UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

BRUNO SOARES DÁRIO

Estudo de adsorção de surfactantes sobre partículas de dióxido de titânio e seu desempenho na estabilização de dispersões aquosas

Versão corrigida da Dissertação/Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
24 de maio de 2021

BRUNO SOARES DÁRIO

Estudo de adsorção de surfactantes sobre partículas de dióxido de titânio e seu desempenho na estabilização de dispersões aquosas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientadora: Prof (a). Dr (a). Denise Freitas Siqueira Petri

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

D218 e

Dário, Bruno Soares
Estudo de adsorção de surfactantes sobre partículas de dióxido de titânio e seu desempenho na estabilização de dispersões aquosas. / Bruno Soares Dário. - São Paulo, 2021.
107 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Petri, Denise Freitas Siqueira

1. Tensoativos. 2. Dispersão. 3. Dióxido de titânio. 4. Estabilidade. 5. Coloides. I. T. II. Petri, Denise Freitas Siqueira, orientador.

AGRADECIMENTO(S)

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida pela força e saúde.

Aos meus pais e ao meu irmão, que nunca mediram esforços para que eu pudesse estudar e que tanto fizeram e fazem por mim.

A minha noiva, Carol, por todo o incentivo, força e parceria durante essa jornada.

A minha orientadora, Prof.ª Dr.ª Denise Petri, pela paciência, pela compreensão, por sempre estar disposta a colaborar e por me desafiar a sempre fazer o melhor.

Aos membros da minha banca de qualificação – Prof.ª Dr.ª Vera Constantino, Prof. Dr. Frank Quina e Prof. Dr. Renato Freire – pelas valiosas sugestões ao meu projeto e aos membros da minha banca de defesa – Prof.ª. Dr.ª Ana Paula Ramos e Dr. Silmar Barrios – pelas contribuições para a melhoria do trabalho.

Aos meus grandes amigos Felipe, Gustavo e Jorge, pelo companheirismo e parceria de longa data. Aos amigos de data não tão longa, mas que já são muito queridos – Debora, Henrique, Irena, Juliane e Marina.

A Oxiteno, ao time de P&D de *Coatings* e, em especial, aos meus líderes Fábio Rosa e Silmar Barrios, por terem me incentivado e colaborado para que eu pudesse realizar esse sonho.

Aos meus colegas de laboratório que, apesar do curto tempo que passamos juntos, tão bem me receberam e me ajudaram sendo sempre receptivos e amigáveis.

RESUMO

Dário, B. S. **Estudo de adsorção de surfactantes sobre partículas de dióxido de titânio e seu desempenho na estabilização de dispersões aquosas**. 2021. 107p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Dióxido de titânio (TiO_2) é um dos óxidos metálicos mais utilizados no mundo em diferentes aplicações acadêmicas e industriais. Porém, frequentemente seu uso requer que ele seja disperso e estabilizado no meio desejado. Poli(acrilato de sódio) é comumente utilizado como dispersante de TiO_2 na formulação de tintas, contudo, leva a efeitos adversos nos filmes devido ao seu caráter hidrofílico. Esta dissertação apresenta o estudo de adsorção de dois tensoativos (um neutro e outro negativamente carregado) de cadeia hidrofóbica volumosa e de poli(acrilato de sódio) sobre a superfície do dióxido de titânio e o seu desempenho como dispersantes em dispersões concentradas de partículas comerciais de TiO_2 em meio aquoso. As partículas de TiO_2 apresentaram padrão de difração típico de rutilo, diâmetro médio de (350 ± 100) nm, ponto de carga zero entre 4,5 e 5,5. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) indicaram a presença de Ti, Al, Si, O e C na superfície das partículas.

A adsorção dos tensoativos e do poli(acrilato de sódio) sobre as partículas de TiO_2 foi estudada por espectrofotometria na região UV/Visível em diferentes pHs e força iônica. As isotermas de adsorção dos tensoativos foram ajustadas com modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros do modelo de Freundlich indicaram que o pH e o aumento da força iônica podem influenciar a afinidade dos dispersantes com a superfície da partícula. Os resultados sugerem que a adsorção dos surfactantes é dirigida por forças intermoleculares de van der Waals enquanto que a adsorção do poli(acrilato de sódio) ocorre por forças elétricas.

A estabilidade coloidal de dispersões concentradas de dióxido de titânio foi avaliada em pH levemente básico (pH 8,0 – 9,5) a 25 °C e 52 °C por 30 dias por meio de medidas de tamanho de partícula e viscosidade. A estabilidade coloidal acelerada das dispersões foi analisada em centrifuga analítica e os resultados foram comparados com os resultados de estabilidade por 30 dias. As dispersões contendo o tensoativo negativamente carregado (a 2 %) e o poli(acrilato) de sódio (a 2 %) levaram a dispersões concentradas de TiO_2 com comportamentos e desempenhos semelhantes.

Palavras-chave: tensoativos, dispersão, dióxido de titânio, estabilidade, coloides

ABSTRACT

Dário, B. S. **Study on the adsorption of surfactants on titanium dioxide particles and their performance in stabilizing aqueous dispersions.** 2021. 107p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most used metal oxides in the world in academic and industrial applications. However, its use often requires that it be dispersed and stabilized in the desired medium. Sodium polyacrylate is often used as a dispersant of TiO_2 in the formulations of paints, but it leads to undesirable effects on paint films due to its hydrophilicity. This dissertation presents the study of adsorption of two surfactants (one neutral and the other one negatively charged) of a bulky hydrophobic chain and of sodium polyacrylate on the surface of titanium dioxide and their performance as dispersants in concentrated dispersions of commercial TiO_2 in aqueous medium. The TiO_2 particles presented diffraction pattern typical of rutile, average diameter of (350 ± 100) nm and point of zero charge between 4.5 and 5.5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated the presence of Ti, Al, Si, O and C on the surface of the particles.

The adsorption of surfactants and of sodium polyacrylate on TiO_2 particles was studied by spectrophotometry in the UV / Visible region at different pH and ionic strength. The adsorption isotherms of the surfactants were adjusted using Langmuir and Freundlich models. The parameters obtained from Freundlich's model indicated that the pH and he ionic strength can influence the affinity of the dispersants with the particle's surface. The results suggest that the adsorption of the surfactants is driven by van de Waals intermolecular forces while the adsorption of the sodium polyacrylate occurs via electric forces.

The colloidal stability of concentrated titanium dioxide dispersions was evaluated at slightly basic pH (pH 8.0 - 9.5) at 25 ° C and 52 ° C for 30 days using measurements of particle size and viscosity. The accelerated colloidal stability of the dispersions was analyzed in an analytical centrifuge and the results were compared with the 30 days stability results. Dispersions containing the negatively charged surfactant (at 2 %) and sodium polyacrylate (at 2 %) led to concentrated dispersions of TiO_2 with similar behavior and performance.

Keywords: surfactants, dispersion, titanium dioxide, stability, colloid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado do caminho da luz em um filme contendo dióxido de titânio. 18
Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas de Rutilo e Anatase com os respectivos planos cristalinos, ângulos e distâncias das ligações Ti-O e arranjo espacial dos octaedros. 19
Figura 3 - Representação de uma molécula de surfactante. 22
Figura 4 - Representação do processo de dispersão de dióxido de titânio e da ação de surfactantes e dispersantes. 25
Figura 5 - Representação da superfície de um óxido metálico e das cargas na superfície. 31
Figura 6 - Representação esquemática da dupla camada elétrica. 32
Figura 7 - Difração de raios-X por um cristal. 36
Figura 8 - Geometria Bragg-Brentano utilizada em difratômetros. 37
Figura 9 - Difratograma de raios-X de TiO_2 (Rutilo). 38
Figura 10 - Representação do efeito fotoelétrico. 39
Figura 11 - Representação de potenciais de superfície em função da distância. ψ_0 é o potencial de superfície, ψ_d é o potencial de Stern e ζ é o potencial zeta. 41
Figura 12 - Tensiômetro de alta resolução Krüss K100 e porta-amostra cilíndrico SH0620 para medidas de ângulo de contato segundo o método de Washburn. 43
Figura 13 - Curvas de tensão superficial (σ) em função do logaritmo neperiano da concentração em mol/L (ln C) dos tensoativos E (símbolos vermelhos) e F (símbolos pretos). 47
Figura 14 - (a) Lâmina do disco dispersor e (b) equipamento de dispersão usado em escala laboratorial. 48
Figura 15 - Exemplo de posicionamento do disco dispersor para a formação de vórtice. Na imagem, D representa o diâmetro do disco dispersor. 49
Figura 16 - Exemplo de soluções preparadas para o estudo de adsorção dos dispersantes. 50
FIGURA 17 - Homogeneizador horizontal com movimento em 360º em torno do eixo utilizado no estudo de adsorção dos dispersantes. 51
Figura 18 - Representação simplificada do sistema ótico de um analisador de tamanho de partícula por difração de laser. 56
Figura 19 - Representação simplificada do equipamento LUMisizer®. 57
Figura 20 - Difratograma de raios-X da amostra de TiO_2 em estudo. 58
Figura 21 - Espectro de fotoelétrons excitados por raios-X da amostra de dióxido de titânio. 59
Figura 22 - Potencial zeta do dióxido de titânio em função do pH do meio. 61
Figura 23 - Dispersão de dióxido de titânio em água destilada. (a) pH ≈ 5,5. (b) pH ≈ 8,0 (ajustado com solução de KOH 1,0 mol/L). 62
Figura 24 - Aumento do quadrado da massa, em g², de água destilada (pH 5,5) sorvida pelo dióxido de titânio em função do tempo. 63
Figura 25 - Aumento do quadrado da massa, em g², de n-hexano sorvida pelo dióxido de titânio em função do tempo. 64

Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de dióxido de titânio dispersas em: (a) pH ≈ 3,0 e (b) pH ≈ 8,0. 66
Figura 27 - Adsorção de dispersantes, em mg/g, em função do tempo de contato, em min, com dióxido de titânio. 67
Figura 28 - Adsorção do tensoativo E em dióxido de titânio, em mg/g, em função da concentração de equilíbrio, em mg/L, em diferentes condições. 68
Figura 29 - Adsorção do tensoativo F em dióxido de titânio, em mg/g, em função da concentração de equilíbrio, em mg/L, em diferentes condições. 70
Figura 30 - Adsorção do PAS em dióxido de titânio, em mg/g, em função da concentração de equilíbrio, em mg/L, em diferentes condições. 73
Figura 31 – Ajustes lineares segundo modelo de adsorção de Freundlich para a adsorção do tensoativo E sobre TiO_2. 76
Figura 32 - Ajustes lineares segundo modelo de adsorção de Freundlich para a adsorção do tensoativo F sobre TiO_2. 78
Figura 33 - Ajustes lineares segundo modelo de adsorção de Freundlich para a adsorção do PAS sobre TiO_2. 81
Figura 34 - Tamanho de partículas médio (Dx50) de dióxido de titânio logo após a dispersão com surfactantes E, F e PAS. 86
Figura 35 - Evolução da viscosidade das dispersões de F e PAS nas duas concentrações estudadas ao longo de 30 dias armazenadas a (25 ± 1) °C. 87
Figura 36 - Evolução da viscosidade das dispersões de F e PAS nas duas concentrações estudadas ao longo de 30 dias armazenadas a (52 ± 2) °C. 88
Figura 37 - Dispersões de dióxido de titânio preparadas com 1,0 % e 2,0 % de surfactante F e PAS após 30 dias mantidas a temperaturas de 25 °C e 52 °C. As setas vermelhas indicam a separação de fases. 91
Figura 38 - Evolução do tamanho de partícula médio (Dx50) das dispersões de dióxido de titânio com tensoativo F e PAS em diferentes temperaturas. 92
Figura 39 - Perfis de transmissão em função da posição das dispersões de tensoativo F e PAS a (25 ± 1) °C. a. Tensoativo F - 1,0 %. b. Tensoativo F - 2,0 %. c. PAS - 1,0 %. d. PAS - 2,0 %. 94
Figura 40 - Velocidade de sedimentação, em µm/min, das dispersões de tensoativo F e PAS a (25 ± 1) °C baseada na intensidade de transmissão 20%. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice de refração de alguns componentes de tintas e plásticos na faixa de comprimento de onda de luz visível. 18
Tabela 2 - Propriedades do dióxido de titânio Ti-Pure™ R-902+. 34
Tabela 3 - Representação das estruturas químicas dos tensoativos tristirilfenol etoxilado e tristirilfenol etoxilado fosfatado sal de trietanolamina, codificados como E e F, respectivamente e do poli(acrilato de sódio), codificado como PAS, testados como adsorbato sobre partículas de TiO_2. Massa molar média (MM), tensão superficial na concentração micelar crítica (CMC), e CMC das diferentes amostras representadas pelos seus respectivos códigos. 45
Tabela 4 - Concentrações de dispersantes usadas nos ensaios de adsorção. 50
Tabela 5 - Fórmulas das dispersões de dióxido de titânio preparadas no laboratório da Oxiteno. 53
Tabela 6 - Energia de ligação dos elétrons dos orbitais dos elementos químicos presentes na superfície das partículas de TiO_2. 60
Tabela 7 - Ponto de carga zero do dióxido de titânio sem recobrimento, alumina e sílica, individualmente. 63
Tabela 8 - Potencial zeta do dióxido de titânio em meio básico sem adsorção de dispersantes e após ensaio de adsorção em meio básico com tensoativo E, tensoativo F e PAS. 74
Tabela 9 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os ajustes lineares da adsorção do tensoativo E sobre TiO_2 em diferentes condições. 77
Tabela 10 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os ajustes lineares da adsorção do tensoativo F sobre TiO_2 em diferentes condições. 79
Tabela 11 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os ajustes lineares da adsorção do PAS sobre TiO_2 em diferentes condições. 82
Tabela 12 - Resultados de viscosidade e aspecto das dispersões logo após o processo de dispersão. 83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a_0	Área ocupada pela cabeça hidrofílica do surfactante
A	Área ocupada pelo surfactante
a	Constante de Mark-Houwink-Sakurada
Abs	Absorbância
C	Concentração
C_0	Concentração de adsorbato inicial
C_e	Concentração de adsorbato no equilíbrio
CMC	Concentração micelar crítica
CPP	Parâmetro crítico de empacotamento
CTAB	Brometo de cetrimônio
C_w	Constante de capilaridade
d	Distância dos planos cristalinos espaçados a 1/n da distância anterior
d’	Distância dos planos cristalinos
d_p	Diâmetro da partícula
DLVO	Teoria de Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek
DRX	Difração de raios-X
E	Tensoativo Tristirilfenol etoxilado
E_b	Energia de ligação do elétron
E_k	Energia do fotoelétron ejetado
E_L	Campo elétrico
F	Tensoativo tristirilfenol etoxilado fosfatado sal de trietanolamina
g	Aceleração da gravidade
h	Constante de Planck
k_{ad}	Constante de velocidade de adsorção
k_B	Constante de Boltzmann
k_{de}	Constante de velocidade de dessorção
K_F	Constante de capacidade de adsorção relativa de Freundlich
K_L	Constante termodinâmica de adsorção de Langmuir

l	Caminho ótico
l_c	Tamanho da cauda hidrofóbica do surfactante
m	Massa
MM	Massa molar
m_s	Número de caudas hidrofóbicas do surfactante
M_v	Massa molar média viscosimétrica
N_A	Constante de Avogadro
n	Número inteiro
n_F	Fator de heterogeneidade de Freundlich
n_s	Número de átomos de carbono na cauda hidrofóbica do surfactante
P.A.	Padrão Analítico
PAS	Poli(acrilato de sódio)
PVC	Policloreto de vinila
q	Quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente
q_e	Quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente na condição de equilíbrio
q_{mL}	Quantidade máxima de adsorbato na superfície do adsorvente calculada pelo modelo de Langmuir
R_{ig}	Constante universal dos gases
S	Quantidade total de sítios de adsorção em um adsorvente
S_0	Quantidade de sítios de adsorção vagos em um adsorvente
S_1	Quantidade de sítios de adsorção ocupados em um adsorvente
SDS	Dodecilsulfato de sódio
T	Temperatura
t	Tempo
u	Velocidade do coloide carregado
u_s	Velocidade de sedimentação
V_{surf}	Volume da cauda hidrofóbica do surfactante
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
Γ_i	Excesso de superfície
ε	Permissividade relativa

ε_a	Coeficiente de absortividade molar
ζ	Potencial Zeta
η	Viscosidade
θ	Ângulo de incidência da luz
θ_c	Ângulo de contato
θ_L	Fração de recobrimento de um adsorvente
λ	Comprimento de onda
μ_e	Mobilidade eletroforética
ν	Frequência da luz incidente
ρ	Densidade
σ	Tensão superficial
φ	Função de trabalho da energia potencial de superfície
ψ_0	Potencial de Superfície
ψ_d	Potencial de Stern

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

1.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO E SEU USO NA INDÚSTRIA DE TINTAS 17
1.2 SURFACTANTES E SEU USO NA INDÚSTRIA DE TINTAS 21
1.3 DISPERSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NA INDÚSTRIA DE TINTAS 24
1.4 ADSORÇÃO 26
1.5 ESTABILIDADE COLOIDAL 30
1.6 ESTADO DA ARTE 33

2 OBJETIVOS 34

3 MATERIAIS E MÉTODOS 34

3.1 MATERIAIS 34
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO 35
3.2.1 Difratometria de Raio-X *35*
3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X *38*
3.2.3 Potencial Zeta *40*
3.2.4 Ascensão Capilar (Método de Washburn) *42*
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura *44*
3.3 DISPERSANTES 45
3.3.1 Estrutura química dos tensoativos *45*
3.3.2 Tensão superficial e concentração micelar crítica *46*
3.3.3. Viscosimetria capilar *47*
3.4 DISPERSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO 48
3.4.1 Método de dispersão para estudo de adsorção *49*
3.4.2 Método de dispersão para estudo de estabilidade coloidal *52*
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO 54
3.5.1 Espectrofotometria na região UV/Vis *54*
3.6 ESTUDO DE ESTABILIDADE COLOIDAL 55
3.6.1 Tamanho de partícula por difração de laser *55*
3.6.2 Estabilidade *56*
3.6.3 Estabilidade acelerada em centrífuga analítica *56*

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 58

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO 58
4.1.1 Difratometria de raios-X *58*
4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) *59*
4.1.3 Potencial Zeta *60*
4.1.4. Ascenção Capilar (Método de Washburn) *63*
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura *65*
4.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO 67
4.2.1 Cinética de Adsorção *67*
4.2.2 Influência do pH do meio e da força iônica na adsorção *68*
4.2.3 Modelos de Adsorção *75*
4.3 CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÕES CONCENTRADAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (*SLURRIES*) 82
4.3.1 Tamanho de partícula *85*
4.3.2 Estabilidade por 30 dias *87*
4.3.3 Estabilidade acelerada em centrífuga analítica *93*

5 CONCLUSÕES 96

6 REFERÊNCIAS **98**
7 ANEXOS **104**
SÚMULA CURRICULAR **106**

1 INTRODUÇÃO

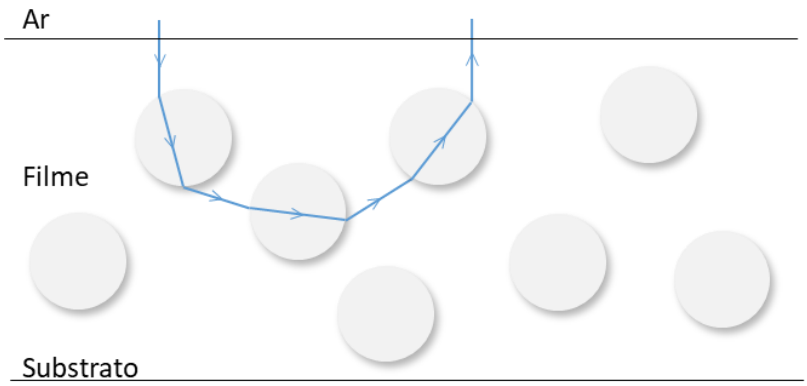
1.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO E SEU USO NA INDÚSTRIA DE TINTAS

Dióxido de titânio é um dos óxidos metálicos mais utilizados no mundo em diferentes aplicações e a sua versatilidade está relacionada às propriedades singulares que esse óxido metálico apresenta. Na indústria de tintas, plásticos e cosméticos; o dióxido de titânio é amplamente usado como um pigmento branco devido à sua alta eficiência no espalhamento da luz, estabilidade química e térmica, e abundância na natureza; tanto que ele representa aproximadamente 70 % do volume total de pigmento produzido mundialmente (GAZQUEZ, MORENO e BOLIVAR, 2021) (IHS MARKIT, 2018) (WINKLER, 2003) (THE CHEMOURS COMPANY LLC., 2015).

A alta eficiência no espalhamento da luz observada no dióxido de titânio é explicada através de dois fenômenos: refração e difração da luz. Diferentemente de pigmentos coloridos, que conferem opacidade ao substrato devido à absorção de luz visível em determinados comprimentos de onda, pigmentos brancos conferem opacidade por espalhamento de luz (THE CHEMOURS COMPANY LLC., 2015). No caso do dióxido de titânio, o seu alto índice de refração é a principal propriedade que o faz ser o pigmento branco mais importante na indústria de tintas, pois, quanto maior é a diferença entre o índice de refração da partícula e o do meio no qual ela está inserida, maior será o espalhamento da luz. Isso ocorre porque a menor velocidade de propagação da luz na partícula faz com que o ângulo de refração seja muito menor do que o ângulo de incidência, desviando o caminho da luz. Por esse motivo, uma pequena quantidade de dióxido de titânio é capaz de causar uma grande refração da luz que, ao não atingir o substrato, resulta no efeito de cobertura da superfície. A figura 1 demonstra um esquema simplificado do caminho da luz em um filme contendo

dióxido de titânio. A tabela 1 lista alguns dos componentes de tintas e plásticos e seus respectivos índices de refração

Figura 1 - Esquema simplificado do caminho da luz em um filme contendo dióxido de titânio.



Fonte: Adaptado (THE CHEMOURS COMPANY LLC., 2015).

Tabela 1 - Índice de refração de alguns componentes de tintas e plásticos na faixa de comprimento de onda de luz visível.

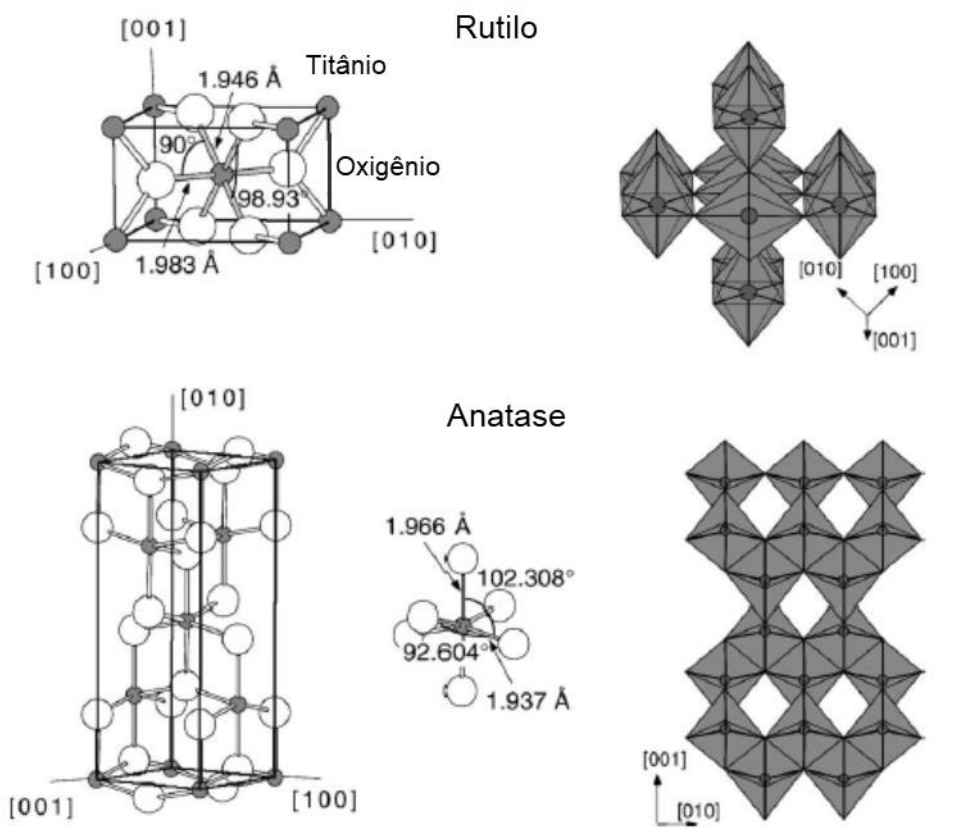
Pigmentos brancos		**Polímeros**	
Dióxido de Titânio (rutilo)	2,73	Poliestireno	1,60
Dióxido de Titânio (anatase)	2,55	Polietileno	1,50 – 1,54
Óxido de Zinco	2,02	Acrílico	1,49
Silicato de Magnésio	1,65	PVC	1,48
Sulfato de Bário	1,64		
Carbonato de Cálcio	1,57		

Fonte: (THE CHEMOURS COMPANY LLC., 2015) (JONES, NICHOLS e PAPPAS, 2017).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três principais estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita; cada qual com diferentes propriedades físicas. Rutilo é a forma mais estável termodinamicamente e, junto com a anatase, são as estruturas cristalinas de dióxido de titânio com relevância industrial (WINKLER, 2003) (DIEBOLD, 2003). A figura 2 contém a representação das estruturas cristalinas das

duas formas mais utilizadas do dióxido de titânio, bem como os respectivos planos cristalinos, ângulos e distâncias de ligação e arranjo espacial. A forma cristalina rutilo é a mais utilizada para a produção de dióxido de titânio para uso como pigmento, pois o índice de refração dessa forma cristalina é mais alto do que o da forma cristalina anatase.

Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas de Rutilo e Anatase com os respectivos planos cristalinos, ângulos e distâncias das ligações Ti-O e arranjo espacial dos octaedros.



Fonte: Adaptado (DIEBOLD, 2003).

Outro fenômeno que contribui para o efeito de cobertura de um substrato é o espalhamento da luz causado pela difração. Ondas eletromagnéticas que interagem com partículas cujo diâmetro é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda sofrem difração e desviam o caminho da luz. A difração é maior quando as partículas têm diâmetro igual a metade do comprimento de onda da luz. Dessa forma,

partículas com tamanho entre 400 – 700 nm causam espalhamento de luz no espectro visível, porém, como o olho humano é mais sensível a luz no comprimento de onda de 550 nm (amarelo – verde), o diâmetro ideal das partículas para causar o máximo espalhamento de luz se encontra entre 200 – 300 nm (GAZQUEZ, MORENO e BOLIVAR, 2021). Pigmentos comerciais usualmente passam por processos de moagem para atingir essa faixa de tamanho e um importante desafio da indústria é garantir que essas pequenas partículas não formem agregados quando dispersas em água, por isso a importância de se usar dispersantes eficientes (FAZENDA, 2005).

O dióxido de titânio é conhecido por ser um semicondutor fotossensível devido a absorção de luz no espectro ultravioleta e excitação de elétrons para a banda de condução. Essa propriedade tem sido explorada em diversos estudos nos quais o dióxido de titânio é utilizado em células fotovoltaicas, sensores ou como catalisador de processos (WINKLER, 2003) (ABDULLAH e KAMARUDIN, 2015) (PAN e LIU, 2017). Nas aplicações pigmentárias, a atividade fotoquímica do dióxido de titânio precisa ser controlada, pois, na presença de água e oxigênio, pode catalisar processos de degradação dos polímeros que compõe a formulação, causando uma menor resistência às intempéries (WINKLER, 2003) (THE CHEMOURS COMPANY, LLC, 2019).

A tecnologia mais utilizada para reduzir a atividade fotoquímica do dióxido de titânio é o tratamento superficial. A literatura reporta que filmes de tinta preparados com dióxido de titânio no qual foi depositada uma camada de sílica apresentam durabilidade muito maior em ambientes externos do que tintas produzidas com dióxido de titânio não recoberto (WERNER, 1968). A explicação para essa observação é que a camada de sílica reduz a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, reduzindo ou

evitando a degradação da matriz polimérica do filme. Esse efeito de degradação do polímero é conhecido como *chalking* (WINKLER, 2003).

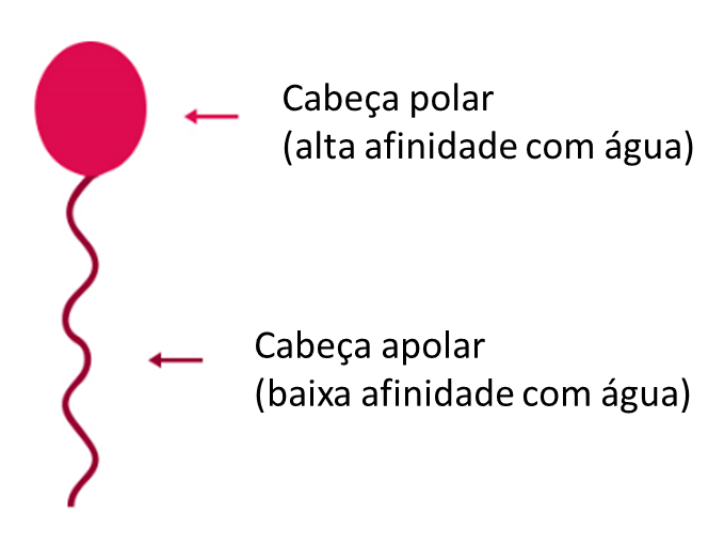
O tratamento superficial do dióxido de titânio é feito por precipitação controlada de compostos inorgânicos sem cor e pouco solúveis. Além da sílica, usada para melhorar a resistência e durabilidade, a alumina também é amplamente utilizada, pois melhora a dispersão do pigmento e aumenta a resistência à floculação (ABRAHÃO, 2013). O tratamento superficial com compostos orgânicos também é comum e é feito para melhorar a umectação e dispersão do pigmento, de acordo com a aplicação indicada. O tratamento superficial com compostos orgânicos pode deixar a superfície mais hidrofóbica, quando são usados silicones ou ftalatos, por exemplo; ou então mais hidrofílica, quando são usados álcoois, ésteres e ácidos orgânicos, por exemplo (VÖLZ, 2006). A quantidade de material depositado na superfície, a espessura e o grau de recobrimento afetam as propriedades do dióxido de titânio, suas interações com outras espécies químicas e são informações importantes para a compreensão do comportamento desse óxido metálico em sistemas aquosos.

1.2 SURFACTANTES E SEU USO NA INDÚSTRIA DE TINTAS

Surfactantes são moléculas anfifílicas compostas de extremidades polares e apolares. A extremidade polar, também chamada de extremidade hidrofílica, tem afinidade pela água através de ligações de hidrogênio, forças eletrostáticas (tensoativos carregados) ou forças de dispersão de London. A extremidade apolar, também conhecida como extremidade hidrofóbica, não tem afinidade com a água. Os surfactantes têm aplicações em uma série de indústrias diferentes, como alimentos, cosméticos, farmacêuticos, agroquímicos e tintas e, para cada aplicação, o balanço entre as propriedades da parte hidrofóbica e da parte hidrofílica são importantes para

a compreensão e para a solução de problemas. A figura 3 apresenta uma representação de uma molécula de surfactante.

Figura 3 - Representação de uma molécula de surfactante.



Fonte: Adaptado (OXITENO, 2017).

Na indústria de tintas, os surfactantes são essenciais para garantir a estabilidade dos diversos componentes utilizados em uma formulação. Uma das propriedades mais importantes afetadas pelo surfactante é a tensão superficial do meio. A tensão superficial é definida como o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície isotermicamente (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016). A água é uma substância polar e que apresenta alta tensão superficial devido às ligações de hidrogênio, o que dificulta a estabilização de compostos apolares em meio aquoso (algo desejado em dispersões). Os surfactantes, devido a sua composição anfifílica, podem adsorver nas interfaces líquido-ar, líquido-líquido ou líquido-sólido para reduzir a energia interfacial. Essa redução se deve ao fato de que na interface as interações entre as caudas hidrofóbicas são fracas, são interações de van der Waals (KRONBERG, HOLMBERG e LINDMAN, 2014). Quando acumulado na interface

líquido-ar de um filme, o surfactante pode aumentar a sensibilidade à água desse filme e causar defeitos, por isso, o desenvolvimento e uso de tensoativos com alta afinidade com os componentes de um filme de tinta pode ser uma alternativa para melhorar o desempenho da formulação final (BUTLER, FELLOWS e GILBERT, 2004).

Em água, as moléculas de surfactantes (ou tensoativos) tendem a se auto associar formando micelas. Quando as moléculas de surfactante estão rodeadas por moléculas de água, essas moléculas de água de hidratação assumem uma estrutura diferente da estrutura das moléculas de água livre. Quando as moléculas do surfactante se auto associam, as moléculas de água de hidratação são liberadas para o meio e passam a ter a estrutura de água livre. Essa mudança estrutural da água leva ao aumento da entropia do sistema. O ganho entrópico é a força motriz dos processos espontâneos de micelização e esse fenômeno é conhecido como efeito hidrofóbico (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

Uma maneira de prever a geometria da estrutura auto associada é o cálculo do parâmetro crítico de empacotamento, CPP, (do inglês *Critical Packing Parameter*) (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016) (PASHLEY e KARAMAN, 2004):

$$CPP = \frac{V_{surf}}{a_0 l_c} \qquad (1)$$

onde V_{surf}, em nm³, é o volume da(s) cauda(s) hidrofóbica(s), l_c, em nm, é o tamanho crítico da cadeia hidrofóbica e a_0, em nm², é a área ocupada pela cabeça hidrofílica. Expressões aproximadas para o cálculo de V_{surf} e l_c são reportadas na literatura (PASHLEY e KARAMAN, 2004):

$$V_{surf} = (0{,}0274 + 0{,}0269 n_s) m_s \qquad (2)$$

$$l_c = 0{,}154 + 0{,}1265 n_s \qquad (3)$$

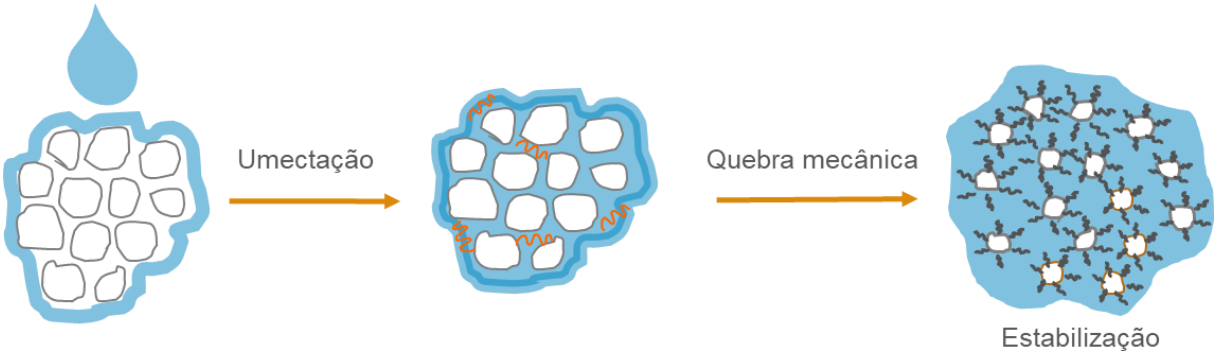
onde n_s é o número de átomos de carbono na cadeia hidrofóbica e m_s é o número de cadeias hidrofóbicas.

O CPP é um parâmetro que sofre grande influência das condições do meio. Força iônica, pH e temperatura podem mudar o CPP, pois alteram a configuração espacial do surfactante em água, afetando a auto associação e a formação de micelas. Ferramentas virtuais para o cálculo e a visualização da configuração do surfactante e das micelas podem ser encontradas em meios eletrônicos (ABBOTT, 2021). A relação do CPP com a adsorção de surfactantes em superfícies hidrofóbicas é explorada na literatura e resultados sugerem que quanto maior o CPP de um surfactante, maior a sua adsorção em superfícies hidrofóbicas. Isso ocorre por causa do empacotamento do surfactante nas superfícies apolares, que é facilitado quando o mesmo se encontra na forma de cilindros (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

1.3 DISPERSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NA INDÚSTRIA DE TINTAS

O uso do dióxido de titânio em tintas e revestimentos requer que ele seja disperso em um veículo, seja ele água ou solventes orgânicos. Esse processo é conhecido na indústria de tintas como dispersão ou como moagem (significado diferente do dicionário, mas comum na indústria). As dispersões de dióxido de titânio, seja na forma de dispersão concentrada (*slurry*) ou na base de moagem que é preparada para receber os outros componentes da tinta, são muito concentradas (entre 50 – 70 % em massa) e, ainda que o pigmento passe por tratamento superficial para melhorar a afinidade com a água, isso não é suficiente para garantir a estabilidade dessa dispersão. Por isso, faz-se necessário o uso de estabilizantes como polieletrólitos ou tensoativos, capazes de dispersar e estabilizar o dióxido de titânio em água. A figura 4 contém uma representação do processo de dispersão e da ação de surfactantes e dispersantes.

Figura 4 - Representação do processo de dispersão de dióxido de titânio e da ação de surfactantes e dispersantes.



Fonte: Adaptado (OXITENO, 2017).

O uso de dispersantes é essencial para garantir a estabilidade das dispersões de dióxido de titânio ao longo do tempo e também para garantir um tamanho de partículas pequeno, aproximadamente 400 nm, que é ideal para a aplicação em tintas arquitetônicas. Atualmente, a maioria das dispersões de dióxido de titânio é preparada com o uso de um polieletrólito conhecido como poli(acrilato de sódio) (FAZENDA, 2005). O caráter hidrofílico dessa classe de dispersantes pode causar uma série de problemas relacionados a sensibilidade à água no filme de tinta e, por esse motivo, a substituição do poli(acrilato de sódio) por uma molécula que garanta boa estabilidade ao TiO_2 em água e que reduza os problemas na aplicação final é de interesse. A literatura reporta diversos estudos com o intuito de otimizar a dispersão de dióxido de titânio através da substituição do poli(acrilato de sódio) ou derivados desse polieletrólito (COSTA, CORREIA, *et al.*, 2017) (FARROKHPAY, 2009) (FARROKHPAY, MORRIS e FORNASIERO, 2006).

No entanto, pouco ainda foi feito no estudo de diferentes classes de tensoativos a fim de se compreender os mecanismos de adsorção dessas moléculas à superfície do dióxido de titânio e correlacionar com a performance na aplicação final. Por esse

motivo, o presente trabalho visa estudar diferentes sistemas surfactantes que atuem como dispersantes de TiO_2, a fim de se compreender como as propriedades do tensoativo e as características do meio influenciam o fenômeno de adsorção na superfície desse óxido metálico e como essa relação pode impactar o desempenho de dispersões coloidais.

1.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando há a fixação de uma substância, o adsorbato, em uma superfície, o substrato ou adsorvente, em contato com o meio gasoso ou líquido. A adsorção física ocorre quando não há ligação química entre o substrato e o adsorbato, somente interações por forças intermoleculares de van der Waals, com energia típica menor do que 20 kJ/mol. O processo de adsorção física é reversível e a natureza química das moléculas adsorvidas e dessorvidas é a mesma. No processo de adsorção química, o adsorbato se liga covalentemente ao adsorvente. Esse processo requer uma energia de ativação e é irreversível. A energia típica das ligações químicas é maior do que 200 kJ/mol (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

Os conceitos desenvolvidos para a adsorção de gases em sólidos geralmente são aplicados aos sistemas líquidos-sólidos, porém, existem diferenças, uma vez que em sistemas líquidos a adsorção é um processo de troca (HANS-JÜRGEN BUTT, 2003). Primeiro, para adsorver sobre a superfície, a molécula de adsorbato precisa deslocar as moléculas de solvente que ali estavam. Segundo, o adsorbato precisa perder algumas moléculas de solvatação para o meio a fim de interagir com o substrato. Algumas implicações práticas são:

- A adsorção não ocorre somente por causa da afinidade adsorbato-adsorvente. Muitos processos são governados pela incompatibilidade do adsorbato com o

solvente, como por exemplo no caso de substâncias hidrofóbicas em água, que tendem a adsorver em superfícies porque não são estabilizadas em água.

- A termodinâmica da adsorção deve levar em consideração esse processo de troca, ou seja, não somente as transferências de energia relacionadas ao adsorbato, mas também as relacionadas com o solvente na superfície e do solvente interagindo com moléculas dele mesmo.
- Multicamadas são menos comuns por causa da interação do adsorbato com o solvente.

A adsorção de surfactantes sob superfícies sólidas pode modificar a sua hidrofobicidade, potencial de superfície e outras propriedades que governam processos interfaciais tais como dispersão, floculação e umectação, por exemplo (SOMASUNDARAN e ZHANG, 2006). A adsorção é um processo governado por uma série de forças e, geralmente, ela é o resultado cumulativo das forças de ligações covalentes, atração eletrostática, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações associativas ou repulsivas entre moléculas do adsorbato e solvatação (SOMASUNDARAN e ZHANG, 2006) (SOMASUNDARAN e KRISHNAKUMAR, 1997). A fim de compreender o fenômeno de adsorção e as interações entre adsorbato-adsorvente é essencial estabelecer a correlação mais adequada para a adsorção em equilíbrio, conhecida como isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção geralmente são expressas como a relação entre a concentração do adsorbato no sólido em função da sua concentração em solução no equilíbrio. Diversos modelos para isotermas de adsorção foram propostos ao longo dos anos e os parâmetros físico-químicos e as premissas termodinâmicas de cada modelo permitem a compreensão dos mecanismos de adsorção, as propriedades da

superfície e o grau de afinidade do adsorbato com o adsorvente (FOO e HAMEED, 2010).

O modelo de adsorção de Langmuir foi inicialmente proposto para a adsorção gás-sólido e sua isoterma é caracterizada pela saturação em altas concentrações de adsorbato. O modelo propõe a existência de sítios de adsorção, S, na superfície do adsorvente e há a premissa de que esses sítios estão distribuídos de forma homogênea e a energia de adsorção é constante. Langmuir estabelece que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios vagos, S_0, e à concentração de adsorbato C_e. A taxa de dessorção é proporcional a quantidade de sítios ocupados, S_1. No equilíbrio, a taxa de adsorção e dessorção são iguais, logo, deduz-se que (HANS-JÜRGEN BUTT, 2003):

$$k_{ad} S_0 C_e = k_{de} S_1 \qquad (4)$$

Onde k_{ad} e k_{de} são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente. Uma vez que $S = S_0 + S_1$, a equação 4 pode ser escrita:

$$\frac{S_1}{S} = \frac{k_{ad} C_e}{k_{de} + k_{ad} C_e} \qquad (5)$$

A quantidade de sítios ocupados dividida pela quantidade total de sítios pode ser entendida como a fração de recobrimento, θ_L, do adsorvente. Definindo-se a constante termodinâmica de adsorção de Langmuir, K_L, como k_{ad}/k_{de}, deduz-se a equação de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (6)$$

A equação de Langmuir, na sua forma mais conhecida, é escrita como:

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (7)$$

Onde q_e (mg/g) é a quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente em condições de equilíbrio, q_{mL} (mg/g) é a quantidade máxima de adsorbato na superfície do adsorvente, K_L é a constante de Langmuir em L/mg e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio em mg/L.

A forma linear da equação de Langmuir pode ser escrita como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{mL}} + \frac{1}{K_L q_{mL}} \qquad (8)$$

Além das premissas já mencionadas, o modelo de adsorção de Langmuir também estabelece que a adsorção ocorre em monocamada e que a interação entre as moléculas de adsorbato é inexistente.

O modelo de adsorção de Freundlich é empírico e não está restrito a formação de monocamadas (WANG e GUO, 2020). O modelo propõe a existência de superfícies heterogêneas nas quais existem sítios com alta afinidade e sítios de baixa afinidade. Os sítios de maior afinidade são ocupados rapidamente pelo adsorbato, o que explica o crescimento abrupto na quantidade de material adsorvido em função da concentração sob temperatura constante. A ocupação dos sítios de alta afinidade, somada a uma possível repulsão entre as moléculas de adsorbato, explica a diminuição da quantidade adsorvida em maiores concentrações, resultado em um perfil de isoterma côncavo (HANS-JÜRGEN BUTT, 2003). As equações que descrevem o modelo de adsorção de Freundlich, na sua forma não-linear e linear, são:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \qquad (9)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \qquad (10)$$

Onde K_F é a constante de capacidade de adsorção relativa, em $L^{(1/n)}.mg^{(1-1/n)}.g^{-1}$, e n_F é o fator de heterogeneidade, uma constante adimensional relacionada com a intensidade de adsorção, conforme descrito abaixo (ALMEIDA, VARGAS, *et al.*, 2011):

- n_F = 1, equação de Freundlich reduz para o modelo linear, segundo a lei de Henry;
- n_F > 1, adsorção física;
- n_F < 1, adsorção química;
- $1/n_F$ < 1, isoterma normal de Langmuir favorecida;
- $1/n_F$ > 1, processo cooperativo favorecido.

Por se basear em uma equação exponencial, o modelo de Freundlich não prevê uma capacidade máxima de adsorção, uma vez que, segundo a equação 9, quanto maior a concentração de adsorbato, maior a quantidade adsorvida, q_e.

1.5 ESTABILIDADE COLOIDAL

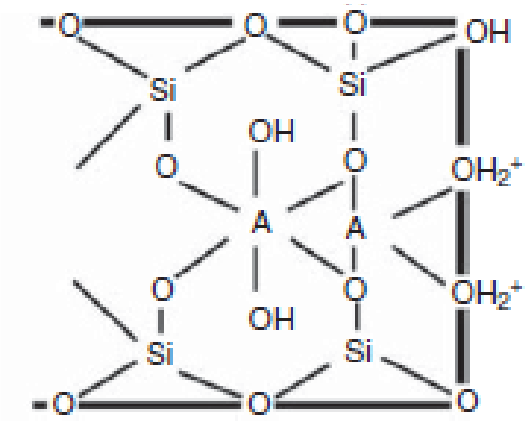
De forma geral, a estabilidade de dispersões coloidais é descrita pela teoria DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) que, em termos quantitativos, leva em consideração o balanço entre as forças atrativas de van der Waals e as forças repulsivas eletrostáticas. Pela teoria DLVO, a estabilidade coloidal é favorecida quando as forças repulsivas superam as atrativas (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

Os dispersantes promovem a estabilização do sistema coloidal através de repulsão estérica e/ou eletrostática. A adsorção de tensoativos ou de polímeros na superfície das partículas hidrofóbicas é dirigida por interações hidrofóbicas governadas por forças intermoleculares de van der Waals. Esses adsorbatos

estendem a sua porção hidrofílica na água e, quando duas partículas se aproximam, pode haver repulsão estérica entre elas. No caso de tensoativos ou polímeros carregados, há repulsão eletrostática e a estabilização das partículas costuma ser favorecida. Os tensoativos ou polímeros carregados aumentam a densidade de carga na superfície das partículas, aumentando o potencial eletrostático (em módulo) do plano de cisalhamento. Uma forma muito eficiente de se dispersar partículas é a combinação dos dois efeitos com o uso de tensoativos ou polímeros que favorecem a estabilização eletroestérica (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016) (TOUAITI, PAHLEVAN, *et al.*, 2013).

A maioria das partículas apresenta cargas quando dispersas em meio aquoso ou outro meio de alta constante dielétrica. A existência de cargas na superfície das partículas pode ter diversas explicações, dentre elas: dissociação de íons da superfície das partículas, adsorção de espécies carregadas existentes no meio, reações com OH^- e H^+. Essas cargas são influenciadas pelas condições do meio, tais como pH, força iônica e tipo de solvente. A figura 5 apresenta uma superfície de um óxido metálico e as possíveis cargas existentes.

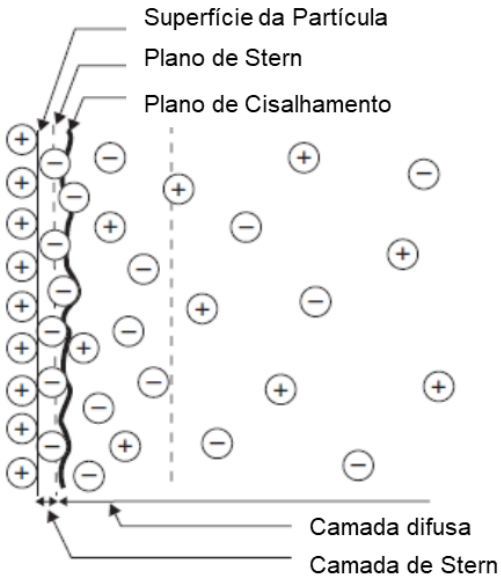
Figura 5 - Representação da superfície de um óxido metálico e das cargas na superfície.



Fonte: Adaptado (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

As cargas presentes na superfície, negativas ou positivas, atraem espécies de carga oposta, os contra íons, devido às forças eletrostáticas, formando a camada de Stern. Íons e contra íons são atraídos pela superfície carregada, formando a camada difusa na superfície. A combinação da camada de Stern e camada difusa compõe a dupla camada elétrica representada esquematicamente na figura 6. A camada de Stern, mais próxima à superfície, concentra majoritariamente os contra íons, enquanto que na camada difusa, a concentração de contra íons diminui exponencialmente com o aumento da distância até que o potencial elétrico (potencial químico) se iguala ao potencial elétrico do meio.

Figura 6 - Representação esquemática da dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptado (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

A espessura da camada difusa é conhecida como espessura de Debye, em κ^{-1}, e esse parâmetro é essencial para a estabilização de coloides. A teoria de Gouy-Chapman fornece a distribuição de potencial e a concentração de íons em função da distância da superfície. O potencial cai exponencialmente com o aumento da distância e com a diminuição da espessura de Debye. A espessura da camada difusa depende

do solvente, da temperatura e da força iônica do meio, e pode ser alterada com a adsorção de surfactantes ou polímeros carregados (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

1.6 ESTADO DA ARTE

Muito já se estudou sobre as condições do meio que afetam a adsorção de tensoativos carregadas e polieletrólitos sobre a superfície de TiO_2. Imae et al estudou a estabilidade de dispersões diluídas de dióxido de titânio e mostrou como a variação do pH do meio afeta a distribuição de cargas na superfície das partículas de TiO_2 e seu potencial zeta, tanto na ausência de surfactantes quanto após a adsorção de dodecilsulfato de sódio (SDS), óxido de dodecilmetil amina e dodecil heptaglicol. O estudo mostrou que o aumento da densidade de carga na superfície da partícula pela adsorção dos surfactantes iônicos aumentou a estabilidade das dispersões, enquanto que nenhum efeito de estabilização foi observado na adsorção do surfactante não iônico (IMAE e IKEDA, 1991). Loosli et al estudou como a variação de pH, concentração de surfactante (SDS) e força iônica do meio afetavam a estabilidade de nano partículas de dióxido de titânio através da avaliação e correlação de potencial zeta e tamanho das partículas; e mostrou como as condições do meio afetam a distribuição de cargas na superfície do dióxido de titânio e, consequentemente, a adsorção de SDS (LOOSLI e STOLL, 2017). Farrokhpay et al estudou dispersantes derivados de poli(acrilato de sódio) e poliacrilamida na dispersão de dióxido de titânio e correlacionou com os efeitos em propriedades da tinta como brilho e dureza (FARROKHPAY, MORRIS e FORNASIERO, 2006). Shen et al estudou modificações na superfície do dióxido de titânio com composto hidrofóbicos, como polimetilhidrosilano, e hidrofílicos, como aliloxipolietilenoglicol de massas molares diferentes e seu efeito na estabilização de dispersões com até 30 % em massa de dióxido de titânio em água e em éteres glicólicos (SHEN, SUN, *et al.*, 2021).

2 OBJETIVOS

(i) Estudo da adsorção de tensoativos de cadeia hidrofóbica volumosa e de polieletrólito sobre partículas comerciais de dióxido de titânio e

(ii) Avaliação do desempenho desses dispersantes na estabilidade coloidal de dispersões concentradas de TiO_2 em meio aquoso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Dióxido de titânio Ti-Pure™ R-902+ foi fornecido pela *The Chemours Company*; as principais características desse pigmento encontram-se na tabela 2**.** Os dispersantes utilizados eram de classes diferentes: os surfactantes triestirilfenol etoxilado e triestirilfenol etoxilado fosfatado sal de trietanolamina foram gentilmente cedidos pela Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, enquanto que o dispersante comercial poli(acrilato de sódio) foi adquirido (Sigma 420344) e caracterizado. O antiespumante Antarol TS709 foi adquirido da Braschemical. O cloreto de sódio cristalizado P.A. foi adquirido da Casa Americana de Artigos para Laboratório. O hidróxido de sódio micro pérolas P.A. 100% e o ácido clorídrico 37% P.A. foram adquiridos da Synth.

Tabela 2 - Propriedades do dióxido de titânio Ti-Pure™ R-902+.

Propriedade	**Ti-Pure™ R-902+**
TiO_2, % (min.)	93
Alumina, %	4,3
Sílica Amorfa, %	1,4
Tratamento Orgânico	Sim
Densidade, g/cm³	4,0
Tamanho de partícula médio, µm	0,405

Fonte: (THE CHEMOURS COMPANY, LLC, 2015).

3.2 Caracterização de Dióxido de Titânio

3.2.1 Difratometria de Raio-X

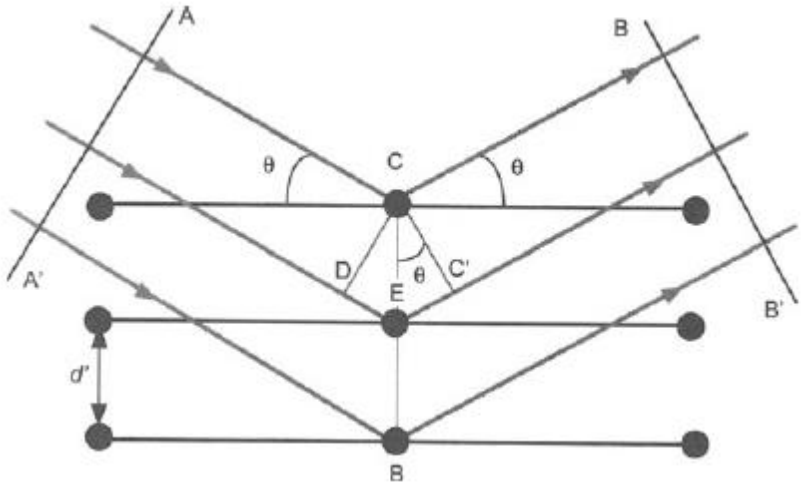
A amostra de dióxido de titânio foi analisada em equipamento Rigaku Miniflex (fonte de cobre Kα1,2; λ = 1,5418 Å; aprox. 8,0 keV), disponível na Central Analítica do IQUSP; as medidas foram feitas no intervalo de 2θ de 10º a 90°, com intervalo de 0,05º.

O fenômeno de difração ocorre por conta da diferença de fase entre duas ou mais ondas espalhadas após a interação de uma onda incidente com um objeto. Essa diferença causa uma variação na amplitude da onda, podendo aumenta-la – interferência construtiva – ou extingui-la – interferência destrutiva. As ondas são espalhadas “em fase” quando a diferença de trajetória entre elas é equivalente a um múltiplo inteiro do seu comprimento de onda (INSTITUT PASTEUR DE MONTEVIDEO, 2018).

A técnica de difração de raios-X teve seu início em 1912 com o físico alemão Max von Laue que sugeriu que os cristais, por conterem átomos regularmente espaçados em sua estrutura, poderiam atuar como centros de difração para raios-X. Essa hipótese baseava-se na suposição de que os raios-X se comportam como ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda é da mesma ordem da distância dos átomos presentes na estrutura cristalina. Os experimentos de von Laue demonstraram que padrões de difração eram gerados ao se incidir raios-X monocromático em um cristal e comprovaram tanto a natureza eletromagnética dos raios-X como a periodicidade da distribuição dos átomos na estrutura cristalina (CULLITY, 1978).

Em 1913, W. H. Bragg e W. L. Bragg determinaram as condições nas quais raios-X monocromáticos incidentes em um cristal podem gerar um padrão de difração. Assumindo-se uma estrutura cristalina composta de íons organizados em planos paralelos (*hkl*) e espaçados a uma certa distância d', raios-X monocromático de comprimento de onda λ sofre difração em determinados ângulos de incidência θ nos quais a diferença entre a trajetória dos raios espalhados é igual a múltiplos inteiros, n, do comprimento de onda λ. Essa relação pode ser deduzida a partir da figura 7, na qual DE e EC' devem somar múltiplos inteiros, n, do comprimento de onda λ. Com o uso de trigonometria básica, pode-se deduzir a equação 11, conhecida como Lei de Bragg.

Figura 7 - Difração de raios-X por um cristal.



Fonte: (SURYANARAYANA e NORTON, 1998).

$$n\lambda = 2d' \sin\theta \qquad (11)$$

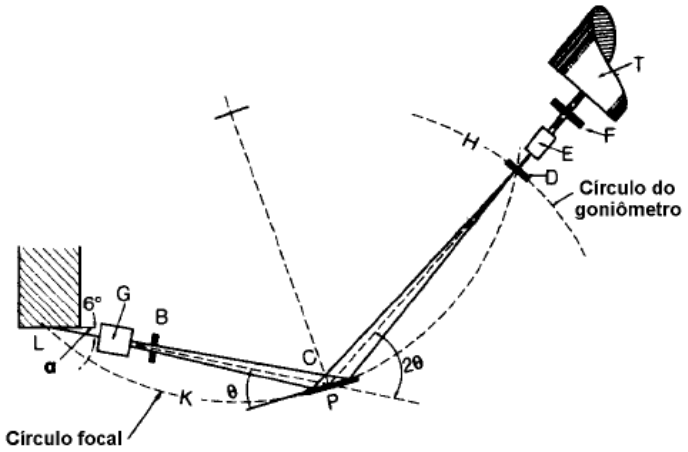
O parâmetro n é conhecido como ordem de difração e as difrações de enésima ordem entre planos paralelos (*nhnknl*) podem ser consideradas equivalentes a difração de primeira ordem de planos (*nhk*) espaçados a 1/n da distância anterior

(SURYANARAYANA e NORTON, 1998). Dessa forma, pode-se definir d = d'/n e a Lei de Bragg pode ser reescrita na forma mais usual, conforme equação 12 (SURYANARAYANA e NORTON, 1998).

$$\lambda = 2d \sin\theta \qquad (12)$$

O equipamento utilizado para a medida de difração de raios-X é o difratômetro e os modelos mais tradicionais seguem um arranjo geométrico entre a fonte de raios-X e o detector conhecido como geometria parafocal Bragg-Brentano. Essa configuração é exemplificada na figura 8. O feixe difratado é transformado em picos que se destacam da linha de base e o resultado é expresso na forma de um difratograma de intensidade em função do ângulo 2θ. O parâmetro experimental 2θ é o ângulo entre o raio difratado e o raio incidente não desviado (REYNOLDS JR., 1989).

Figura 8 - Geometria Bragg-Brentano utilizada em difratômetros.

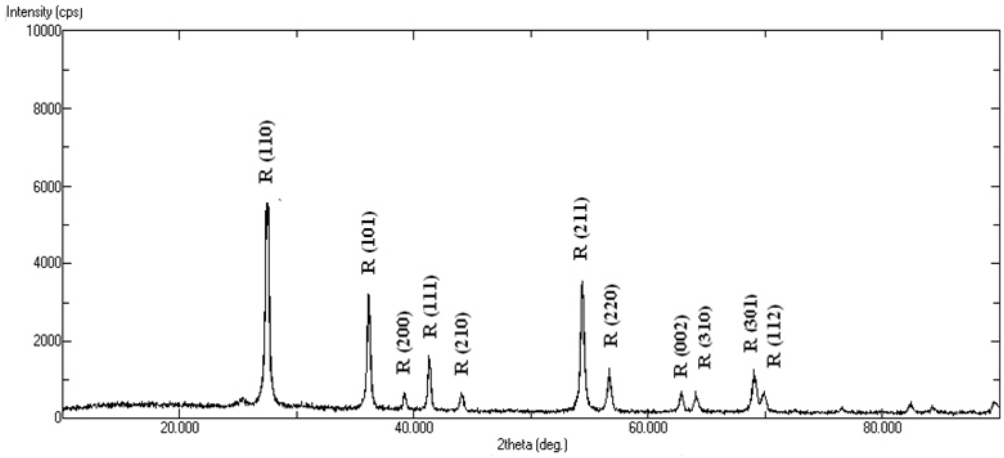


Fonte: (JENKINS, 1989).

Estruturas cristalinas apresentam um padrão difratométrico característico e as informações obtidas em um difratograma de um cristal permitem a sua identificação. Cada conjunto de planos (*hkl*), igualmente espaçados por uma distância interplanar d, gera um pico específico em função do ângulo de detecção 2θ. A intensidade desse

pico depende da densidade eletrônica de cada átomo presente no cristal, ou seja, cristais diferentes que apresentam a mesma estrutura cristalina geram difratogramas diferentes por conta da intensidade relativa dos picos. Sendo assim, com base na intensidade, posição angular 2θ e perfil do difratograma, pode-se identificar um composto cristalino (REYNOLDS JR., 1989) (ANTONIASSI, 2010) (GOBBO, 2009). A figura 9 apresenta o padrão de difração de dióxido de titânio (rutilo) com os respectivos planos de difração (SWAPNA e HARIDAS, 2015).

Figura 9 - Difratograma de raios-X de TiO_2 (Rutilo).



Fonte: (SWAPNA e HARIDAS, 2015).

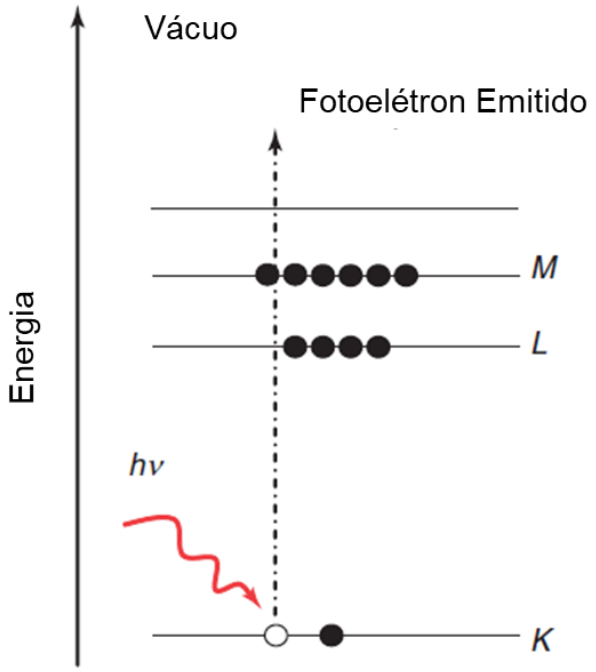
3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

A amostra de dióxido de titânio foi analisada em equipamento XPS do fabricante Thermo Scientific, fonte de radiação Al K-Alpha+ ($h\nu$ = 1486,6 eV) no modo *survey*, disponível nas Centrais Experimentais Multiusuários da Universidade Federal do ABC.

Quando uma superfície é irradiada com radiação eletromagnética, três principais fenômenos podem ocorrer: a radiação pode ser refletida, propagada através da superfície ou então absorvida. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons

excitados por raios-x baseia-se na absorção da energia e consequente emissão de fotoelétrons, fenômeno que ficou conhecido como efeito fotoelétrico, conforme elucidado por Einstein em 1905 e representado na figura 10 (CASU e CHASSÉ, 2014).

Figura 10 - Representação do efeito fotoelétrico.



Fonte: (CASU e CHASSÉ, 2014).

Para que a fotoemissão ocorra, a energia incidente $h\nu$ deve ser maior do que a energia de ligação do elétron em um dado nível eletrônico e suficiente para romper a barreira de potencial da superfície. Nessas condições, a energia cinética do elétron ejetado pode ser calculada pela equação:

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \qquad (13)$$

Onde E_k é a energia do fotoelétron ejetado, $h\nu$ é a energia do fóton, E_b é a energia de ligação do elétron em um dado nível eletrônico e φ é a função de trabalho da energia potencial da superfície.

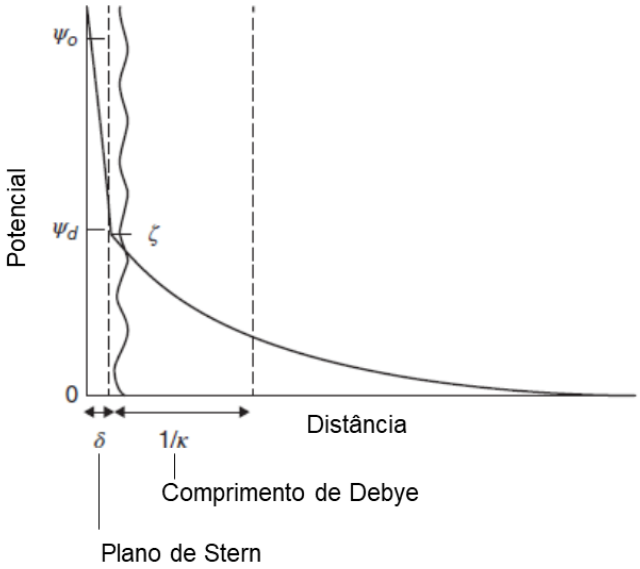
O espectro obtido através da técnica de XPS é dado pela intensidade do fotoelétron, adimensional, em função da energia E_b , em eV, e permite a identificação e quantificação do elementos presentes na superfície a uma profundidade de aproximadamente 5 nm.

3.2.3 POTENCIAL ZETA

As amostras de dióxido de titânio foram analisadas em equipamento Zetasizer Nano ZS do fabricante Malvern em temperatura de (25 ± 1) °C no laboratório físico-químico da Oxiteno. Aproximadamente 1,0 g de dióxido de titânio foi disperso em 10,0 mL de água deionizada em pH = 5,8 e essa suspensão foi deixada em banho de ultrassom por aproximadamente 5 minutos para favorecer a quebra dos agregados de partículas. Essa suspensão foi deixada em repouso por alguns minutos para que houvesse sedimentação no frasco, a fim de evitar sedimentação na célula capilar descartável. O sobrenadante foi inserido na célula capilar e o potencial zeta foi medido em triplicatas. O mesmo procedimento foi repetido com ajustes de pH da água antes da adição do dióxido de titânio. O pH da água foi ajustado para 2,18 com ácido acético glacial 99,8 % P.A. do fabricante Neon. O pH da água foi ajustado para 8,78 com solução de hidróxido de sódio 50 %.

As forças eletrostáticas repulsivas entre as partículas permitem a explicação e predição da estabilidade de coloides. A energia potencial de repulsão aumenta quando o potencial de superfície aumenta e quando a espessura da dupla camada aumenta, espessura essa conhecida como comprimento de Debye. O potencial zeta (ζ) é um bom indicativo do potencial de superfície, e pode ser medido através de experimentos de mobilidade eletroforética. A figura 11 exemplifica a relação entre os potenciais de superfície com a distância.

Figura 11 - Representação de potenciais de superfície em função da distância. ψ_0 é o potencial de superfície, ψ_d é o potencial de Stern e ζ é o potencial zeta.



Fonte: (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

O experimento consiste na medição da velocidade (u), em m/s, com que um coloide carregado se move em campo elétrico, E_L, em V/m, em um líquido estacionário. A mobilidade eletroforética, μ_e, em m²/V.s, é calculada através da equação (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016):

$$\mu_e = \frac{u}{E_L} \qquad (14)$$

A partir do cálculo da mobilidade eletroforética e das propriedades do meio, tais como a viscosidade, η, e a permissividade relativa, ε, pode-se calcular o potencial zeta, ζ. Alguns dos modelos mais utilizados são os modelos de Hückel, geralmente indicado para partículas pequenas; Smoluchowski, indicado para partículas grandes; ou então pelo modelo de Henry, que é usado como uma equação geral. A discussão dos modelos está fora do escopo dessa dissertação, mas pode ser encontrada na literatura (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016) (BHATTACHARJEE, 2016). De forma

genérica, a relação entre mobilidade eletroforética e potencial zeta é descrita pela equação:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} \qquad (15)$$

A estabilidade coloidal é favorecida quando a repulsão entre as partículas supera a barreira mínima de energia térmica, calculada a partir do produto da constante de Boltzmann (k_B) e da temperatura (T). A energia térmica a 298 K (temperatura ambiente) será (1,38 x 10^{-23} J K^{-1}) multiplicado por 298 K, que resulta em 4,11 x 10^{-21} J. Esta energia convertida para unidade de elétron-volt resulta em 2,57 x 10^{-2} V ou 25,7 mV. Por isso, usualmente, determina-se que suspensões cujas partículas apresentam potencial zeta maiores do que 30 mV, em módulo, tem a tendência a ser mais estáveis.

3.2.4 Ascensão Capilar (Método de Washburn)

Medidas de ângulo de contato de uma gota de água sob a superfície de pós, como é o caso do dióxido de titânio, não são possíveis, pois a permeação da água pelo pó é muito grande. Para esses casos, uma alternativa é a medida de ângulo de contato por sorção, através do método de Washburn. Portanto, o experimento de ascensão capilar pelo método de Washburn foi realizado para avaliar o caráter hidrofóbico do dióxido de titânio. Para estes ensaios, foi utilizado o tensiômetro de alta resolução Krüss K100, disponível no Laboratório de Macromoléculas e Interfaces do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A temperatura do experimento foi mantida a (24 ± 1) °C. Usaram-se 3 g de dióxido de titânio em cada ensaio e essas partículas foram empacotadas no porta-amostra cilíndrico. O tensiômetro de alta resolução Krüss K100 e o porta-amostra cilíndrico usados estão representados na figura 12.

Figura 12 - Tensiômetro de alta resolução Krüss K100 e porta-amostra cilíndrico SH0620 para medidas de ângulo de contato segundo o método de Washburn.

Fonte: Adaptado (KRÜSS GMBH , 2021).

A água difunde por capilaridade para dentro do porta-amostra molhando a amostra até a saturação. O aumento do quadrado da massa é registrado em função do tempo. Com esses dados, é possível calcular o ângulo de contato pela equação de Washburn, conforme descrita na equação 16 (WASHBURN, 1921).

$$\cos\theta_c = \frac{m^2\,\eta}{t\,\rho^2\,\sigma\,C_w} \qquad (16)$$

Onde, θ_c é o ângulo de contato do líquido com o sólido, m é a massa de líquido absorvida por capilaridade, t é o tempo, η é a viscosidade do líquido, ρ é a densidade do líquido, σ é a tensão superficial do líquido e C_w é a constante de capilaridade, que depende da estrutura do material. A determinação da constante C_w pode ser feita através de ensaios com líquidos que tenham baixa tensão superficial, como n-hexano por exemplo. Nesse experimento, o ângulo de contato entre o líquido e o sólido é definido como 0°, ou seja, ele molha completamente o sólido. Dessa forma, $\cos\theta_c = 1$ e então calcula-se a constante de capilaridade característica do material em estudo.

Um dos cuidados mais importantes que deve ser tomado durante a elaboração do experimento é a reprodutibilidade do empacotamento do pó dentro do porta-amostras. Há uma maior dificuldade em trabalhar-se com pós comerciais porque alguns fatores não são possíveis de serem controlados, como por exemplo a distribuição do tamanho de partículas e a homogeneidade do tratamento superficial. Esses fatores podem causar grande variabilidade nos resultados e, por isso, é preciso, ao menos, controlar muito bem um terceiro fator de variabilidade, o empacotamento das partículas dentro do porta-amostra. Para os ensaios, tomou-se por base a metodologia descrita na tese de doutorado “Study on the dispersion of titanium dioxade pigment particles in water”, de Ricardo T. Abrahão (ABRAHÃO, 2013). A mesma consiste na pesagem de aproximadamente 3 g de pigmento, o qual é colocado dentro do porta-amostra. Dá-se 10 batidas no porta-amostra a fim de acomodar o pigmento dentro do mesmo e, após a colocação da tampa, gira-se o parafuso 26 vezes após o mesmo encostar no pigmento. Dessa forma, garante-se uma compactação reprodutível do pigmento dentro da câmara.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de estimar o tamanho médio das partículas de dióxido de titânio antes do processo de dispersão com o auxílio de dispersantes, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Jeol - JSM 7401F (FEG), disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Como dióxido de titânio é um semicondutor, não foi necessário recobrir as amostras com ouro ou platina. Nesse ensaio, não foi controlada analiticamente a concentração de dióxido de titânio na dispersão. Aproximadamente 1,0 g de dióxido de titânio foi disperso em 50,0 mL de água deionizada. Essa suspensão foi então segregada em três frascos diferentes para ajuste de pH ≈ 3,0 com solução de HCl 1,0 mol/L; pH ≈

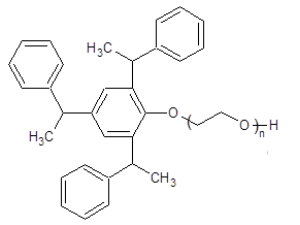
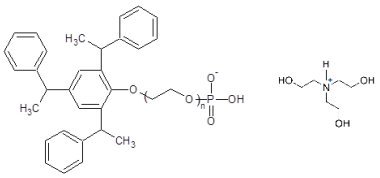
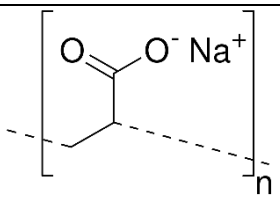
8,0 com solução de NaOH 1,0 mol/L e a terceira não foi ajustada (pH ≈ 5,5). Essas dispersões foram gotejadas, separadamente, sobre lâminas de silício previamente limpas e secas ao ar livre e analisadas.

3.3 DISPERSANTES

3.3.1 ESTRUTURA QUÍMICA DOS TENSOATIVOS

A tabela 3 contém os três dispersantes utilizados no estudo, bem como as principais propriedades de cada um deles.

Tabela 3 - Representação das estruturas químicas dos tensoativos tristirilfenol etoxilado e tristirilfenol etoxilado fosfatado sal de trietanolamina, codificados como E e F, respectivamente e do poli(acrilato de sódio), codificado como PAS, testados como adsorbato sobre partículas de TiO_2. Massa molar média (MM), tensão superficial na concentração micelar crítica (CMC), e CMC das diferentes amostras representadas pelos seus respectivos códigos.

Código	Nome químico	Estrutura Química	MM Média (g/mol)	Tensão superficial (mN/m)	CMC (g/L)
E	Triestirilfenol etoxilado		1111,36	42,91	$3{,}05.10^{-2}$
F	Triestirilfenol etoxilado fosfatado sal de trietanolamina		1358,52	44,64	$4{,}12.10^{-2}$
PAS	Poli(acrilato de sódio)		997,65	-	-

3.3.2 TENSÃO SUPERFICIAL E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

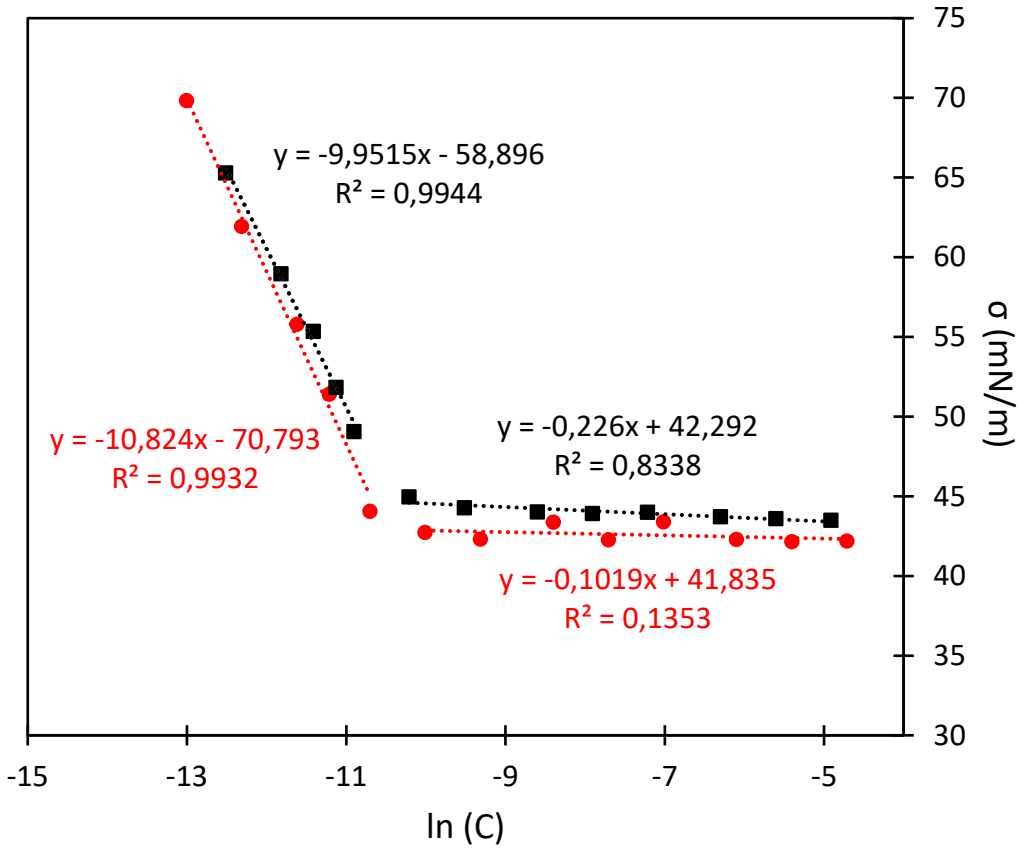
Com relação ao poli(acrilato de sódio), devido a seu caráter polar, não é esperada atividade de superfície, conforme já reportado na literatura (OKUBO, 1988). Apesar de não ser um surfactante, esse polieletrólito foi escolhido por ser uma referência na dispersão de dióxido de titânio e o estudo do seu mecanismo de ação, bem como a avaliação comparativa com surfactantes, é importante quando se consideram aplicações industriais.

A determinação da concentração micelar crítica e da tensão superficial para os surfactantes E e F foi feita em equipamento OCA 15 do fabricante Dataphysics no laboratório físico-químico da Oxiteno. O OCA 15 é um aparelho de medição ótica de alta precisão que permite a análise de gotas pendentes em uma seringa ou em contato com uma superfície sólida.

Foram preparadas soluções aquosas na faixa de concentração de 0,001 g/L a 10,0 g/L dos surfactantes E e F e analisou-se a tensão superficial a (25 ± 1) °C pelo método da gota pendente. A figura 13 apresenta a dependência da tensão superficial (γ) com o logaritmo neperiano da concentração em mol/L (ln C) dos tensoativos E (símbolos vermelhos) e F (símbolos pretos). O gráfico apresenta curvas com duas regiões distintas: (i) o decréscimo de γ com ln C e (ii) formação de um platô. Para o tensoativo E, as equações obtidas foram (i) $y = -70,793 – 10,824x$ e (ii) $y = 41,835 – 0,102x$. Para o tensoativo F, as equações obtidas foram (i) $y = -58,896 – 9,952x$ e (ii) $y = 42,292 – 0,226x$. A concentração micelar crítica (CMC) foi determinada igualando as equações lineares das respectivas regiões. Os valores de CMC determinadas para os tensoativos E e F foram $2,74 \times 10^{-5}$ mol/L (0,030 g/L) e $3,03 \times 10^{-5}$ mol/L (0,041 g/L), respectivamente. Substituindo os valores de CMC nas respectivas equações, os

valores de γ na CMC são 42,91 mN/m e 44,64 mN/m, para os tensoativos E e F, respectivamente.

Figura 13 - Curvas de tensão superficial (σ) em função do logaritmo neperiano da concentração em mol/L (ln C) dos tensoativos E (símbolos vermelhos) e F (símbolos pretos).



3.3.3. VISCOSIMETRIA CAPILAR

A massa molar média viscosimétrica (M_v) de soluções de PAS em NaCl 0,3 mol/L na faixa de concentração de 1,00 g/L a 10,00 g/L foi determinada em um sistema automático AVS Schott 350, utilizando viscosímetro Ubbelohde tipo I, a (25 ± 1) °C. Nestas condições a viscosidade intrínseca [η] foi determinada como sendo 3,00 x 10^{-3} L/g. A equação empírica de Mark-Houwink-Sakurada relaciona [η] e M_v:

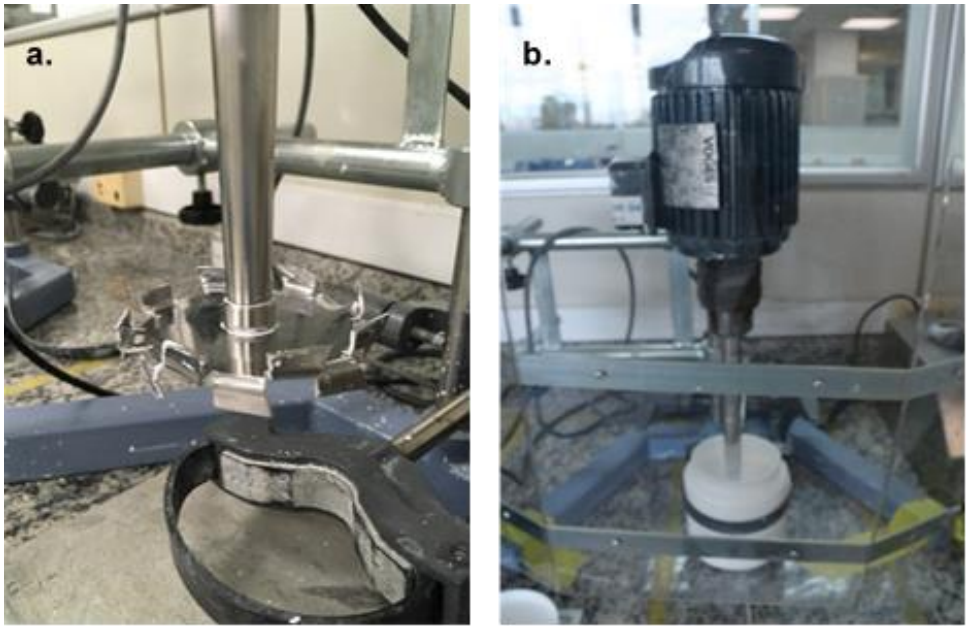
$$[\eta] = KM_v^a \qquad (17)$$

Onde K = 1,69 x 10^{-2} mL/g e a = 0,75 (SADAO MORI, 1999). Nessas condições, a massa molar média viscosimétrica do PAS foi calculada como sendo 997,65 g/mol. O gráfico da viscosidade reduzida, em L/g, das soluções de PAS em NaCl 0,3 mol/L em função da concentração de PAS em g/L encontra-se no anexo 1.

3.4 DISPERSÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

A dispersão de dióxido de titânio na indústria de tintas ou em laboratórios de tintas é feita em um disco dispersor de alta velocidade, também conhecido como *cowles*. O equipamento consiste de um disco serrado com bordas alternadas acoplado a um eixo de alta rotação verticalmente colocado em um tanque cilíndrico (FAZENDA, 2005). Em escala laboratorial, o diâmetro do disco tem aproximadamente 10 cm, enquanto que em escala de produção industrial, ele chega até 90 cm. A figura 14 mostra a lâmina do disco dispersor usado no laboratório de tintas da Oxiteno e o equipamento durante um processo de dispersão.

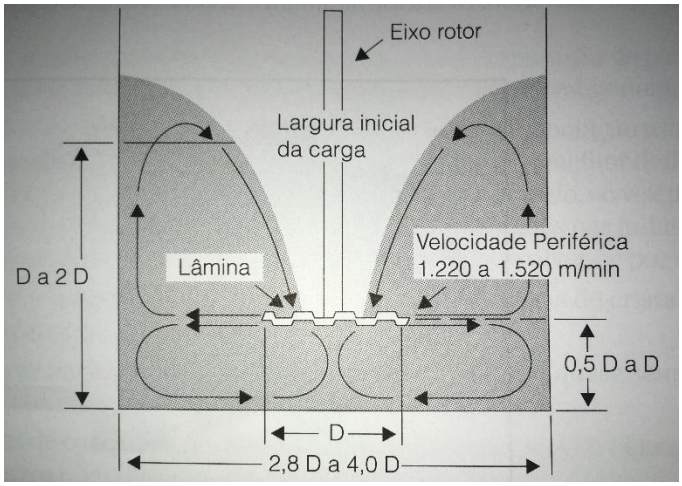
Figura 14 - (a) Lâmina do disco dispersor e (b) equipamento de dispersão usado em escala laboratorial.



Fonte: Oxiteno.

O processo de dispersão, mesmo em escala laboratorial, consome uma grande quantidade de materiais, pois é preciso atingir um volume mínimo para a formação do vórtice, conforme demonstrado na figura 15. Essa matriz giratória facilita a quebra mecânica dos agregados de partículas e evita a formação de aglomerados no fundo do vaso agitador.

Figura 15 - Exemplo de posicionamento do disco dispersor para a formação de vórtice. Na imagem, D representa o diâmetro do disco dispersor.



Fonte: Adaptado (FAZENDA, 2005).

3.4.1 MÉTODO DE DISPERSÃO PARA ESTUDO DE ADSORÇÃO

Para os estudos de adsorção, utilizou-se uma adaptação da metodologia descrita no artigo de Musselman et al "*Wetting and adsorption of acetylenic diol based nonionic surfactants on heterogeneous surfaces*" (MUSSELMAN e CHANDER, 2002). Pesou-se aproximadamente 100 mg de dióxido de titânio em tubos falcon de 15 mL, conforme exemplificado na figura 16, e a concentração de dispersante variou entre 0,01 – 2,25 % em massa de solução, conforme descrito na tabela 4. Usualmente, para a dispersão de dióxido de titânio, utiliza-se entre 0,5 – 2,0 % em massa de dispersante na solução. O pH das dispersões foi medido e variou entre 5 e 7. As dispersões foram mantidas a temperatura de (24 ± 2) °C em um homogeneizador horizontal com

movimento em 360º em torno do eixo modelo ALB 260 H da INBRAS, conforme figura 17.

Figura 16 - Exemplo de soluções preparadas para o estudo de adsorção dos dispersantes.

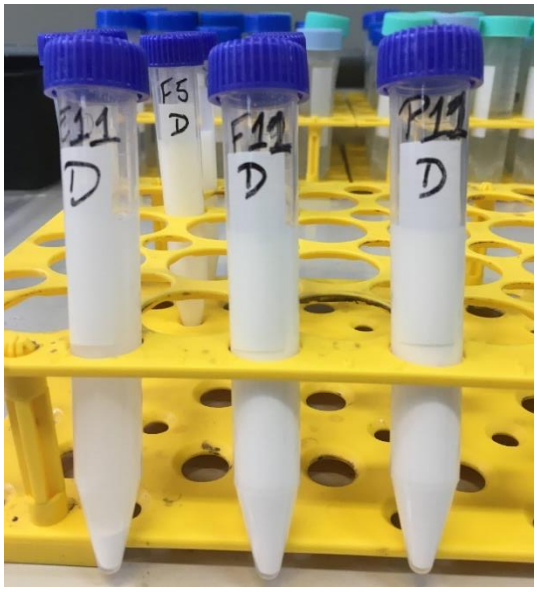
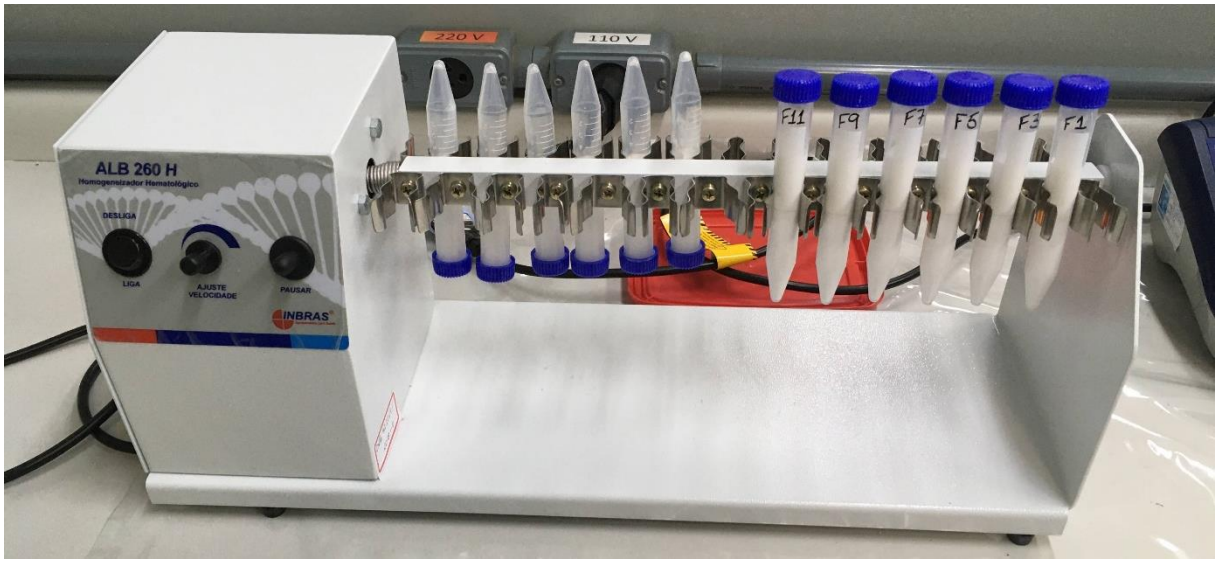


Tabela 4 - Concentrações de dispersantes usadas nos ensaios de adsorção.

Concentração de Tensoativo E (g/L)	**Concentração de Tensoativo F (g/L)**	**Concentração de PAS (g/L)**	**Massa de TiO_2 (mg)**	**Volume da dispersão (mL)**
15,2	20,6	22,5	±100,0	10
12,2	16,5	20,0		
7,6	10,3	17,5		
6,1	8,2	15,0		
3,0	4,1	12,5		
2,4	3,3	10,0		
1,8	2,5	7,5		
1,5	2,1	5,0		
1,2	1,6	2,5		
0,6	0,8	1,0		
0,3	0,4	0,5		
0,2	0,3	0,1		

FIGURA 17 - Homogeneizador horizontal com movimento em 360º em torno do eixo utilizado no estudo de adsorção dos dispersantes.



Após as 24 h de agitação, as amostras foram centrifugadas em Centrífuga Baby® Modelo 206-BL por 30 minutos a uma velocidade de 3600 rpm. A fim de garantir uma completa sedimentação do dióxido de titânio, o sobrenadante das dispersões centrifugadas foi centrifugado mais uma vez, em Centrífuga Modelo 5415 R da Eppendorf por 5 minutos a 10000 rpm. A presença de partículas de TiO_2 suspensas na solução causa espalhamento de luz na análise de espectrofotometria UV/Vis.

O tempo de adsorção foi determinado a fim de se garantir uma condição de equilíbrio e um estudo de cinética de adsorção também foi conduzido seguindo a mesma metodologia de preparo descrita acima, porém, com retiradas de amostras em intervalos de 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min. Além disso, para retirar a amostras do contato com o dióxido de titânio o mais rápido possível, a centrifugação foi feita somente uma vez, a 10000 rpm, de 5 a 10 minutos, a depender da sedimentação da dispersão e turbidez do sobrenadante.

A fim de se avaliar o efeito do pH do meio e da força iônica na adsorção dos dispersantes em estudo, a metodologia descrita acima foi reproduzida com os ajustes descritos abaixo:

- Meio Ácido: ajuste de pH para 2 com o uso de solução 1,0 mol/L de HCl;
- Meio Básico: ajuste de pH para 9 com o uso de solução 1,0 mol/L de NaOH;
- Força iônica: adição de NaCl para atingir concentração de 0,3 mol/L de NaCl nas dispersões.

Com o intuito de confirmar a adsorção dos dispersantes e de avaliar o efeito no potencial de superfície das partículas, foram selecionadas algumas amostras para medição do potencial zeta. As amostras de dióxido de titânio usadas no ensaio de dispersão em meio básico nas concentrações de 15,2 g/L, 20,6 g/L e 22,5 g/L dos dispersantes E, F e PAS, respectivamente, foram separadas do sobrenadante após a centrifugação e armazenadas. Essas três amostras de aproximadamente 100,0 mg de dióxido de titânio foram novamente dispersas em 10,0 mL de água destilada no laboratório físico-químico da Oxiteno e o procedimento descrito na seção potencial zeta foi repetido. As amostras do ensaio em meio básico foram escolhidas pois são as que mais se aproximam da condição de aplicação.

3.4.2 MÉTODO DE DISPERSÃO PARA ESTUDO DE ESTABILIDADE COLOIDAL

Para os estudos de estabilidade coloidal, as dispersões concentradas, também chamadas de *slurries*, foram preparadas no laboratório da Oxiteno conforme a tabela 5. As concentrações utilizadas refletem as práticas comuns do mercado de dispersões para tintas. Usualmente são utilizados *slurries* de dióxido de titânio a 70 % em massa com a adição de 0,5 – 2,5 % em massa de dispersante.

Tabela 5 - Fórmulas das dispersões de dióxido de titânio preparadas no laboratório da Oxiteno.

Dispersante	**Concentração de Dispersante**	**Massa de TiO_2 (g)**	**Massa de Água (g)**	**Massa de Dispersante (g)**			**pH**	**Vel. de agitação (rpm)**
Tensoativo E	1,0%	980,0	405,6	14,4	-	-	10,03	2000
	2,0%	980,0	391,1	28,9	-	-	9,47	2500
Tensoativo F	1,0%	980,0	405,4	-	14,6	-	8,87	1500
	2,0%	980,0	390,8	-	29,2	-	9,00	1800
PAS	1,0%	980,0	388,9	-	-	31,1	9,51	1800
	2,0%	980,0	357,8	-	-	62,2	9,13	2300

Pesou-se a massa de água em um recipiente para agitação e dissolveu-se os dispersantes. O pH de todas as soluções foi ajustado com solução de NaOH 1,0 mol/L para acima de 8,0; pois essa é a condição que mais se aproxima da aplicação. Todas as dispersões foram feitas com o uso de um dispersor de alta rotação (*Cowles*) conforme representado na figura 14. Iniciou-se a agitação da solução de dispersante e, para as soluções de tensoativo E e F observou-se a formação de espumas. A formação de espuma durante o processo de dispersão pode causar um expressivo aumento no volume do sistema, logo, deve ser evitada. Para tanto, usou-se um antiespumante muito comum na indústria de tintas somente nas dispersões de Tensoativos E e F. O antiespumante ANTAROL TS 709, um produto a base de óleo mineral, foi adicionado na concentração de 0,1 % em massa. O poli(acrilato de sódio) não formou espuma.

A adição de dióxido de titânio foi feita lentamente para permitir a umectação e incorporação do pó. Durante a adição do pigmento, a velocidade de agitação foi ajustada a fim de que houvesse formação de vórtice durante todo o processo. Devido às diferentes viscosidades das dispersões, a velocidade de agitação não pode ser variada da mesma forma para os diferentes dispersantes usados. De forma geral, iniciou-se o processo com a velocidade de agitação em 400 rpm – sem adição de pigmento – e chegou-se até a velocidade de 2300 rpm ao final da adição do pigmento. Após a adição de toda a massa de dióxido de titânio, as dispersões ficaram sob agitação constante por 30 minutos. As velocidades de agitação durante esse período constam na tabela 5.

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

3.5.1 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO UV/VIS

Os sobrenadantes das dispersões centrifugadas foram analisados em espectrofotômetro Beckman Coulter DU 640 UV-Vis. A concentração dos dispersantes foi determinada segundo a Lei de Beer-Lambert, equação 18 (ROSENBERG e PANNE, 2003):

$$Abs = \varepsilon_a \, . \, l \, . \, c \qquad (18)$$

Onde Abs é a absorbância, definida como o logaritmo da razão entre a intensidade da luz incidente sobre a intensidade da luz transmitida, um parâmetro adimensional, ε_a é o coeficiente de absortividade molar, em L/mol.cm, l é o comprimento do caminho ótico, em cm, e c é a concentração, em mol/L.

A luz no espectro ultravioleta / visível, ao incidir sobre uma molécula, é parcialmente absorvida e essa energia causa transições eletrônicas características. As moléculas de surfactantes E e F contém em suas estruturas anéis aromáticos que

sofrem transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ que geram bandas de absorção no intervalo de 160 – 270 nm (SABLINSKAS, STEINER e HOF, 2003). No caso desses dois surfactantes, as bandas de absorção têm seu máximo em 262 nm. O dispersante PAS contém carbonilas em sua estrutura e essa ligação gera bandas características de transição $n \rightarrow \pi^*$, apesar de fracas, na região de 275 – 300 nm. No caso do PAS, a banda de absorção tem seu máximo em 270 nm. A presença de substituintes –OH pode ser a explicação para o deslocamento da transição $n \rightarrow \pi^*$ para comprimento de onda menor (SABLINSKAS, STEINER e HOF, 2003). Os gráficos de absorbância em função da concentração, em g/L, dos dispersantes encontram-se no anexo 2.

3.6 ESTUDO DE ESTABILIDADE COLOIDAL

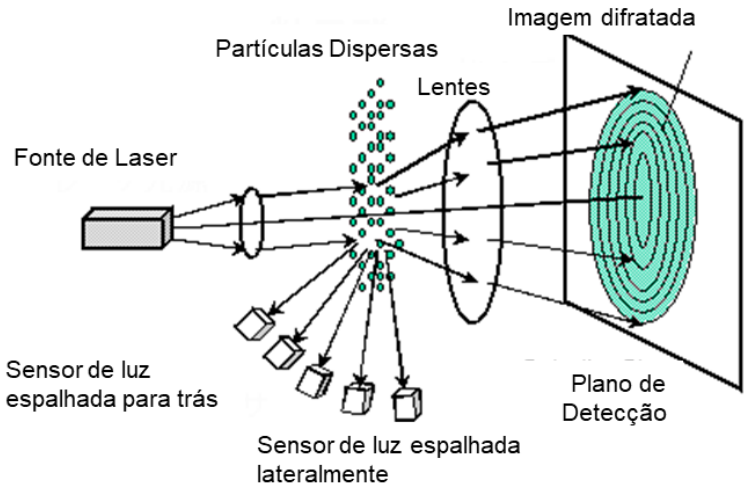
3.6.1 TAMANHO DE PARTÍCULA POR DIFRAÇÃO DE LASER

As dispersões concentradas, *slurries*, preparadas no laboratório da Oxiteno foram avaliadas em analisador de tamanho de partícula por difração de laser modelo Mastersizer 3000 do fabricante Malvern, disponível no laboratório da Oxiteno. As dispersões feitas com os tensoativo F e PAS foram analisadas tais quais, sem diluição. A dispersão do tensoativo E precisou ser dispersa em água antes da análise, pois se apresentava como uma pasta de alta viscosidade. Os *slurries* foram adicionados na unidade de dispersão de amostras aquosas e, devido à alta concentração das dispersões, poucas gotas foram necessárias para atingir o nível de espalhamento aceitável.

O princípio da técnica baseia-se no fenômeno de difração que ocorre quando a luz incide sob partículas dispersas no meio. Partículas pequenas difratam a luz em grandes ângulos, porém com intensidade mais baixa. Partículas grandes difratam a luz em pequenos ângulos, com intensidade alta. A distribuição do tamanho de partículas de uma amostra pode ser determinada pela variação angular da intensidade

de luz que difundiu sobre a amostra. A figura 18 contém uma representação simplificada do funcionamento de um sistema ótico de um analisador de tamanho de partícula por difração de laser.

Figura 18 - Representação simplificada do sistema ótico de um analisador de tamanho de partícula por difração de laser.



Fonte: Adaptado (SHIMADZU, 2021).

3.6.2 ESTABILIDADE

Para o estudo de estabilidade, as dispersões foram divididas e armazenadas na temperatura de (25 ± 1) °C em sala climatizada e na temperatura de (52 ± 2) °C em estufa. Nos intervalos de 7, 14 e 30 dias após o processo de dispersão, as amostras foram retiradas das condições de temperatura controlada e mantidas em temperatura de (24 ± 2) °C por alguns minutos, homogeneizadas com espátula e analisadas em viscosímetro Brookfield DV2T a torque constante de 50 rpm.

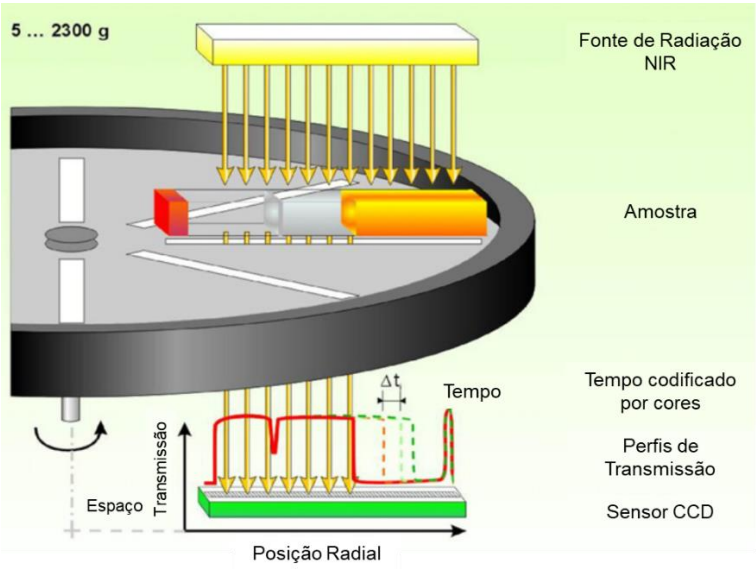
3.6.3 ESTABILIDADE ACELERADA EM CENTRÍFUGA ANALÍTICA

O teste de estabilidade acelerada foi realizado em analisador de dispersão modelo LUMisizer® do fornecedor LUM. O ensaio foi conduzido sete dias após o processo de dispersão e as amostras analisadas nesse teste foram mantidas em sala climatizada a (25 ± 1) °C durante o período que precedeu a análise. As amostras foram

homogeneizadas antes do início da avaliação, dispersaram facilmente com o uso de espátula e foram analisadas sem diluição. O teste foi realizado em duplicatas. O protocolo de centrifugação foi realizado a temperatura de (25 ± 1) °C. Aplicou-se velocidade de 2000 rpm por aproximadamente 1 h e 40 min e então aumentou-se a velocidade para 4000 rpm por 25 min para avaliar se havia algum efeito de compactação.

O equipamento LUMisizer® permite a avaliação acelerada da estabilidade de coloides devido a aplicação de força centrífuga para acelerar a migração das partículas, forçando a ocorrência de fenômenos como sedimentação, floculação ou coalescência. A intensidade da transmissão de radiação infravermelha próxima (NIR) é medida em função do tempo e da posição radial por um dispositivo de carga acoplada (CCD) gerando um perfil de intensidade de transmissão em função da distância do centro de rotação (SOBISCH e LERCHE, 2008) (BERTAN, 2018) (CHANG e LIAO, 2016). A figura 19 contém uma representação simplificada do funcionamento do equipamento.

Figura 19 - Representação simplificada do equipamento LUMisizer®.



Fonte: Adaptado (SOBISCH e LERCHE, 2008).

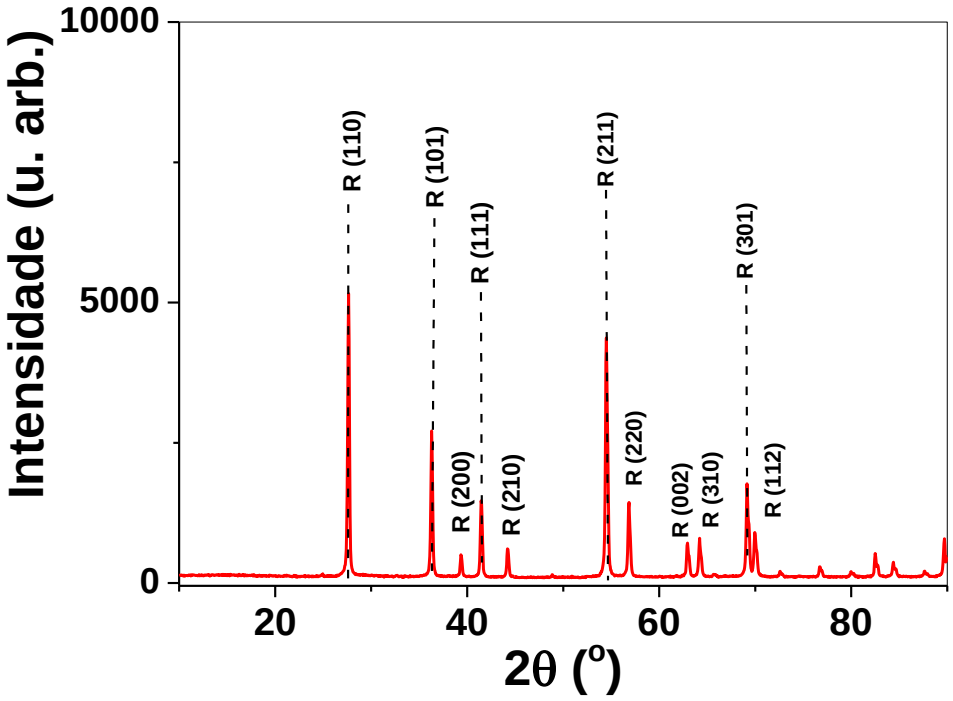
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

4.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A figura 20 mostra o difratograma de raios-X obtido para a amostra de dióxido de titânio em estudo. Os picos de difração observados em 2θ em 27°, 36°, 39°, 41°, 44°, 54°, 56°, 62°, 64° e 69° correspondem ao padrão de difração de dióxido de titânio em seu arranjo cristalino conhecido como rutilo (JCPDS Card Files, No. 77-0441) e confirmam que a amostra é rutilo (SWAPNA e HARIDAS, 2015). A estrutura cristalina do rutilo apresenta um índice de refração maior do que a estrutura anatase e uma atividade fotocatalítica menor, por esses motivos essa estrutura é preferencialmente utilizada na indústria de tintas e revestimentos (WINKLER, 2003) (WERNER, 1968).

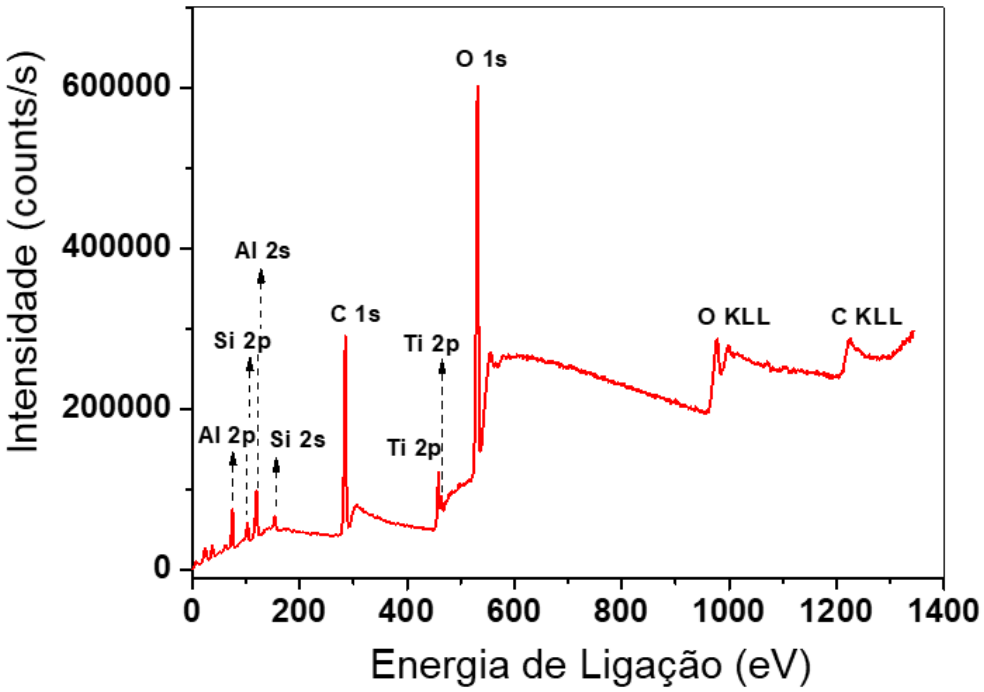
Figura 20 - Difratograma de raios-X da amostra de TiO_2 em estudo.



4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A figura 21 mostra o espectro de XPS (*survey*) obtido para a amostra de dióxido de titânio. Os sinais observados foram correlacionados com as energias de ligação (em eV) dos elétrons dos orbitais dos elementos químicos presentes na superfície das partículas de TiO_2, como mostra a tabela 6 (WAGNER, NAUMKIN, *et al.*, 2003) (BIESINGER, 2020). Deve-se ressaltar que nesta técnica a informação sobre a composição química se refere a aproximadamente 5 nm de profundidade a partir da superfície.

Figura 21 - Espectro de fotoelétrons excitados por raios-X da amostra de dióxido de titânio.



O resultado da análise de XPS comprova a existência de alumínio, silício e carbono na superfície do dióxido de titânio. A deposição de alumina, sílica e compostos orgânicos na superfície de TiO_2 é uma das alternativas mais utilizadas para ajustar as propriedades desse pigmento de acordo com a aplicação de interesse. O

conhecimento da superfície do pigmento é essencial para o entendimento dos fenômenos de superfície, tais como adsorção, bem como para a melhor seleção de componentes a serem utilizados em dispersões e em aplicações finais, como tintas.

Tabela 6 - Energia de ligação dos elétrons dos orbitais dos elementos químicos presentes na superfície das partículas de TiO_2.

	Energia de Ligação (eV)
Al 2p	74,2
Al 2s	119,3
Si 2p	103,0
Si 2s	153,2
C 1s	283,4
Ti 2p3/2	458,4
Ti 2s1/2	464,0
O 1s	530,6

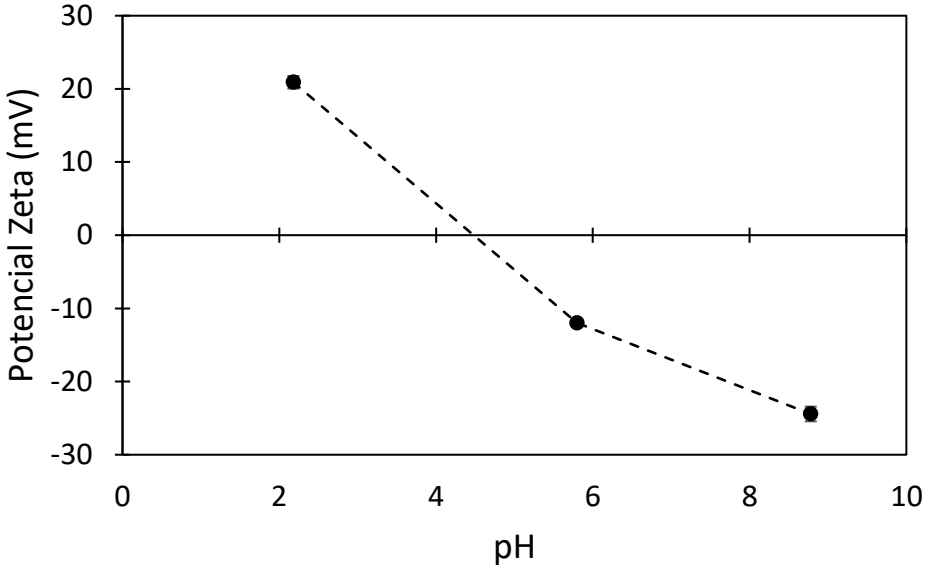
A superfície de um pigmento que tenha passado por um tratamento consistente deve apresentar as características do composto que ali foi depositado, e não do núcleo da partícula. No entanto, é de se esperar que em um processo de tratamento industrial com recobrimento com mais de um composto, como é o caso do dióxido de titânio em estudo, o recobrimento de uma camada sobre a outra não seja completo e, portanto, a química da superfície apresente características da mistura de óxidos e espécies orgânicas ali presentes (CROLL e TAYLOR, 2007).

4.1.3 POTENCIAL ZETA

O gráfico do potencial zeta das suspensões de dióxido de titânio em função do pH do meio encontra-se na figura 22**.** Com base nas três condições de pH avaliadas é possível perceber que o ponto de carga zero da amostra de TiO_2 deve estar

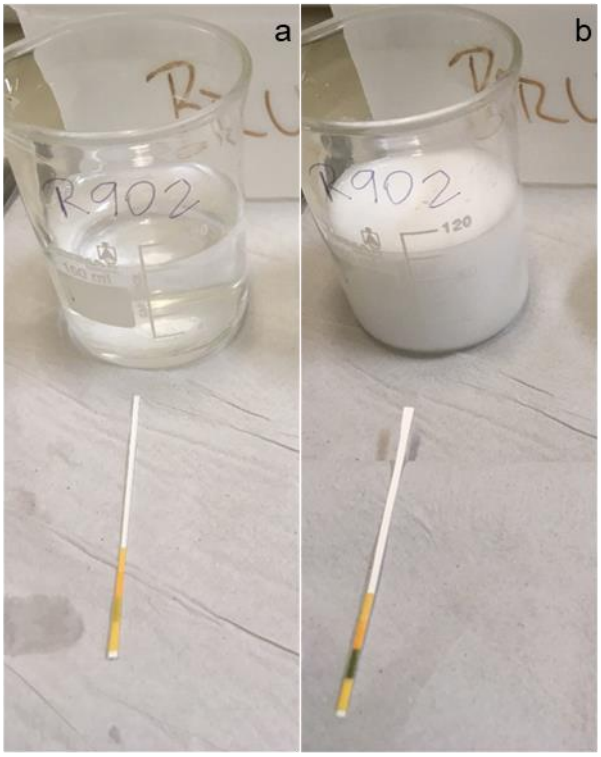
compreendido na faixa de pH entre 4,5 e 5,5; o que condiz com o que se observa ao se adicionar esse pigmento em água.

Figura 22 - Potencial zeta do dióxido de titânio em função do pH do meio.



Ao adicionar o dióxido de titânio em água deionizada (pH ≈ 5,5), observa-se que o pó agrega e sedimenta rapidamente, conforme observado na figura 23.a. Quando o pH do meio é ajustado para no mínimo 8,0 observa-se que parte do pigmento dispersa facilmente, sem necessidade de agitação vigorosa ou quebra mecânica. A figura 23.b mostra o aspecto da dispersão após a adição de algumas gotas de KOH 1,0 mol/L para ajuste do pH do meio. Em meio alcalino, o potencial de superfície das partículas de dióxido de titânio aumenta e a repulsão entre as partículas supera a barreira mínima de energia, calculada a partir da constante de Boltzmann e da temperatura (298 K), de ~30 mV, conforme também observado na análise de potencial zeta.

Figura 23 - Dispersão de dióxido de titânio em água destilada. (a) pH ≈ 5,5. (b) pH ≈ 8,0 (ajustado com solução de KOH 1,0 mol/L).



A presença de outros óxidos metálicos na superfície do dióxido de titânio, conforme evidenciado pela análise de XPS, causa a mudança no ponto de carga zero das partículas. A tabela 7 contém o ponto de carga zero para o dióxido de titânio, a alumina e a sílica, individualmente (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016) (CROLL e TAYLOR, 2007). É importante lembrar que o ponto de carga zero corresponde a uma situação na qual não existem cargas na superfície do sólido. No entanto, na superfície de um óxido metálico na qual outros óxidos foram depositados, como é o caso da partícula de TiO_2 em estudo, o ponto de carga zero indica que a carga líquida na superfície é zero, e não uma situação de ausência de cargas. A partícula de dióxido de titânio em estudo apresenta ponto de carga zero entre 4,5 e 5,5, ou seja, é mais alto do que o TiO_2 não recoberto, por causa da presença de alumina que desloca o ponto de carga zero para cima. Imae et al reportou o comportamento semelhante em

partículas de dióxido de titânio suspensas em solução de cloreto de alumínio. O estudo mostrou um deslocamento do ponto de carga zero para aproximadamente 9,0 (IMAE e IKEDA, 1991).

Tabela 7 - Ponto de carga zero do dióxido de titânio sem recobrimento, alumina e sílica, individualmente.

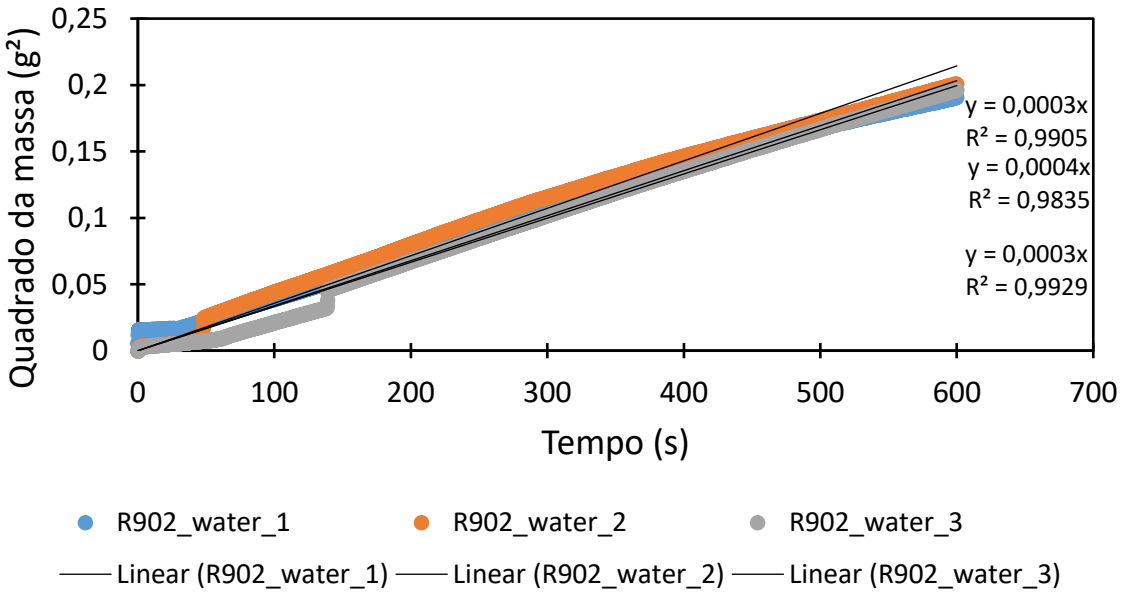
Óxido Metálico	**Ponto de carga zero**
Alumina	9,1
Dióxido de Titânio	3,5
Sílica	2,0

Fonte: (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016).

4.1.4. Ascenção Capilar (Método de Washburn)

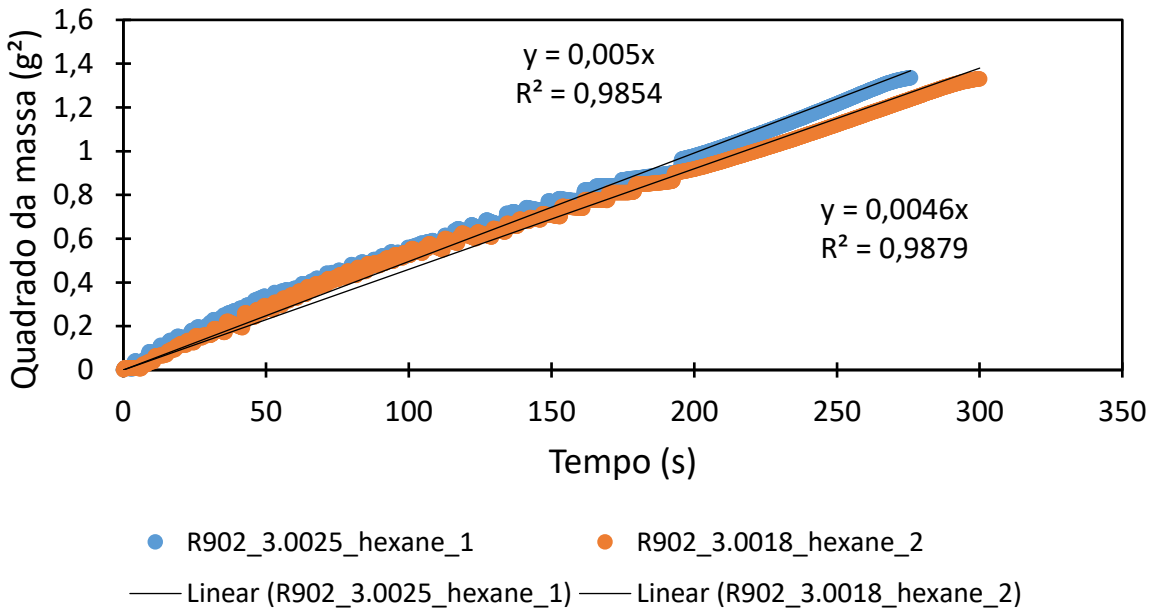
A figura 24 contém a variação do quadrado da massa, em g², de água destilada (pH 5,5) sorvida pelo dióxido de titânio em função do tempo. O experimento foi realizado em triplicatas e obteve-se boa reprodutibilidade da metodologia.

Figura 24 - Aumento do quadrado da massa, em g², de água destilada (pH 5,5) sorvida pelo dióxido de titânio em função do tempo.



Confirmada a boa reprodutibilidade dos testes com a metodologia em estudo, foi avaliada a molhabilidade do pigmento com n-hexano (figura 25), que, devido à sua baixa tensão superficial de 18,4 mN/m, pode ser considerado como um líquido que molha completamente o pó, ou seja, ângulo de contato (θ_c) igual a zero, logo cos (θ_c) = 1.

Figura 25 - Aumento do quadrado da massa, em g², de n-hexano sorvida pelo dióxido de titânio em função do tempo.



A reprodutibilidade da metodologia foi mais uma vez confirmada no teste com n-hexano. Substituindo o valor experimental médio de m²/t igual a (4,8 ± 0,3) x 10^{-3} g^2/s, e valores tabelados de viscosidade, η, densidade, ρ, e tensão superficial, σ, do n-hexano na equação de Washburn, equação 16, a constante de capilaridade (C_w) do dióxido de titânio em estudo foi determinada como (1,8 ± 0,1) x 10^{-16} m^5.

Determinada a constante de capilaridade para o dióxido de titânio, é possível calcular o ângulo de contato de avanço da água. Considerando-se os resultados de aumento do quadrado da massa em função do tempo descritos na figura 24 e a

equação 16, determinou-se que o ângulo de contato de avanço da água no dióxido de titânio em estudo é (88,8 ± 5,2)°. Esse resultado indica que o dióxido de titânio apresenta um comportamento hidrofóbico e se assemelha ao reportado por Trino et al para TiO_2 funcionalizado com (3-aminopropil)trimetoxisilano (TRINO, BRONZE-UHLE, *et al.*, 2018).

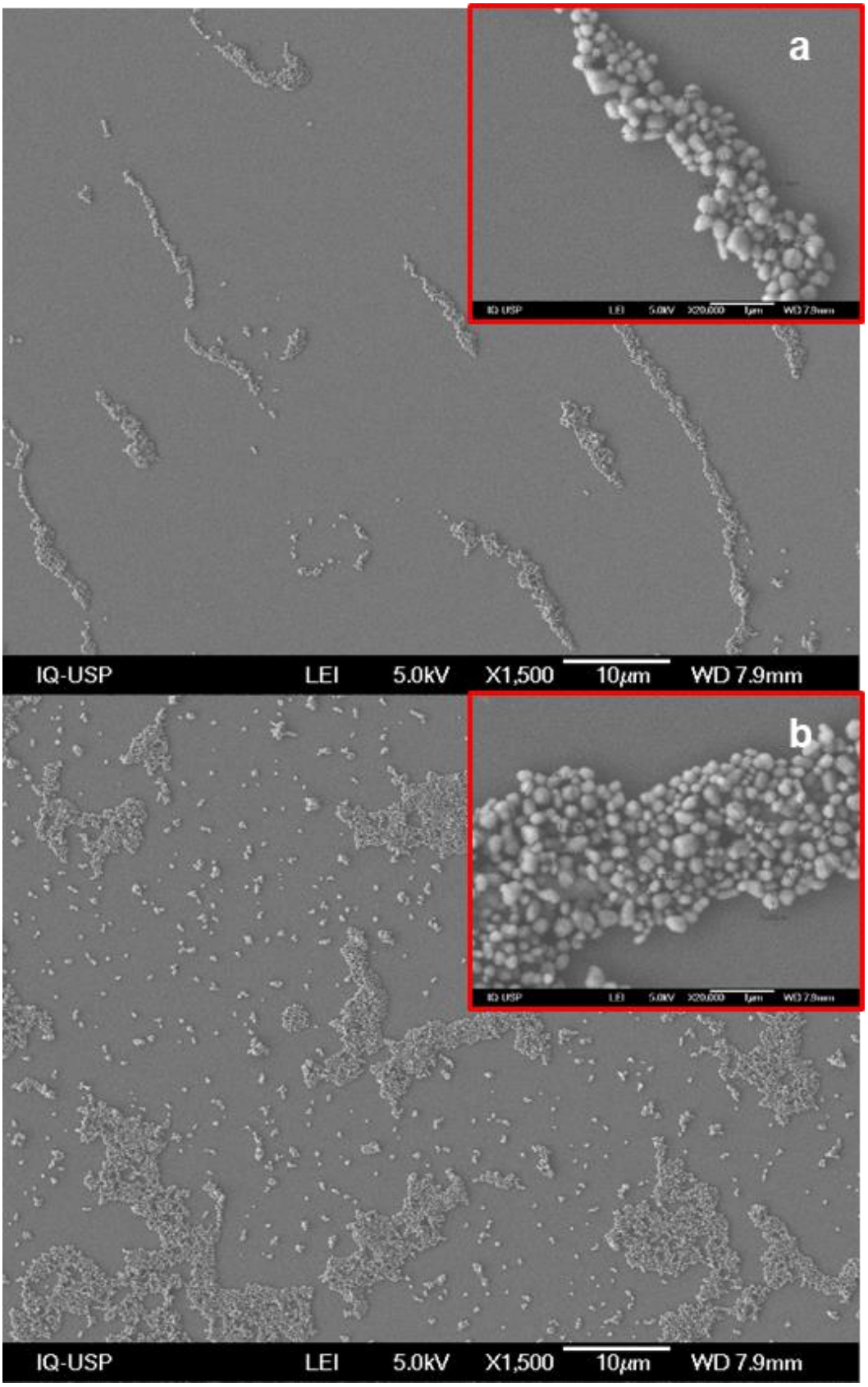
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 26.a e 26.b mostram micrografias das dispersões preparadas em pH ≈ 3,0 e em pH ≈ 8,0, respectivamente. A imagem da dispersão preparada em meio ligeiramente ácido (figura 26.a) apresenta um grande número de aglomerados de partículas do dióxido de titânio empilhadas em algumas camadas. Esse resultado está condizente com o que se observa no potencial zeta dessa partícula, pois em pH ≈ 3,0 ainda não houve a superação da barreira mínima de energia térmica e a repulsão eletrostática é baixa.

A imagem da dispersão preparada em meio alcalino mostra claramente uma mudança na dispersão das partículas (figura 26.b). Além de se observar a formação de monocamadas de pigmento, também é possível observar que há uma maior distância entre as pequenas partículas, indicando uma melhor dispersão do sistema. As micrografias corroboram com o comportamento observado na figura 23 e com o resultado de potencial zeta. Ainda que já se observe uma tendência de melhoria na dispersão somente com o ajuste de pH, ainda é perceptível que a quantidade de aglomerados é grande, o que reduz a eficiência do dióxido de titânio na aplicação final.

Independentemente do pH, as partículas de dióxido de titânio apresentaram formatos variados: esféricos, cilíndricos, e sem geometria definida. As partículas esféricas foram medidas e apresentaram diâmetro médio de (350 ± 100) nm.

Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de dióxido de titânio dispersas em: (a) pH ≈ 3,0 e (b) pH ≈ 8,0.

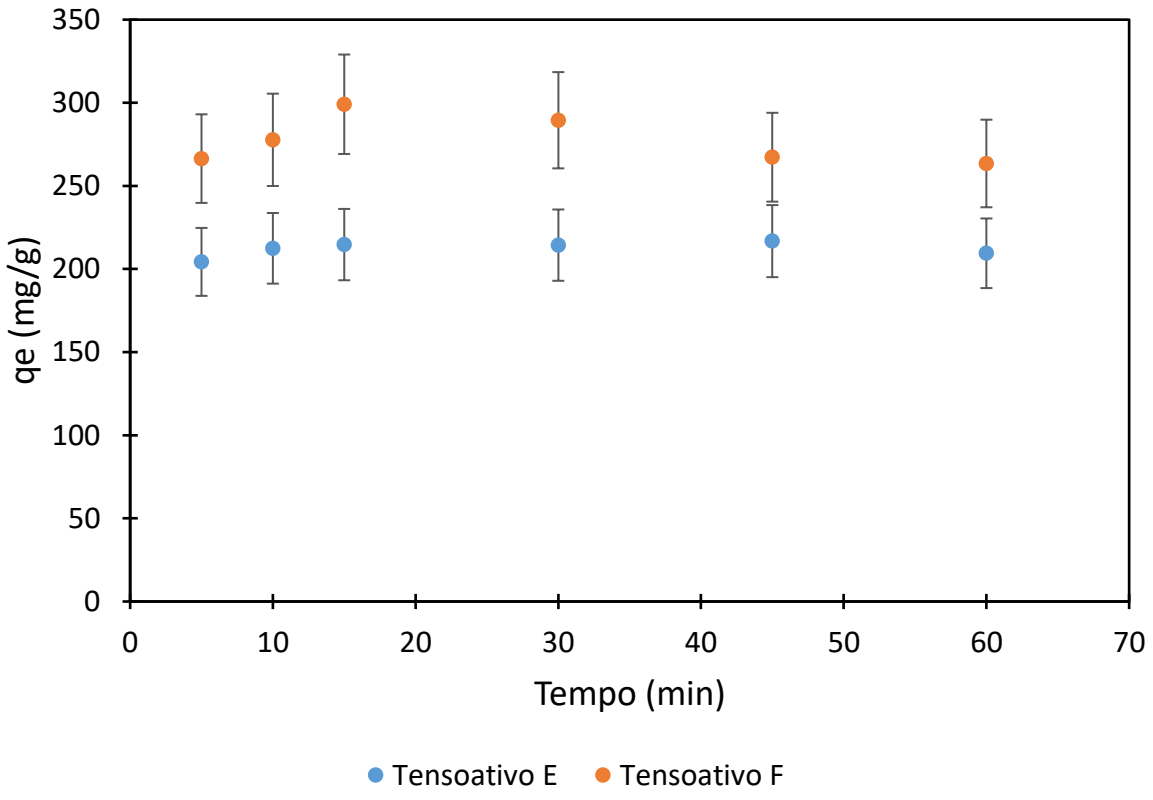


4.2 Estudo de Adsorção

4.2.1 Cinética de Adsorção

A figura 27 contém o resultado de q_e, em mg/g, da adsorção dos dispersantes em função do tempo, em min. O resultado sugere que a adsorção dos tensoativos E e F sobre o dióxido de titânio ocorre muito rapidamente, logo nos primeiros minutos após o contato, por esse motivo, não foi possível aplicar modelos de cinética de adsorção. Outra observação é que os resultados de q_e para o PAS resultaram em valores nulos, por isso não foram representados.

Figura 27 - Adsorção de dispersantes, em mg/g, em função do tempo de contato, em min, com dióxido de titânio.



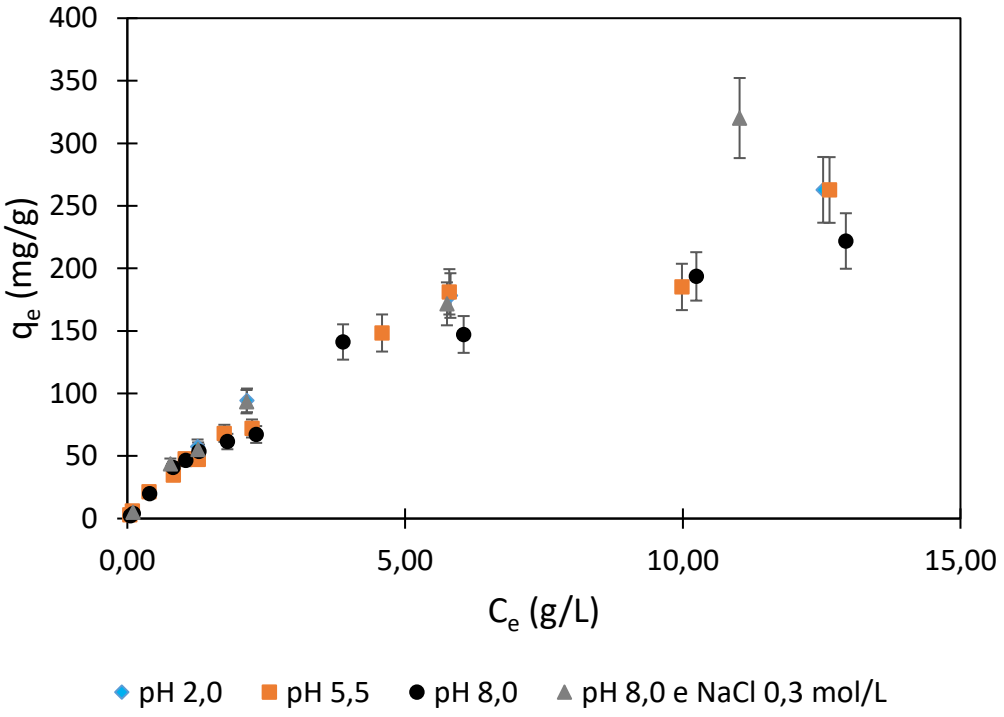
Durante o desenvolvimento da metodologia de adsorção, tomou-se o cuidado de avaliar se não havia adsorção do surfactante às paredes de plástico do tubo falcon em estudo. Para isso, comparou-se a absorbância da solução estoque, armazenada

em vidro, com soluções de tensoativo, armazenadas em tubos falcon. Os resultados apresentaram variações dentro do erro experimental, evidenciando que não ocorre adsorção ao plástico.

4.2.2 Influência do pH do meio e da força iônica na adsorção

A figura 28 apresenta a adsorção do surfactante E sobre dióxido de titânio em diferentes condições de pH e em força iônica de NaCl 0,3 mol/L.

Figura 28 - Adsorção do tensoativo E em dióxido de titânio, em mg/g, em função da concentração de equilíbrio, em mg/L, em diferentes condições.



Observa-se que essas condições não causam uma mudança significativa na quantidade de surfactante adsorvido ao pigmento. Apesar de a superfície do pigmento sofrer alterações devido à presença de diferentes óxidos metálicos com diferentes pontos de carga zero, o tensoativo E é um surfactante não iônico e sofre pouca influência da variação do pH no meio. Pode-se supor que a adsorção desse tensoativo não iônico ocorre por sua cauda hidrofóbica através de forças intermoleculares de van

de Waals com os compostos orgânicos depositados na superfície do dióxido de titânio. Essa hipótese poderia explicar porque a mudança de pH do meio não causa mudança na quantidade de material adsorvido.

O aumento da força iônica do meio geralmente causa mudanças no empacotamento dos surfactantes iônicos, afetando o parâmetro crítico de empacotamento, CPP (do inglês *Critical Packing Parameter*). A adsorção de surfactantes iônicos em superfícies hidrofóbicas aumenta conforme aumenta o CPP, pois o empacotamento de surfactantes em superfícies apolares é facilitado quando as moléculas de tensoativo se auto associam em cilindros (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016). Como o tensoativo E é neutro, não era esperado um aumento na quantidade de material adsorvido em meio salino (NaCl 0,3 mol/L).

O cálculo da CPP para estruturas de surfactantes mais complexas requer o uso de aproximações e premissas a fim de se obter os parâmetros geométricos do surfactante. Embora não tenha sido observado efeito da força iônica na adsorção do tensoativo E, o CPP foi calculado para o surfactante E. Além das equações 1, 2 e 3 , usou-se a equação de adsorção de Gibbs para o cálculo aproximado do excesso de superfície, Γ_i, em mol/m^2, conforme equação abaixo: (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016) (PASHLEY e KARAMAN, 2004).

$$\Gamma_i = -\frac{1}{R_{ig}T}\frac{d\sigma}{d\ln C_i} \qquad (19)$$

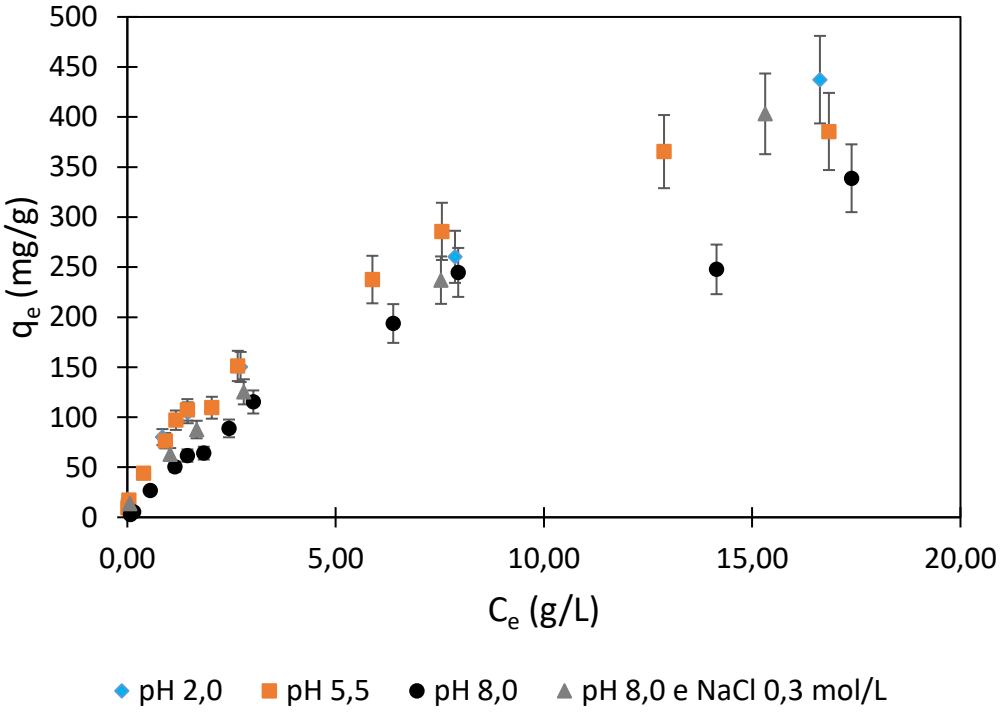
Com base na quantidade de surfactante na superfície e no número de Avogadro, N_A, é possível calcular a área, A, ocupada por uma molécula de surfactante, em nm^2 através da equação:

$$A = \frac{10^{18}}{N_A\Gamma_i} \qquad (20)$$

Nessas condições, o valor de CPP para o surfactante E foi calculado como 1,64. Valores de CPP maiores do que 1,0 indicam a formação de micelas reversas, o que não seria estável em meio aquoso, por isso, deve-se interpretar esse resultado como um direcionamento de que o empacotamento desse surfactante dificilmente formaria estruturas esféricas, pois o volume da cauda hidrofóbica é muito alto. Possivelmente ocorre auto associação por empilhamento π-π, levando a estruturas não previstas pelo modelo CPP.

A figura 29 apresenta a adsorção do surfactante F em dióxido de titânio em diferentes condições de pH e em força iônica de NaCl 0,3 mol/L. Diferente do que foi observado para o surfactante E, a quantidade de tensoativo F adsorvido sofre uma pequena variação de acordo com as condições do meio e essa discussão será aprofundada com o auxílio dos modelos de isotermas de adsorção.

Figura 29 - Adsorção do tensoativo F em dióxido de titânio, em mg/g, em função da concentração de equilíbrio, em mg/L, em diferentes condições.



No caso de surfactantes iônicos, as diferentes condições de pH podem afetar a adsorção principalmente quando a interação adsorbato-adsorvente ocorre devido às cargas opostas (forças elétricas). A quantidade de tensoativo F adsorvido ao dióxido de titânio sofreu uma variação pequena, o que sugere que o principal mecanismo de adsorção desse surfactante ao pigmento também ocorre por interações hidrofóbicas.

O aumento da força iônica do meio reduz a repulsão eletrostática entre as cabeças carregadas do tensoativo, facilitando a auto associação e aumentando o número de agregação das micelas. Esses efeitos favorecem o CPP; logo, podem influenciar a adsorção do surfactante (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016). A adsorção do tensoativo F ao dióxido de titânio foi ligeiramente maior no ensaio em pH 8,0 e meio salino (NaCl 0,3 mol/L) do que no ensaio somente em pH 8,0 sem aumento da força iônica do meio. Pode-se supor que a menor repulsão entre as cabeças carregadas dos surfactantes na superfície do TiO_2 permitiu um maior empacotamento e, portanto, um aumento na quantidade de material adsorvido.

O CPP do tensoativo F também foi calculado com base nas mesmas premissas, porém, para surfactantes aniônicos, devido a atividade do contra íon e sua adsorção a interface, a equação de adsorção de Gibbs é corrigida, conforme abaixo:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{2R_{ig}T}\frac{d\gamma}{d\ln C_i} \qquad (21)$$

No caso do surfactante F, o contra íon trietanolamina é uma base fraca e espera-se que sua atividade seja menor, uma vez que esse contra íon não deve adsorver na superfície da mesma forma que contra íons de bases fortes. Para o tensoativo F, foi utilizada a equação 20 para o cálculo do excesso de superfície. Nessas condições, o CPP do surfactante F foi calculado como sendo 1,51 e, da

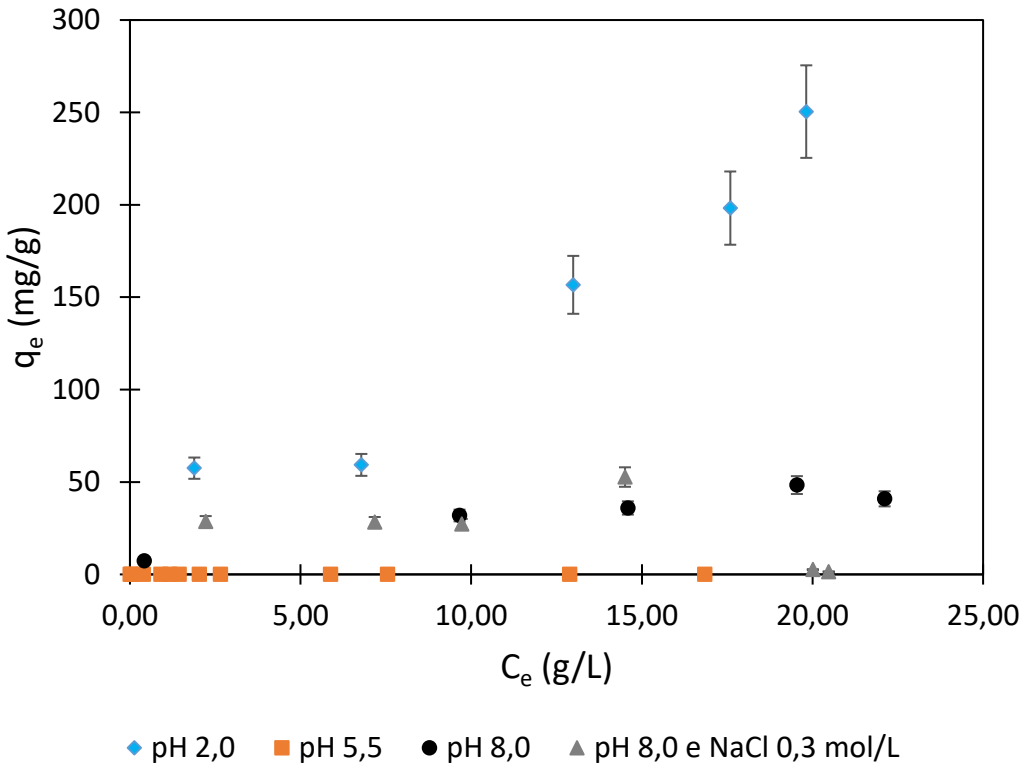
mesma forma como discutido para o surfactante E, esse valor pode ser compreendido como um empacotamento do surfactante dirigido por empilhamento π-π.

Tanto no caso do tensoativo E como F, a adsorção é provavelmente dirigida por interações hidrofóbicas com regiões hidrofóbicas da superfície das partículas, que não são sensíveis às variações de pH ou aumento da força iônica do meio. Entretanto, a adsorção do tensoativo F foi mais favorecida do que a do tensoativo E, independente da condição do meio. Uma possível explicação para essa observação é a possibilidade de o surfactante F também interagir com os sítios de alumina protonados na superfície da partícula através de forças elétricas. Esse mecanismo permite a adsorção do surfactante F em outros sítios presentes na partícula e poderia ser a causa da maior adsorção desse tensoativo quando comparado com o surfactante E, não iônico. A adsorção do surfactante F por sua cabeça carregada negativamente implica em uma configuração espacial na qual a cadeia hidrofóbica volumosa estaria exposta para o meio aquoso. Essa configuração não é favorável e, possivelmente, uma segunda camada de surfactante se forma sobre a primeira através de interações de van de Waals entre as porções hidrofóbicas do surfactante F. Efeito semelhante é reportado por Loosli et al para a adsorção de SDS em nano partículas de TiO_2 (LOOSLI e STOLL, 2017).

A figura 30 apresenta a adsorção do PAS em dióxido de titânio em diferentes condições de pH e em alta força iônica do meio. Polieletrólitos são mais suscetíveis a apresentar comportamento diferente a depender das condições do meio. Em meio ácido, o polieletrólito geralmente apresenta-se protonado e as hidroxilas (-OH) podem interagir com a superfície através de ligações de hidrogênio, enquanto que em meio neutro ou básico, a adsorção pode ser desfavorecida pela repulsão eletrostática. O aumento da força iônica do meio afeta a configuração da estrutura do polieletrólito em

meio aquoso, passando de uma estrutura linear rígida em meio com baixa força iônica para uma estrutura randômica flexível em meio com alta força iônica.

Figura 30 - Adsorção do PAS em dióxido de titânio, em mg/g, em função da concentração de equilíbrio, em mg/L, em diferentes condições.



O PAS adsorveu muito pouco ou não adsorveu sobre dióxido de titânio em pH 5,5 (água MilliQ) devido à repulsão eletrostática e, possivelmente, a baixa intensidade da banda de absorção da carbonila no UV/Vis também interferiu na qualidade dos resultados para essa condição. Em meio alcalino e em alta força iônica observou-se uma fraca adsorção. Em pH 8,0 a alumina presente na superfície do TiO_2 ainda não atingiu o ponto de carga zero e pode servir de sítio de adsorção para o PAS. Ao adicionar NaCl a força iônica do meio aumentou, ocorrendo blindagem das cargas e favorecendo a adsorção. Em meio ácido a quantidade de PAS adsorvida aumenta, provavelmente por causa das ligações de hidrogênio entre o polieletrólito e os óxidos metálicos depositados na superfície do TiO_2, no entanto, esse ensaio apresenta uma

imprecisão muito alta devido à baixa absorbância da carbonila no espectro UV/Vis utilizado para a quantificação da adsorção. Os resultados mostram uma tendência de adsorção e as observações são semelhantes ao reportado por Karakas et al em estudos com PAS e derivados desse polieletrólito como dispersante de dióxido de titânio tratado superficialmente com zircônia e alumina (KARAKAS e ÇELIK, 2013).

Com o intuito de corroborar os resultados obtidos através da metodologia de quantificação proposta e para comprovar a adsorção dos surfactantes e do polieletrólito a superfície do TiO_2, mediu-se o potencial zeta das partículas após o ensaio de adsorção em meio básico. A tabela 8 contém os valores de C_e, q_e e os resultados de potencial zeta correspondentes, bem como o potencial zeta para as partículas de TiO_2 em meio básico, condição mais próxima da aplicação e condição de adsorção usada nesse ensaio:

Tabela 8 - Potencial zeta do dióxido de titânio em meio básico sem adsorção de dispersantes e após ensaio de adsorção em meio básico com tensoativo E, tensoativo F e PAS.

Dispersante	C_e (g/L)	q_e (mg/g)	Potencia Zeta (mV)
Nenhum	-	-	-24,4 ± 1,0
E	12,9	221,9	-27,3 ± 1,1
F	17,4	338,8	-39,1 ± 1,6
PAS	22,1	40,9	-50,7 ± 2,1

Observa-se que a adsorção do tensoativo E causa uma variação muito pequena no potencial zeta do dióxido de titânio e esse resultado é esperado, uma vez que esse surfactante não apresenta cargas. O potencial zeta do TiO_2 após o ensaio de adsorção aumentou significativamente, indicando a adsorção tanto do tensoativo

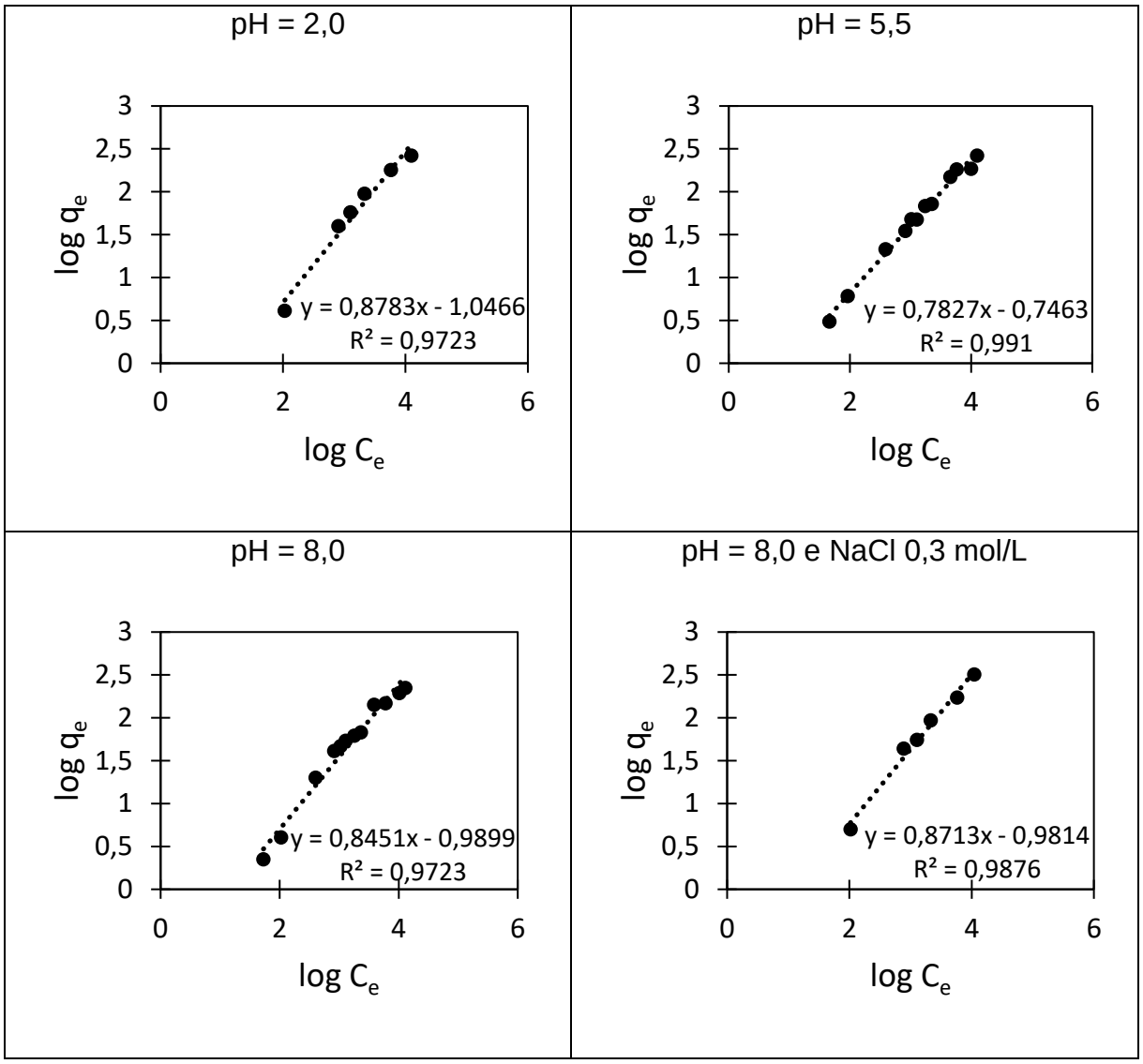
F quanto a do PAS. No caso do PAS, o aumento em módulo do potencial zeta é mais pronunciado porque o PAS é um polieletrólito.

A fim de se melhor compreender os mecanismos de adsorção dos dispersantes sobre as partículas de TiO_2, as isotermas de adsorção foram analisadas segundo os modelos lineares de Langmuir e Freundlich para todas as condições do meio avaliadas. No entanto, apesar de os dois modelos estudados apresentarem bom ajuste linear, a heterogeneidade química da superfície das partículas de dióxido de titânio devido à presença de outros óxidos metálicos e ao tratamento orgânico foge da premissa do modelo de Langmuir, que se refere à homogeneidade química do substrato. Sendo assim, o modelo de Freundlich tem premissas mais apropriadas para descrever o mecanismo de adsorção para esse sistema em estudo, uma vez que a adsorção ocorre em sítios bem específicos e a interação entre as moléculas de adsorbato não deve ter um efeito negligenciável, uma vez que pode diminuir a capacidade máxima de adsorção devido a repulsão eletrostática para os dispersantes carregados, ou então favorecer a adsorção de outras camadas de surfactantes através de empilhamento π - π. Por esse motivo, a discussão dos modelos de adsorção é focada no modelo de Freundlich.

4.2.3 Modelos de Adsorção

A figura 31 apresenta os gráficos de $\log(q_e)$ em função do $\log(C_e)$ para a adsorção de tensoativo E sobre dióxido de titânio em diferentes condições.

Figura 31 – Ajustes lineares segundo modelo de adsorção de Freundlich para a adsorção do tensoativo E sobre TiO_2.



A tabela 9 contém os parâmetros do modelo de Freundlich obtidos a partir da equação 10.

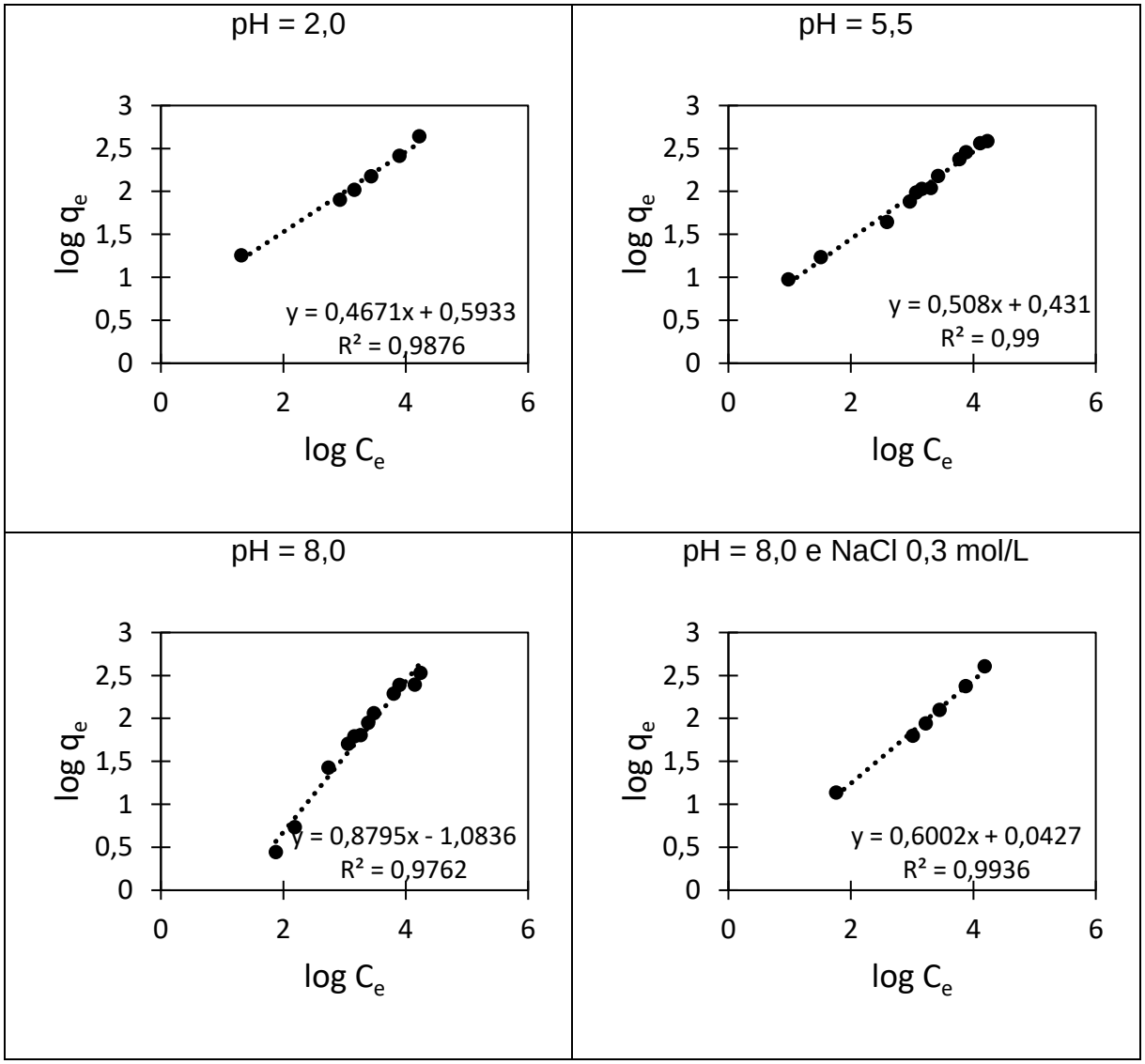
Tabela 9 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os ajustes lineares da adsorção do tensoativo E sobre TiO_2 em diferentes condições.

Parâmetros	**pH = 2,0**	**pH = 5,5**	**pH = 8,0**	**pH = 8,0 e NaCl 0,3 mol/L**
K_F ($L^{(1/n)}.mg^{(1-1/n)}.g^{-1}$)	0,09	0,18	0,10	0,10
$1/n_f$	0,88	0,78	0,85	0,87
n_f	1,14	1,28	1,18	1,15
r^2	0,9723	0,991	0,9723	0,9876

O ajuste linear para o modelo de Freundlich apresentou um coeficiente de determinação próximo a unidade para todas as condições estudadas, indicando uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo. O valor de n_F maior do que 1 corrobora com a premissa de que o processo de adsorção é físico e dirigido por forças intermoleculares de van der Waals. A constante de capacidade de adsorção relativa de Freundlich, K_F, sofre pequena variação entre as diferentes condições estudadas e esse comportamento reforça a hipótese de que o surfactante E adsorve na superfície do dióxido de titânio através de ligações intermoleculares entre a região hidrofóbica do pigmento com a porção hidrofóbica do surfactante, ou seja, a afinidade entre as moléculas do tensoativo E e a superfície do dióxido de titânio não é sensível às variações nas condições do meio.

A figura 32 apresenta os gráficos de $\log(q_e)$ em função do $\log(C_e)$ para a adsorção de tensoativo F sobre dióxido de titânio em diferentes condições.

Figura 32 - Ajustes lineares segundo modelo de adsorção de Freundlich para a adsorção do tensoativo F sobre TiO_2.



A tabela 10 contém os parâmetros do modelo de Freundlich obtidos a partir da equação 10.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os ajustes lineares da adsorção do tensoativo F sobre TiO_2 em diferentes condições.

Parâmetros	**pH = 2,0**	**pH = 5,5**	**pH = 8,0**	**pH = 8,0 e NaCl 0,3 mol/L**
K_F ($L^{(1/n)}.mg^{(1-1/n)}.g^{-1}$)	3,92	2,70	0,08	1,10
$1/n_f$	0,47	0,51	0,88	0,60
n_f	2,14	1,97	1,14	1,67
r^2	0,9876	0,9900	0,9762	0,9936

Assim como observado para o tensoativo E, o ajuste linear também indica uma boa correlação entre os dados experimentais da adsorção do tensoativo F sobre TiO_2, uma vez que o coeficiente de determinação é próximo do valor da unidade. O valor de n_F maior do que 1 corrobora com a premissa de que o processo de adsorção é físico e não químico. No entanto, para o tensoativo F observa-se uma maior variação na constante de capacidade de adsorção relativa, K_F. Com a diminuição do pH do meio, os óxidos metálicos presentes na superfície do dióxido de titânio são protonados e esses sítios carregados positivamente podem ser pontos de ancoragem para a cabeça carregada negativamente do surfactante F. Essa seria uma possível explicação para o aumento da constante de capacidade de adsorção com a diminuição do pH do meio, indicando uma maior afinidade entre o surfactante F e a superfície do TiO_2 nessas condições. A adsorção do surfactante F por sua cabeça carregada implica em uma configuração espacial na qual a cadeia hidrofóbica volumosa estaria exposta para o meio aquoso. Essa configuração não é favorável e, possivelmente, uma segunda camada de surfactante se forma sobre a primeira através de interações de van de Waals entre as porções hidrofóbicas do surfactante F.

Ainda que exista a possibilidade de interação por forças elétricas, sugere-se que o principal mecanismo de adsorção do tensoativo F sobre o dióxido de titânio

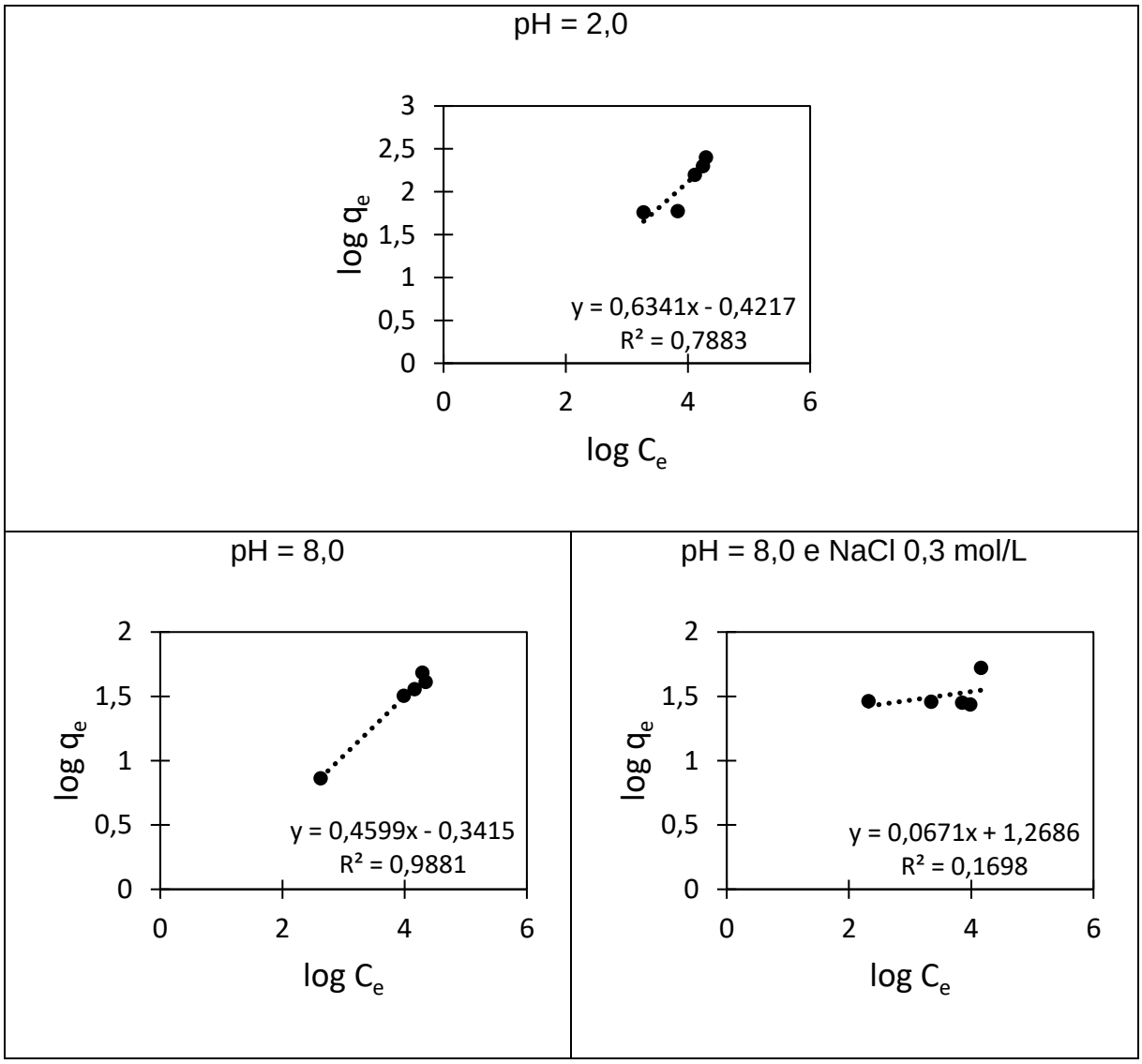
ocorre por forças intermoleculares de van der Waals, pois a quantidade de material adsorvido, qe, e os perfis da isotermas de adsorção em diferentes condições do meio são semelhantes. Infere-se que a adsorção por forças elétricas é um mecanismo secundário de adsorção do tensoativo F sobre o dióxido de titânio e, além disso, supõe-se que essa seja a causa para a adsorção desse surfactante sobre o TiO_2 ser ligeiramente favorecida quando comparada com a adsorção do tensoativo E.

O aumento da força iônica do meio também causa um aumento na constante K_F para o surfactante F e uma possível explicação para essa observação está na blindagem das cargas que permite um melhor empacotamento dos surfactantes na superfície da partícula. Esse maior empacotamento de surfactantes na superfície pode ser a explicação para essa maior afinidade entre adsorbato e adsorvente.

A figura 33 apresenta os gráficos de $\log(q_e)$ em função do $\log(C_e)$ para a adsorção do PAS sobre dióxido de titânio em diferentes condições.

A adsorção do PAS, apesar dos desvios experimentais relacionados com a baixa absorção da carbonila no espectro UV/Vis, pôde ser avaliada de acordo com as condições em estudo, exceto para a condição de pH 5,5. A adsorção máxima é mais baixa quando comparada com os surfactantes e isso provavelmente é resultado da repulsão eletrostática entre as cargas do PAS e as cargas negativas na superfície do dióxido de titânio.

Figura 33 - Ajustes lineares segundo modelo de adsorção de Freundlich para a adsorção do PAS sobre TiO_2.



A tabela 11 contém os parâmetros do modelo de Freundlich obtidos a partir da equação 10.

O coeficiente de determinação ficou muito baixo para o ensaio em que se aumentou a força iônica do meio e essa baixa correlação pode ser causada pela mudança de configuração do PAS, que passa de uma estrutura linear rígida para uma estrutura flexível e randômica, possivelmente alterando o mecanismo de adsorção.

Tabela 11 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os ajustes lineares da adsorção do PAS sobre TiO_2 em diferentes condições.

Parâmetros	**pH = 2,0**	**pH = 8,0**	**pH = 8,0 e NaCl 0,3 mol/L**
K_F ($L^{(1/n)}.mg^{(1-1/n)}.g^{-1}$)	0,38	0,46	18,56
$1/n_f$	0,63	0,46	0,07
n_f	1,58	2,17	14,90
r^2	0,7883	0,9881	0,1698

Nas condições de pH 2,0 e pH 8,0, observou-se um alto coeficiente de determinação. Em meio ligeiramente básico, a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção desse polieletrólito deve ser mais baixa. Infere-se que a adsorção do PAS na superfície do dióxido de titânio ocorre em alguns sítios de alumina que possam estar protonados, ou seja, através de forças elétricas. Em meio básico pH ~ 8,0, a alumina presente na superfície do TiO_2 ainda não atingiu o ponto de carga zero e pode servir de sítio de adsorção para o PAS. Em meio ácido, pH 2,0, a superfície do dióxido de titânio possivelmente apresenta uma maior quantidade de sítios positivamente carregados, no entanto, nessa condição, o polieletrólito encontra-se também protonado e a adsorção deve ser provavelmente dirigida por ligações de hidrogênio.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÕES CONCENTRADAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (*SLURRIES*)

As viscosidades das suspensões logo após o processo de dispersão em dispersor tipo *cowles*, bem como os aspectos visuais das dispersões constam na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados de viscosidade e aspecto das dispersões logo após o processo de dispersão.

Dispersante	**Concentração de Dispersante (%)**	**Viscosidade (cP)**	**Aspecto**
Tensoativo E	1,0	-	As dispersões com o tensoativo E formaram uma pasta de alta viscosidade.
	2,0	-	
Tensoativo F	1,0	165,6 ± 6,0	As duas dispersões apresentavam boa fluidez e não se observou floculação logo após a dispersão.
	2,0	169,2 ± 6,0	
PAS	1,0	597,6 ± 24,0	As duas dispersões apresentavam boa fluidez e não se observou floculação logo após a dispersão.
	2,0	1142,0 ± 24,0	

As dispersões feitas com o tensoativo E nas duas concentrações estudadas apresentaram um aspecto pastoso logo após o fim do processo de dispersão, enquanto que as dispersões do tensoativo F e do PAS apresentaram boa fluidez. O tipo de estabilização coloidal esperada com o tensoativo E é baseada somente em efeito estérico, uma vez que esse surfactante não apresenta cargas, é um surfactante não iônico. Com base nos estudos de adsorção, é possível afirmar que o surfactante E adsorve nas partículas de TiO_2, logo, uma alternativa a ser explorada em trabalhos futuros seria a mudança no tamanho da cadeia de poli(óxido de etileno) desse surfactante. X. Shen et al mostrou que o aumento da cadeia de poli(óxido de etileno)

em dispersões de 30 % em massa de partículas de TiO_2 modificadas com aliloxipolietilenoglicol apresentaram maior estabilidade quando mantidas a temperatura ambiente por 60 dias (SHEN, SUN, *et al.*, 2021). Em meio aquoso, a cadeia de poli(óxido de etileno) do surfactante fica inchada devido as interações intermoleculares com a água, formando uma camada ao redor das partículas. Quando duas partículas se aproximam, pode haver repulsão estérica se essa camada for densa o suficiente. Como não se observa estabilização, o aumento do peso molecular médio do surfactante com o aumento da sua cadeia hidrofílica poderia aumentar o tamanho dessa camada ao redor das partículas de dióxido de titânio e aumentar a repulsão estérica entre elas. Além disso, o aumento do peso molecular médio do adsorbato também tende a aumentar a adsorção sob a superfície da partícula, podendo favorecer a estabilização da dispersão por efeitos de repulsão estérica.

A diferença de concentração de surfactante F não resultou em diferenças significativas de viscosidade logo após o processo de dispersão, já no caso do PAS, com o aumento da concentração de dispersante, há um aumento na viscosidade. Isso provavelmente ocorre por conta do aumento na repulsão eletrostática devido ao aumento da carga no plano de cisalhamento das partículas, causando um aumento na fricção entre partículas e aumentando a viscosidade. As duas dispersões preparadas com surfactante F apresentaram viscosidades baixas se comparadas com as dispersões feitas com PAS. Esse efeito pode atribuído a cadeia de poli(óxido de etileno) do surfactante e ao seu contra íon. Após a adsorção da porção hidrofóbica do surfactante na superfície do dióxido de titânio, a cadeia de poli(óxido de etileno) e a carga (fosfato) se estendem na água. A flexibilidade da cadeia de poli(óxido de etileno) pode permitir uma maior deformação do plano de cisalhamento das partículas, diminuindo a fricção. X. Shen et al reportou efeitos similares na viscosidade de

dispersões mais concentradas de dióxido de titânio comercial modificado com aliloxipolietilenoglicol (SHEN, SUN, *et al.*, 2021). Além disso, o contra íon trietanolamina, por ser volumoso e também estar inchado devido às interações intermoleculares com a água, também colabora para a redução da fricção e consequente redução da viscosidade.

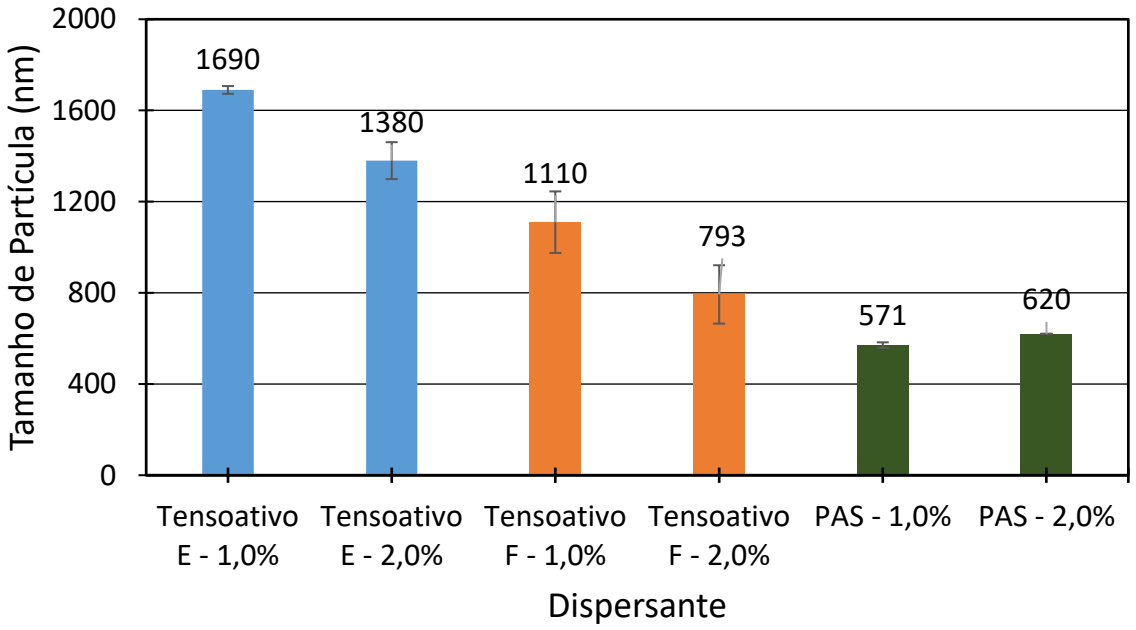
O comportamento reológico de dispersões coloidais raramente segue o comportamento Newtoniano, com viscosidade constante em diferentes taxas de cisalhamento (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016). Na realidade, principalmente para dispersões concentradas, busca-se um comportamento tixotrópico, ou seja, alta viscosidade em baixa taxa de cisalhamento e baixa viscosidade em alta taxa de cisalhamento. Esse comportamento diminui ou evita a sedimentação durante o armazenamento e facilita o manuseio da dispersão, seja por conta da maior fluidez durante o bombeamento em um processo industrial ou então facilitando o espalhamento durante a aplicação de uma tinta, por exemplo. O estudo reológico de dispersões usadas em tintas é um campo de pesquisa muito amplo e também é uma possibilidade a ser explorada em trabalhos futuros, pois não faz parte do escopo desse trabalho. No entanto, a medição da viscosidade em viscosímetro e a comparação dos resultados ao longo do teste de estabilidade é uma forma muito útil de avaliar, comparativamente, o desempenho dos diferentes dispersantes estudados.

4.3.1 TAMANHO DE PARTÍCULA

A figura 34 contém o tamanho de partícula médio (Dx50) das dispersões preparadas com os surfactantes E e F e com o PAS. O resultado para o tensoativo E não pode ser considerado representativo para a amostra, uma vez que essa dispersão apresentou um aspecto pastoso e, para a realização da análise de tamanho de partícula, foi necessário dispersar uma pequena fração dessa pasta em água. Ainda

assim, a tendência observada condiz com o resultado experimental, uma vez que o tamanho de partícula médio (Dx50) ficou acima de 1 µm, o que indica que houve uma expressiva agregação de partículas, já que o tamanho médio das partículas de dióxido de titânio, medido na análise de MEV, está em torno de (350 ± 100) nm.

Figura 34 - Tamanho de partículas médio (Dx50) de dióxido de titânio logo após a dispersão com surfactantes E, F e PAS.



O aumento da concentração do surfactante F mostra uma tendência de diminuição do tamanho de partículas médio inicial, de (1110 ± 135) nm para (793 ± 128) nm e isso provavelmente se dá pelo fato de haver um melhor recobrimento da partícula, aumentando a repulsão eletrostática. As duas concentrações de PAS estudadas não causaram uma mudança expressiva no tamanho de partícula médio e os resultados de (571 ± 12) nm e (620 ± 1) nm mostram que o grau de agregação deve ser menor do que o observado nas dispersões com o tensoativo F. Esse resultado condiz com as observações de potencial zeta. Ainda que tanto o tensoativo F quanto o PAS tenham conferido um potencial zeta superior a barreira energética, ou seja, acima de ≈ 30 eV, o potencial zeta das partículas dispersas com PAS é maior do

que o das partículas dispersas com tensoativo F, aumentando a repulsão e permitindo a estabilização de partículas com tamanho médio menor.

4.3.2 Estabilidade por 30 dias

Os resultados da evolução da viscosidade das dispersões feitas com F e PAS armazenadas sob condições diferentes ao longo de 30 dias encontram-se nas figuras: figura 35 – armazenamento a (25 ± 1) °C e figura 36 – armazenamento a (52 ± 2) °C. As dispersões do tensoativo E não foram avaliadas nesse estudo de estabilidade porquê apresentavam um aspecto de pasta desde o final do processo de dispersão.

Figura 35 - Evolução da viscosidade das dispersões de F e PAS nas duas concentrações estudadas ao longo de 30 dias armazenadas a (25 ± 1) °C.

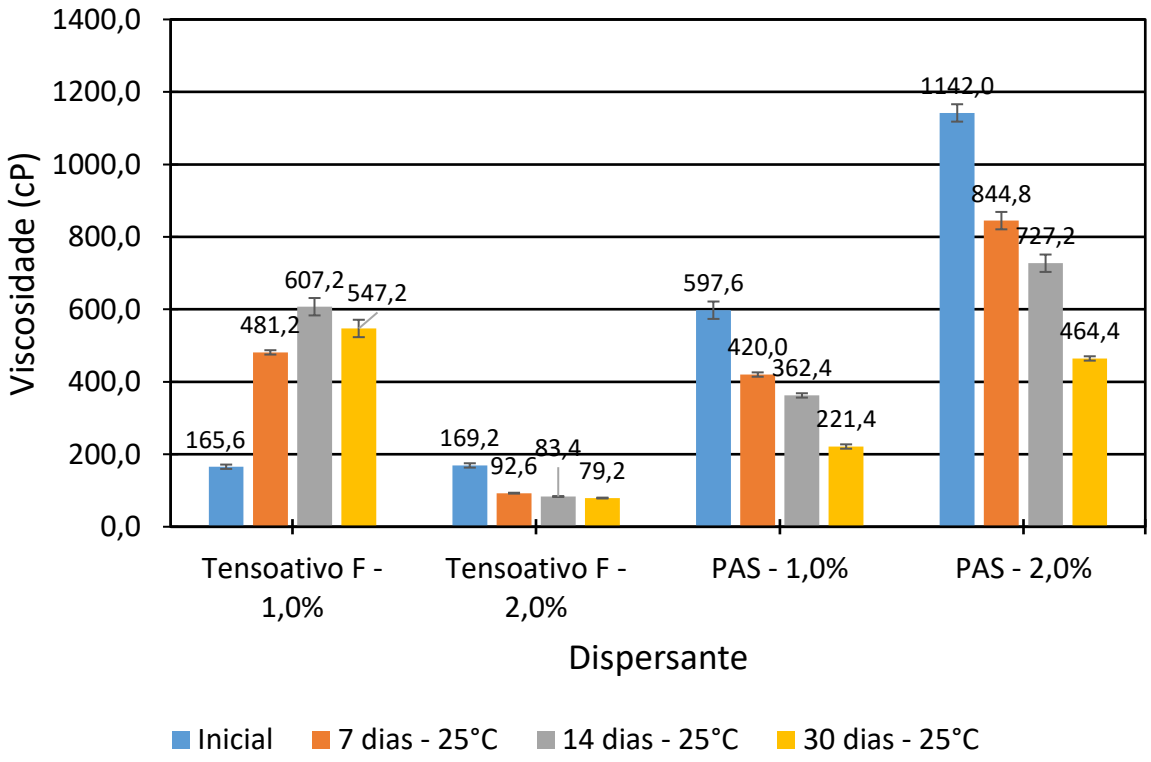
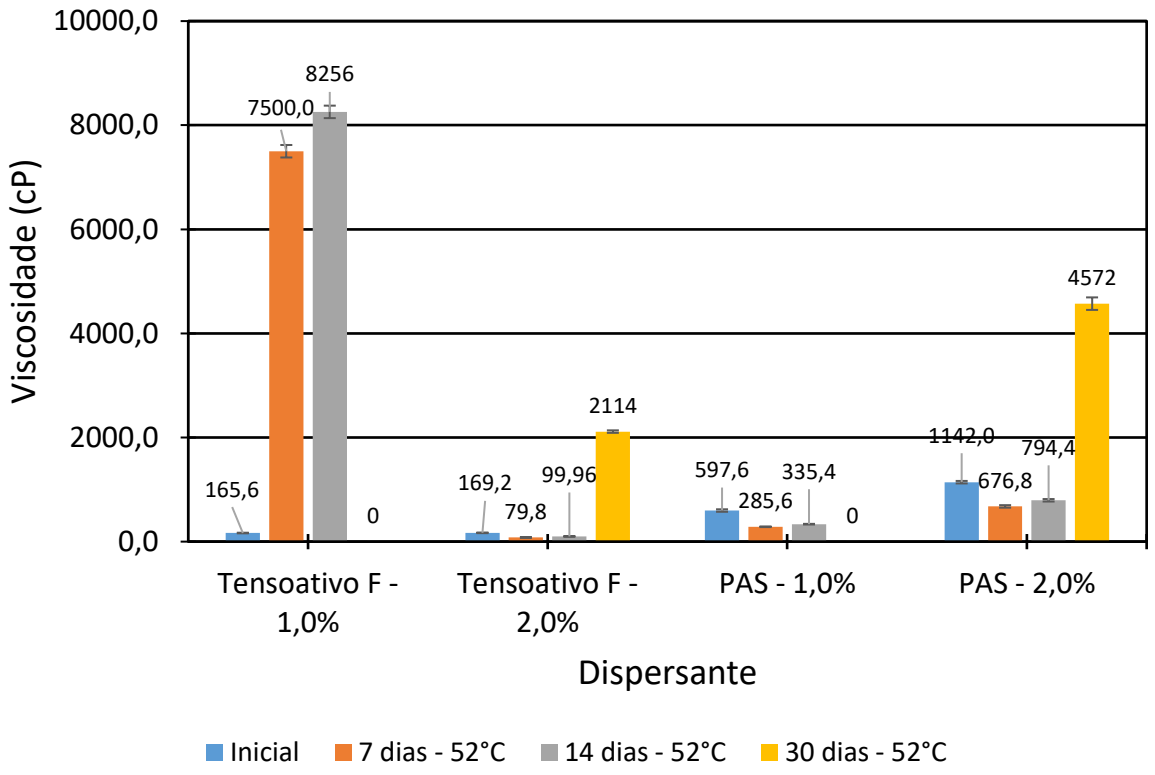


Figura 36 - Evolução da viscosidade das dispersões de F e PAS nas duas concentrações estudadas ao longo de 30 dias armazenadas a (52 ± 2) °C.



Todas as dispersões apresentavam um certo grau de separação de fases, mesmo na análise após sete dias. Todas as dispersões foram homogeneizadas com espátula antes da análise de viscosidade.

A dispersão com surfactante F a 1,0 % apresentou um comportamento distinto das outras dispersões a 25 °C. Observa-se um aumento na viscosidade com o aumento do tempo e o aspecto dessa dispersão era pastoso. Uma possível explicação para esse fenômeno pode ser a agregação das partículas. Ainda que inicialmente essa dispersão tenha apresentado uma boa fluidez, observou-se que o tamanho de partículas era mais alto e, possivelmente, com o passar do tempo em repouso, as partículas começaram a agregar, uma vez que nem todas elas estavam bem recobertas pelo surfactante. Isso é condizente com o comportamento explicado pela

equação de Stokes para a velocidade de sedimentação, conforme equação (KONTOGEORGIS e KIIL, 2016):

$$u_s = \frac{d_p^2 g(\rho_p - \rho_{meio})}{18\eta_{meio}} \qquad (22)$$

Onde u_s é a velocidade de sedimentação, em cm/s, d_p é o diâmetro da partícula, em cm, g é a aceleração da gravidade, em cm/s^2, ρ_p é a densidade das partículas e ρ_{meio} é a densidade do meio; ambas em kg/cm^3 e η_{meio} é a viscosidade do meio, em N.s/cm^2. A equação de Stokes se aplica para partículas esféricas, com movimentos lentos e em coloides diluídos, porém, podemos extrapolar esse conceito para explicar que a dispersão com surfactante F a 1,0 %, devido à sua baixa viscosidade inicial, sofreu uma grande sedimentação ao longo do tempo, formando uma pasta de alta viscosidade. O comportamento a 52 °C apresentou a mesma tendência, porém foi ainda mais pronunciado, provavelmente devido a maior temperatura, que aumenta a barreira energética (k_bT) necessária para a repulsão eletrostática. Após 30 dias, a dispersão estava tão viscosa que não foi possível medir a viscosidade.

Esse mesmo resultado descrito acima também era esperado para a dispersão com surfactante F a 2,0 %, uma vez que a viscosidade inicial dessa dispersão também era baixa. No entanto, observa-se que essa dispersão mantida a 25 °C apresentou viscosidade baixa ao longo do tempo. Além disso, o aspecto visual das dispersões mostrava uma pequena separação de fases, facilmente homogeneizável com espátula.

As duas dispersões feitas com surfactante F e mantidas a 25 °C por sete dias apresentavam um comportamento semelhante a um gel quando homogeneizadas com a espátula. Inicialmente, era preciso aplicar um pouco mais de força para misturar

a dispersão e, logo após, a viscosidade diminuía e a dispersão era facilmente homogeneizada. Uma possível explicação para esse fenômeno pode ser a tixotropia dessa dispersão e a existência de redes coloidais em regime de baixo cisalhamento, causando um aumento na viscosidade do meio e a estabilização das partículas e dos flocos de partículas (agregação reversível). Estudos mais robustos com auxílio de reômetro se fazem necessários para confirmar essa hipótese.

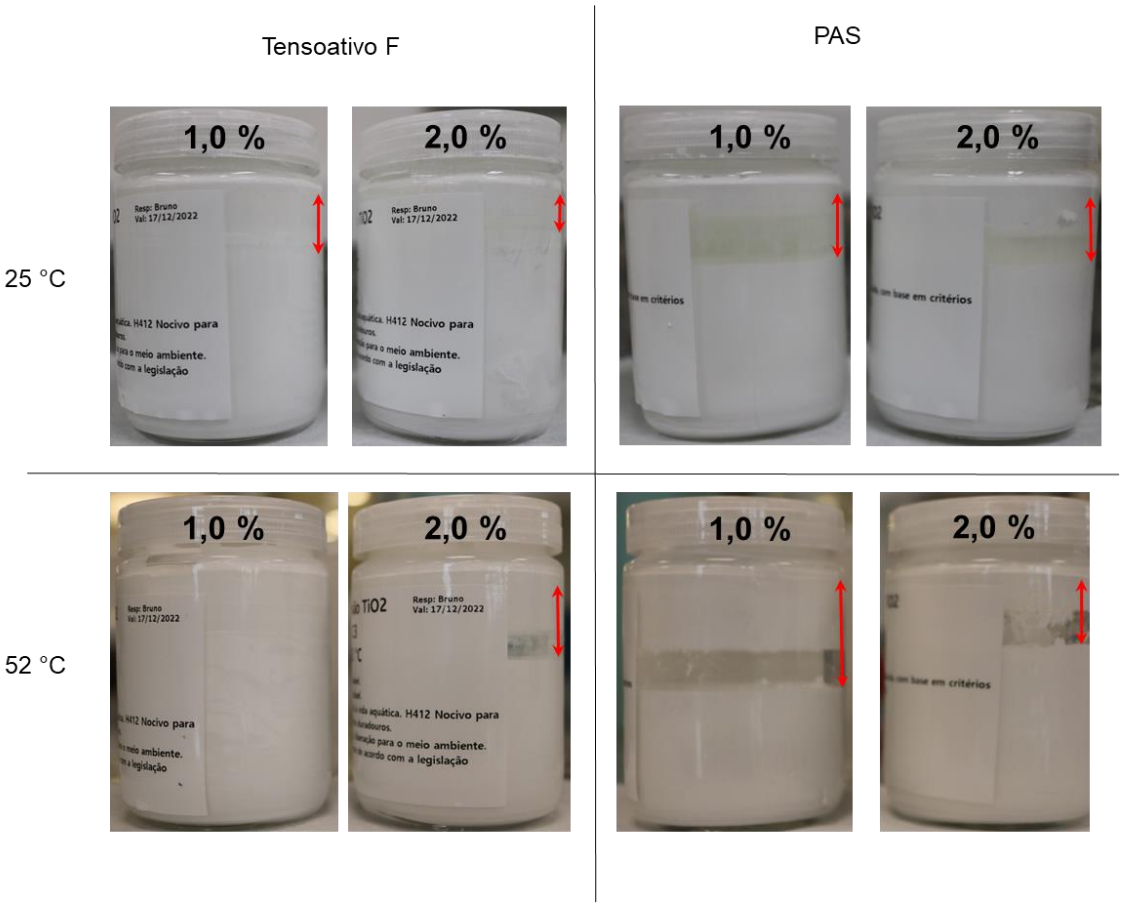
Os resultados obtidos para as duas concentrações de F mostram que a otimização do teor do dispersante é importante para garantir uma melhor estabilidade coloidal. Esse resultado pode ser correlacionado com a adsorção do tensoativo sob a superfície do pigmento. O teor de 1,0 % de surfactante F em massa provavelmente não garantiu uma cobertura da superfície suficiente para manter a estabilidade do coloide ao longo do tempo, permitindo a agregação das partículas. O teor de 2,0 % de surfactante F em massa apresenta melhores resultados de estabilidade e, possivelmente, teores maiores poderiam conferir uma estabilidade ainda maior a dispersão.

As dispersões feitas com o PAS apresentaram comportamento semelhante no ensaio a 25 °C. As duas dispersões apresentam queda de viscosidade em função do tempo e também se observa a separação de fases, facilmente homogeneizável com espátula. Uma possível explicação para essa observação pode ser a baixa adsorção de PAS ao dióxido de titânio. Como há uma baixa quantidade de polieletrólito adsorvido a superfície do pigmento, ao longo do tempo, pode haver dessorção do dispersante e uma redução do potencial de superfície. Essa redução não é suficiente para desestabilizar o sistema, porém reduz a fricção entre as partículas e então reduz a viscosidade. Assim como observado para a dispersão com o surfactante F a 1,0 % após 30 dias, a dispersão com PAS nessa mesma concentração não ficou estável

quando mantida a 52 °C por 30 dias. A dispersão PAS 1,0 % apresentou uma grande quantidade de sedimento, que não foi possível de ser homogeneizado e, por isso, não foi possível medir a viscosidade. Esses resultados indicam que a concentração de 1,0 % de dispersante não é suficiente para estabilizar um *slurry* de dióxido de titânio a 70 % de sólidos por um longo período.

A figura 37 contém as fotos das dispersões de F e PAS, a 1,0 % e a 2,0 % em massa, após o estudo de estabilidade por 30 dias a (25 ± 1) °C e a (52 ± 2) °C. As setas vermelhas indicam a separação de fases. A imagem **e** não apresenta seta pois não se observou separação de fases, uma vez que a dispersão se tornou pastosa.

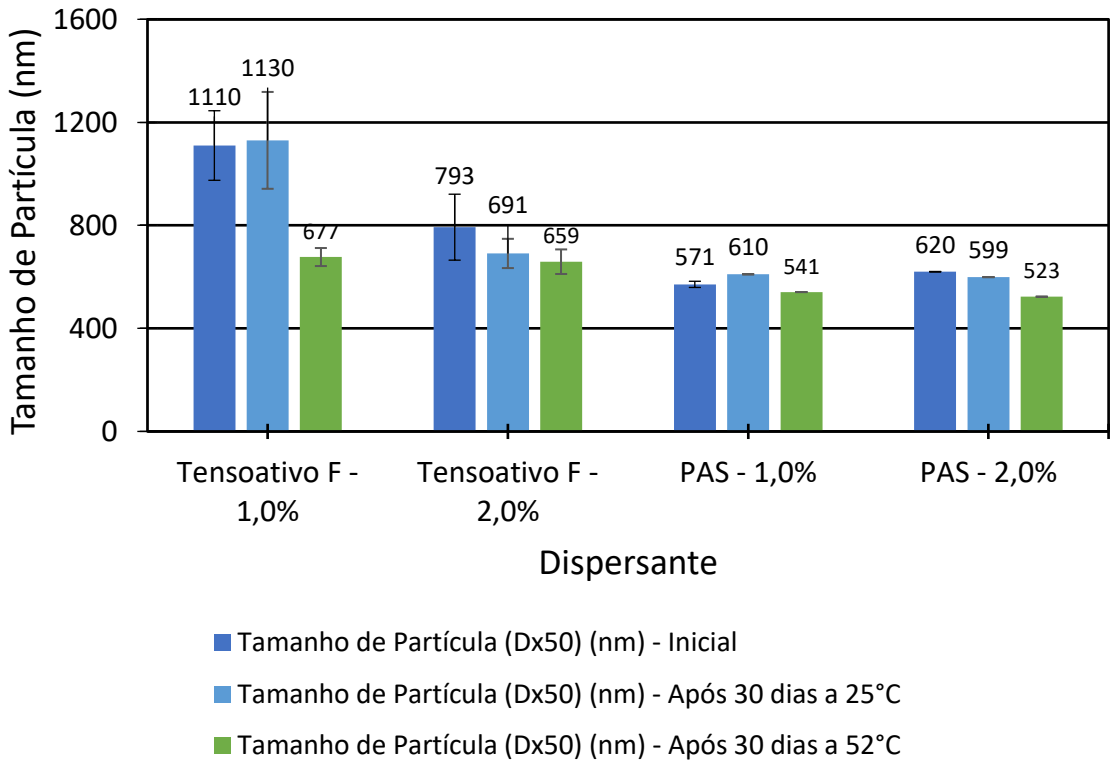
Figura 37 - Dispersões de dióxido de titânio preparadas com 1,0 % e 2,0 % de surfactante F e PAS após 30 dias mantidas a temperaturas de 25 °C e 52 °C. As setas vermelhas indicam a separação de fases.



Ainda que se tenha observado separação de fases tanto para as dispersões com o tensoativo F quanto as com o PAS, a facilidade de homogeneização indica a ocorrência de um fenômeno de floculação que, segundo a teoria DLVO, ocorre quando, a grandes distâncias, as forças de atração de van der Waals superam as forças eletrostáticas repulsivas. Nessa condição, há agregação de partículas a uma distância grande entre eles, o fenômeno chamado floculação. A floculação representa um segundo mínimo de energia e é um fenômeno reversível, como observado experimentalmente para essas dispersões.

A figura 38 contém os resultados de tamanho de partícula médio (Dx50) das dispersões de dióxido de titânio inicial comparado com os resultados após 30 dias de armazenamento a temperatura de (25 ± 1) °C e a (52 ± 2) °C.

Figura 38 - Evolução do tamanho de partícula médio (Dx50) das dispersões de dióxido de titânio com tensoativo F e PAS em diferentes temperaturas.



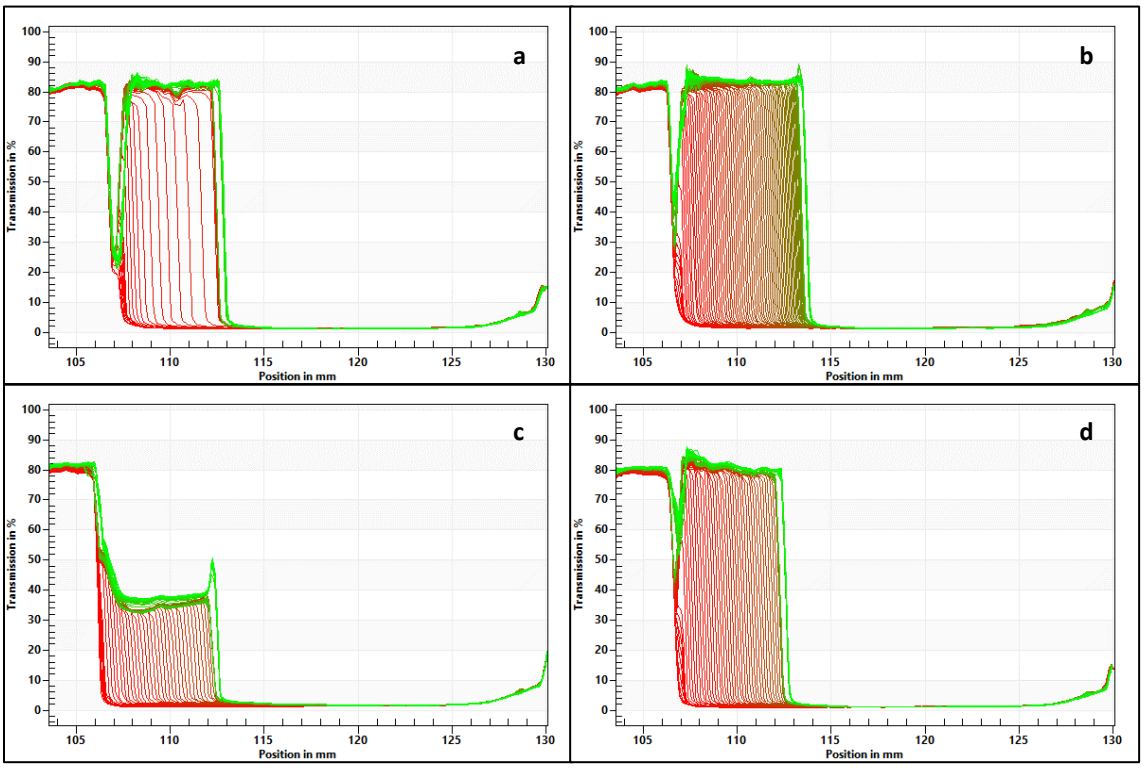
Os resultados de tamanho de partícula analisados individualmente podem gerar conclusões precipitadas sobre a estabilidade das dispersões e, por isso, a discussão levou em conta também os resultados de viscosidade e as observações sobre os aspectos das dispersões.

A evolução do tamanho de partícula das dispersões, quando comparada com os resultados iniciais, apresenta uma boa estabilidade do tamanho, sugerindo um baixo nível de agregação das partículas. No entanto, para a análise por difração de laser, as amostras foram homogeneizadas com espátula, uma vez que todas elas apresentavam certo grau de separação de fases. Além disso, a análise é feita em sistema aquoso e a amostra é muito diluída, portanto, nessas condições, é possível quebrar os flocos formados e a repulsão eletrostática devido aos dispersantes adsorvidos ao pigmento garante uma boa separação das partículas no momento da análise. Conforme discutido, as dispersões com 1,0 % em massa de dispersante não são estáveis após 30 dias a 52 °C, logo, o resultado de tamanho de partícula não reflete a estabilidade observada na prática, devido aos desvios mencionados. O resultado para as dispersões a 2,0 % mostra que, mesmo após a floculação e homogeneização, o tamanho de partícula médio mantém-se semelhante, o que é um resultado positivo para a aplicação e que também corrobora a hipótese de que se atingiu o segundo mínimo de energia, com floculação reversível.

4.3.3 Estabilidade acelerada em centrífuga analítica

A figura 39 contém os perfis de transmissão em função da posição para as amostras analisadas na centrífuga analítica. As dispersões preparadas com o tensoativo E, por apresentarem aspecto de pasta, sem fluidez, não foram avaliadas.

Figura 39 - Perfis de transmissão em função da posição das dispersões de tensoativo F e PAS a (25 ± 1) °C. a. Tensoativo F - 1,0 %. b. Tensoativo F - 2,0 %. c. PAS - 1,0 %. d. PAS - 2,0 %.

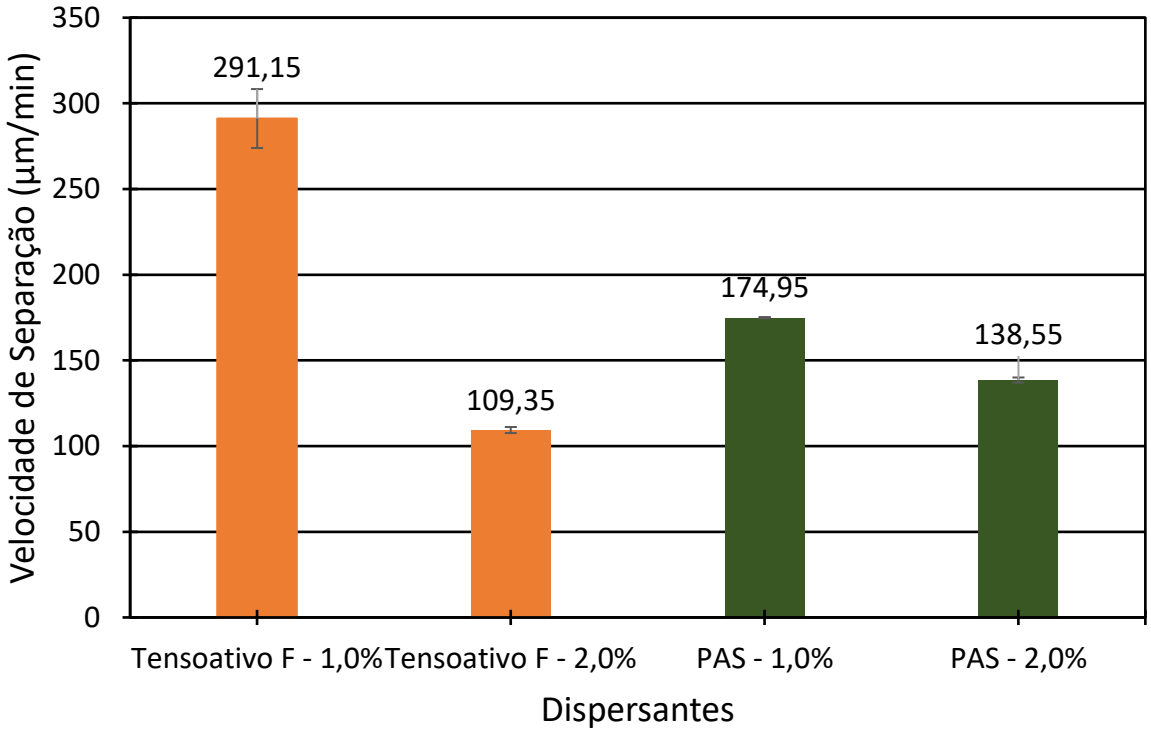


O perfil de transmissão da dispersão preparada com o tensoativo F é coerente com o que se observou no teste de estabilidade por 30 dias, uma vez que se observa uma distância maior entre as linhas da figura 39.a, indicando uma sedimentação mais rápida e menor estabilidade. O mesmo comportamento, só que de forma menos pronunciada, é observado no perfil de transmissão do PAS. Observa-se também que o perfil de transmissão para a dispersão feita com PAS a 1,0 % não apresenta a mesma porcentagem de transmissão de luz quando comparada com os outros ensaios. Isso ocorre devido a presença de pequenas partículas de dióxido de titânio dispersas, o que causa uma maior turbidez na parte superior da cubeta e reduz a intensidade de transmissão. Esse resultado é inesperado, uma vez que a dispersão feita com PAS a 1,0 % não apresentou uma estabilidade maior, porém, uma possível explicação para esse fenômeno está no fato de que o pH dessa dispersão era o mais

alto entre as amostras testadas. O pH da dispersão de PAS 1,0 % era 9,51; enquanto que o pH das outras dispersões era mais próximo de 9,0. Essa diferença de pH ocorreu na região do ponto de carga zero da alumina e, portanto, algumas partículas de dióxido de titânio provavelmente apresentavam potencial de superfície muito alto, mantendo-se suspensas mesmo sob ação da aceleração centrífuga.

O *software* SEPView® do equipamento LUMisizer® permite a determinação da velocidade de sedimentação com base no avanço dos perfis de transmissão durante a análise. Para essa determinação, foi escolhida a intensidade de transmissão a 20 % para que o *software* calculasse a velocidade de sedimentação, em µm/min. A figura 40 contém os resultados para cada uma das dispersões analisadas.

Figura 40 - Velocidade de sedimentação, em µm/min, das dispersões de tensoativo F e PAS a (25 ± 1) °C baseada na intensidade de transmissão 20%.



Os resultados de velocidade de sedimentação são coerentes com as observações experimentais do teste de estabilidade de 30 dias. A menor velocidade

de sedimentação para a dispersão com o surfactante F a 2,0 % também é inesperada, pois, considerando a equação 22 (Stokes), a menor viscosidade dessa dispersão deveria levar a uma sedimentação mais rápida. No entanto, esse resultado reforça a hipótese da existência de redes coloidais que auxiliam na estabilização das partículas de dióxido de titânio. A mesma tendência de aumento de estabilidade com o aumento da concentração do dispersante é observada no gráfico de velocidade de sedimentação. Isso pode estar relacionado com o aumento do potencial de superfície que, mesmo em uma situação em que as partículas são forçadas a se aproximar, retarda a sedimentação devido às forças eletrostáticas repulsivas.

5 CONCLUSÕES

A caracterização da partícula comercial de dióxido de titânio se mostrou essencial para a compreensão dos fenômenos de superfície observados. A análise de XPS evidenciou a presença de silício, alumínio e carbono, o que afeta as propriedades do dióxido de titânio em meio aquoso e as interações desse óxido metálico com outras moléculas. O potencial zeta das partículas sem o uso de dispersantes é menor do que a barreira energética térmica, o que sugere que a estabilidade de dispersões concentradas de dióxido de titânio depende do uso de um dispersante.

As isotermas de adsorção mostram que os surfactantes estudados apresentam uma boa afinidade com a superfície do dióxido de titânio e os modelos de adsorção sugerem que a adsorção é provavelmente dirigida por interações hidrofóbicas com regiões hidrofóbicas da superfície das partículas, que não são sensíveis às variações de pH ou aumento da força iônica do meio. Entretanto, a adsorção do tensoativo F foi mais favorecida do que a do tensoativo E independente da condição do meio. Uma possível explicação está na possibilidade de mecanismos secundários de adsorção

através de interações eletrostáticas entre o tensoativo carregado negativamente e os sítios protonados na superfície do dióxido de titânio. O CPP dos surfactantes foi calculado a fim de se elucidar o empacotamento na superfície da partícula e os resultados maiores do que 1,0 podem ser compreendidos como um empacotamento do surfactante dirigido por empilhamento π-π, o que condiz com o modelo de Freundlich, que não se restringe a formação de monocamadas.

Infere-se que a adsorção do PAS ocorre em alguns sítios protonados de alumina, ou seja, através de forças eletrostáticas. Em meio levemente básico, a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção desse polieletrólito deve ser baixa, pois os resultados sugerem que o poli(acrilato de sódio) apresenta uma baixa adsorção ao dióxido de titânio. Em meio básico pH ~ 8,0, a alumina presente na superfície do TiO_2 ainda não atingiu o ponto de carga zero e pode servir de sítio de adsorção para cargas negativas. Tanto o surfactante F quanto o PAS causaram um aumento no módulo do potencial zeta das partículas de dióxido de titânio, o que evidencia a adsorção e que também explica a melhor estabilidade de dispersões concentradas preparadas com esses dispersantes, em comparação com o surfactante E. O aumento do potencial zeta, em módulo, é maior para a dispersão feita com o PAS. Ainda que a adsorção seja mais baixa, o fato de ser um polieletrólito confere um maior potencial de superfície.

Os estudos de estabilidade com dispersões concentradas sugerem que a repulsão eletrostática é essencial para a estabilização desse coloide. O surfactante não iônico não confere estabilidade à dispersão concentrada e, ainda que a adsorção tenha sido comprovada, infere-se que a repulsão estérica não é suficiente evitar a formação de agregados de partículas. O surfactante F e o PAS conferiram uma boa estabilidade para a dispersão e, mesmo apresentando uma viscosidade mais baixa, a

dispersão com o tensoativo F não proporcionou uma sedimentação acentuada das partículas. Ainda que essa observação pareça contrária à Lei de Stokes, presume-se que o tensoativo F, na ausência de cisalhamento, favoreça a criação de redes coloidais que aumentam a viscosidade do meio e garantem a estabilização, evitando a sedimentação. Estudos mais aprofundados de reologia seriam necessários para confirmar essa hipótese. Os ensaios de estabilidade demonstraram uma boa correlação entre o método em centrífuga analítica e o método de avaliação por 30 dias a temperatura ambiente e em estufa. Os estudos indicam que o surfactante F é um bom candidato para a dispersão de dióxido de titânio em comparação com o PAS.

6 REFERÊNCIAS

ABBOTT, S. PRACTICAL SURFACTANTS HLD BASICS, 2021. Disponivel em: <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/cpp.php>. Acesso em: Agosto 2021.

ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 109-118, mar. 2015. ISSN 03787753.

ABRAHÃO, R. T. **THESIS (DOCTORATE) - STUDY ON THE DISPERSION OF TITANIUM DIOXIDE PIGMENT PARTICLES IN WATER**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 111. 2013.

ALMEIDA, V. C. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, n. 168, p. 722 - 730, 2011.

ANTONIASSI, J. L. **Dissertação de Mestrado - A Difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto de trombetas, PA**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 129. 2010.

BERTAN, D. W. **Produção e caracterização de celulose cristalinae amorfa e de partículas de quitosana para aplicação como estabilizantes de emulsões óleo-em-água**. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. Pirassununga, p. 110. 2018.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, n. 235, p. 337 - 351, 2016.

BIESINGER, M. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, 2020. Disponivel em: <http://www.xpsfitting.com/search/label/Titanium>. Acesso em: Abril 2021.

BUTLER, L. N.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Effect of Surfactant Systems on the Water Sensitivity of Latex Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 1813–1823, 2004.

CASU, M. B.; CHASSÉ, T. Photoelectron Spectroscopy Applications to Materials Science. In: GAUGLITZ, G.; MOORE, D. S. **Handbook of Spectroscopy**. Second Edition. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

CHANG, C.-W.; LIAO, Y.-C. Accelerated Sedimentation Velocity Assessment for Nanowires Stabilized in a Non-Newtonian Fluid. **Langmuir**, v. 32, n. 51, p. 13620 - 13626, 2016. ISSN DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03602.

CHIBOWSKI, S.; PASZKIEWICZ, M.; PATKOWSKI, J. ADSORPTION OF POLY(ACRYLIC ACID) ON THE SURFACE OF TiO2 IN THE PRESENCE OF DIFFERENT SURFACTANTS. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 2012. 317-324.

COSTA, J. R. C. et al. Efficient dispersion of TiO2 using tailor made poly(acrylic acid) − based block copolymers, and its incorporation in water based paint formulation. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 34 - 42, 2017.

CROLL, S. DLVO theory applied to TiO2 pigments and other materials in latex paints. **Progress in Organic Coatings**, 2002. 131 - 146.

CROLL, S. G.; TAYLOR, C. A. Hydrated alumina surface treatment on a titanium dioxide pigment: Changes at acidic and basic pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 314, p. 530 - 539 , 2007.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Second Edition. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53 - 229, 2003.

FARROKHPAY, S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2009. 24-32.

FARROKHPAY, S.; MORRIS, G. E.; FORNASIERO, D. Titania Pigment Particles Dispersion in Water-Based Paint Films. **Journal of Coatings Technology and Research**, 2006. 275–283.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2005.

FIDELES, R. A. et al. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 515, p. 172-188, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, n. 156, p. 2 - 10, 2010.

GAZQUEZ, M. J.; MORENO, S. M. P.; BOLIVAR, J. P. TiO2 as white pigment and valorization of the waste coming from its production. In: PARRINO, F.; PALMISANO, L. **Titanium Dioxide (TiO2) and Its Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2021. Cap. 9.

GOBBO, L. D. A. **Tese de Doutorado - Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 273. 2009.

HALSEY, G. D. The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption. **Advances in Catalysis**, v. 4, p. 259 - 269, 1952.

HAMDAOUIA, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 381-394, 2007.

HANS-JÜRGEN BUTT, K. G. M. K. **Physics and Chemistry of Interfaces**. [S.l.]: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.

IHS MARKIT. **Site da IHS Markit**, 2018. Disponivel em: <https://ihsmarkit.com/products/titanium-dioxide-chemical-economics-handbook.html#:~:text=Titanium%20dioxide%20is%20produced%20by,half%20of%20the%20world%20capacity.>. Acesso em: 27 Janeiro 2021.

IMAE, T.; IKEDA, K. M. A. S. The pH dependence of dispersion of TiO2 particles in aqueous surfactatnt solutions. **Colloid & Polymer Science**, v. 269, p. 43-48, 1991.

INSTITUT PASTEUR DE MONTEVIDEO. **Theory of X-Ray Diffraction - Macromolecular Crystallography School 2018**. São Carlos : [s.n.], 2018.

ISHIKAWA, Y.; AOKI, N.; OHSHIMA, H. Colloidal stability of aqueous polymeric dispersions: Effect of water insoluble excipients. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2005. 35-41.

JENKINS, R. Instrumentation. In: D. L. BISH, J. E. P. **Modern Powder Diffraction In Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 20**. Washington: De Gruyter, 1989. p. 19-43.

JONES, F. N.; NICHOLS, M. E.; PAPPAS, S. P. **Organic coatings - science and technology**. Fourth Edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2017.

KARAKAS, F.; ÇELIK, M. S. Mechanism of TiO2 stabilization by low molecular weight NaPAA in reference to water-borne paint suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 185 - 193, 2013.

KONTOGEORGIS, G. M.; KIIL, S. **Introduction to applied colloid and surface chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2016.

KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. **Surface Chemistry of Surfactants and Polymers**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2014.

KRÜSS GMBH , 2021. Disponivel em: <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/products/k100>. Acesso em: 2021.

LOOSLI, F.; STOLL, S. Effect of surfactants, pH and water hardness on the surface properties and agglomeration behavior of engineered TiO2 nanoparticles. **Environ. Sci.: Nano**, v. 4, p. 203-211, 2017.

MAKAREWICZ, E.; MICHALIK, A. Research on the Influence of the Type of Surfactant and Concentrator in Aqueous Dispersion of Pigments. **Journal of Surfactants and Detergents**, August 2013. 773-784.

MUSSELMAN, S. W.; CHANDER, S. Wetting and adsorption of acetylenic diol based nonionic surfactants on heterogeneous surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2002. 497–513.

OKUBO, T. Surface Tension of Synthetic Polyelectrolyte Solutions at the Air-Water Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, 125, n. 2, 1988. 386 - 398.

OXITENO. **Manual Descomplicado de Tecnologia de Tintas - um guia rápido e prático para formulação de tintas e emulsões**. São Paulo: Blucher, 2017.

PAN, J.; LIU, G. Facet Control of Photocatalysts for Water Splitting. In: MI, Z.; WANG, L.; JAGADISH, C. **Semiconductors for Photocatalysis**. [S.l.]: Elsevier, v. 97, 2017. p. 349 - 391.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

PREUSS, N. L. **EFEITO DOS ASPECTOS MORFOLÓGICOS DO PIGMENTO TiO2 NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE TINTAS BASE ÁGUA**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - ESCOLA DE ENGENHARIA. Porto Alegre, p. 101. 2016.

REYNOLDS JR., R. C. Principles of Powder Diffraction. In: D. L. BISH, J. E. P. **Modern Powder Diffraction In Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 20**. Washington: De Gruyter, 1989. p. 1 - 17.

ROSENBERG, E.; PANNE, U. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Atomic Emission Spectrometry (AES). In: GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 1, 2003.

SABLINSKAS, V.; STEINER, G.; HOF, M. Applications. In: GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 1, 2003. Cap. 6.

SADAO MORI, H. G. B. **Size Exclusion Chromatography**. [S.l.]: Springer, 1999.

SHEN, X. et al. A facile strategy to achieve monodispersity and stability of pigment TiO2 particles in low viscosity systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 581, p. 586 - 594, 2021.

SHIGENORI KUMAGAI, S. F. Adsorption of Nonionic Ethoxylated Surfactants on Titanium Dioxides and Their Dispersion Effect in Water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. Vol. 56, n. No. 2, p. 227 - 232, 1976.

SHIMADZU. Particle Size Distribution Calculation Method, 2021. Disponivel em: <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/lesson22.html>. Acesso em: 21 Maio 2021.

SOBISCH, T.; LERCHE, D. Thickener performance traced by multisample analytical centrifugation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 331, p. 114 - 118, 2008.

SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 123-124, p. 491-513, 1997.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, R. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 123-126, p. 213-229, November 2006.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray Diffraction - A Practical Approach**. [S.l.]: Springer Science - Business Media New York, 1998.

SWAPNA, M. V.; HARIDAS, K. R. Sonochemical Synthesis and Morphological Study of Nanocrystalline Rutile TiO2. **The Chemist - Journal of the American Institute of Chemists**, v. 88, 2015.

THE CHEMOURS COMPANY LLC. **Polymers, Light and the Science of TiO2**. [S.l.]. 2015.

THE CHEMOURS COMPANY, LLC. **Ti-Pure™ - Titanium Dioxide - Physical Properties**. [S.l.]. 2015.

THE CHEMOURS COMPANY, LLC. **Titanium Dioxide for Coatings**. [S.l.], p. 32. 2019.

TKACHENKO, N. H.; YAREMKO, Z. M.; SOLTYS, C. B. A. M. M. The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2006. 686–695.

TOUAITI, F. et al. Impact of functionalised dispersing agents on the mechanical and viscoelastic properties of pigment coating. **Progress in Organic Coatings**, 2013. 101-106.

TOUAITI, F. et al. Impact of functionalised dispersing agents on the mechanical and viscoelastic properties of pigment coating. **Progress in Organic Coatings**, 2013. 101 - 106.

TRINO, L. D. et al. Surface Physicochemical and Structural Analysis of Functionalized Titanium Dioxide Films. **Colloids and Surfaces A**, v. 546, p. 168-178, 2018.

VÖLZ, H. G. E. A. Inorganic Pigments. In: _____ **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

WAGNER, C. D. et al. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version), 2003. Disponivel em: <http:/srdata.nist.gov/xps/>. Acesso em: Abril 2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, November 2020.

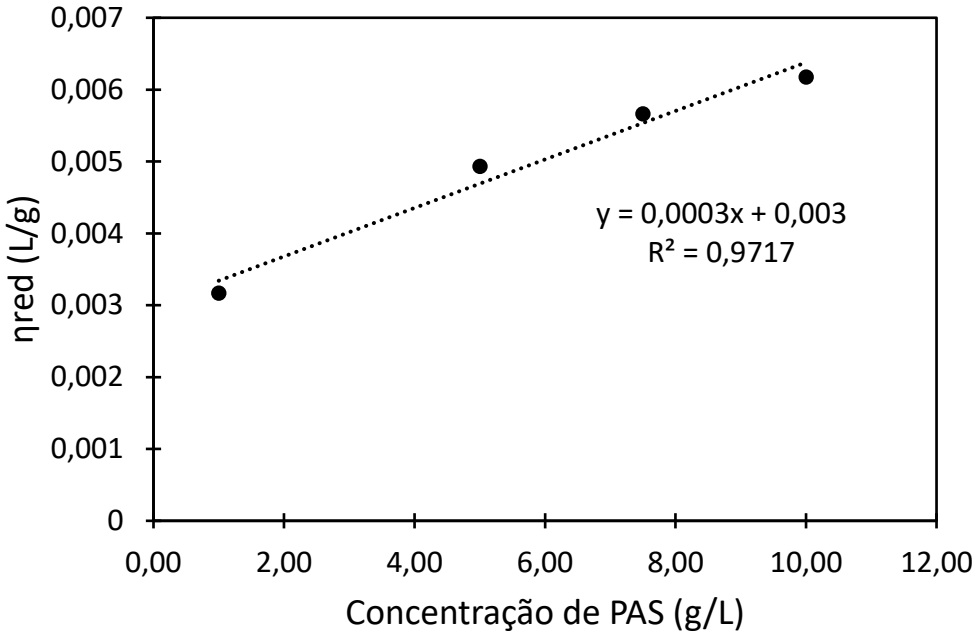
WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **Phys. Rev.**, 1921. 273 - 283.

WERNER, A. J. **Titanium dioxide pigment coated with silica and alumina**. US3437502A, 28 Mar 1968.

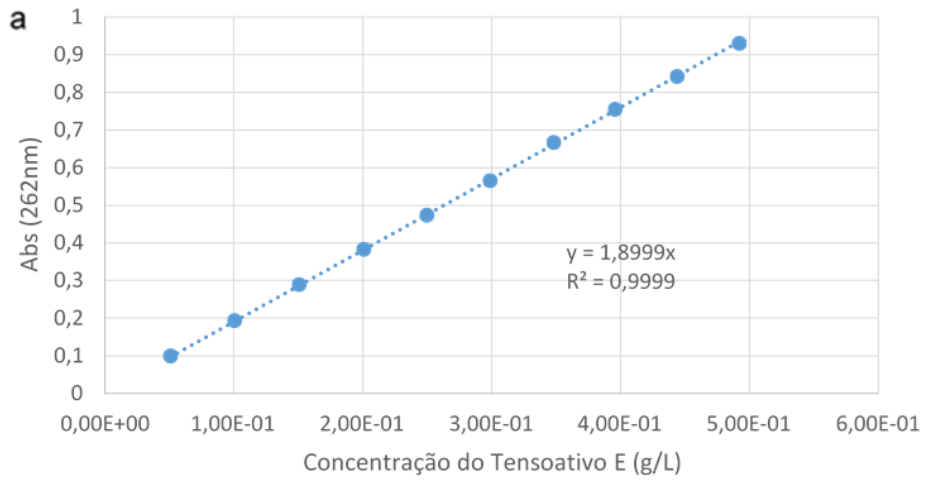
WINKLER, J. **Titanium Dioxide**. Hannover: Vincentz, 2003. ISBN 3-87870-148-9.

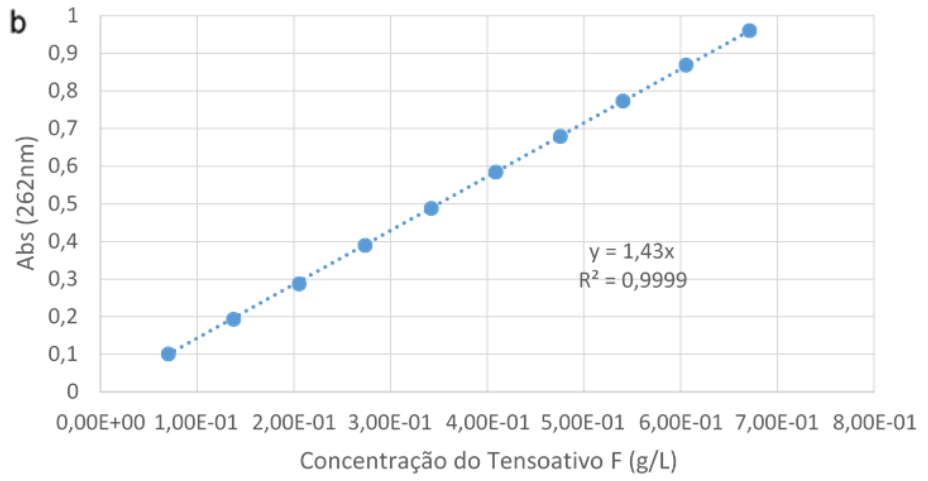
7 ANEXOS

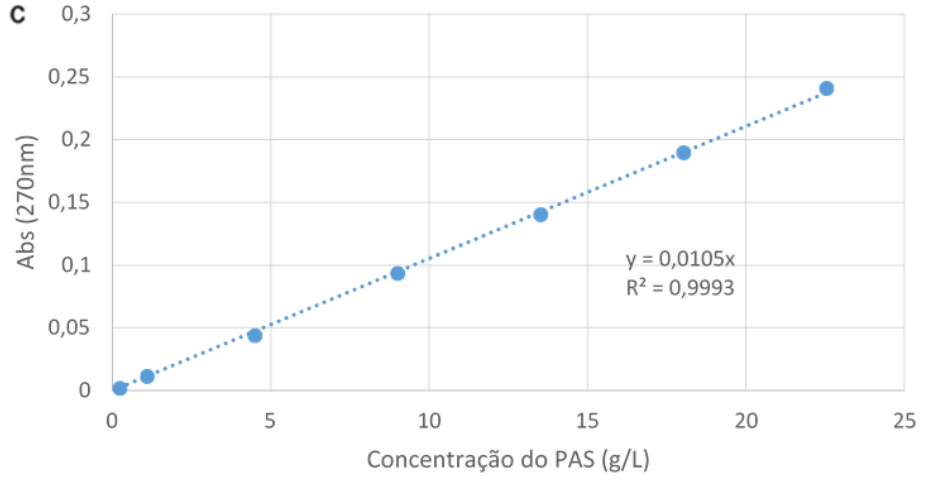
Anexo 1. Gráfico da viscosidade reduzida (L/g) das soluções da PAS em NaCl 0,3 mol/L em função da concentração de PAS em g/L para determinação de viscosidade intrínseca.



Anexo 2. Gráficos de absorbância em função da concentração, em g/L, dos dispersantes estudados (a) tensoativo E, (b) tensoativo F e (c) PAS.







SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Bruno Soares Dário
Local e data de nascimento: Osasco, São Paulo, 04/09/1991

EDUCAÇÃO

Ensino Médio: Colégio Leonardo da Vinci – Anglo (2006 – 2008)

Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade de São Paulo – São Paulo. (2010 - 2015)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Bolsista de Intercâmbio por Mérito Acadêmico no Programa de Bolsa de Intercâmbio Internacional para Alunos da Graduação da USP.
Virginia Commonwealth University (2013)

OCUPAÇÃO

Pesquisador de Assistência Técnica para o Mercado de *Coatings* na Oxiteno.
(2016 – Atual)

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Moraes, Josue & Soares Dário, Bruno & Couto, Ricardo & Pinto, Pedro & Da Costa Ferreira, Ana Maria. (2015). Antischistosomal Activity of Oxindolimine-Metal Complexes. Antimicrobial agents and chemotherapy. 59. 10.1128/AAC.01371-15.

Da Costa Ferreira, Ana Maria & De Paula, Queite & Sabino, Gustavo & Soares Dário, Bruno & Ribeiro, Grazielle & Vieira, Leda. (2013). Metal complexes based on oxindolimine ligands: antitumor and antiparasite activities.