

MODELOS EMPÍRICOS NA INVESTIGAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

Raquel Franco de Souza LIMA e Paulo Roberto Gomes BRANDÃO

¹Ph.D., Prof. Adjunta, Depto. de Geologia – UFRN – raquel @geologia.ufrn.br

²Ph.D., Prof. Titular, Depto. de Engenharia de Minas – UFMG – pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

A partir da generalização do comportamento de poucos sistemas bem caracterizados, é possível a correlação de valores de pontos isoelétricos (PIE) obtidos experimentalmente com aqueles calculados a partir de modelos, baseados na composição química de óxidos e hidróxidos sólidos. Isto possibilita extrapolações e o desenvolvimento de modelos empíricos para predição de valores de pontos de carga zero (PCZ) de espécies desconhecidas ou pouco estudadas, fornecendo a base teórica para a interpretação de resultados experimentais. Neste trabalho são apresentadas e discutidas três correlações baseadas em dados da literatura e na utilização de modelos, que permitem o estabelecimento de limites para o comportamento de superfícies reais de óxidos e hidróxidos imersos em água: a equação de Parks, a equação de Yoon e o modelo de Butler and Ginley. Exemplos de interesse são apresentados.

INTRODUÇÃO

O papel da fase sólida nos fenômenos da interface sólido-líquido

As propriedades dos minerais dependem de sua composição química e estrutura. No que se refere aos processos físico-químicos de separação mineral, é necessário correlacionar conhecimentos relativos à composição química e estrutura cristalina dos sólidos aos fenômenos que ocorrem na interface sólido-solução aquosa. Na literatura disponível, vários tipos de estudos podem ser encontrados que correlacionam algum tipo específico de propriedade dos óxidos sólidos, aos fenômenos que ocorrem nestas interfaces. Para efeito de sistematização, estes estudos podem ser divididos em três grupos relacionados a seguir, com seus respectivos exemplos:

(a) materiais de composição química similar, com estruturas cristalinas e propriedades superficiais

diferentes - Healy et al (1966) prepararam uma série de óxidos de manganês de estrutura cristalina e estequiometria variáveis, tendo constatado um aumento do PCZ de 1,5 para forma amorfa $\delta\text{-MnO}_2$, para 7,3 para a forma cristalina mais bem definida $\beta\text{-MnO}_2$, o que levou à interpretação destas diferenças em termos do empacotamento atômico dos óxidos investigados. Smolik et al. (1966) relacionaram as propriedades cristalográficas dos polimorfos cianita, sillimanita e andaluzita às propriedades superficiais destes aluminossilicatos.

(b) materiais de composições químicas, estrutura cristalina e propriedades superficiais diferentes - Este grupo se refere a trabalhos de compilação de dados (Parks, 1965; Parks, 1967; Butler and Ginley, 1978; Yoon et al., 1979), nos quais são apresentadas equações que visam correlacionar o PCZ de óxidos e hidróxidos de composições variáveis, e que incluem parâmetros de entrada que levam em consideração as variações encontradas na superfície de cada óxido sólido em função de diferentes composições e estruturas cristalinas.

(c) materiais de mesma estrutura cristalina, com composições químicas e propriedades superficiais diferentes - Kittaka and Morimoto (1980) investigaram PIE (pontos isoelétricos) de óxidos metálicos binários de composições químicas diversas, porém com a estrutura do espinélio, e relacionaram PIE's caracteristicamente baixos ao grau de inversão de espinélios. Ardizzone and Formaro (1988) estudaram PCZ's de ferritas de cobalto, atribuindo PIE's baixos a defeitos na superfície decorrentes da substituição de Fe por Co no óxido. Em ambos os trabalhos, valores calculados com base nas correlações encontradas na literatura (citadas em b), foram utilizados para a discussão e interpretação dos resultados experimentais obtidos.

Os estudos selecionados para detalhamento neste trabalho são os citados no grupo (b), os quais introduzem modelos empíricos que permitem o estabelecimento de limites para o comportamento de superfícies reais de óxidos e hidróxidos imersos em

água: a equação de Parks, a equação de Yoon e o modelo de Butler and Ginley.

CÁLCULO DO PONTO DE CARGA ZERO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

A equação de Parks

Parks (1965) resumiu dados existentes em trabalhos publicados por cerca de três décadas, sobre os pontos de carga zero (PCZ) de óxidos e hidróxidos sólidos. Em sua revisão, o autor discute os detalhes sobre a preparação e caracterização das amostras, métodos de medida e condições experimentais, detendo-se na discussão das variáveis que afetam o PCZ, tais como os efeitos da carga do cátion, hidratação, impurezas, não estequiometria, defeitos estruturais, semicondutores, número de coordenação e efeitos do campo cristalino. Baseado nesta extensa pesquisa, Parks (1965, 1967) tentou correlacionar pontos isoelétricos conhecidos com composição dos respectivos sólidos, e prever valores de PZC para casos nos quais não houvessem medidas disponíveis. Ao derivar sua equação, Parks assumiu que o equilíbrio entre sítios de superfície positivos e negativos é estabelecido pela reação



onde M refere-se ao metal na superfície do sólido.

Como resultado, foi desenvolvida uma equação relacionando o ponto de carga zero à razão existente entre a carga e o raio do cátion (Z/R). A **Figura 1** mostra a relação existente entre IEPS (PCZ) e Z/R.

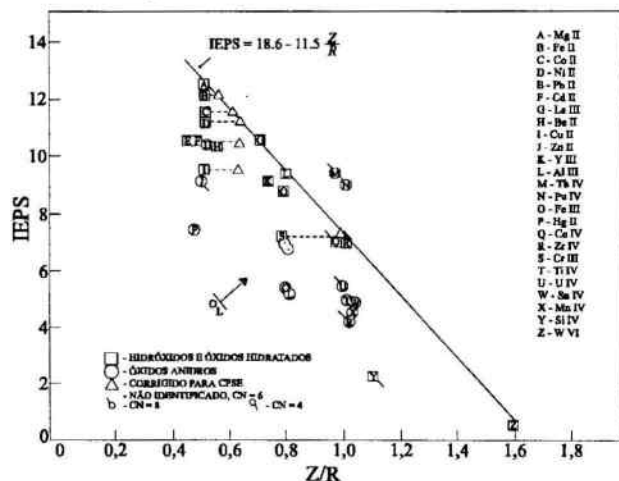


Figura 1 - A relação entre IEPS e Z/R (Parks, 1965).

Examinando os dados de PCZ's à procura de tendências esperadas com a variação da relação tamanho e carga do cátion, Parks verificou que um modelo eletrostático simples não poderia ser aplicado por várias razões, a saber efeitos do campo cristalino e o exato estado de hidratação dos sólidos. Para contornar o problema, em um primeiro momento Parks determinou constantes para diferentes estados de hidratação e número de coordenação do óxido correspondente. A equação foi reescrita para levar em consideração o CFSE e trazer os pontos de todos os óxidos dos metais de transição para a linha reta que representa a equação. Assumindo que hidroxocomplexos outros que não as duas espécies monovalentes H^+ e OH^- não desempenhem um papel significativo como íons determinadores de potencial, Parks derivou a seguinte relação entre o ponto de carga zero de um óxido ou hidróxido, a carga ou estado de oxidação do cátion e seu raio:

$$PCZ = 18.65 - 11.5 \left[\left(\frac{Z}{R} \right) + 0.0029C + a \right] \dots (2)$$

onde Z corresponde à carga do cátion, $R (= r_+ + 2r_o)$ representa a soma do raio do cátion r_+ com o diâmetro do íon oxigênio em ângstroms $2r_o$, C é a correção para a estabilização do campo cristalino da ligação M-OH e a engloba as correções combinadas para número de coordenação e estado de hidratação.

O termo (Z/R) é uma medida da energia repulsiva entre o cátion de raio r^+ , e carga Z, e o próton do grupo MOH, do qual é separado pelo diâmetro do íon oxigênio. Por outro lado, como a ligação M-OH para os íons dos metais de transição é estabilizada pela influência do campo elétrico associado com os íons oxigênio coordenando M^{n+} na estrutura eletrônica do cátion, introduz-se o termo C (medida da energia de estabilização do campo cristalino). A constante empírica a, para cada número de coordenação, está relacionada à energia atrativa de Coulomb entre o grupo de íons oxigênio e o próton do grupo MOH.

A **Figura 2** mostra a relação entre IEPS (PCZ) e $(Z/R)_{eff}$, ilustrando as correções para os efeitos do campo cristalino, coordenação e hidratação.

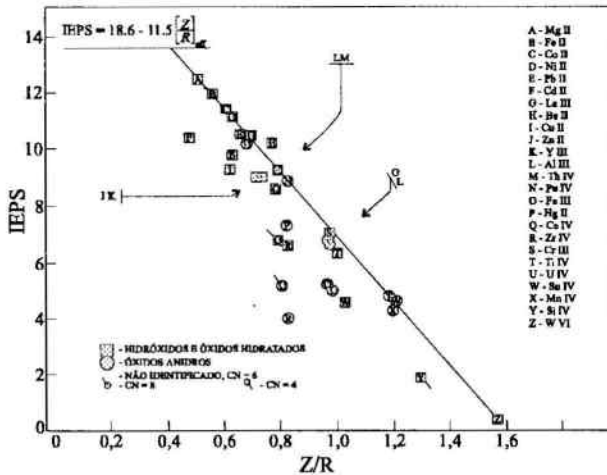


Figura 2 - A relação entre IEPS e (Z/R) , ilustrando as correções para efeitos do campo cristalino, número de coordenação e estado de hidratação (Parks, 1965).

Para compostos com carga intrínseca desprezível, é possível uma abordagem mais quantitativa. Para óxidos, silicatos ou fosfatos mistos não alterados, Parks propôs que em um sistema desprovido de eletrólitos específicos outros que não os íons determinadores de potencial, o PCZ é aproximadamente a média dos PCZ's dos seus óxidos componentes, pesados em uma base atômica (catiónica). A equação formulada por Parks é dada por

$$PCZ = \frac{\sigma_i}{K} + \sum_{i=1}^n f_i PCZ_i \dots \quad (3)$$

sendo $K = \frac{RT}{F} \frac{\epsilon \kappa}{4\pi} \dots \quad (4)$

na qual PCZ_i é o PCZ do óxido componente i ; f_i é a fração atômica de cada tipo de sítio hidroxilado presente na superfície; σ_i é a carga estrutural intrínseca; ϵ é a constante dielétrica apropriada; κ é a espessura recíproca da dupla camada elétrica à volta do sólido; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta; F é a constante de Faraday.

Na ausência de σ_n , o PCZ parece, de acordo com essa aproximação, ser simplesmente a média ponderada dos PCZ's dos óxidos componentes.

Substituindo a equação (2) em (3), é obtida a forma:

$$PCZ = \frac{\sigma_i}{K} + 18.65 - 11.5 \sum_{i=1}^n f_i \left[\left(\frac{Z}{R} \right) + 0.0029C + a \right] \dots (5)$$

O modelo de Butler and Ginley

No modelo de Butler and Ginley (1978), os valores do pH do PCZ são função das eletronegatividades de

Mulliken dos elementos componentes de óxidos semicondutores. Verifica-se, de acordo com a Figura 3, que uma correlação linear entre os dois parâmetros vale para óxidos diferentes, tornando-se o pH do PCZ progressivamente mais ácido com o aumento da eletronegatividade.

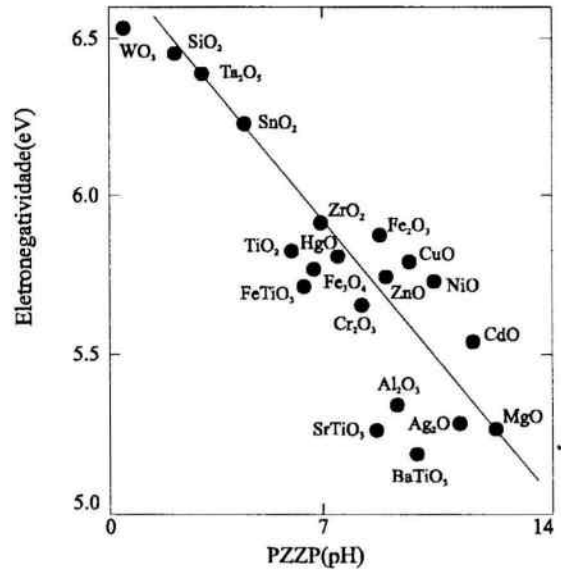
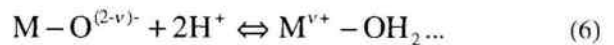


Figura 3 - Relação entre o pH no qual o potencial zeta é zero (pzzp) e a eletronegatividade calculada para o sólido semicondutor, em eV. A linha é traçada a partir dos dados e apresenta uma inclinação de 0.12 eV/pH (Butler and Ginley, 1978)

A equação de Yoon

Yoon et al. (1979) propuseram uma nova versão da equação de Parks, utilizando o princípio eletrostático de valência de Pauling. Nesta versão da equação de Parks (1965), não são incorporados os termos de correção para levar em consideração os números de coordenação do cátion, e utiliza-se a distância média metal-oxigênio de um cristal, em lugar dos raios iônicos tabulados por Parks.

Em derivando sua equação, Yoon et al. consideraram o seguinte mecanismo de carga



no qual M é o íon metálico na camada superficial e v é a valência da ligação com o íon oxigênio. A equação pode ser utilizada como uma equação geral para prever o PZC, seja o óxido simples ou composto e pode ser escrita como

$$PCZ = \frac{\sigma_i}{K} + 1843 - 5312 \sum_{i=1}^n f_i \left(\frac{v}{L} \right)_{eff} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n f_i \log \left(\frac{2-v}{v} \right) \dots (7)$$

que é função da carga estrutural intrínseca (σ_i), a fração atômica de cada cátion na superfície (f_i), a valência da ligação ν (a carga formal do cátion dividida pelo seu número de coordenação) e L , que corresponde à distância total M-H⁺ (equivalente à soma do comprimento médio da ligação Metal-O no interior do cristal com a distância O-H no gelo). Na equação (7), a energia de estabilização do campo cristalino (CFSE) é considerada no termo $(\nu/L)_{eff}$, que é calculado a partir de $(\nu/L)_{eff} = (\nu/L) + 5,61 \times 10^{-4} C$, onde a quantidade $5,61 \times 10^{-4} C$ é considerada como a mudança efetiva em (ν/L) necessária para a correção da contribuição do CFSE.

A **Figura 4** mostra a relação existente entre (ν/L) e $PZC + \frac{1}{2} \log (2-\nu/\nu)$, para sólidos de CFSE zero, enquanto que a **Figura 5** mostra a relação entre $(\nu/L)_{eff}$ e $PZC + \frac{1}{2} \log (2-\nu/\nu)$, para sólidos com CFSE diferente de zero, ilustrando as correções para os efeitos do campo cristalino. Pode-se inferir que a relação linear demonstrada em ambas as figuras, embora com algumas exceções, valida o uso da equação (7) para estimar o PCZ de muitos óxidos e hidróxidos com relativa exatidão.

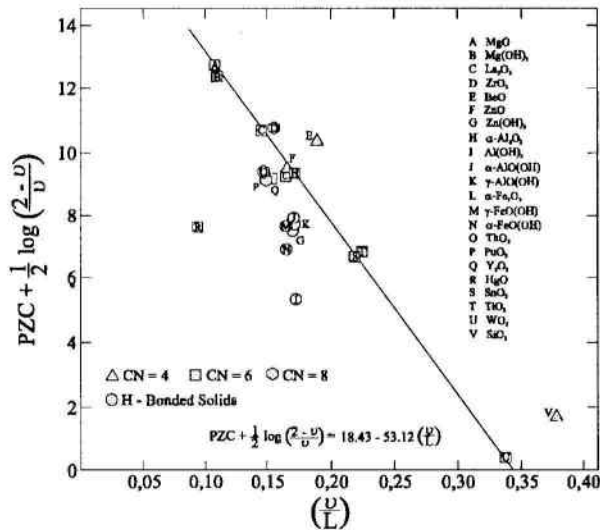


Figura 4 - [PZC + 1/2 log (2 - v/v)] em função de (ν/L) para sólidos de CFSE zero (Yoon et al., 1979).

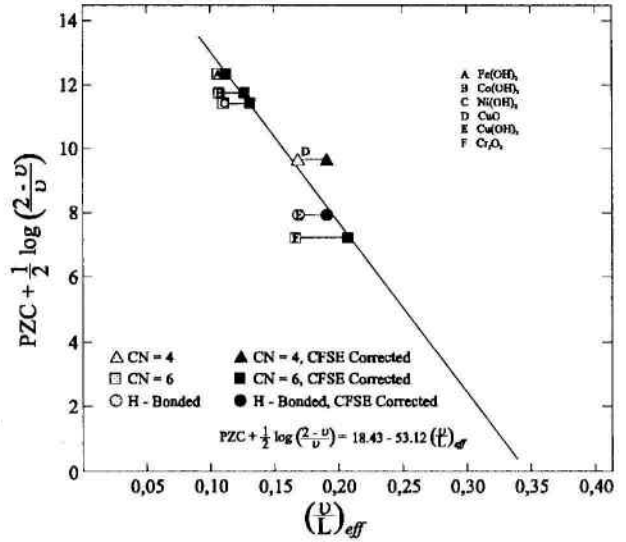


Figura 5 - [PZC + 1/2 log (2 - v/v)] em função de $(\nu/L)_{eff}$ para sólidos de CFSE diferente de zero (Yoon et al. 1979).

Avaliação dos modelos

A magnetita é um óxido duplo, de composição química Fe₃O₄, com estrutura do espinélio, com os fons Fe³⁺ em interstícios tetraedrais (sítios A), enquanto que Fe²⁺ e Fe³⁺ compartilham os interstícios octaédrais (sítios B), tratando-se de um espinélio inverso. A **Tabela I** apresenta os PCZ's calculados para a magnetita, usando os modelos de Parks, Butler and Ginley e Yoon et al. Estes dados podem ser comparados com o valor experimental de 6,5 obtido por Iwasaki et al. (1965), que determinaram este valor utilizando-se de medidas de microeletroforese.

Tabela I – PCZ experimental e calculado para magnetita

PCZ			
Calculado			Experimental
Parks (1965)	Butler and Ginley (1978)	Yoon et al. (1979)	Iwasaki et al. (1965)
7,12	7,0	9,14	6,5

Os valores calculados de PCZ utilizando a equação de Parks e o modelo de Butler and Ginley se aproximam razoavelmente do resultado experimental, enquanto que o valor calculado pela equação de Yoon et al. difere dos anteriores por pelo menos duas unidades de pH. Essa tendência da obtenção de valores mais elevados em relação aos outros dois modelos, quando da utilização da equação de Yoon et al., é também observada por Ardizzone and Formaro (1988) em sua pesquisa sobre ferritas de cobalto, e Lima (1999) em investigação sobre espinélios diversos de configuração tanto normal como inversa.

A **Tabela II** apresenta os PCZ's experimentais e calculados para aluminossilicatos (polimorfos do

Al_2SiO_5), conforme apresentado por Yoon et al. (1979). Embora os resultados tabelados sejam muito próximos, não apresentando diferenças significativas, os valores de $(v/L)_{eff}$ para as ligações Si-O utilizados para cálculos foram modificados por um fator de 0,82, devido ao fato de o PCZ do SiO_2 predito pela equação (7) desviar-se consideravelmente do valor experimental (Yoon et al., p. 492).

Tabela II – PCZ experimental e calculado para aluminossilicatos (modificado de Yoon, 1979)

Minerais Al_2SiO_5	PCZ			
	Calculado		Experimental	
	Parks (1965)	Yoon et al. (1979)	Smolik et al. (1966)	Choi & Oh(1965)
Cianita	7,4	7,3	7,9	6,9
Sillimanita	-	6,5	7,2	5,2
Andalusita	6,4	5,6	6,8	6,0

Se o valor de 9,14 calculado para o PCZ da magnetita utilizando a equação de Yoon et al. (**Tabela I**), for multiplicado pelo mesmo fator de correção de 0,82, o resultado (7,49) aproxima-se dos resultados obtidos através dos outros dois modelos.

CONCLUSÕES

Conclui-se do exposto que, apesar de os modelos teóricos apresentados serem de extrema utilidade na interpretação de resultados experimentais, por permitirem o estabelecimento de limites para o comportamento de superfícies reais de óxidos e hidróxidos em ambiente aquoso, o modelo de Yoon et al. deve ser utilizado com as devidas correções.

REFERÊNCIAS

- Ardizzone, S. and Formaro, L. Surface Defectivity and $pH_{p.z.c.}$ of Cobalt Ferrous Ferrites. *Colloids and Surfaces*, V.34, p. 247-254, 1988.
- Butler, M. A. and Ginley, D. S. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Tech.*, V.125(2), p. 228-232, 1978.
- Choi, H. S. e Oh, J. H. Surface Properties and Floatability of Kyanite and Andalusite – Correlation Between the Surface Properties of Aluminum-silicate Minerals and their Crystal Structure (1st report). *Nippon Kogyoo Kaishi*, V. 81(927), p. 614-620, 1965.
- Healy, T.W., Herring, A.P. and Fuerstenau, D.W. The Effect of Crystal Structure on the Surface Properties of a Series of Manganese Dioxides. *J. Colloid Interface Sci.*, V.21, p. 435-444, 1966.
- Iwasaki, I., Cooke, S.R.B., and Kim, S.K. Some Surface Properties and Flotation Characteristics of Magnetite. *Transaction - Society of Mining Engineers-AIME*, V. 223, p.113-120, 1962.
- Kittaka, S. and Morimoto, T. Isoelectric Points of Metal Oxides and Binary Metal Oxides having Spinel Structure. *J. Colloid Interface Sci.*, V.75(2), p. 398-403, 1980.
- Lima, R.F.S. The Effect of Chemical Composition on the Electrokinetic Properties and Floatability of Chromite. Ph.D. Thesis, Tohoku University, Japão, 1999.
- Parks, G.A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.*, V.65, p. 177-198, 1965.
- Parks, G.A. Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals. *Advan. Chem. Ser.*, V.67, p. 121, 1967.
- Smolik, T. J., Harman, and Fuerstenau, D. W. Surface Characteristics and Flotation Behavior of Aluminossilicates. *Trans. AIME. Society of Mining Engineers*. December, p. 367-375, 1966.
- Yoon, R.H., Salman, T. and Donnay, G. Predicting Points of Zero Charge of Oxides and Hydroxides. *J. Coll. Interface Sci.*, V.70(3), p. 483-493, 1979.