

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Determinação de propriedades superficiais da argila montmorilonita em
suspensão aquosa de PVA com diferentes graus de hidrolise.**

Relatório Final de Estágio (disciplina QMC 5510)

ALUNO: WILSON JOSÉ PINTO DA SILVA JÚNIOR

ORIENTADOR: Dr. NITO ANGELO DEBACHER

Florianópolis, setembro de 2006

... não se pode tentar mais nada do que estabelecer o princípio e a direção de uma estrada infinitamente longa. A pretensão de qualquer plenitude sistemática e definitiva seria, no mínimo, uma auto-ilusão. Aqui, a perfeição só pode ser obtida pelo estudante individual no sentido subjetivo, de que ele comunica tudo quanto conseguiu ver.

George Simmel

Agradecimentos

Aos meus pais por terem proporcionado e incentivado na minha vida, uma ótima oportunidade de crescer e me desenvolver como um ser humano consciente e realizado.

A minha mulher Luciene e meu filho Cauã, por terem suportado a ausência e os momentos difíceis, sem nunca deixar de estar ao meu lado.

Aos meus avôs por terem sido inspiração da minha carreira e por terem sido os grandes realizadores destes sonhos.

Ao professor Nito, pela oportunidade, pela orientação e principalmente pela confiança que depositou em mim. Sem ele nada disso teria sido possível.

A amiga Taís, que foi fundamental na realização de medidas experimentais e me ensinou muita coisa e a Carla, que acompanhou e orientou minha jornada pelo laboratório.

Aos amigos Eduardo, Adriana, Juan e Renato, companheiros de laboratório que muitas vezes incentivaram e ajudaram a relaxar com boas risadas.

A todos os companheiros da UFSC, que já terminaram ou que ainda vão terminar o curso.

ÍNDICE GERAL

1.- INTRODUÇÃO	8
1.1 – Argilas	8
1.1.1 – Montmorilonita	9
1.2 – Polímeros	10
1.3 – Álcool Polivinílico (PVA)	12
1.4 – Viscosimetria	14
1.5 – A Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta	16
1.5.1 – A Dupla Camada Elétrica	17
1.5.2 – A Importância do Potencial Zeta	18
1.6 – Tensão Superficial	18
2. OBJETIVOS	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 – Reagentes	22
3.2 – Metodologia	22
3.2.1 – Preparação das Argilas	22
3.2.2- Preparação das Amostras	23
3.2.2.1 – Tensão Superficial	23
3.2.2.2- pH	24
3.2.2.3- Viscosidade e Massa Molar	24
3.2.2.4- Potencial Zeta	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 – Viscosidade e Massa Molar	28
4.2 – Tensão Superficial	33
4.3 – Potencial Zeta	37
4.3.1- Medidas de Soluções Argila + Polímero	38
4.3.2- CTABr	40
5.CONCLUSÃO	42
6.BIBLIOGRAFIA	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de “folhas” de minerais.	9
Figura 2. Efeito Baralho.	9
Figura 3. Estrutura da esmectita.	10
Figura 4. Esquema da síntese do PVA hidrolisado.	12
Figura 5. Esquema da Dupla Camada Elétrica.	17
Figura 6. Superfície de um líquido em equilíbrio com seu vapor.	19
Figura 7: Orientação na superfície	20
Figura 8. Exemplo de parábola obtida ao “plotar” Velocidade Eletroforética <i>versus</i> Profundidade.	26
Figura 9. Velocidade na célula observada <i>versus</i> função da profundidade ($x-x^2$).	26
Figura 10. Viscosidade Reduzida <i>versus</i> Concentração de Polímero	32
Figura 11. Exemplo da tensão superficial do PVA Celvol 325 e cálculo da diferenças de tensão	33
Figura 12. Variação do pH em função da concentração de polímero	36
Figura 13. Variação da Tensão superficial em função do pH na concentração de 0,01 % (m/m) de M26-88.	37
Fig. 14. Potencial Zeta da montmorilonita <i>versus</i> pH da suspensão	38
Figura 15. Potencial Zeta do C 203 <i>versus</i> sua concentração (Grau de Hidrólise: $99,0 \pm 1,0$).	39
Figura 16. Potencial Zeta do Mowiol 3-98 <i>versus</i> sua concentração (Grau de Hidrólise: $98,0 \pm 0,4$).	39
Figura 17. Potencial Zeta do C 325 <i>versus</i> sua concentração (Grau de Hidrólise: $98,0$).	40
Figura 18. Potencial Zeta <i>versus</i> Concentração de CTABr	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Esquema de cálculos para massa molar	16
Tabela 2- Agentes tensoativos	20
Tabela 3 – Volumes em mL para a solução Branco e Solução com argila nas medidas de Tensão Superficial	23
Tabela 4 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA PJ	28
Tabela 5 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M26-88	28
Tabela 6 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M3-98	29
Tabela 7 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M10-98	29
Tabela 8 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M4-88	29
Tabela 9 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 325	30
Tabela 10 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 203	30
Tabela 11 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 203-S	30
Tabela 12 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 107	31
Tabela 13 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA HA70	31
Tabela 14 – Valores de Viscosidade Intrínseca e de Massa Molar Média	32
Tabela 15 – Polímeros – a relação do grau de hidrólise e tensão superficial	34

Resumo

Neste trabalho foram estudados sistemas que usam a combinação polímero-argila e suas propriedades de viscosidade, tensão superficial e potencial zeta.

Fez-se variações de concentração de polímero verificou-se a diferença de valores de tensão superficial. A argila adsorveu com mais eficiência os PVA's com maior grau de hidrólise.

Estudando-se a variação de pH, observou-se o aumento da tensão superficial e a exposição dos grupos OH^- que facilitam a interação com a água. Essa influência pôde ser observada nos dois casos apresentados, uma solução de água-PVA e outra de água-PVA-Argila.

Variando na solução a quantidade de cargas negativas (em forma de OH^-) observou-se que a diferença de potencial aumenta entre a dupla camada elétrica e o seio da solução e aumentando as cargas positivas na solução ajudamos a neutralizar as cargas da argila. Dessa forma, houve uma diminuição da diferença de potencial entre a dupla camada elétrica e o seio da solução.

Fazendo a adição de um polímero não iônico a uma mistura água-argila, verificamos a diminuição do potencial zeta devido ao efeito chamado neste trabalho de “camuflamento de cargas” que ocorre quando o polímero é adsorvido pela argila, criando uma “camada” sobre a superfície diminuindo a efetividade da dupla camada elétrica.

Não se pesquisou a estabilidade do colóide. No entanto foi possível observar que o aumento da concentração do polímero diminui a quantidade de argila suspensa na solução devido a formação de um hidrogel que “encapsulou” as partículas de mineral.

1.INTRODUÇÃO

Por que usar sistemas de polímeros e argila?

- Podem ser utilizados como adesivo de baixo custo capaz de se fixar a termoplásticos;
- São usados na indústria de perfuração de poços de petróleo e gás natural como aditivo dos fluidos lubrificantes;
- Modificam propriedades tais como módulo, dureza, estabilidade térmica, isolamento elétrico, opacidade e brilho em materiais poliméricos;
- Pode ser utilizado no tratamento de efluentes em substituição ao cloreto férrico e ao cloreto de alumínio como agente de floculação entre várias outras utilizações.

1.1. Argilas

A argila se origina da desagregação de rochas que comumente contém feldspato, por ataque químico (por exemplo, pelo ácido carbônico)¹ ou físico (erosão, vulcanismo), que produz a fragmentação em partículas muito pequenas.

Normalmente as jazidas são formadas pelo processo de depósito aluvial, ou seja, as partículas menores (e, portanto mais leves) são levadas por corrente de água e depositadas no lugar onde a força hidrodinâmica já não é suficiente para mantê-las em suspensão.

As argilas assim geradas são chamadas de secundárias, já que a argila primária permanece no local onde se originou, sendo este o caso da formação das jazidas de caulino.

Num processo inverso, de litificação, a argila pode se transformar em rocha sedimentar se um depósito de argila for desidratado e submetido à compactação (normalmente pela pressão de camadas superiores), dá origem a rochas clásticas mais finas (lutitos ou pelitos)

¹ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{HCO}_3 + \text{H}^+_{(\text{aq})}$

cujos exemplos podemos citar: os folhelhos², que se apresentam bem estratificados, e os argilitos³, que possuem pouca ou nenhuma estratificação.

As argilas são agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas. Cada lâmina mede 10Å, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão lâminas. Se pudessem ser espalhadas uma ao lado da outra, as lâminas presentes em 1 g de argila ocupariam área de 750 m². Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado de dispersão – a separação das lâminas aumenta sua área de superfície exposta com as cargas atraindo as moléculas de água. Na figura 1 verificamos a configuração de uma lâmina de montmorilonita. Na figura 2, ao lado, observamos o efeito baralho de cartas.

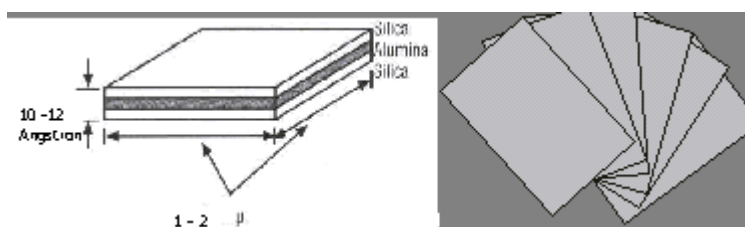


Figura 1 – Esquema de “folhas” de minerais Figura 2 – Efeito Baralho

Devido ao seu baixíssimo custo, elas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plásticos, tintas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais (MELO, 2004, p.15).

1.1.1 A Montmorilonita

A montmorilonita usada neste trabalho possui fórmula geral: $(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot Si_5O_{10} \cdot nH_2O$. Em alguns casos pode sofrer modificações na camada tetraédrica,

² Os **Folhelhos** são rochas sedimentares que possuem grãos de tamanho da argila. Diferenciam-se dos argilitos porque possuem lâminas finas e paralelas esfoliáveis, enquanto os argilitos apresentam aspecto mais maciço.

³ Os **Argilitos** são rochas sedimentares lutáceas (granulação de argila, menor que 0,004 mm) maciças e compactas, sendo compostas por argilas litificadas, isto é, argilas compactadas e exibindo orientação dos minerais foliados.

o silício (Si) tetravalente poder ser substituído por um alumínio (Al) trivalente. Na camada octaédrica, existe muitas substituições dos Al trivalentes por Mg bivalentes deixando a terceira “vaga” na posição octaédrica vazia. Os átomos de Al também podem ser substituídos por Fe, Cr, Zn, Li e outros. O pequeno tamanho desses átomos permite a troca de lugar com os átomos de Al e Si. Essas substituições são normalmente ditas como *substituições isomorfas*. Em muitos minerais um átomo de valência positiva mais baixa substitui um que possui valência positiva mais alta, resultando em um déficit de carga positiva, ou seja, um excesso de cargas negativas. Esse excesso de cargas negativas é compensado pela adsorção na camada da superfície dos cátions, os quais são muito grandes para serem acomodados no interior do cristal (OLPHEN, 1991, p.64-65).

Na presença de água, a compensação dos cátions nas superfícies podem ser facilmente trocadas por outros cátions disponíveis na solução. As quantidades totais de cátions que são trocados por outros cátions livres na solução, podem ser determinadas analiticamente. Esta quantidade expressa em miliequivalentes por 100g de argila seca, é chamada de capacidade de troca catiônica (CEC). Para as esmectitas (figura 3) em geral, a CTC é considerada alta variando de 80 a 150 meq/100g de argila seca (SANTOS, 1989).

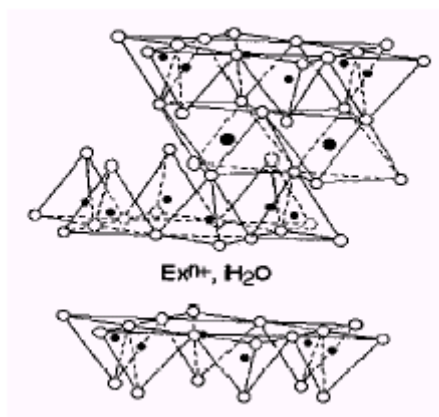


Figura 3. Estrutura da esmectita. Os círculos cheios menores representam Si(IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio; Exⁿ⁺ representa cátions trocáveis.⁴

1.2 Polímeros

⁴ Fonte: LUNA, Fernando J. e SCHUCHARDT, Ulf; Argilas Pilarizadas – uma Introdução, I.Q. Unicamp, 1998.

O termo “polímero” vem do grego e significa “muitas partes” e é indefinido, ou seja, o menor comprimento ou tamanho das moléculas não é especificado. Literalmente, qualquer molécula com algumas “partes”, isto é, “meros”, pode ser chamada de polímero. Entretanto, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior, de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham-se tornado evidentes. Frequentemente se encontra a expressão *alto polímero* para chamar a atenção para o fato de que o polímero considerado tem, realmente, uma elevada massa molar. Os polímeros de baixa massa molar são chamados oligômeros (proveniente do grego, “poucas partes”) (ARANHA,2001,p.180-185).

Polímeros são moléculas relativamente grandes, de massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 daltons (usado para expressar unidade de massa molar de macromoléculas, 1 dalton = $1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou 1k Dalton = $1\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples, conhecidas como meros.

As propriedades dessas moléculas (polímeros) – que se chamam então macromoléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular tem papel importante. Ligações de pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, ao lado de forças de Van der Waals, atuando nessas macromoléculas no estado sólido, criam resistência muito maior do que no caso de moléculas de cadeia curta (MANO,1985,p. 1-13).

As propriedades dos polímeros dependem bastante do material de partida, ou seja, dos monômeros.

Monômeros são compostos químicos que reagem para formar polímeros. Em alguns casos tem praticamente a mesma composição centesimal que os polímeros; em outros, a composição é diferente.

Em contraste com compostos de baixa massa molar, os polímeros podem apresentar uma grande variação de massa molar que está diretamente relacionada com o numero de repetições da unidade monomérica. Esse grau de repetição da unidade monomérica é

denominado grau de polimerização. Geralmente os polímeros apresentam uma larga faixa de massa molar, devido à dificuldade de controlar o grau de polimerização durante a síntese. Maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto, e por isso, o objetivo da produção de polímeros para materiais plásticos será, em geral, o de obter altos polímeros (BLASS,1988).

As propriedades especiais de moléculas muito grandes não começam a surgir a uma massa molar definida. No entanto, em geral, a partir de 1000-1500 (unidades de massa), essas propriedades começam a aparecer e se tornam evidentes à medida que esse número aumenta. Alguns polímeros têm massas molares até mesmo na ordem de milhões, porém a maioria que possuem propriedades físicas úteis, do ponto de vista técnico, tem massas molares da ordem de dezenas ou centenas de milhar.

Em contraste com as demais substâncias químicas, os polímeros não são produtos homogêneos; contem misturas de moléculas, de massas molares diferentes, apresentando o que se chama de polimolecularidade. Devido a sua grande massa, não ocorrem, em geral, modificações fundamentais pela entrada ou retirada de alguns átomos ou grupos de átomos, ao contrário do que se observa nos compostos químicos usuais. O conceito de polímero puro é bem diferente do que se aplica a química já que não se obtém frações com absoluta uniformidade molecular, para qualquer finalidade de aplicação industrial.

Quando o polímero apresenta só um tipo de mero, é denominado homopolímero e quando apresenta duas ou mais unidades de repetição diferentes é denominado copolímero. Os monômeros que dão origem ao copolímero são denominados co-monômeros (MANO, 1985, p.19-43).

1.3 Álcool polivinílico (PVA)

O poli (álcool vinílico) (PVA) é a resina sintética, solúvel em água, produzida em maior volume no mundo. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli (acetato de vinila) – Figura 4, que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o poli (álcool vinílico) e o poli (acetato de vinila) por meio das reações de esterificação e saponificação (MANO,1985,p.1-43).

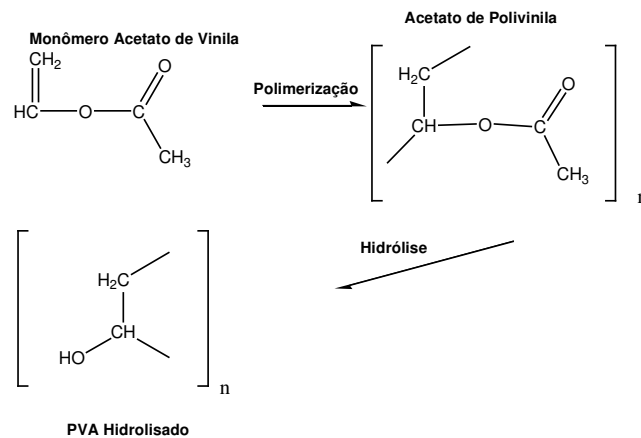


Figura 4 – Esquema da síntese do PVA hidrolisado

As propriedades básicas do poli (álcool vinílico) dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Por suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas.

O PVA tem sido amplamente utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide, na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas e na obtenção do poli (vinil butiral). Mais recentemente, o PVA tem sido utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez. Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases, aumentar a processabilidade e a resistência térmica, a capacidade de estabilização de dispersões, a biocompatibilidade, a permeabilidade e a biodegradabilidade.

O grande número de aplicações do PVA levou a uma variedade de produtos comerciais. Estes produtos são classificados, quanto ao grau de hidrólise, em parcialmente hidrolisados e completamente hidrolisados; e quanto ao grau de polimerização.

O poli (álcool vinílico) é usado principalmente em solução. É solúvel em solventes altamente polares e hidrófilos, tais como dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF), sendo a água o melhor solvente. As soluções de PVA em misturas DMSO-água são instáveis e tornam-se tórridas em repouso. Usando-se 3g/L de PVA em DMSO-água (6:4) a 30°C, a taxa de crescimento da turvação é proporcional ao grau de polimerização e é dependente da regularidade estrutural do PVA. A solubilidade em água depende do grau hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução (ARANHA,2001).

No PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra e inter moleculares, impedindo sua solubilização em água. Isto explica porque o PVA completamente hidrolisado é insolúvel a frio. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra e inter moleculares dos grupos hidroxila vizinhos. Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente.

1.4 Viscosimetria

Experimentos viscosimétricos mostram a existência de uma relação entre tamanho de partícula ou tamanho molecular e a viscosidade de dispersões coloidais de soluções macromoleculares. Essa relação torna possível determinar a massa molar a partir da viscosidade de soluções macromoleculares diluídas.

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade em que o fluido se movimenta.

Muitos fluidos, como a água ou a maioria dos gases, satisfazem os critérios de Newton e por isso são conhecidos como fluidos newtonianos. Os fluidos não newtonianos têm um comportamento mais complexo e não linear, este o qual se insere as soluções com que trabalhamos neste relatório.

Viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por uma torção. É comumente percebida como a "grossura", ou resistência ao despejamento. Viscosidade descreve a resistência interna para fluir de um fluido e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido. Assim, a água é "fina", tendo uma baixa viscosidade, enquanto óleo vegetal é "grosso", tendo uma alta viscosidade.

Através de medidas da viscosidade intrínseca pode-se determinar os valores da massa molar de vários compostos. As medidas de viscosidade intrínseca têm sido usadas para caracterização de macromoléculas desde que foi comprovada sua existência. É um dos métodos mais simples para a determinação de massa molar de polímeros, mas permite também a obtenção de informações referentes a interações polímero-solvente. A diferença entre a viscosidade de uma solução diluída η e a do solvente η_0 é uma medida da viscosidade de moléculas individuais de soluto. A relação entre esta diferença e a viscosidade do solvente fornece a viscosidade específica (η_{sp}) onde a razão entre as viscosidades da solução e do solvente (η/η_0) é denominada viscosidade relativa. Em um viscosímetro capilar, a viscosidade do líquido é proporcional à sua densidade e ao tempo de escoamento, $\eta = k\rho t$, onde k é uma constante do viscosímetro, ρ a densidade do líquido e t o tempo de escoamento. Para se determinar a viscosidade relativa, não é necessário conhecer a constante do viscosímetro, uma vez que:

$$\eta/\eta_0 = k\rho t/k\rho_0 t_0$$

Para uma solução diluída, assumimos que $\rho = \rho_0$ e a viscosidade relativa é simplesmente a razão entre os tempos de escoamento da solução e do solvente puro.

A viscosidade aumenta com a concentração de soluto e a relação η_{sp}/c é chamada viscosidade reduzida (η_{red}). A extrapolação de η_{red} para concentração zero fornece a viscosidade intrínseca $[\eta]$, que é uma medida do volume hidrodinâmico das

macromoléculas em solução. A $[\eta]$ dá informação quanto ao tamanho das macromoléculas e qualidade do solvente (SHOEMAKER,1967,p.278-286).

Dessa forma, através de várias medidas de tempo de escoamento das soluções poliméricas a diferentes concentrações e conhecendo o tempo de escoamento do solvente puro, pode-se definir as quantidades listadas na tabela 1, que servirão de base para o cálculo da massa molar pela equação de Staudinger-Mark-Houwink, $[\eta]=KM^a$, onde K e a são constantes normalmente tabeladas para um sistema em uma dada temperatura e M a massa molar média da substância (BRANDRUP, 1975).

Tabela 1 – Esquema de cálculos para massa molar

Nome Comum	Equação
Viscosidade relativa	$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = [\eta_{sp} / c]$ quando $c=0$
Massa Molar	$[\eta] = KM^a$

1.5 Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta

Muitas superfícies adquirem carga elétrica quando colocadas em meio aquoso. A superfície carregada atrai os íons de carga oposta mais próximos (contra-íons), e repele os íons de mesma carga (co-íons), provocando uma distribuição iônica e a formação da dupla camada elétrica. Essa dupla camada é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons em uma forma difusa no meio. Surge um potencial elétrico que inicia na superfície carregada e decai exponencialmente até se tornar constante em alguma região

afastada da superfície. O estudo desse processo é muito importante e ajuda no entendimento de muitos fenômenos naturais (HUNTER,1981).

A formação da dupla camada foi estudada por Gary-Chapman e depois, aprimorada por Stern (1924), que elaborou um modelo propondo a existência de um plano que a divide em duas regiões – o plano de Stern. Ele está localizado a uma distância correspondente ao raio de um íon hidratado, em relação à superfície carregada. A adsorção específica de íons também é considerada e eles estão ligados a superfície por forças eletrostáticas e/ou de Van der Waals, suficientes para sobrepor a agitação térmica. Íons com centros localizados fora do plano de Stern formam a parte difusa da dupla camada. O potencial decaí de um valor ψ_D , na superfície, a um valor ψ_d (potencial de Stern), e a zero na camada difusa.

O potencial de Stern pode ser estimado por qualquer um dos quatro fenômenos eletrocinéticos: Eletroforese, Eletroosmose, Potencial de Fluxo e Potencial de Sedimentação. Em situações práticas, o potencial de Stern é igual ao potencial zeta, ζ , ou potencial eletrocinético, que é o potencial localizado entre a superfície carregada e a solução (HUNTER,1981).

1.5.1 A dupla Camada Elétrica

Para calcular o potencial zeta a partir dos fenômenos eletrocinéticos, consideramos que a carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

Essa dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até, a uma distância suficientemente grande, atingir o potencial da solução (fig.5) . Esse potencial é convencionalmente como potencial zero.

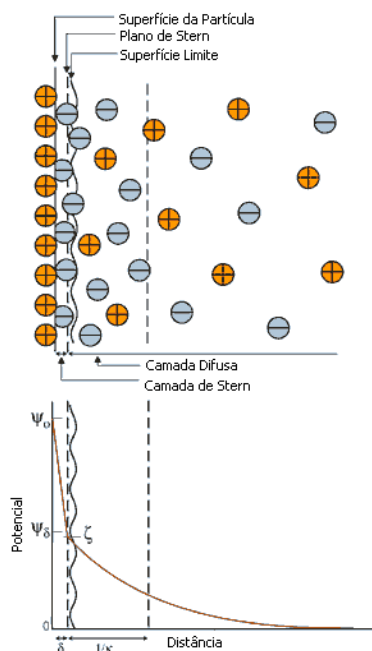


Figura 5. Esquema da Dupla Camada Elétrica⁵.

1.5.2. A importância do potencial zeta

Em um campo elétrico, como em microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamada potencial zeta.

Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial zeta. Dessa forma, o potencial zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda.

Esse potencial pode ser determinado experimentalmente e, como ele reflete a carga efetiva nas partículas, ele se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão.

⁵ Figura cedida por Instrutécnica BTB em seu “Manual do Potencial Zeta”.

O potencial zeta é um indicador útil dessa carga e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais.

Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

A medida do potencial zeta é com frequência a chave para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto purificação de água, moldes cerâmicos ou a formulação de tintas e cosméticos.

1.6. Tensão Superficial

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a fortes forças de atração causa pelas moléculas interiores (fig. 6). A resultante dessas forças, cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta), atua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é dita tensão superficial γ . Neste caso a superfície ou interface está situada entre o líquido e seu vapor saturado no ar, normalmente à pressão atmosférica. Para efeito de estudo a tensão existente entre dois líquidos imiscíveis é chamada de tensão interfacial.

A tensão superficial, (γ), pode ser definida como a força exercida no plano da superfície por unidade de longitude, esta última, medida perpendicularmente a direção da força.

Se a energia superficial se expressa como o trabalho em ergs necessário para incrementar a superfície em 1 cm^2 , se tem que sua relação dimensional é;

$$\frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dina.cm}}{\text{cm.cm}} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}}$$

isto é, a unidade de tensão superficial resulta numericamente igual a dina por cm.

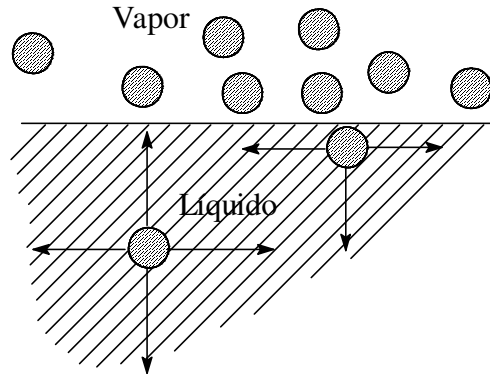


Figura 6: Superfície de um líquido em equilíbrio com seu vapor

Ainda que, a tensão superficial é constante, a temperatura constante, ela pode ser variada agregando-se outra substância ao líquido, de modo que a tensão superficial da solução terá um valor entre as tensões superficiais dos dois componentes. Por exemplo, as soluções aquosas de muitos sais (eletrólitos) possuem uma tensão superficial maior que da água pura. Por outro lado, a tensão superficial da água diminui bastante ao se agregar compostos orgânicos com cadeias longas de átomos de carbono ou com um ou mais anéis benzênicos. Tais compostos denominam-se agentes superficiais ativos ou *agentes tensoativos*. O mesmo ocorre com substâncias coloidalmente dispersas, tais como sabões, proteínas, alguns corantes e polímeros como o PVA.

As dimensões da tensão superficial são força por unidade de comprimento, no sistema SI usamos N.m^{-1} (SHAW,1975).

A atividade superficial do PVA é fortemente influenciada pelo balanço hidrófilo/lipófilo. A presença de grupos hidrófobos na molécula favorece a adsorção na interface líquido-gás, pois estes tendem a migrar para a superfície da solução, a fim de minimizar o contato com a fase aquosa.

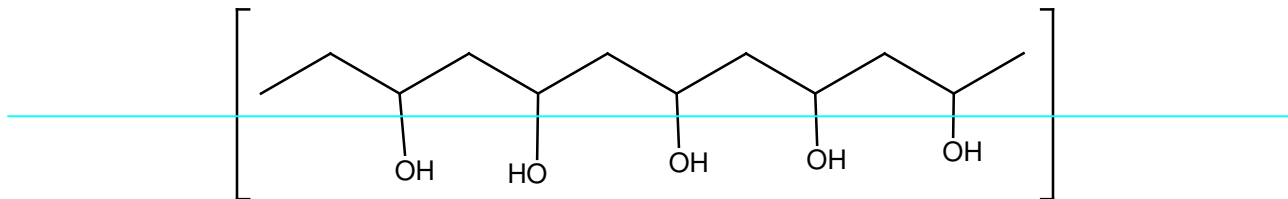


Fig 7: Orientação na superfície

Na superfície de compostos polares, as moléculas se orientarão de modo que os grupos polares estarão dirigidos para dentro da massa líquida e a superfície consistirá assim de cadeias de hidrocarbonetos, orientadas como os fósforos numa caixa (Fig. 7).

A classificação mais comum dos compostos tensoativos considera a natureza dos seus grupos polares (Tabela 2).

Tabela 2: Agentes tensoativos:

TIPO	EXEMPLOS
ANIÔNICOS	Ácidos graxos, seus sais. Alquil, aril, sulfato ou sulfonatos, etc.
CATIÔNICOS	Sais de amônio quaternário, alquil, aril, aminas.
NÃO-IÔNICOS	Alquil, aril, etoxilados ou álcoois.
ZWITERIÔNICOS	Alquil, aril, amino sulfonatos.
OUTROS TIPOS	Poliméricos, derivados de açúcares, etc.

2. OBJETIVOS

Determinar propriedades superficiais da argila montmorilonita em suspensão aquosa variando as concentrações de PVA com diferentes graus de hidrólise.

Objetivos específicos:

-Determinar a viscosidade de PVA' com diferentes graus de hidrólise e determinar sua massa molar através da técnica de medida da viscosidade intrínseca;

-Determinar a tensão superficial de misturas de água+argila+PVA com diferentes graus de hidrólise e compara-las a tensão superficial da mistura água+PVA com diferentes graus de hidrólise;

-Determinar o potencial zeta da argila montmorilonita, da mistura água+PVA+argila e água+argila +CTABr.

3. PARTE EXPERIMENTAL

As medidas de viscosidade e das massas molares foram realizadas em um viscosímetro Cannon – Frenske acoplado a um leitor óptico, modelo AVS 350, marca SCHOTT.

As medidas de tensão superficial foram realizadas em um tensiomêtro Kruss modelo K8 com plataforma de teste plana, anel de platina utilizando o método do anel.

As medidas de potencial zeta foram realizadas no Microelectrophoresis Apparatus Mk II fabricado pela Rank Brothers.

As medidas de pH foram feitas no pHmêtro Micronal modelo B474.

As pesagens foram feitas em uma balança analítica Bel Mark modelo 210^A. O banho usado para controle de temperaturas foi fabricado pela MicroQuímica e o agitador é da marca Dist.

3.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes PVA's: PJ da Grilamid, Mowiol 26-88 da Clariant, Mowiol 3-98 da Clariant, Mowiol 10-98 da Clariant, Mowiol 4-88 da Clariant, C 325 da Celvol, C 203 da Celanese Chemicals, C 203-S da Celanese Chemicals, C 107 da Celanese Chemicals, HA 70 da Celanese Chemicals.

Além disso, usou-se também KCl da Nuclear, brometo de cetil trimetil amônio (CTABr) da Vetec Química Fina e KOH da Nuclear.

A argila utilizada é da família das montmoriloníticas, denominada comercialmente de Agefloc.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação da argila

As amostras de argila são utilizadas sem tratamento prévio, apenas sendo mantidas a temperatura de 110°C em estufa para mante-la desidratada.

3.2.2 Preparação das amostras

3.2.2.1 – Tensão Superficial

As soluções de PVA preparadas eram de 1% (m/m). Esta foi preparada sob aquecimento (50°C) e agitação, a fim de ajudar a solubilização e evitar a formação de uma película insolúvel na superfície da solução.

Depois de preparadas, a argila e a solução de PVA foram misturadas em quantidades segundo a tabela a seguir:

Tabela 3 – Volumes em mL para a solução Branco e Solução com argila nas medidas de Tensão Superficial

Volume da Solução de PVA 1% (m/m) em mL	Volume de Água Destilada (mL)
0,00	10,00
0,50	9,50
1,00	9,00
1,50	8,50
2,00	8,00
2,50	7,50
3,00	7,00
3,50	6,50
4,00	6,00
4,50	5,50
5,00	5,00

A seguir adicionava-se à solução de PVA uma massa conhecida de argila agitava-se por 10 min e deixava-se a mistura em repouso por 48h. As medidas da tensão superficial eram feitas com o sobrenadante da mistura evitando o contato da argila com o anel do tensiômetro durante as leituras. Todas as medidas eram feitas a 25°C. Os valores das medidas eram lidos diretamente no tensiômetro (em dina.cm^{-1}).

3.2.2.2 – pH

Foram feitas medidas de pH a fim de se verificar as alterações de tensão superficial em função deste. Todas as leituras foram realizadas a 25°C e as amostras foram preparadas da mesma forma citada no item 3.2.2.1 deste relatório.

3.2.2.3 – Viscosidade e Massa Molar

Foi preparada uma solução estoque de PVA em água sob agitação e aquecimento (50C) e a partir dessa solução, por diluição, foram preparadas soluções com concentrações de $4,8 \times 10^{-4} \text{ gmL}^{-1}$, $10 \times 10^{-4} \text{ gmL}^{-1}$, $14 \times 10^{-4} \text{ gmL}^{-1}$, $24 \times 10^{-4} \text{ gmL}^{-1}$.

Após lavar o viscosímetro de Ostwald com HNO₃ concentrado e água destilada. A solução ficou em banho termostatizado por 10 minutos e foi medido o tempo de escoamento a 25°C da solução preparada.

Através das equações encontradas na tabela 1, foram calculadas as viscosidades específicas, reduzidas e intrínsecas das soluções. Através destes valores, foi possível obter-se o valor médio da massa molar dos polímeros. As constantes necessárias para o cálculo da massa molar média foram obtidas dos fabricantes dos polímeros. Os valores são 20×10^{-3} para K e 0,76 para a.

3.2.2.4 Potencial Zeta

Foram usados eletrodos de platina e a diferença de potencial aplicado foi de 80V exceto quando especificado. A temperatura foi controlada por banho termostático e mantida a 25 °C. A célula de medidas eletroforéticas utilizada nos experimentos era do tipo retangular: 50 mm x 10 mm x 1mm.

As medidas do potencial zeta da argila em função do pH foram feitas em KCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ variando-se o pH do meio através da adição de NaOH ou HCl diluídos. A seguir adicionava-se à solução as partículas de argila e deixava-se a mistura em repouso por 24h. A quantidade de argila adicionada era o suficiente para obter uma mistura transparente que permitia observar o movimento das partículas através do microscópio. Antes de iniciar as medidas a mistura era submetida a um banho de ultra-som por 10 min para separar as partículas. As medidas de velocidade das partículas eram efetuadas em toda a profundidade da célula acompanhando o movimento de uma partícula registrando o tempo necessário

para percorrer uma determinada distância obtendo desta forma o perfil para cada tipo de mistura variando-se o pH ou a concentração do PVA ou do CTABr.

Cálculos do potencial zeta (ζ):

Possuindo os valores de velocidade da partícula, pode-se calcular a mobilidade através da equação simples do movimento de partículas:

$$v = \mu E$$

Onde μ é a mobilidade da partícula, v é a velocidade medida experimentalmente e E é o campo elétrico aplicado durante a medida.

A equação que converte mobilidade para potencial eletrocinético efetivo (ζ) depende do valor adimensional ka , no qual a é o raio da partícula (assumindo que ela seja esférica) e k é a quantidade:

$$k = \frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon k T}$$

Essa equação é familiar na teoria da dupla camada elétrica.

Dessa expressão, dado que k é aproximadamente 10^6 cm^{-1} em 25°C na água ($\epsilon/\epsilon_0=78$) contendo 1mM de um eletrólito 1:1. Valores de k em outras concentrações e/ou outros tipos de eletrólitos, segue a mesma regra com simples proporção.

Quando o k é maior que 200 normalmente é preciso o suficiente para usar a fórmula de Smoluchowski, a qual é dada na forma racionalizada:

$$v = \frac{\epsilon \zeta}{\eta}$$

Conhecendo ϵ ($6,937 \times 10^{-10}$) e η ($8,903 \times 10^{-4}$) para a água a 25°C , temos a expressão final:

$$\zeta = 12,8 v$$

Experimentalmente para uma cela retangular o cálculo da velocidade eletroforética e o potencial zeta são feitos da seguinte forma:

1-Mede-se a velocidade das partículas em várias profundidades da cela obtendo-se uma parábola conforme a figura 8:

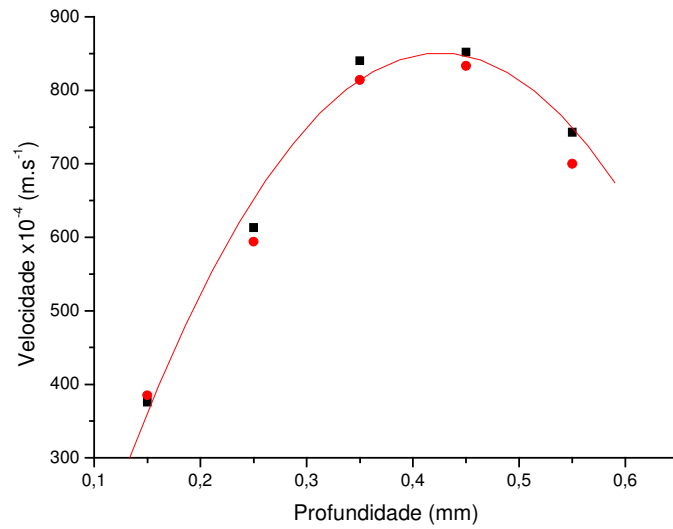


Figura 8 – Exemplo de parábola obtida de Velocidade Eletroforética *versus* Profundidade

2-Através da linearização da parábola aplicando a equação $x-x^2$, onde x é igual à profundidade da célula em mm, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é -362,23991 (A) e o coeficiente linear 4869,95305 (B).

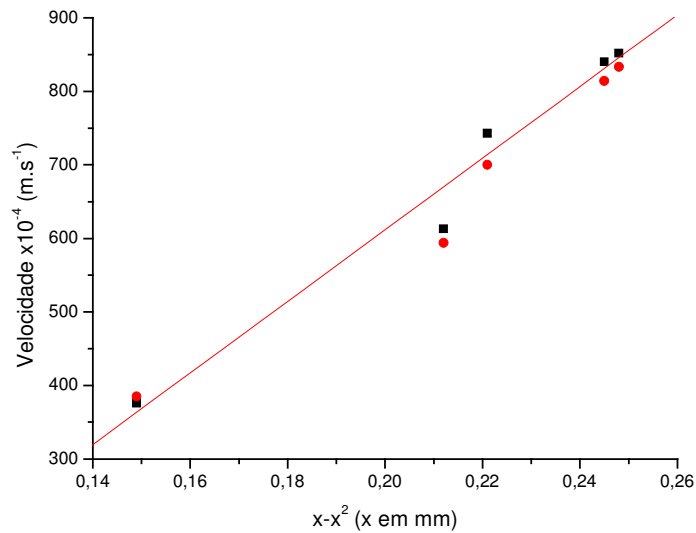


Figura 9 – Velocidade na célula observada em função da profundidade ($x-x^2$)

Experimentalmente usamos a equação $V_{obs} = V_{el} + V_{eo} - V_{eo}(x-x^2)$ (ABRAMSON, 1964).

Através da equação da reta $y = Bx + A$, deduzimos:

$$-6V_{eo} = B ; V_{eo} = -B/6$$

$$V_{el} + V_{eo} = A ; V_{el} = -V_{eo} + A$$

$$V_{el} = B/6 + A$$

$$\zeta = 1,295 \cdot V_{el} = 1,295 \cdot (B/6 + A)$$

Para o gráfico 9, $A = -362,24$ e $B = 4869,95$. Então, substituindo esses valores na equação e dividindo o resultado pelo campo elétrico aplicado (80V), temos o resultado do potencial zeta que é igual a $-7,27$ mV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Viscosidade e massa molar

As massas molares dos PVA's foram obtidas por viscosimetria e é mostrada na tabela 14. Conforme descrito na parte experimental, primeiro foi calculada a viscosidade relativa, em seguida a viscosidade específica, após a viscosidade reduzida, a viscosidade intrínseca e a massa molar (equações na tabela 1).

Tabela 4 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA PJ (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00048	330,90	1,0470	0,0470	97,917
0,00100	350,34	1,1086	0,1086	108,560
0,00140	365,84	1,1576	0,1576	112,571
0,00240	423,68	1,3407	0,3407	141,958

Tabela 5 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M26-88 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00048	134,94	1,0471	0,471	98,15
0,00100	142,48	1,1056	0,1056	105,62
0,00140	153,93	1,1601	0,1601	114,34
0,00240	170,06	1,3196	0,3196	133,15

Tabela 6 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M3-98 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00049	133,69	1,0083	0,0083	16,8743
0,00103	134,93	1,0176	0,0176	17,0874
0,00140	135,80	1,0242	0,0242	17,2574
0,00247	138,39	1,0437	0,0437	17,6923

Tabela 7 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M10-98 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00049	134,39	1,0238	0,0238	48,5714
0,00103	137,88	1,0504	0,0504	48,9320
0,00144	140,55	1,0707	0,0707	49,0730
0,00247	147,35	1,1225	0,1225	49,5951

Tabela 8 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M4-88 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00048	129,95	1,0152	0,0152	31,5699
0,00100	132,16	1,0325	0,0325	32,5000
0,00140	133,96	1,0466	0,0466	33,3111
0,00240	138,79	1,0843	0,0843	35,1250

Tabela 9 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 325 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00049	139,18	1,0296	0,0296	60,34
0,00102	144,18	1,0654	0,0654	64,12
0,00143	147,90	1,0929	0,0929	64,97
0,00245	159,09	1,1756	0,1756	71,67

Tabela 10 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 203 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00049	133,21	1,0455	0,0455	92,90
0,00102	142,52	1,1186	0,1186	116,25
0,00143	150,64	1,1823	0,1823	127,51
0,00245	171,14	1,3432	0,3432	140,10

Tabela 11 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 203-S (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00049	135,49	1,0104	0,0104	21,22
0,00102	137,16	1,0229	0,0229	22,41
0,00143	138,56	1,0333	0,0333	23,30
0,00245	142,49	1,0626	0,0626	25,55

Tabela 12 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 107 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00048	138,62	1,0368	0,0368	76,67
0,00100	145,06	1,0850	0,0850	85,00
0,00140	150,20	1,1234	0,1234	88,14
0,00240	169,37	1,2668	0,2668	111,15

Tabela 13 – Valores Experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA HA70 (η = viscosidade).

Concentração de PVA (g.mL⁻¹)	Tempo Médio (s)	η relativa	η específica	η reduzida
0,00049	137,54	1,0456	0,0456	93,05
0,00102	146,93	1,1170	0,1170	114,70
0,00143	155,26	1,1803	0,1803	126,07
0,00245	175,36	1,3331	0,3331	135,97

A partir dos dados das Tabelas 4 a 13 foram feitos os gráficos de viscosidade reduzida em função da concentração para os diferentes PVA's analisados, conforme mostrado na figura 10.

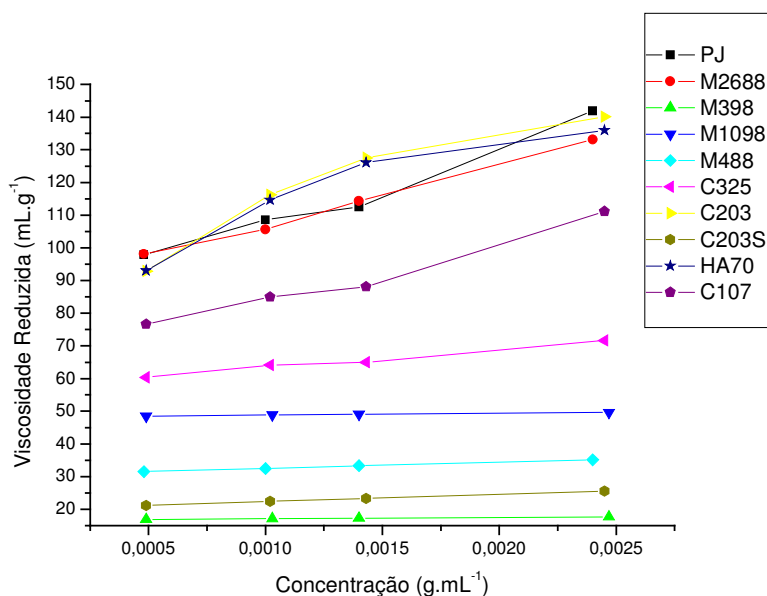


Figura 10 – Viscosidade Reduzida *versus* Concentração de Polímero

Conhecendo o gráfico, a extrapolação da reta nos deu o valor de viscosidade intrínseca quando a concentração de polímero é igual a zero. Através da equação de Staudinger-Mark-Houwink, $[\eta]=KM^a$, calculamos a massa molar média do polímero (tabela 14).

Tabela 14 – Valores de Viscosidade Intrínseca e de Massa Molar Média

Polímero	Viscosidade Intrínseca	Massa Molar Média (Dalton)
PJ	90,87	64.918
M26-88	93,03	66.952
M3-98	16,78	7.031
M10-98	48,49	28.408
M4-88	31,15	15.871
C 325	59,07	36.831
C 203	94,12	67.993
C 203-S	20,70	9.266
C 107	70,90	46.830
HA70	94,67	68.514

O conhecimento do comportamento da viscosidade e massa molar dos polímeros nos permite comparar o comportamento das propriedades reológicas da argila com adição de polímeros.

Segundo Mello, C.A.D.⁶, a adsorção dos polímeros PVA's pelas superfícies carregadas muda a distribuição de carga da dupla camada elétrica suprimindo a influência da argila nos valores de viscosidade. Dessa forma, sistemas que usam a combinação polímero-argila mantém as propriedades de viscosidade do polímero puro, visto que a mistura se comporta como se fosse um sistema constituído só de polímeros.

4.2. Tensão Superficial

A seguir são mostrados os resultados da variação da tensão superficial para as diversas soluções de PVA de grau de hidrólise diferentes em um grama de argila montmorilonita. A comparação é feita em relação à variação da tensão superficial para cada tipo de PVA em água pura e com argila.

A Fig 11 mostra um exemplo típico da variação da tensão superficial com o aumento da concentração do polímero em solução aquosa antes e depois da adição da argila.

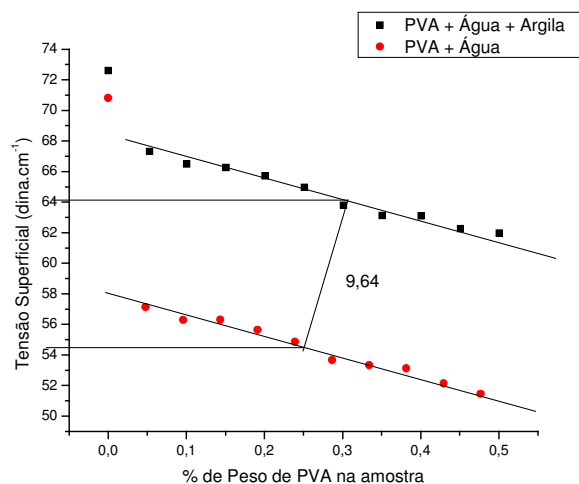


Figura 11 – Ex. da tensão superficial do PVA Celvol 325 e cálculo da diferenças de tensão

⁶ Mello, C.A. D. e Debacher, Nito A., Efeito nas propriedades reológicas da argila com adição de polímero, UFSC, 29ª Reunião Anual da SBQ, s/d.

Como pode ser observado o perfil das duas curvas é parecido e, no entanto a tensão superficial reduziu aproximadamente 9,6 dina/cm.

A tabela 15 os resultados do efeito do grau de hidrólise observando o aumento da tensão superficial entre a solução (PVA + água) e a amostra (PVA + água + argila). Quanto maior o grau de hidrólise do PVA, os valores de diferença de tensão crescem, mostrando que a argila adsorve com mais eficiência os PVAs com maior grau de hidrólise.

Tabela 15 – Polímeros – a relação do grau de hidrólise e tensão superficial⁷.

Polímero	Massa Molar PVA (Dalton)	Grau de Hidrólise	γ^a dina.cm ⁻¹	$\Delta\gamma^b$
PJ	64.918	86,0 ± 1,0	66,37	1,40 dina.cm ⁻¹
M 26-88	66.952	87,7 ± 1,0	56,31	2,09 dina.cm ⁻¹
M 4-88	15.871	87,7 ± 1,0	55,81	6,94 dina.cm ⁻¹
C 325	36.831	98,0	55,17	9,64 dina.cm ⁻¹
C 203	67.993	99,0	47,84	16,44 dina.cm ⁻¹

As medidas de tensão superficial não permitem medir a quantidade de polímero adsorvido na argila. Porém permite analisar as variações da tensão superficial com o aumento da porcentagem do polímero em solução com e sem argila. Como pode ser observado na figura 11 e tabela 15, a adição da argila reduz a tensão superficial em $\Delta\gamma = 9,6$ unidades e este valor corresponde a uma certa quantidade de polímero adsorvido que neste caso deixa a solução para se agregar à superfície da argila.

A tabela 15 também mostra a influência do grau de hidrólise do polímero na tensão superficial. O aumento do grau de hidrólise aumenta o número de grupos OH^- na estrutura do polímero favorecendo a adsorção e desta forma reduzindo a diferença da tensão superficial antes e depois da adição da argila. O grupo OH^- interage fortemente com a água

⁷ Dados de grau de hidrólise fornecido pelos fabricantes considerando uma concentração de 4% (m/v) a 20°C.

^a Tensão Superficial com concentração do PVA igual a 0,20 % (m/m) na solução PVA + água

^b Diferença média da Tensão Superficial entre a as suspensões de polímero+água+argila menos polímero+água

fazendo com que o polímero tenha sua cadeia mais estendida (AMORIM, 2004), o que facilita a adsorção na argila e em consequência disso, sua concentração na solução diminuíra. Com essa diminuição de concentração, a consequência é o decaimento dos valores de tensão superficial. Na tabela 15, podemos observar esse efeito do grau de hidrólise observando o crescimento da diferença da solução branco (PVA + água) e a amostra (PVA + água + argila). Quanto maior o grau de hidrólise do PVA, os valores de diferença de tensão crescem, mostrando que a argila adsorve com mais eficiência os PVAs com maior grau de hidrólise. Os polímeros de maior grau de hidrólise tem sua cadeia estendida mais facilmente em solução aquosa e ao mesmo tempo, possuem maior número de hidroxilas interagindo com o solvente desta forma são mais solúveis.

A atividade superficial do PVA é fortemente influenciada pelo balanço hidrófilo/lipófilo. A presença de grupos hidrófobos na molécula favorece a adsorção na interface líquido-gás, pois estes tendem a migrar para a superfície da solução, a fim de minimizar o contato com a fase aquosa.

A seguir são mostrados resultados da variação da concentração do PVA com o pH para o Mowiol 26-88 (fig 12). Como pode ser observado o aumento da concentração reduz o pH em aproximadamente 0,6 unidades independente da argila adicionada na solução, embora a adição da argila aumente o pH em uma unidade devido a basicidade natural da argila. Essa pequena redução do pH com o aumento da porcentagem do polímero em solução deve ser relacionado à liberação de íons H^+ provenientes da matriz polimérica.

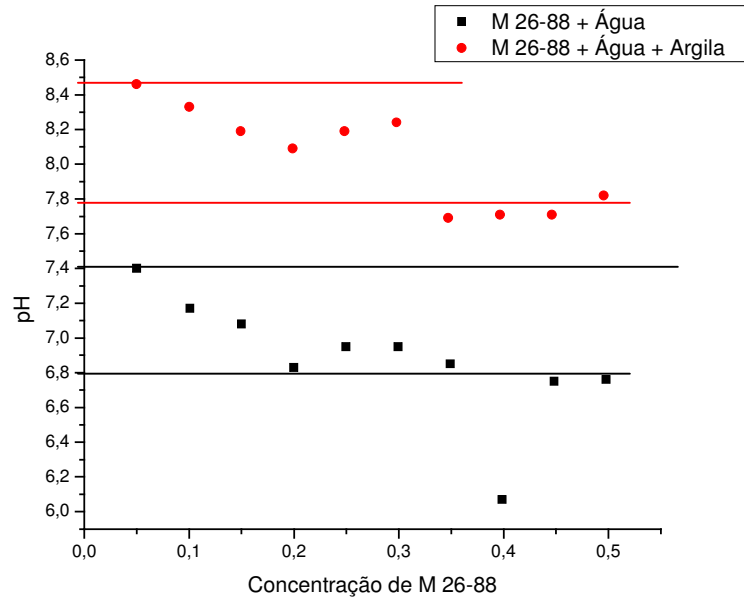


Figura 12 – Variação do pH em função da concentração de polímero

A fig 13 mostra a variação da tensão superficial em função do pH para o PVA M26-88 com e sem a adição da argila. Como pode ser observado o aumento do pH aumenta a tensão superficial, ou seja, aumenta a solubilidade do polímero, expondo os grupos ^-OH e facilitando a interação com a água. Como a tensão superficial é uma medida física das condições da superfície do líquido, quanto menos moléculas de polímero na superfície, maior será a tensão superficial, ou seja, mais próxima à tensão da água pura. Essa influência pode ser observada nos dois casos tanto na solução água-PVA bem como água-PVA-Argila.

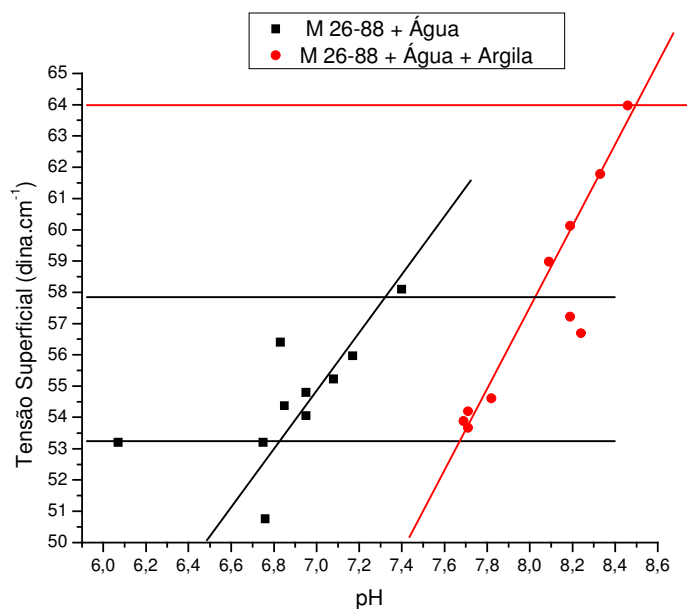


Figura 13 – Variação da Tensão superficial em função do pH na concentração de 0,01 % (m/m) de M26-88.

4.3. Potencial Zeta

A seguir são mostrados resultados do potencial zeta obtido da mistura aquosa de argila pura, dos polímeros com argila e de uma solução de argila com surfactante catiônico CTABr.

A figura 14 mostra a variação do potencial zeta da montmorilonita (suspensão argila + água) com a variação do seu pH. A variação de pH foi feita adicionando-se ácido clorídrico diluído ou hidróxido de sódio diluído.

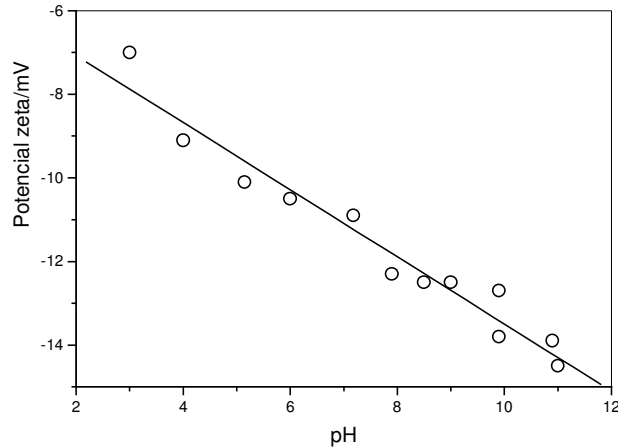


Fig. 14 – Potencial Zeta da montmorilonita *versus* pH da suspensão

Como pode ser observado na figura 14 a montmorilonita é uma argila aniônica em toda a faixa de pH. Considerando que o potencial zeta é a diferença de potencial entre a camada de Stern e a camada difusa na dupla camada elétrica, (Fig.05) podemos observar que o aumento do pH altera significativamente essa d.d.p.. Aumentando na solução, a quantidade de cargas negativas (em forma de ^-OH), diminuimos a disponibilidade de cargas positivas que formam a camada de contra-íons na superfície da argila. Em consequência, a quantidade de co-íons na camada difusa diminui e a diferença de potencial aumenta entre a dupla camada elétrica e o seio da solução, com excesso de cargas negativas.

Ao diminuir o pH, aumentamos as cargas positivas na solução ajudando a neutralizar as cargas da argila. Dessa forma, a dupla camada elétrica se contrai, pois a repulsão dos co-íons causada pela partícula da argila irá diminuir consideravelmente. Dessa forma, a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica e o seio da solução irá diminuir, explicando o comportamento da figura 14.

4.3.1. – Potencial zeta das soluções de PVA + argila + polímero

As figuras 15 a 17 mostram os resultados do aumento da porcentagem da % de PVA (m/m) de diferentes graus de hidrólise no potencial zeta da argila montmorilonita em pH natural da argila ~8.4.

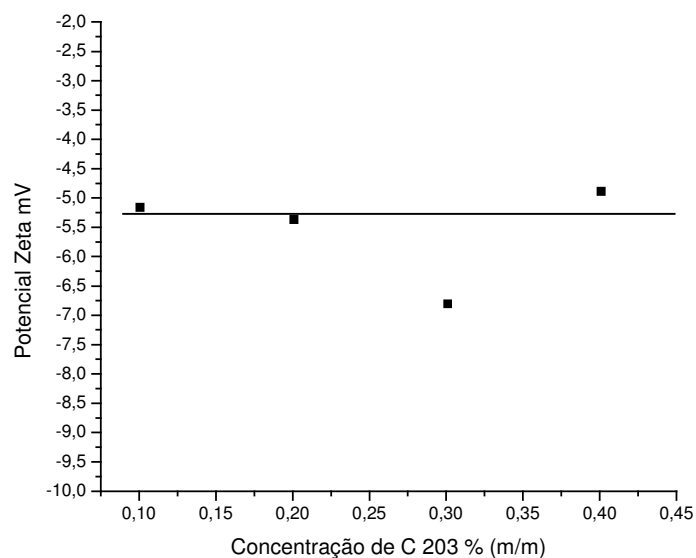


Figura 15 – Potencial Zeta do C 203 *versus* sua concentração (Grau de Hidrólise: $99,0 \pm 1,0$).

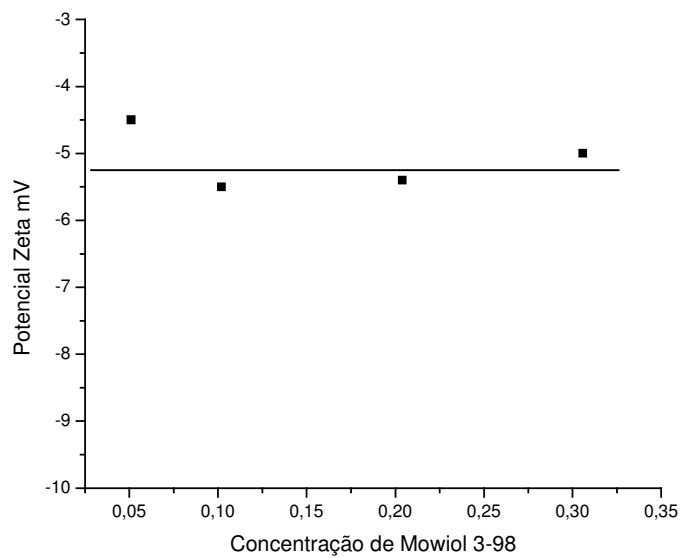


Figura 16 – Potencial Zeta do Mowiol 3-98 *versus* sua concentração (Grau de Hidrólise: $98,0 \pm 0,4$).

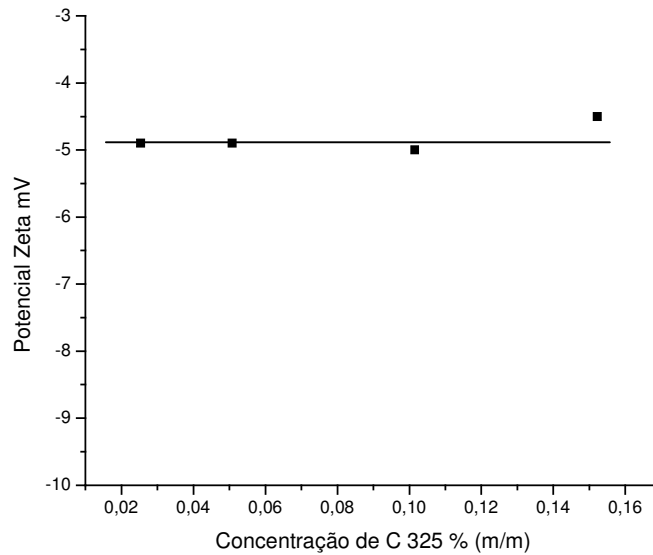


Figura 17 – Potencial Zeta do C 325 *versus* sua concentração (Grau de Hidrólise: 98,0).

Ao adicionar um polímero não iônico a uma mistura água-argila, espera-se que o potencial zeta se aproxime de zero devido ao “camuflamento” de cargas que ocorre quando o polímero é adsorvido pela argila, criando uma “camada” sobre a superfície diminuindo a efetividade da dupla camada elétrica.

Segundo Mello, C.A.D. ⁸, a adsorção dos polímeros PVA’s pelas superfícies carregadas muda a distribuição de carga da dupla camada elétrica.

Conforme observamos nas figuras 15 a 17, todos os PVA com diferentes graus de hidrólise mantém o potencial zeta praticamente constante entre -4 mV e -5 mV mesmo em baixas concentrações. Neste caso o aumento do grau de hidrólise dos polímeros não influenciou o potencial zeta da superfície da argila.

⁸ Mello, C.A. D. e Debacher, Nito A., Efeito nas propriedades reológicas da argila com adição de polímero, UFSC, 29ª Reunião Anual da SBQ, s/d.

4.3.2. – CTABr

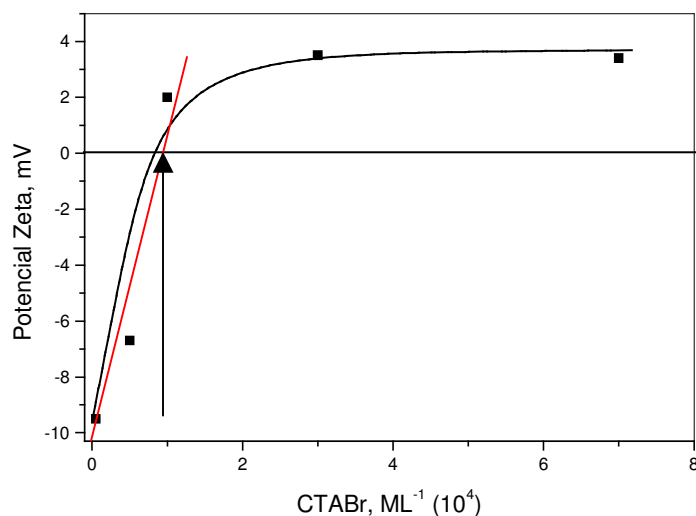


Figura 18 – Potencial Zeta *versus* Concentração de CTABr

O CTABr é um surfactante catiônico se comporta de maneira diferente dos polímeros não iônicos. As interações entre as moléculas de CTABr e a montmorilonita, uma argila aniônica, mostra que as cargas tendem a se neutralizar entre a camada de Stern e a camada difusa. De acordo com a figura 18 o ponto zero de carga para a mistura água-CTABr-argila é aproximadamente 1×10^{-4} mol.L⁻¹; nesta concentração a superfície da argila não possui carga. A partir desta concentração a carga total se inverte devido à adsorção do surfactante de maneira a formar uma dupla camada com a parte da molécula com carga positiva voltada para a água. Conforme se aproxima de seu valor da CMC, $9,20 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, o valor do potencial zeta começa a manter-se constante pois o excesso de moléculas de CTABr passam a formar micelas em solução e, portanto, deixam de afetar diretamente as medidas da velocidade eletroforética.

5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos para o sistema estudado água+argila+PVA se conseguiu chegar as seguintes conclusões:

- Sistemas que usam a combinação polímero-argila mantêm as propriedades de viscosidade do polímero puro, visto que a mistura se comporta como se fosse um sistema constituído só de polímeros.

- O PVA diminui a tensão superficial da água sendo o mais efetivo o que possui o grau de hidrólise maior.

- O aumento do grau de hidrólise aumenta o número de grupos OH na estrutura do polímero favorecendo a sua adsorção na argila. Este fato pode ser observado pelo decréscimo da variação da tensão superficial da mistura água+argila e água+argila+PVA.

- O aumento da concentração de PVA reduz o pH em aproximadamente 0,6 unidades independente da argila adicionada na mistura. Essa pequena redução do pH com o aumento da porcentagem do polímero em solução deve ser relacionado à liberação de íons H^+ provenientes da matriz polimérica.

- O aumento do pH aumenta a tensão superficial, ou seja, aumenta a solubilidade do polímero, expondo os grupos OH e facilitando a interação com a água. Quanto menos moléculas de polímero na superfície, maior será a tensão superficial, ou seja, mais próxima à tensão da água pura. Essa influência pode ser observada nos dois casos tanto na solução água-PVA bem como água-PVA-Argila.

- Aumentando o pH da solução a quantidade de cargas negativas em forma de ^-OH aumenta desta forma a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica e o seio da solução aumenta. De maneira análoga, mas inversa, ao aumentarmos as cargas positivas na solução ajudamos a neutralizar as cargas superficiais da argila. Dessa forma, a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica e o seio da solução diminui.

- O potencial zeta das soluções contendo PVA estudados ficaram na faixa de -4 mV a -5 mV mesmo em baixas concentrações independente do grau de hidrólise. Isto é devido ao “camuflamento” de cargas que ocorre quando o polímero é adsorvido pela argila, criando uma “camada” sobre a superfície diminuindo a efetividade da dupla camada elétrica. Este efeito pode ser melhor observado quando adicionamos a mistura água+argila

um surfactante catiônico como o CTABr que neutraliza totalmente as cargas superficiais da argila e causando a inversão de carga em concentrações acima de $1 \times 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$.

Observações Finais

Quando partículas do mineral não estão saturadas com PVA, elas agem como agentes de ligações cruzadas para o PVA. Todo o sistema está fisicamente ligado dessa forma e assume propriedades parecidas com as dos géis. Medidas reológicas mostram que as amostras se tornam “material macia” e com baixos valores de campo de stress. Os hidrogéis se tornam mais fortes com o aumento da concentração do PVA (LIU,2004). Observou-se nesse trabalho, que a formação do hidrogel diminui o potencial zeta. Embora tenha-se essa relação de formação de hidrogel e concentração, podemos afirmar que o potencial zeta não influi de forma marcante na coagulação e formação do hidrogel, pois se este tende a fortalecer-se com a concentração, o próprio comporta-se de forma diferente do potencial zeta que mantém-se constante a qualquer variação de concentração do polímero. Para um próximo trabalho, tem-se a proposta de investigar a relação de estabilidade desses colóides formados e o comportamento de tais hidrogéis, focando nas mesmas variáveis utilizadas nesse trabalho mas objetivando o PVA e suas propriedades de interações na dupla camada elétrica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MANO,E.B, Introdução à polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda,1985.
2. BRANDRUP,J e IMNERGUT,H. Polymer Handbook: John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1975.
3. ABRAMSON,H.A., MOYER,L.S. e GORIN,M.H. Electrophoresis of Proteins: Hafner Company, Nova Iorque,1964.
4. ARANHA,I.B. e LUCAS,E.F. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/ Lipófilo. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 4, 2001.
5. BLASS, A. Processamento de Polímeros, 2ª ed. Florianópolis: Editora UFSC, 1988.
6. AMORIM,A.M. Estudo da miscibilidade de blendas de poli(óxido de etileno) e poli(succinato de etileno). 2004. Dissertação (Mestrado em Química). Depto. De Química UFSC, Florianópolis.
7. MELO, A. Produção de esferas a partir do poli álcool vinílico (PVA) com vários graus de hidrólise e ácido bórico (AB) para fixação de bactérias. Tese de conclusão de curso em Química, UFSC, 2004.
8. DEBACHER,N. e OTTEWILL,R.H. An electrokinetic examination of mica surfaces in aqueous media, Colloids and surfaces,nº 65,pg. 51-59, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.1992.
9. MELLO,C.A.D. Utilização de argila como coagulante o tratamento de efluentes e produção de esferas poli álcoolvinílico-ácido bórico (PVA-AB) adequadas a fixação de bactérias.2004. Dissertação (Mestrado em Química). Depto. De Química UFSC, 2004.
10. Interfacial Tensiometer K8, Kruss GMBH Sud, Stephanskirchen, Alemanha, 1995.
11. Everthing you want to know about Coagulation & Flocculation,4ª Edição: Zeta-Meter Inc.,Staunton (EUA),1993.
12. HUNTER,R.J. Foundations of colloid science,Vol. 2: Oxford science publications, Nova Iorque, 1989.

13. DEBACHER, N.A. Studies on the dynamics of wetting processes. 1991. Trabalho para certificação de phd. University of Bristol.
14. HUNTER,R.J. Zeta potential in colloid science: Colloid Science, Academic Press Inc., Londres, 1986.
15. OLPHEN,H. Van, An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2ª Edição: Krieger Publishing Company. Malabar,Florida, 1991.
16. SHAW,D.J. Introdução à Química dos Colóides e Superfícies, 1975.
17. HUNTER,J.H. Potential in Colloid Science Principle and Applications, Academic Press, 1981.
18. SANTOS, P.S.; Ciência e Tecnologia das Argilas, v.1-2,Ed. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1989.