



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

**EFEITO DA ADSORÇÃO DE SURFACTANTES CATIÔNICOS
E ANIÔNICOS NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS,
REOLÓGICAS E ELETROCINÉTICAS, DE SUSPENSÕES DE
BENTONITA**

KARLA FURTADO ANDRIANI

Florianópolis
Novembro/2009

Karla Furtado Andriani

**EFEITO DA ADSORÇÃO DE SURFACTANTES CATIÔNICOS E
ANIÔNICOS NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS, REOLÓGICAS E
ELETROCINÉTICAS, DE SUSPENSÕES DE BENTONITA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador do Estágio: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis
Novembro/2009

Karla Furtado Andriani

EFEITO DA ADSORÇÃO DE SURFACTANTES CATIÔNICOS E ANIÔNICOS NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS, REOLÓGICAS E ELETROCINÉTICAS, DE SUSPENSÕES DE BENTONITA

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis
Novembro/2009

“É certamente incompetente [o químico], que realizou um grande número de experimentos e no afã de chegar a produtos rapidamente acessíveis se apressa a atingir isto como único objetivo; ele não se dá conta daqueles fenômenos e transformações que ocorrem em suas operações e que poderiam levar a uma explicação dos segredos da natureza”.

(M. L. Lomossov)

***À minha saudosa mãe,
Maria Mirna Furtado Andriani
(in memoriam).***

AGRADECIMENTOS

Em especial, à **minha mãe** por ter me fornecido uma criação e educação impecável, apoiando sempre minhas decisões e confrontando-as quando necessário, e nesses últimos anos, fornecendo forças, indiretamente, para concretizar nossos sonhos.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Nito Angelo Debacher**, pelo apoio, intelectual e emocional, paciência e dedicação ao meu trabalho, durante esses meses.

Aos demais professores e funcionários, do Departamento de Química da UFSC, que contribuíram para o meu crescimento, em especial a **Prof. Dra. Tereza Cristina Rozzone**, a **Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento**, ao **Prof. Dr. Wilson Erbs**, ao **Prof. Dr. Ivan Gonçalves** e ao **Prof. Dr. Dilson Zanette**, pelas palavras de incentivo e apoio emocional. Assim, como, deixo meu agradecimento especial à ex-**Prof. Dr. Sônia Probst**, por ter feito um papel de mentora na minha vida acadêmica.

Aos companheiros dos Laboratórios 214 e 216, pelo conforto e incentivo de suas palavras, no decorrer deste ano, principalmente ao **Eduardo Pinheiro**, **Luís Benetoli**, **Bruno Cadorim**, **Rodrigo Humeres** e **Vanessa Baldissareli**. Em especial, a **Verónica Morero Arguello**, do Laboratório A2D, da Engenharia Mecânica, cuja ajuda foi imprescindível com as análises eletrocínéticas e, portanto, na realização deste trabalho.

À minha irmã, **Soraia Andriani**, pelo carinho, conforto, incentivo e ajuda essenciais para a finalização deste projeto.

E por fim, mas não menos importante, aos meus amigos, pelo apoio emocional e muitas vezes financeiro, principalmente a **Rafaella Trilha**, **Patricia Akemi**, **Marcel Piovezan**, **Fernanda Rios**, **Michele Ribas** e **Sirléia Piuco** e é claro, em especial, **Mariana Andrade**, por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xi
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Química das Argilas.....	3
2.1.1. Morfologia e Classificação das Argilas	3
2.1.2. Bentonita	4
2.1.3. Troca Catiônica e Reatividade das Argilas.....	5
2.1.4. Hidratação das Argilas	6
2.1.5. Tipos de Ligações entre Placas de Argilas	7
2.2. Estabilidade de Colóides e Agentes Tenso-Ativos	8
2.3. Propriedades Reológicas	10
2.3.1. Viscosidade.....	10
2.3.2. Tensão Superficial.....	12
2.3.3. Termodinâmica de Interfaces – Equação de Adsorção de Gibbs.....	14
2.4. A Dupla Camada Elétrica – d.c.e.	18
2.5. Teoria do Potencial Zeta.....	20
2.5.1. Potencial Zeta e a d.c.e.	20
2.5.2. Efeitos Eletrocinéticos	21
2.5.3. Determinação da Mobilidade Eletroforética	23
2.6. Velocímetro de Laser Doppler - LDV	24
2.6.1. Modulador Óptico	24
2.6.2. O Efeito Eletrosmótico	25

3. OBJETIVOS	26
3.1. Objetivo Geral	26
3.2. Objetivos Específicos	26
4. METODOLOGIA	27
4.1. Materiais Utilizados	27
4.1.1. A Amostra de Argila	27
4.1.2. Reagentes	27
4.1.3. Equipamentos	27
4.2. Preparação dos Reagentes	28
4.2.1. Suspensão de Argila	28
4.2.2. Soluções de Surfactantes	28
4.3. Determinação das Propriedades Reológicas	28
4.3.1. Reometria	28
4.3.2. Tensiometria	29
4.4. Determinação das Propriedades Eletrocinéticas	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. Propriedades Reológicas	32
5.1.1. Viscosidade	32
5.1.2. Tensão Superficial	35
5.2. Propriedades Eletrocinéticas	38
5.2.1. Mobilidade Eletroforética e Potencial Zeta	38
6. CONCLUSÃO	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura química da montmorilonita.	4
FIGURA 2. Argilo-mineral formado por cristais aglomerados de bentonita sódica	5
FIGURA 3. Comparação da expansão entre montmorilonitas cálcica e sódica.	6
FIGURA 4. Representação esquemática dos tipos de associação das argilas.	7
FIGURA 5. Corte transversal na estrutura 3D de uma micela.	9
FIGURA 6. Representação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração de surfactante.	10
FIGURA 7. Representação gráfica do comportamento newtoniano e não-newtoniano de uma substância.	12
FIGURA 8. Tensiômetro de du Nouy, KRAUSS, proveniente do Laboratório 214, do Departamento de Química, UFSC.	14
FIGURA 9. Representação diagramática de uma interface entre duas fases na presença de um adsorvente.	15
FIGURA 10. Ilustração da distribuição dos íons em uma partícula com carga líquida negativa.	18
FIGURA 11. Representação da estrutura d.c.e. de acordo com a teoria de Stern.	19
FIGURA 12. Representação gráfica do potencial zeta em função do pH.	21
FIGURA 13. Imagem ilustrativa de uma célula eletroforética.	23
FIGURA 14. Ilustração esquemática da técnica da LDV.	24
FIGURA 15. Ilustração representativa do efeito eletrosmótico em uma célula.	25
FIGURA 16. Estruturas químicas dos surfactantes.	27
FIGURA 17. Fluxograma para determinar parâmetros reológicos e eletrocinético de suspensões de bentonita.	30
FIGURA 18. Zetasizer Nano Series, MALVERN, proveniente do Laboratório A2D, Engenharia Mecânica, UFSC.	31
FIGURA 19. Comportamento da suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C e na presença de surfactantes.	32
FIGURA 20. Efeito da [CTAB] e força iônica no comportamento na fluidez da suspensão de bentonita 0,02% em água 25 °C.	34
FIGURA 21. Variação da tensão superficial de uma suspensão de bentonita 0,02% em água em função da concentração de surfactantes a 25 °C.	36

FIGURA 22. Tensão superficial das suspensões de bentonita 0,02% em água em função do logaritmo natural das concentrações de surfactantes a 25 °C.....	37
FIGURA 23. Variação do potencial zeta em função do pH para a suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.....	38
FIGURA 24. Potencial zeta em função da concentração de SDS em suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.....	39
FIGURA 25. Desenho que representa a adsorção de SDS, referente às mudanças do potencial zeta em suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.....	40
FIGURA 26. Potencial zeta em função da concentração de CTAB em suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.....	41
FIGURA 27. Desenho que representa a adsorção de CTAB, referente às mudanças do potencial zeta em suspensão 0,02% em água a 25 °C.	42

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Classificação sistemática das argilas cristalinas.....	3
TABELA 2. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.....	8
TABELA 3. Viscosidade da suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C e na presença de surfactantes.	33
TABELA 4. Viscosidade da suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C na presença de CTAB e KCl.	35
TABELA 5. Comparação da adsorção interfacial do CTAB e SDS na suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.....	37
TABELA 6. Medidas eletrocinéticas para suspensão de bentonita 0,02% em água com SDS a 25 °C.	39
TABELA 7. Medidas eletrocinéticas para suspensão de bentonita 0,02% em água com CTAB a 25 °C.	41

LISTA DE ABREVIATURAS

- cmc – Concentração micelar crítica
d.c.e – Dupla camada elétrica
 η – Viscosidade
SI – Sistema Internacional de Unidades
 γ – Tensão superficial
 Γ – Concentração em excesso na interface
SDS – Dodecil sulfato de sódio
CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
KCl – Cloreto de potássio
 ψ_0 – Potencial superficial
 ψ_δ – Potencial de Stern
 $1/\kappa$ – Distância de decréscimo do potencial
 ζ – Potencial Zeta
 V_E – Mobilidade/velocidade eletroforética
pie – Ponto isoelétrico
pzc – Ponto zero de carga
LDV – Velocímetro de Laser Doppler
A – Área interfacial ocupada por uma molécula

RESUMO

A bentonita, argilo-mineral do grupo da esmectita é utilizada principalmente em fluidos de perfuração e tratamento de águas residuais. É um material finamente dividido de elevada área e carga superficial, além da alta capacidade de troca iônica. A magnitude da carga superficial pode ser medida pela mobilidade eletroforética das partículas em suspensão, e, portanto, pelo potencial zeta. Os comportamentos reológicos e eletrocinéticos das partículas de bentonita em suspensão foram estudados, variando-se o pH, força iônica, concentração e natureza de agentes modificadores de superfície, do meio aquoso em temperatura constante de 25 °C. Os agentes modificadores de superfície utilizados foram o brometo de cetiltrimetil amônio e o dodecil sulfato de sódio. O aumento do pH da suspensão argila 0,02% em água mudou o potencial zeta de positivo para negativo, devido a neutralização da carga superficial da bentonita. O surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetil amônio, promoveu, um aumento do potencial zeta da suspensão, depois de passar por um mínimo relativo à adsorção reversa das moléculas de surfactante; do contra-íon brometo, na superfície da partícula de argila. O dodecil sulfato de sódio apresentou inicialmente um abaixamento do potencial zeta, devido à formação de clusters, e depois permaneceu praticamente constante devido à formação de um filme carregado negativamente sobre a superfície da partícula. As variações reológicas da viscosidade e tensão superficial da suspensão de bentonita estão de acordo com os resultados eletrocinéticos obtidos. Após certa concentração relativa a cada surfactante, ocorrem mudanças abruptas na estrutura da suspensão, evidenciado pelo comportamento da tensão superficial. Os testes de viscosidade, mostram que a suspensão possui comportamento de líquido newtoniano e pseudoplástico, tixotrópico.

Palavras-chave: Bentonita, potencial zeta, surfactante

1. Introdução e Justificativa

Argilas são minerais geológicos finamente divididos com diâmetro menor que 2 μm . Devido a sua pequena dimensão, seus cristais em água dão origem a suspensões que podem ser estáveis ou instáveis dependendo da carga elétrica intrínseca dos cristais e da natureza e teor de seus íons intercambiáveis na sua superfície. As argilas são estruturadas na forma de agregados em pacotes lamelares que em contato com a água, se abrem aumentando a área superficial exposta atraindo mais moléculas de água, criando o *efeito gel* ^[1].

As propriedades superficiais das argilas podem ser modificadas através de aditivos químicos como eletrólitos, polímeros, agentes modificadores de superfície. A modificação da superfície de argilas tem se tornado extremamente importante para a otimização das aplicações em processos industriais como em cosméticos, cerâmicas, tintas ^[2], fármacos ^[3], no tratamento de efluentes ^{[3], [4]} e até mesmo de resíduos nucleares ^[4].

A interação entre as partículas de argila e os aditivos é afetada devido a vários fatores como: pH; temperatura ^[4]; tamanho, forma e carga das partículas ^{[2], [5]}; dos íons trocáveis das lamelas; pelo tipo, peso molecular, concentração e grau de hidrólise dos aditivos; além da força iônica do meio ^{[6], [7]}.

A adsorção de aditivos, como surfactantes em argilas podem modificar suas propriedades reológicas e eletrocinéticas devido às interações de van der Waals e efeitos de adsorção, e conseqüentemente, pela influência que esses exercem sobre a dupla camada elétrica. Sabe-se que surfactantes iônicos induzem as interações eletrostáticas, enquanto surfactantes não-iônicos são adsorvidos nas superfícies das argilas ^[2]. Assim, de acordo com a natureza do surfactante, torna-se possível aumentar ou diminuir a estabilização de um sistema aquoso.

Desta forma é importante investigar as *propriedades reológicas* (tensão superficial e viscosidade) e *eletrocinéticas* (mobilidade eletroforética e potencial zeta) de suspensões de argilas em função das seguintes variáveis: pH, temperatura, força iônica, natureza e concentração de surfactantes; para conhecer sistemas aquosos de argila, para futuras aplicações. Como na fabricação de novos materiais

poliméricos, assim como no tratamento de águas residuais de indústrias têxteis e alimentícias.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades reológicas e eletrocinéticas de suspensões de bentonita sódica; que é um argilo-mineral do grupo da esmectita; a 0,02% em água em função do surfactante aniônico, SDS; surfactante catiônico, CTAB; e força iônica; em pH natural do meio (6,73). Assim, como a estabilidade da suspensão de bentonita, variando o potencial zeta, pela variação do pH e da concentração dos surfactantes do meio. A utilização da bentonita sódica em relação a outras argilas é justificada, devido a sua propriedade peculiar de suas partículas dispersarem espontaneamente em água.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Química das Argilas

O termo *argila* designa-se a um grupo de partículas com diâmetro menor que 2 microns (2mm/1000), o que inclui a maioria dos argilo-minerais. Os argilo-minerais constituem-se de alumino-silicatos microcristalinos muito bem definidos. Suas estruturas mineralógicas dominantes são camadas formadas por lâminas de sílica e alumina alternadas. A maioria dos argilo-minerais apresenta morfologia planar como as micas ^{[8], [9]}.

2.1.1. Morfologia e Classificação das Argilas

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas *tetraédricas de silício* (tetracoordenado) e *octaédricas de alumínio* (hexacoordenado) (Tabela 1). Dependendo da proporção entre sílica e alumina, as argilas recebem várias classificações, tal como: 1:1, 2:1 e 2:2. Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas determinam os diferentes tipos de argilominerais existentes e são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das suas camadas ^{[8], [10]}.

Tabela 1. Classificação sistemática das argilas cristalinas.

Arranjo das Camadas e Grupo	Exemplos de Espécies
2:1 Talco	Talco: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Pirofilita: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1 Esmeclita	Hectorita: $\text{M}^{+}_{0,33}(\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$
	Montmorilonita:

	$M^{+}_{0,33} (Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
	Vermiculita: $K (Al, Li)_3 (Si,Al)_4 O_{10}(OH)_2$
2:1 Vermiculita	Vermiculita: $M^{+}_{0,86}(MgFe^{2+}, Fe^{3+}Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$
	Lepidolita: $K (Al, Li)_3 (Si,Al)_4 O_{10}(OH)_2$
2:1 Mica	Ilita: $K (Al, Li)_3 (Si,Al)_4 O_{10}(OH)_2$
1:1 Caulinita	Caulinita: $Al_2 Si_2 O_5(OH)_4$

As lâminas tetraédricas e octaédricas, ligadas hexagonalmente podem se encaixar para formar camadas compostas por duas ou mais lâminas de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais [8], [10] (Figura 1).

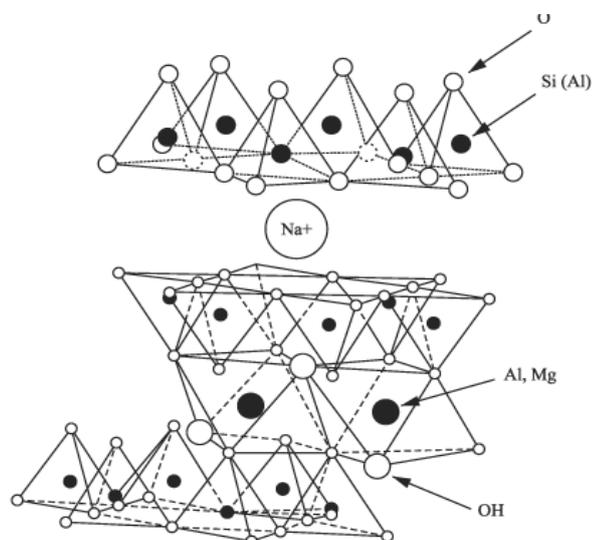


Figura 1. Estrutura química da montmorilonita.

2.1.2. Bentonita

Ampliando a definição das argilas, podem ser consideradas *bentonitas*, (Figura 2), as argilas montmorilonitas, que tenham como argilomineral predominante a montmorilonita propriamente dita $M^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ ou outro argilomineral montmorilonítico. Se os cátions trocáveis forem o Na^{+} , Li^{+} ou Ca^{2+} , teremos, então, *bentonitas sódicas*, *líticas* ou *cálcicas*. O nome *Bentonita* foi

aplicado pela primeira vez em 1898 à argila plástica coloidal encontrada em camadas cretáceas em Wyoming (EUA), que apresenta a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água forma géis tixotrópicos em meio aquoso em concentrações abaixo de 2% [1], [10].



Figura 2. Argilo-mineral formado por cristais aglomerados de bentonita sódica [11].

2.1.3. Troca Catiônica e Reatividade das Argilas

A capacidade da argila em trocar cátions, a área de superfície das placas e a quantidade de água adsorvida refletem sua *reatividade*. Esses cátions trocáveis dos argilo-minerais montmoriloníticos são os fatores determinantes para os usos específicos das argilas montmoriloníticas. As montmorilonitas sódicas naturais ou sintéticas são as únicas montmoriloníticas que se dispersam espontaneamente em água, dando *géis tixotrópicos*. Géis tixotrópicos são dispersões coloidais, que mudam sua viscosidade de acordo com o tempo, onde o disperso encontra-se no estado líquido e o meio dispersante está no estado sólido [8].

O melhor exemplo de troca catiônica nas argilas é a substituição de Mg^{2+} por Al^{3+} nas montmorilonitas. A troca deixa elétrons excedentes, ou seja, cargas negativas das superfícies das lâminas. Estas são compensadas por cátions adsorvidos que unirão as placas em grandes pilhas. Os cátions podem ser monovalentes como o Na^+ ou bivalentes como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} . Desta forma, a montmorilonita pode ser *cálcica* ou *sódica*. Muitas outras substituições são possíveis denotando estruturas minerais específicas que ao lado das montmorilonitas constituirão o grupo das *esmectitas* [8].

2.1.4. Hidratação das Argilas

O cristal de montmorilonita consiste de três camadas: alumina sobreposta e sotoposta por sílica como se fosse um sanduíche. Se a superfície negativa da placa está associada a uma nuvem de cátions, a extremidade ou aresta possui cargas positivas expostas, resultantes de rupturas da estrutura cristalina do mineral (tendência de ir se quebrando em lamelas menores) (Figura 1). O espaço intercamadas, dependendo do cátion presente, será de 9,8 Å (Na^+) ou 12,1 Å (Ca^{2+}), preenchido com moléculas de água firmemente aderidas. Em contato com a água doce; água com salinidade aproximadamente zero; esta por sua natureza bipolar invade o espaço intercamadas que expande com a argila adsorvendo grandes porções de água. A dispersão resultante gera o que nós conhecemos como *viscosidade* [8].

Comparando o grau de expansão nos diferentes tipos de montmorilonitas, a expansão nas montmorilonitas cálcicas chega a 17 Å e nas montmorilonitas sódicas, a 40 Å, isto é, a primeira expande quatro vezes menos que a segunda (Figura 3). Isto pode ser explicado porque a força de atração intercamadas exercida pelo Ca^{2+} é quatro vezes maior que o Na^+ e impede a penetração de maior quantidade de água. Este fato resulta em viscosidades quatro vezes maiores das bentonitas sódicas em relação às bentonitas cálcicas. As bentonitas cálcicas são transformadas em sódicas pela ativação de carbonato de sódio. Ao ser hidratado, o cálcio precipita na forma de CaCO_3 e o sódio passa a ocupar seu lugar, permitindo a expansão necessária [8], [9], [12].

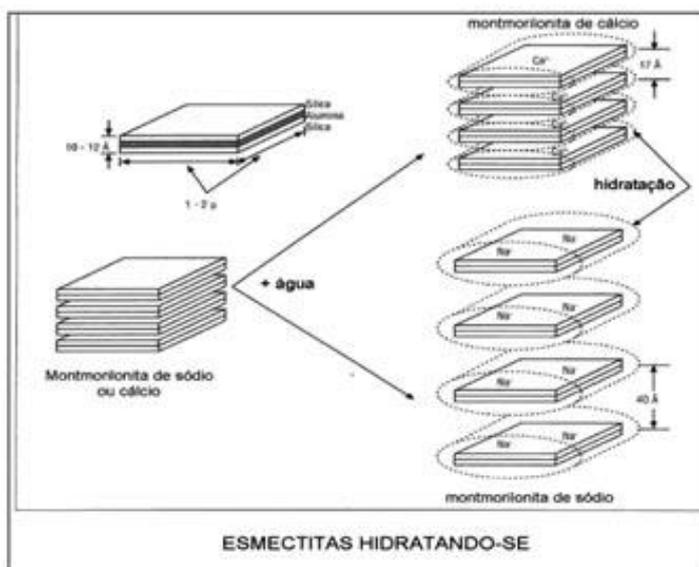


Figura 3. Comparação da expansão entre montmorilonitas cálcica e sódica.

2.1.5. Tipos de Ligações entre Placas de Argilas

Os cristais de argila podem associar-se de diferentes formas. Estas partículas podem arranjar-se em: *agregação*, *dispersão*, *floculação* e *defloculação*, podem-se, inclusive, ter vários tipos de associação ao mesmo tempo, com um estado predominante ^{[8], [10], [13]} (Figura 4).

2.1.5.1. Agregação (face contra face empilhada): Estado natural da argila seca pode-se originar após a hidratação pela contaminação da suspensão com cátions multivalentes, tal como o Ca^{2+} . Depois de um aumento inicial de viscosidade, esta decresce até o valor original mais baixo.

2.1.5.2. Dispersão: Efeito contrário da agregação. Depende principalmente da quantidade de cargas das argilas.

2.1.5.3. Floculação: Arranjos face contra aresta e/ou aresta contra aresta das placas, semelhante a um castelo de cartas. Eletrólitos uni/multivalentes contaminam a suspensão reduzindo as forças repelentes entre as placas e a película de água aderida. O resultado disto é a *gelificação* de porções da suspensão, com elevação abrupta de viscosidade, espessura de reboco e volume de filtrado. Pode ocorrer também por altas temperaturas.

2.1.5.4. Defloculação: Correção do processo de floculação pela adição de dispersantes químicos que irão neutralizar as cargas insatisfeitas resultantes. A suspensão afina, apresentando conjuntos de partículas agregadas dispersas.

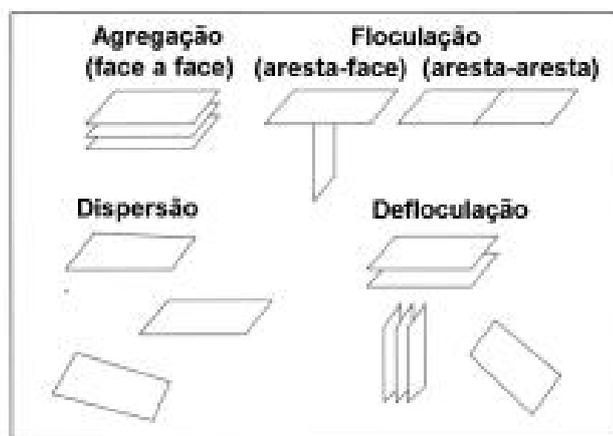


Figura 4. Representação esquemática dos tipos de associação das argilas.

2.2. Estabilidade de Colóides e Agentes Tenso-Ativos

A propriedade física mais importante de dispersões coloidais é a tendência das partículas de se agregarem. A principal causa dessa agregação são as forças atrativas de van der Waals e adsorç entre as partículas que contribuem para o equilíbrio e estabilização do sistema ^{[13], [14]}.

Polímeros e surfactantes possuem a propriedade de influenciar a estabilização de dispersões, e, portanto, exercem influência sobre a agregação/floculação de dispersões coloidais. *Agentes tenso-ativos* (surfactantes) são moléculas *anfifílicas*, ou seja, contêm em sua estrutura grupos polares (hidrofílicos) e grupos apolares (hidrofóbicos) ^{[14], [15]}.

Surfactantes favorecem a expansão da interface na qual foram adsorvidos, e como a tendência natural da interface é de se contrair, a tensão superficial resultante vai ser menor que seu valor original sem a presença do surfactante (γ_0), isto é devido à pressão de expansão que este exerce (π) ^[14]:

$$\gamma = \gamma_0 - \pi \quad (\text{Equação 1})$$

Ou seja, surfactantes diminuem a tensão superficial de um líquido.

Surfactantes são classificados de acordo com a carga que carregam na superfície ativa da molécula, esses podem ser: iônicos (catiônicos e aniônicos), zwitteriônicos e não-iônicos ^[13] (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.

Surfactante	Fórmula	Classificação
<i>Brometo de Hexadecil-trimetilamônio</i>	$CH_3(CH_2)_{13}N^+(CH_3)_3Br^-$	<i>catiônico</i>
<i>Dodecilsulfato de sódio</i>	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$	<i>aniônico</i>
<i>Propionato de N-alkuil-N,N- Dimetil-β-amônio</i>	$CH_3-(CH_2)_n N^+(CH_3)_2 (CH_2)_2 COO^-$	<i>zwitteriônico</i>
<i>N-alkuilfenol-m-polioxietileno</i>	$CH_3-(CH_2)_n -C_6H_4-(CH_2CH_2O)_n H$	<i>não-iônico</i>

Soluções com grande concentração de surfactantes apresentam propriedades diferentes das soluções diluídas de surfactantes (Figura 5). Esse comportamento anômalo e não usual pode ser explicado devido à formação de agregados organizados conhecidos como *micelas*. Essa formação de agregados representa uma forma adicional de diminuir a energia do sistema [14], [16].

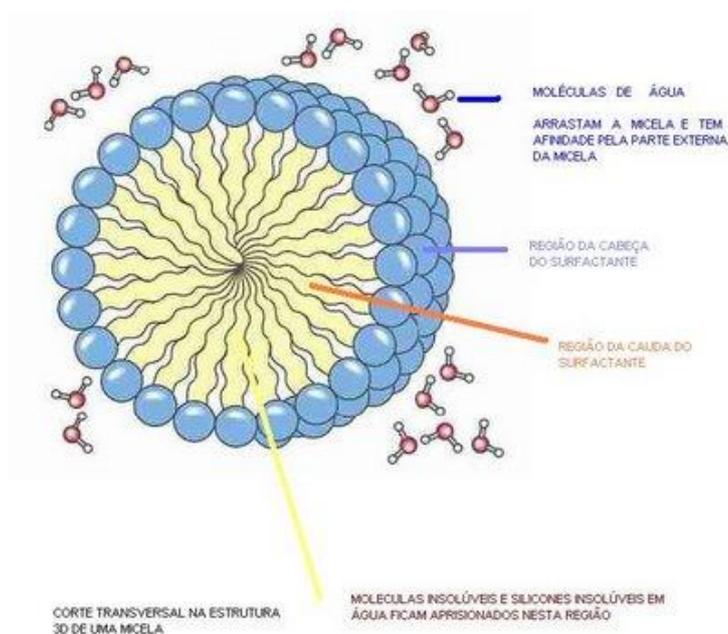


Figura 5. Corte transversal na estrutura 3D de uma micela.

Em certa concentração, característica de cada surfactante, ocorre mudanças abruptas nas várias propriedades físicas como pressão, viscosidade, turbidez, condutância molar e tensão superficial (Figura 6). A essa concentração; acima do qual as micelas são formadas; é chamada de *concentração crítica micelar*, (cmc) [14], [16], [17].

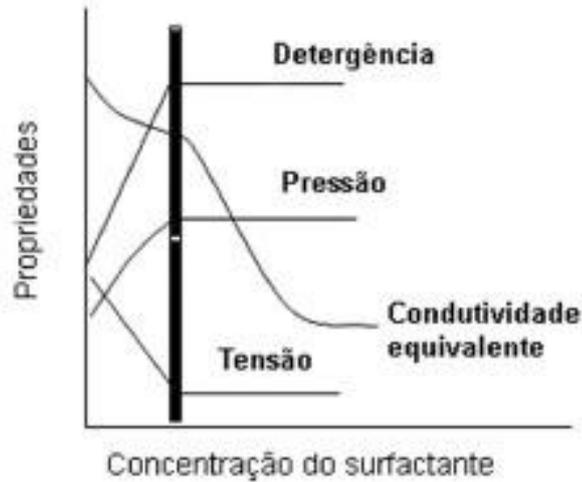


Figura 6. Representação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração de surfactante. A área hachurada corresponde à cmc.

Vários fatores afetam a cmc como o aumento do grupo hidrofóbico do surfactante, a temperatura, adição de eletrólitos e de moléculas orgânicas ^[14].

2.3. Propriedades Reológicas

2.3.1. Viscosidade

A *viscosidade* de um líquido (inverso da fluidez) mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido, ou seja, mede a resistência de um líquido em fluir (escoar) e não está diretamente relacionada com a densidade do líquido, que é a relação massa/volume ^[18].

A viscosidade é um dos mais utilizados testes físicos para estudar o comportamento reológico de sistemas coloidais. Esta pode ser determinada por vários métodos; *da medida do tempo de queda de uma esfera através da suspensão* (Hôppler); *medindo a resistência ao movimento de rotação de eixos metálicos, quando imersos na suspensão* (reômetro de Brookfield) ou através de um viscosímetro rotacional onde *a viscosidade é medida pela velocidade angular de uma parte móvel separada de uma parte fixa pela suspensão* (viscosímetro de Stormer) ^[18].

O viscosímetro de Stormer é um modelo de viscosímetro de cilindros concêntricos. O cilindro externo é fixo, e é a própria parede do recipiente. O cilindro interno, móvel, tem seu eixo acoplado a uma roda dentada. Sob a ação de um peso conhecido (que fornece a força de cisalhamento) preso ao cordão enrolado, ao eixo

da roda dentada, a roda gira e faz girar também o eixo do cilindro interno. Quando mais viscosa for à suspensão, menor será a velocidade angular (taxa de cisalhamento) do cilindro interno para um determinado peso ^[18].

A velocidade angular é obtida medindo-se o tempo necessário para o cilindro dar um determinado número de voltas, contadas no conta-giros do instrumento ^[18].

A viscosidade das suspensões/soluções pode ser calculada através da seguinte equação ^[18]:

$$\eta = \frac{K \cdot M}{\Omega} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde,

η é a viscosidade

K é a constante do viscosímetro

M é a massa do peso de acionamento e

Ω é a velocidade angular do cilindro interno.

No sistema CGS a unidade de viscosidade é o *poise* (g cm s^{-1}). Um poise equivale à força de cisalhamento necessária para produzir uma velocidade de 1 cm/s entre planos paralelos do líquido, cada um com área de 1 cm^2 , separados por uma distância de 1 cm. No entanto, a unidade mais utilizada é o centipoise (cP) e equivale a 0,01 poise ^[18].

Pode-se relacionar a viscosidade com a fluidez, velocidade de deslizamento e tixotropismo das amostras analisadas.

Se o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura e pressão constantes for linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta. A maioria dos líquidos puros e muitas soluções e dispersões apresentam este tipo de comportamento e são denominados *líquidos newtonianos* ^[18].

Muitas soluções (especialmente se forem concentradas) e dispersões (especialmente se contiverem partículas assimétricas, por exemplo, na formas de disco ou bastão) apresentam desvio deste comportamento e são denominadas de *sistemas não-newtonianos*. As principais causas do fluxo não-newtoniano em

sistemas coloidais são a formação de uma estrutura organizada através do sistema e a orientação de partículas assimétricas na direção do fluxo provocadas pelo gradiente de velocidade. O comportamento reológico de um líquido é freqüentemente representado pela sua curva de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento). Os perfis de alguns tipos de comportamento de fluxo freqüentemente observados são apresentados na Figura 7 [18], [19].

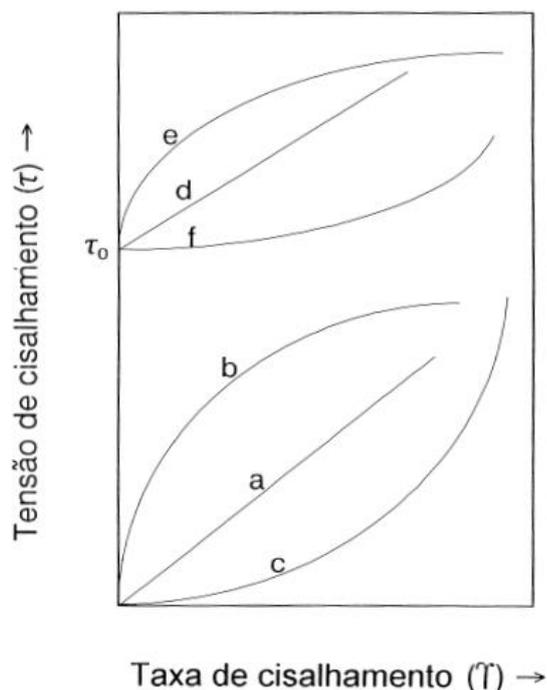


Figura 7. Representação gráfica do comportamento newtoniano e não-newtoniano de uma substância. (a) Comportamento tipo newtoniano; (b) Comportamento pseudoplástico; (c) Comportamento dilatante; (d) Comportamento newtoniano com limite de escoamento; (e) Comportamento pseudoplástico com τ_0 ; (f) Comportamento dilatante com τ_0 .

Substâncias com *comportamento pseudoplástico* apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Já substâncias que exibem comportamento *dilatante* apresentam um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

2.3.2. Tensão Superficial

A *tensão superficial* é a força exercida no plano de uma superfície por unidade de longitude e esta última, é medida perpendicularmente a direção da força e, portanto, sua unidade no SI é N/m [13].

Para soluções aquosas, existem dois tipos de comportamentos distintos; substâncias que diminuem e outras que aumentam a tensão superficial. Entre as substâncias que diminuem a tensão superficial, encontram-se os alcoóis e os ácidos, o qual, assim como os surfactantes, possui um grupo polar, hidrofílico e um grupo apolar, hidrofóbico. A cadeia carbônica repele a água e tende por isso abandonar a solução. O trabalho é necessariamente pequeno para levar essas moléculas à superfície. Em virtude disso, as moléculas ficam acumuladas na superfície, diminuindo as forças de coesão entre as moléculas de água, conseqüentemente, abaixando a tensão superficial [20].

No caso de solutos como sais iônicos, geralmente, ocorre o aumento da tensão superficial. Isso ocorre porque, devido à forte interação íon-dipolo, existe a tendência das moléculas superficiais ingressarem no interior da solução. Ou seja, o trabalho para levar uma molécula do interior da solução à superfície é maior, uma vez que, se deve vencer as forças íon-dipolo, além das forças de van der Waals. Nessas soluções, a região interfacial é mais pobre em soluto do que o interior da solução [20].

É justamente a *adsorção*, o fenômeno que provoca a variação na concentração interfacial de um componente de uma dada fase, relativo, a concentração deste, no interior da fase. E são justamente, os *agentes tensoativos*, que se adsorvem na superfície atuando no sentido de diminuir a tensão superficial [20], [21].

Os métodos para a medida da tensão superficial, ou tensão interfacial, podem ser divididos em: (1) *Estáticos*. Por exemplo, os métodos da ascensão capilar e da gota pendente. (2) *Dinâmicos*. Que podem ser subdivididos em dois grupos: (2 a) *Métodos nos quais a superfície é rompida durante o processo de medida*. Por exemplo, o método do anel. (2 b) *Métodos nos quais a superfície se encontra em movimento durante a medida*. São os exemplos, os métodos de escoamento e das ondas capilares [20].

No *método do anel ou de Du Nuoy*, (Figura 8), mede-se a força necessária para destacar um anel de platina da superfície do líquido. Para tanto, emprega-se uma balança de torção. O tensiômetro que emprega o método do anel permite a realização de medidas em até 15 segundos e é, assim, o único método que fornece resultados satisfatórios para suspensões coloidais, que apresentam rápidas

mudanças na tensão superficial. Outra vantagem do método do anel é a eliminação de cálculos matemáticos para a obtenção da tensão superficial, que pode ser lida diretamente na escala do instrumento. Este método, também é extensivamente empregado, sobretudo em laboratórios industriais, devido à rápida realização das medidas e do erro percentual de até 0,3%, além da necessidade de utilizar um volume relativamente grande de amostra, cerca de 20 mL [20], [22].



Figura 8. Tensiômetro de du Nouy, KRAUSS, proveniente do Laboratório 214, do Departamento de Química, UFSC.

2.3.3. Termodinâmica de Interfaces – Equação de Adsorção de Gibbs [23]

A equação de Gibbs descreve o equilíbrio estabelecido entre as moléculas de tensoativos na superfície ou na interface e aquelas remanescentes no seio da solução. Na equação de Gibbs utiliza-se de um limite imaginário definido entre o seio da solução e a camada interfacial (Figura 9). O sistema real que contém a camada interfacial é então comparado, com esse sistema de referência no qual se presume que as propriedades das duas fases permaneçam inalteradas até o plano da superfície divisória.

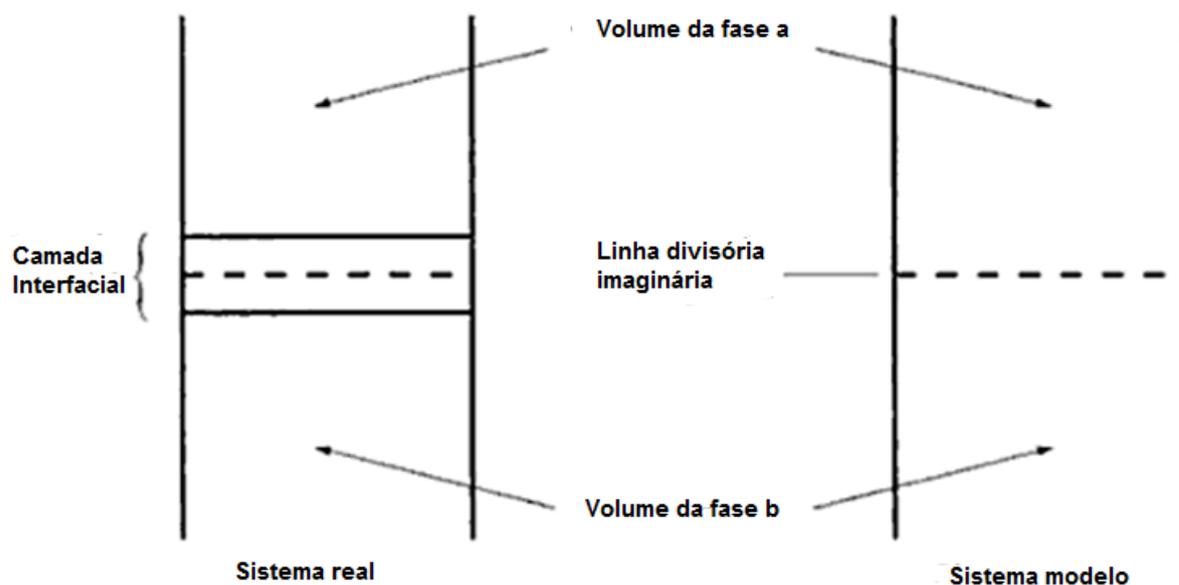


Figura 9. Representação diagramática de uma interface entre duas fases na presença de um adsorvente.

A termodinâmica da camada interfacial é tratada semelhantemente à parte principal da solução. A variação de energia, dU , acompanhando uma infinitesimal variação reversível no sistema é dado por:

$$dU = dq_{rev} - dw \quad \text{(Equação 3)}$$

ou

$$dU = TdS - dw \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde q_{rev} e w são, respectivamente, o calor absorvido e o trabalho realizado durante a mudança reversível.

Para um sistema aberto (no qual há transferência de material entre as fases) a Equação 4 deve ser escrita como:

$$dU = TdS - dw + \sum \mu_i dn_i \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde μ_i e n_i são os potenciais químicos e o números de moles do i -ésimo componente, respectivamente.

Aplicando a Equação 5 para a camada interfacial, o trabalho requerido para aumentar a área da superfície de uma quantidade infinitesimal, dA , a T , P e n constantes. Este trabalho é realizado contra a tensão superficial e é dado pela Equação 1 como $w = \gamma dA$.

Então, a Equação 5 se torna:

$$dU^s = TdS^s + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^s \quad (\text{Equação 6})$$

Onde o expoente, s , indica a camada interfacial.

Caso, a energia, a entropia e o número de moles dos componentes aumentem de zero ao infinito, a Equação 6 será:

$$U^s = TS^s + \gamma A + \sum \mu_i n_i^s \quad (\text{Equação 7})$$

Diferenciando a Equação 7, de modo geral, se obtêm:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \sum \mu_i dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i + \gamma dA + Ad\gamma \quad (\text{Equação 8})$$

Comparando com a Equação 6: $0 = S^s dT + \sum n_i^s d\mu_i + Ad\gamma$ (Equação 9)

A uma temperatura constante a Equação 9 será:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{Equação 10})$$

Onde, $\Gamma_i = n_i^s/A$ é denominado *concentração em excesso na interface*. Γ_i é a quantidade do i -ésimo componente na camada interfacial, s , em excesso do que haveria se as fases a e b se estendessem até a superfície divisória sem mudança na composição.

Para um sistema de dois componentes, a uma temperatura constante, a Equação 10 é reduzida para:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{Equação 11})$$

As concentrações excessivas na interface são definidas com relação a uma superfície divisória escolhida ao acaso. A escolha da posição desta superfície é

conveniente, no qual o excesso de concentração na superfície do solvente, Γ_1 , é zero.

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{Equação 12})$$

O potencial químico do soluto é dado pela seguinte equação:

$$\mu_2 = \mu_2 + RT \ln a_2 \quad (\text{Equação 13})$$

$$d\mu_2 = RT \ln a_2 \quad (\text{Equação 14})$$

Portanto,

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (\text{Equação 15})$$

Para soluções diluídas podem-se substituir as atividade por concentrações:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (\text{Equação 16})$$

A forma geral para a equação de Gibbs é escrita:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{xRT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = -\frac{1}{xRT 2,303} \frac{d\gamma}{d \log c} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde x tem um valor numérico que varia de 1 (para tensoativos iônicos em soluções diluídas) a 2 (em soluções concentradas)

O sinal negativo da equação mostra que quando γ decresce com a concentração, $d\gamma$, é negativo. Então, o termo $dy/d \ln c$ é negativo e, portanto, Γ_2 é positivo. Quando γ aumenta com a concentração, obtém-se $\Gamma < 0$. Essas considerações estão em conformidade com as observações experimentais de que, quando ocorre adsorção positiva na interface, a tensão superficial diminui; e, quando se verifica uma adsorção negativa, aumenta ^[20].

As moléculas de tensoativos estão intimamente agrupadas na superfície acima de uma faixa estreita de concentração, e a área interfacial, A , ocupada por uma molécula pode ser determinada por ^[20]:

$$A = 1/N_A \Gamma_2 \quad (\text{Equação 18})$$

Onde Γ_2 é o valor do excesso de concentração na interface calculado pela equação de Gibbs, com valor limitante $d\gamma/d \ln c$ e a constante de Avogadro N_A .

2.4. A Dupla Camada Elétrica – d.c.e.

Muitas substâncias adquirem carga em sua superfície quando em meio polares, a origem da carga nesta superfície pode ser explicada de acordo com vários mecanismos como: *ionização*, *adsorção* e *dissolução* [13].

A carga tem grande influência na distribuição de íons perto da superfície e, portanto íons de mesma carga (*co-íons*) são atraídos enquanto íons de carga oposta (*contra-íons*) são repelidos pela superfície. Esses íons contribuem e levam à formação de uma dupla camada elétrica, constituída pela interface carregada e os íons do meio neutralizando a carga superficial [14].

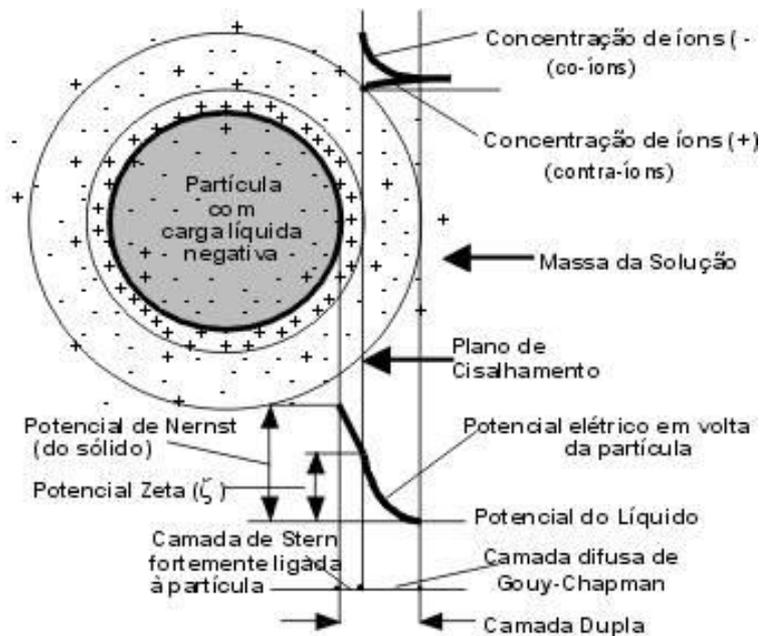


Figura 10. Ilustração da distribuição dos íons em uma partícula com carga líquida negativa.

Vários modelos foram desenvolvidos para explicarem os fenômenos que ocorrem na d.c.e. os mais importantes são o *modelo de Gouy-Chapman* e o *modelo de Stern*.

No *modelo de Gouy* (1910) e *Chapman* (1913) é suposto que a superfície do sólido é plana e impenetrável, com uma densidade de carga característica e que os íons são cargas pontuais se movimentado livremente em um solvente de constante dielétrica conhecida. Já no modelo de Stern, consideram-se também os íons como cargas pontuais, mas são ignorados os efeitos específicos que poderiam causar a adsorção destes íons à interface^[13].

A parte fluida da camada é dividida em duas regiões, da superfície ($x=0$) até o plano da solução ($x=d$). Portanto, o potencial varia da superfície, φ_0 , até o plano da solução, φ_d , formando uma monocamada denominada *monocamada de Stern*. O plano divisório de x à d é o *plano de Stern*, dentro desse plano qualquer íon pode ser adsorvido dependendo apenas de sua interação com a superfície^[13] (Figura 11).

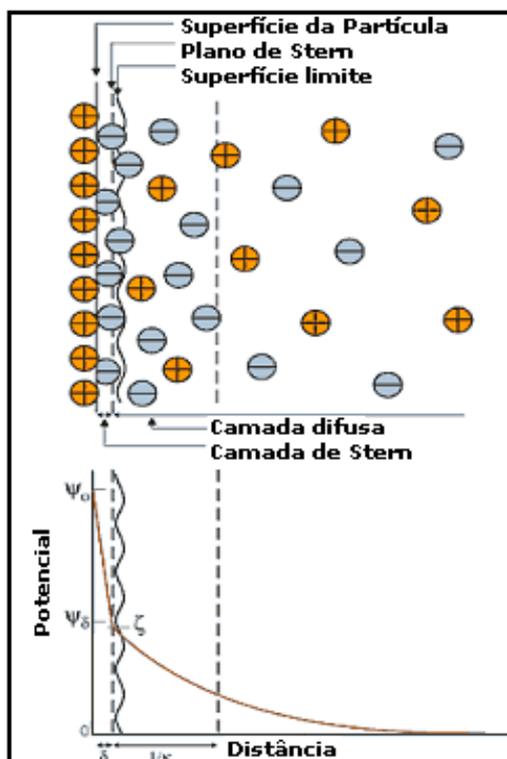


Figura 11. Representação da estrutura d.c.e. de acordo com a teoria de Stern.

Distribuição das cargas ao redor de uma partícula carregada positivamente. Na figura, φ_0 é o potencial superficial, φ_δ é o potencial de Stern, δ é a espessura da camada de Stern e $1/k$ é

à distância na qual o potencial decresce exponencialmente (dupla camada difusa de Gouy-Chapman) [24].

O *potencial de Nernst*, φ_o , é a diferença do potencial elétrico entre a superfície sólida e a solução e este não pode ser medido experimentalmente. Assim, experimentalmente, utilizando métodos eletrocinéticos, por exemplo, a eletroforese, mede-se o *potencial no plano de Stern*, φ_ζ ou *zeta* (ζ), que é o potencial resultante da primeira camada de íons que e fina e forma a camada de Stern [13].

2.5. Teoria do Potencial Zeta

2.5.1. Potencial Zeta e a d.c.e.

O desenvolvimento de uma carga perto da superfície de uma partícula, afeta a distribuição dos íons próximos a região interfacial, resultando um aumento na concentração dos contra-íons perto da superfície. Assim, uma d.c.e existe em cada partícula [25].

O líquido que cerca a partícula pode ser dividido em duas partes; uma região interna, a *camada de Stern*, onde os íons estão fortemente ligados e outra, uma região externa, difusa; Gouy-Chapman; onde os íons estão menos fortemente ligados. Dentro da camada difusa existe um limite teórico, onde os íons e partículas formam uma estável entidade. Quando uma partícula se move, os íons dentro desse limite movem-se com ela, mas os íons acima desse limite não participam desse movimento. Esse limite é chamado de superfície *hidrodinâmica* ou *plano de deslizamento*; plano de Stern [25], [26].

A magnitude do ζ informa a estabilidade de um sistema coloidal. Um sistema coloidal é formado quando um dos três estados da matéria, gás, líquido ou sólido, está finamente disperso em um dos outros estados [25], [26].

Se todas as partículas em suspensão possuem um grande ζ , positivo ou negativo, estas vão ter a tendência de repelirem umas as outras e não terão a tendência de flocular. Mas, se as partículas possuem valores de um potencial zeta baixos, não existe nenhuma força para prevenir as partículas de se aglomerarem e flocularem. A linha geral que divide uma suspensão estável e instável é geralmente tida como o limite entre +30 mV ou -30 mV. Ou seja, partículas com ζ mais positivo

que + 30 mV ou mais negativo que -30 mV são normalmente consideradas estáveis [26].

O fator que mais afeta o ζ é o pH. Se uma partícula em suspensão, possuir um potencial zeta negativo, e se ao meio for basificado, quanto mais básico a suspensão ficar, mais as partículas tenderão a adquirir uma carga mais negativa. Já se ácido é adicionado a essa suspensão, chegará a um ponto em que a carga negativa será neutralizada. É qualquer adição de ácido a mais poderá causar um acréscimo de carga positiva. Ou seja, uma curva de ζ versus pH, mostrará valores positivos a baixos pH e valores negativos a alto pH (Figura 12) [26], [27].

O ponto no qual o gráfico passa por um potencial zeta nulo é chamado de ponto isoelétrico – *pie* ou *pzc*, e é muito importante para uma consideração prática. O *pie/pzc* é normalmente o ponto onde o sistema coloidal é menos estável [13], [25], [26].

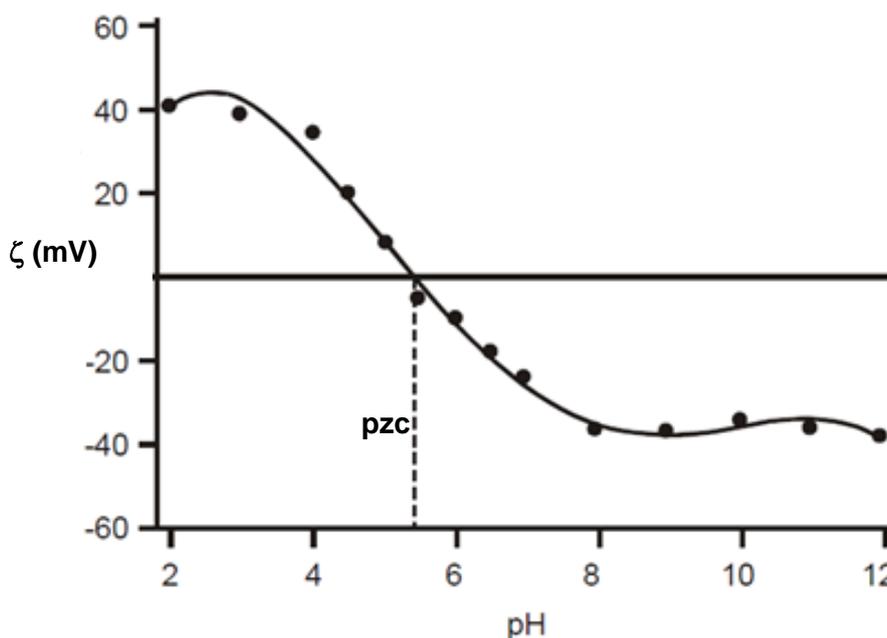


Figura 12. Representação gráfica do potencial zeta em função do pH.

2.5.2. Efeitos Eletrocinéticos

A principal consequência da existência de uma carga elétrica na superfície das partículas é que essas irão exibir certos efeitos sobre a influência de um campo elétrico aplicado. Existem quatro efeitos distintos, dependendo do modo que cada movimento é induzido. São [13], [25].

(a) *Eletroforese*: O movimento de uma partícula carregada relativa ao líquido é suspenso sobre a influência de um campo elétrico aplicado.

(b) *Eletroosmose*: O movimento de um líquido relativo a uma superfície estacionária carregada sobre a influência de um campo elétrico.

(c) *Streaming Potential*: Um campo elétrico é gerado quando um líquido é forçado a passar através de uma superfície carregada estacionária.

(d) *Potencial de sedimentação*: Um campo elétrico é gerado quando as partículas carregadas se movem relativamente ao um líquido estacionário.

2.5.2.1. Eletroforese

Quando um campo elétrico é aplicado através de um eletrólito, as partículas carregadas em suspensão no eletrólito são atraídas ao eletrodo de carga oposta. Forças viscoelásticas que agem na partícula tendem a ir contrárias a esse movimento. Quando o equilíbrio é alcançado entre essas duas forças opostas, a partícula se move com uma velocidade constante ^[26].

A velocidade desta partícula é dependente dos seguintes fatores

- Força do campo elétrico ou gradiente de voltagem;
- Da constante dielétrica do meio;
- Da viscosidade do meio;
- Do potencial zeta.

A velocidade da partícula no campo elétrico é normalmente referida como a *mobilidade eletroforética*. O potencial zeta da partícula então pode ser obtido através da *equação de Henry* ^[25].

$$V_E = \frac{2 \xi \zeta f(ka)}{3 \eta} \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde,

V_E é a velocidade/mobilidade eletroforética

ζ é o potencial zeta

ξ é constante dielétrica do meio

η é a viscosidade

$f(ka)$ é função de Henry

Dois valores podem ser usados na aproximação para $f(ka)$: 1,5 ou 1.

As determinações eletroforéticas do ζ são comumente realizadas em meio aquoso e com concentrações moderadas. A função de Henry neste caso é 1,5, e corresponde a equação de *Helmholtz-Smoluchowski* racionalizada. Essa aproximação é usada para capilares fechados e células capilares quando usadas em amostras aquosas [24], [25], [26].

$$V_E = \frac{\zeta \zeta}{\eta} \quad (\text{Equação 20})$$

No SI, a velocidade eletroforética é $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ e para a água à 25° C, o potencial zeta é dado em [24], [25], [26].

$$\zeta = 12,83 \cdot 10^5 V_E \quad (\text{Equação 21})$$

2.5.3. Determinação da Mobilidade Eletroforética

A essência da micro-eletoforese clássica consiste em uma célula com eletrodos na parte inferior no qual um potencial é aplicado. As partículas se movem através do eletrodo de carga oposta, sua velocidade então é medida e expressa por força de campo como sua mobilidade (Figura 13) [13], [25], [26].

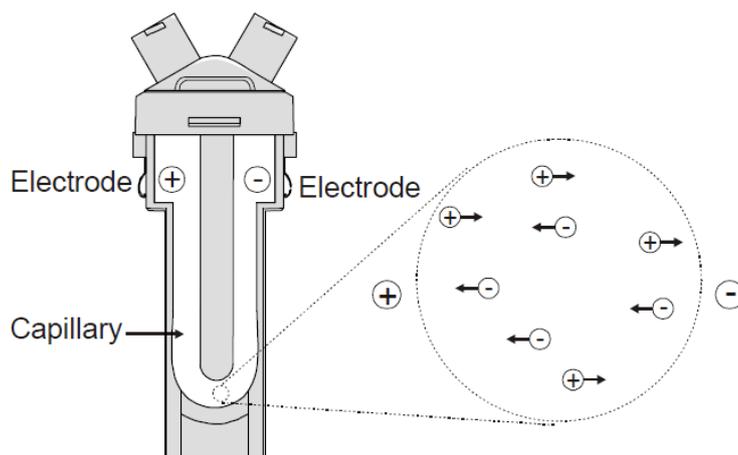


Figura 13. Imagem ilustrativa de uma célula eletroforética.

A técnica utilizada para medir sua velocidade é a *Velocímetro de Laser Doppler*.

2.6. Velocímetro de Laser Doppler - LDV

A LDV é uma técnica muito utilizada em engenharia para o estudo do comportamento de fluidos em uma gama de situações, é justamente a velocidade das partículas finas no fluido que é medida ^{[25], [26]}.

O compartimento de recepção óptica é focado para retransmitir a dispersão das partículas na célula. A luz difundida em um ângulo de 17° é combinada com um feixe de referência, produzindo um intenso sinal flutuante onde o grau de flutuação é proporcional a velocidade das partículas. Um processador de sinal digital é usado para extrair as frequências características da luz difundida (Figura 14) ^[26].

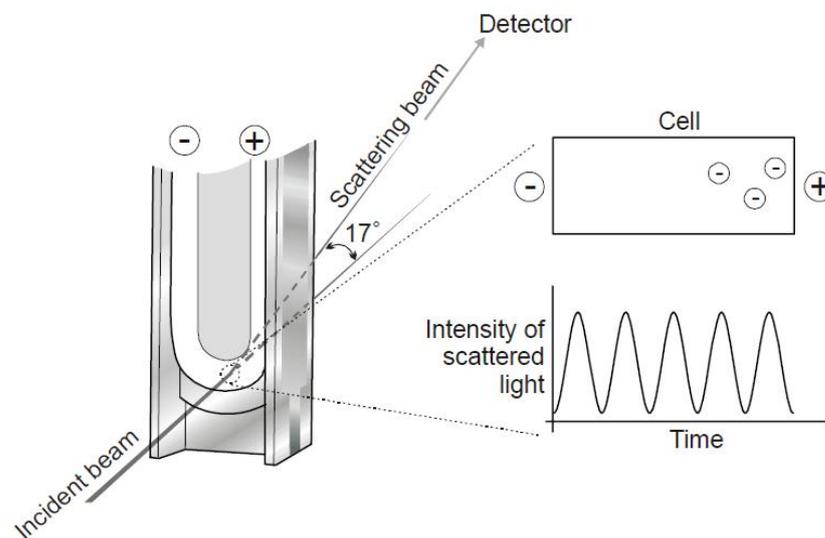


Figura 14. Ilustração esquemática da técnica da LDV.

2.6.1. Modulador Óptico

Um refinamento do sistema envolve modular um dos feixes de laser com um espelho oscilador. Isto proporciona uma medida precisa do sinal do potencial zeta ^[26].

Uma segunda vantagem do modulador é que a uma baixa ou nula mobilidade das partículas, o sinal continua com uma boa precisão, ou seja, os resultados são precisos à medida que as partículas possuem uma alta mobilidade ^[26].

2.6.2. O Efeito Eletrosmótico

As paredes da célula capilar carregam uma carga superficial à medida que o campo elétrico é aplicado para observar a eletroforese, causando o movimento do líquido adjacente as paredes, sofrer um comportamento eletrosmótico. Em um sistema fechado, o efeito sobre as paredes deve ser compensado sobre um efeito reverso do centro do capilar^[26].

Este é um ponto na célula em que o comportamento eletrosmótico é zero – quando os dois comportamentos se cancelam (Figura 15). Se a medida é realizada nesse ponto, a velocidade da partícula medida é realmente a velocidade eletroforética. Este ponto é chamado de *camada estacionária*. Onde, os dois feixes de laser se cruzam. O ζ medido é então livre de erros eletrosmóticos^[26].

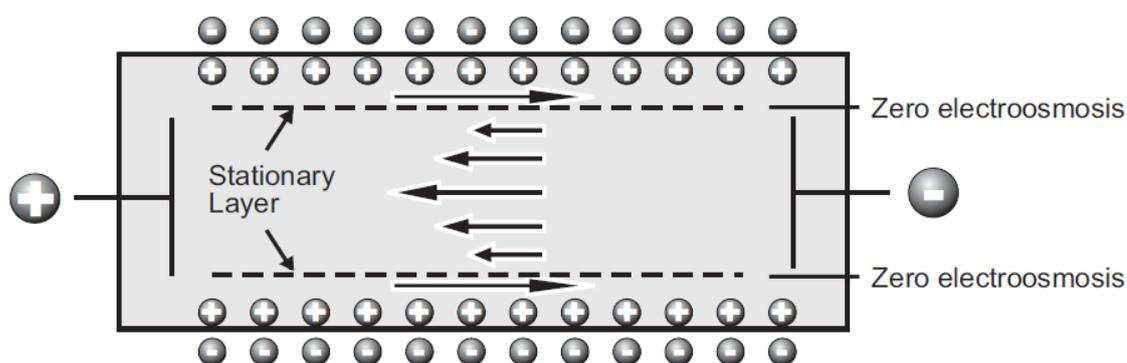


Figura 15. Ilustração representativa do efeito eletrosmótico em uma célula.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Estudar o efeito da adsorção de surfactantes nas propriedades superficiais, reológicas e eletrocinéticas, de suspensões de argila bentonita.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar a tensão superficial e a viscosidade de suspensões de bentonita para elucidar o efeito da adsorção de surfactantes nas propriedades reológicas;
- Determinar a mobilidade eletroforética e o potencial zeta de suspensões de bentonita para elucidar o efeito da adsorção de surfactantes nas propriedades eletrocinéticas;
- Avaliar a influência do pH, e força iônica do meio nas propriedades superficiais;
- Estabelecer conexão teórica-experimental sobre a estabilização do sistema argila-surfactante.

4. Metodologia

4.1. Materiais Utilizados

4.1.1. A Amostra de Argila

A amostra de argila, *Cloisite® 10A*, de 15,33 g, foi fornecida pela SOUTHERN CLAY (Bentonit União Nordeste).

4.1.2. Reagentes

Dodecil sulfato de sódio NUCLEAR; Brometo de cetiltrimetilamonio QUIMICA FINA; Cloreto de sódio GRUPO QUÍMICA; Cloreto de potássio GRUPO QUÍMICA; Água Milli-Q.

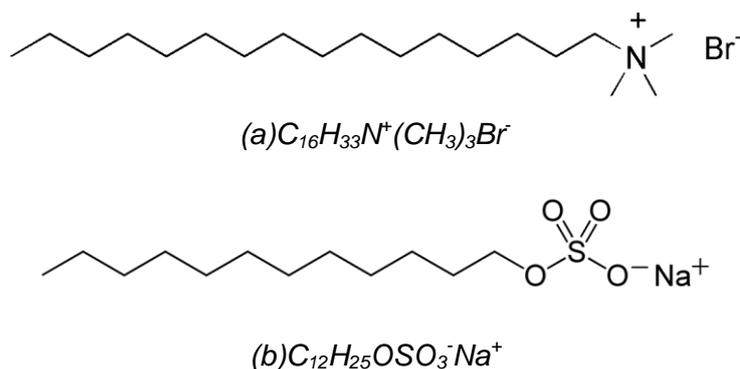


Figura 16. Estruturas químicas dos surfactantes. (a) Brometo de cetiltrimetiamônio (b) Dodecil Sulfato de Sódio

4.1.3. Equipamentos

Zetasizer Nano, MALVERN; Viscosímetro de Stormer; Tensiômetro de Du Nouy, KRUSS; Ultra-som, Ultra Sonic Cleaner USC 1450, UNIQUE; Agitador magnético com aquecimento, MARTE MG-01H; Potenciômetro, MICRONAL B474; Balança analítica, PRECISION PR100.

4.2. Preparação dos Reagentes

4.2.1. Suspensão de Argila

Preparou-se 1000 mL de uma suspensão de argila 0,05% m/m, ou seja, com 0,5 g em massa, para estocagem e posterior diluição e análises de suspensões 0,02% m/m.

4.2.2. Soluções de Surfactantes

4.2.2.1. Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

Preparou-se 250 mL de soluções estoque do surfactante SDS nas seguintes concentrações: $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; e a partir dessas soluções, foram preparadas, por diluição, novas soluções de 100 mL cada, na faixa de concentração de $1,00 \cdot 10^{-1} - 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para posteriores análises reológicas e eletrocinéticas.

4.2.2.2. Brometo de Cetiltrimetil Amônio (CTAB)

Preparou-se 250 mL de soluções estoque do surfactante CTAB nas seguintes concentrações: $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a partir dessas soluções, foram preparadas, por diluição, novas soluções de 100 mL cada, na faixa de concentração de $1,00 \cdot 10^{-2} - 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para posteriores análises reológicas e eletrocinéticas.

4.3. Determinação das Propriedades Reológicas

4.3.1. Reometria

Experimentalmente foram feitas várias suspensões, de 100 mL cada, mantendo-se a quantidade de argila constante, 0,02% m/m, e variando as concentrações, na faixa de $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} - 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, e natureza do surfactante; SDS ou CTAB. As suspensões foram deixadas em repouso por 48 horas para atingir o equilíbrio argila-surfactante e agitadas, utilizando agitação magnética e posteriormente, ultra-som, anterior as análises (Figura 17).

Para obter o perfil de variação de viscosidade em relação à concentração e natureza do surfactante, determinou-se a viscosidade das suspensões, utilizando o viscosímetro de Stormer.

Portanto, obteve-se o perfil da viscosidade das suspensões de argila e seu comportamento em função da natureza e concentração de surfactante na forma de gráficos de taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento.

4.3.2. Tensiometria

Experimentalmente foram feitas várias suspensões, de 100 mL cada, mantendo-se a quantidade de argila constante, 0,02% m/m, variando as concentrações, na faixa de $1,00 \cdot 10^{-6}$ - $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, e natureza do surfactante; SDS ou CTAB. As suspensões foram deixadas em repouso por 48 horas para atingir o equilíbrio argila-surfactante e agitadas, utilizando agitação magnética e posteriormente, ultra-som, anterior as análises (Figura 17)

Os *ensaios tensiométricos* das suspensões de argila foram realizados através do tensiômetro de Du Nouy, para obter o perfil da tensão superficial em relação a natureza e concentração de surfactante. O *tensiômetro de Du Nouy* é um instrumento de precisão usado para medidas de tensão superficial ou interfacial de líquidos como soros, óleos, cosméticos, detergentes, suspensões coloidais, etc. Os valores são reprodutíveis, dentro de 0,05 dina/cm, e foram obtidos pela leitura direta da escala do aparelho.

Portanto, obteve-se um comportamento da tensão superficial das suspensões de argila em função da concentração e natureza do surfactante.

4.4. Determinação das Propriedades Eletrocinéticas

Para a determinação dos parâmetros eletrocinéticos, foi utilizada a técnica da *eletroforese*. Nesta técnica um campo elétrico é aplicado a uma suspensão de partículas com um determinado diâmetro, tal que em meio aquoso possam manter-se em suspensão, e sua velocidade/mobilidade é observada.

Experimentalmente foram preparadas várias suspensões, de 100 mL, de argila 0,02% m/m, em água, variando-se as concentrações e natureza de surfactante; (SDS $1,00 \cdot 10^{-4}$ – $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ e CTAB $1,00 \cdot 10^{-5}$ – $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹). As suspensões foram deixadas em repouso por 48 horas para atingir o equilíbrio surfactante-argila e foram agitadas primeiramente por agitação magnética e posteriormente por ultra-som, para que as partículas de argila tornassem mais

dispersas e ideais para análise da mobilidade eletroforética (Figura 17). Após, a suspensões foram analisadas em um Zetasizer Nano (Figura 18).

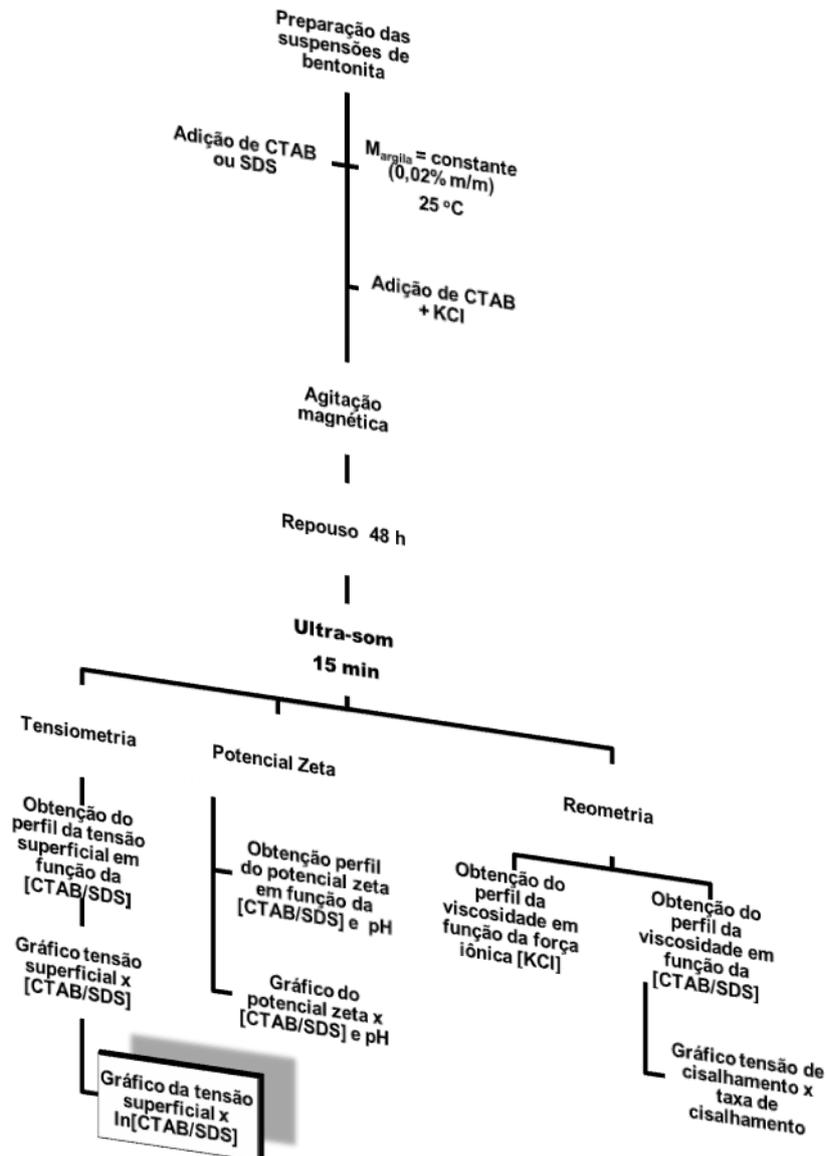


Figura 17. Fluxograma para determinar parâmetros reológicos e eletrocinético de suspensões de bentonita.

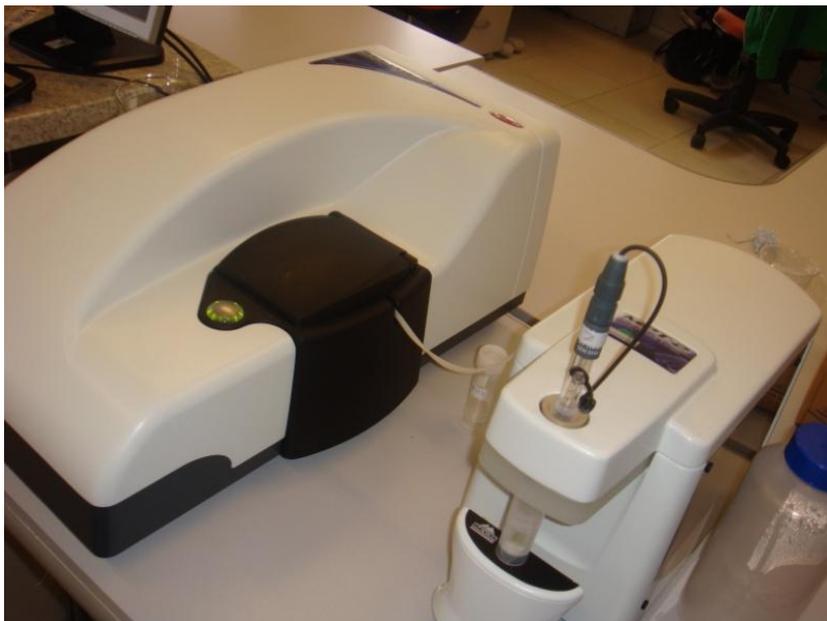


Figura 18. Zetasizer Nano Series, MALVERN, proveniente do Laboratório A2D, Engenharia Mecânica, UFSC.

Para todos os experimentos, a temperatura foi mantida constante em 25 °C.

O mesmo procedimento acima foi realizado para obter o perfil da variação do potencial zeta em relação ao pH do meio (2 a 12), mantendo-se a quantidade de argila constante, 0,02% m/m (Figura 17).

A partir das informações obtidas experimentalmente, em formas de gráficos, foi possível, analisar como as propriedades superficiais de argilas são influenciadas pelo pH, força iônica, natureza e concentração de surfactantes. Assim, como prever condições ótimas de agregação/floculação de argilas bentoníticas para futuras aplicações, como por exemplo, no tratamento de águas residuais.

5. Resultados e Discussão

5.1. Propriedades Reológicas

5.1.1. Viscosidade

A Figura 19 mostra o comportamento da suspensão de 0.02% de bentonita em água e com surfactantes SDS e CTAB a 25 °C, nas concentrações de 10^{-3} mol L^{-1} e 10^{-4} mol L^{-1} , respectivamente.

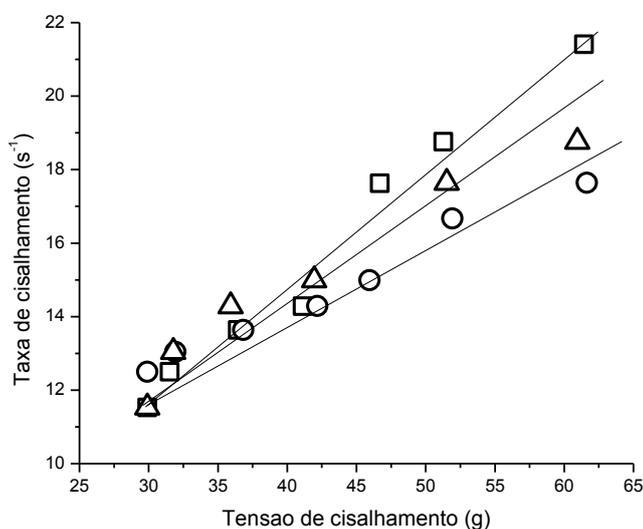


Figura 19. Comportamento da suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C e na presença de surfactantes. □ Bentonita sem surfactante △ CTAB 0,0001 mol L^{-1} ○ SDS 0,001 mol L^{-1}

Todas as três suspensões estudadas apresentam comportamentos semelhantes, aumento da taxa de cisalhamento com a tensão de cisalhamento, assim como, diminuição da viscosidade com o tempo – *efeito tixotrópico* - devido à baixa concentração de argila nas suspensões, produzindo agregados do tipo *face a face*.

Através da Figura 19, comparando as curvas da bentonita sem surfactante com a curva da bentonita com CTAB e com SDS, observa-se uma diminuição na inclinação do gráfico *taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento*. Este comportamento mostra que a taxa de cisalhamento é menos dependente da tensão

de cisalhamento da suspensão de bentonita com CTAB , quando comparada com a suspensão em água sem surfactante Ou seja, é observado um aumento na viscosidade da suspensão de bentonita, quando é adicionado surfactante, sendo mais pronunciado quando o surfactante é aniônico, o SDS (Tabela 3). As viscosidades foram obtidas a partir da Equação 2.

Tabela 3. Viscosidade da suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C e na presença de surfactantes.

Solução de bentonita 0,02% em água	Viscosidade Média (mPa s)
Bentonita sem surfactante	2299
Bentonita com CTAB 0,0001 mol L⁻¹	2342
Bentonita com SDS 0,001 mol L⁻¹	2452

Este efeito pode ser explicado levando em consideração, aos diferentes modos de associação entre as partículas de argila e as moléculas de surfactantes.

Para explicar, o aumento mais pronunciado na viscosidade, com a adição de SDS, devem ser consideradas três possibilidades de interação entre as partículas de argila carregadas negativamente e as moléculas de surfactante aniônico. De acordo com *Yalçın*, a primeira possibilidade é uma troca de íons que pode ocorrer entre os íons OH⁻ da superfície da argila e a parte aniônica do surfactante. A segunda possibilidade é a formação de ligações de hidrogênio entre as partículas de argila e as moléculas de surfactante. E a terceira possibilidade, é que possa existir uma estabilização eletrostática dos cátions Na⁺ sobre a parte aniônica do surfactante e a superfície das partículas de argila, carregada negativamente, já pressuposta a formação da d.c.e.. Assim, a ponte formada entre as partículas sólidas de argila com as moléculas de surfactante causam floculação, aumentando a resistência em fluir, devido aos clusters formados, aumentando a viscosidade do meio ^[5].

O aumento da viscosidade na suspensão de argila-CTAB pode ser explicado devido à formação de agregados de argila via pontes de surfactante catiônico. (a) Devido às fortes interações eletrostáticas entre o CTAB e as partículas de argila carregadas negativamente; já pressuposta a formação da d.c.e.; as moléculas de surfactantes são adsorvidas nas partículas de argila. A interação entre as moléculas de CTAB com as partículas de argila não está relacionada limitadamente a carga positiva que as moléculas de CTAB carregam, mas também pela fácil separação

(dissociação) do íon Br^- da molécula de CTAB. Assim, como não há interações específicas para ocasionar a floculação de clusters argila-CTAB, como ocorre na suspensão com SDS, já que o efeito preponderante é adsorção superficial, suspensão de argila com CTAB apresenta viscosidades menores que uma suspensão argila-SDS [8], [17].

A Figura 20 mostra o efeito da concentração de CTAB e da força iônica sobre a viscosidade do meio, na suspensão de 0,02% de bentonita em água a 25 °C.

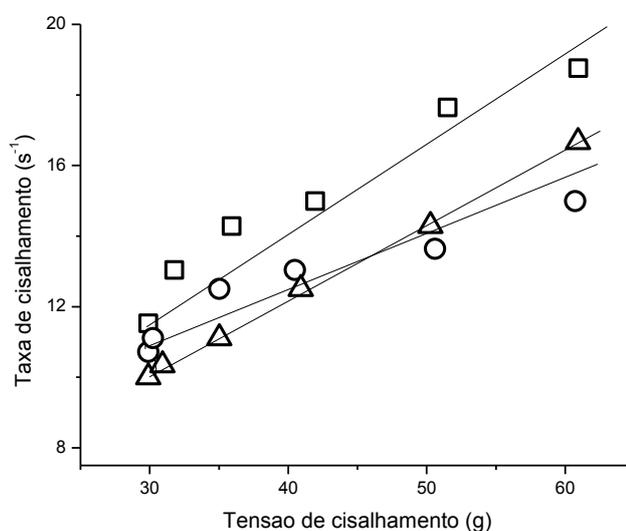


Figura 20. Efeito da [CTAB] e força iônica no comportamento na fluidez da suspensão de bentonita 0,02% em água 25 °C. □ CTAB 0,001 mol L⁻¹ △ CTAB 0,001 mol L⁻¹ + KCl 0,015 mol L⁻¹ ○ CTAB 0,0001 mol L⁻¹

Como mostra a Figura 20, o aumento da concentração de CTAB, acima da cmc ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹), aumenta a viscosidade do meio, portanto diminui a inclinação das retas no gráfico de taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento. Quando em concentrações acima da cmc, as moléculas de surfactantes competem entre si, formando agregados organizados na forma de micelas, além de formar os agregados argila-CTAB. As micelas inibem a fluidez da suspensão e, portanto, um aumento na viscosidade é observado.

A adição de um eletrólito forte, como o KCl, à suspensão aumenta a força iônica do meio, pela diminuição da hidratação da cabeça polar da molécula do surfactante, o que deveria ocasionar um aumento de viscosidade do meio. A Figura

20 mostra, no entanto, o efeito que ocorre é a redução da viscosidade do meio. Este fato pode ser explicado de duas formas: a) A concentração de CTAB é relativamente alta, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, ocorre uma minimização das repulsões entre as micelas, formando agregados micelares, diminuindo a viscosidade. (b) Pode ocorrer troca de cátions da argila (Na^+) pelo cátion do eletrólito (K^+), com o aumento do tamanho do cátion, ocorre o aumento da distância entre as folhas lamelares das partículas de argila, aumentando a adsorção do surfactante entre as lamelas, contribuindo para a diminuição da interação surfactante-surfactante e reduzindo a formação de micelas, e, portanto, diminuindo a viscosidade (Tabela 4). As viscosidades foram obtidas a partir da Equação 2.

Tabela 4. Viscosidade da suspensão de bentonita 0,02% em água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de CTAB e KCl.

Solução de bentonita 0,02% em água	Viscosidade Média (mPa s)
Bentonita com CTAB $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$	2342
Bentonita com CTAB $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl 0.015 mol L^{-1}	2858
Bentonita com CTAB $0,001 \text{ mol L}^{-1}$	2905

5.1.2. Tensão Superficial

As moléculas de surfactantes em água distribuem-se preferencialmente na superfície formando um filme superficial ou no interior da solução, isoladas ou aos pares. Com o aumento da concentração de surfactante, formam as micelas, que são organizados moleculares, que é característica de cada surfactante, não existe um aumento significativo no número de moléculas isoladas e, conseqüentemente, a força de coesão das moléculas da superfície é pouco modificada e, portanto, não se observa mais efeitos significativos sobre a tensão superficial da solução. Este comportamento, entretanto, não é observado em suspensão de bentonita.

A Figura 21 mostra o perfil da variação da tensão superficial de uma suspensão de bentonita 0,02% em água, em função da concentração de surfactantes obtida experimentalmente.

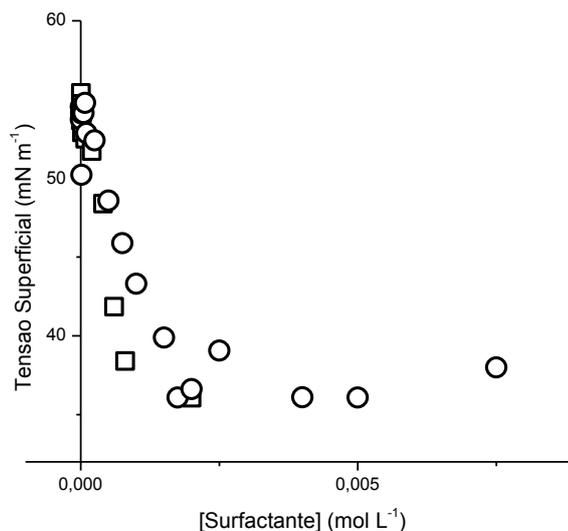


Figura 21. Variação da tensão superficial de uma suspensão de bentonita 0,02% em água em função da concentração de surfactantes a 25 °C. ● CTAB ■ SDS

Os valores obtidos para a cmc dos surfactantes em suspensão foram $1,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para o CTAB e SDS respectivamente. Os valores de cmc para surfactantes em água obtidos da literatura são: $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,5\text{-}8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para o CTAB e SDS respectivamente, em solução aquosa a 25 °C [16], [17].

A Figura 22 mostra o comportamento da tensão superficial das suspensões de bentonita 0,02% em água em função da concentração dos surfactantes, CTAB e SDS. Os dados sugerem que a tensão superficial das suspensões independe da concentração inicial de surfactante, indicando que praticamente, todas as moléculas de surfactante são adsorvidas antes a cmc; adsorção praticamente constante para a ambas suspensões de CTAB e SDS. E que após a cmc, a curva referente ao surfactante CTAB, é a que responde mais sensivelmente a variação da concentração do mesmo, portanto, ocorre uma maior adsorção do surfactante SDS do que CTAB.

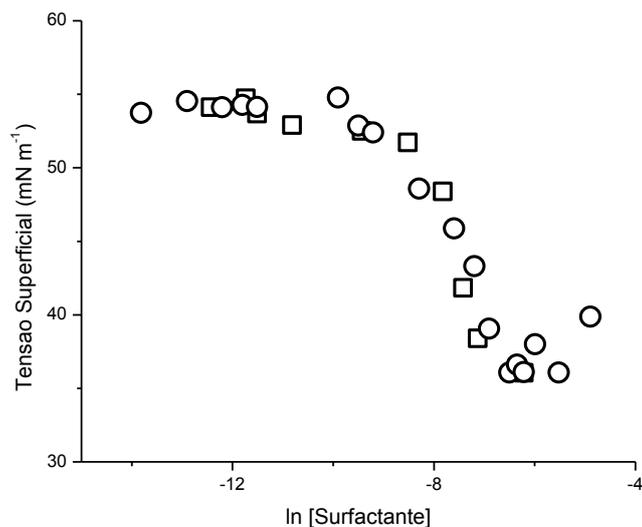


Figura 22. Tensão superficial das suspensões de bentonita 0,02% em água em função do logaritmo natural das concentrações de surfactantes a 25 °C. ● CTAB ■ SDS

O comportamento descrito acima fica evidenciado, utilizando-se da *equação de adsorção de Gibbs*, (Equação 17), para calcular o excesso interfacial de, Γ , e a área interfacial ocupada por molécula de surfactante, A . Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação da adsorção interfacial do CTAB e SDS na suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.

Surfactante	cmc teórica (mol L ⁻¹)	cmc experimental (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)	A (m ²)
CTAB	$9,20 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	0,00265	$6,27 \cdot 10^{-22}$
SDS	$7,50-8,50 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,00298	$5,56 \cdot 10^{-22}$

Portanto, o SDS, apresenta um maior excesso de moléculas na interface argila-água, e uma molécula de surfactante SDS ocupa menor área que uma molécula de CTAB. As moléculas de SDS são mais facilmente adsorvidas pelas partículas de bentonita e estão menos disponíveis, para formar as micelas, contribuindo menos que as moléculas de CTAB para a diminuição da tensão superficial do sistema. As moléculas de CTAB por possuir área maior, são menos adsorvidas pela argila e contribuem mais para a diminuição da tensão superficial.

5.2. Propriedades Eletrocinéticas

5.2.1. Mobilidade Eletroforética e Potencial Zeta

As mobilidades eletrofóreticas, e, portanto, potenciais zeta, foram obtidos diretamente do Zetasizer Nano Series, que automaticamente faz os cálculos das Equações 17 a 19.

A Figura 23 mostra a variação do potencial zeta da suspensão de bentonita com o pH. Para baixos valores de pH, observa-se valores de potencial zeta positivos, e para altos valores de pH, observa-se valores de potencial zeta negativos. Com aumento do pH, portanto da basicidade do meio, as partículas tendem a adquirir mais cargas negativas e portanto, valores de potenciais zeta maiores e mais negativos ^[8].

O ponto zero de carga, *pzc* ou *pie*, observado para a suspensão de bentonita foi ~9,2 ou seja, em *pH* 9,2, o valor do potencial zeta é nulo e corresponde ao ponto em que a suspensão é menos estável.

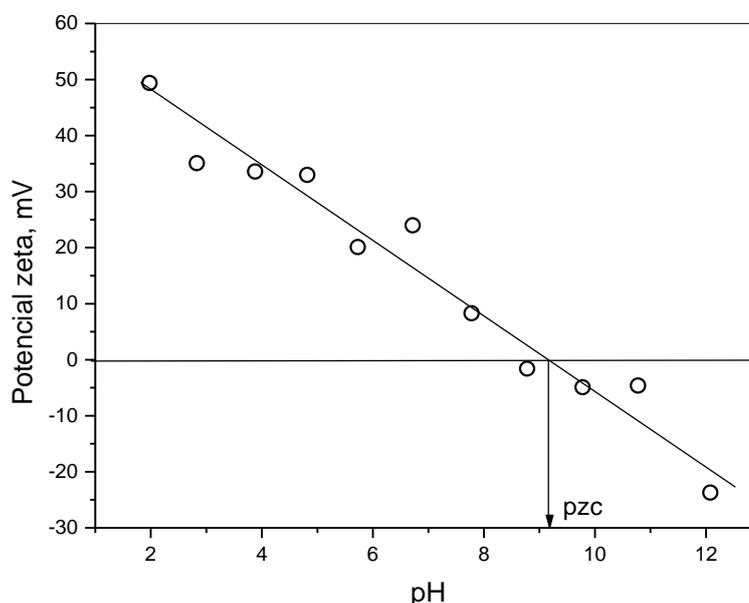


Figura 23. Variação do potencial zeta em função do pH para a suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.

A Tabela 6 mostra os valores da mobilidade eletroforética e o valor do potencial zeta das partículas de argila em suspensão aquosa a 0,02% em diferentes concentrações de surfactante SDS. A Figura 24 mostra a variação do potencial zeta

com a variação da concentração do SDS. O valor do potencial zeta da argila em água a pH 6,73 (27,2) foi colocado no gráfico (Figura 24) apenas como referência.

Tabela 6. Medidas eletrocinéticas para suspensão de bentonita 0,02% em água com SDS a 25 °C.

[SDS] (mol L ⁻¹)	ζ (mV)	V _E (.10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹ V ⁻¹)
0	27,2	21,2
1,00. 10 ⁻⁵	5,9	45,9
5,00. 10 ⁻⁵	-21,0	-16,4
1,00. 10 ⁻⁴	-29,3	-22,8
5,00. 10 ⁻⁴	-30,8	-24,0
1,00. 10 ⁻³	-31,0	-24,2
5,00. 10 ⁻³	-40,6	-31,6
0,01	-43,2	-33,7
0,05	-46,3	-36,1
0,1	-48,8	-38,0

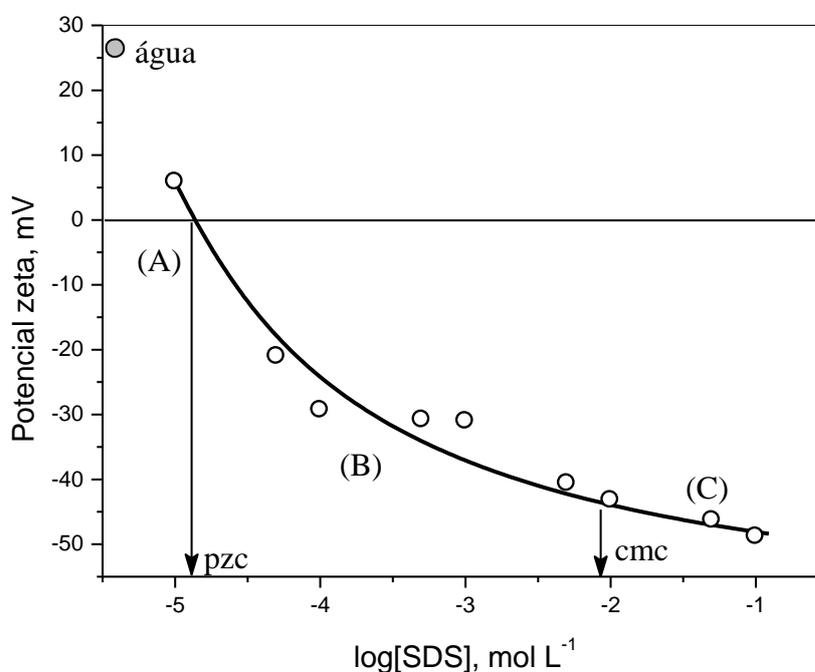


Figura 24. Potencial zeta em função da concentração de SDS em suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.

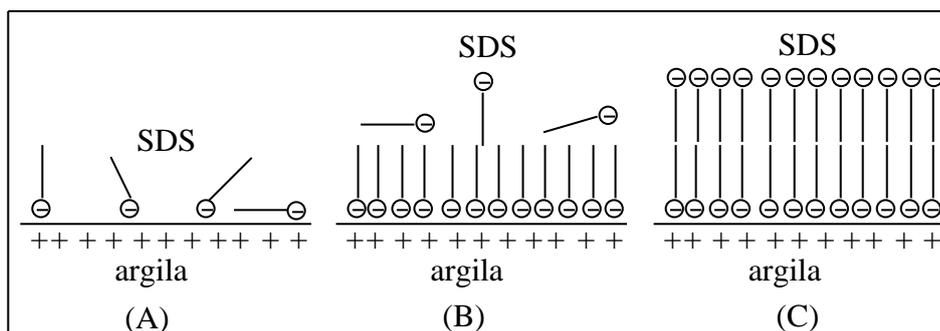


Figura 25. Desenho que representa a adsorção de SDS, referente às mudanças do potencial zeta em suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.

Conforme a Figura 24 e 25, no regime (A) de baixa concentração de surfactante parte das moléculas se adsorvem na interface ar-água e parte se adsorvem na superfície da argila. Observa-se uma diminuição do potencial zeta devido à neutralização de uma pequena parte da carga interfacial da argila, pela parte aniônica de algumas moléculas do SDS, que foram adsorvidas na superfície. O ponto zero de carga, no qual a suspensão é instável, é aproximadamente $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, nessa concentração de SDS, o potencial zeta é nulo. No regime (B) há a formação de monocamada completa na superfície da argila neutralizando completamente as cargas superficiais e invertendo o potencial no regime, e, portanto a curva do potencial zeta, refere-e ao início da formação da dupla camada de moléculas de surfactante. No regime (C) acima da cmc a dupla camada se completa e não se observa mais mudanças significativas no potencial zeta.

O comportamento observado na Figura 24 foi também observado na Figura 22 da variação da tensão superficial com o aumento da concentração do SDS.

Ambos os resultados, mudanças nos valores de tensão superficial e zeta potencial, são conseqüências da mudança estrutural do sistema argila-surfactante após a adição de aproximadamente $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS.

A Tabela 7 mostra os valores da mobilidade eletroforética e o valor do potencial zeta das partículas de argila em suspensão aquosa a 0,02% em diferentes concentrações de surfactante CTAB.

A Figura 26 mostra a variação do potencial zeta com a variação da concentração do CTAB. O valor do potencial zeta da argila em água a pH 6,73 (27,2) foi colocado no gráfico (Figura 26) apenas como referência.

Tabela 7. Medidas electrocinéticas para suspensão de bentonita 0,02% em água com CTAB a 25 °C.

[CTAB] (mol L ⁻¹)	ζ (mV)	V _E (.10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹ V ⁻¹)
0	27,2	21,2
1,00. 10 ⁻⁶	19,6	15,0
5,00. 10 ⁻⁶	24,9	19,4
1,00. 10 ⁻⁵	25,4	19,8
5,00. 10 ⁻⁵	11,3	8,8
1,00. 10 ⁻⁴	11,2	8,7
5,00. 10 ⁻⁴	11,2	8,7
1,00. 10 ⁻³	13,9	10,8
0,005	33,5	26,1
0,01	37,8	29,5

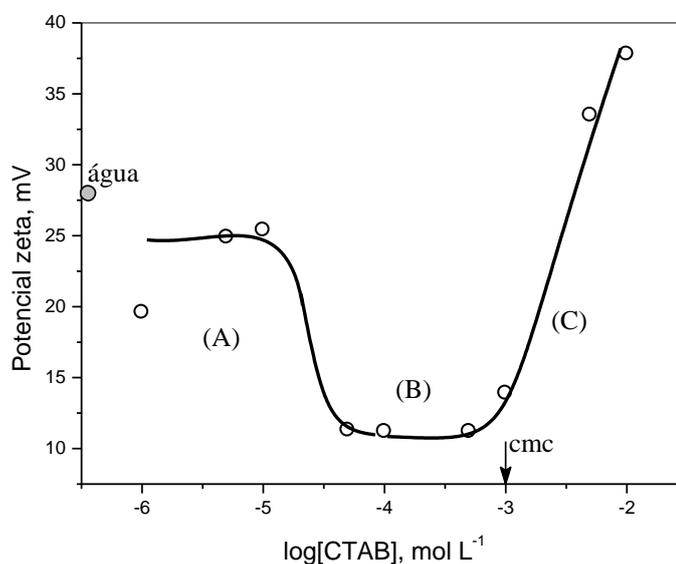


Figura 26. Potencial zeta em função da concentração de CTAB em suspensão de bentonita 0,02% em água a 25 °C.

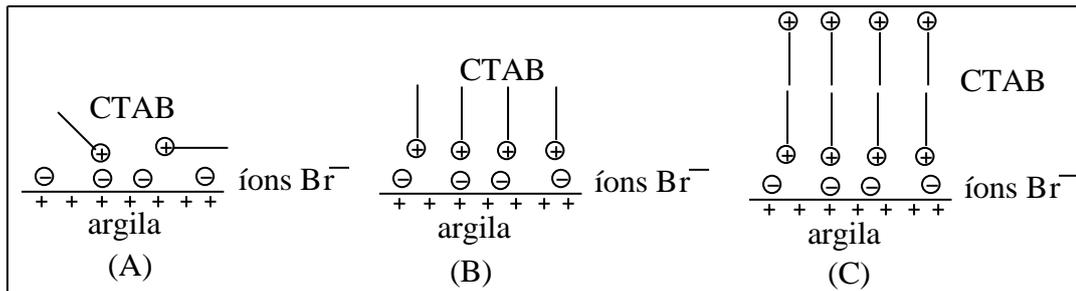


Figura 27. Desenho que representa a adsorção de CTAB, referente às mudanças do potencial zeta em suspensão 0,02% em água a 25 °C.

Conforme a Figura 26 e 27, no regime (A) inicialmente o potencial zeta mantém-se constante e é menor do que em água pura, já que nesta concentração o surfactante prefere se adsorver na superfície interface ar-água. Depois ocorre um decréscimo do potencial zeta, de acordo com *Tahani et al.* este comportamento não usual deve-se ao fato da adsorção do contra-íon da molécula de CTAB, o Br⁻, e o resto da cauda hidrofóbica do surfactante, adsorverem no sentido reverso na superfície das partículas de argila, contribuindo então para diminuição do potencial zeta, efeito similar a um surfactante aniônico.

No regime (B) começa a adsorção das moléculas de surfactante formando uma monocamada mantendo o potencial zeta constante e no regime (C) acima de aproximadamente $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB, o potencial zeta da suspensão de bentonita aumenta, com o aumento da concentração de surfactante, este comportamento revela que as moléculas de CTAB carregadas positivamente atacam as partículas de bentonita carregadas negativamente, formando uma dupla camada, contribuindo para o aumento do potencial zeta da suspensão.

6. Conclusão

- Foi observado um aumento na viscosidade da suspensão de bentonita, quando foram adicionados surfactantes, sendo mais pronunciado quando o surfactante foi aniônico, o SDS. A viscosidade do meio aumenta devido à ponte formada entre as lamelas de argila com as moléculas de surfactante, aumentando a resistência em fluir, dos clusters formados.
- O aumento da força iônica da suspensão de bentonita pela adição do eletrólito forte facilita a adsorção do surfactante na argila e retarda a formação de micelas diminuindo a viscosidade do meio.
- O potencial zeta da bentonita em água sofre influência do pH do meio passando de positivo +50 mV em pH 2 para negativo -20 mV em pH 12 com ponto zero de carga em pH 9,2.
- O potencial zeta da bentonita em água sofre influência da concentração do surfactante aniônico SDS, mudando a carga superficial da argila de positivo para negativo por adsorção.
- O surfactante CTAB não inverte a carga superficial da bentonita com o aumento da concentração, no entanto o potencial zeta varia devido a adsorção superficial.

7. Referências Bibliográficas

- [1] MELLO, Carla Dian de. **Utilização de argila como coagulante no tratamento de efluentes e produção de esferas de poliálcoolvinílico-ácido bórico (PVA-AB) adequada à fixação de bactérias.** 2004. 84 f. Tese (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2004.
- [2] ISCI, S. et al. Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant. **Progress in Organic Coatings**, v.54, p. 28-33, 2005.
- [3] KHUNAWATTANAKUL, W. et al. Chitosan-magnesium aluminum silicate composite dispersions: Characterization or reology, flocculate size and zeta potential. **International Journal of Pharmaceutics**, v.351, p. 227-235, 2008.
- [4] GARCÍA-GARCÍA, Sandra; JONSSON, Matts; WOLD, Suzanna. Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. **Journal of Colloids and Surface**, v.298, p. 694-705, 2006.
- [5] YALÇIN, T. et al. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants. **Materials Letters**, v. 57, p.420-424, 2002.
- [6] GUNISTER, E. et al. Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.303, p. 137-141, 2006.
- [7] ROSSI, S.; FLUCKHAN, P.; TADRUS, Th. F.. Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions: I-nonylphenol-polypropylene oxide-polyethylene oxide copolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p.85-100, 2002.

[8] SANTOS, P. S., Ciência e Tecnologia das Argilas. São Paulo: Edgard Blucher, v.1-2, 1989.

[9] LUZ, Adão Benvindo da et al. Caracterização, ativação e modificação de bentonitas brasileiras. In: ADÃO BENVINDO DA LUZ (Rio de Janeiro). **Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo: Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras.** Rio de Janeiro: Cetem, 2003. Cap. 2, p. 22-45. (1).

[10] Pereira, E.; Bianchi, C.; Filho, F.W.B.F.; Souza, J.C.S de.. Reprogramação dos Fluidos de Perfuração em Poços da SABESP no Vale do Paraíba, **X Encontro Nacional de Perfuradores de Poços**, Campo Grande (MS), p.73-83, 1997.

[11] RELACIÓN de minerales de la colección de Augustin Rubio Requena Disponível em: <<http://usuarios.lycos.es/arrminerales/mineralesListaARR.html>>. Acesso em: 14 out. 2009

[12] NEUMANN, Miguel G. et al. Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, São Carlos, p.818-834, 2000.

[13] DEBACHER, Nito Ângelo. Físico-Química e Fenômeno de Superfície. In: **Curso de pós-graduação- Especialização em Processos Têxteis**. UFSC, SENAI. Florianópolis.

[14] SHAW, Duncan J.. **Introduction of Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Butterworth-Heinemamm: Oxford Press, 1992.

[15] MINATTI, Edson. **Interação entre polímeros e surfactantes**. Disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5406/20071_qmc5406_extrato_tese_minatti_surfactantes.pdf>. Acesso em: 3 jul. 2009.

[16] MORAES, Solange Leite de; RESENDE, Maria Olímpia Oliveira. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 5, p.701-705, 2004.

[17] BARCELLOS, Ivonete Oliveira et al. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial. **Química Nova**, Blumenau, v. 27, n. 3, p.492-495, 2004.

[18] MINATTI, Edson. **Reologia**: Viscosidade de líquidos. Disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/extra/qmc5409_reologia.html>. Acesso em: 17 out. 2009.

[19] HOTZA, Dachamir. Colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica 43**, Hamburg, p.283-284, 1997.

[20] RABOCKI, Tibor. Físico-Química de superfícies. In: RABOCKAI, Tibor. **Físico-Química de superfícies**. São Paulo: Organización de Los Estados Americanos, 1979. Cap. 3, p. 25-33.

[21] ZANA, Raoul. **Surfactant solutions**: New methods of Investigation. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1979. Cap. 1, p. 2-51.

[22] MINATTI, Edson. **Tensão Superficial**: Método do Peso da Gota. Disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/exp_5_tensao_superficial_gota.pdf>. Acesso em: 23 out. 2009.

[23] FLORENCE, Alexander Taylor; ATTWOOD, D.; ROTHSCHILD, Zuleika. Princípios Físico-Químicos em Farmácia. In: FLORENCE, Alexander Taylor; ATTWOOD, D.; ROTHSCHILD, Zuleika. **Physicochemical Principles of Pharmacy**. 3. ed. São Paulo: The Macmillan Press, 2003. p. 279-339.

[24] FELIX, Taís. **Análise dos parâmetros eletrocinéticos superficiais de minerais contaminantes do carvão pela determinação do potencial zeta**. 2006.

40 f. Tese (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2006.

[25] DELGADO, Ángel V.. **Interfacial Eletrokinetics and Eletrophoresis**. Granada: Marcel Dekker Inc, 2003. Cap. 5, p. 123-146. (Surfactante Science Series 106).

[26] Zetasizer Nano User Manual. Malvern, England, 2007. Disponível em: <<http://www.malvern.co.uk>>. Acesso em: 1 nov. 2009.

[27] SONDI, Ivan; MILAT, Ognjen; PRAVIDIC, Velimir. Eletrokinetica Potentials on Clays Surfaces Modified by Polimers. **Journal Of Colloid And Interface Science**, Croatia, n. 189, p.66-73, 1987.