados indicam que o equilíbrio de adsorção é favorecido na condição de pH correspondente ao pcz e a adsorção ocorre em menor extensão na condição de carga superficial negativa. A amostra II, no entanto, apresenta tendência diferente: a adsorção é favorecida para superfície negativamente carregada, não sendo observadas diferenças entre as superfícies de carga nula e positiva.

As condições T_i , T_{ii} e T_{iii} em que foram realizados os experimentos permitem avaliar apenas a influência do pH no equilíbrio de adsorção. Para estudar a influência da força iônica, foram preparadas suspensões com pH correspondente ao pcz de cada amostra e na concentração 0,05 M de KNO_3 (T_{iv}), no entanto, não foi possível determinar as isotermas de adsorção nestas condições. Embora as medidas tenham sido realizadas seguindo-se procedimento idêntico ao das outras condições, os resultados de concentração de equilíbrio obtidos foram incoerentes com a quantidade de surfactante adicionado à suspensão. Este fato ocorreu para ambas as amostras, e, embora os experimentos tenham sido repetidos, não foram obtidos resultados coerentes. Por não haver quantidade suficiente das amostras para novas repetições, não foi possível realizar tal estudo.

Não foram encontradas muitas referências na literatura sobre o efeito do pH e da força iônica em estudos de adsorção de surfactantes não iônicos em óxidos. Dos trabalhos consultados, há apenas dois breves comentários sobre este assunto. Na revisão sobre adsorção de surfactantes não iônicos em interfaces sólido|solução realizada por J.S. Clunie e B.T. Ingram, os autores mencionam que o equilíbrio de adsorção não é muito sensível à carga superficial [106]. Y. Gao e col., no estudo realizado com misturas de surfactantes aniônicos e Triton X-100 em suspensões aquosas de sílica, simplesmente cita que não foi verificado um efeito significativo da variação do pH e da concentração de NaCl na adsorção do TX100, mas não apresenta dados nem qualquer discussão a respeito [214].

No presente estudo, por não ter sido verificado um comportamento comum nas curvas determinadas para ambas amostras, não é possível avaliar a influência da densidade de carga superficial do óxido no equilíbrio de adsorção para o sistema SnO_2 /Triton X-100 (aq.). Um outro fator a considerar é que os estudos de adsorção foram realizados a partir de concentrações do tensoativo nas quais, de acordo com a

literatura [109, 110], já existem interações hidrofóbicas entre as moléculas adsorvidas, e, como discutido no Capítulo 2, as forças de atração eletrostáticas tornam-se menos influentes após o início das interações hidrofóbicas.

Isotermas de Adsorção do Triton X-100

Figura 27. Isotermas de adsorção do TX100 na interfase $\text{SnO}_2 | \text{KNO}_3$ (aq.) determinadas para a amostra I.

Isotermas de Adsorção do Triton X-100

Figura 28. Isotermas de adsorção do TX100 na interfase $\text{SnO}_2 | \text{KNO}_3 \text{ (aq.)}$ determinadas para a amostra II.

5.3.3. Adsorção de CBz na Interface SnO_2 | solução aquosa

As isotermas de adsorção do CBz obtidas para a amostra I estão representadas na Figura 29. A análise da figura mostra que não há um comportamento bem definido e comum às três curvas, portanto, os resultados obtidos não permitem descrever as características gerais das isotermas de adsorção do CBz no sistema SnO_2 | KNO_3 (aq.), como realizado para os surfactantes DBS e TX100.

O comportamento das curvas deveria ser semelhante ao obtido para o DBS, por se tratar da adsorção de um surfactante iônico sobre uma superfície que apresenta densidade de carga oposta à do adsorbato, como discutido na parte referente a este assunto no item 2.4 do Capítulo 2. Desta forma, esperava-se que as curvas apresentassem 3 regiões distintas, como é observado nos trabalhos publicados na literatura sobre estudos análogos [117, 206, 216-218]. Estas regiões correspondem às regiões *I*, *II* e *IV* da Figura 4 (Capítulo 2), e são associadas à adsorção de monômeros devido às forças de atração eletrostática; formação de hemimicelas devido às interações hidrofóbicas, o que resulta no aumento na taxa da adsorção; e formação de micelas na solução, o que torna o excesso superficial constante [112, 117]. Embora as isotermas de adsorção dos tensoativos catiônicos em geral apresentem menor definição na transição entre as regiões, devido a forte hidratação do grupo amina [114], é possível distinguir claramente as 3 regiões nas isotermas apresentadas nas referências citadas.

Considerando que a cmc do CBz ocorre a $4,3 \times 10^{-5}$ M, seria esperado que a adsorção se tornasse constante a partir deste valor (terceira região) e que a transição entre as duas primeiras regiões, ou seja, a chm, ocorresse em concentração próxima a 1/100 da cmc [112; 117-119]. Como as isotermas foram determinadas numa faixa muito restrita de concentração, situada entre 4 μM a 0,5 mM do CBz, era esperado que a primeira região das curvas não pudesse ser observada, mas esperava-se

poder identificar as outras duas regiões. Através da Figura 29, verifica-se que o excesso superficial aumenta para concentrações crescentes do adsorbato, e, mesmo após a cmc do CBz, o excesso superficial não assume um valor constante.

As isotermas de adsorção do CBz foram obtidas para três condições de pH e força iônica que correspondem a valores distintos de densidade de carga superficial, como mostrado na Tabela 7, no entanto, verifica-se através da Figura 29 que não há uma distinção clara entre as curvas.

Como discutido no Capítulo 2, e obtido para o DBS, esperava-se que a adsorção aumentasse quanto maior a força de atração eletrostática exercida pela superfície, ou seja, que o excesso superficial aumentasse na ordem $C_{iii} < C_{ii} < C_i$ para uma mesma concentração de CBz. Através da Figura 29, verifica-se que este resultado foi observado apenas para os dois primeiros pontos das curvas; a partir de aproximadamente 5×10^{-5} M de CBz, as curvas obtidas nas condições C_i e C_{iii} tornam-se praticamente coincidentes, e apresentam excesso superficial superior ao determinado para as suspensões na condição C_{ii} .

O motivo para resultados tão irregulares deve residir nos problemas encontrados para a determinação da concentração residual do CBz nas suspensões e na adsorção deste surfactante nos recipientes de trabalho, todos de vidro, como foi discutido no item 5.2.3.2, referente à determinação da concentração do CBz. Portanto, com os resultados obtidos, não é possível avaliar a influência das forças de atração eletrostática no processo de adsorção do CBz no sistema estudado.

Isotermas de adsorção do CBz

Figura 29. Isotermas de adsorção do CBz na interfase se SnO₂|KNO₃ (aq.) determinadas para a amostra I.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS

A análise geral dos resultados obtidos nos estudos de adsorção realizados para o sistema $\text{SnO}_2 | \text{H}_2\text{O}$ conduzem às seguintes conclusões:

- Os dois métodos de preparação empregados para obtenção das amostras I e II resultaram em amostras fisicamente muito semelhantes, de acordo com as análises de espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios-X e distribuição de tamanho das partículas, relatadas no Cap. 3. No entanto, apesar da semelhança das amostras, foram observadas consideráveis diferenças nas propriedades interfaciais das mesmas, como verificado nas curvas σ_0 -pH e nos valores de pcz, discutidos no Cap. 4, e na capacidade de adsorção para os surfactantes estudados, como discutido no Cap. 5.

- Dos estudos realizados para a adsorção de surfactantes, conclui-se que as forças de interação eletrostática exercem grande influência no processo de adsorção do surfactante aniônico, o dodecilbenzenosulfonato de sódio, mas não foi possível analisar a influência das mesmas para o adsorbato catiônico, o benzilhexadecildimetilamônio. As variáveis de pH e força iônica, que controlam a densidade de carga superficial dos óxidos em geral, não exerceram influência considerável na adsorção do surfactante não iônico Triton X-100 neste sistema, permitindo concluir que a adsorção deste surfactante deve-se principalmente às interações hidrofóbicas.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A continuidade deste trabalho pode ser encaminhada visando o maior entendimento das propriedades interfaciais dos sistemas $\text{SnO}_2 | \text{H}_2\text{O}$ através de dois aspectos: a complementação do estudo realizado para o óxido em suspensão e a realização dos estudos de adsorção com eletrodos cerâmicos e de filme depositado de SnO_2 .

A complementação dos estudos realizados com o óxido em suspensão envolve a caracterização mais detalhada das propriedades interfaciais, o que inclui a obtenção de curvas de capacidade diferencial através das curvas σ_0 -pH; a determinação de curvas de Ψ_ζ em função do pH e da força iônica; e a determinação das constantes de dissociação dos sítios superficiais. Com todos estes parâmetros, é possível aplicar os modelos desenvolvidos para descrever o comportamento de interfases óxido | solução, e verificar a adequação dos mesmos ao sistema estudado.

No que se refere à adsorção dos surfactantes, a complementação deste trabalho sugere o estudo da variação do Ψ_ζ em função da concentração dos anfífilicos e a investigação da estrutura dos agregados adsorvidos. A influência da concentração do eletrólito suporte na adsorção de surfactantes também é um tema interessante para ser melhor explorado, considerando as divergências encontradas entre os resultados obtidos neste trabalho e na literatura.

A realização destes estudos com eletrodos cerâmicos e de filme depositado de SnO_2 sugere um campo de investigação promissor, de grande interesse na área de eletrocatalise, devido à possibilidade de controle da "arquitetura molecular" da interfase eletrodo | solução, como citado no Capítulo I.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.J. Hunter, *"Zeta Potential in Colloid Science"*, p. 1. Academic Press, London, 1981.
2. G.D. Parfitt and C.H. Rochester, *"Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface"*, p. vii. Academic Press, London, 1983.
3. A. Nidola in S. Trasatti (Ed.), *"Electrodes of Conductive Metallic Oxides"*, part B, p. 628. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1981.
4. I. Kumano in A. Kitahara and A. Watanabe (Ed.), *"Electrical Phenomena at Interfaces: Fundamentals, Measurements, and Applications"*, Surfactant Science Series; vol. 15, cap. 14, p. 356. Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
5. D.N. Furlong, D.E. Yates and T.W. Healy in S. Trasatti (Ed.), *"Electrodes of Conductive Metallic Oxides"*, part B, cap. 8, p. 394. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1981.
6. R.J. Hunter, *"Foundations of Colloid Science"*, vol. I, p. 379. Oxford Science Publications, New York, 1987.
7. J. Lyklema in G.D. Parfitt and C.H. Rochester (Ed.), *"Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface"*, cap. 5, p. 223. Academic Press, London, 1983.
8. J.F. Rusling and H. Zhang, *Langmuir* **7** (1991) 1791.
9. J. Li and A.E. Keifer, *Langmuir* **9** (1993) 591.
10. T.C. Franklin, R. Nnodimele and J. Kerimo, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2145.
11. B. Brahim, P. Labbe and G. Reverdy, *Langmuir* **8** (1992) 1908.
12. M. Collinson and E.F. Bowden, *Langmuir* **8** (1992) 2552.
13. A.N. Correia, S.T. Gouveia, F.B. Romero e P.L. Neto, *Química Nova*, **16** (1993) 524.
14. E.S. Tormey, in M.J. Rosen (Ed.), *"Surfactant in Emerging Technologies"*, Surfactant Science Series, vol. 26, cap. 4, p. 86. Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
15. D.B. Hough and H.M. Rendall in G.D. Parfitt and C.H. Rochester (Ed.), *"Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface"*, cap. 6, p. 247. Academic Press, London, 1983.
16. B.M. Moudgil, P. Somasundaran and H. Soto, in P. Somasundaran and B.M. Moudgil (Ed.), *"Reagents in Mineral Technology"*, Surfactant Science Series; vol. 27, cap. 3, p. 80. Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.

17. C.S. Fugivara, C.V. Santilli, A.V. Benedetti e P.T.A. Sumodjo, *An. 33º Congr. brasil. de Cerâmica*, p. 238. São Paulo, 1989.
18. M.N.V. Silva, C.S. Fugivara, C.V. Santilli, A.V. Benedetti, S.H. Pulcinelli e P.T.A. Sumodjo, *An. VII Simp. Brasil. Eletroq. Eletroan.*, vol. 1, p. 296. Ribeirão Preto, SP, 1990.
19. G.C. Silva, M. Fredericci, C.S. Fugivara, J.E. Oliveira, A.V. Benedetti e P.T.A. Sumodjo, *An. VII Simp. Brasil. Eletroq. Eletroan.*, vol. 1, p. 301. Ribeirão Preto, SP, 1990.
20. C.S. Fugivara, A.V. Benedetti, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli e P.T.A. Sumodjo, *An. 9º Congr. brasil. Eng. Mat. e Cien. Mat.*, CBECIMAT, vol. 1, p. 327. Águas de S. Pedro, SP, 1990.
21. M. Fredericci, C.V. Santilli e P.T.A. Sumodjo, *An. XXXV Congr. brasil. de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica*, p. 465. São Paulo, 1991.
22. A.C.B. Costa, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti e P.T.A. Sumodjo, *An. VIII Simpósio brasil. de Eletroq. e Eletroan.*, p. 658. Campinas, SP, 1992.
23. M.P. Orlando, R.C.B. Silva, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti e P.T.A. Sumodjo, *An. VIII Simpósio brasil. de Eletroq. e Eletroan.*, p. 700. Campinas, SP, 1992.
24. C.S. Fugivara, G.E.S. Brito, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.V. Benedetti e P.T.A. Sumodjo, *An. 37º Congr. brasil. de Cerâmica*, vol. II, p. 662. Curitiba, 1993.
25. C.S. Fugivara, A.A. Cardoso, R.A. Segato, A.V. Benedetti e P.T.A. Sumodjo, *An. XI Congr. Iberoamericano de Eletroq. e IX Simpósio brasil. de Eletroq. e Eletroan.*, p. 406. Águas de Lindóia, SP, 1994.
26. M.J. Fuller, M.E. Warwick and A. Walton, *J. Appl. Chem. Biotechnol* **28** (1978) 396.
27. G. Pfaff, J.P. Bonnet, M. Onillon and P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 367.
28. A.M. Jarzebski and J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 199C.
29. R.O. James and G.A. Parks, in E. Matijevic (Ed.), *"Surface and Colloid Science"* v. 12, cap. 2, p. 119. Plenum Press, New York, 1982.
30. R.J. Hunter, *"Foundations of Colloid Science"*, vol. II, p. 768. Oxford Science Publications, New York, 1989.
31. S. Chander, D.W. Fuerstenau and D. Stigter, in R.H. Ottewill, C.H. Rochester and A. L. Smith (Ed.), *"Adsorption From Solution"*, p. 209. Academic Press, London, 1983.
32. R.J. Hunter, *"Foundations of Colloid Science"*, vol. I, p. 374. Oxford Science Publications, New York, 1987.

33. J. Lyklema, in Th.F. Tadros (Ed.), *"Solid-Liquid Dispersions"*, cap.3, p. 72. Academic Press Inc., London (1987).
34. idem 29, p. 120.
35. idem 33, p. 65.
36. idem 1, p. 223.
37. idem 5, p. 408.
38. ib. 29, p. 122.
39. ib. 33, p. 68.
40. ib. 33, p. 71.
41. idem 30, p. 716.
42. S. Ardizzzone, L. Formaro and J. Lyklema, *J. Eletroanal. Chem.*, **133** (1982) 147.
43. ib. 1, p. 7.
44. ib. 5, p. 406.
45. ib. 33, p. 75.
46. ib. 1, p. 4.
47. ib. 5, p. 407.
48. ib. 33, p. 77.
49. ib. 5, p. 396.
50. ib. 1, p. 11.
51. ib. 5, p. 397.
52. ib. 5, p. 398.
53. ib. 1, p. 278.
54. idem 32, p. 379.
55. ib. 5, p. 399.
56. ib. 1, p. 20.
57. ib. 29, p. 150
58. ib. 32, p. 376.

- 59. ib. 33, p. 85.
- 60. ib. 5, p. 401.
- 61. ib. 32, p. 384.
- 62. ib. 1, p. 289.
- 63. ib. 1, p. 281.
- 64. ib. 5, p. 419.
- 65. ib. 32, p. 381.
- 66. ib. 5, p. 428.
- 67. ib. 1, p. 294.
- 68. ib. 1, pp. 279-296.
- 69. ib. 5, pp. 420-428.
- 70. W.L. Freyberger and P.L. De Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 586.
- 71. I. Iwasaki and P.L. De Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **62** (1958) 594.
- 72. G.A. Parks and P.L. De Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 967.
- 73. G.Y. Onoda and P.L. De Bruyn, *Surface Sci.*, **4** (1966) 48.
- 74. Y.G. Berubé, G.Y. Onoda and P.L. De Bruyn, *Surface Sci.*, **8** (1967) 448.
- 75. R.J. Atkinson, A.M. Posner and J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 550.
- 76. J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, **18** (1968) 341.
- 77. A. Breeuswsma and J. Lyklema, *Disc. Faraday Soc.*, **52** (1971) 324.
- 78. A. Breeuswsma and J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **43** (1973) 437.
- 79. J.A. Yopps and D.W. Fuerstenau, *J. Colloid Sci.*, **19** (1964) 61.
- 80. C.P. Huang and W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.*, **43** (1973) 409.
- 81. TH.F. Tadros and J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, **17** (1968) 267.
- 82. TH.F. Tadros and J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, **22** (1969) 1.
- 83. Y.G. Berubé and P.L. De Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **27** (1968) 305.
- 84. Y.G. Berubé and P.L. De Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **28** (1968) 92.

85. L.G.J. Fokkink, A. De Keizer and J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **127** (1989) 116.
86. ib. 5, p. 410.
87. L.G.J. Fokkink, A. De Keizer, J.M. Kleijn and J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, **208** (1986) 401.
88. G.R. Edwards and W.E. Ewers, *Australian J. Sci. Res.*, A4 (1951) 627.
89. F. Taha, A.M. El-Roudi and M.B. Saheh, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95**(3) (1986) 157.
90. M.P. Degoul, *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. D* **268** (14) (1969) 1837.
91. B. Ball, C.H. Cox and S.N. Yap, *Trans. Am. Inst. Min. Metall., Pet. Eng., Society of Mining Engineers of AIME* **266** (1979) 2022.
92. L.J. Warren, *Colloids and Surfaces*, **5** (1982) 301.
93. P.G. Johansen and A.S. Buchanan, *Aust. J. Chem.* **10** (1957) 398.
94. P.R.A. Andrews, *CIM Bull.* **84**(954) (1991) 58.
95. S.M. Ahmed and D. Maksimov, *J. Colloid Interface Sci.* **29** (1969) 97.
96. D.A. Stanley, P.M. Brown and B.J. Scheiner, *Rep. Invest.-U.S. Bur. Mines* (1982) RI 8635.
97. N.J. Renault, N. Karisa and D.H. Trang, *J. Radioanal. Chem.* **72**(1-2) (1982) 515.
98. G.A. Kokarev, V.A. Kolesnikov, A.F. Gubin and A.A. Korobanov, *Sov. Electrochem. (Eng. Trans.)* **18** (1982) 407.
99. M.R. Houchin and L.J. Warren, *J. Colloid Interface Sci.* **100**(1) (1984) 278.
100. S. Daomin, *Fizykochem. Probl. Mineralurgii* **20** (1988) 157 (CA 110:42402c)
101. ib. 1, p. 228.
102. idem 16, p. 97.
103. J.S. Clunie and B.T. Ingram, in G.D. Parfitt and C.H. Rochester (Ed.), *"Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface"*, cap.3, p.105. Academic Press, London, 1983.
104. idem 103, p. 148.
105. ib. 103, p. 137.
106. ib. 103, p. 112.
107. ib. 30, p. 778.

108. ib. 103, p. 111.
109. ib. 103, p. 118.
110. ib. 103, p. 120.
111. idem 15, p. 275.
112. idem 31, p. 202.
113. M.R. Böhmer and L.K. Koopal, *Langmuir* **8** (1992) 2649.
114. ib. 15, p. 305.
115. idem 16, p. 97.
116. ib. 15, p. 264.
117. D.W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 981.
118. ib. 16, p. 92.
119. ib. 1, pp. 308 e 318.
120. J. Leja, *"Surface Chemistry on Froth Flotation"*, p. 266. Plenum Press, New York, 1982.
121. P. Somasundaran and D.W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.* **70**(1) (1966) 91.
122. D.W. Fuerstenau and T. Wakamatsu, *Faraday Dis. Chem. Soc.* **59** (1975) 157.
123. T. Wakamatsu and D.W. Fuerstenau, in R.F. Gould (Ed.), *"Adsorption from Aqueous Solution"*, Advances in Chemistry Series, cap. 13, p. 165. American Chemical Society Publications, USA, 1968.
124. S.G. Dick, D.W. Fuerstenau and T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* **37**(3) (1971) 595.
125. ib. 31, p. 206.
126. ib. 15, p. 306.
127. K. Shinoda, in K. Shinoda, T. Nakagawa, B.I. Tamamushi and T. Isemuña (Ed.), *"Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties"*, cap. 1, p. 49. Academic Press, New York, 1963.
128. K.N. Han, T.W. Healy and D.W. Fuerstenau, *J. Colloid Interface Sci.* **46** (1973) 407.
129. T. Gu, Y. Gao and L. He, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84**(12) (1988) 4471.
130. J.B. Andersen, S.E. El-Mofty and P. Somasundaran, *Colloids Surf.* **55** (1991) 365.

131. G. Goujon, J.M. Cases and B. Mutaftschiev, *J. Colloid Interface Sci.* **56**(3) (1976) 587.
132. J.F. Scamehorn, R.S. Schechter and W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.* **85**(2) (1982) 463.
133. J.E. Poirer and J.M. Cases, *Colloids Surf.* **55** (1991) 333.
134. P. Chandar, P. Somasundaran and N.J. Turro, *J. Colloid Interface Sci.* **117**(1) (1987) 31.
135. K. Esumi, A. Sugimura, T. Yamada and K. Meguro, *Colloids and Surfaces* **62** (1992) 249.
136. J.H. Harwell, J.C. Hoskins, R.S. Schechter and W.H. Wade, *Langmuir* **1** (1985) 251.
137. M.A. Yeskie and J.H. Harwell, *J. Phys.Chem.* **92** (1988) 2346.
138. J.H. Harwell and M.A. Yeskie, *J. Phys. Chem.* **93**(8) (1989) 3373.
139. ib. 15, p. 291.
140. D.W. Fuerstenau and R.H. Hurbina, in P.Somasundaran and B.M. Moudgil (Ed.) *"Reagents in Mineral Technology"*, Surfactant Science Series; vol. 27, cap. 1, p. 13. Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
141. ib. 1, p. 317.
142. ib. 15, pp. 257 e 258.
143. idem 123, p. 168.
144. ib. 15, p. 267.
145. A.M. Marabini, *Trans.-Inst. Min. Metall., Sect C*, **87** (1978) 76.
146. E. Wottgen, *Inst. Mining. Met., trans. Sect C* **78**(751) (1969) C91 (CA 71:95237k).
147. U. Dietze, *Freiberg. Forschungsh. A* (1975) A551 7 (CA 85:35774n).
148. E. Wottgen, *Freiberg. Forschungsh. A* (1980) A 621 (CA 93: 189761h).
149. Y. Xu, X. Que, *Kuangye Gongcheng* **3**(1) (1983) 24 (CA 99:91572w).
150. I.L. Kotlyarevskii, I.S. Alferiev, A.V. Krasnukhina, V.D. Pomazov and N.V. Egorov, *Reagents Miner. Ind., Pap.*, (1984) 173 (CA 102: 49145q).
151. D.N. Collins, R. Wright, D. Watson, *Reagents Miner. Ind., Pap.* 1984, 1-12 (CA 102:65321z).

152. H. Zhong and J. Zhu, *Youse Jinshu* **37**(4) (1985) 37 (CA 105: 9682t).
153. J. Cheng and J. Zhio, *Youse Jinshu* **38**(4) (1986) 37 (CA 106: 70717v).
154. K.J. Kuys and N.K. Roberts, *Colloids Surfaces*, **24**(1) (1987).
155. H. Alvaretz, *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho* **43**(1) (1987) 1 (CA 109: 25663a).
156. D. Shi, *Fizykochem. Probl. Mineralurgii* **20** (1988) 157 (CA 110: 42402c).
157. Q. Lin and D. Wang, *Youse Jinshu* **40**(3) (1988) 34 (CA 110: 177023a)
158. Q. Lin, Z. Zhuo, G. Ji and D. Wang, *Zhongnan Kuangye Xueyman Xuebao* **20**(4) (1989) 367 (CA 112: 162433b).
159. S.I. Pol'kin, *Izvest. Yysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsevtmaya Met.* **2** (1958) 11 (CA 54: 15143e).
160. S.F. Laptev and A.V. Krasnukhina, *Uch. Zap., Tsent. Nauch. Issles. Inst. Olovyannoi Prom.* **1** (1969) 14 (CA 75:10611n).
161. D. Rykl, V. Hejl and V. Levorova, *Rudy* **25**(3) (1977) 57 (CA 87: 138948t).
162. V. Hejl and V. Levorova, *Rudy* **29**(8) (1981) 222 (CA 96: 89070).
163. V. Hejl, V. Levorova and M. Barcal, *Acta Mont.* **59** (1982) 105 (CA 98: 57607).
164. B.V. Malygin and T.N. Isaeva, *Obogashch. Rud (Leningrad)* **28**(1) (1983) 10 (CA 99: 198500y).
165. D.J. O'Connor and A.S. Buchanan, *Australian J. Chem.* **6** (1978) 278.
166. M.J. Jaycock, R.H. Ottewill and J. Tar, *Mining Met.* **686**(1) (1964) 255 (CA 63: 1236f).
167. B. Tobias, *Freiberg. Forschungsh. A* **401** (1966) 123 (CA 67:13981d).
168. F. Berzer, H. Hoberg and F.U. Schneider, *Erzmetall* **33**(6) (1980) 314 (CA 93: 208012).
169. E.A. Nechaev, N.V. Fedoseev and G.V. Zvonareva, *Kolloid Zh* **44**(6) (1982) 1185 (CA 98: 41280h).
170. A. Serrano, D. Bochnia and H. Schubert, *Tenside Deterg.* **14**(2) (1977) 67 (CA: 88: 2620y).
171. H. Schubert, A. Serrano and D. Bochnia, *Tr. Mezhdunar. Kongr. Poverkhn. Akt. Veshchestvam*, 7th 1976 (pub.1978), 3479 (CA 91: 44932p).
172. H. Bardaulf, D.V. Singh and H. Schubert, *Neue Bergbautech* **10**(12) (1980) 692 (CA 95: 46733f).

173. J.G. Zhu, *Chung-nan K'uang Yeh Hsueh Pao* **3** (1980), 25 (CA 94: 160355p).
174. J.G. Zhu and Q.G. Sun, *Yu Se Chin Shu* **32**(3) (1980) 36 (CA 95: 154411).
175. B.N. Ghosh and A.K. Gosh, *J. Indian Chem. Soc.* **34** (1957) (CA 53: 13369g).
176. A.V. Kurkov, D.A. Zhurkov, I.A. Molodkina, *Tsvetn. Met. (Moscow)* **11** (1988) 102 (CA 110: 99257p)
177. Z. Dai and J. Zhu, *Zhenkong Kexue Yu Jishu* **8**(5) (1988) 23 (CA 111: 43093k).
178. S.A. Wrobel, *Chemical and Process Engineering* (1971) 63.
179. S. Rohrsetzer, M. Kabai-Faix and F. Csenpesz, *Proc. Int. Conf. Colloid Surf. Sci.* **1** (1975) 299. (CA 85: 52211u).
180. F. Berger, H. Hoberg and F.U. Schneider, *Erzmetall* **33**(6) (1980) 314 (CA 93: 208012h).
181. J.G. Zhu and Q.G. Sun, *Yu Se Chin Shu* **32**(3) (1980) 36 (CA 95: 154411h).
182. E.A. Nechaev, N.V. Fedosev and G.V. Zvonareva, *Kolloid Zh.* **44**(6) (1982) 1185 (CA 98: 41280h).
183. P. Parsonage and A. Marsden, *Mineral Processing* **20** (1987) 161.
184. R.S. Mikhail, S.A. Selim and F.I. Zeidan, *J. Appl. Chem. Biotech.* **26** (1976) 191.
185. J.D. Donaldson and M.J. Fuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1968) 1083.
186. K. Morishige, S. Kittaka and T. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**(1980) 2128.
187. J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta and A. Taha, *J. Materials Sci. Letters* **9** (1990) 1383.
188. K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *J. Mat. Sci.* **22** (1987) 915.
189. A.V. Benedetti e C.V. Santilli, Relatório Técnico Científico do projeto "Eletrodo Cerâmico para Eletrocatalise" (1990).
190. F.P. Treadwell (W.T. Hall), *"Analytical Chemistry"* vol. 1, p. 167. Qualitative Analysis, Chapman & Hall, London (1937).
191. C.N.R. Rao, *"Chemical Applications of IR Spectroscopy"* p. 365. Academic Press, NY (1963).
192. idem 190, p. 355.
193. J.R. Ferraro, *"Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds"*, Plenum Press, USA (1971).

194. ib. 29, p. 138.
195. P. Bayliss and col., *Mineral Powder Diffraction File Data Book*, N. 21-1250, p. 191. JCPDS, International Centre for Diffraction Data, USA, 1986.
196. D.T. Sawyer and J.L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists* p. 42. Wiley-Interscience Publication, 1974.
197. ib. 1, p. 225.
198. ib. 33, p. 67.
199. ib. 33, p.70.
200. Rita de Cássia Vieira, "*Reações de Hidrólise e Aminólise e Equilíbrios Ácido-Base em Micelas Inversas e Microemulsões Água/Óleo*", p. 38. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1987.
201. G.F. Longman, "*The Analysis of Detergents and Detergents Products*", p.148. John Wiley & Sons, Chichester, 1978.
202. T. Barr, J. Oliver and W.V. Stubbings, *J. S. C. I.* **67** (1948) 45.
203. J.L. Parker, V.V. Yaminsky and P.M. Claesson, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7706.
204. J.H. Jones, *J. Assoc. Agr. Chemists*, **28**(2) (1945) 398.
205. M. Stelmo, H. Chaimoich and I.M. Cuccovia, *J. Colloid Interface Sci.*, **117** (1987) 200.
206. Z. Huang and T. Gu, *Colloids Surf.* **28** (1987) 159.
207. M.R. Böhmer and L.K. Koopal, *Langmuir* **8** (1992) 1594.
208. J.T. Cross, in E. Jungermann (Ed.) "*Cationic Surfactants*", Surfactant Science Series, vol. 4, cap. 13, pp. 452-455. Marcel Dekker, New York, 1970.
209. H.G. Nadeau and S. Siggia, in M.J. Schick (Ed.) "*Nonionic Surfactants*", Surfactant Science Series, vol. 1, cap. 26, p.863. Marcel Dekker, New York, 1966.
210. J. Mukerjee and K.J. Mysels, "*Critical Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*", NSRDS-NBS 36, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1971.
211. idem 127, p. 57.
212. ib. 210, p. 140.
213. C. Ma and Y. Xia, *Colloids and Surfaces* **68** (1992) 171.
214. Y. Gao, C. Yue, S. Lu, W. Gu and T. Gu, *J. Colloid Interface Sci.* **100** (1984) 581.

215. K. Esumi, T. Nagahama and K. Meguro, *Colloid Polym. Sci.* **269** (1991) 1274.
216. B.I. Tamamushi, in K. Shinoda, T. Nakagawa, B.I. Tamamushi and T. Isemura (Ed.), *"Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties"*, cap. 3, p. 223. Academic Press, New York, 1963.
217. M.E. Ginn in E. Jungermann (Ed.), *"Cationic Surfactants"*, Surfactant Science Series; vol. 4, cap. 10, p. 349. Marcel Dekker, New York, 1970.
218. B.Y. Zhu and T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85** (1989) 3813.