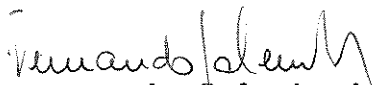


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde
à versão aprovada e corri-
gida desta Tese

Campinas, 7 de março de 1990


Fernando Galembeck

CINÉTICA DE COAGULAÇÃO DE
LÁTEX DE POLIESTIRENO

Tese de Mestrado

MIRIAM MICHIO TAKAYASU

Orientador: Prof. Dr. FERNANDO GALEMBECK

Campinas

1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais
minha gratidão pelo amor e exemplo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, pela sugestão do tema, orientação segura, sugestões e entusiasmo demonstrado no decorrer do trabalho e pela amizade e oportunidades a mim oferecidas;

aos colegas de laboratório Carminha, Cecília, Célia, Dario, Denise, Eduardo, Edvani, Emília, Leda, Márcia, Maria do Carmo, Mariétte, Pompeu, Ricardo, Suzana e Wilson pela amizade e cooperação;

ao Prof. Dr. Célio Pasquini, pela ajuda na construção do fotômetro e pelo empréstimo do fotodiodo;

ao Prof. Dr. Pedro Vásquez, pelo uso do programa Fit2;

ao Prof. Dr. Roy Bruns, pelo uso do planímetro;

ao Luís Bonugli (Física), pelo capricho na montagem do fotômetro;

à Maria do Carmo e funcionários que contribuíram para a realização deste trabalho;

aos meus ex-professores que contribuíram para a minha formação acadêmica;

aos meus irmãos, pela amizade, apoio, compreensão e carinho;

ao CNPq, pelo suporte financeiro.

RESUMO

A coagulação de látex de poliestireno induzida por adição de NaCl foi acompanhada usando as técnicas de centrifugação em gradiente de densidade de Ficoll e espalhamento de luz.

A coagulação acima da concentração crítica de coagulação (ccc) foi realizada a diferentes concentrações de eletrólito e de látex e diferentes temperaturas. Pela quantificação da concentração de monômeros em diferentes tempos de coagulação foram determinadas as constantes de velocidade de coagulação. Para coagulação em condições brandas ($[\text{NaCl}] = 0.30 \text{ M}$ ou $T = 10^\circ\text{C}$), as constantes de velocidade experimentais foram menores que as previstas pela teoria de von Smoluchowski, mesmo considerando a interação hidrodinâmica das partículas.

Em algumas condições ($[\text{NaCl}] = 0.50 \text{ M}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ e 45°C) as constantes medidas estão de acordo com as constantes calculadas (incluindo as correções viscosas) e são compatíveis com outros resultados experimentais, da literatura.

Em condições mais drásticas de coagulação ($[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ M}$ ou $T = 60^\circ\text{C}$) a constante cinética medida é comparável ao valor teórico de von Smoluchowski, sem correções.

Foi observada a ocorrência de reversão de agregação de látex coagulado acima da ccc, quando posto em gradiente de densidade de força iônica menor que o meio de coagulação.

A coagulação de uma mistura de dois látex de diâmetros diferentes e cargas superficiais de mesmo sinal, em condições de coagulação rápida para apenas um dos látex, resultou na formação de heterocoágulos.

A agregação de látex bem abaixo da ccc ocorre, porém mais lentamente. A agregação abaixo da ccc procede rapidamente nas primeiras horas de coagulação, e se torna mais lenta, levando a um estado estacionário.

Foi observado que a constante de velocidade de coagulação depende da concentração inicial de látex, quando a coagulação é feita em NaCl 0.30 M. Concentração inicial de látex maior proporcionou constante de velocidade de coagulação menor.

A técnica utilizada neste trabalho dá informação sobre a formação de todos os agregados, não acessíveis por outras técnicas e possibilitou traçar a curva de distribuição de agregados em função do tempo de coagulação.

Além disso, foi possível determinar os coeficientes de atrito e de difusão de agregados, que são de difícil acesso por outras técnicas. Uma modificação do modelo de agregados esféricos de Reynolds e Goodwin é proposto, que explica os resultados experimentais.

A combinação de técnicas utilizada neste trabalho apresenta como vantagens a simplicidade do método, permite trabalhar com látex de qualquer tamanho e fornece muitas informações acerca do sistema (concentração de agregados grandes e pequenos, constantes de velocidade de agregação, coeficientes de sedimentação, atrito e difusão das espécies, estimativa da constante de Hamaker e razão de estabilidade).

ABSTRACT

Polystyrene latex coagulation (by NaCl) was followed by density gradient centrifugation and light scattering measurements.

Coagulation products obtained at various NaCl and latex concentrations and temperatures were determined; from these data, coagulation rate constants were calculated. Experimental rate constants at $[\text{NaCl}] = 0.50 \text{ mol dm}^{-3}$ and $T = 25$ and 45°C agree with the values predicted by von Smoluchowski's theory (corrected by viscous interactions) and with other experimental data. Under milder conditions ($[\text{NaCl}] = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ and $T = 10^\circ\text{C}$) the experimental rate constants are less than the theoretical ones and under more drastic conditions ($[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ and $T = 60^\circ\text{C}$) the experimental constants agree with the uncorrected theoretical prediction.

Latex aggregation above the critical coagulation concentration (ccc) can be reverted by transferring the coagulated latex to a medium of lower ionic strength.

Heterocoagulation of two PS latices ($\Phi_{\text{nom}} = 0.109$ and $0.460 \mu\text{m}$) was observed, under conditions of rapid coagulation for the smaller one, only.

Latex aggregation below ccc was also observed, but this is quite slow; it proceeds faster at the earlier stages and slows down, to reach a steady state.

Second-order rate constants are latex concentration-dependent, when the coagulation is performed at NaCl 0.30 M; higher constants are obtained at lower latex particle

concentrations.

Full aggregate species distribution curves were obtained, as a function of coagulation time; the sizes of the largest aggregates formed in each case were determined.

Aggregate friction and diffusion coefficients were also determined. These were explained by a modification of Reynolds and Goodwin spherical aggregates model.

The combination of techniques used in this work proved to be powerful, although simple to perform. It can yield the concentrations of the various intervening aggregate species, coagulation rate constants, sedimentation, friction and diffusion coefficients, Hamaker constant estimates and stability ratios.

ÍNDICE

Resumo

Abstract

I. Objetivo	1
II. Introdução	1
II.1 - Sistemas Coloidais	1
Látex	2
II.2 - Estabilidade de Látex Poliméricos	3
II.3 - Cinética de Coagulação	6
Concentração Crítica de Coagulação	8
Teoria de von Smoluchowski	9
Interações Hidrodinâmicas	12
Gelificação	12
Agregação/Desagregação	13
Fractais	14
II.4 - Determinação Experimental da Constante de Velocidade de Coagulação	16
II.5 - Heterocoagulação	16
II.6 - Centrifugação em Gradiente de Densidade	19
II.7 - Espalhamento de Luz	22
III. Parte Experimental e Resultados	26
III.1 - Reagentes e Equipamentos	26
III.2 - Metodologia	27
Obtenção de Gradientes de Densidade	29
Varreduras de Espalhamento de Luz	29
III.3 - Caracterização dos Látex	32
Determinação dos diâmetros das partículas	32
Determinação das densidades dos látex	33
Determinação da concentração das amostras	34

III.4 — Escolha do gradiente de densidade	35
III.5 — Características dos gradientes de densidade de Ficoll e NaCl	43
III.6 — Determinação da constante cinética de coagulação do látex de PS $\Phi_{nom} = 0.460 \mu m$	48
III.7 — Influência da concentração de sal na cinética de coagulação	56
III.8 — Determinação do coeficiente de sedimentação dos agregados	61
III.9 — Influência da concentração de látex na cinética de coagulação	67
III.10 - Influência da temperatura na cinética de coagulação	70
III.11 - Influência do tamanho de partícula na cinética de coagulação	76
III.12 - Coagulação de uma mistura de látex	80
III.13 - Coagulação de látex abaixo da ccc	83
IV - Discussão	88
IV.1 - Resolução de bandas no gradiente de densidade	88
IV.2 - Coeficientes de sedimentação, de atrito e de difusão dos agregados	95
IV.3 - Constantes de velocidade de agregação	100
IV.4 - Curva Cinética	108
IV.5 - Agregação abaixo da ccc	109
IV.6 - Heterocoagulação	111
V - Conclusões	113
Sugestões para trabalhos futuros	114
VI - Referências	115

I - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a cinética de coagulação de látex de poliestireno induzida por adição de eletrólito (NaCl), usando a técnica de centrifugação em gradiente de densidade associada a medidas de espalhamento de luz.

II - INTRODUÇÃO

II.1 - Sistemas coloidais [1, 2]

Os sistemas coloidais contêm partículas ou outras estruturas morfológicas com uma ou mais dimensões entre 10^3 e 10^6 Å. Distinguem-se 2 tipos de sistemas coloidais:

- dispersões coloidais, instáveis termodinamicamente (ex.: látex),
- soluções verdadeiras, estáveis termodinamicamente (ex.: solução de macromoléculas).

Sol é o termo utilizado para designar qualquer sistema coloidal em que o meio de dispersão é líquido.

Os sóis liofílicos formam-se espontaneamente, quando os componentes são postos em contato e são soluções verdadeiras. Os sóis liofóbicos são dispersões de materiais insolúveis. A sua principal característica é a grande área interfacial, que acarreta a instabilidade termodinâmica, pois $dG = \gamma d\sigma$, onde G = energia livre de Gibbs, γ = tensão interfacial e σ = área; dG é negativo para um decréscimo de área, sempre que γ for positivo.

A aparente estabilidade de muitas dispersões coloidais é, portanto, de origem cinética.

Os sistemas coloidais são de ocorrência extensiva na vida cotidiana. Ocorrem na natureza, nos sistemas fisiológicos e na fabricação de muitos produtos industriais. Exemplos típicos de

dispersões coloidais incluem lama, solo, leite, margarina, aerossóis, tintas, espumas, sangue, materiais fotográficos, cosméticos, etc [3].

Látex [4, 5]

Látex são dispersões aquosas de polímeros. São largamente utilizados na produção de filmes plásticos, materiais elásticos, couro artificial, têxteis impermeáveis, tintas, adesivos, recobrimento de papel, pneus, etc., além de servirem como sistema modelo de colóides. Dispersões de polímeros em meio não-aquoso são chamadas de látex não-aquosos.

Os látex podem ser naturais ou sintéticos. Os látex sintéticos são produzidos por polimerização em emulsão de compostos insaturados polimerizáveis, em meio aquoso. Quando produzidos por dispersão do polímero em um líquido, os látex são chamados de artificiais.

O processo de polimerização em emulsão é similar à polimerização radicalar homogênea, diferindo apenas no meio. O sistema inicial é composto de gotas de monômero emulsificado na solução aquosa de um sabão, monômero solubilizado nas micelas de emulsificante e monômero dissolvido na fase aquosa [6, 7].

O principal locus de polimerização é o monômero solubilizado nas micelas. A reação começa quando um radical livre dissolvido na fase aquosa invade a micela e ativa uma molécula de monômero solubilizado. O crescimento das cadeias ocorre às expensas do monômero contido na micela ou que migra para esta. A função principal das gotas de monômero é atuar como depósito, a partir do qual as moléculas difundem para as partículas de látex em formação.

A terminação ocorre como no caso homogêneo, por exemplo, por interação de uma cadeia em crescimento com um outro radical livre que difunde dentro da partícula.

O modelo de polimerização em emulsão proposto por Harkins [6] foi desenvolvido numa teoria quantitativa por Smith e Ewart [8].

II.2 - Estabilidade de Látex Poliméricos [9, 10]

As forças interpartículas que contribuem para a estabilidade dos látex e de dispersões em geral são:

- forças eletrostáticas, provenientes dos grupos superficiais ionizados ou adsorvidos,
- forças atrativas, devidas às forças de dispersão de longo alcance (forças de London e de van der Waals),
- forças estéricas, resultantes da adsorção ou enxertia de moléculas na superfície e da sua conformação [11],
- forças de solvatação, resultantes da organização de moléculas de solvente ou de macromoléculas dissolvidas perto da interface [12],
- força repulsiva de Born, de muito curto alcance, devida à sobreposição de orbitais.

Derjaguin e Landau desenvolveram independentemente de Verwey e Overbeek uma teoria quantitativa (teoria DLVO) que trata a estabilidade de sólidos liófilos em termos das variações de energia potencial que ocorrem quando as partículas se aproximam uma das outras [13]. Na teoria DLVO são consideradas apenas as energias potenciais de atração e de repulsão (sobreposição das duplas camadas elétricas).

[Eq. 1] $V_t = V_r + V_a$, onde V_t = energia potencial total,
 V_r = energia potencial de repulsão,
 V_a = energia potencial de atração.

A energia de interação atrativa, V_a , para 2 esferas de raios a_1 e a_2 , separadas por uma distância h , em que $h \ll a$, é dada por:

[Eq. 2] $V_a = - (A_{12} / 6 h) a_1 a_2 / (a_1 + a_2)$

onde $A_{12} \cong (A_{11} \times A_{22})^{1/2}$ é a constante de Hamaker para os meios 1 e 2, dos quais as esferas são compostas.

Esta expressão é aplicada quando as partículas se acham muito próximas umas das outras e torna-se imprópria para distâncias maiores que 10% do raio da partícula. Contudo, em muitos casos a energia de interação atrativa é insignificante a grandes distâncias de separação, por isso a expressão é aceita para fins práticos.

A constante de Hamaker é diretamente relacionada à natureza do material por:

$$[\text{Eq. 3}] \quad A_{jj} = 3/4 \pi^2 h_p v_j \alpha_j^2 q_j^2$$

onde h_p é a constante de Planck, v_j é a frequência de dispersão do material, α_j é a polarizabilidade estática e q_j é o número de átomos ou moléculas por unidade de volume.

A interação eletrostática, V_r , entre 2 partículas esféricas diferentes pode ser expressa quantitativamente como:

$$[\text{Eq. 4}] \quad V_r = \frac{64 a_1 a_2}{a_1 + a_2} \pi \epsilon (k_B T / z e)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa h)$$

onde k_B = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta, κ = parâmetro de Debye-Hückel, ϵ = permissividade do meio, e = carga elementar e z = valência dos íons (no caso de um eletrólito z-z simétrico). Os termos γ_i são funções adimensionais dos potenciais superficiais: $\gamma_i = \tanh(z e \zeta_i / 4 k_B T)$; ζ = potencial zeta.

Esta expressão simples é a chamada aproximação de superposição linear, que representa um compromisso entre a consideração de potencial constante e de carga constante, apesar dos aspectos dinâmicos de interação de dupla camada não serem completamente entendidos [14, 15].

Para pequenos valores de potenciais superficiais (ζ e considerando-se partículas idênticas ($a_1 = a_2$) a expressão simplifica-se:

$$[\text{Eq. 5}] \quad V_R = 2 \pi \epsilon a_1 \zeta^2 \exp(-\kappa h)$$

Combinando-se as equações 2 e 4 e omitindo-se os subscritos, temos a seguinte expressão para a energia de interação total entre 2 partículas esféricas idênticas:

$$[\text{Eq. 6}] \quad V_t = 32 \pi \epsilon a (k_B T / z e)^2 \gamma^2 \exp(-\kappa h) - A a / 12 h$$

A curva de energia potencial total, V_t , em função da distância de separação entre 2 partículas tem a forma mostrada na Fig. 1.

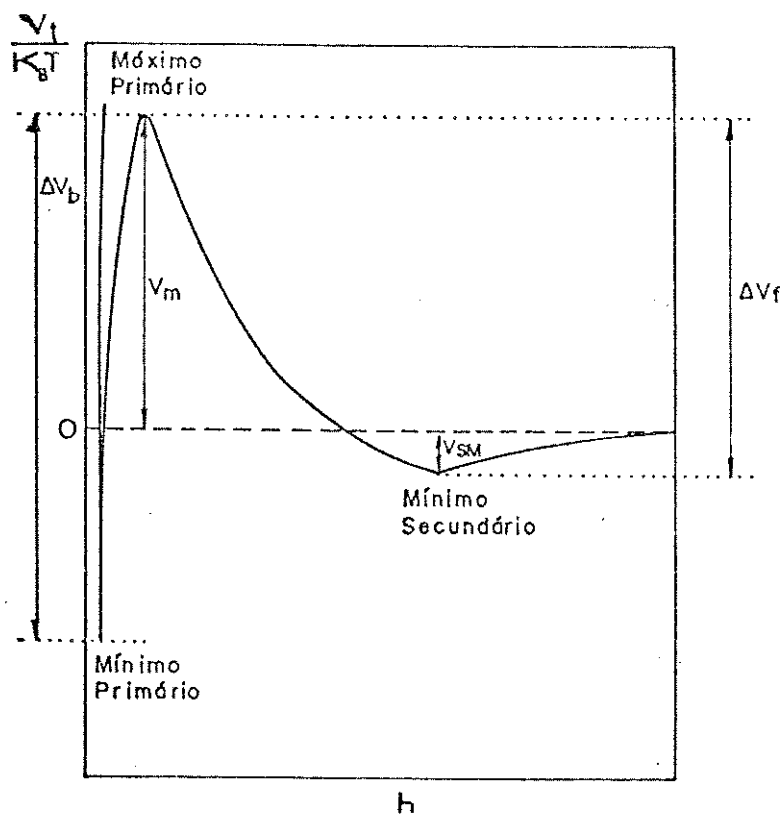


Fig. 1 - $V_t / k_B T$ em função de h . ΔV_f = barreira de energia para coagulação; ΔV_b = barreira de energia para peptização; V_m = altura do máximo primário; V_{sm} = profundidade do mínimo secundário.

Na Fig. 1, além dos potenciais eletrostático e atrativo já mencionados, foi incluído o potencial repulsivo de Born.

A pequenas distâncias de separação ocorre um poço de potencial chamado mínimo primário. Em distâncias intermediárias, a contribuição da repulsão eletrostática é predominante e aparece um máximo primário de magnitude V_m . Devido ao decaimento exponencial do potencial da dupla camada elétrica com a distância e ao decaimento do termo atrativo com o inverso desta grandeza, a distâncias maiores pode ocorrer um outro mínimo na curva, denominado mínimo secundário.

II.3 - Cinética de Coagulação - Teorias

A agregação de partículas ou moléculas é de importância fundamental na descrição e entendimento de muitos processos físico-químicos. Exemplos incluem a agregação de proteínas do sangue como primeira manifestação física do processo de coagulação sangüínea, reações de antígeno-anticorpo, além de processos não-biológicos importantes, como a formação de gotas de água nas nuvens, a precipitação eletrostática para remoção de poluentes de gases, etc. Em relação aos látex, em particular, é importante a manutenção dessas suspensões na fabricação de tintas. Quando da obtenção de filmes plásticos a partir de látex, a etapa de coagulação é muito importante, pois dela dependem as características do filme. Até hoje a pesquisa de novos agentes coagulantes rende inúmeras patentes [16, 17].

Há várias maneiras de desestabilizar um látex: pela adição de eletrólitos, por agitação mecânica, por efeitos térmicos e pela adição de solventes orgânicos.

A adição de eletrólitos a um sol estabilizado eletrostaticamente causa uma compressão da dupla camada elétrica, diminuindo o alcance das interações repulsivas (diminuição do

potencial zeta e aumento de κ , conforme Eq. 5).

A Fig. 2 mostra a influência da concentração de eletrólito (Fig. 2a) e do potencial da dupla camada (Fig. 2b) sobre a forma da curva de energia potencial de interação entre 2 partículas.

Tanto a adição de eletrólito a potencial superficial constante, quanto a diminuição do potencial superficial a concentração de eletrólito constante podem conduzir a um potencial no qual $V_m = 0$. Isto significa que as partículas não têm uma barreira de energia de ativação a sobrepujar, podendo passar para o mínimo de energia e ficar em contato íntimo.

A condição $V_m > 10 k_B T$ é favorável para a formação de uma dispersão coloidal estável. A estabilidade da dispersão é cinética, como consequência da grande energia de ativação, ΔV_f , com pequena probabilidade de transição para o mínimo primário. A energia de ativação da reação inversa, ΔV_b , é muito maior que ΔV_f e, portanto, a redispersão é improvável.

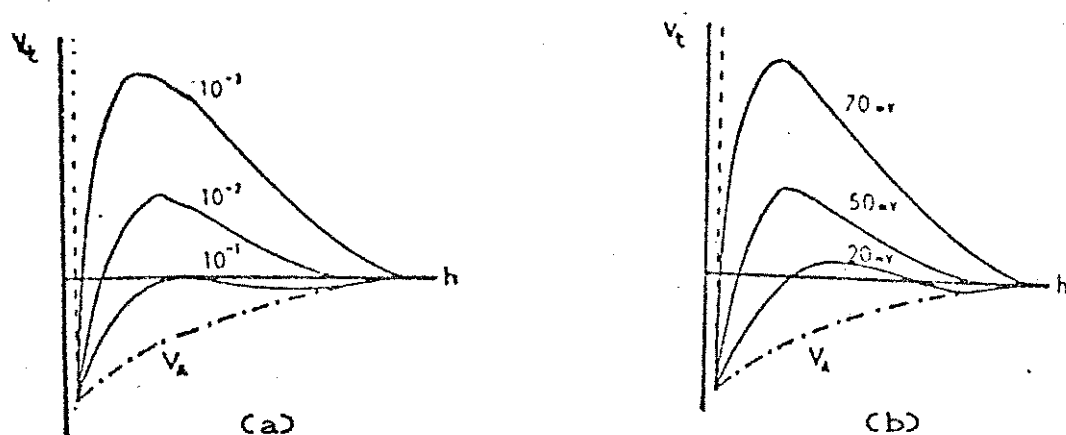


Fig. 2 - Diagramas esquemáticos de energia potencial: (a) influência da concentração de um eletrólito 1:1, a potencial superficial constante (70 mV); (b) influência do potencial superficial, a concentração de eletrólito constante (10^{-3} mol dm^{-3}).

Concentração Crítica de Coagulação

As condições para ocorrência de coagulação rápida de uma dispersão coloidal estabilizada eletrostaticamente podem ser definidas como:

$$V_t = 0 \quad \text{e} \quad \partial V_t / \partial h = 0$$

A concentração mínima de eletrólito na qual estas condições são satisfeitas é chamada de concentração crítica de coagulação (ccc):

$$[\text{Eq. 7}] \quad C_{\text{crit}} = \text{ccc} = K (\gamma^4 / A^2 z^6)$$

onde K é uma constante que só depende das propriedades do meio de dispersão.

A princípio, nem o tamanho das partículas, nem a sua concentração tem qualquer efeito sobre a ccc, se o sal adicionado atuar como um eletrólito indiferente.

A estabilidade dos látex é afetada pela agitação mecânica, pois esta pode aumentar a força de colisão, assim como a frequência de choques, de modo que um maior número de colisões terá energia superior à da barreira energética para coagulação [18, 19].

A diminuição da temperatura pode provocar a dessorção de alguns surfactantes, diminuindo a estabilidade do látex. Com a subsequente formação de gelo, o látex tende a se tornar mais concentrado, podendo ocorrer a coagulação, se a repulsão entre partículas for pequena.

O aquecimento também desestabiliza o látex, pois as partículas adquirem energia cinética maior, aumentando a força e a frequência de colisões de energia suficiente para coagulação.

A adição de solventes orgânicos solúveis em água pode diminuir a concentração de estabilizantes tensoativos na superfície, pelo aumento de sua solubilidade em solução. Os solventes solúveis em água tendem a deslocar a camada de hidratação das partículas de látex quando a afinidade do polímero pelo solvente é maior que pela água e isto reduz a estabilidade das partículas.

A teoria clássica de cinética de coagulação é a teoria de von Smoluchowski, modificada por Fuchs para incluir forças de interação entre as partículas. Modificações posteriores da teoria de coagulação incluem a possibilidade de reptização e correções devidas às interações hidrodinâmicas. Outras abordagens são usadas (gelificação, formação de agregados fractais), mas não são conflitantes entre si.

Teoria de von Smoluchowski

Em 1917, von Smoluchowski [20] propôs uma teoria cinética para coagulação de sóis liófilos, admitindo que a reação é controlada unicamente pela difusão. A teoria admite que a coagulação é unidirecional, ou seja, a reação é irreversível.

Von Smoluchowski descreveu a coagulação como uma reação bimolecular e, aplicando a teoria de difusão, avaliou a velocidade de desaparecimento de monômeros:

$$[\text{Eq. 8}] \quad - \frac{dn_1}{dt} = 2 k_{11} n_1^2$$

$$[\text{Eq. 9}] \quad k_{11} = 4 \pi D a$$

$$[\text{Eq. 10}] \quad D = k_B T / f$$

onde n_1 = concentração de partículas monoméricas, t = tempo de coagulação, k_{11} = constante de velocidade de formação de dublete, D = coeficiente de difusão, a = raio da partícula, T = temperatura absoluta e f = coeficiente de atrito.

Para esferas uniformes vale a expressão:

$$[Eq. 11] \quad f = 6 \pi \eta a$$

onde η = viscosidade do meio.

Combinando [9], [10] e [11], temos:

$$[Eq. 12] \quad k_{11} = \frac{4}{3} \frac{k_B T}{\eta} = 6.13 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, \text{ em H}_2\text{O a 298 K.}$$

Considerando o processo de coagulação rápida como um processo de reações consecutivas, é possível escrever a seguinte expressão para a variação de concentração de agregados de m partículas, onde $m = i + j$:

$$[Eq. 13] \quad \frac{dn_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} k_{ij} n_i n_j - n_m \sum_{j=1}^{\infty} k_{jm} n_j$$

O primeiro termo da direita representa a velocidade de formação de agregados de m partículas por colisão de qualquer par de agregados de i e j partículas, tais que $i + j = m$. O segundo termo está relacionado ao desaparecimento de agregados de m partículas, por colisão com qualquer outro agregado.

É importante notar que a Eq. 13 é para agregação irreversível, não se levando em consideração a desagregação.

Para uma suspensão de partículas monodispersas, a velocidade de colisão inicial pode ser calculada facilmente pela Eq. 8, pois somente um tipo de colisão (1-1) está envolvido. A velocidade inicial de decréscimo da concentração total de partícula, n_t , também pode ser calculada diretamente, uma vez que cada colisão reduz o número de partículas de 1. O resultado é:

$$[Eq. 14] \quad - \frac{dn_t}{dt} = \frac{4}{3} \frac{k_B T}{\eta} n_t^2$$

e não inclui nenhum fator relacionado ao tamanho de partícula.

Considerando-se as mesmas constantes de velocidade para as diversas etapas de coagulação, é possível calcular as concentrações de partículas isoladas e agregadas. A expressão geral de von Smoluchowski para agregados de m partículas é:

$$[Eq. 15] \quad n_m = n_0 (t / t_f)^{m-1} / [1 + (t / t_f)]^{m+1}$$

onde $t_f = 1 / k_{11}$, n_0 é o tempo de coagulação característico no qual o número de partículas não agregadas é reduzido à metade do valor inicial, n_0 .

Entretanto, com o aumento do tamanho de agregado, o coeficiente de difusão diminui, mas há um aumento do raio de colisão. Foi observado que o efeito líquido é de aumento das constantes de velocidades, conforme Eq. 9, para agregação de ordem maior [21-23], em contradição com a teoria de von Smoluchowski que prevê que as várias constantes de velocidade k_{ij} independem de i e j .

Para coagulação na presença de uma barreira de energia (agregação lenta), a constante de velocidade depende da magnitude dessa barreira e Fuchs [24], tratando o problema como um processo de difusão num campo de força, encontrou que o número de colisões efetivas é reduzido por um fator W , chamado de razão de estabilidade. Assim, num caso geral:

$$[Eq. 16] \quad - \frac{dn}{dt} = \frac{k}{W} n^2$$

$$[Eq. 17] \quad W = 2a \int_0^{\infty} \frac{\exp(V_t / k_B T)}{(h + 2a)^2} dh$$

O inverso de W é o chamado fator de eficiência de colisão.

Interações hidrodinâmicas [25-27]

Quando duas partículas aproximam-se num meio tal como a água, torna-se mais e mais difícil que a água seja removida de entre as partículas. No limite do contato, uma força infinita teria de ser aplicada para arrancar a última camada de água. A distâncias maiores, esta interação viscosa, ou hidrodinâmica, pode ter ainda o efeito de retardar a aproximação das partículas; assim, esta força é de alcance maior que as outras forças já discutidas. Contudo, forças de atração podem sobrepujar a resistência viscosa a distâncias pequenas, senão 2 partículas nunca poderiam se agregar.

Em condições pericinetas, obtidas quando o movimento dentro da dispersão origina-se dos movimentos translacional e rotacional das partículas, o efeito hidrodinâmico se manifesta como um coeficiente de difusão reduzido das partículas em aproximação. Este fator pode ser obtido a partir da seguinte aproximação empírica para partículas iguais [28]:

$$[\text{Eq. 18}] \quad \frac{D_{\infty}}{D(u)} = \beta(u) \cong \frac{6u^2 + 13u + 2}{6u^2 + 4u}$$

onde $u = h/a$, h = distância interpartículas, D_{∞} = coeficiente de difusão numa solução infinitamente diluída.

Os cálculos teóricos mostram que estas interações hidrodinâmicas reduzem o valor da constante de velocidade de coagulação por um fator de 0.4 a 0.6, dependendo da constante de Hamaker considerada.

Gelificação [28]

A teoria de Flory-Stockmayer foi desenvolvida para estudar a condensação de unidades multifuncionais no processo de polimerização. Esta teoria é baseada na igualdade das reatividades químicas dos grupos funcionais.

Cohen e Benedek [29] combinaram a teoria cinética de von

Smoluchowski e a teoria estatística de Flory-Stockmayer e desenvolveram uma abordagem mecânico-estatística aplicável tanto à polimerização, quanto à coagulação de colóides. Os autores mostraram que, em tempos curtos, a forma de distribuição dos n-meros é determinada exclusivamente pelos coeficientes de velocidade de associação. Com a aproximação ao equilíbrio em sistemas reversíveis, a forma de distribuição dos n-meros é determinada não pelo mecanismo cinético, mas por fatores energéticos. A existência de uma transição de fase sol-gel também depende dos coeficientes cinéticos em tempos curtos e da energética, no equilíbrio. Ambas as teorias, de von Smoluchowski e de Flory-Stockmayer, prevêem a invariância da distribuição de n-meros com o decorrer da agregação. Contudo, a formulação de Cohen e Benedek prediz que a forma funcional pode mudar com o sistema passando de um estado de não-equilíbrio para um estado de equilíbrio.

Agregação / Desagregação

O modelo clássico de von Smoluchowski não considera a possibilidade de desagregação. Contudo, reeptização dos agregados coloidais é comumente observada [30-31]. Através de estudos por observação microscópica direta de agregados, Ottewill et al. fizeram um estudo minucioso do comportamento dos agregados, dos seus movimentos e tipos de agregados formados [32]. Bem abaixo da ccc foi observada a formação predominante de dubletes. Estes dubletes agregam e desagregam-se numa base de tempo da ordem de minutos, que é dependente da concentração de eletrólito. O processo cinético inicial é seguido por um estado estacionário em que os agregados formados existem em equilíbrio cinético com os singletes. Estes autores propuseram um modelo cinético de estado estacionário entre a velocidade de formação de dubletes a partir de singletes e a velocidade de destruição de dubletes para formar singletes. Resultados de outros autores [33] também são bem explicados por este modelo.

Neste mesmo trabalho [32], foi verificado que partículas em um agregado podem ser móveis, especialmente quando em concentrações de eletrólito bem abaixo da ccc. Mesmo em concentração de 0.3 M de NaCl foi observada certa mobilidade nos primeiros estágios de coagulação. Devida a essa mobilidade, as diferentes conformações são interconvertíveis.

Além disso, este mesmo grupo verificou que a diálise pode provocar a reversão da agregação [34], mesmo após coagulação em concentração de eletrólito bem acima da ccc. Este resultado mostrou-se ser dependente do tamanho de partícula e do eletrólito utilizado.

Fractais [35]

O conceito de geometria fractal foi desenvolvido primeiramente por B. B. Mandelbrot e a possibilidade de sua aplicação a sistemas randômicos, redobrou o interesse sobre esta teoria, devido à sua importância prática e científica.

Recentemente foi mostrado que as estruturas de uma grande variedade de agregados coloidais podem ser descritas como fractais, que tem como propriedade essencial a simetria de escala. Uma consequência da invariância da forma com a escala de medida é que os objetos parecem os mesmos a diferentes ampliações. O conhecimento da dimensionalidade fractal, ou seja, do expoente d da Eq. 19:

$$[\text{Eq. 19}] \quad L(\epsilon) \approx F \epsilon^{1-d}$$

onde L é uma grandeza geométrica, F é uma constante, ϵ é o gabarito de medida de L e d é a dimensão fractal de Hausdorff,

permite-nos tirar importantes conclusões sobre a interação de um fractal com partículas, ondas ou campos, além de fornecer informações sobre propriedades físicas como a condutividade, densidade vibracional de estados e propriedades mecânicas. As leis

da Física que descrevem sistemas euclidianos comuns podem ser considerados casos especiais das leis válidas para os sistemas fractais correspondentes.

Diferentes processos de crescimento (ex.: percolação, agregações de cluster-cluster limitadas por difusão ou por reação) apresentam diferentes dimensões fractais, d , portanto, estes contêm informações acerca do mecanismo de crescimento.

O modelo de crescimento de agregados coloidais distingue dois regimes de agregação: agregação reversível (RF) e agregação irreversível. O último é subdividido, ainda, em agregação limitada por reação (RLA) e agregação de cluster-cluster limitada por difusão (DLCCA) [36]. Na agregação irreversível, ao contrário da reversível, após a formação os clusters não podem ser separados nos monômeros constituintes.

A cinética DLCCA é atingida quando se trabalha com alta concentração de eletrólito e o potencial de repulsão é completamente blindado; as partículas se agregam após um movimento difusional por simples contato. A cinética limitada por reação ocorre após um processo de ativação térmica. A passagem da agregação reversível para a irreversível está relacionada à probabilidade da partícula ultrapassar a barreira energética da agregação por movimento browniano.

A grosso modo, para o látex de PS, quando $c \leq 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ o sistema está no regime RF (c é a concentração de eletrólito monovalente); para $c > 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ o sistema está num regime de agregação irreversível, sendo distinguidas duas cinéticas diferentes: RLA para $0.1 < c \leq 1 \text{ mol dm}^{-3}$ e DLCCA para $c > 1 \text{ mol dm}^{-3}$. A dimensão fractal que caracteriza a RLA é $d = 2.1 \pm 0.1$ e para DLCCA é $d = 1.75 \pm 0.1$. O maior valor de d indica agregados mais compactos. Experimentalmente, têm-se acesso a esses valores através de estudos de espalhamento de luz quasielástico [36-38].

II.4 - Determinação Experimental da Constante de Velocidade de Coagulação

A princípio, não há diferença entre os tratamentos formais das constantes de velocidade de uma reação química comum e de uma reação de coagulação. Integrando a Eq. 8, temos que:

$$[\text{Eq. 20}] \quad \frac{1}{n_1(t)} - \frac{1}{n_1(0)} = 2 k_{11} t$$

Do gráfico $1/n_1$ em função do tempo de coagulação é possível obter diretamente a constante de velocidade k_{11} .

Porém, não é trivial conseguir quantificar a concentração de partículas. As técnicas mais comuns usadas em experimentos de coagulação são a contagem de partículas [23, 39-41], medida de turbidez usando espectrofotômetro comum [34, 42-44] ou espectrofotômetro stopped-flow [45-47], várias modalidades de espalhamento de luz [22, 36-38, 48-54], ultramicroscopia de fluxo associada a espalhamento de luz / focalização hidrodinâmica [21, 28, 55-58] e observação microscópica direta [32-33, 59].

Nota-se, entretanto, que, independentemente do método utilizado, todas as constantes experimentais são menores que a calculada pelo modelo teórico de von Smoluchowski, sem a correção para interação viscosa. O uso dessa correção permite que se obtenha boa concordância entre valores experimentais e teóricos.

II.5 - Heterocoagulação

Muitas dispersões naturais e industriais contêm, na prática, partículas de mais de um tipo. Para controlar o processo de coagulação é importante entender os processos de agregação que possam ocorrer. A heterocoagulação, ou coagulação mútua, ocorre quando partículas que difiram pela composição química, pela carga

superficial ou pelo tamanho se agregam.

Hogg et al [60] apresentaram uma teoria quantitativa para descrever a cinética de coagulação de sistemas coloidais contendo mais de uma espécie dispersa. Trata-se de uma simplificação da teoria DLVO, usando a aproximação de Debye-Hückel para pequenos potenciais superficiais, não levando em conta efeitos de interações dipolares e químicas específicas. A teoria se restringe a sistemas binários de materiais similares, de raios a_1 e a_2 e diferentes potenciais superficiais. A expressão da energia potencial de repulsão entre 2 partículas de potenciais superficiais Ψ_1 e Ψ_2 é:

$$[Eq. 21] \quad V_r = \frac{\epsilon a_1 a_2}{4 (a_1 + a_2)} \left\{ 2 \Psi_1 \Psi_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h_0)}{1 - \exp(-\kappa h_0)} \right] + (\Psi_1^2 + \Psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h_0)] \right\}$$

onde ϵ = constante dielétrica do meio, h_0 = menor distância entre as partículas.

A energia potencial de atração, válida para grandes aproximações, é dada pela Eq. 2 ($h_0 \ll a_1, a_2$).

A estrutura dos heterocoágulos é dependente da razão de tamanhos das partículas [9]. Partículas de tamanhos não muito diferentes entre si coagulam como mostrado na Fig. 3a. Contudo, quando os tamanhos são muito diferentes entre si, uma completa cobertura das partículas maiores pelas menores pode ocorrer (Fig. 3b).

Wiese e Healy [61] estenderam a teoria de Hogg et al., considerando a possibilidade de agregação no mínimo secundário e Pugh e Kitchener [62] abordaram o problema da coagulação seletiva.

A coagulação seletiva explora a diferença nas velocidades de coagulação dos diferentes componentes, os quais devem apresentar

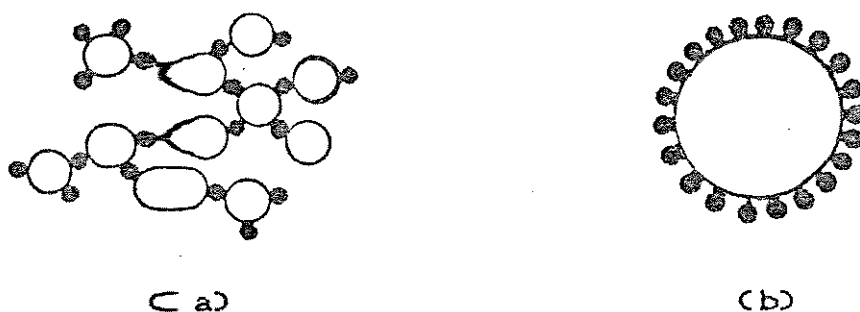


Fig. 3 - Ilustração esquemática de (a) heterocoagulação; (b) cobertura de uma partícula grande por pequenas partículas.

potenciais superficiais de mesmo sinal, caso contrário ocorrerá coagulação mútua rápida [63].

A escolha do sistema para estudar a natureza físico-química das interações de colóides dissimilares é fundamental, para evitar complicações específicas de análise. Idealmente, um teste quantitativo verdadeiro requer materiais de propriedades idênticas, diferindo apenas nas propriedades superficiais.

Muitos trabalhos foram realizados com óxidos metálicos [64-65], porém, a possibilidade de sintetizar látex anfóteros [66] foi de grande utilidade no estudo de heterocoagulação. Estes látex apresentam as vantagens de ter a estrutura da dupla camada elétrica dependente do pH do meio e o seu ponto isoelétrico pode ser alterado pela razão molar dos grupos catiónicos e aniônicos incorporados na superfície. Além disso, têm as vantagens de látex ordinários, como monodispersidade, estabilidade química, pureza, etc. [67-68].

Trabalhando com látex de poliestireno monodisperso anfótero, James et al. [67] conseguiram boa concordância com o modelo de Hogg et al. Foram observadas maiores discrepâncias nos casos de maiores valores de W .

Um fato interessante foi a coagulação mais fácil de um látex negativo quando em presença de um látex anfótero carregado negativamente. Foi levantada a hipótese de que durante a interação, a superfície anfótera se auto-regula para um valor

menos negativo, correspondendo à situação proposta em cálculos, de que uma superfície de potencial negativo pequeno (látex anfótero) interage atrativamente com uma superfície de potencial negativo maior (látex negativo). Esta situação é prevista nos cálculos considerando potencial constante durante a interação [60, 69-70].

II.6 - Centrifugação em Gradiente de Densidade [71-72]

A centrifugação em gradiente de densidade é uma técnica usada para separar partículas com base nas diferenças de coeficiente de sedimentação (s) e densidade (ρ), pelo emprego de um meio de densidade gradualmente variável.

Uma partícula movendo-se num campo centrífugo sofre, além da ação da força centrífuga, a ação da força viscosa e da força de empuxo.

A resultante destas forças determina a magnitude da velocidade da partícula:

$$[\text{Eq. 22}] \quad \frac{dr_i}{dt} = \frac{m_i (1 - \bar{v}_i \rho_m) \omega^2 r_i}{f_i}$$

onde r = distância radial do centro do rotor à partícula i , t = tempo, m_i = massa da partícula i , $\bar{v}_i$, f_i = volume específico parcial e coeficiente de atrito da partícula i , ω = velocidade angular, ρ_m = densidade do meio.

No caso de esferas ideais, a Eq. 22 se transforma em:

$$[\text{Eq. 23}] \quad \frac{dr}{dt} = \frac{2}{9} (\rho_p - \rho_m) \frac{a^2 \omega^2 r}{\eta_m}$$

onde a = raio da partícula, η_m = viscosidade do meio, ρ_p = densidade da partícula.

A velocidade por unidade de campo inercial é chamada de

coeficiente de sedimentação:

$$[Eq. 24] \quad s = \frac{dr}{dt} \frac{1}{\omega^2 r}$$

É comum referir-se a coeficientes de sedimentação de uma partícula em condições padrão, isto é, em água a 20°C. Assim:

$$[Eq. 25] \quad s_{20,w} = \frac{2}{9} \frac{\rho_p - \rho_{20,w}}{\eta_{20,w}} a^2$$

As equações apresentadas são válidas para partículas esféricas ideais. Em sistemas reais, os desvios da idealidade podem ser muito acentuados, sendo necessárias certas correções para forma geométrica, interação com o meio e interação partícula-partícula.

As principais situações de separação de partículas, baseado nas diferenças de velocidade de sedimentação estão esquematizadas na Fig. 4.

Na centrifugação diferencial (Fig. 4a) as partículas sedimentam num meio de densidade homogênea; a separação é tanto mais eficiente quanto maior for a diferença nas velocidades de sedimentação. Na centrifugação em gradiente de densidade, a separação das partículas, formando zonas discretas, pode ser feita pela diferença nas velocidades de sedimentação (Fig. 4b) ou nas densidades (Fig. 4c). Na centrifugação em gradiente de densidade, o meio apresenta-se menos denso que as partículas e a separação ocorre unicamente pela diferença nas velocidades de sedimentação. Na centrifugação isopícnica a separação é feita com base na diferença de densidade, portanto, num meio de densidade graduada que compreende a densidade das próprias partículas.

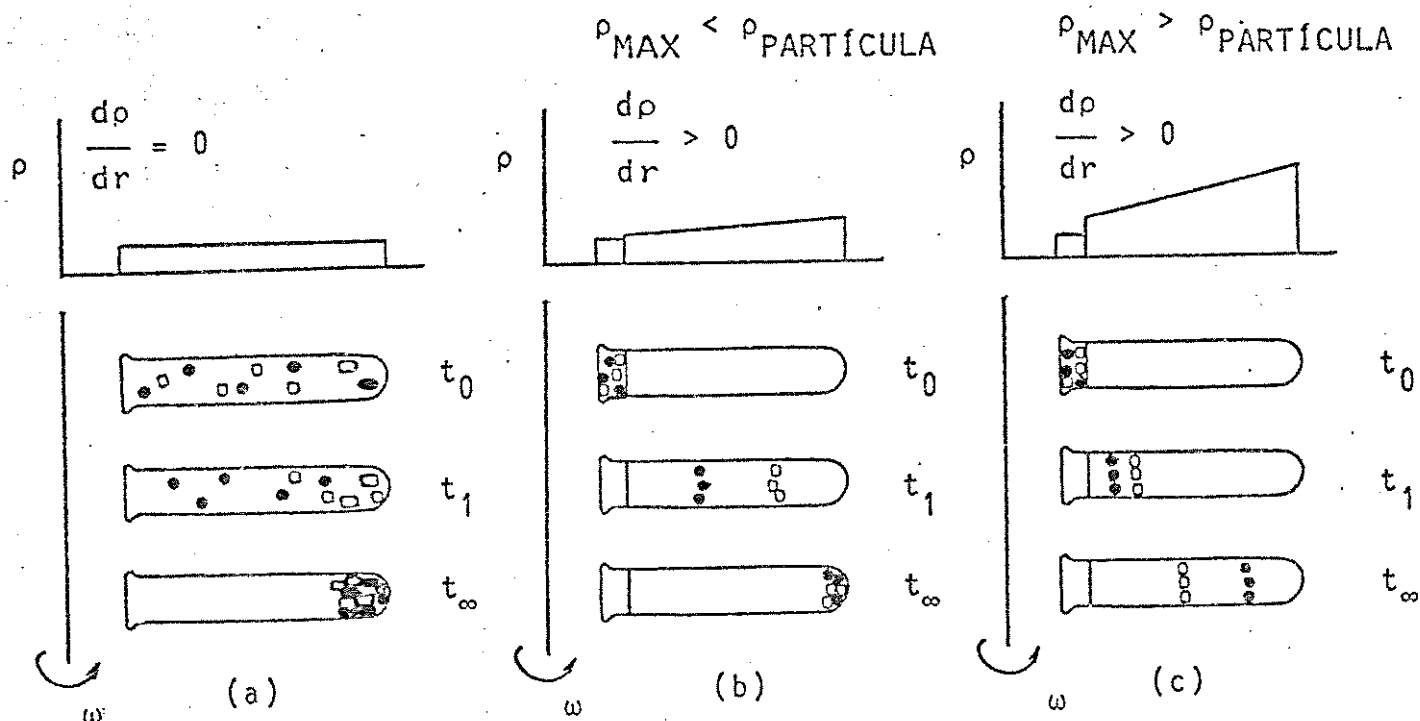


Fig. 4 - Esquema de separação de uma amostra contendo partículas de diferentes velocidades de sedimentação: (a) centrifugação diferencial, (b) centrifugação em gradiente de densidade, (c) centrifugação isopícnica em gradiente de densidade.

Se o coeficiente de difusão das partículas fosse nulo, a fronteira móvel permaneceria infinitamente bem definida à medida que atravessasse o gradiente de densidade. Tal situação é aproximada por moléculas e partículas muito grandes, em alta velocidade de rotação.

Estudos de látex poliméricos usando a técnica de centrifugação em gradiente de densidade foram relatados na literatura [73-77]. Sua eficácia na separação de agregados de látex coagulado foi demonstrada em trabalho recente deste laboratório [77].

Quando o sistema em sedimentação apresenta equilíbrio de associação-dissociação, o perfil das fronteiras móveis pode ser alterado [78].

Se as velocidades de associação-dissociação forem suficientemente lentas, não haverá dificuldades interpretativas. Neste caso, o tempo requerido para separação das diversas espécies é curto, comparado com o tempo necessário para que ocorra reequilíbrio significativo; o padrão de transporte se resolve em um número de fronteiras igual ao número de reagentes e produtos. Quando a velocidade de reequilíbrio químico é rápido, a situação é consideravelmente mais complexa. Neste caso, os picos do padrão de transporte não podem ser atribuídos aos reagentes e produtos individuais. Para a sedimentação destes sistemas que polimerizam reversivelmente, Gilbert elaborou uma teoria, válida para velocidade de reação suficientemente grande em comparação à velocidade de separação das espécies no campo externo, de modo que a todo instante há equilíbrio local. Gilbert mostrou que, embora em um sistema em dimerização só se observe um pico, para reações de polimerização de ordem maior pode haver resolução de 2 picos, apesar do reequilíbrio ser instantâneo. É preciso enfatizar que nenhum dos picos corresponde a uma entidade macromolecular distinta, já que monômero e polímero existem em equilíbrio em qualquer posição. Finalmente, para meias-vidas da mesma ordem de grandeza do tempo de sedimentação, um sistema de 2 espécies em equilíbrio pode mostrar resolução de 3 picos.

II.7 - Espalhamento de Luz [79-80]

Ao atingir uma solução coloidal, um feixe de luz poderá ser absorvido, transmitido e espalhado.

Associado a este feixe de luz há um campo elétrico que oscila numa frequência ν . Se houver diferença no índice de refração n_1 das partículas e n_2 do meio, este campo induzirá na partícula um momento dipolar que oscilará na mesma frequência ν , causando uma irradiação secundária ou espalhamento em todas as direções.

Rayleigh desenvolveu uma teoria de espalhamento de luz aplicável a esferas isotrópicas, dielétricas, não-absorventes e pequenas quando comparadas ao comprimento de onda da luz incidente, ou seja, $a / \lambda \ll 1$, onde a = raio da partícula e λ = comprimento de onda da luz incidente.

$$[Eq. 26] \quad I_R = \frac{16 \pi^4 a^6}{r^2 \lambda^4} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \sin^2 \Psi$$

onde $n = n_1 / n_2$ é o índice de refração relativo, r é a distância a partir da partícula e Ψ é o ângulo entre a direção de espalhamento e o dipolo.

A intensidade de luz espalhada é dependente da posição no espaço, como pode ser visto na Fig. 5.

O diagrama de espalhamento é similar para todas as partículas com tamanho $\ll \lambda$, e a intensidade de luz espalhada é proporcional à concentração em número de partículas por cm^3 .

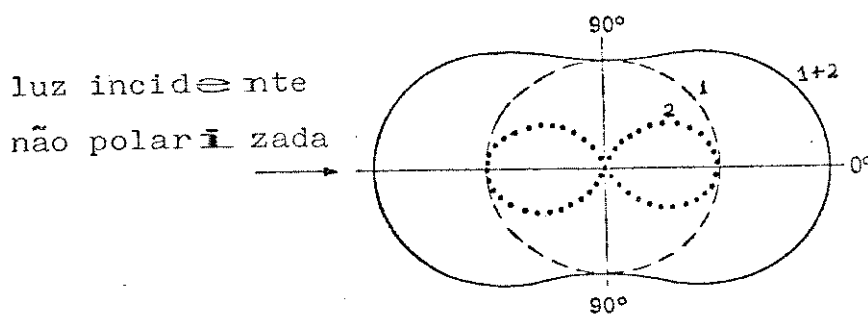


Fig 5 - Espalhamento Rayleigh: diagrama polar da intensidade espalhada se a luz incidente não é polarizada. 1 = radiação polarizada com vetor elétrico perpendicular ao plano do desenho, 2 = radiação polarizada com vetor elétrico paralelo ao plano do desenho, 1+2 = total.

Uma extensão da teoria de Rayleigh, válida para partículas de qualquer forma e tamanho, que tenham índice de refração pequeno é o chamado espalhamento Rayleigh-Gans-Debye. Nesta teoria, uma partícula de forma arbitrária é subdividida em elementos de volume e cada elemento é tratado como um espalhador de Rayleigh excitado pelo campo incidente. O espalhamento de cada elemento de volume não é perturbado pela presença do resto da partícula.

É assumido que $|m - 1| \ll 1$ e $2ka(m-1) \ll 1$, onde a é a maior dimensão da partícula, m é o índice de refração relativo complexo e $k = 2\pi/\lambda$. Por esta razão, nem o tamanho da partícula, nem o índice de refração relativo podem ser muito grandes.

A intensidade espalhada é a mesma de Rayleigh, multiplicada por um fator $P(\theta)$:

$$[\text{Eq. 27}] \quad I = \left[\frac{k^4 V^2}{4 \pi^2 r^2} \right] (m - 1)^2 P(\theta)$$

onde V é o volume da partícula.

A quantidade $P(\theta)$ é conhecida como fator de forma e representa uma modificação da intensidade devido ao tamanho finito da partícula e devido ao desvio da esfericidade.

Os resultados são obtidos de maneira tão simples, que, às vezes, a abordagem de Rayleigh-Gans-Debye é aplicada além de sua faixa de validade [81].

No caso de partículas muito grandes em comparação com o comprimento de onda o tratamento é diferente do de partículas pequenas. Os raios que atingem a partícula dão origem a dois fenômenos distintos, ambos incluídos no termo espalhamento: reflexão/refração e difração.

A intensidade espalhada é dada pela expressão:

$$[\text{Eq. 28}] \quad I = \frac{G^2}{\lambda^2 r^2} I_0 |D(\theta, \varphi)|^2$$

onde G é a área geométrica e $D(\theta, \varphi)$ é uma função que descreve a amplitude no padrão de difração.

Quando as partículas espalhadoras são esferas de diâmetro comparável ao comprimento de onda da luz incidente é necessário uma teoria mais abrangente. O espalhamento de luz por uma esfera homogênea só pode ser tratado de uma maneira geral, através da solução formal das equações de Maxwell, com as condições de contorno apropriadas. Isto é feito na teoria de Mie, que é a teoria rigorosa de espalhamento para esferas de tamanho qualquer.

Devido ao trabalho para extrair da solução formal de Mie a dependência angular da radiação espalhada, ou melhor, como a radiação espalhada depende do tamanho de partícula e do índice de refração, várias tabelas contendo os resultados de espalhamento são disponíveis [82-83]. As tabelas geralmente fornecem as funções de intensidade de luz i_1 e i_2 , como função de a , m e θ . Se luz natural de intensidade I_0 incide sobre uma esfera, a luz espalhada em qualquer direção tem intensidade dada por:

$$[\text{Eq. 25}] \quad I = I_0 \frac{i_1}{2k^2} \frac{i_2}{r^2}$$

onde i_1 e i_2 referem-se, respectivamente, às funções de intensidades de luz vibrando perpendicular e paralelamente ao plano dado pelas direções de propagação dos feixes incidente e espalhado.

III - PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

III.1 - Reagentes e Equipamentos

- Látex de Poliestireno, Sigma

diâmetro médio nominal / μm	lote	stock no.
0.109		
0.305 $\pm$ 0.0084	32F-06851	LB-3
0.460 $\pm$ 0.0048	87C-0187	LB-5
0.885 $\pm$ 0.0375	53F-0485	CLB-9

- NaCl P.A., Merck, lote 901029

- Sacarose P.A., Reagen, lote 850250

- Ficoll 400, Pharmacia Fine Chemicals, no. 17-0400

- Ficoll 70, Pharmacia Fine Chemicals, no. 17-0410

- H_2O : a água utilizada nos experimentos de coagulação foi bidestilada em aparelho metálico e novamente destilada em vidro, a partir de solução contendo 10^{-3} M KMnO_4 e 10^{-1} M NaOH por litro.

- Centrífuga refrigerada, Sorvall Instruments, modelo RC-3B

- Laser He/Ne, 0.5 mW, Opto Eletrônica São Carlos S/A, modelo 4300125; $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$

- Bomba peristáltica, Buchler Instruments, número de série 42561

- Microscópio eletrônico de transmissão Zeiss EM 902

- Densímetro DMA 60/602, Anton Paar

- Registrador X-Y, modelo RW-201, Rikadenki Kogyo Co., Ltd.

III.2 - Metodologia

A metodologia adotada foi a seguinte (Fig. 6):

- 1- Preparação de gradientes de densidade em tubos de centrifugação ;
- 2- Coagulação de uma amostra de látex com solução de NaCl, em tempos definidos e temperatura controlada;
- 3- Aplicação cuidadosa de uma alíquota de 250 μ l da amostra coagulada sobre o gradiente de densidade com o auxílio de um pipetador automático;
- 4- Centrifugação da amostra no gradiente de densidade, para separação das diversas espécies que coexistem no látex coagulado;
- 5- Registro de varredura de espalhamento de luz da amostra em função da posição no tubo de centrifugação, para quantificação das diferentes espécies;
- 6- Tratamento dos dados.

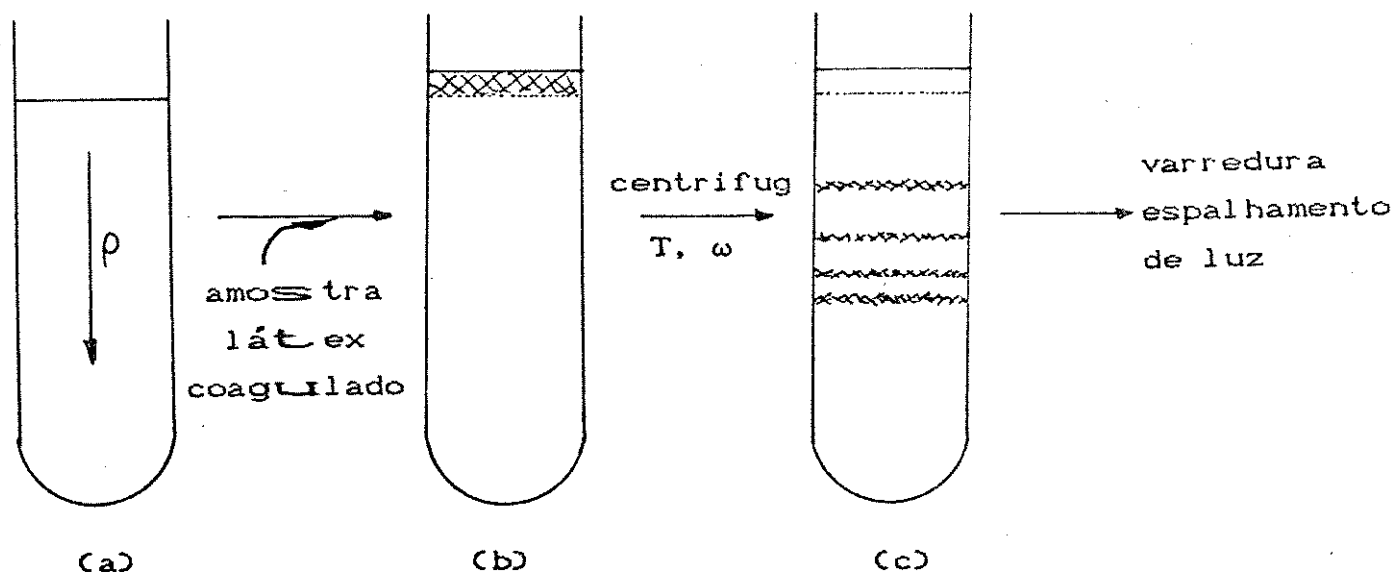


Fig. 6 - Etapas experimentais: (a) gradiente de densidade; (b) amostra sobre o gradiente de densidade; (c) amostra após centrifugação em gradiente de densidade.

A coagulação foi feita pela mistura de volumes iguais de látex e sal. Deste modo evita-se a concentração local alta de eletrólito que pode causar coagulação instantânea irreversível e mascarar os resultados. Assim, a concentração das soluções de estoque de látex e de sal é o dobro dos valores finais. Os valores que aparecem ao longo deste trabalho correspondem às concentrações finais após mistura.

Uma amostra típica de látex coagulado após centrifugação em gradiente de densidade pode ser vista na Fig. 7. Nesta figura pode-se observar que a zona aplicada no topo do tubo migrou e dividiu-se em várias bandas (Fig. 7a). A primeira destas (de cima para baixo) corresponde às partículas individuais ou singletes, como foi demonstrado em trabalho anterior deste laboratório [74]; a segunda corresponde a dubletes e assim por diante. A varredura de intensidade de luz espalhada em função da posição no tubo de centrifugação desta amostra pode ser vista na Fig. 7b.

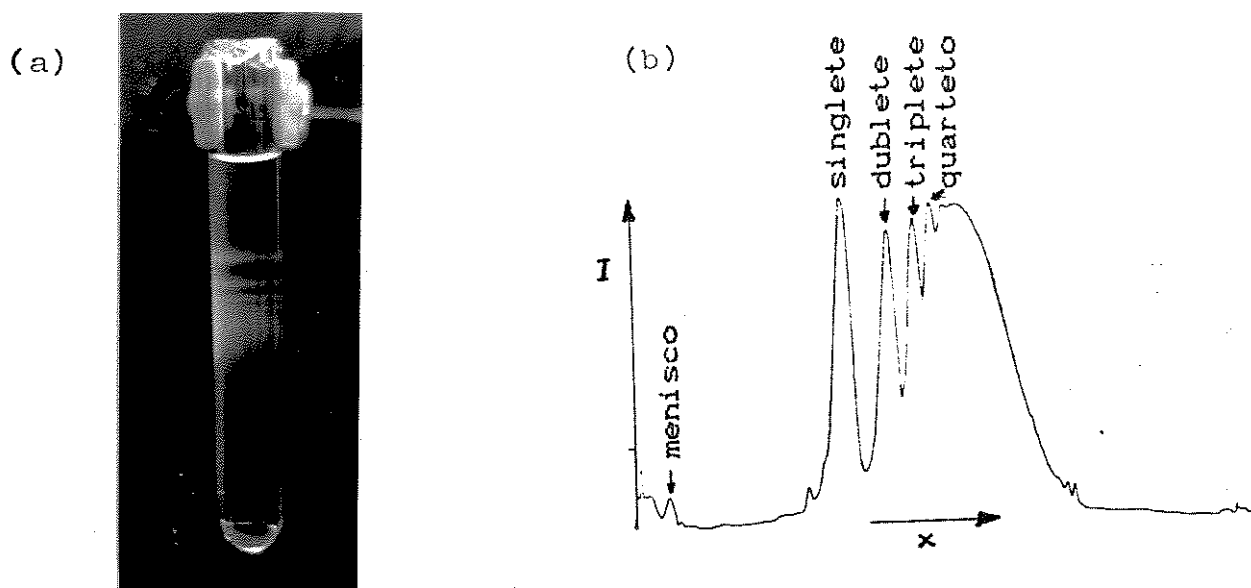


Fig. 7 - (a) Amostra de látex de PS ($\Phi_{\text{nom}} = 0.460 \mu\text{m}$; $1.86 \cdot 10^9$ part/cm³), coagulado com NaCl 0.50 M, após centrifugação em gradiente de densidade de Ficoll 70; (b) varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

Obtenção de gradientes de densidade

Os gradientes de densidade foram preparados utilizando-se dois cilindros conectados por uma torneira, na base (Fig. 8). Um dos cilindros (A) contém a solução de menor densidade e o outro (B) a solução mais densa. B se comunica com o tubo de centrifugação onde o gradiente será recolhido.

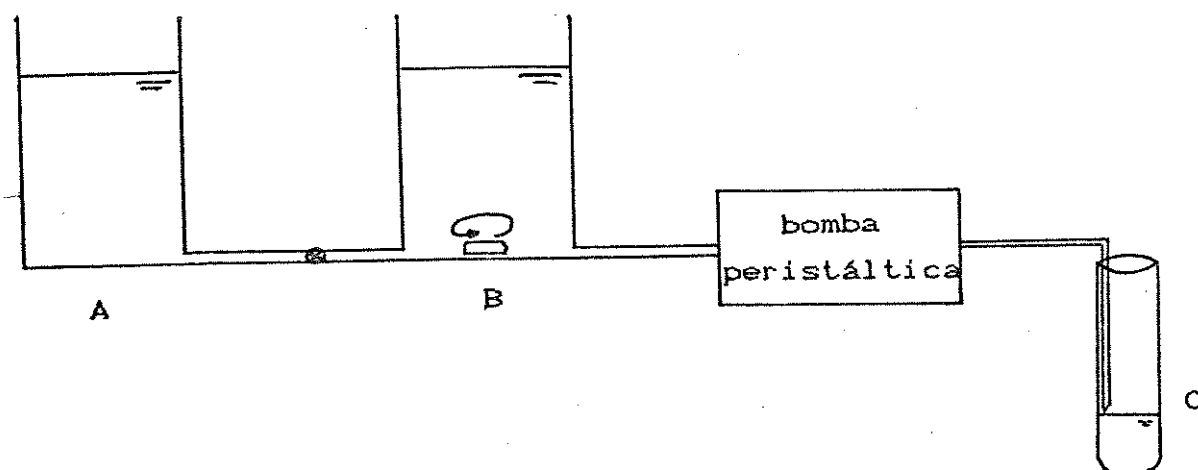


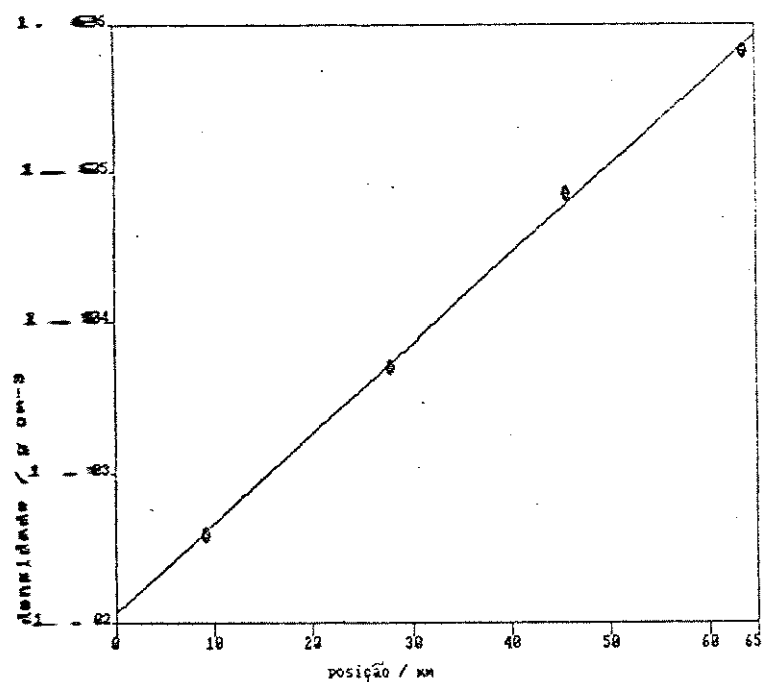
Fig. 8 - Esquema do gerador de gradiente de densidade utilizado. A: solução menos densa; B: solução mais densa; C: tubo onde se recolhe o gradiente.

Com uma boa agitação que garanta a homogeneidade da solução em B em qualquer instante e com o uso de uma bomba peristáltica que permite trabalhar com fluxo de saída constante, consegue-se gradientes de densidade lineares (Fig. 9).

Varredura de espalhamento de luz

As varreduras de espalhamento de luz foram obtidas com o arranjo experimental esquematizado na Fig. 10.

A amostra é fixa num suporte que apresenta movimento vertical acionado por um motor cronométrico. O ângulo θ é perpendicular ao eixo do tubo de centrifugação.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(1.021E+00) + (5.941E-04)*X$$

THE VARIANCE - 1.981E-07

Fig. 9 - Gradiente de densidade típico. Soluções de partida: solução menos densa: NaCl 0.50 M; solução mais densa: Ficoll 70, 14% / NaCl 0.50 M.

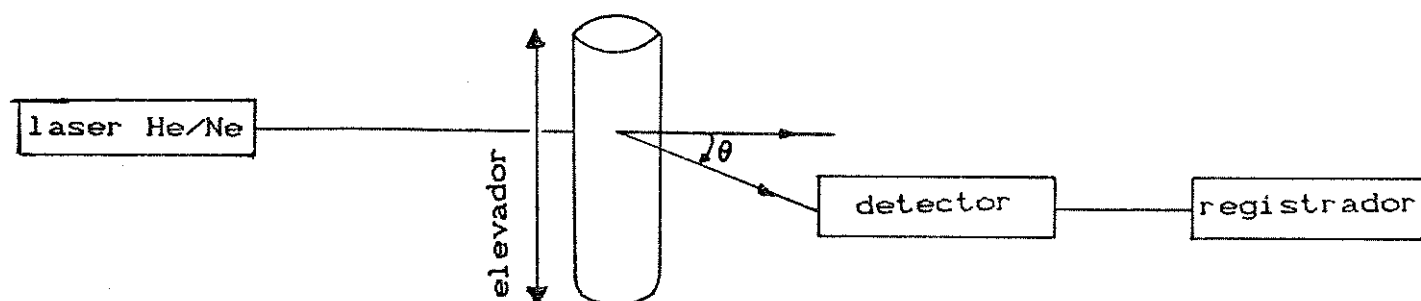


Fig. 10 - Esquema da montagem para registro de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

O laser e o detector estão em posição fixa. O ângulo $\theta = (60 \pm 5)^\circ$ entre o feixe transmitido e o espalhado foi escolhido de modo a propiciar maior comodidade de manuseio. Devida à utilização de fonte de luz intensa (laser), a intensidade da luz espalhada é suficiente para detecção e a escolha de um ângulo que maximize a resposta não é crítica.

O detector consiste de um fotodiodo BPW21 (stock no. 303-719) da RS Components Limited, acoplado a um amplificador operacional 741. O circuito do detector utilizado está esquematizado na Fig. 11. A amostra e o detector estão encerrados num compartimento escuro para evitar luz espúria.

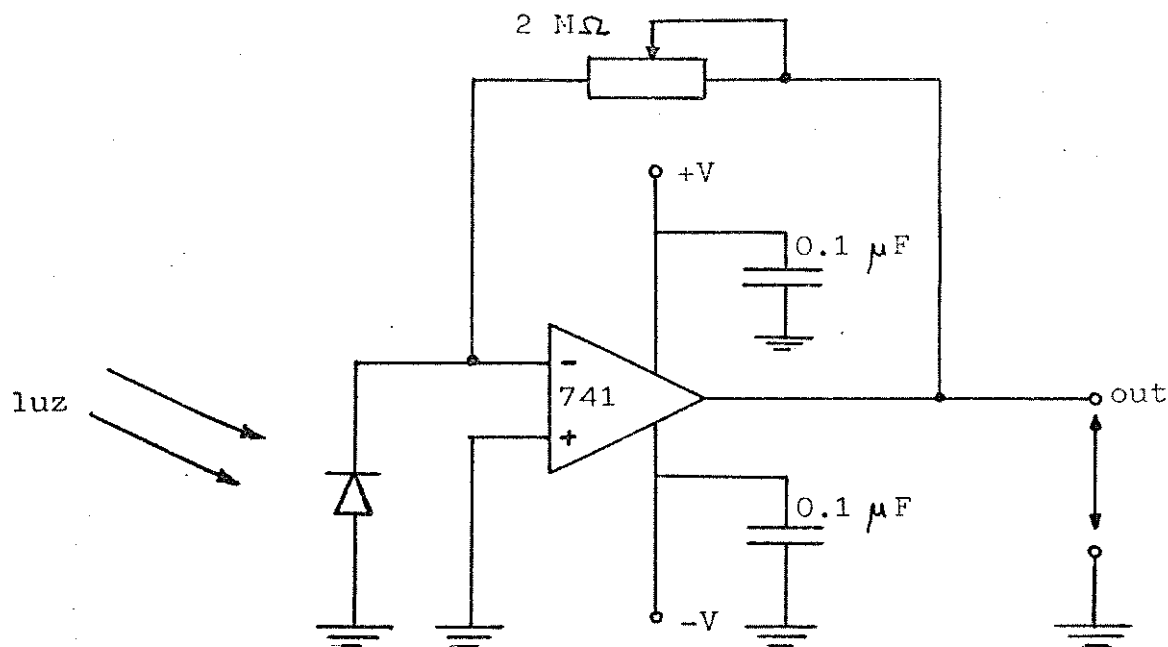


Fig. 11- Esquema do circuito do detector utilizado

III.3 - Caracterização dos látex em estudo

Determinação do diâmetro das partículas

Foram obtidas micrografias eletrônicas de transmissão dos látex (Fig. 12). O diâmetro real das partículas foi determinado com um paquímetro, nas chapas fotográficas (Tabela 1).

As amostras para microscopia foram preparadas gotejando-se a dispersão sobre uma tela de cobre recoberta com um filme fino de parlódio e carbono. O excesso da gota foi enxugado com papel de filtro e a amostra foi seca em dessecador antes da observação.

Tabela 1 - Diâmetro das partículas de PS, por microscopia eletrônica de transmissão

$\Phi_{\text{nom}} / \mu\text{m}$	$\Phi_{\text{exp}} / \mu\text{m}$
0.109	0.104 ± 0.006
0.460 ± 0.0048	0.564 ± 0.010
0.305 ± 0.0084	0.337 ± 0.008
0.885 ± 0.0375	$\left\{ \begin{array}{l} 0.862 \pm 0.023 \\ 0.932 \pm 0.013 \end{array} \right.$

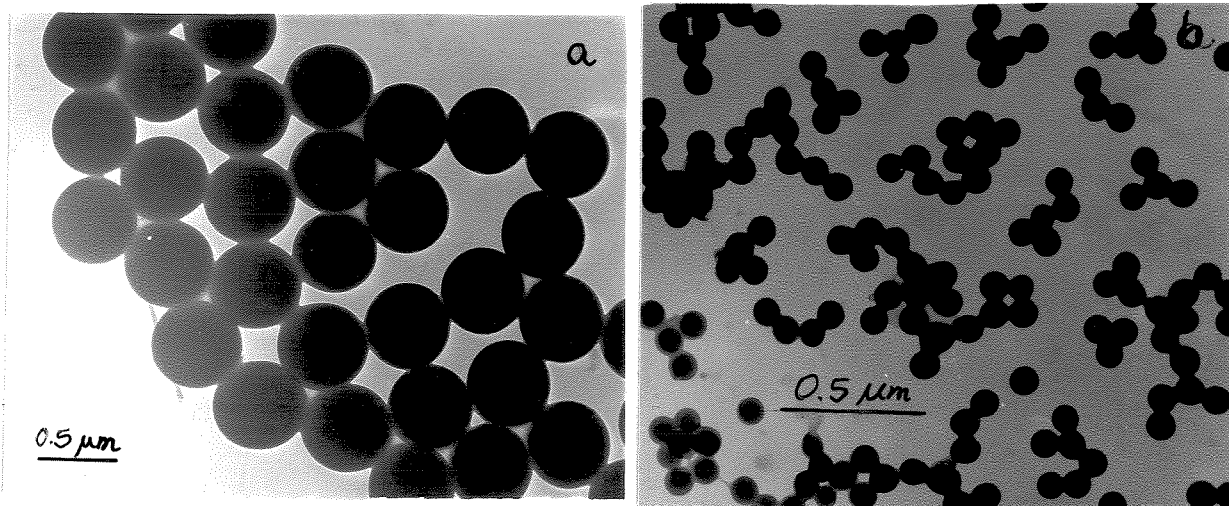


Fig. 12 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos látex de diâmetro nominal 0.460 μm (a) e 0.109 μm (b).

O látex de $\Phi_{nom} = 0.885 \mu m$ tem uma distribuição bimodal, observada tanto por microscopia quanto por centrifugação zonal em gradiente de densidade. A curva de distribuição obtida por microscopia está apresentada na Fig. 13.

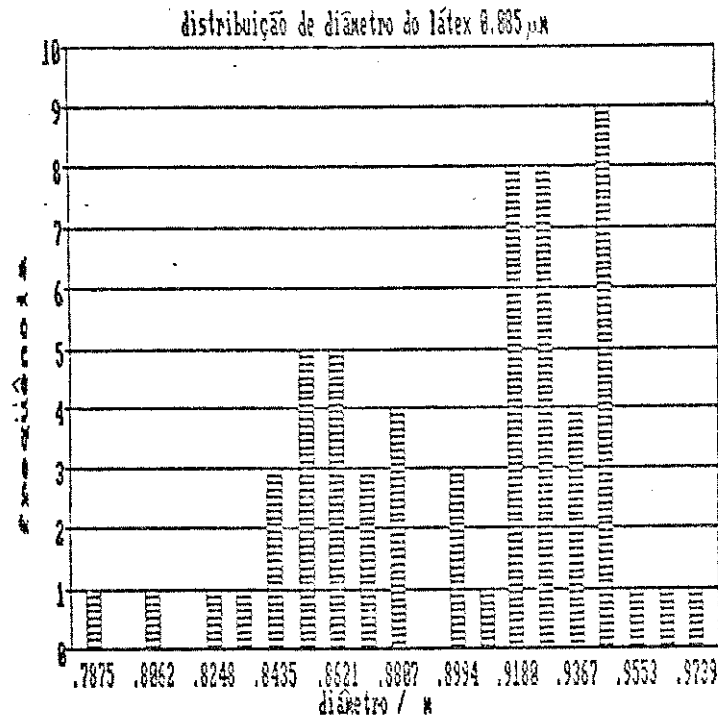


Fig. 13 - Curva de distribuição de diâmetro de partículas para o látex de $\Phi_{nom} = 0.885 \mu m$.

Determinação das densidades das partículas de látex

A determinação de densidade das partículas foi feita por centrifugação isopícnica. Foram preparados gradientes de densidade de Ficoll de modo que a densidade do látex fosse intermediária aos valores máximo e mínimo do gradiente. Amostras de látex foram colocadas sobre os gradientes de densidade e centrifugadas. Após atingirem o equilíbrio isopícnico (evidenciado pela não migração da banda de látex com aumento do tempo de centrifugação), o gradiente foi dividido em frações e determinou-se a densidade média de cada fração. Conhecendo-se a posição de equilíbrio do

látex pode-se interpolar o valor de sua densidade. A Tabela 2 resume os valores obtidos em duplicata. Os valores obtidos estão de acordo com a faixa de densidade encontrada na literatura para poliestireno amorfo de 1.04-1.065 g cm⁻³ [84].

Tabela 2 - Densidades dos látex determinadas em ensaio de centrifugação isopícnica.

$\Phi_{\text{nom}} / \mu\text{m}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
0.109	1.065 $\pm$ 0.002
0.460	1.0463 $\pm$ 0.0008
0.305	1.0480 $\pm$ 0.0007
0.885	1.0472 $\pm$ 0.0007

Determinação da concentração das amostras

O látex de $\Phi_{\text{nom}} = 0.460 \mu\text{m}$ foi dialisado por 18 e 32 dias (amostras A e B, respectivamente) contra água bidestilada, com mais de 20 trocas de água.

O látex de $\Phi_{\text{nom}} = 0.109 \mu\text{m}$ já havia sido previamente dialisado, da mesma forma.

As concentrações dos látex (em partículas por cm³) foram determinadas por gravimetria, com ensaios em duplicata. Os resultados estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração das soluções-estoque de látex e concentrações finais, nos ensaios de coagulação.

amostra	$\Phi_{\text{nom}} / \mu\text{m}$	conc. / part cm ⁻³	conc. final / part cm ⁻³
A	0.460	(1.24 $\pm$ 0.008) 10 ¹⁰	(1.86 $\pm$ 0.12) 10 ⁹
B	0.460	(1.98 $\pm$ 0.12) 10 ¹⁰	(1.98 $\pm$ 0.12) 10 ⁹
C	0.109	(4.3 $\pm$ 0.3) 10 ¹³	(1.02 $\pm$ 0.07) 10 ¹²

III.4 - Escolha do gradiente de densidade

A aplicabilidade de gradientes de densidade de Ficoll no estudo de coagulação de látex foi demonstrado em trabalho recente [74]. Para se testar a aplicabilidade da sacarose, uma vez que esta apresenta vantagens de preço, foi feito um estudo comparativo. Preparou-se gradientes de densidade com diferentes composições, cujas soluções de partida eram:

grad	solução mais densa	solução menos densa	$\Delta\rho$ / g cm ⁻³
A	Ficoll 18%	H ₂ O	1.035-1.060
B	Ficoll 14% em NaCl 0.50 M	NaCl 0.50 M	1.026-1.061
C	sacarose 15%	H ₂ O	1.029-1.058
D	sacarose 12% em NaCl 0.50 M	NaCl 0.50 M	1.015-1.068

As concentrações de partida foram escolhidas de modo que os gradientes obtidos tivessem densidades comparáveis ($\Delta\rho = 1.02-1.06$ g cm⁻³).

Sobre cada um dos gradientes foi colocada uma amostra de 250 μ l de látex B coagulado em NaCl 0.50 M por 5 minutos e centrifugados. De tempo em tempo foi interrompida a centrifugação, registrando-se as varreduras de espalhamento de luz (Figs. 14-17).

Nas figuras estão colocadas apenas as concentrações das soluções mais densas usadas para preparar os gradientes de densidade. Os componentes menos densos são os solventes respectivos (água ou solução de NaCl).

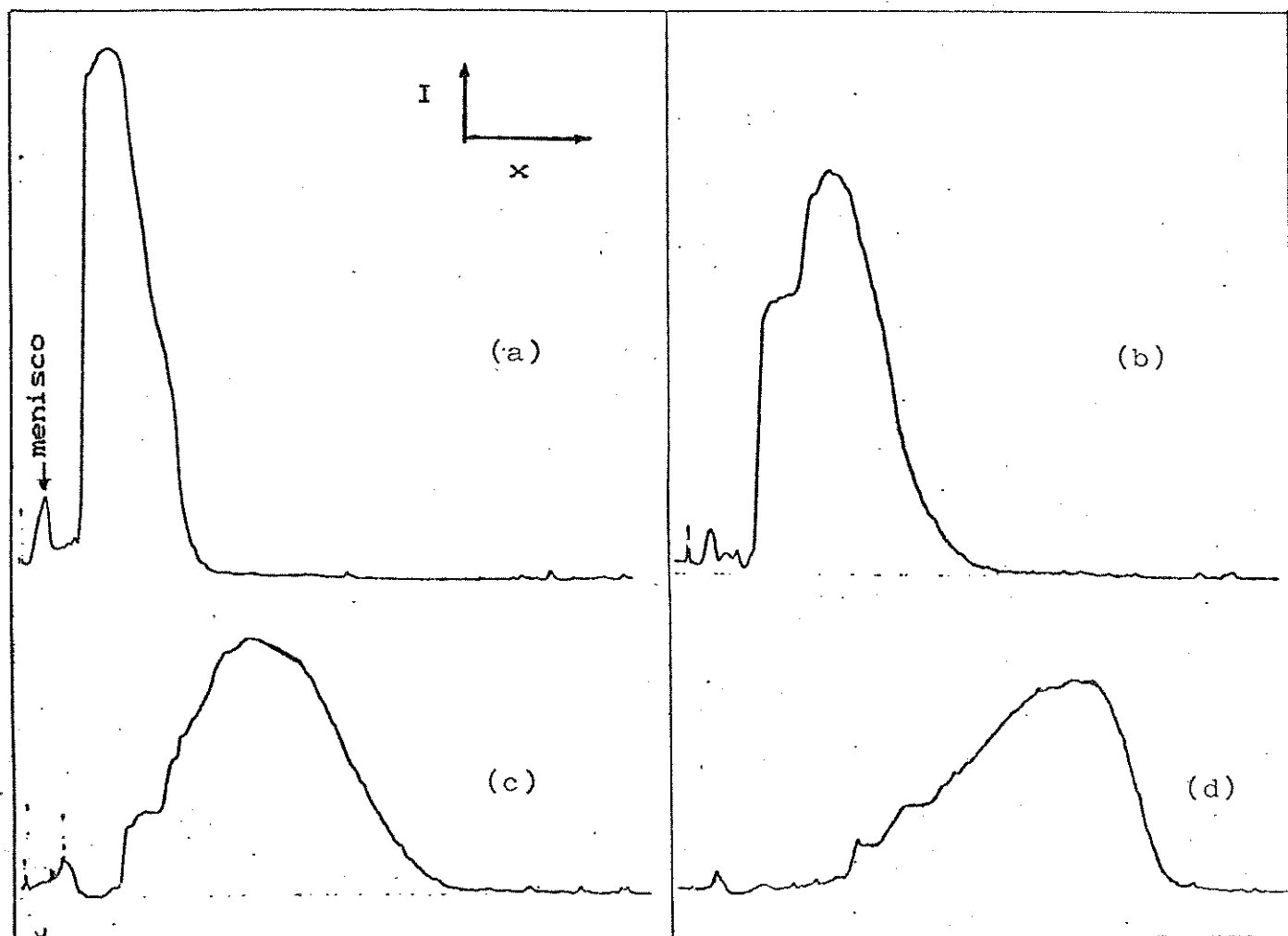


Fig. 14 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex B / NaCl 0.50 M; tempo de coagulação: 5 min.

tempos de centrifugação: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 1 h 30 min.

gradiente A: Ficoll 70, 18%; 4500 rpm; 25°C.

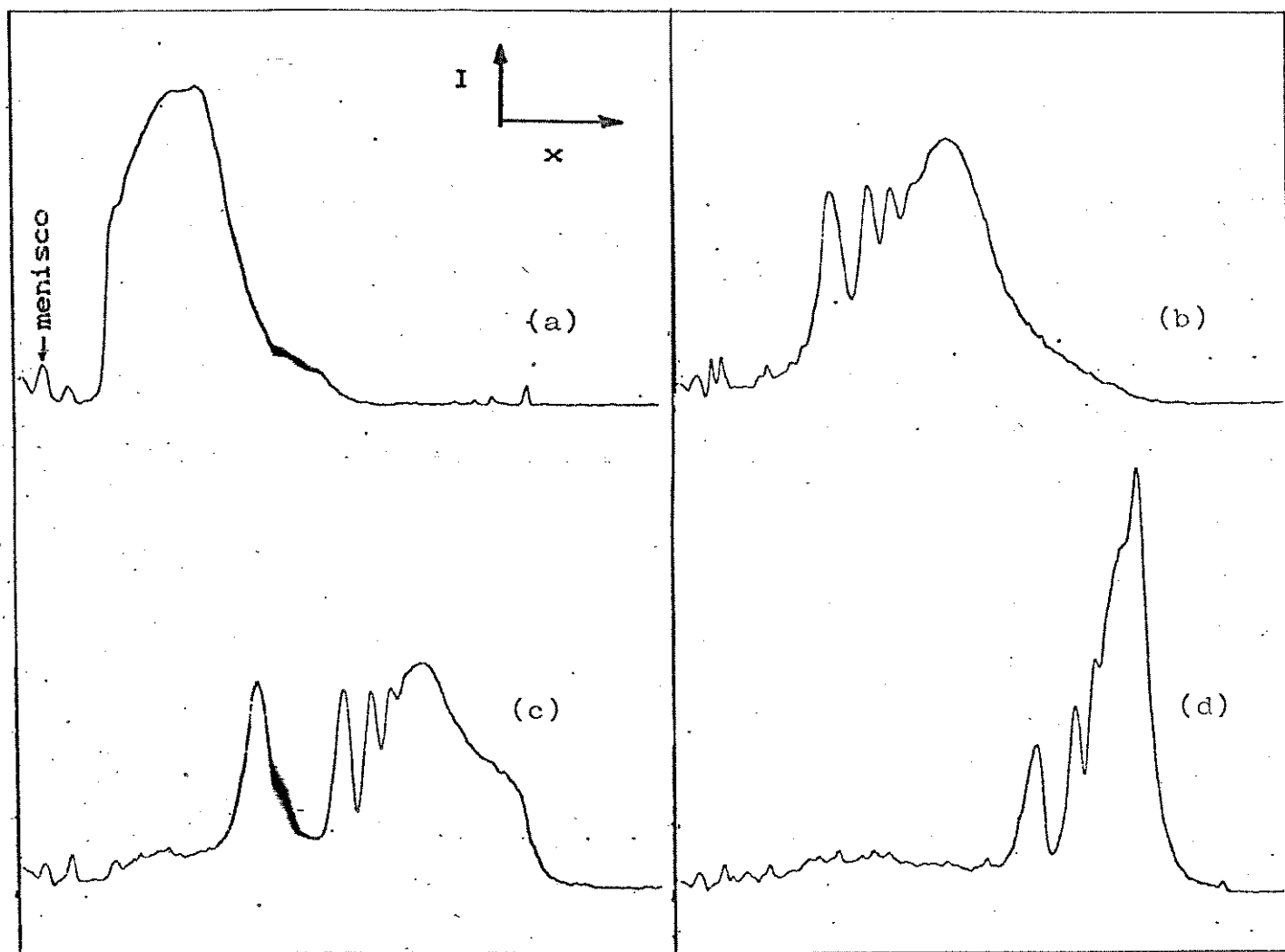


Fig. 15 - Registro de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex B / NaCl 0.50 M; tempo de coagulação: 5 min.

tempos de centrifugação: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 1 h 30 min.

gradiente B: Ficoll 70, 14% em NaCl 0.50 M; 4500 rpm; 25°C.

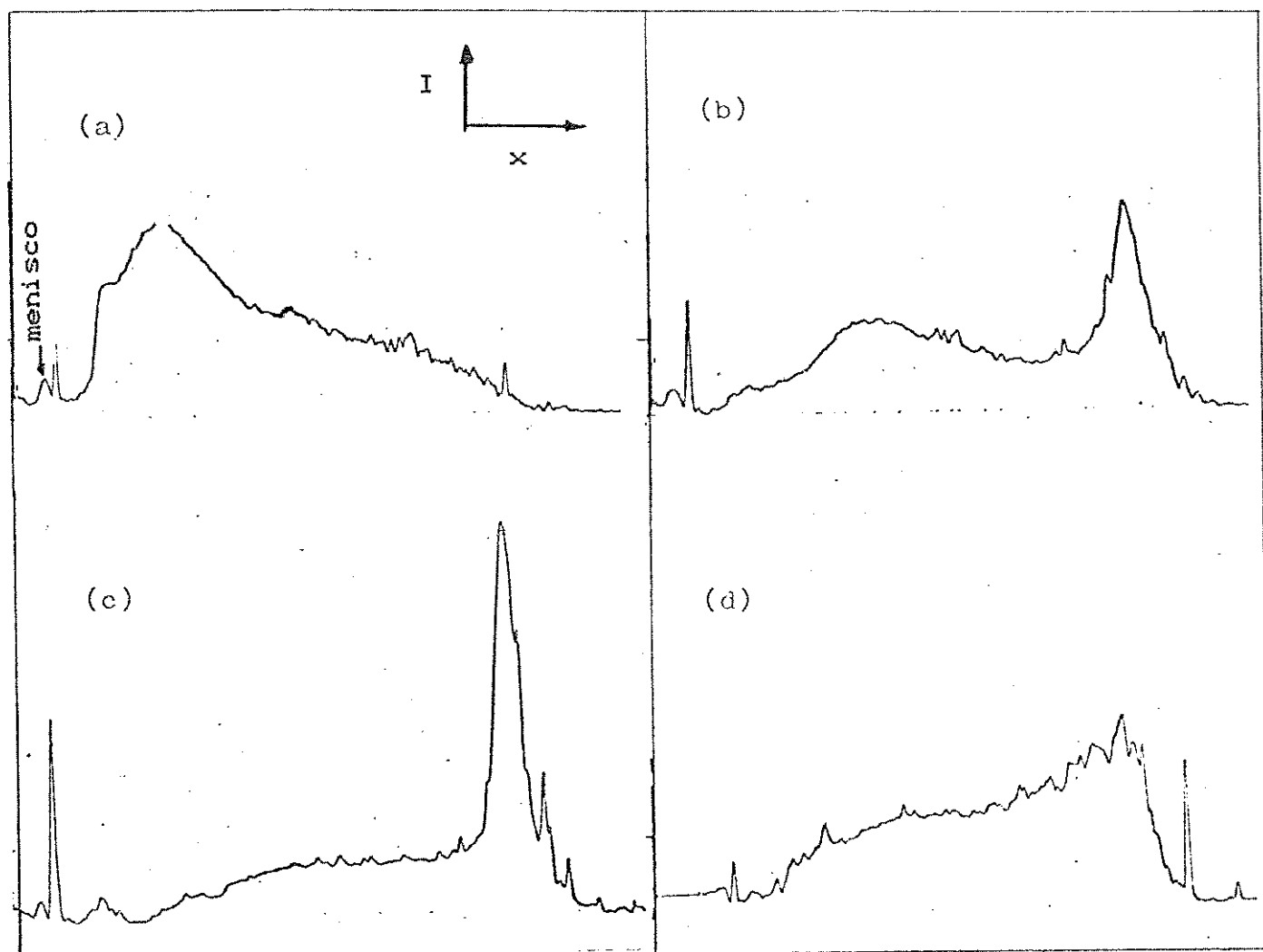


Fig. 16 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex B / NaCl 0.50 M; tempo de coagulação: 5 min.

tempos de centrifugação: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 3 min, centrifugado após 1 h de repouso sobre o gradiente.

gradiente C: sacarose 15%; 4500 rpm; 25°C.

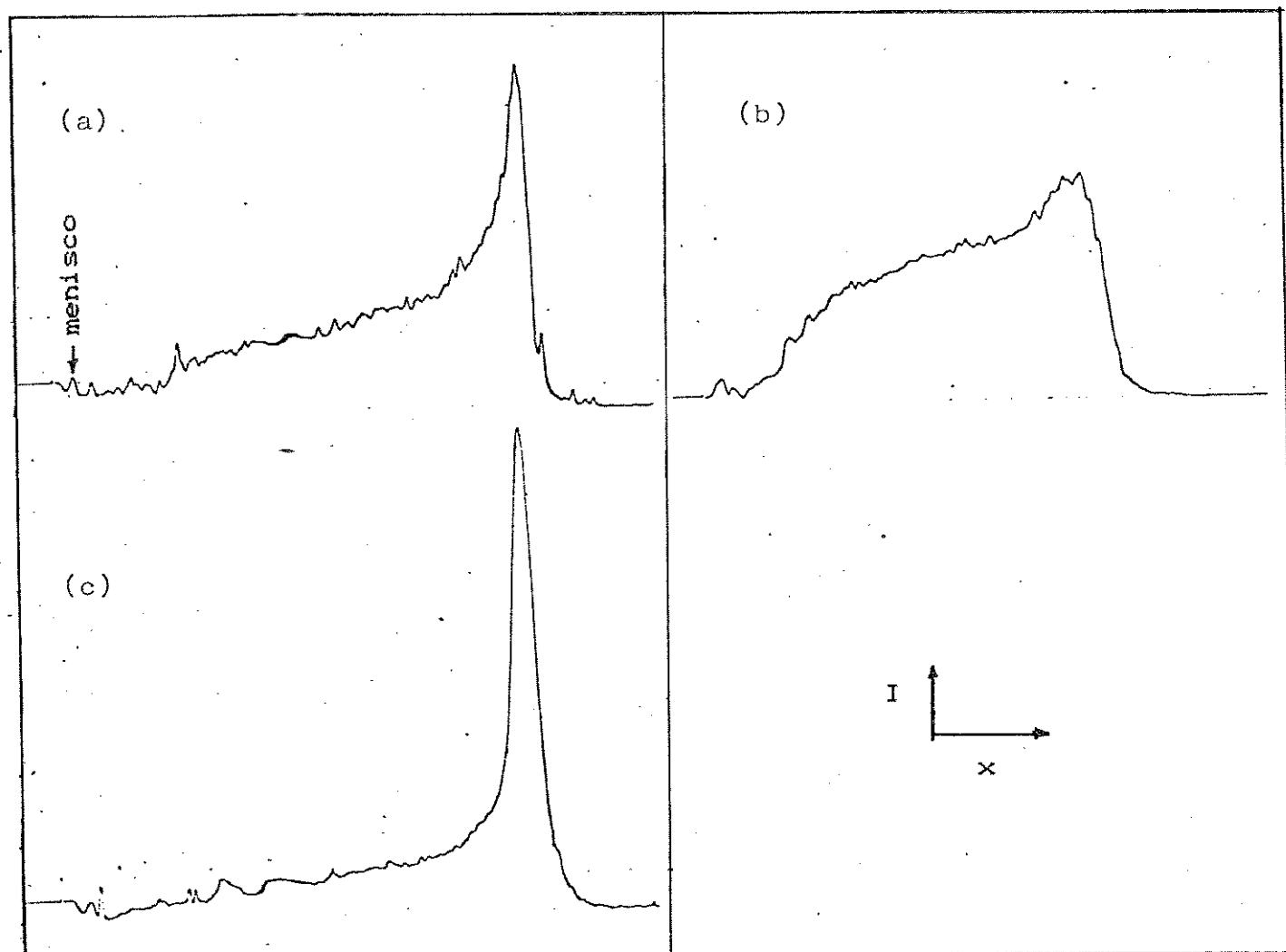


Fig. 17 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex B / NaCl 0.50 M; tempo de coagulação: (a) 5 min, centrifugado por 5 min, após 1 h de repouso sobre o gradiente; (b) 6 min, centrifugado por 5 min, logo após adição da amostra sobre o gradiente; (c) idem b, tempo de centrifugação maior (15 min).
 gradiente D: sacarose 12% em NaCl 0.50 M; 4500 rpm; 25°C.

No gradiente A (Fig. 14) não se observa definição de bandas discretas em nenhum instante. Isso é atribuído à reversão da agregação devido à transferência do látex para um meio de força iônica reduzida.

No gradiente B observa-se separação de várias bandas que persistem com o aumento do tempo de centrifugação (Fig. 15).

O gradiente C também apresenta uma curva não resolvida (Fig. 16) e no gradiente D é evidente a ocorrência de agregação durante a centrifugação, pois o perfil da curva de espalhamento encontra-se deslocado para a região de densidades maiores, indicando existência de agregados maiores (Fig. 17). Repouso de 1 hora antes da centrifugação é suficiente para atingir estágios bem avançados de coagulação (Fig. 17a). Semelhante comportamento é observado em gradiente só de sacarose (Fig. 16d).

Em tempos curtos de centrifugação não é observado definição de picos (5 min de centrifugação). Com o aumento do tempo de centrifugação há um distanciamento das bandas, mas para tempos longos (> 1 h) ocorre um novo estreitamento por atingir o equilíbrio isopícnico. Assim, há um intervalo ótimo de tempo de centrifugação, que no caso do gradiente B é de 15 a 30 minutos, a 4500 rpm.

Para o gradiente A este intervalo é maior devido à maior viscosidade do meio que acarreta uma migração mais lenta. O inverso ocorre no gradiente C, ou seja, o meio de viscosidade menor acarreta migração mais rápida e portanto é necessário um tempo de centrifugação mais curto.

Todas as varreduras de espalhamento de luz deste trabalho foram obtidas varrendo-se o tubo no sentido crescente de densidade. O menisco é uma região de descontinuidade do meio e portanto espalha luz devido à variação no índice de refração. A posição dos meniscos está indicada nas varreduras iniciais. Nas figuras que aparecerão adiante a indicação será suprimida.

Os perfis das varreduras dos gradientes A e C apresentam certas semelhanças, para os tempos de centrifugação de 30 e 5

minutos, respectivamente. Apresentam um ombro de monômero, seguido de um patamar e o restante é uma curva sem definições de picos. O fato do ombro de monômero ser menos intenso que no gradiente B deve ser causado pelo alargamento das bandas componentes devido à diminuição na concentração salina. Num gradiente de força iônica constante e igual à do meio de coagulação, a repulsão entre as partículas é constante, porém, quando postas num meio de menor força iônica, as partículas tendem a se desagregar. O ruído presente nas varreduras do gradiente C deve-se à presença de agregados macroscópicos flutuantes no meio ou adsorvidos na parede do tubo durante a centrifugação.

A presença de sal no gradiente parece ter uma influência marcante na resolução das bandas. Num ensaio em que havia um gradiente de concentração de NaCl no mesmo sentido do gradiente de densidade, pôde-se observar que, à medida que a amostra coagulada de látex migrava para regiões de maior concentração salina, aumentava a resolução das bandas (Fig. 18). O comportamento de uma amostra num gradiente de densidade com concentração salina constante é mostrado para comparação.

Destes ensaios o gradiente B mostrou reunir as características desejáveis e portanto, optou-se por trabalhar com este tipo de gradiente.

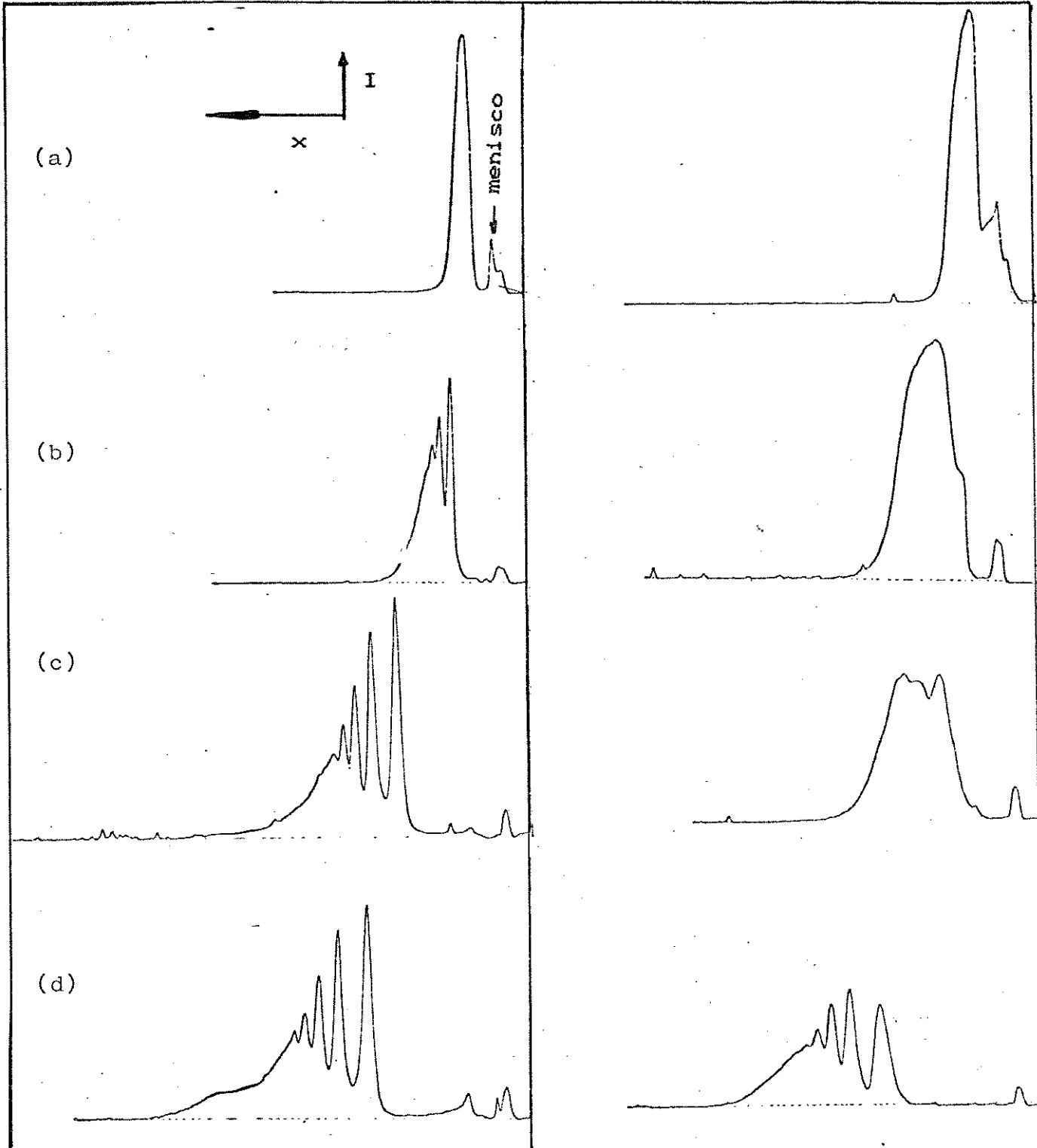


Fig. 18 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.30 M; tempos de centrifugação: (a) 5 min; (b) 20 min; (c) 1 h 30 min (esq.), 35 min (dir.); (d) ~ 2 h. (esquerda) grad. Ficoll, 14% em NaCl 0.30 M; 3000 rpm; 25°C; tempo de coagulação = 5 min. (direita) grad. Ficoll, 14% em grad. NaCl 0.30 M; 3000 rpm; 25°C; tempo de coagulação: 8 min.

III.5 - Características dos gradientes de Ficoll e sacarose

A cinética de coagulação do látex foi acompanhada determinando-se a variação da concentração de monômero com o aumento do tempo de coagulação, ou seja, pela diminuição da intensidade de luz espalhada pelo monômero.

Ao se trabalhar com um gradiente de densidade que apresenta concentração de eletrólito suficiente para provocar coagulação rápida de látex, uma questão que surge naturalmente é acerca da continuidade ou não da coagulação durante a centrifugação, já que o tempo de centrifugação não é desprezível em relação aos tempos de coagulação considerados.

Para verificar se a coagulação é efetivamente interrompida durante a centrifugação preparou-se 4 gradientes identificados como A, B, C e D. Sobre cada um deles foi colocada uma amostra do látex B coagulado com NaCl 0.50 M, com tempos de coagulação de 1, 2, 5 e 60 min, respectivamente. O gradiente B foi centrifugado imediatamente após a adição de amostra. Os gradientes A e C foram deixados em repouso por 1 h após a adição do látex coagulado e levados à centrífuga juntamente com D, tão logo este recebeu a amostra. As varreduras de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação estão mostradas na Fig. 19.

Observou-se que a evolução temporal da coagulação é mantida, ou seja, a amostra do tubo A mesmo sendo deixado em repouso por 1 h antes da centrifugação apresenta-se menos coagulado que em B. O tubo D serve de controle para se comparar o estágio em que se encontra uma amostra coagulada por 1 h. Assim, pode-se afirmar que o Ficoll interrompe o processo de coagulação imediatamente após a adição do látex sobre o gradiente. Provavelmente o Ficoll é adsorvido na superfície do látex e como se trata de uma macromolécula em bom solvente, ocorre uma estabilização estérica do látex.

Este mesmo procedimento foi usado para testar o efeito do Ficoll sobre a estabilidade do látex de $\bar{\Phi}_{nom} = 0.109 \mu m$. O gradiente de densidade utilizado partiu de uma solução de Ficoll 5.5% + sacarose 15% em NaCl 0.15 M. A coagulação foi feita em NaCl 0.15 M a $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}C$. A centrifugação foi realizada a $25^{\circ}C$, 4500 rpm por 1 h. As varreduras estão mostradas na Fig. 20. De novo o Ficoll interrompeu a coagulação, sem provocar a dissociação dos agregados. Porém, a ação do Ficoll foi menos efetiva, pois as amostras que ficaram em repouso encontram-se num estágio mais avançado de coagulação.

Um modo mais direto de se testar o Ficoll como interruptor de coagulação foi colocar uma amostra não coagulada de látex sobre gradientes contendo sal e verificar se ocorria ou não coagulação (Fig. 21). No gradiente de Ficoll contendo sal não se observou alargamento da banda indicativo de coagulação, mesmo após deixar a amostra em contacto com o meio salino por 1 h antes da centrifugação (Figs. 21a e 21b). No gradiente de sacarose contendo sal a coagulação do látex ocorre prontamente (Fig. 21c) e é acentuada quando a amostra é deixada em repouso antes da centrifugação (Fig. 21d).

O comportamento do látex não coagulado centrifugado num gradiente de sacarose sem sal é mostrado na Fig. 21e, para comparação.

Esta capacidade do Ficoll de congelar a reação de coagulação mostrou-se-nos muito adequada, uma vez que assim a indefinição no tempo de coagulação se torna bastante pequena.

Por outro lado, isto foi fonte de grande problema inicialmente, já que traços de Ficoll são suficientes para comprometer a reprodutibilidade dos resultados. Em experimentos preliminares, quando comparamos duas sequências temporais de amostras coaguladas nas mesmas condições, observamos que para uma

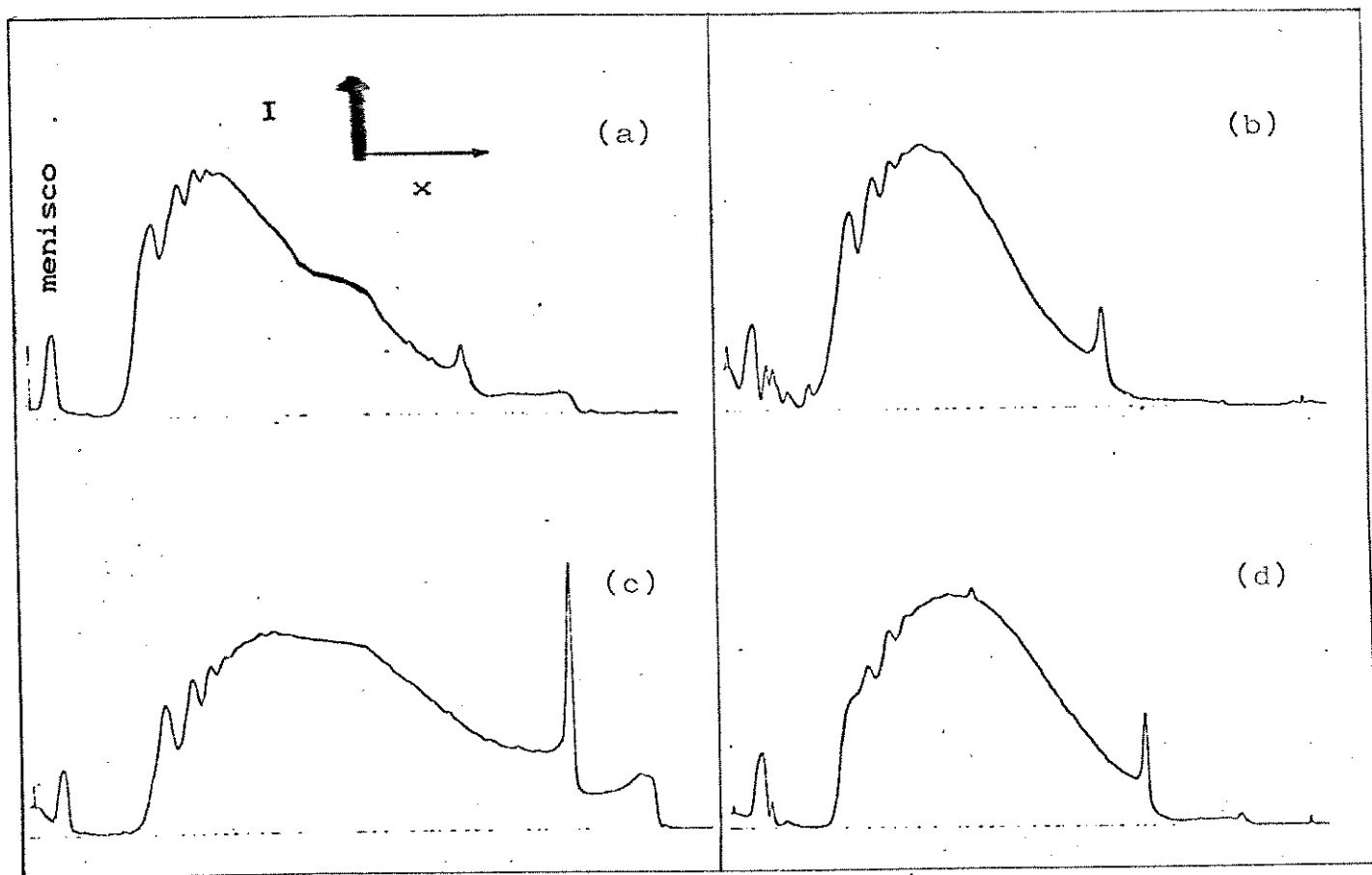


Fig. 20 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex C / NaCl 0.15 M; tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 2 min; (c) 3 min; (d) 4 min.

(a) e (c) → centrifugados após 1 h de repouso.

(b) e (d) → centrifugados logo após a adição de amostra.

gradiente de Ficoll 70, 5.5% + sacarose 15% em NaCl 0.15 M.

tempo de centrifugação: 1 h; 4500 rpm; 25°C.

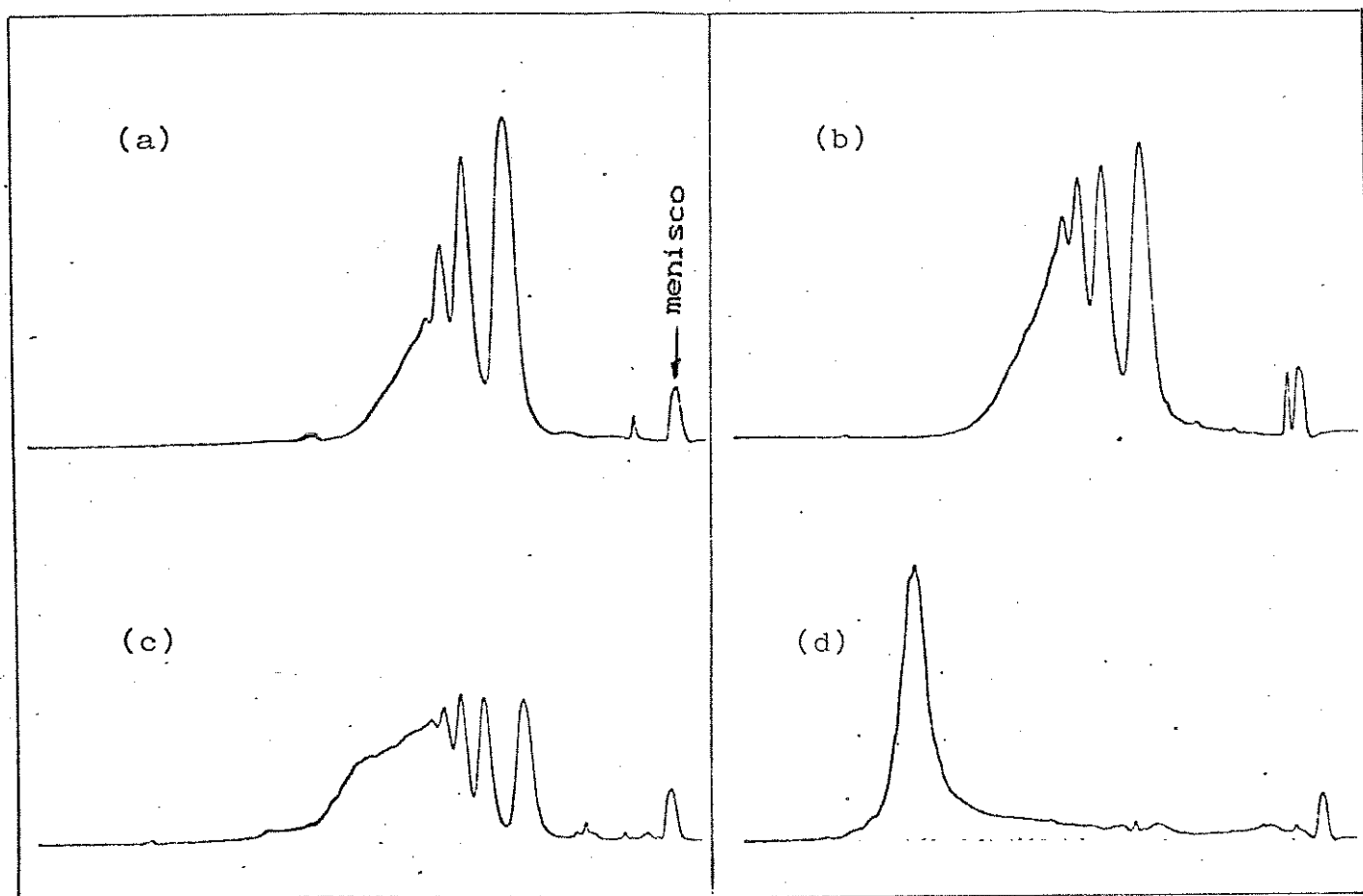


Fig. 19 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.50 M; tempo de coagulação: (a) A: 1 min; (b) B: 2 min; (c) C: 5 min; (d) D: 1 h.

(a) e (c) → centrifugados após 1 h de repouso sobre o gradiente.

(b) e (d) → centrifugados logo após a adição de amostra.

gradiente de Ficoll 70, 14% em NaCl 0.50 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.

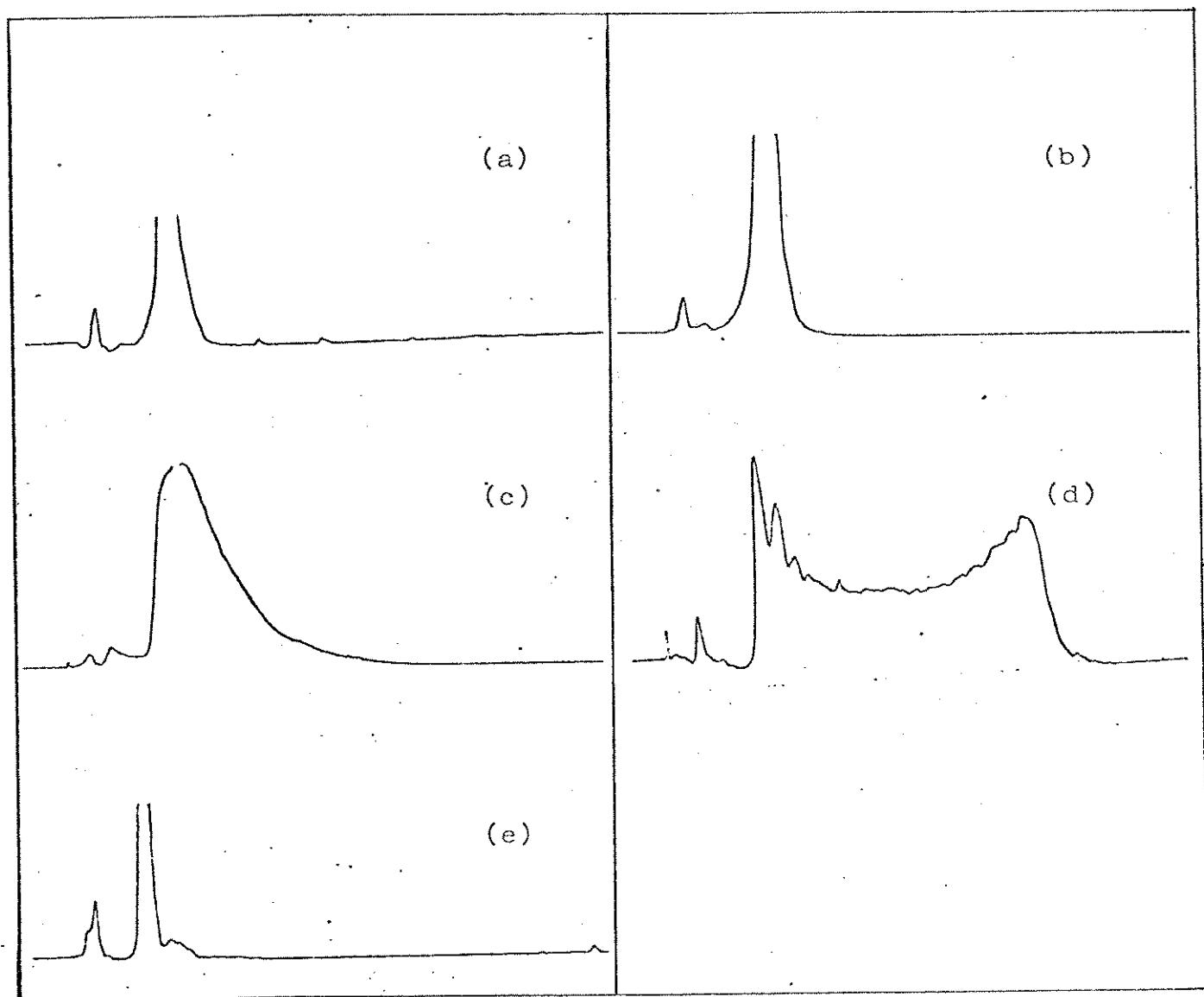


Fig. 21 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex B; (a) e (b) → grad. Ficoll 14% em NaCl 0.50 M;

(c) e (d) → grad. sacarose 12% em NaCl 0.50 M;

(e) → gradiente de sacarose 15%, centrifugado logo após adição de amostra, para comparação.

(a) e (c) → centrifugado logo após adição de amostra.

(b) e (d) → centrifugado após 1 h de repouso sobre gradiente.

mesma amostra há um decréscimo coerente da concentração de agregados menores em detrimento dos maiores, porém, as duas sequências não se intercalam. Além deste fato, observou-se que a cinética pode se tornar extremamente mais lenta, chegando a atingir um estado de aparente equilíbrio. Látex A supostamente contaminado com Ficoll foi coagulado com NaCl 0.30 M, por tempos de até 32 horas. Os resultados estão apresentados na Fig. 22. Como será visto adiante, nestas condições a coagulação é bem mais acelerada do que está mostrado na Fig. 22.

Mesmo após lavagem cuidadosa de tubos que contiveram Ficoll, não foi possível eliminar a contaminação. Tendo em vista que o problema de contaminação é bastante crítico, optou-se por utilizar tubos novos, garantindo, assim, a inexistência de agente estabilizante. Outro contaminante que poderia modificar a cinética de coagulação é detergente usado em limpeza. Detergentes são utilizados para estabilizar dispersões. Para evitar estes contaminantes, os frascos de polietileno usados em coagulação foram lavados com solução de NaOH 0.5 M e enxaguados exaustivamente com água destilada. Os tubos de coagulação de vidro foram lavados com tolueno, álcool e exaustivamente com água destilada.

III.6 - Determinação da constante cinética de coagulação do látex de PS, $\bar{\phi} = 0.460 \mu\text{m}$

A coagulação do látex A foi investigada determinando-se a concentração de monômero em função do tempo de coagulação.

A coagulação em NaCl 0.50 M foi realizada em frascos de polietileno e os tempos amostrados foram de 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 30 e 60 minutos.

O gradiente utilizado foi de Ficoll 70, 14% em NaCl 0.50 M e as condições de centrifugação foram 4500 rpm, 25°C durante 25 minutos (Fig. 23).

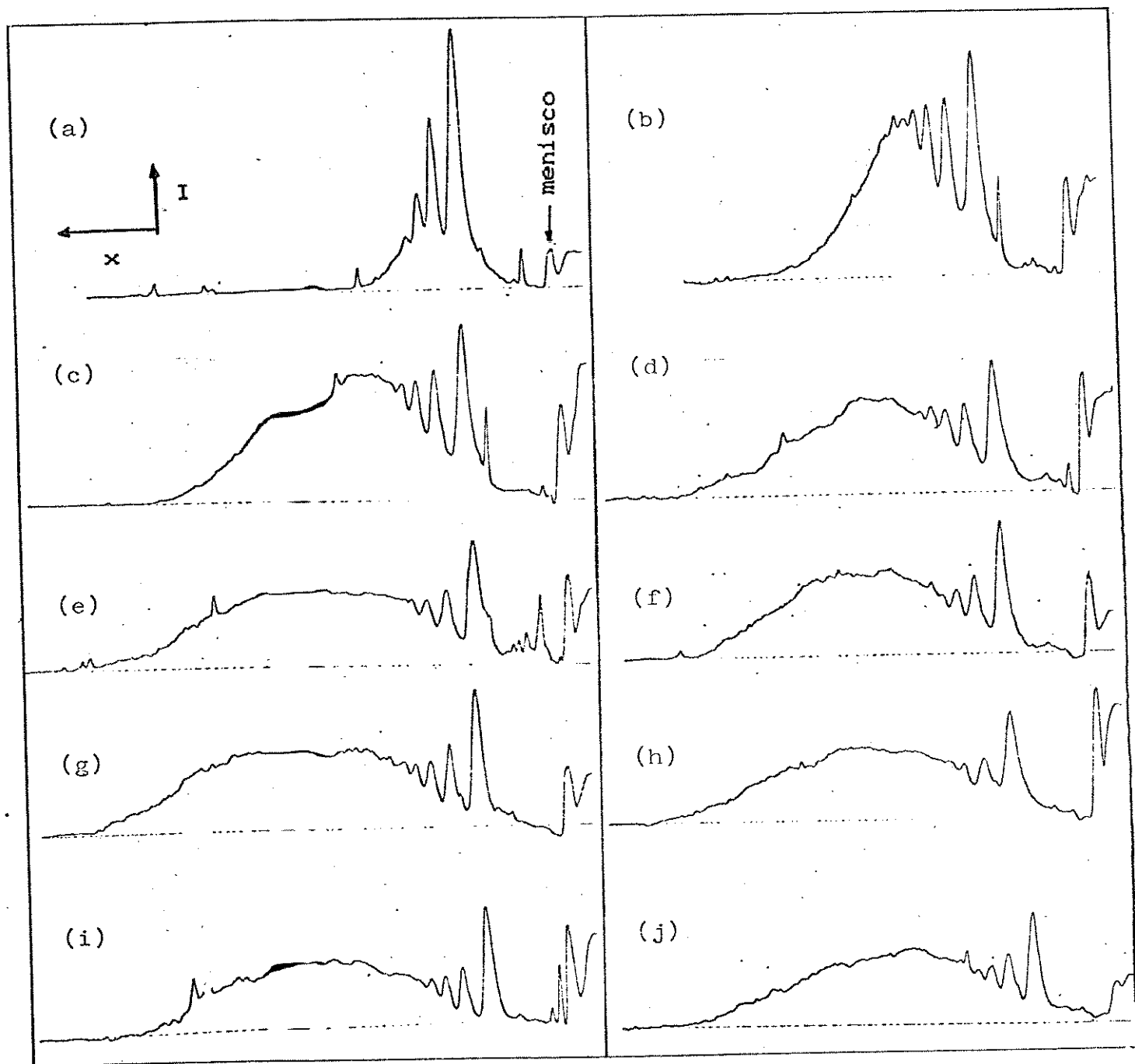


Fig. 22 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.30 M; tempo de coagulação: (a) 5 min; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 4 h; (f) 5 h; (g) 6 h; (h) 7 h; (i) 22 h; (j) 32 h.

gradiente de Ficoll 400, 12% em NaCl 0.30 M.

tempo de centrifugação: 45 min; 3000 rpm; 25°C.

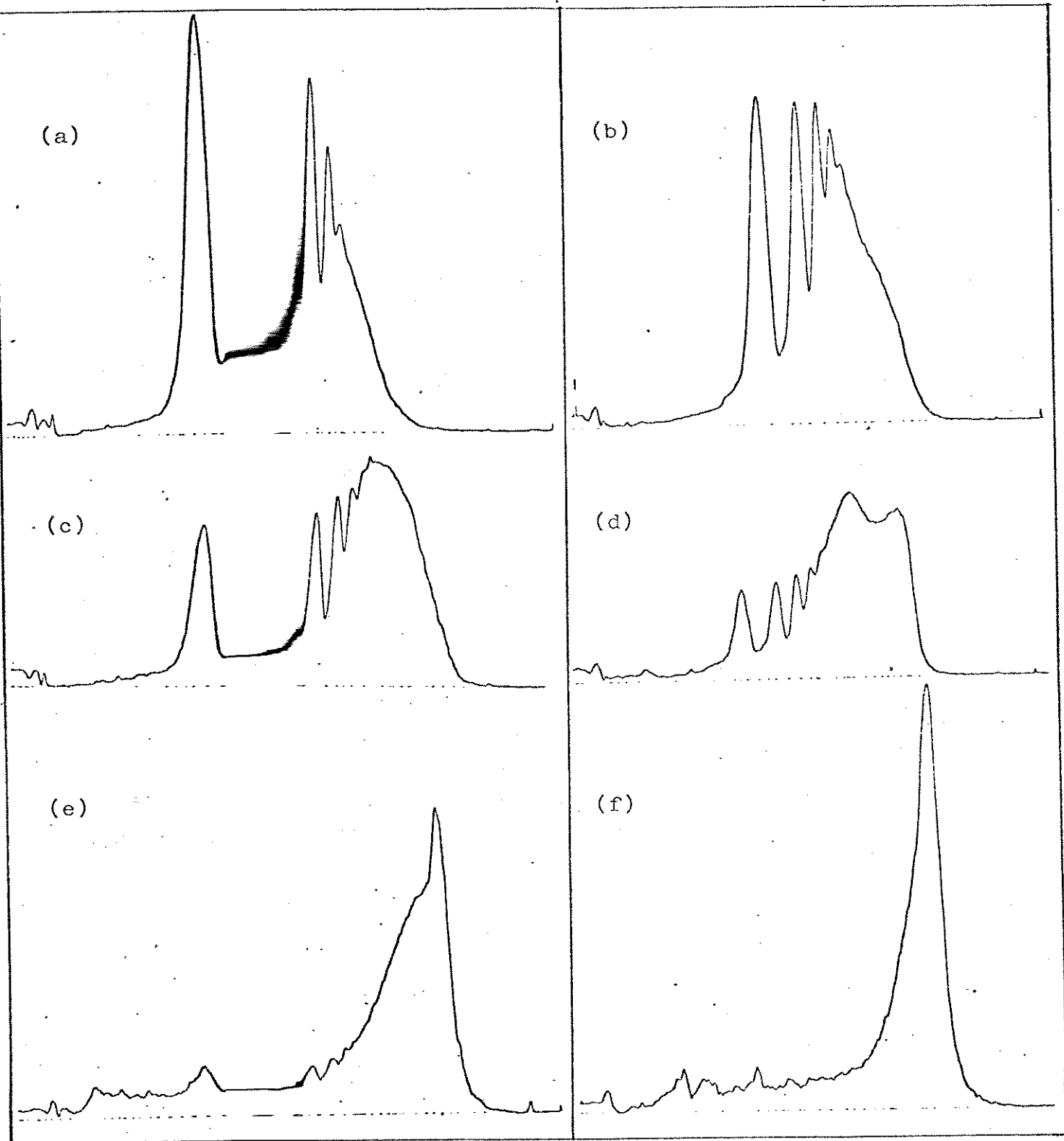


Fig. 23 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: 25°C.

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 3 min; (c) 7 min; (d) 12 min; (e) 30 min; (f) 60 min.

gradiente de ficoll 70, 14% em NaCl 0.50 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.

A área abaixo do pico dá a intensidade de luz espalhada pela espécie em questão e é proporcional à concentração de espalhadores.

A inclinação da curva conc^{-1} versus tempo de coagulação fornece-nos a constante cinética de segunda ordem da agregação de monômeros.

Foi observado que a área total sob as curvas de intensidade espalhada versus altura do tubo varia com o tempo de coagulação. Este fato pode ser explicado pela variação da intensidade de espalhamento de luz de um agregado de n partículas em relação às n partículas isoladas, ou seja, $n I_1 \neq I_n$. Além disso, há um erro experimental, pois agregados grandes parecem adsorver mais efetivamente nas paredes do vidro, diminuindo a concentração no meio.

Para contornar este problema optou-se por normalizar as áreas individuais dos picos por um valor correspondente à área total sob as curvas extrapolada a tempo de coagulação zero.

Devido à superposição das bandas de pequenos agregados, as áreas foram calculadas com um software de deconvolução de curvas, o Fit2, após digitalização dos pontos da curva.

A Fig. 24 mostra uma saída de dados do programa de cálculo de área, a título de ilustração. O gráfico da Fig. 25 é referente à Tabela 4, para determinação da área de normalização. Os resultados referentes à quadruplicata deste experimento estão mostrados na Tabela 5.

Band Fit Optimization Program - GE4V - 10 UNICAMP 1989 - Vers. 1.4

Fit for tubo 166

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E+01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 304 points. From .0 to 181.0 at .10 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
-----------	----------	--------	-------	----	-------

Baseline = 99.00 % T .001 Abs

21.70	1.529	47.90	.1761	.2873	5.00	.3800
33.70	1.083	60.70	.2303	.3922	3.70	.3700
44.00	.621	68.20	.4082	.4082	3.00	.5000
60.00	.511	73.00	.4082	.4082	3.00	.5000
69.00	.371	76.00	.4082	.4082	3.00	.5000
79.00	.236	83.00	.1749	.1749	7.00	.5000
90.00	.105	90.00	.1225	.1225	10.00	.5000

Minimization Report:

FS=	.1124E+02	GL=	.1645E+02	WFM=	67.5pos	FM=34.2631 % T	NIT=	0
FS=	.1043E+02	GL=	.1502E+02	WFM=	67.5pos	FM=34.0001 % T	NIT=	1
FS=	.1138E+01	GL=	.3443E+01	WFM=	46.4pos	FM=15.4856 % T	NIT=	2
FS=	.4350E+00	GL=	.4938E+01	WFM=	63.1pos	FM=13.0193 % T	NIT=	3
FS=	.2259E+00	GL=	.1542E+01	WFM=	85.2pos	FM= 7.4300 % T	NIT=	4
FS=	.1444E+00	GL=	.1600E+01	WFM=	46.4pos	FM= 6.7616 % T	NIT=	5

Terminated by iteration limit

Output Parameters

FSM= .117021E+00 DIS= 1.9620 2T FM= 6.7616 % T WFM= 46.4pos

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
-----------	----------	--------	--------	----	-------

20.696	.684	48.018	4.336	6.443	4.971	.680
30.183	.520	60.842	2.925	4.766	4.136	.727
48.586	.313	68.354	1.226	2.263	3.170	.679
64.624	.176	73.182	.877	1.787	3.870	.747
89.773	.047	76.806	.142	.315	2.650	.443
89.810	.093	79.703	.974	2.099	9.059	.661
92.873	.032	88.451	.570	1.325	17.117	.372

Baseline = 98.70 % T .006 Abs

Solved for product, Cauchy or Gauss function

tubo 166

Please press (return) to continue.

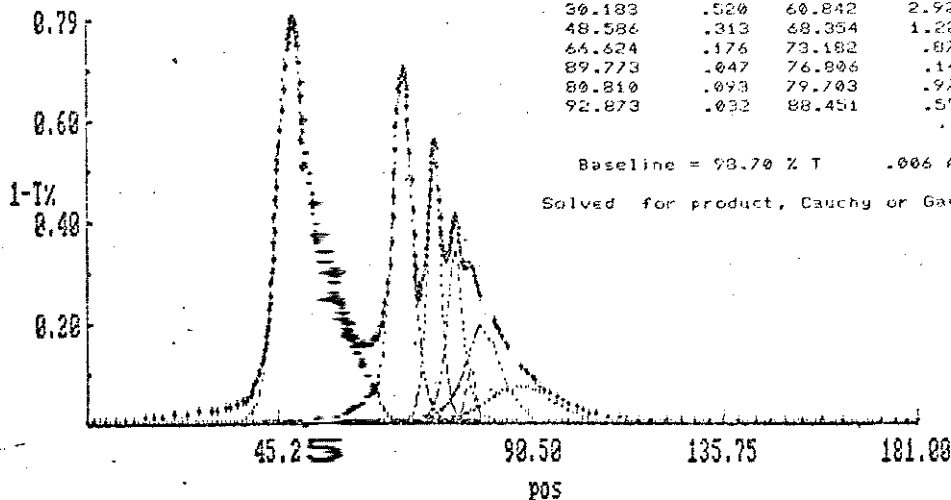


Fig. 24 - Saída de dados do programa de convolução de picos e cálculo de área.

Tabela 4 - Variação da área total com o tempo de coagulação.
 Amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}$

tempo de coagulação / min	área total / u. a.
1	20.905
3	26.403
5	24.835
7	24.487
9	23.666
12	28.494
15	22.909
30	17.832

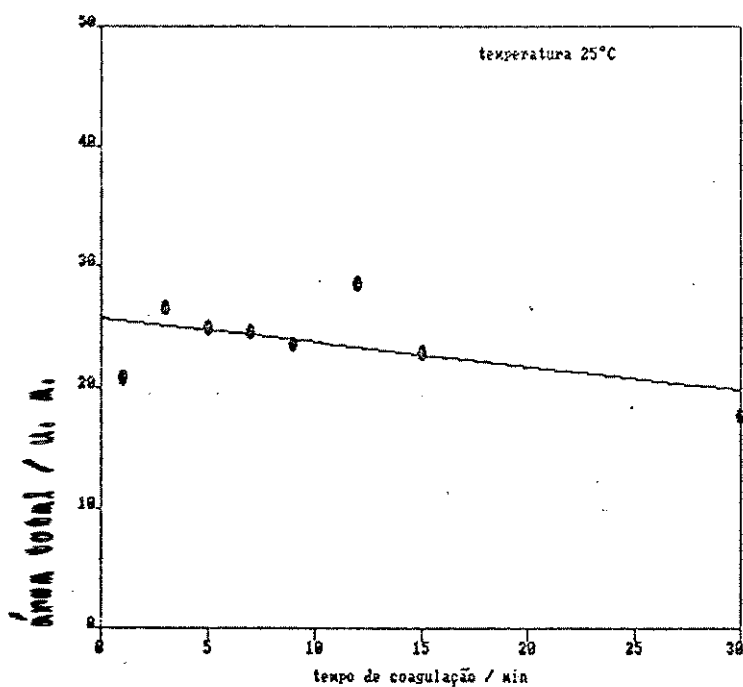


Fig. 25 - Determinação da área de normalização (área extrapolada a tempo zero). Amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}$.

Tabela 5 - Variação da concentração do monômero em função do tempo de coagulação.

tempo coag / min	Conc total / u. a.	conc monômero / u. a.	$C_{t=0} / C_{mon}$
1	20.905	7.395	3.469
3	26.403	5.050	5.079
5	24.835	3.836	6.687
7	24.487	3.281	7.818
9	23.666	3.504	7.320
12	28.494	3.007	8.530
15	22.909	1.922	13.342
30	17.832	0.935	27.433
1	22.018	8.270	2.984
3	29.065	6.395	3.859
5	24.246	4.009	6.156
7	24.323	3.135	7.872
9	20.536	2.572	9.596
12	21.848	2.443	10.100
15	20.408	2.243	11.003
30	20.624	1.289	19.147
1	17.785	6.177	2.668
7	15.306	2.109	7.814
15	15.484	1.302	12.657
47	13.424	1.001	16.464
240	13.268	0.194	84.948
1	19.354	6.787	2.565
7	17.497	2.845	6.120
15	14.958	2.043	8.522
47	16.368	0.669	26.02
80	14.363	0.761	22.878

O gráfico de $C_{t=0} / C_{mon}$ versus tempo de coagulação está apresentado na Fig. 26.

Da inclinação da reta calcula-se a constante cinética:

$$k_{11} = \frac{tg}{2 \text{ conc tempo}} = \frac{0.5832}{2 \cdot 1.86 \cdot 10^9 \cdot 60} = (2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Os dados dos experimentos subsequentes foram tratados semelhantemente. Foram desprezados pontos muito discrepantes, dando-se preferência a pontos referentes a tempos de coagulação curtos, pois estes apresentam menor erro na determinação de área de monômero.

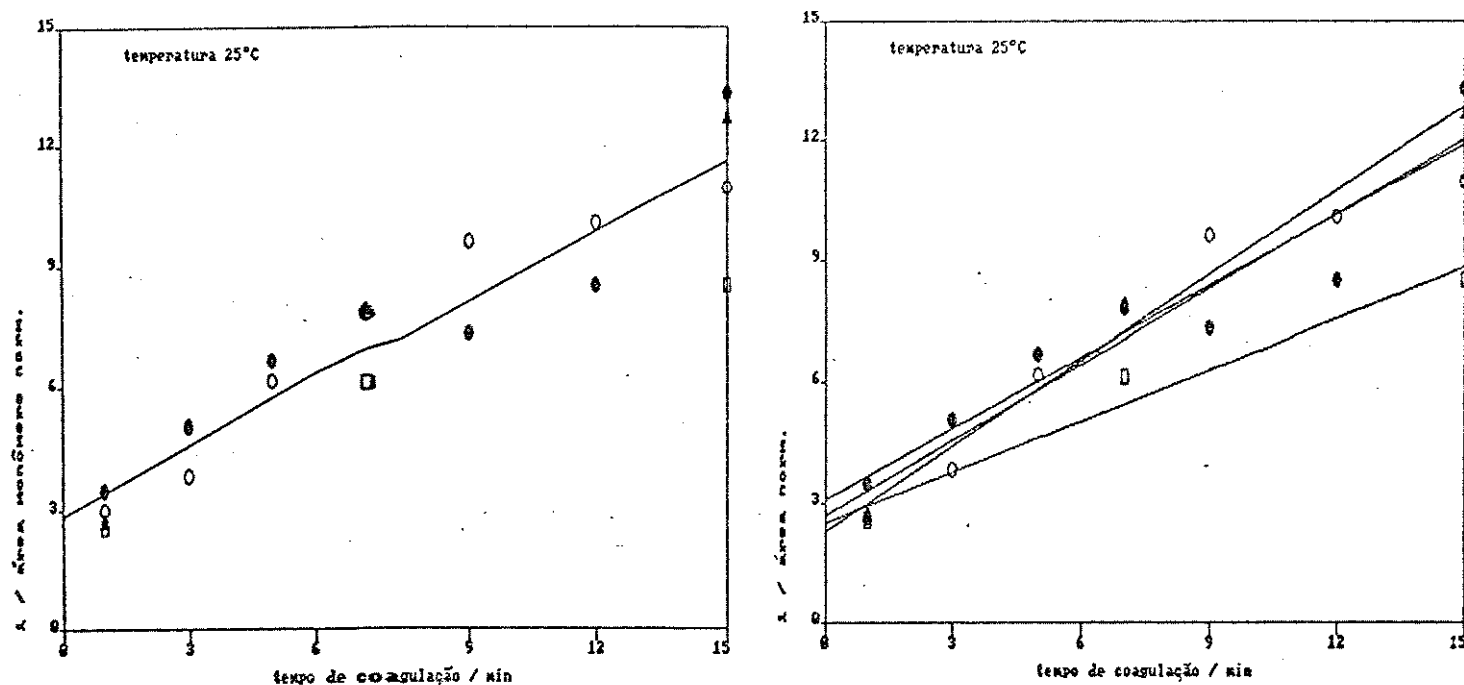


Fig. 26 - (a) Inverso da concentração normalizada de monômero em função do tempo de coagulação; (b) comparação dos resultados das quadruplicatas. Amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$.

O erro da inclinação da reta foi calculado pela seguinte expressão [85] =

$$[Eq\ 30] \quad VC(\beta_1) = \frac{\sigma^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

onde $VC(\beta_1)$ = variância do estimador de β_1 , na equação $Y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$; $\bar{x}$ = valor médio de x e σ = desvio padrão.

III.7 - Influência da concentração de sal na cinética de coagulação

A fim de se verificar a influência da concentração de sal na cinética de coagulação do látex foram mantidas as condições experimentais de coagulação do ensaio anterior, mudando-se, porém, a concentração de eletrólito. As concentrações usadas nestes ensaios foram de 1.0 e 0.30 M.

As condições de centrifugação também não foram alteradas (25°C, 4500 rpm, 25 min de centrifugação).

Os gradientes usados tinham as seguintes composições:

solução mais densa	solução menos densa
Ficoll 70, 6.5% + NaCl 1.0 M	NaCl 1.0 M
Ficoll 70, 16% + NaCl 0.3 M	NaCl 0.30 M

Observou-se um aumento da velocidade de coagulação para concentração maior de eletrólito e uma diminuição para concentração menor de sal.

As varreduras de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação estão mostradas Fig. 27 e 28.

Da Fig. 29 e 30, com os dados da tabela 6, calcula-se o valor da constante cinética como sendo $k_{11} = (6.7 \pm 1.0) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para $[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ M}$ e $k_{11} = (4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para $[\text{NaCl}] = 0.30 \text{ M}$, resultados de experimentos em duplicata.

Tabela 6 - Variação da concentração de monômero em função do tempo de coagulação

[NaCl]	tempo coag / min	conc total / u. a.	conc monômero / u. a.	$C_{t=0} / C_{mon}$
1.0	1	27.553	13.128	2.049
	2.5	27.237	6.683	4.025
	4	25.576	4.515	5.958
	5.5	24.771	3.932	6.841
	7	22.131	2.367	11.365
	8.5	23.875	2.169	12.402
	10	27.411	2.685	10.019
	11	29.525	11.8475	2.498
	12.5	27.882	8.772	3.374
	14	30.414	5.929	4.992
	15.5	31.084	5.570	5.314
	17	28.262	3.134	9.445
	18.5	25.661	1.650	17.939
	20	26.591	1.613	18.351
0.30	1	12.124	6.320	2.763
	7	17.054	5.659	3.085
	15	19.995	4.922	3.547
	17	22.555	3.124	5.589
	20	16.427	1.823	9.578
	24.0	16.902	1.276	13.683
	1	15.446	7.824	2.336
	7	20.775	6.104	2.955
	15	19.393	4.710	3.830
	17	16.728	2.579	6.995
	20	16.051	1.711	10.544
	24.0	14.130	0.753	23.958
	45.5	12.269	0.427	42.248

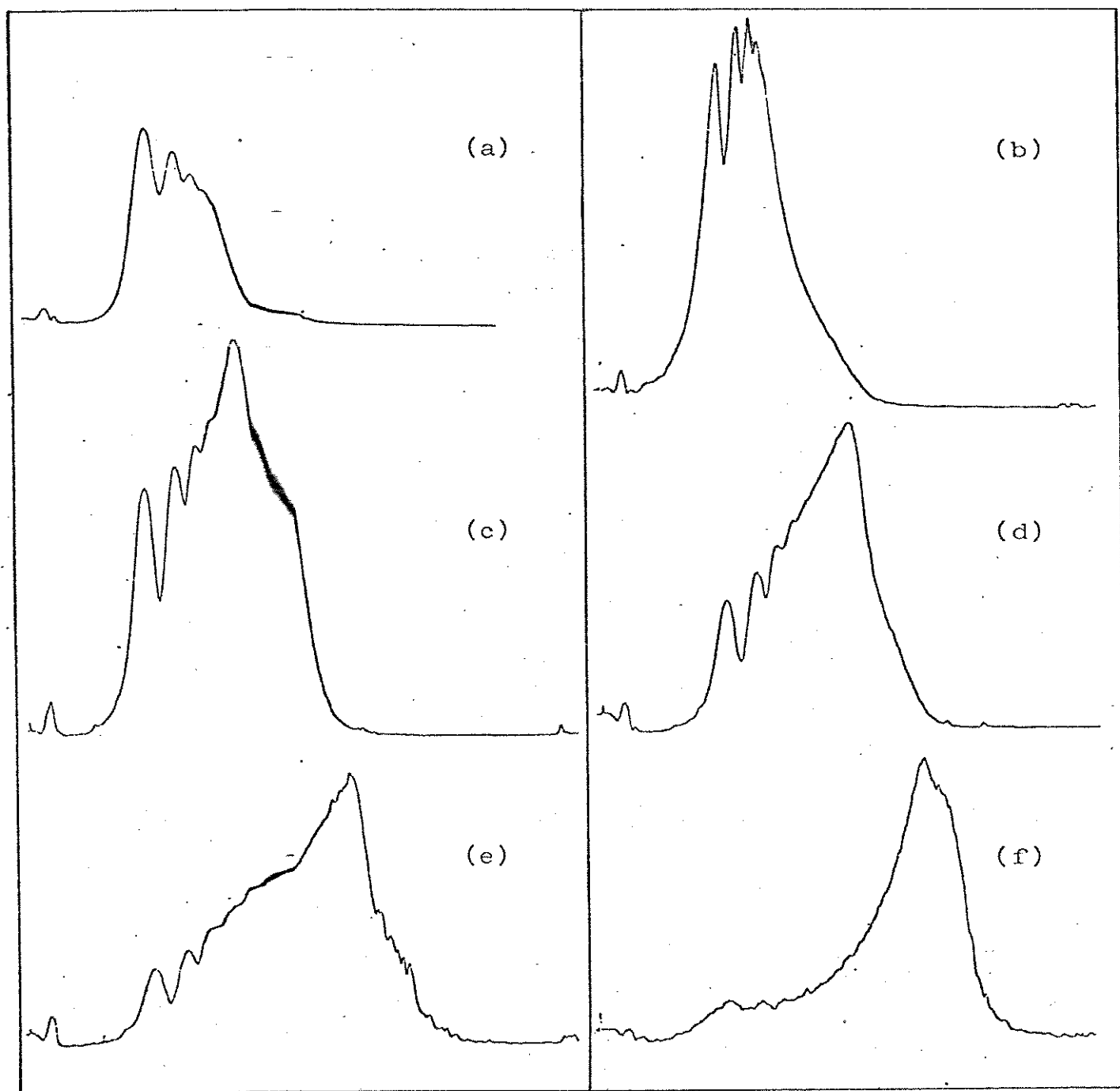


Fig. 27 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 1.0 M; temperatura de coagulação: 25°C.

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 2 min 30 s; (c) 4 min; (d) 7 min; (e) 10 min; (f) 30 min.

gradiente de Ficoll 70, 6.5% em NaCl 1.0 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.

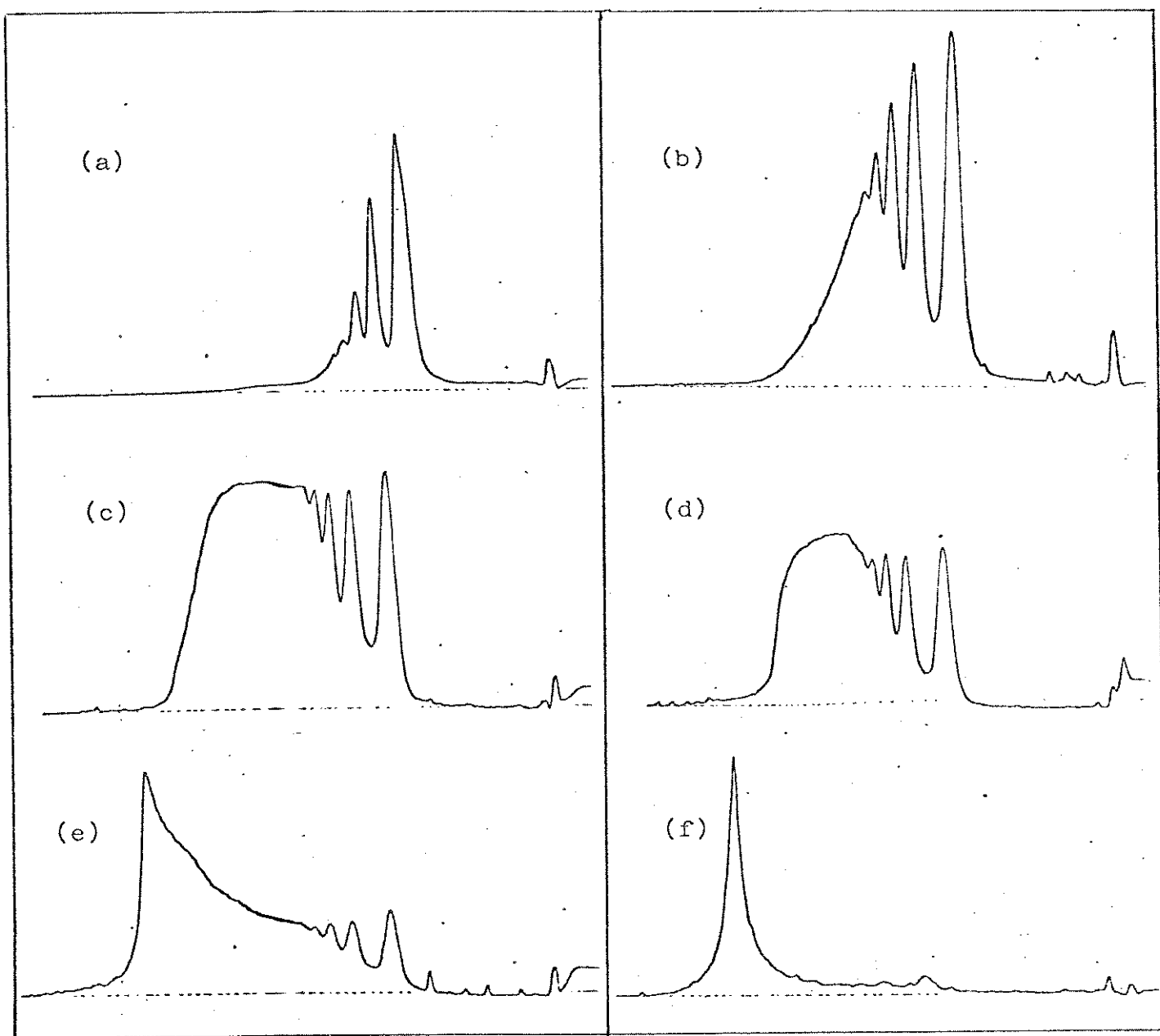


Fig. 28 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.30 M; temperatura de coagulação: 25°C.

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 47 min; (d) 1 h 20 min; (e) 4 h; (f) 1 dia.

gradiente de Ficoll 70, 16% em NaCl 0.30 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.

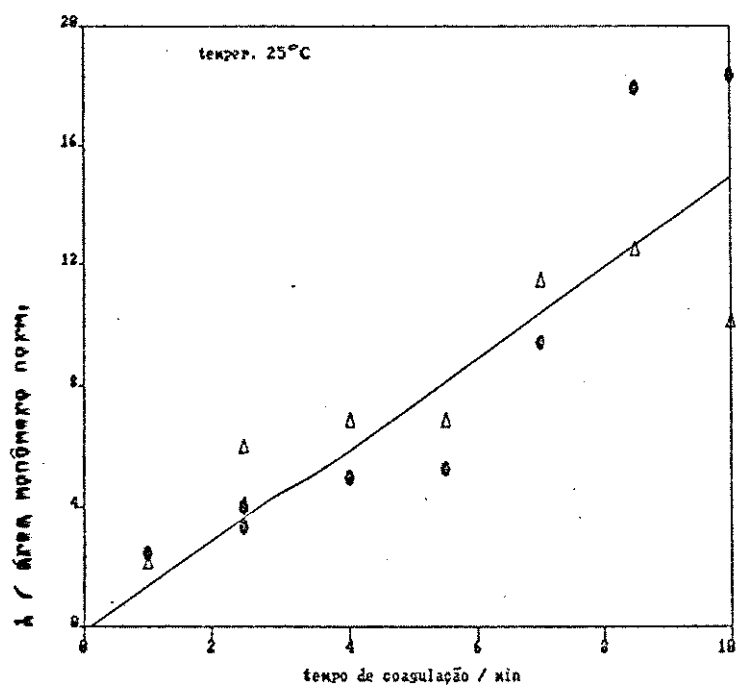


Fig. 29 - Inverso da concentração normalizada de monômero em função do tempo de coagulação. Amostra: látex A / NaCl 1.0 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}$.

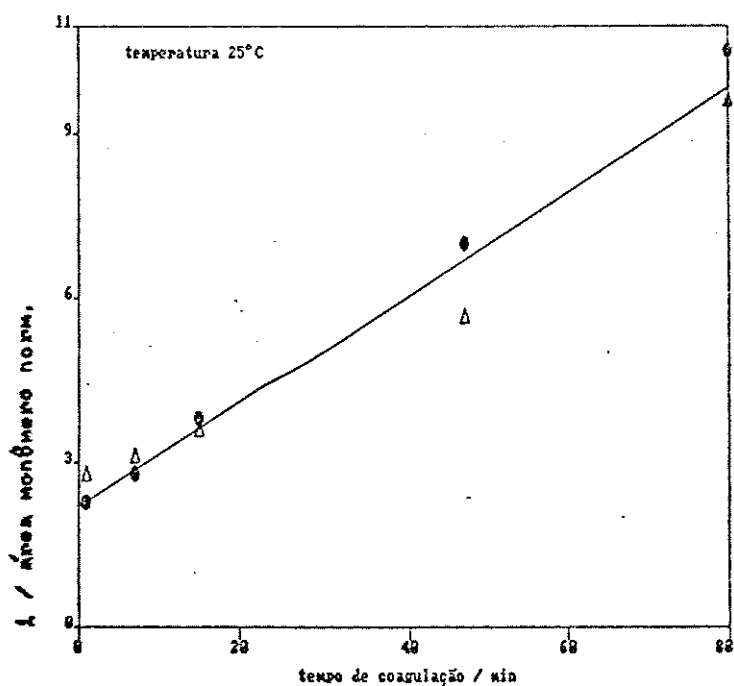


Fig. 30 - Inverso da concentração normalizada de monômero em função do tempo de coagulação. Amostra: látex A / NaCl 0.30 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}$.

III.8 - DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE SEDIMENTAÇÃO DOS AGREGADOS

Os coeficientes de sedimentação das bandas discretas foram determinados através de uma curva de calibração. Em dois tubos contendo um mesmo gradiente de densidade foi colocada uma amostra de látex coagulado e uma amostra contendo uma mistura de látex de diâmetros nominais 0.109, 0.305, 0.460 e 0.885 μm . Os diâmetros reais das partículas dos látex foram determinados a partir de micrografias eletrônicas de transmissão. Conhecendo-se o coeficiente de sedimentação de cada látex (Tabela 7) e a posição de migração no gradiente após um tempo determinado é possível relacionar estas grandezas através de uma equação algébrica.

Tabela 7 - Coeficiente de sedimentação dos látex de calibração

$\Phi_{\text{nom}} / \mu\text{m}$	$\Phi_{\text{exp}} / \mu\text{m}$	$S_{20, W, \text{calc}} / S$
0.109	0.104 ± 0.0006	$(4.0 \pm 0.3) 10^2$
0.305	0.337 ± 0.008	$(3.1 \pm 0.1) 10^3$
0.460	0.564 ± 0.010	$(8.5 \pm 0.2) 10^3$
0.885	0.862 ± 0.023	$(2.02 \pm 0.08) 10^4$
	0.932 ± 0.013	$(2.36 \pm 0.05) 10^4$

Para se saber se o coeficiente de sedimentação das bandas varia com o tempo de coagulação, considerou-se a mesma equação matemática válida para os outros gradientes e calculou-se os respectivos coeficientes de sedimentação (Tabela 8, Fig. 31).

Podemos notar que o coeficiente de sedimentação não mostra tendência definida ao aumento ou diminuição com o tempo de coagulação; as flutuações dos valores são antes devidas às pequenas variações entre os gradientes de mesma composição nominal, em diferentes tubos de centrifugação.

Tabela 8 - Coeficientes de sedimentação das bandas discretas, por comparação com gradiente contendo látex de calibração.

banda	tempo de coagulação					
	1 min	7 min	15 min	47 min	80 min	240 min
1	8.4 $10^3 S$	8.8	7.5	7.2	8.4	7.9
2	11.2	12.5	10.3	10.6	11.8	11.2
3	13.0	14.8	12.0	12.8	14.0	13.4
4	14.0	16.4	13.2	14.6	15.8	15.2

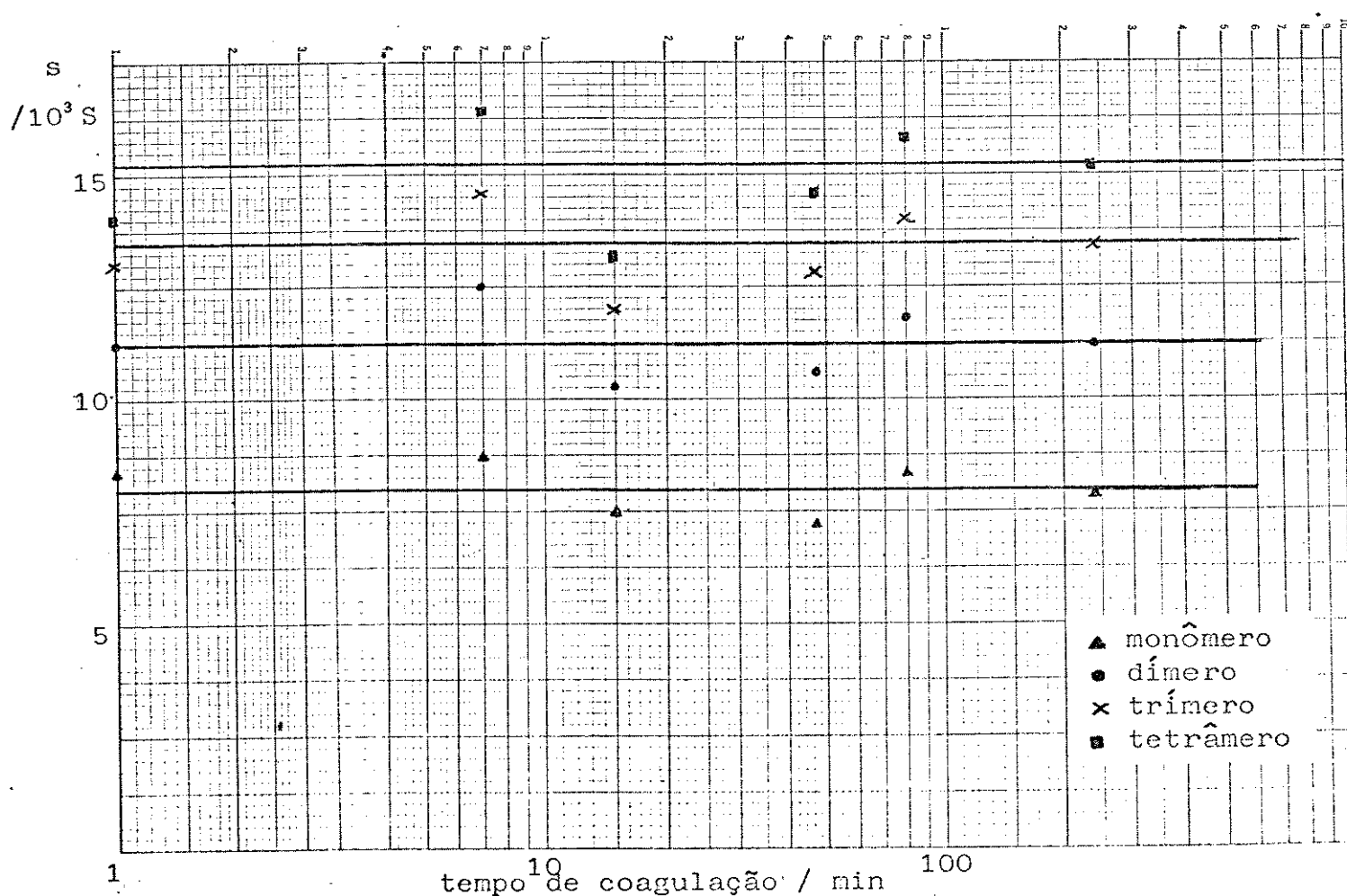


Fig. 31 - Coeficiente de sedimentação das bandas discretas em função do tempo de coagulação.

Para eliminar a influência das diferenças nos gradientes na determinação do coeficiente de sedimentação, a posição dos látex de calibração foi determinada a posteriori. Primeiramente foi centrifugada a amostra coagulada e foram determinadas as posições de suas bandas. A seguir colocou-se sobre os mesmos gradientes uma amostra de látex de calibração e centrifugou-se novamente nas mesmas condições (Fig. 32). Observou-se a sobreposição nas posições da banda de monômero e do látex de $\Phi_{nom} = 0.460 \mu m$ não coagulado. Determinou-se a equação da variação do coeficiente de sedimentação com a posição dos outros agregados. Os resultados estão na Tabela 9 e são médias de 4 ensaios.

Tabela 9 - Determinação do coeficiente de sedimentação (em $10^3 S$) das bandas discretas.

ensaio	monômero	dímero	trímero	tetrâmero
1	8.372	12.334	14.593	16.410
2	7.913	10.443	12.366	13.896
3	8.175	10.893	13.418	15.144
4	8.123	11.221	13.298	14.775
média	(8.1±0.2)	(11.2±0.7)	(13.4±0.8)	(15.1±0.9)

A partir dos valores de coeficiente de sedimentação foi possível traçar a curva cinética da coagulação do látex (Fig. 33). Os dados estão na Tabela 10.

A Fig. 34a mostra a variação da concentração de agregados de até 4 partículas (calculada pela área, que por sua vez foi calculada pela massa do papel) em função do tempo de coagulação em comparação com curvas teóricas, calculadas pelo modelo de von Smoluchowski (Eq. 15) considerando a constante de velocidade experimental ($k_{11} = 2.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). A Fig. 34b mostra a variação das concentrações dos agregados em função do inverso do tempo de coagulação (Tabela 11).

Tabela 10 - Concentração dos agregados de látex (em unidades arbitrárias) em função do tempo de coagulação.

coef. sed. / $10^9 S$	tempo de coagulação / min						
	1	7	15	47	80	240	465
< 9.4	16.3	12.9	9.28	5.75	3.84	2.44	0.507
9.4 - 12.5	8.07	8.25	6.67	4.13	2.66	1.26	0.256
12.5 - 14.4	3.78	5.05	4.60	3.00	2.10	1.02	0.234
14.4 - 15.8	1.71	3.30	3.45	2.36	1.80	0.875	0
15.8 - 19.6	1.76	4.47	6.23	5.65	4.37	2.05	0.599
19.6 - 23.7	0.677	2.01	3.84	5.10	4.93	2.72	0.565
23.7 - 28.2	0.327	0.680	1.47	4.46	5.92	4.09	0.750
28.2 - 33.1	0.225	0.187	0.385	2.57	4.64	8.07	1.49
33.1 - 38.4	0	0.116	0	0.622	0.505	3.89	5.63
> 38.4	0	0	0	0.241	0.169	0.841	4.31

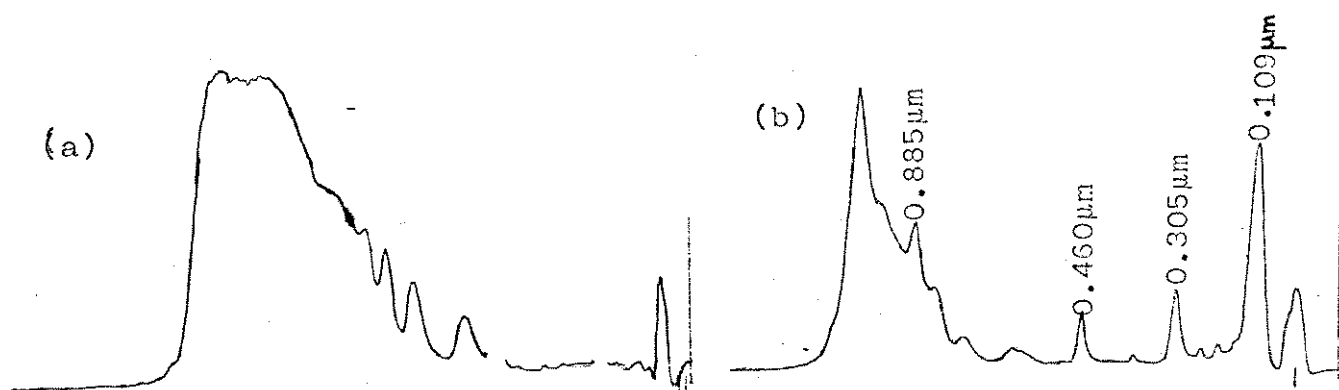


Fig. 32 - Varredura de luz espalhada de (a) uma amostra de látex A coagulado em NaCl 0.50 M após centrifugação num gradiente de densidade; (b) o mesmo gradiente de densidade com adição de uma mistura de látex de calibração, após centrifugação nas mesmas condições.

Tabela 11 - Razão de concentração dos quatro primeiros picos (singlete a quarteto) em função do tempo de coagulação e valores teóricos calculados pela Eq. 15.

tempo	1 / t	experimental				teórico			
		n_1/n_0	n_2/n_0	n_3/n_0	n_4/n_0	n_1/n_0	n_2/n_0	n_3/n_0	n_4/n_0
1	1	0.388	0.216	0.131	0.0852	0.599	0.135	0.0305	0.00690
3	0.333	0.246	0.175	0.137	0.107	0.284	0.133	0.0619	0.0289
5	0.2	0.179	0.138	0.119	0.102	0.166	0.0982	0.0582	0.0345
7	0.143	0.149	0.105	0.0905	0.0874	0.108	0.0726	0.0487	0.0327
9	0.111	0.116	0.0991	0.0843	0.0677	0.0761	0.0551	0.0399	0.0289
12	0.0833	0.0973	0.0779	0.0544	0.0582	0.0494	0.0384	0.0299	0.0232
15	0.0667	0.0941	0.0707	0.0574	0.0511	0.0346	0.0282	0.0229	0.0187
30	0.0333	0.0746	0.0442	0.0373	0.0315	0.0105	0.00945	0.00848	0.00761
60	0.0167					0.00292	0.00277	0.00262	0.00247

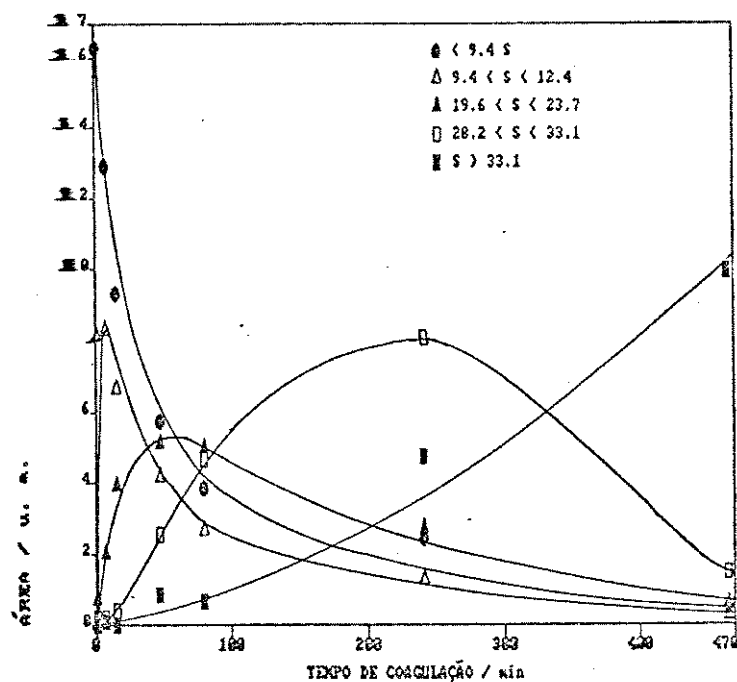


Fig. 33 - Curva cinética: concentração de agregados de diferentes coeficientes de sedimentação em função do tempo de coagulação. Amostra: látex A / NaCl 0.30 M, temp. coag.: $(25.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$.

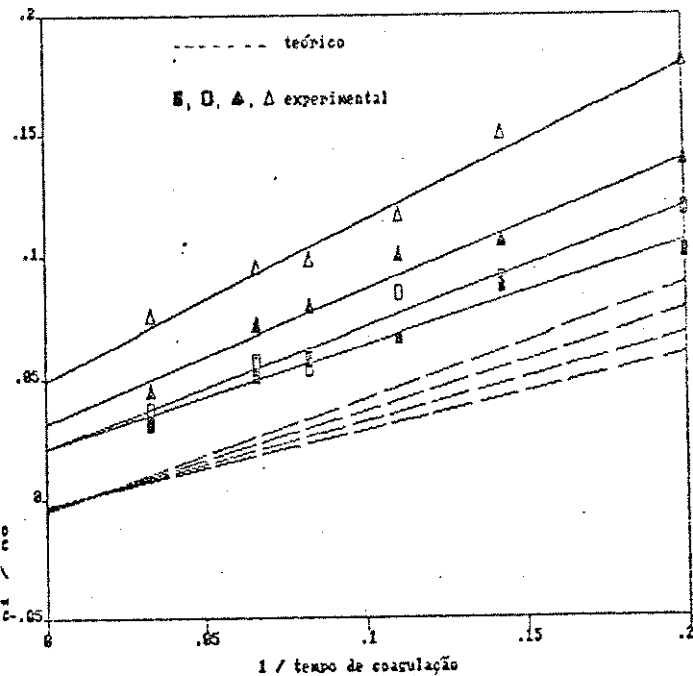
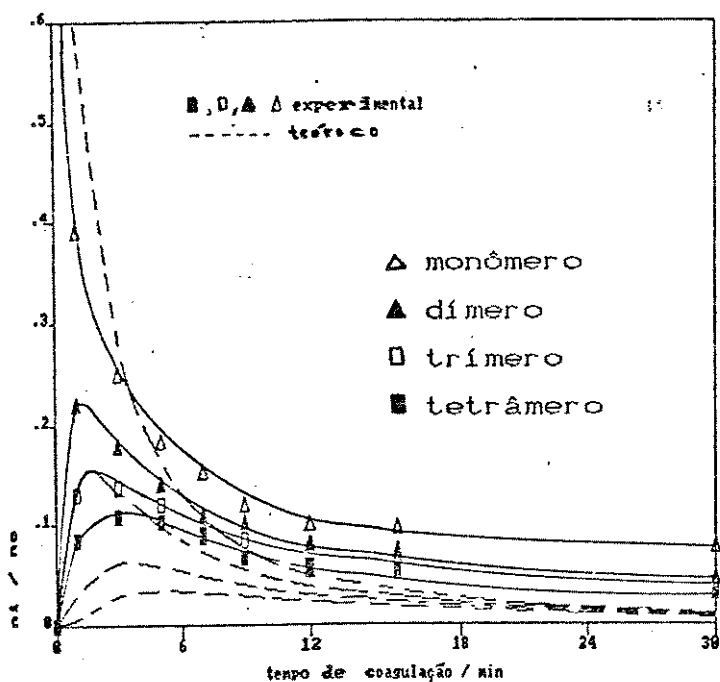


Fig. 34 - Variação da concentração das espécies n_i (a) em função do tempo de coagulação; (b) em função do inverso do tempo. Comparação com o previsto pela teoria de von Smoluchowski.

III.9 - Influência da concentração de látex na cinética de coagulação

A concentração de látex também é um fator importante na cinética de coagulação. Para se avaliar o efeito desta variável utilizou-se látex A diluído com concentração de $6.20 \cdot 10^8 \text{ part} / \text{cm}^3$.

A coagulação foi feita em NaCl 0.30 M, nas mesmas condições de coagulação e centrifugação anteriormente usadas.

Os resultados estão apresentados na Tabela 12 e Fig. 35 e 36.

O valor calculado de k_{11} foi de $(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

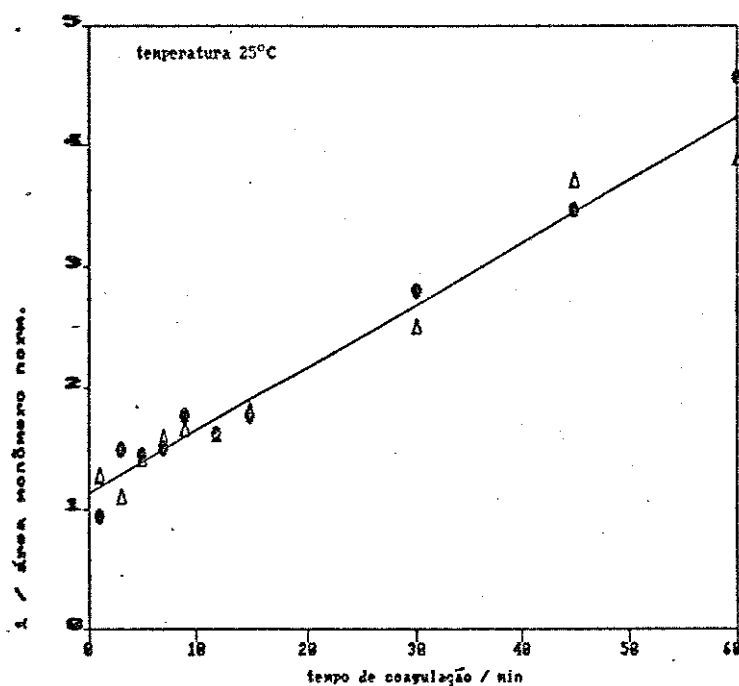


Fig. 35 - Inverso da concentração normalizada de monômero versus tempo de coagulação. Amostra: látex A diluído (conc. $6.20 \cdot 10^8 \text{ part. cm}^{-3}$) em NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ (dados obtidos das curvas da Fig. 35).

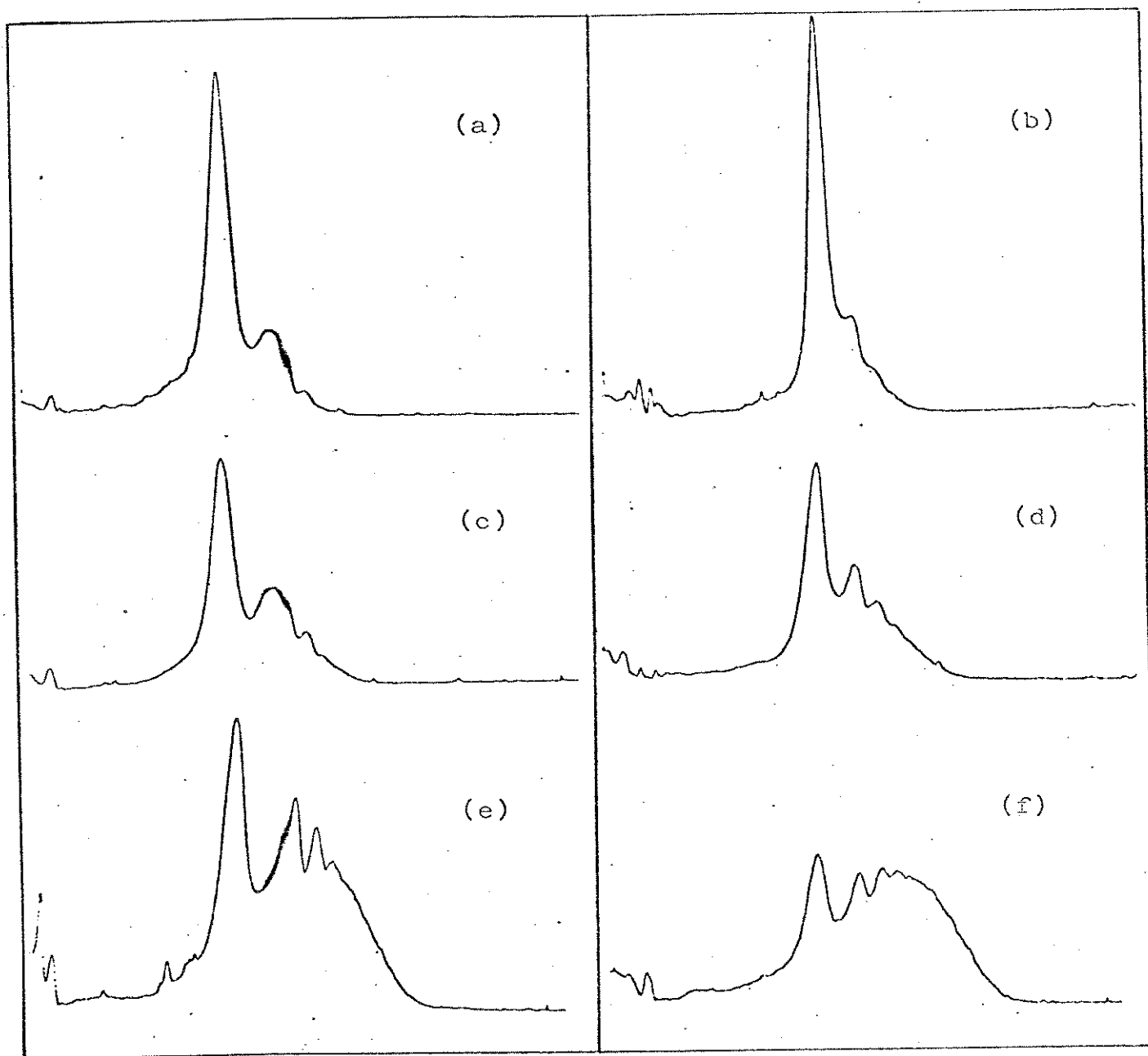


Fig. 36 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A diluído (conc. $6.20 \cdot 10^8$ part cm^{-3}) / NaCl 0.30 M; temperatura de coagulação: 25°C .

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 3 min; (c) 7 min; (d) 15 min; (e) 30 min; (f) 60 min.

gradiente de Ficoll 70, 16% em NaCl 0.3 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C .

Tabela 12 - Variação da concentração de monômero com o tempo de coagulação. Amostra: látex A diluído (conc. $6.20 \cdot 10^{-8}$ part. cm^{-3}) / NaCl 0.30 M.

tempo coag. / min	conc total / u. a.	conc monômero / u. a.	$C_{t=0} / C_{\text{mon}}$
1	10.468	9.495	0.936
3	7.481	5.957	1.492
5	7.982	6.198	1.434
7	8.222	5.907	1.505
9	8.512	5.021	1.771
12	8.995	5.475	1.624
15	8.719	5.016	1.772
30	8.558	3.178	2.797
45	7.141	2.561	3.471
60	6.949	1.945	4.570
1	8.826	7.418	1.232
3	11.685	8.485	1.077
5	8.249	6.630	1.378
7	7.574	5.845	1.563
9	8.701	5.587	1.636
12	9.491	5.762	1.586
15	9.143	5.109	1.789
30	8.523	3.695	2.473
45	8.143	2.477	3.688
60	7.302	2.364	3.865

III.10 - Influência da temperatura na cinética de coagulação

Látex A foi coagulado com NaCl 0.50 M a diversas temperaturas: $(10.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, $(45.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ e $(60.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, nas mesmas condições de centrifugação dos experimentos anteriores.

Os resultados estão nas Figs. 37-40 e Tabela 13. Os valores de k obtidos foram: $(8.3 \pm 0.9) 10^{-13}$ para 10°C ; $(6.0 \pm 0.1) 10^{-12}$ para 45°C e $(6.7 \pm 0.5) 10^{-12}$ ou $(1.4 \pm 0.1) 10^{-11}$ para 60°C .

Tabela 13 - Variação da concentração de monômero em função do tempo de coagulação para diversas temperaturas. Amostra: látex A / NaCl 0.50 M.

T / $^\circ\text{C}$	tempo c oag. / min	conc total / u. a.	conc monômero / u. a.	$C_{t=0} / C_{\text{mon}}$
10	1	20.697	10.530	2.426
	3	26.794	9.760	2.618
	5	22.062	8.788	2.907
	7	24.169	8.314	3.073
	10	23.764	5.954	4.291
	15	27.970	6.047	4.225
	20	26.563	6.266	4.078
	26	25.583	4.136	6.177
	60	15.873	1.989	12.846
	1	24.945	13.675	2.028
	3	26.522	10.090	2.748
	5	26.687	8.117	3.416
	7	25.815	7.136	3.886
	10	30.624	5.688	4.875
	15	25.284	4.968	5.582
	21	29.560	7.179	3.863
30	30	22.483	2.431	11.407
	60	19.756	2.086	13.293

continuação...

T /°C	tempo c  ag. / min	conc total / u. a.	conc monômero /u. a.	C _{t=0} / C _{mon}
45	1	26.193	7.726	3.556
	3	26.198	4.992	5.503
	5	27.810	3.454	7.953
	7	26.165	2.027	13.552
	9	21.784	1.418	19.372
	12	24.213	1.590	17.277
	15	22.147	1.628	16.873
	1	24.357	9.475	2.521
	3	24.244	3.829	6.239
	5	18.608	1.722	13.873
	7	18.335	1.412	16.919
	9	23.406	1.526	15.650
	12	18.528	0.965	24.756
	1	26.458	6.982	3.366
	2. 	21.603	4.525	5.193
60	4	22.395	3.089	7.608
	5. 	23.184	2.502	9.392
	7	22.232	2.051	11.458
	8. 	20.793	1.573	14.970
	1	27.144	8.630	3.503
	2. 	28.858	3.832	7.889
	4	29.323	2.914	10.372
	5. 	25.280	2.183	13.848
	7	20.279	1.409	21.455
	8. 	22.923	1.082	27.939
	8. 	23.486	1.270	23.803

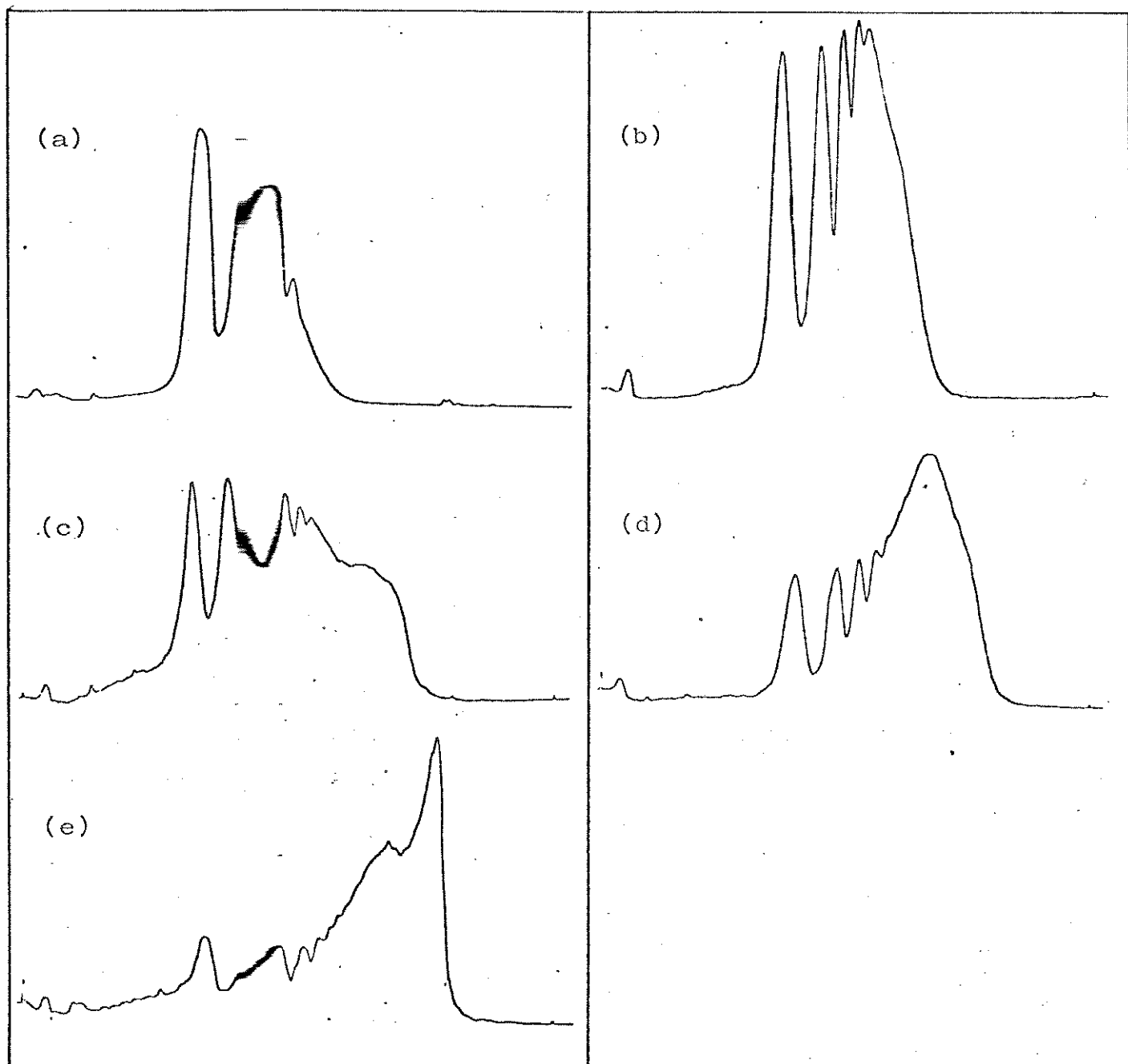


Fig. 37 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: 10°C.

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 60 min.

gradiente de Ficoll 70, 14% em NaCl 0.5 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.

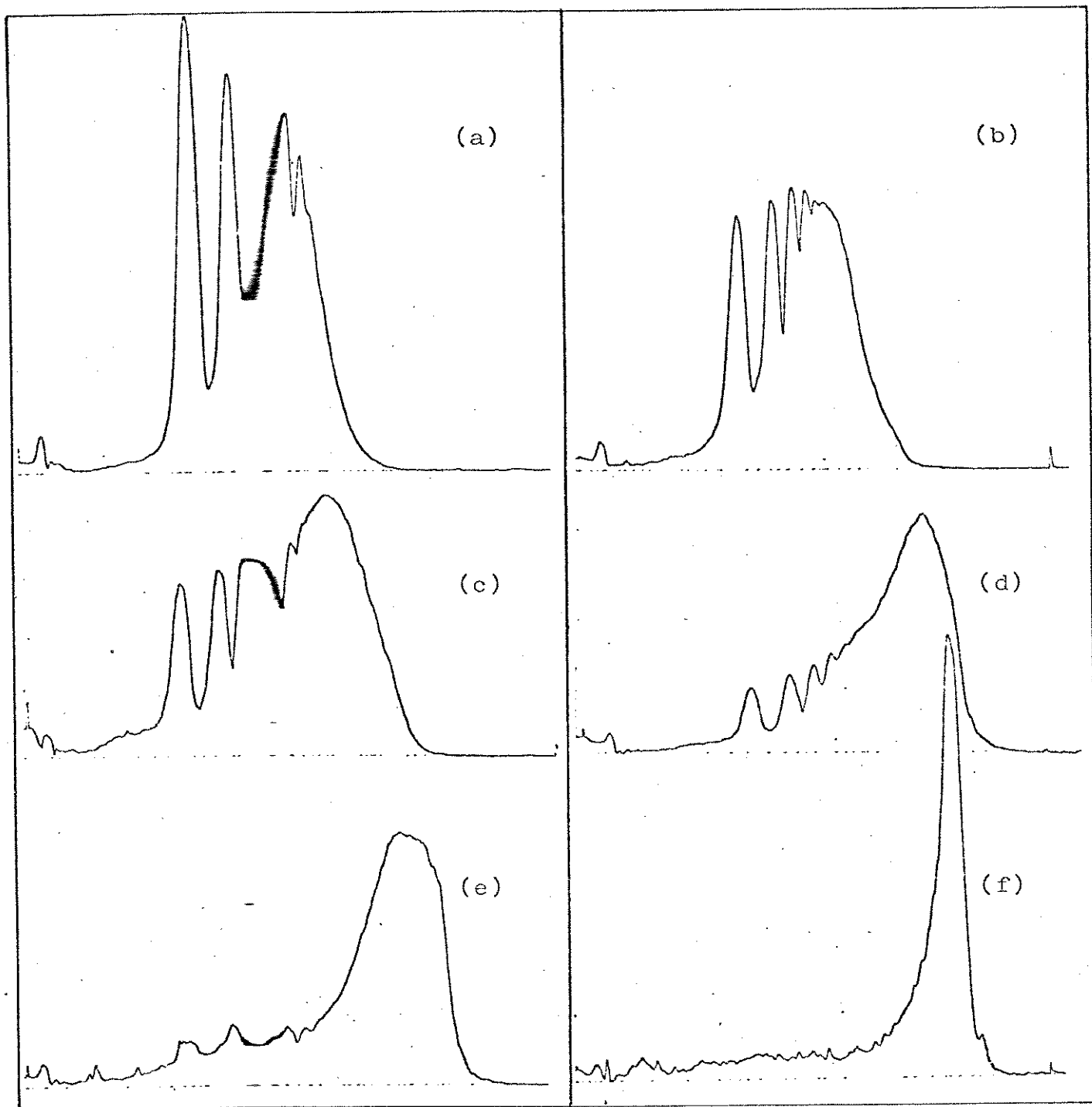


Fig. 38 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: 45°C.
tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 3 min; (c) 5 min; (d) 9 min.
(e) 15 min; (f) 60 min.

gradiente de Ficoll 70, 14% em NaCl 0.5 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.

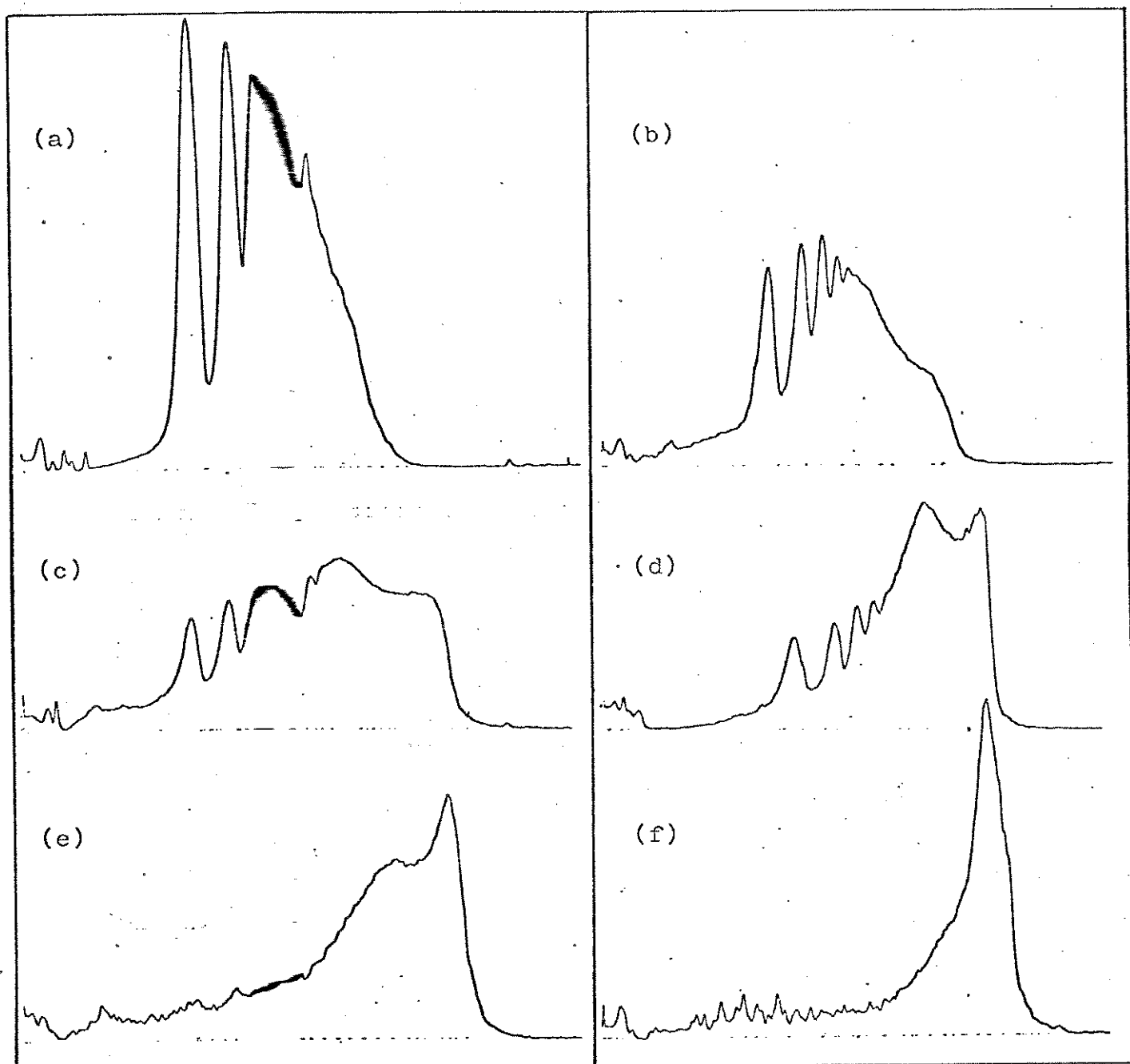


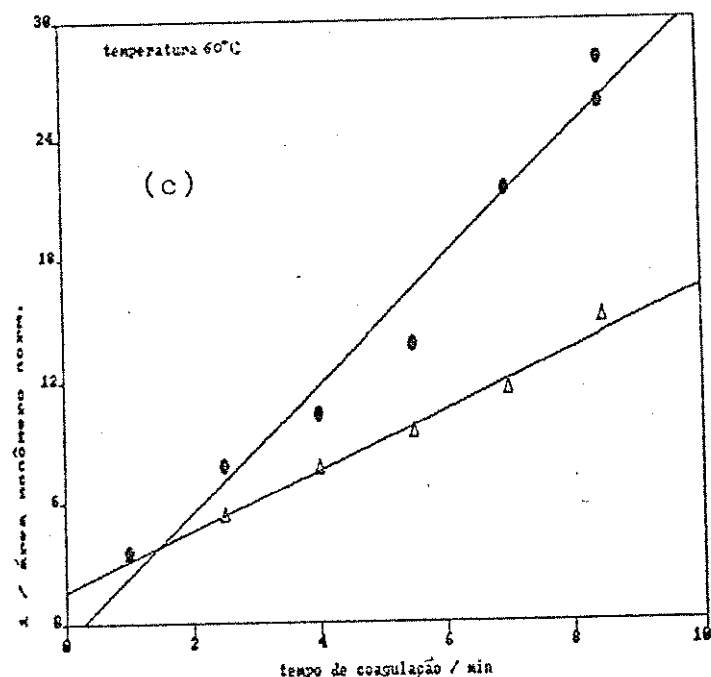
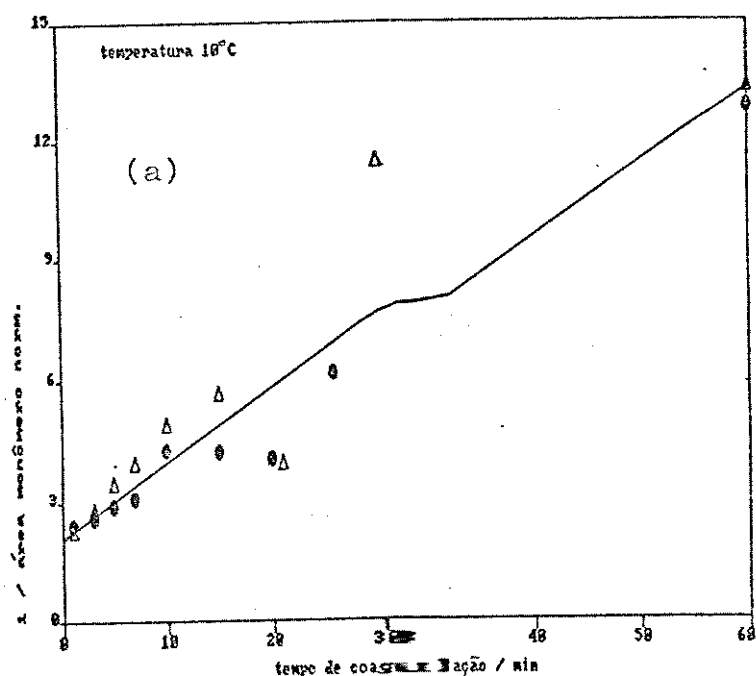
Fig. 39 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: 60°C.

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 2 min 30 s; (c) 4 min; (d) 5 min 30 s; (e) 10 min; (f) 30 min.

gradiente de Ficol 70, 14% em NaCl 0.5 M.

tempo de centrifugação: 25 min; 4500 rpm; 25°C.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -
 $(-8.376E-01) + (3.153E+00)*X$
 THE VARIANCE - 2.161E+00

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 -
 $(1.562E+00) + (1.494E+00)*X$
 THE VARIANCE - 1.731E-01

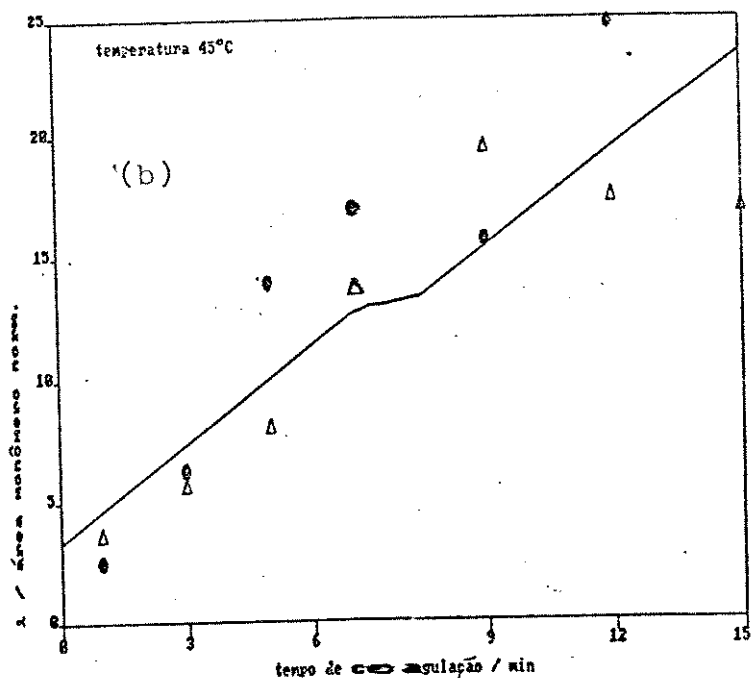


Fig. 39 - Variação da concentração de monômero em função do tempo de coagulação. Amostra: látex A / NaCl 0.50 M; temperatura de coagulação: (a) $(10.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$; (b) $(45.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$; (c) $(60.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

III.11 - Influência do tamanho de partícula na cinética de coagulação

O látex C de $\bar{\Phi}_{nom} = 0.109 \mu m$ apresenta uma cinética de coagulação muito rápida quando se trabalha com concentração de NaCl acima de 0.30 M, não sendo possível acompanhá-la pelo presente método. Observa-se o surgimento de agregados macroscópicos em menos de 20 segundos a partir da adição de NaCl acima de 0.3 M. Semelhante comportamento não é observado para o látex de $\bar{\Phi}_{nom} = 0.460 \mu m$. Este fato levou-nos a trabalhar com $[NaCl] = 0.15 M$.

A temperatura de coagulação foi de $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}C$ e a centrifugação em gradiente de Ficoll 5.5% + sacarose 15% + NaCl 0.15 M. As condições de centrifugação foram $25^{\circ}C$, 4500 rpm por 1 hora.

Os resultados estão apresentados nas Figs. 41 e 42 e Tabela 14.

É interessante notar o surgimento de uma banda muito fina e concentrada, de comportamento incomum. Micrografia eletrônica de transmissão desta banda revelou tratar-se de um agregado muito grande e não-esférico, que despolimeriza sob ação do feixe de elétrons (Fig. 43). Neste agregado as partículas individuais estão envolvidas por uma massa informe, que se supõe ser o resultado de fusão de parte das partículas.

Devido à baixa resolução das bandas o valor da constante cinética está afetado de uma incerteza grande. O valor aproximado obtido foi de $(5.8 \pm 1.3) 10^{-15} cm^3 s^{-1}$, fazendo a deconvolução das bandas e $(7.5 \pm 1.1) 10^{-15} cm^3 s^{-1}$, medindo-se as áreas com o planímetro.

Tabela 14 - Variação da concentração de monômero (calculado pelo programa Fit 2 e com o planímetro) em função do tempo de coagulação. Amostra: látex C / NaCl 0.15 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}$.

	tempo coag. / min	conc total / u.a.	conc monômero / u.a.	$C_{t=0} / C_{\text{mon}}$
Fit2	1	44.844	8.270	6.083
	3	45.480	3.566	14.108
	5	62.455	4.563	11.026
	7	64.564	3.824	13.156
	9	48.738	2.806	17.929
	12	48.944	3.349	15.022
	1	46.756	5.884	7.757
	3	42.157	3.724	12.256
	5	48.833	3.972	11.490
	7	46.398	4.034	11.314
	9	63.939	1.963	23.250
	12	54.254	3.133	14.568
	15	54.962	2.24	20.377
	20	55.688	2.146	21.267
.....				
planímetro	1	12.90	2.36	6.08
	3	12.50	1.07	13.41
	5	17.92	1.10	13.05
	7	17.59	0.89	16.12
	9	13.95	0.80	17.94
	12	13.30	0.75	19.13
	1	13.50	1.40	9.04
	3	11.46	1.09	11.61
	5	13.25	0.97	13.05
	7	12.82	1.02	12.41
	9	16.82	0.83	15.25
	12	15.57	0.75	16.88
	15	15.70	0.60	21.10
	20	15.08	0.40	31.64

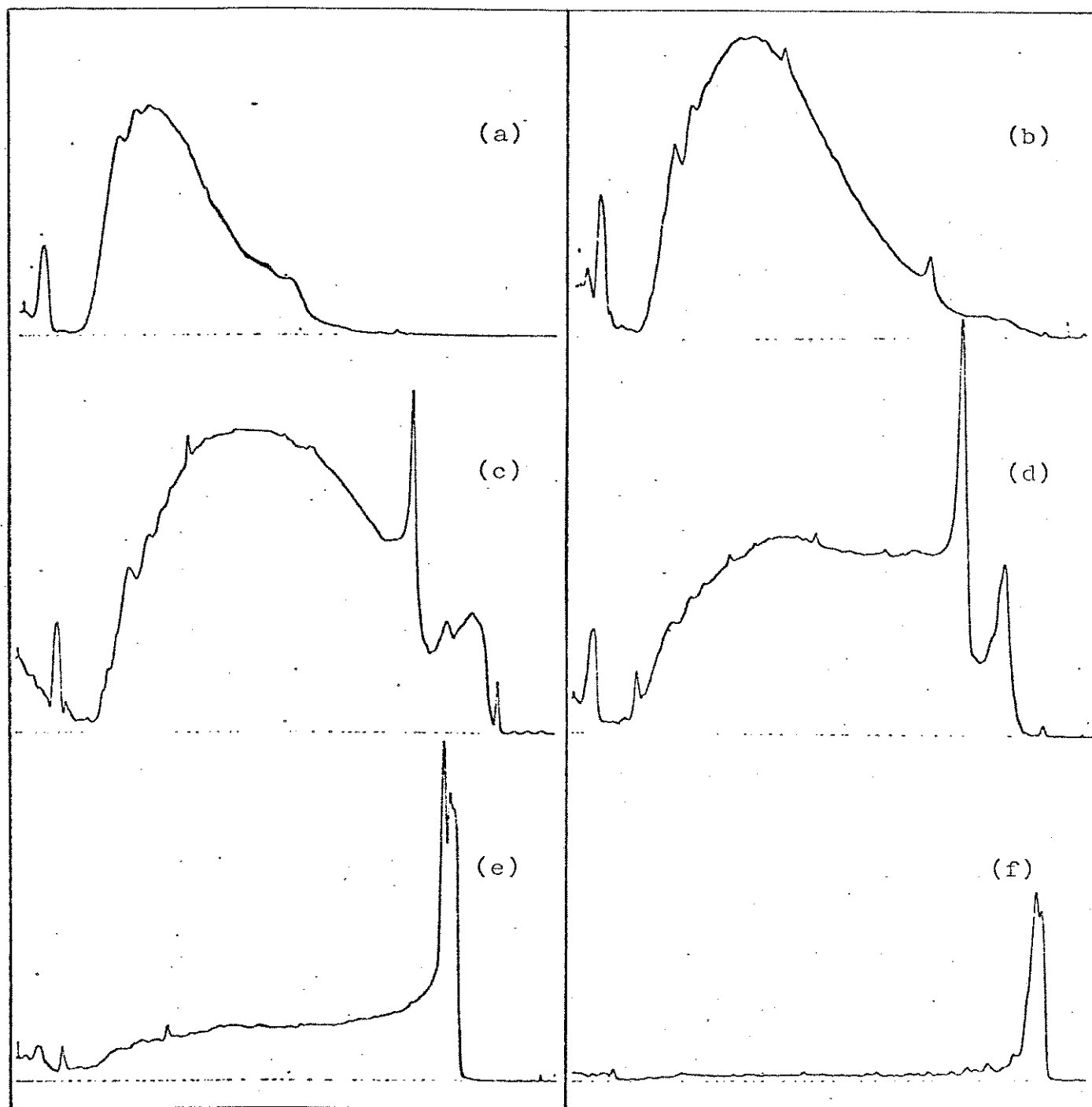


Fig. 41 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex C / NaCl 0.15 M; temperatura de coagulação: 25°C.

tempo de coagulação: (a) 1 min; (b) 3 min; (c) 7 min; (d) 12 min; (e) 20 min; (f) 60 min.

gradiente de Ficoll 70, 5.5% em sacarose 15% e NaCl 0.15 M.

tempo de centrifugação: 1 h; 4500 rpm; 25°C.

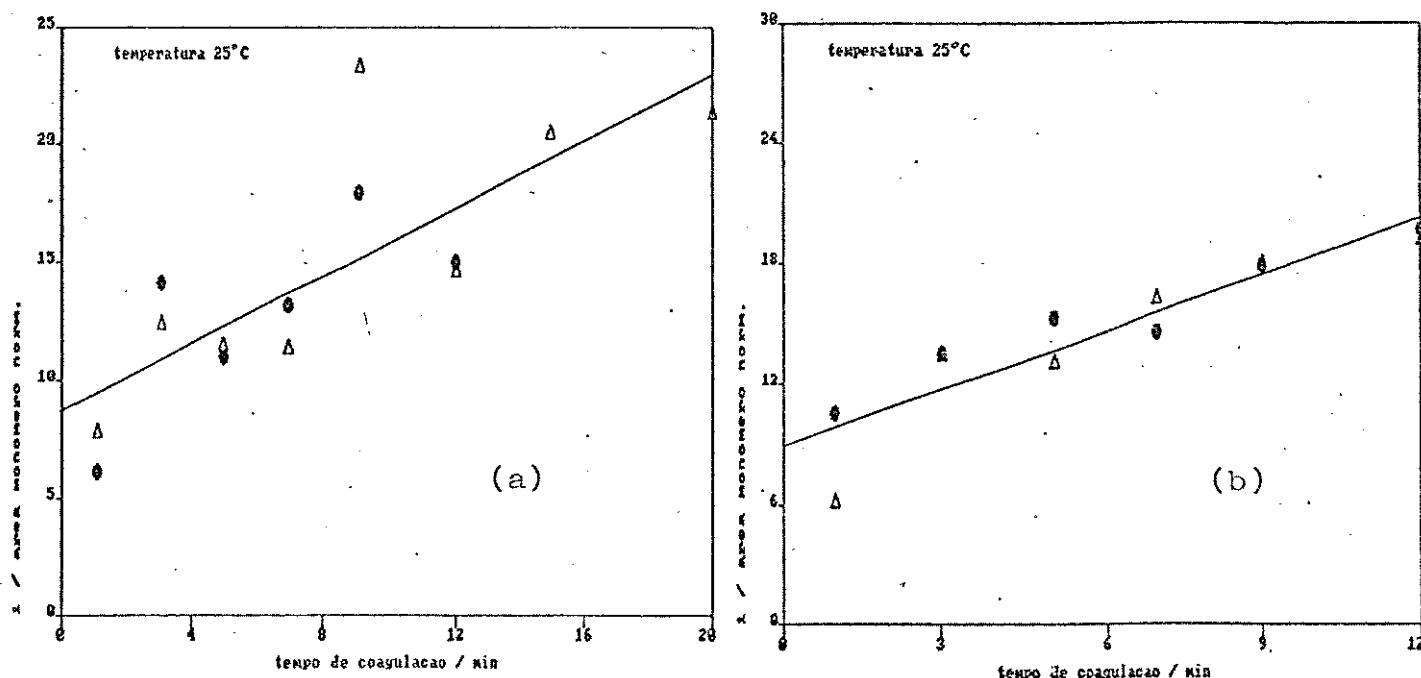


Fig. 42 - Inverso da concentração de monômero versus tempo de coagulação. Amostra: látex C / NaCl 0.15 M; temperatura de coagulação: $(25.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}$. (a) calculado por Fit2; (b) calculado pelo planímetro.

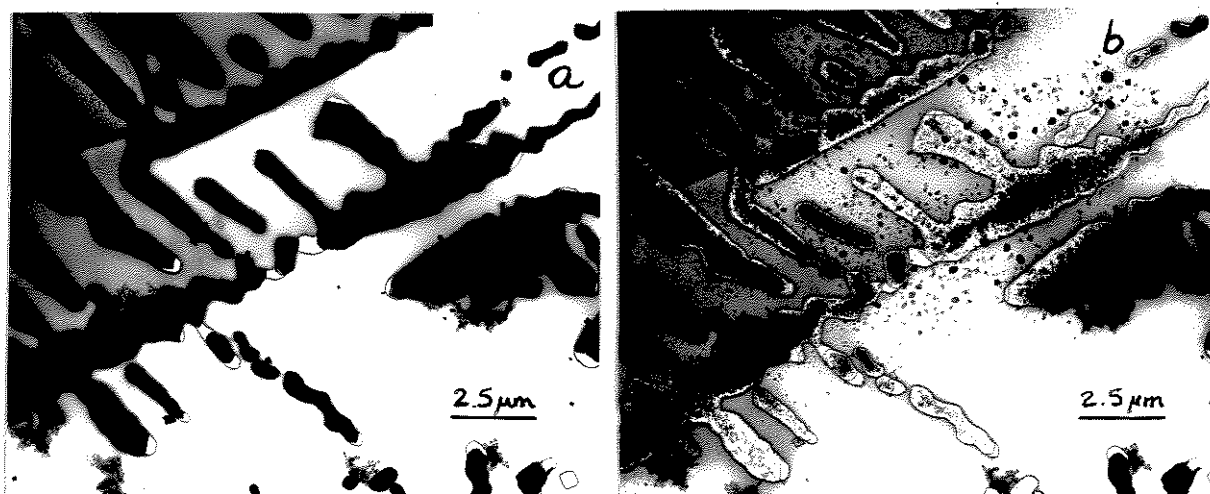


Fig. 43 - Fração do látex de $\phi_{\text{nom}} = 0.109 \mu\text{m}$, não-esférica, que forma agregados maiores. (a) antes da despolimerização por ação do feixe de elétrons; (b) após a despolimerização.

III.12 - Coagulação de uma mistura de látex

Uma mistura contendo látex de $\bar{\Phi}_{nom} = 0.460 \mu m$ e $0.109 \mu m$ com concentração de $9.30 \cdot 10^8$ part. cm^{-3} e $5.10 \cdot 10^{11}$ part. cm^{-3} respectivamente, foi coagulada com NaCl 0.15 M, a $(25.0 \pm 0.3)^\circ C$. Nestas condições o látex de $\bar{\Phi}_{nom} = 0.109 \mu m$ apresenta coagulação rápida, como foi mostrado no item anterior. O comportamento do látex $0.460 \mu m$, coagulado isoladamente nestas condições, foi investigado como controle. Este não coagula significativamente, apresentando uma grande fração do material em forma de agregados pequenos, mesmo após 4 horas de coagulação (Fig. 45). As condições de centrifugação foram $25^\circ C$, 4500 rpm por 30 minutos.

Quando em mistura, porém, o látex maior coagula juntamente com o menor, diminuindo claramente a intensidade de espalhamento de luz das bandas do primeiro, em detrimento do aparecimento de bandas de agregados grandes, como pode ser visto nas Figs. 44 e 46.

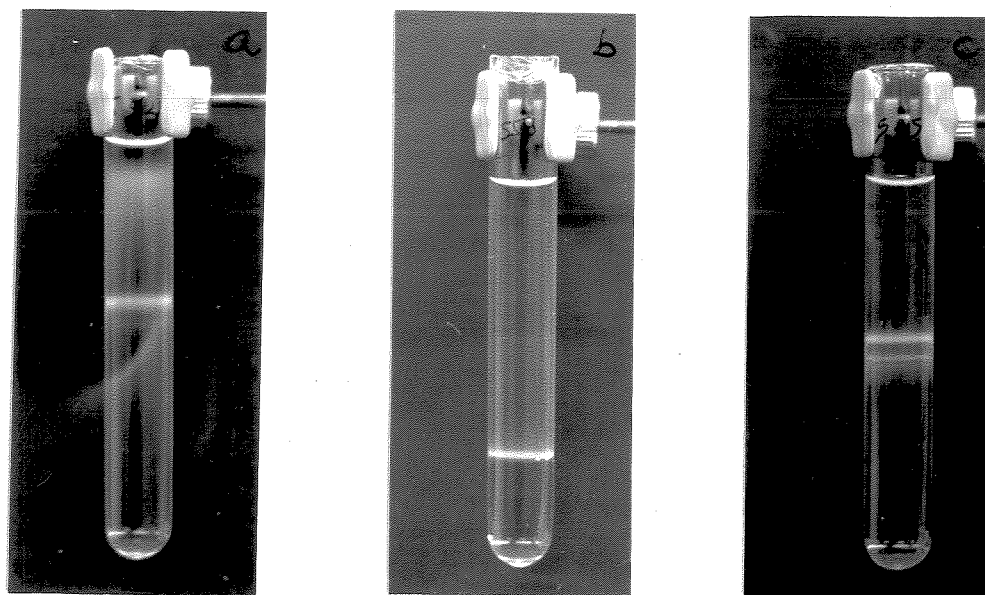


Fig. 44 - (a) mistura de látex $0.460 \mu m$ e $0.109 \mu m$ (conc. $9.30 \cdot 10^8$ e $5.10 \cdot 10^{11}$ part. cm^{-3} , respectivamente) coagulada com NaCl 0.15 M, por 5 min; (b) mesma amostra, após 2 h de coagulação; (c) látex $0.460 \mu m$ coagulado com NaCl 0.15 M por 4 h.

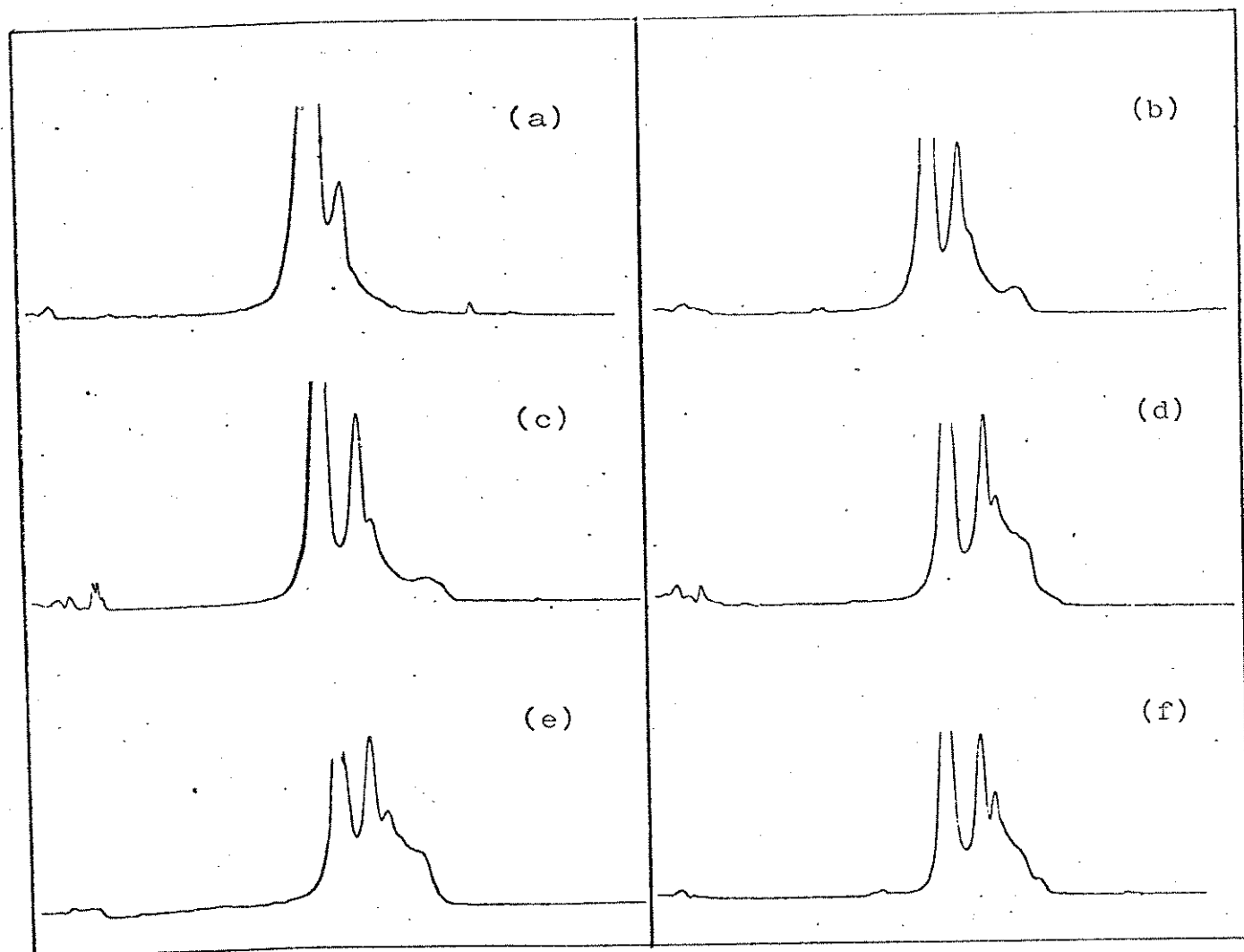


Fig. 45 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex B / NaCl 0.15 M; temperatura de coagulação: 25°C.

tempo de coagulação: (a) 5 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 2 h; (e) 3 h; (f) 4 h.

gradiente de Ficoll 70, 5.5% em sacarose 15% e NaCl 0.15 M.

tempo de centrifugação: 30 min; 4500 rpm; 25°C.

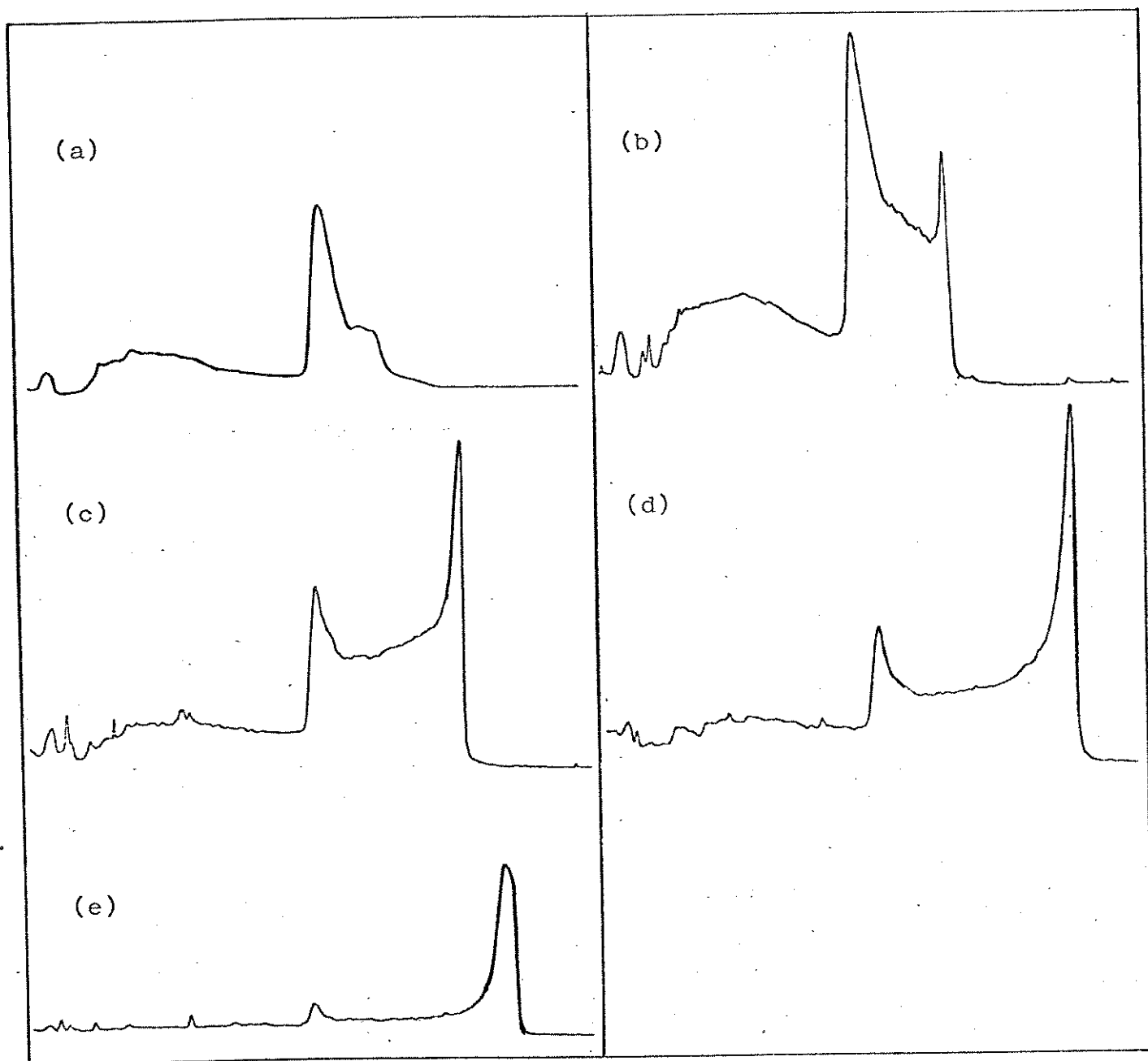


Fig. 46 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: mistura de látex ($\Phi_{nom} = 0.109$ e $0.460 \mu m$) / NaCl $0.15 M$;
temperatura de coagulação: $25^{\circ}C$.

tempo de coagulação: (a) 10 min; (b) 20 min; (c) 40 min; (d) 60 min; (e) 120 min.

gradiente de Ficoll 70, 5.5% + sacarose 15% em NaCl $0.15 M$.

tempo de centrifugação: 30 min; 4500 rpm; $25^{\circ}C$.

III.13 - Coagulação do látex abaixo da ccc

Experimentos de coagulação de látex em baixa concentração de sal foram realizados com os látex A (conc. $1.86 \cdot 10^9$ part. cm^{-3}), A diluído (conc. $6.20 \cdot 10^8$ part. cm^{-3}) e C ($1.02 \cdot 10^{12}$ part. cm^{-3}).

As concentrações de eletrólito usadas foram: $3.0 \cdot 10^{-2}$ M, $3.0 \cdot 10^{-3}$ M e $3.0 \cdot 10^{-4}$ M. Os gradientes de densidade foram preparados a partir de uma solução de Ficoll 18% em água. As condições de centrifugação e coagulação estão indicadas nas Figs. 47-49.

O fato de se usar gradiente sem sal não influenciou na distribuição de agregados como pode ser constatado na Fig. 50, onde não se observa progressão significativa na coagulação.

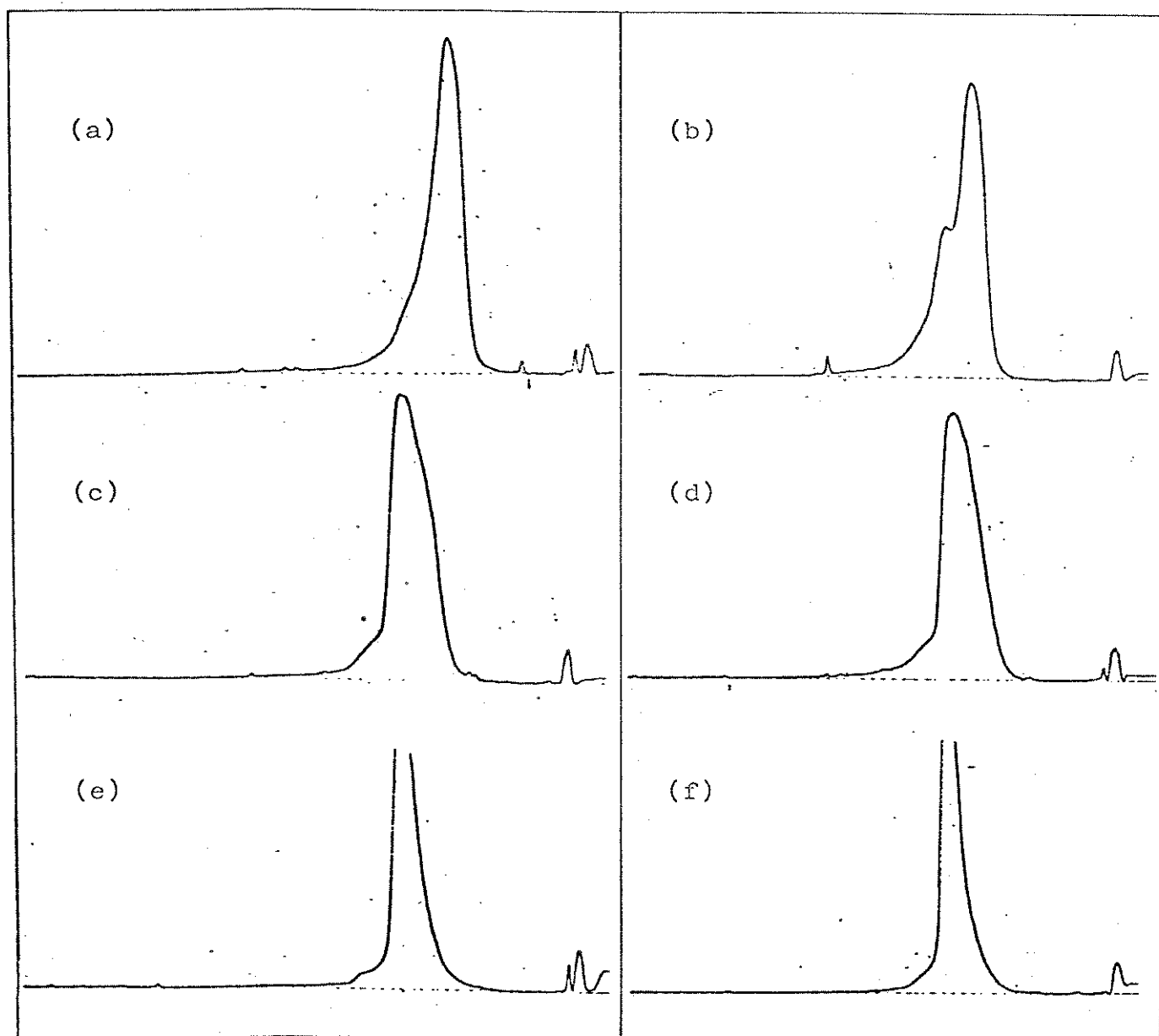


Fig. 47 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex A / NaCl nas seguintes concentrações: (a), (b) $3.0 \cdot 10^{-2}$ M; (c), (d) $3.0 \cdot 10^{-3}$ M; (e), (f) $3.0 \cdot 10^{-4}$ M. Tempos de coagulação: (a), (c), (e) 1 dia; (b), (d), (f) 5 dias.

gradiente de Ficoll 70, 18%.

tempo de centrifugação: 45 min; 3000 rpm; 25°C .

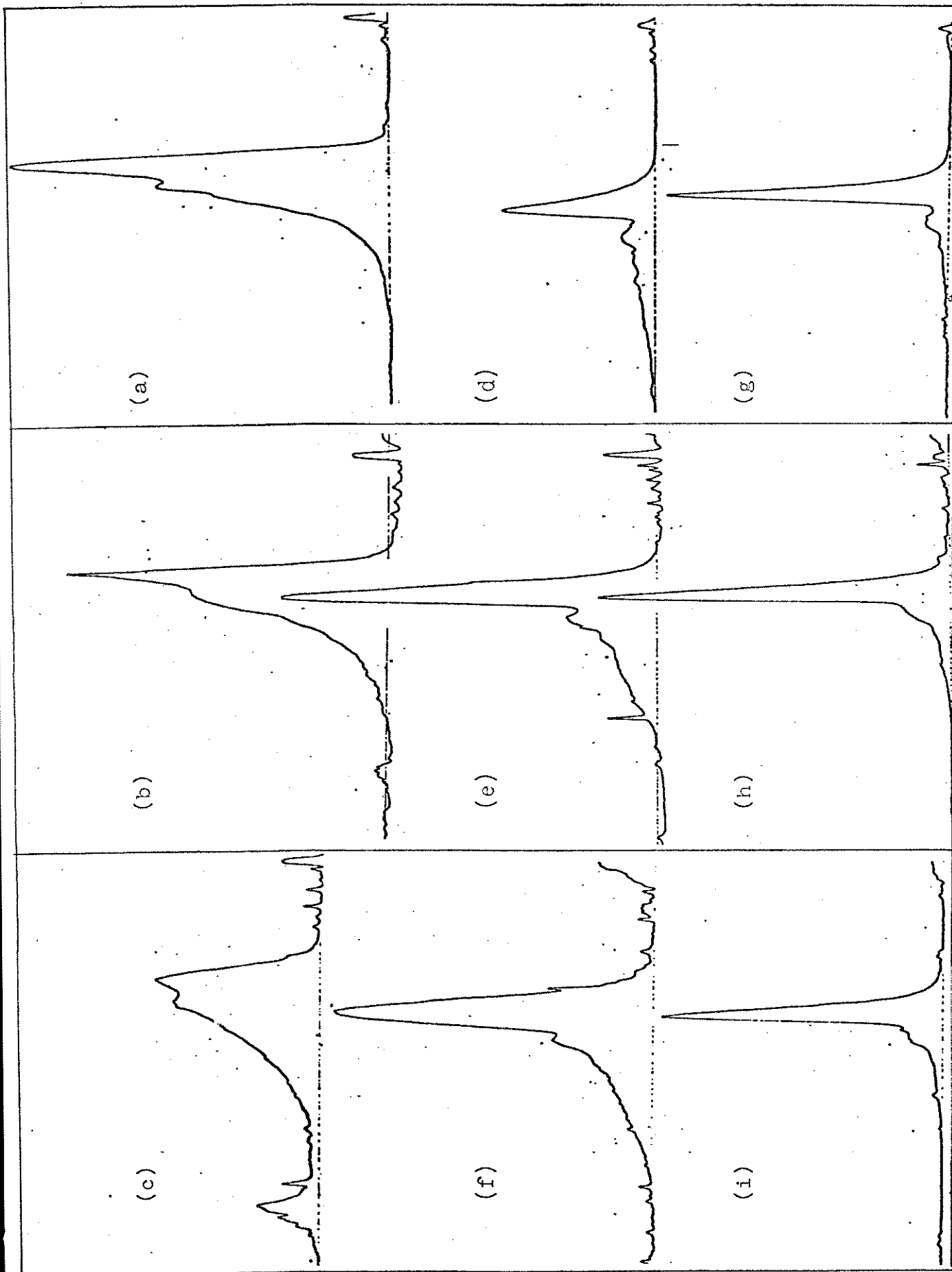


Fig. 48 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação. Amostra: látex A diluído (conc. $6.20 \cdot 10 \text{ part cm}^{-3}$) / NaCl nas seguintes concentrações: (a), (b), (c) $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. (d), (e), (f) $3.0 \cdot 10^{-3}$; (g), (h), (i) $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Tempos de coagulação: (a), (d), (g) 1 dia; (b), (e), (h) 5 dias; (c), (f), (i) 11 dias.

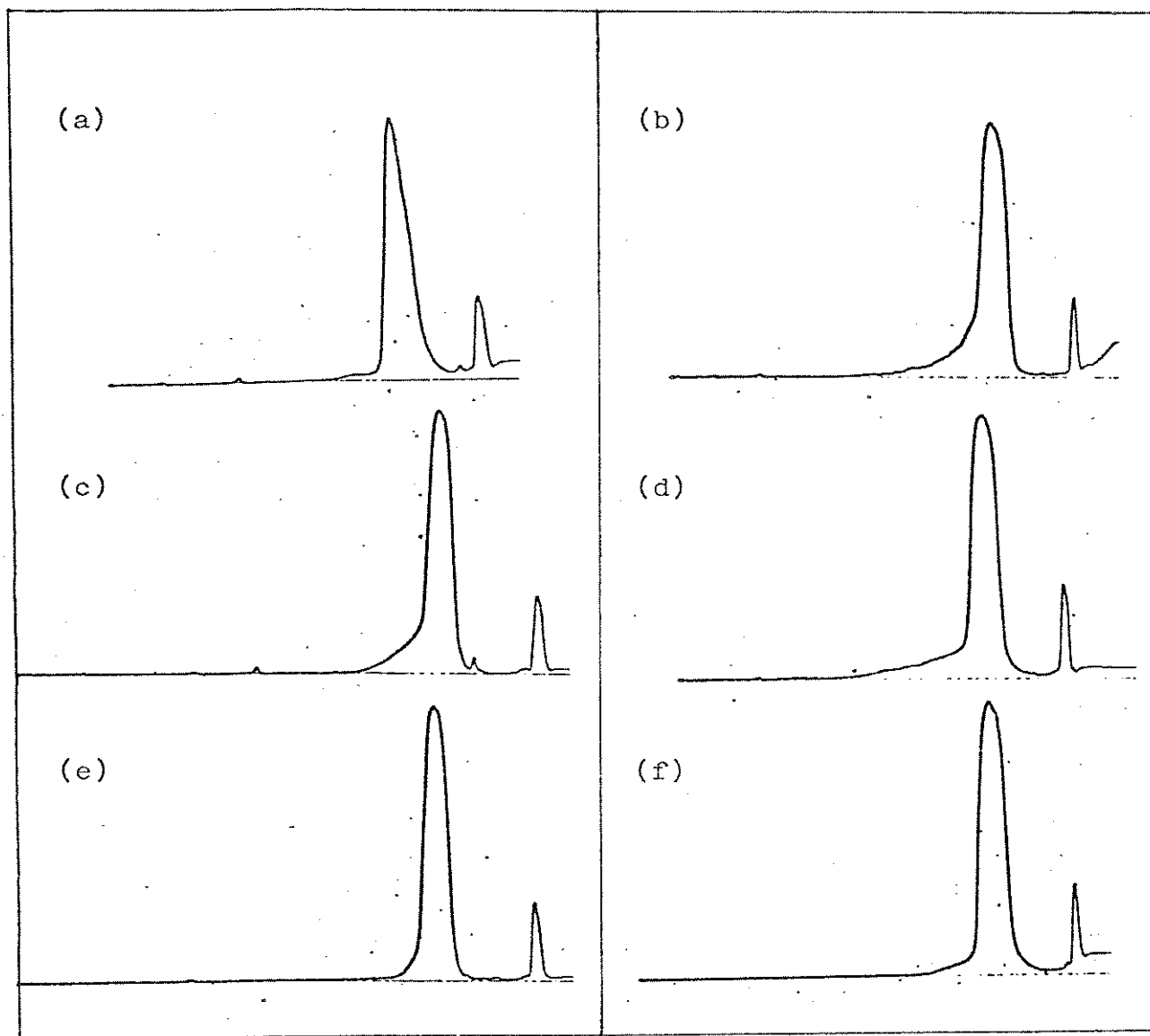


Fig. 49 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

amostra: látex C / NaCl nas seguintes concentrações: (a), (b) $3.0 \cdot 10^{-2}$ M; (c), (d) $3.0 \cdot 10^{-3}$ M; (e), (f) $3.0 \cdot 10^{-4}$ M. Tempos de coagulação: (a), (c), (e) 1 dia; (b), (d), (f) 8 dias.

gradiente de Ficoll 70, 18%. tempo de centrifugação: 60 min; 4500 rpm; 25°C .

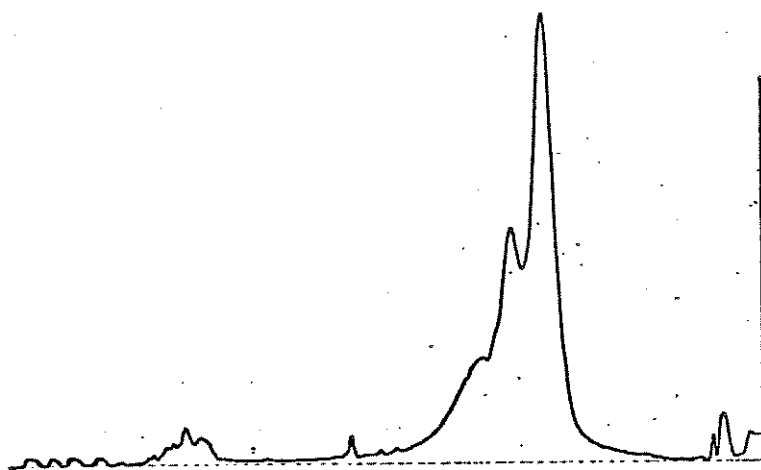


Fig. 50 - Registros de varredura de espalhamento de luz em função da posição no tubo de centrifugação.

tempo de coagulação: 35 dias.

amostra: látex A / NaCl $3.0 \cdot 10^{-2}$ M, em duplicata.

gradiente de Ficoll 70, 18%, NaCl $3 \cdot 10^{-2}$ M; tempo de centrifugação: 45 min; 3000 rpm; 25°C.

IV - DISCUSSÃO

IV.1 - Resolução de bandas no gradiente de densidade

Amostras de látex coagulado acima da ccc, quando postas sobre um gradiente de densidade sem sal e centrifugadas, apresentam baixa resolução de bandas de agregados (Fig. 14, 16). Este fato é atribuído à reversão da coagulação provocada pela diminuição da concentração de coagulante. A peptização induzida pela diminuição da força iônica do meio já foi relatada na literatura [30, 34] e é devida à restauração da dupla camada elétrica.

A centrifugação de amostras de látex coagulado acima da ccc em gradientes de densidade contendo sal apresentou uma boa resolução dos agregados. Caminhando no gradiente no sentido das densidades maiores, foi observada a resolução de até 5 bandas discretas, após as quais observou-se uma distribuição contínua de látex agregado. As bandas discretas foram atribuídas à espécie isolada e aos agregados de 2, 3, 4 e 5 partículas singletes. Bowen et al. [28] trabalhando com focalização hidrodinâmica conseguiram detectar agregados de até 8 partículas. Mais recentemente, este mesmo grupo relatou a resolução de agregados de até 12 partículas [58]. Cahill et al. [21], trabalhando com ultramicroscópio de fluxo, conseguiram resolver agregados de até 6 unidades de singleto.

São vários os fatores que influíram para o padrão de resolução de bandas encontrado neste trabalho: 1) o gradiente de densidade, que, sendo linear, apresenta resolução decrescente à medida que aumenta o número de partículas por agregado; 2) dispersão no diâmetro das partículas no látex original; 3) reversibilidade dos agregados.

A construção do gradiente torna impossível a resolução de

bandas de agregados grandes. Apesar da variação linear da densidade com a posição no gradiente, $\rho = f(x)$, a função parabólica é a que melhor descreve os valores experimentais da variação do coeficiente de sedimentação com a posição, $s = f(x^2)$. Além disso, um acréscimo de uma unidade monomérica num agregado grande tem efeito significativamente menor sobre o valor do coeficiente de sedimentação que o mesmo acréscimo num agregado menor. Estes dois fatos se somam resultando numa aproximação das bandas, até que a sobreposição não permita distinção das mesmas. Na Tabela 15 são apresentados valores de largura de banda à meia-altura e distância entre 2 bandas consecutivas. Pode-se notar que a distância entre as bandas diminui com o aumento de número de partículas no agregado e se torna menor que a própria largura. Nesta situação tem-se uma resolução bastante pobre.

Tabela 15 - Largura de banda à meia-altura e distância entre bandas sucessivas. Dados referentes ao registro de varredura de luz espalhada da Fig. 51.

amostra: látex A / NaCl 0.30 M; tempo de coagulação: 1 min.

banda	largura / mm	distância entre bandas / mm
1	6.5	11
2	4.5	6
3	5	4
4	-	3
5	-	

Obs.: As bandas 4 e 5 não estão resolvidas o suficiente para medir a largura à meia-altura.

Poder-se ia esperar que as bandas de agregados maiores fossem mais largas, decorrente da agregação de partículas maiores e menores que a média da população, ou ainda, pela existência de diversas conformações de agregados com diferentes coeficientes de

sedimentação. A agregação de partículas maiores ou menores que a média deve certamente ocorrer; porém, este evento é de pequena probabilidade e apenas alarga a base da banda, não interferindo na largura à meia-altura.

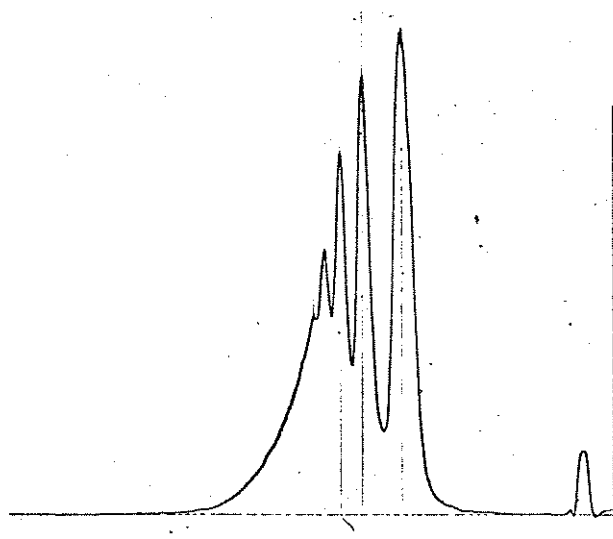


Fig. 51 - Varredura de luz espalhada em função da posição no tubo de centrifugação utilizada na construção da Tabela 15.

A existência de conformações de diferentes coeficientes de sedimentação é um fato. Sabe-se contudo, que as partículas de um agregado recém-formado apresentam mobilidade e podem rearranjar-se [32]. Por essa razão, espera-se que ocorra um rearranjo dos agregados para uma conformação hidrodinâmica de menor atrito, durante o seu movimento no gradiente de densidade.

Além desses fatores, a largura de banda é influenciada pela concentração das espécies e pela difusão. A teoria de von Smoluchowski prevê uma diminuição da concentração com o aumento no número de partículas no agregado. A difusão é sempre um fator de alargamento de bandas, podendo causar a sobreposição das mesmas. Porém, o coeficiente de difusão de partículas macroscópicas é

muito pequeno, diminuindo com o aumento do tamanho de agregado. Assim, a concentração e a difusão explicam a maior largura da banda de monômero, conforme Tabela 15.

Considerando a intensidade de luz espalhada em função da posição no tubo de centrifugação da Fig. 52a é possível simular uma curva onde aparecem agregados de mais de 5 partículas. Da Eq. 31 calcula-se o raio equivalente de uma esfera de igual massa do agregado. O coeficiente de sedimentação dos agregados é calculado a partir dos raios das esferas equivalentes usando a Eq. 25.

$$[\text{Eq. 31}] \quad r_{\text{equiv}} = \sqrt[n]{r_1}$$

A partir das posições das quatro primeiras bandas no registro e de seus respectivos coeficientes de sedimentação calculados é possível calcular uma equação $s = f(x^2)$. Sabendo-se o valor de s é possível prever a posição das bandas de todos os agregados no registro.

A Fig. 52b mostra a posição esperada para as bandas de até 30 partículas por agregado e a Fig. 52c mostra as bandas aproximadas por triângulos de largura à meia-altura igual à da banda de dublete.

A Tabela 16 mostra os valores utilizados na construção da Fig 52b, c.

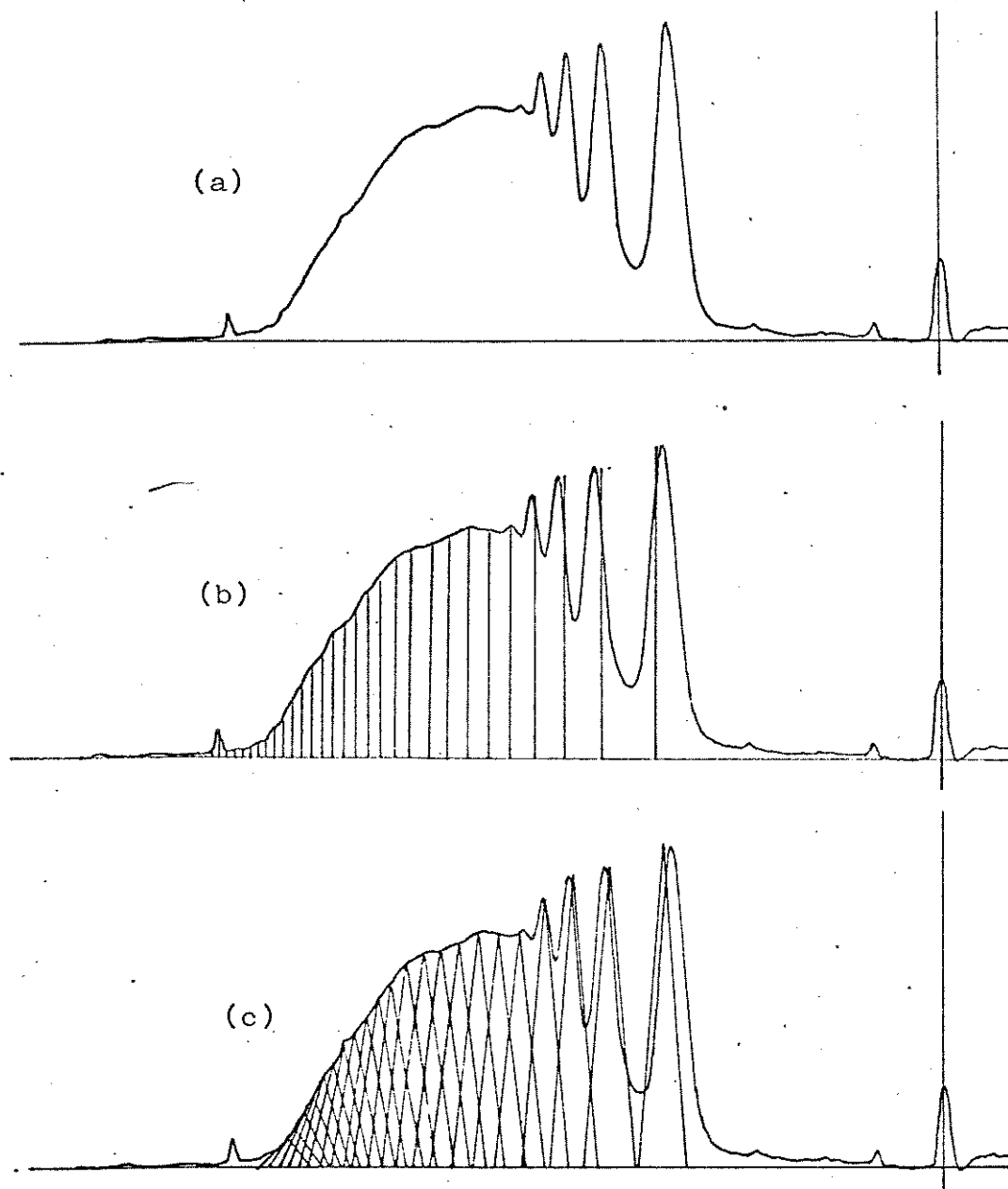


Fig. 52 - (a) Curva experimental: amostra látex A / NaCl 0.30 M, tempo de coagulação: 47 min; (b) simulação da curva experimental mostrando a posição esperada para as bandas de maior número de partículas por agregado; (c) bandas aproximadas por triângulos, considerando a altura à meia-altura igual ao valor da banda de dublete.

Tabela 16 - Valores de raio de esferas equivalentes e coeficiente de sedimentação dos agregados.

n	$r_{eq} / \mu m$	$s_{eq, 20, w}$ / $10^3 S$	$s_{emp, 20, w}^{(b)}$ / $10^3 S$	x_{exp} / cm	$x_{calc}^{(a)}$ / cm
1	0.282	8.425	8.38	5.7	5.850
2	0.355	13.352	11.03	7.0	6.914
3	0.407	17.549	13.16	7.8	7.682
4	0.448	21.263	14.97	8.3	8.289
5	0.482	24.610	16.56	8.7	8.795
6	0.512	27.78	18.04		9.244
7	0.539	30.70	19.42		9.646
8	0.564	33.70	20.74		10.020
9	0.587	36.50	22.00		10.364
10	0.608	39.16	23.18		10.679
11	0.627	41.65	24.28		10.964
12	0.646	44.21	25.40		11.249
13	0.663	46.58	26.43		11.505
14	0.680	48.94	27.45		11.755
15	0.695	51.25	28.44		11.992
16	0.711	53.50	29.40		12.219
17	0.725	55.70	30.34		12.437
18	0.739	57.86	31.25		12.646
19	0.752	59.99	32.15		12.849
20	0.765	62.08	33.03		13.045
21	0.778	64.13	33.89		13.233
22	0.790	66.15	33.89		13.233
23	0.802	68.14	35.56		13.594
24	0.813	70.09	36.37		13.765
25	0.825	72.03	37.18		13.934
26	0.835	73.94	37.96		14.097
27	0.846	75.83	38.74		14.257

28	0.856	77.68	38.50	14.412
29	0.866	79.53	40.26	14.564
30	0.876	81.34	41.00	14.712

(a) Equação empírica utilizada para cálculo de x_{calc} :

$$s_{eq,20,w} = 0.04766 - 1.26934 x_{calc} + 0.46186 x_{calc}^2$$

(b) Equação empírica utilizada para cálculo de $s_{emp,20,w}$:

$$s_{emp,20,w} = 0.00435 + 0.53813 x_{calc} + 0.15283 x_{calc}^2$$

A equação utilizada para cálculo de $s_{emp,20,w}$ foi obtida pela regressão dos valores experimentais de s da Tabela 9. Como a posição esperada de se encontrar os vários agregados já foi calculada (Coluna 6 da Tabela 15), é possível saber o coeficiente de sedimentação de todos os agregados através desta equação.

A Fig. 52b mostra que a distância entre duas bandas consecutivas diminui progressivamente com o aumento do número de partículas no agregado. A Fig. 52c mostra que uma banda de 8 partículas tem sobreposição parcial de banda de 6 a 11 partículas por agregado.

Outro argumento que pode ser invocado para explicar a sobreposição de bandas é a reversibilidade da agregação. Essa reversão não é, contudo, devida à subtração de coagulante do meio, mas inerente ao sistema.

Nesta tese trabalhou-se na região de coagulação irreversível controlada por reação (RLA) e, portanto, é possível que uma fração dos agregados estejam no mínimo secundário, uma vez que existe barreira de energia finita para passagem ao mínimo primário. Assim, pode-se esperar que alguns agregados sejam reversíveis. Como se trata de agregados recém-formados e, portanto, de grande mobilidade interna, a reversão deve ocorrer facilmente.

IV.2 - Coeficiente de sedimentação, de atrito e de difusão dos agregados

Reynolds e Goodwin [88] mediram o coeficiente de difusão de agregados de látex de PS de até 6 partículas, através da observação microscópica direta dos agregados e apresentaram um modelo de agregados esféricos para o cálculo de coeficiente de difusão. Neste modelo, todo agregado é considerado esférico e as n partículas componentes têm uma fração de empacotamento de 0.6. Assim, o raio do agregado esférico, A, é dado por:

$$[\text{Eq. 32}] \quad A = \left[\frac{n a^3}{0.6} \right]^{1/3}$$

e o coeficiente de difusão pode ser estimado usando as equações 10 e 11.

Um resultado interessante obtido por estes autores foi que os agregados lineares têm coeficiente de difusão maior que os agregados mais compactos e são, portanto, mais móveis. Quando se aproxima os agregados para esferóides mais alongados ou mais esféricos, os coeficientes de atrito destas formas aproximadas mostram que quanto maior a esfericidade menor é o coeficiente de atrito [72], em discordância com o observado experimentalmente. A explicação para estes resultados é que há menos meio de dispersão oculto associado aos agregados lineares e estes mostram uma maior mobilidade na direção da linha dos centros, fatos não considerados quando da aproximação à forma esferoidal.

O coeficiente de sedimentação medido neste trabalho pode ser comparado com o previsto pelo modelo de esferas equivalentes e pelo modelo de agregados esféricos de Reynolds e Goodwin (Tabela 17).

Tabela 17 - Coeficiente de sedimentação (s), de atrito (f) e de difusão (D) experimental, calculado pelo modelo de esferas equivalentes e pelo modelo de Reynolds e Goodwin, para agregados de até 4 partículas.

experimental				esferas equivalentes				modelo de agregados esféricos			
n	s / 10 ⁸	f _{20,w} / 10 ⁻⁶ g s ⁻¹	D / 10 ⁻⁹ cm ² s ⁻¹	a / μm	s / 10 ⁸	f _{20,w} g s ⁻¹	D / 10 ⁻⁹ cm ² s ⁻¹	a / μm	s / 10 ⁸	f _{20,w} g s ⁻¹	D / 10 ⁻⁹ cm ² s ⁻¹
1	8.1 ± 0.2	5.54 ± 0.22	7.30 ± 0.20	0.282	8.4	5.34	7.57	0.282	8.478 8.4 ^M	5.33	7.57
2	11.2 ± 0.7	8.01 ± 0.56	5.05 ± 0.35	0.355	13.35	6.72	6.02	0.421	11.354 18.78 ^M	7.05	5.08
3	13.4 ± 0.8	10.05 ± 0.67	4.03 ± 0.27	0.407	17.55	7.67	5.27	0.482	14.875 24.53 ^M	9.10	4.44
4	15.1 ± 0.9	11.80 ± 0.80	3.40 ± 0.23	0.448	21.25	8.44	4.70	0.531	18.02 29.84 ^M	10.02	4.03

* calculados pela Eq. 23.

O modelo de esferas equivalentes considera que o agregado se move como uma esfera de igual massa, desconsiderando o maior atrito do primeiro. O raio da esfera equivalente é dado pela Eq. 31 e a partir deste valor é possível calcular o coeficiente de sedimentação s , o coeficiente de atrito, f , e o coeficiente de difusão D , usando as equações 23, 11 e 10, respectivamente.

Pelo modelo de Reynolds e Goodwin, o cálculo de f e D foi feito com as Eqs. 11 e 10, utilizando-se o raio do agregado calculado pela Eq. 32. O valor de s foi calculado pela Eq. 22:

Os valores experimentais de f foram calculados pela Eq. 22, usando valores experimentais de $s_{i,20,w}$. O coeficiente de difusão experimental foi calculado usando a Eq. 10.

A discrepância entre os coeficientes de sedimentação experimentais e os calculados pelo modelo de esferas equivalentes dos agregados é atribuída ao fato do modelo considerar um coeficiente de atrito menor que o real, uma vez que trata o agregado como se fosse uma esfera de mesma massa. Não há fórmula matemática para cálculo de coeficiente de atrito de agregados de forma geométrica complexa, devido à complexidade dos problemas hidrodinâmicos envolvidos.

A discrepância entre os valores de coeficiente de sedimentação experimentais e os calculados pelo modelo de Reynolds e Goodwin diminui bastante em relação ao modelo de esferas equivalentes, quando calculados pela Eq. 22. Os valores calculados pela Eq. 23 não concordam bem, pois os raios dos agregados esféricos no modelo de Reynolds e Goodwin são superestimados para contrabalançar o efeito de aumento do coeficiente de atrito.

No trabalho em que propuseram este modelo, Reynolds e Goodwin observaram que o modelo explicava bem o coeficiente de difusão de agregados de 2 e 3 partículas, mas gerava valores significativamente maiores para $n > 3$. Também neste trabalho foi observado boa concordância do modelo de Reynolds e Goodwin com os valores experimentais até $n = 3$. Para $n = 4$ o valor calculado é significativamente maior que o experimental.

Esta observação está relacionada a uma falha do modelo de Reynolds e Goodwin, que considera um fator de empacotamento constante para qualquer tamanho de agregado. Com o aumento do número de partículas por agregado espera-se um aumento do coeficiente de atrito, uma vez que a oclusão de meio de dispersão associado parece ter uma influência muito grande na sua mobilidade. Além disso, o modelo destes autores falha para partículas singletes.

Neste trabalho propomos uma modificação do modelo de agregados esféricos de Reynolds e Goodwin, em que o raio do agregado tem a seguinte dependência do número de partículas:

$$[Eq. 33] \quad A_p = n^c a$$

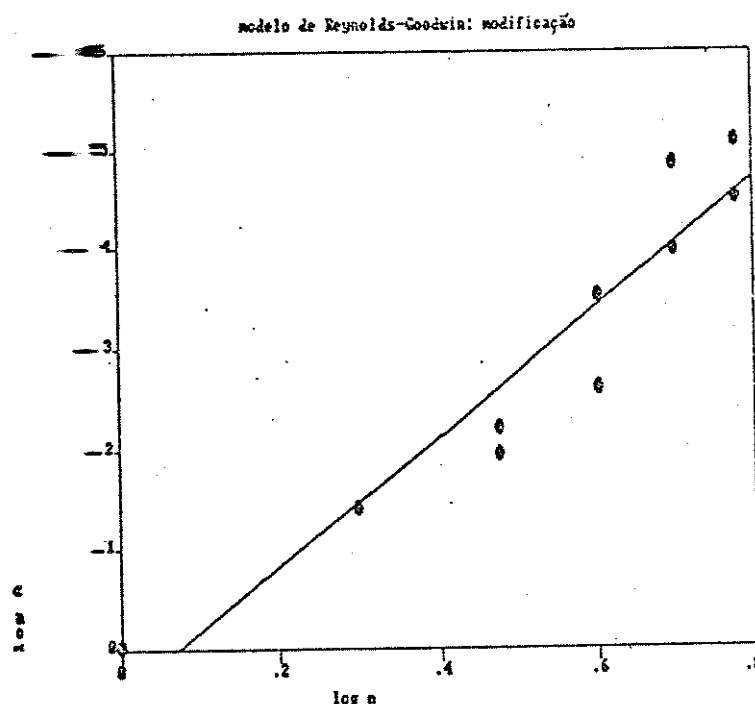
onde c é uma constante < 1 . No nosso caso, o valor que melhor explica os resultados é $c = 0.58$. Na Tabela 18 estão mostrados os valores empíricos (retirados da Tabela 16, calculados por uma equação matemática) do coeficiente de sedimentação, atrito e difusão e valores calculados com o raio avaliado conforme a Eq. 33 e conforme a Eq. 32, de Reynolds e Goodwin.

Pode-se observar que o modelo proposto explica bem os valores empíricos e os experimentais.

A mesma equação explica satisfatoriamente os resultados experimentais de Goodwin, para os quais o melhor valor do coeficiente c seria de (0.644 ± 0.071) (Fig. 53), que concorda com o valor calculado usando os resultados experimentais desta tese.

Tabela 18 - Coeficientes de sedimentação s (S), de atrito f (g s^{-1}) e de difusão D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) empíricos e calculados conforme modelo de Reynolds e Goodwin (subscrito g) e o modelo proposto neste trabalho (subscrito p).

n	$s_{\text{emp}} / 10^9 \text{S}$	$A_g / \mu\text{m}$	$A_p / \mu\text{m}$	$f_g / 10^{-6}$	$f_p / 10^{-6}$	$D_g / 10^{-9}$	$D_p / 10^{-9}$	$s_g / 10^3$	$s_p / 10^3 \text{S}$	$s_{\text{exp}} / 10^3 \text{S}$
1	8.38	0.334	0.282	6.31	5.33	6.04	7.59	8.47	8.47	8.1 ± 0.2
2	11.03	0.421	0.422	7.96	7.97	5.08	5.07	11.35	11.33	11.2 ± 0.7
3	13.16	0.482	0.533	9.11	10.07	4.44	4.02	14.87	13.45	13.4 ± 0.8
4	14.97	0.531	0.630	10.02	11.90	4.03	3.40	18.02	15.18	15.1 ± 0.9
5	16.56	0.572	0.717	10.80	13.54	3.74	2.99	20.90	16.67	
6	18.04	0.608	0.797	11.48	15.05	3.52	2.69	23.60	18.00	
10	23.18	0.720	1.072	13.60	20.25	2.97	2.00	33.19	21.32	
13	26.43	0.786	1.248	14.85	23.57	2.72	1.72	39.52	24.90	



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(-4.655E-02) + (6.440E-01)*X$$

THE VARIANCE - 2.431E-03

Fig. 53 - Log A em função de log n para os dados de Reynolds e Goodwin.

IV.3 - Constantes de velocidade de agregação

As constantes de velocidade de coagulação controlada por difusão, calculadas pelo modelo de von Smoluchowski, estão mostradas na Tabela 19. Nesta tabela são mostrados também os valores experimentais obtidos e os valores teóricos corrigidos para interações hidrodinâmicas. Os valores de literatura estão mostrados na Tabela 20.

Observa-se que os valores de k_{11} para coagulação em presença de NaCl 0.30 M e para NaCl 0.50 M a 10°C são menores que as constantes de velocidade de coagulação mesmo com a correção para interações viscosas.

As constantes obtidas para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e 45°C estão em concordância com o valor corrigido para interações hidrodinâmicas.

Condições mais drásticas de coagulação, como coagulação a $T = 60^{\circ}\text{C}$ ou com $[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ M}$, resultaram em constantes de velocidade de coagulação maiores que os valores esperados. Nestes casos, os valores experimentais estão em boa concordância com o valor teórico calculado pelo modelo de von Smoluchowski, sem correções.

O valor da constante de velocidade de coagulação de látex em $\text{NaCl } 0.30 \text{ M}$ sugere que nessas condições o sistema está num regime de agregação irreversível limitado por reação.

A ccc deste látex era esperado ser 0.1 mol dm^{-1} , valor comum para látex de PS [9]. A razão de estabilidade para estas condições é de $W = 8$. Valores de literatura fornecem k correspondente ao regime de agregação irreversível limitado por difusão.

Tabela 19 - Constantes de velocidade de coagulação de látex sob várias condições. Valores calculados pela teoria de von Smoluchowski (k_w , k_{NaCl}), valores experimentais (k) e valores teóricos corrigidos para interações viscosas (k_{corr}).

[NaCl] / M	T / K	η_w (87) / cP	η_{NaCl} (88) / cP	k_w / part cm ³ s ⁻¹	k_{NaCl} / part cm ³ s ⁻¹	conc látex / part cm ⁻³	k / part cm ³ s ⁻¹	k_{corr} / 10 ⁻¹² part cm ³ s ⁻¹
0.30	298	0.8904	0.8144	$6.16 \cdot 10^{-12}$	$6.00 \cdot 10^{-12}$	$1.86 \cdot 10^9$	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-13}$	2.4 - 3.6
						$6.20 \cdot 10^9$	$(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-13}$	
0.50	283	1.307	1.3488	$3.99 \cdot 10^{-12}$	$3.86 \cdot 10^{-12}$	$1.86 \cdot 10^9$	$(8.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-13}$	1.5 - 2.32
						$1.86 \cdot 10^9$	$(2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-12}$	
	298	0.8904	0.8324	$6.16 \cdot 10^{-12}$	$5.83 \cdot 10^{-12}$	$1.86 \cdot 10^9$	$(6.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-12}$	2.4 - 3.5
						$1.86 \cdot 10^9$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-11}$	
1.00	318	0.5980	0.6294	$9.82 \cdot 10^{-12}$	$9.30 \cdot 10^{-12}$	$1.86 \cdot 10^9$	$(6.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-12}$	3.7 - 5.6
	333	0.4665	0.4945	$1.31 \cdot 10^{-11}$	$1.24 \cdot 10^{-11}$	$1.86 \cdot 10^9$	$(6.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-12}$	5.0 - 7.4
1.00	298	0.8904	0.8741	$6.16 \cdot 10^{-12}$	$5.63 \cdot 10^{-12}$	$1.86 \cdot 10^9$	$(6.7 \pm 1.0) \cdot 10^{-12}$	2.2 - 3.4
						$1.86 \cdot 10^9$	$(6.7 \pm 1.0) \cdot 10^{-12}$	

Tabela 20 - Valores experimentais da constante de velocidade de coagulação k de partículas. Resultados para látex de PS, 25°C, exceto quando indicado.

Φ / μm	conc. látex / part cm^{-3}	sal	conc. sal / M	$10^{12} k$ / $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	(método) /[Ref.]
0.7 ^(a)	2.78 10^9	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.020	2.5	(1)/[41]
0.5 ^(b)	3.36 10^9	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.040	12	
0.871	2.1 10^9	NaCl	2.229	2.40	
0.0375 ^(c)	0.15 mM	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.12	1.60	(2)/[42]
		$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.60	2.195	
		DPyB	0.14	2.55	
		DPyB ^(d)	$0.17 \cdot 10^{-3}$	1.31	
		DPyB ^(e)	$0.17 \cdot 10^{-3}$	1.65	
		DPyB ^(f)	$0.17 \cdot 10^{-3}$	2.275	
1.83	$10^7 - 7 \cdot 10^7$	NaCl	0.172-0.885	3.5	(1)/[23]
0.714	$10^7 - 10^8$	AlCl_3	$5 \cdot 10^{-3}$	4.1	(1)/[40]
0.207	2.20 10^8	LaCl_3	10^{-2}	3.48 $\pm$ 0.40	(3)/[50]
	3.30 10^8	LaCl_3	10^{-2}	3.54 $\pm$ 0.40	
	4.40 10^8	LaCl_3	10^{-2}	3.44 $\pm$ 0.35	
0.357	7.0 10^8	LaCl_3	10^{-2}	3.36 $\pm$ 0.42	
	1.05 10^7	LaCl_3	10^{-2}	3.22 $\pm$ 0.38	
	2.09 10^7	LaCl_3	10^{-2}	3.26 $\pm$ 0.35	
	3.14 10^7	LaCl_3	10^{-2}	3.38 $\pm$ 0.38	
0.500	9.53 10^6	LaCl_3	10^{-2}	3.34 $\pm$ 0.54	
0.37	$\rightarrow 0$	MgSO_4	0.1	2.6	(4)/[56]
0.50					
0.86					

continuação...

Φ / μm	conc. látex / part cm^{-3}	sal	conc. sal / M	$10^{12} k$ / $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	(método) /[Ref.]
0.25	$2 \cdot 10^9$	KNO_3	0.5	1.3	(5)/[22]
0.091 ^(f)	$7.4 \cdot 10^9 - 5.5 \cdot 10^{11}$	LaCl_3	0.0058	3.2	(6)/[45]
0.109		BaCl_2	0.05	2.95	
0.176		MgSO_4	0.05	3.4	
0.234		NaCl	0.4	2.65	
0.312				1.95	
0.357				2.75	
0.234	$8.6 \cdot 10^{15}$	BaCl_2	0.05	2.45 (pH 8.9)	(6)/[47]
				2.3 (pH 3.5)	
		NaCl ^(g)	1	2.2 (pH 8.9)	
				2.1 (pH 3.5)	
0.121	$3.31 \cdot 10^8$	KCl	1	1.35 ± 0.05	(7)/[54]
	$6.62 \cdot 10^8$	KCl	1	1.38 ± 0.06	
0.264	$1.90 \cdot 10^8$	KCl	1	1.68 ± 0.05	
	$3.80 \cdot 10^8$	KCl	1	1.68 ± 0.08	
	$7.60 \cdot 10^8$	KCl	1	1.62 ± 0.08	
0.303	$3.05 \cdot 10^8$	KCl	1	2.17 ± 0.08	
	$6.10 \cdot 10^8$	KCl	1	2.30 ± 0.13	
0.378	$1.55 \cdot 10^8$	KCl	1	2.01 ± 0.10	
	$3.10 \cdot 10^8$	KCl	1	2.10 ± 0.04	
	$6.20 \cdot 10^8$	KCl	1	2.06 ± 0.07	
0.460	$9.34 \cdot 10^7$	KCl	1	2.03 ± 0.14	
	$1.87 \cdot 10^8$	KCl	1	1.87 ± 0.12	
0.623	$1.09 \cdot 10^8$	KCl	1	1.85 ± 0.05	
	$2.17 \cdot 10^8$	KCl	1	1.86 ± 0.07	
	$4.34 \cdot 10^8$	KCl	1	1.90 ± 0.08	

continuação. . .

Φ / μm	conc. látex / part cm^{-3}	sal	conc. sal / M	$10^{12} k$ / $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	(método) /[Ref.]
0.126	$1.09 \cdot 10^9$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	10^{-2}	3.70 3.60	(8)/[49]
0.195	$(1.43 \pm 0.05) \cdot 10^9$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.02	3.42 ± 0.25	(9)/[52]
0.52	$5.8 \cdot 10^8$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$2 \cdot 10^{-3}$	2.58	(4)/[55]
0.70	$1.3 \cdot 10^8$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$2 \cdot 10^{-3}$	3.8	
1.00	$3.66 \cdot 10^8$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$2 \cdot 10^{-3}$	3.27	
0.457	$1.3 \cdot 10^{12}$	NaCl	0.4	2	(6)/[46]

métodos: (1) contagem de partícula; (2) turbidimetria; (3) espalhamento de luz a baixo ângulo; (4) ultramicroscopia de fluxo; (5) espalhamento de luz laser de partícula singlete; (6) espectrofotometria stopped-flow; (7) espectroscopia de correlação de fóton; (8) espalhamento de luz; (9) espectroscopia de flutuação de número.

(a) óleo/água; (b) UCAR 40; (c) AgI, 18°C ; (d) AgI, 25°C ; (e) AgI, 45°C ; (f) 20°C ; (g) 15°C .

O ensaio feito à temperatura de 10°C também revelou um valor de k_{11} menor que o esperado. A ccc tende a aumentar com a diminuição da temperatura; porém, este efeito é pequeno, de aproximadamente 20%, não podendo o menor valor de k_{11} ser atribuído à variação da ccc.

Foi observado variação da constante de velocidade com a variação na concentração de látex. A dependência de k_{11} com a concentração da dispersão foi observado por outros autores [52,

56]; porém, a dependência era no sentido inverso ao observado neste trabalho: k_{11} aumentava com aumento da concentração de látex. Muitos autores não detectaram qualquer dependência [45, 50, 54-55].

Hatton [56] aponta como fatores modificadores da constante de velocidade k : 1) as interações viscosas entre as partículas; 2) a polidispersidade do látex original; 3) a polidispersidade do látex em coagulação (agregados); 4) uma atração residual a curta distância (incluída no cálculo de W).

Indubitavelmente a diminuição devida às interações viscosas supera de longe os outros 3 fatores, que tendem a aumentar o valor de k . Hatton observou ainda, que, com concentrações de látex baixas, a concordância dos valores experimentais e teóricos corrigidos é boa, mesmo com aumento da temperatura. Por outro lado, ao se trabalhar com concentração de látex alta, a concordância piora e é agravado bastante com o aumento de temperatura.

Lips e Duckworth [53] propõem uma explicação para esses resultados contraditórios, baseando sua argumentação no fato de se considerar a aproximação de constantes de velocidade de coagulação k_{ij} constantes ou não. Se se as considera constantes, então serão obtidos valores médios, que podem ser dependentes da técnica de medida utilizada. A técnica de stopped-flow deve apresentar menor dependência da concentração sobre a constante de velocidade efetiva, pois o tempo de medida é de tipicamente 0.1 s. A técnica de contagem de partículas, devido ao tempo mais longo para realização da medida, é influenciada pelos processos de ordem maior que não seguem a aproximação de constantes iguais. A técnica de espalhamento de luz convencional situa-se entre estes dois extremos.

No caso deste trabalho, porém, esta explicação não se aplica pois o efeito da diminuição da concentração de látex foi no sentido inverso, ou seja, de aumento de k_{11} .

Já para a coagulação a $T = 333\text{ K}$ ou com $[\text{NaCl}] = 1.0\text{ M}$, a

explicação de Lips é aplicável, uma vez que nestas condições mais enérgicas de coagulação a contribuição de agregação de ordem maior é mais significativa, aumentando o valor da constante de velocidade obtida experimentalmente. Além do mais, não é esperado um aumento da velocidade de coagulação rápida com aumento da concentração de eletrólito, pois a repulsão de dupla camada não é atuante nesta condição. O valor mais alto que o previsto pela teoria de von Smoluchowski observado em uma das duplicatas do ensaio a $T = 333 \text{ K}$ pode ser atribuído à coagulação superficial e nas paredes do vidro.

A constante de Hamaker pode ser calculada a partir de valores da constante de velocidade de coagulação através de cálculos de Honig et al [27], corrigidos para interações viscosas. Contudo, esta não é uma boa maneira de se obter o valor da constante de Hamaker, pois k é quase insensível à variação de A , dobrando-se o valor de A , tem-se um aumento de apenas 10% no valor de k . O valor obtido considerando-se $k = 2.61 \cdot 10^{-12} \text{ part cm}^3 \text{ s}^{-1}$ é de $A = 1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, menor que o valor teórico de $9.50 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, calculado pela teoria de Lifshitz para $h = 0$.

A coagulação do látex de $\Phi_{\text{nom}} = 0.109 \mu\text{m}$ em $\text{NaCl } 0.15 \text{ M}$ resultou numa constante cinética menor, pois trabalhou-se numa região de regime de coagulação irreversível lenta limitada por reação. A razão de estabilidade obtida é de $W \cong 400$. Aumento na concentração de sal acima de 0.30 M provoca aumento significativo na velocidade de coagulação. Em ≈ 20 segundos de coagulação são visíveis coágulos macroscópicos; isso impossibilitou o estudo nas mesmas condições usadas para látex $\Phi_{\text{nom}} = 0.460 \mu\text{m}$.

Vários autores não observaram dependência de k com o tamanho de partícula [45, 50]. A teoria DLVO clássica prevê uma dependência de $-d \log W / d \log c$ com o tamanho de partícula, mas vários estudos experimentais demonstram não haver tal dependência [42-43].

Também com este látex foi observado definição de bandas de

até 5 partículas. O resultado, porém, ficou extremamente prejudicado, devido às diferenças de coeficiente de sedimentação dos agregados serem muito tênues, comprometendo bastante a resolução das bandas. O uso desta técnica com látex pequenos requer outros tipos de gradientes de densidade (por exemplo de $0 < dp / dx < 1$) e/ou centrífugas de maior velocidade.

Um fato interessante observado no trabalho com este látex foi a existência de uma fração que funde ao se coagular e é despolimerizada sob ação do feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão. A fusão de agregados é um mecanismo pelo qual se atinge agregação irreversível.

IV.4 - Curva cinética

A partir das várias varreduras de intensidade de luz espalhada é possível acompanhar a variação da concentração dos diferentes agregados presentes. É possível conhecer a cada instante qual é o maior agregado formado e qual é a distribuição de tamanhos de agregados. A informação acerca dos agregados grandes é de difícil acesso por outras técnicas usadas no estudo de coagulação, como a contagem de partículas, espalhamento de luz e ultramicroscópio de fluxo.

As curvas da Fig. 33 mostram a variação da concentração de alguns agregados: monômero, dímero, tetrâmero e agregados na faixa de 28 a 33 $10^3 S$ e $> 33 \cdot 10^3 S$, correspondentes a 15-20, e > 21 partículas no agregado. O número de partículas no agregado foi calculado a partir do coeficiente de sedimentação obtido e o apresentado na Tabela 16.

Muitos autores conseguiram traçar a evolução temporal de distribuição de agregados [21-22, 28, 55, 58], porém, é limitado a agregados de até 6 partículas.

A técnica utilizada neste trabalho possibilita acompanhar a

evolução temporal para toda a faixa de agregados. Em termos práticos, agregados de poucas partículas não são de grande importância, pois não sedimentam sob gravidade.

A evolução temporal experimental dos agregados de até 4 partículas está desenhada juntamente com a evolução prevista pela teoria de von Smoluchowski (Fig. 34a).

Observa-se que o desaparecimento de monômeros nos estágios iniciais é mais rápido que o teórico; com o decorrer da coagulação o decaimento é menor. As concentrações de dímero, trímero e tetrâmero são sempre maiores que o previsto pela teoria de von Smoluchowski.

A teoria de von Smoluchowski falha por desconsiderar as diferenças nas constantes de velocidade de agregação k_{ij} , e também ignora a reversibilidade da agregação.

Como as constantes de ordem maior são maiores que k_{11} [21-23] o decréscimo de monômero é mais rápido. Assim, também as concentrações de trímero e tetrâmero são maiores devido às maiores constantes de velocidade. O fato da concentração de dímero ser maior que o teórico pode ser explicado pela reversão parcial dos agregados, que aumenta a concentração das espécies de menor número de partículas.

Pode-se dizer que o padrão da evolução temporal não é alterado significativamente. O sistema parece tender a um estado estacionário, como pode ser visto na Fig. 33, no qual as concentrações de monômero, dímero, etc. são diferentes de zero a tempo infinito.

IV.5 - Agregação abaixo da ccc

Ensaio de coagulação abaixo da ccc foram realizados em presença de NaCl nas concentrações $3.0 \cdot 10^{-2}$, $3.0 \cdot 10^{-3}$ e $3.0 \cdot 10^{-4}$ M. As concentrações de látex utilizadas foram as mesmas dos ensaios acima da ccc. Trata-se de uma região em que a coagulação é muito lenta. Os ensaios foram realizados em gradientes de densidade sem

Fig. 48c. Nota-se a ocorrência de agregados muito grandes em coexistência com agregados pequenos, não observado quando a coagulação procede acima da ccc. Esta observação é compatível com o fato de que abaixo da ccc a coagulação é muito mais controlada; a probabilidade dos agregados se reorganizarem é maior pois os tempos de colisão são mais longos e os potenciais atrativos são mais fracos. É esperada a preferência por estruturas de agregados mais compactos.

A amostra mais concentrada de látex mostrou menor grau de agregação que a mais diluída, como já observado para ensaios acima da ccc. Para $[\text{NaCl}] = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ praticamente nenhum material se agregou, mesmo após 5 dias (Fig. 47e, f). Coagulando-se com $[\text{NaCl}] = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ observa-se um certo alargamento de banda, mas pouco significativo (Fig. 47c, d). Trabalhando-se com $\text{NaCl } 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ observa-se ocorrência de coagulação logo no primeiro dia, e ocorre um avanço da agregação pequeno após 5 dias (Fig. 46a, b).

O fato da coagulação atingir logo no primeiro dia um estado que não varia muito para tempos mais longos de agregação (5 e 8 dias) para concentração de sal bem abaixo da ccc ($3 \cdot 10^{-3}$ e $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) é indicativo de que foi atingido um estado estacionário. Essa transição de cinética controlada por reação para uma cinética controlada por equilíbrio, no caso de coagulação muito lenta, foi observada anteriormente por Cornell et al. [32] e Lips e Duckworth [53].

IV.6 - Heterocoagulação

A coagulação da mistura de látex $\bar{\phi}_{\text{nom}} = 0.109 \mu\text{m}$ e $0.460 \mu\text{m}$ em $\text{NaCl } 0.15 \text{ M}$ resultou na formação de heterocoágulos. Nas condições experimentais, o látex de menor diâmetro coagula com velocidade considerável, ao passo que o de maior diâmetro só se encontra parcialmente desestabilizado (Fig. 46c).

Experimentalmente, verificou-se que a desestabilização total do látex de $\Phi_{nom} = 0.460 \mu m$ é induzida pelo látex de $\Phi_{nom} = 0.109 \mu m$; isto é atribuído ao fato deste funcionar como ponte entre as partículas do látex maior. Ambos os látex possuem cargas superficiais de mesmo sinal e poder-se-ia esperar a ocorrência de coagulação seletiva, explorando a diferença nas velocidades de coagulação. Entretanto, para que ocorra coagulação seletiva é necessário que haja uma diferença grande nas velocidades de coagulação.

A coagulação mais fácil do látex negativo de $\Phi_{nom} = 0.460 \mu m$ quando em presença de um látex de potencial negativo menor ($\Phi_{nom} = 0.109 \mu m$, desestabilizado) é uma situação prevista na teoria de duas partículas de potenciais superficiais de mesmo sinal que interagem atrativamente [57, 69-70].

A formação de heterocoágulos é evidenciada pelo adensamento da banda de grandes agregados em detrimento das bandas de pequenos agregados do látex de $\Phi_{nom} = 0.460 \mu m$ (Fig 46). A diferença substancial na densidade destes dois látex (1.0463 e $1.065 g cm^{-3}$) permite comprovar a formação de heterocoágulos. Se houvesse predominância de látex $0.460 \mu m$ no agregado grande a posição de equilíbrio seria mais próxima da densidade de $1.0463 g cm^{-3}$. Isto, porém, não foi observado.

Este resultado sugere que látex que fundam facilmente podem ser usados como uma nova classe de coagulantes, por exemplo no tratamento de água. São de fácil fabricação, baixo custo e apresentam a vantagem de serem facilmente removíveis devido ao seu alto coeficiente de sedimentação.

V - CONCLUSÕES

1 - A combinação das técnicas de centrifugação em gradiente de densidade e espalhamento de luz é eficiente no estudo de coagulação de látex, permitindo a determinação da constante de velocidade e distribuição de tamanho de agregados em diferentes tempos de coagulação.

2 - Mesmo trabalhando em concentrações de NaCl na faixa de 0.30 a 1.0 M, variáveis como a concentração de sal, de látex e temperatura influenciam a cinética de coagulação.

3 - Quanto mais drásticas as condições de coagulação, mais a constante experimental se aproxima da calculada pela teoria de von Smoluchowski, sem necessidade de recorrer a correções devidas às interações viscosas.

4 - Látex de carga superficial pequena pode interagir atrativamente com látex de carga superficial de mesmo sinal, mas maior. O látex desestabilizado atua como ponte na agregação de duas outras partículas estabilizadas e a heterocoagulação ocorre.

5 - A agregação ocorre também abaixo da ccc. É atingido um estado estacionário de agregação, tanto acima como abaixo da ccc, após poucas horas do início da agregação.

6 - É possível determinar os coeficientes de atrito e de difusão de agregados a partir das medidas de coeficiente de sedimentação com erros não muito grandes. Os resultados concordam bem com o modelo de agregados esféricos de Reynolds e Goodwin para agregados de 2 e 3 partículas, melhorando se for feita uma correção no modelo devido ao aumento do número de partículas no agregado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - Sintetizar látex sem a presença de estabilizantes e caracterizá-los para melhor conhecimento das propriedades superficiais. Utilizar estes látex em ensaios de coagulação.
- 2 - Estudar a coagulação em gradientes de densidade de maior resolução.
- 3 - Investigar outros coagulantes (outros eletrólitos, eletrólitos de maior valência, mistura de eletrólitos, polieletrólitos, solventes orgânicos) e comparar a distribuição de agregados em diferentes tempos de coagulação para os diferentes coagulantes.
- 4 - Investigar a morfologia dos agregados formados em diversas condições (acima ou abaixo da ccc, temperaturas variadas, em presença ou não de estabilizantes, etc.) e correlacioná-la às variáveis em questão.
- 5 - Estudar a largura da banda em condições isopícnicas ou não-isopícnicas e relacioná-la ao potencial de interação entre partículas.
- 6 - Investigar outros sistemas coloidais, esféricos e não-esféricos para teste do modelo proposto.

VI - REFERÊNCIAS

- [1] HIEMENZ, Paul C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, 1977.
- [2] VOYUTSKY, S. Colloid Chemistry. Moscow, Mir Publishers, 1978.
- [3] OTTEWILL, R. H. Dispersed systems - recent developments. *Berichte Bunsengesellschaft physikalische Chemie*. 89: 517-525, 1985.
- [4] BLACKLEY, D. C. Latices. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 8. New York, Interscience Publishers, 1985. P. 647-677.
- [5] KLEIN, A. Latex technology. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 14. John Wiley & Sons, 1981.
- [6] HARKINS, William D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of the American Chemical Society*. 69: 1428-1444, 1947.
- [7] ROE, Charles P. Surface chemistry aspects of emulsion polymerization. *Industrial and Engineering Chemistry*. 60 (9): 20-33, 1968.
- [8] SMITH, Wendell V. & EWART, Roswell H. Kinetics of emulsion polymerization. *The Journal of Chemical Physics*. 16 (6): 592-599, 1948.
- [9] BUSCALL, R. & OTTEWILL, R. H. Stability of polymeric latexes. In: BUSCALL, R.; CORNER, T. & STAGEMAN, J. F., editores. *Polymer Colloids*. Netherlands, Elsevier, 1985. P. 141-217.
- [10] GREGORY, John. Fundamentals of flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control*. 19 (3): 185-230, 1989.
- [11] NAPPER, D. H. Polymeric stabilization. In: GOODWIN, J. W., editor. *Colloidal Dispersions*. The Royal Society of Chemistry, London, 1982. P. 99-128.
- [12] ISRAELACHVILI, Jacob. Solvation forces and liquid structure, as probed by direct forces measurements. *Accounts of Chemical Research*. 20: 415-421, 1987.

- [13] KRUYT, H. R., editor. Colloid Science. Elsevier, 1949.
- [14] ADAMCZYK, Z.; CZARNECKI, J. & WARSZYNSKI, P. The effect of fluctuations of the energy barrier on colloid stability. Journal of the Colloid and Interface Science. 106 (2): 299-306, 1985.
- [15] CZARNECKI, J. Comments on the applicability of the DLVO theory under dynamic conditions. Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig. 266 (6): 1116-1120, 1985.
- [16] JAPAO. JP 0104,281 [8904,281] (Cl B05D7/24). 09 Jan 1989. Spraying of surface with anionic polymer dispersion and polyvalent metal salt solution to form dense coating. JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD. MIYAMOTO, Masahiro; KASAI, Kiyoshi & TADENUMA, Hiroshi. Appl 87/156,587; 25 Jun 1987. Chemical Abstracts 100: P233307k.
- [17] FRANÇA. FR 2,608,162 (Cl C08j3/20). 17 Jun 1988. Preparation of solidified elastomer particles for use in mouldings. ROQUETTE FRERES S.A. GOSSET, Serge. Appl 86/17,496; 15 Dec 1986. Chemical Abstracts 100: P40350k.
- [18] UTRACKI, Lechoslaw A. The mechanical stability of synthetic polymer latexes. Journal of the Colloid and Interface Science. 42 (1): 185-197, 1973.
- [19] LOWRY, Vern et alii. Kinetics of agitation-induced coagulation of high-solid latexes. Journal of Colloid and Interface Science. 112 (2): 521-529, 1986.
- [20] VON SMOLUCHOWSKI, M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie. 92: 129-168, 1917.
- [21] CAHILL, J. et alii. Size distribution of aggregates in flocculating dispersions. Journal of Colloid and Interface Science. 117 (2): 406-414, 1987.
- [22] GEDAN, Hellfried et alii. Rapid coagulation of polystyrene particles investigated by single-particle laser light scattering. Colloids and Surfaces. 11: 199-207, 1984.
- [23] HIGUCHI, W. I. et alii. Kinetics of rapid aggregation in suspensions. Journal of Pharmaceutical Science. 52 (1): 49-54,

1963.

- [24] FUCHS, N. Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. *Zeitschrift der Physik*. 89: 736-743, 1934.
- [25] DERJAGUIN, B. V. Colloid Stability. *Discussions of the Faraday Society*. 42: 317, 1966.
- [26] SPIELMAN, Lloyd A. Viscous interactions in brownian coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 33 (4): 562-571, 1970.
- [27] HONIG, E. P.; ROEBERSEN, G. J. & WIERSEMA, P. H. Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 36 (1): 97-109, 1971.
- [28] BOWEN, Mark Stander; BROIDE, Michael Lynn & COHEN, Richard Jonathan. Temporal evolution of the cluster size distribution during brownian coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 105 (2): 617-627, 1985.
- [29] COHEN, Richard J. & BENEDEK, George B. Equilibrium and kinetic theory of polymerization and the sol-gel transition. *Journal of Physical Chemistry*. 86: 3696-3714, 1982.
- [30] FRENS, G. & OVERBEEK, J. Th. G. Repeptization of AgI flocs. *Journal of Colloid and Interface Science*. 36 (2): 286-288, 1971.
- [31] FRENS, G. & OVERBEEK, J. Th. G. Repeptization and the theory of electrostatic colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 38(2): 376-387, 1972.
- [32] CORNELL, R. M.; GOODWIN, J. W. & OTTEWILL, R. H. Direct microscopic studies of particle motion in stable dispersions and in floccules. *Journal of Colloid and Interface Science*. 71 (2): 254-266, 1979.
- [33] REYNOLDS, Paul A. & GOODWIN James W. The aggregation of large polystyrene latex particles. *Colloids and Surfaces*. 23: 273-299, 1987.
- [34] JEFFREY, G. C. & OTTEWILL, R. H. Reversible aggregation Part I. Reversible flocculation monitored by turbidimetric

- measurements. *Colloid and Polymer Science*. 266: 173-179, 1988.
- [35] MEAKIN, Paul. Fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*. 28: 249-331, 1988.
- [36] MAJOLINO, D. et alii. Elastic and quasielastic light-scattering studies of the aggregation phenomena in water solutions of polystyrene particles. *Physical Review A*. 40 (8): 4665-4674, 1989.
- [37] CAMETTI, C.; CODASTEFANO, P. & TARTAGLIA, P. Light-scattering measurements of slow aggregation in colloids: deviations from asymptotic time scaling. *Physical Review A*. 36 (10): 4916-4921, 1987.
- [38] CAMETTI, C.; CODASTEFANO, P. & TARTAGLIA, P. Aggregation kinetics in model colloidal systems: a light scattering study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 131 (2): 409-422, 1989.
- [39] VON SCHULTHEISS, Gustav K. & BENEDEK, George B., DE BLOIS, Ralph W. Experimental measurements of the temporal evolution of cluster size distributions for high-functionality antigens cross-linked by antibody. *Macromolecules*. 16: 434-440, 1983.
- [40] MATTHEWS, B. A. & RHODES, C. T. Use of the Coulter counter and a digital computer for the evaluation of stability ratios in flocculating monodisperse systems. *Journal of Pharmaceutical Science*. 57 (4): 557-563, 1968.
- [41] SWIFT, David L. & FRIEDLANDER S. K. The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow. *Journal of Colloid Science*. 19: 621-647, 1964.
- [42] OTTEWILL, R. H. & RASTOGI, M. C. The stability of hydrophobic sols in the presence of surface-active agents. *Transactions of the Faraday Society*. 56: 866-879, 1960.
- [43] WATTILON, A. & JOSEPH-PETIT, A. M. Interactions between spherical particles of monodisperse polystyrene latices. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 65: 143-153, 1978.
- [44] OTTEWILL, R. H. & SHAW, J. N. Stability of monodisperse polystyrene latex dispersions of various sizes. *Discussions of the*

Faraday Society. 42: 154-163, 1966.

[45] LICHTENBELT, J. W. Th.; PATHMAMANOHRAN, C. & WIERSEMA, P. H. Rapid coagulation of polystyrene latex in a stopped-flow spectrophotometer. Journal of Colloid and Interface Science. 49 (2): 281-285, 1974.

[46] TAMAI, Hisashi; FUJII, Akiharu & SUZAWA, Toshiro. Colloidal stability of polymer latices coated with bovin serum albumine. Journal of Colloid and Interface Science. 118 (1): 176-181, 1987.

[47] VAN DER SCHEER, At; TANKE, Marcel A. & SMOLDERS, Cees A. Influence of adsorbed proteins on the stability of polystyrene latex particles. Faraday Discussions of the Chemical Society. 65: 264-287, 1978.

[48] BENOIT, Henri et alii. Diffusion de la lumière par des particules agrégats en suspension dans un liquide. Journal de Chimie Physique. 59: 889-895, 1962.

[49] LIPS, A.; SMART, C. & WILLIS, E. Light scattering studies on a coagulating polystyrene latex. Transactions of the Faraday Society. 67: 2979-2988, 1971.

[50] LIPS, A. & WILLIS, E. Low angle light scattering technique for the study of coagulation. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I. 69: 1226-1236, 1973.

[51] GUINNUP, David E. & SCHULTZ, Jerome S. Investigation of aggregation kinetics via laser light scattering. Journal of Physical Chemistry. 90: 3282-3288, 1986.

[52] RARITY, J. G. & RANDLE, K. J. Measurements of coagulation rate constants using number-fluctuation spectroscopy. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I. 81: 285-298, 1985.

[53] LIPS, Alexander & DUCKWORTH, Ralph M. Combined study of coagulation kinetics and close-range aggregate structure. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I. 84 (4): 1223-1242, 1988.

[54] HERRINGTON, Thelma M. & MIDMORE, Brian R. Determination of rate constants for the rapid coagulation of polystyrene

microspheres using photon correlation spectroscopy. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I. 85 (10): 3529-3536, 1989.

[55] CAHILL, J. et alii. Aggregate size distribution in flocculating dispersions. Colloids and Surfaces. 18: 189-205, 1986.

[56] HATTON, William; MCFADYEN, Peter & SMITH, Alec L. Rapid flocculation rates of polystyrene dispersions. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I. 70: 655-660, 1974.

[57] CUMMINS, P. G. et alii. Size distributions measurements of nonaggregating and aggregating dispersions using a modified flow ultramicroscope. Journal of Colloid and Interface Science. 92 (1): 191-197, 1983.

[58] BROIDE, M. L. & COHEN, R. J. Cluster size distributions during salt-induced coagulation of polystyrene microspheres. Materials Research Society Symposium on Fractal Aspects of Materials. December 2-5, 1986, 1-3.

[59] KITANO, Hiromi et alii. Direct examination of chemical kinetics laws by visual imagery. 3. Association of latex particles modified with antigens and antibodies. Journal of the American Chemical Society. 109: 7608-7612, 1987.

[60] HOGG, R.; HEALY, T. W. & FUERSTENAU, D. W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. Transactions of the Faraday Society. 66: 1638-1651, 1970.

[61] WIESE, G. R. & HEALY, T. W. Effect of particle size on colloid stability. Transactions of the Faraday Society. 66: 490-499, 1970.

[62] PUGH, R. J. & KITCHENER, J. A. Theory of selective coagulation in mixed colloidal suspensions. Journal of Colloid and Interface Science. 35 (4): 656-664, 1971.

[63] FREY, Emmo & LAGALY, Gerhard. Selective coagulation in mixed colloidal suspensions. Journal of Colloid and Interface Science. 70 (1): 46-55, 1979.

- [64] PUGH, R. J. & KITCHENER, J. A. Experimental confirmation of selective coagulation in mixed colloidal suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 38 (3): 656-657, 1972.
- [65] HARDING, Derek R. Heterocoagulation in mixed dispersions - Effect of particle size, size ratio, relative concentration, and surface potential of colloidal components. *Journal of Colloid and Interface Science*. 40 (2): 164-173, 1972.
- [66] HOMOLA, A. & JAMES, R. O. Preparation and characterization of amphoteric polystyrene latexes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 59 (1): 123-134, 1977.
- [67] JAMES, Robert O.; HOMOLA, Andrew & HEALY, Thomas W. Heterocoagulation of amphoteric latex colloids. *Journal of Chemical Society Faraday I*. 73: 1436-1445, 1977.
- [68] HEALY, Thomas A. et alii. Coagulation of amphoteric latex colloids: reversibility and specific ion effects. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 65: 156-163, 1978.
- [69] USUI, S. Interaction of electrical double layers at constant surface charge. *Journal of Colloid and Interface Science*. 44 (1): 107-113, 1973.
- [70] BAROUCH, Eytan; MATIJEVIC, Egon & WRIGHT, Thomas H. Double-layer interactions of unlike spheres. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I*. 81: 1819-1832, 1985.
- [71] PRICE, C. A. *Centrifugation in Density Gradients*. Academic Press, 1982.
- [72] VAN HOLDE, Kensal Edward. *Bioquímica Física*. Edgard Blucher, São Paulo, 1975.
- [73] WALLACE, Thomas P. et alii. Size distribution analysis of polymer latex systems via combination of light scattering and ultracentrifugation techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*. 51 (2): 283-291, 1975.
- [74] MACHTLE, W. Schnelle dynamische $H_2O/Percoll$ -Dichtgradienten für Mikropartikel in der analytischen Ultrazentrifuge. *Colloid and Polymer Science*. 265: 270-282, 1984.

- [75] LANGE, H. Schnelle Dichtgradienten-Zentrifugation dispergierter Teilchen. Colloid and Polymer Science. 258: 1077-1085, 1978.
- [76] BONT, W. S.; HOF, H. P. & DE VRIES, M. Sedimentation analysis of latex spheres and gold sols. Colloid and Polymer Science. 257: 656-662, 1979.
- [77] COSTA, Maria Célia Pires & GALEMBECK, Fernando. Polystyrene latex fractionation and particle size determination: the use of density gradients in a low-speed centrifuge. Colloids and Surfaces. 33: 175-184, 1988.
- [78] CANN, John R. Interacting Macromolecules. Academic Press, 1970.
- [79] VAN DE HULST, H. C. Light Scattering by Small Particles. Dover Publications, New York, 1981.
- [80] KERKER, M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. Academic Press, New York, 1969.
- [81] RAVEY, J. C. The form-anisotropy in light scattering: experimental study of the validity of the Rayleigh-Gans-Debye type approximation. Journal of Polymer Science, Polymer Symposia. 61: 129-138, 1977.
- [82] BLUMER, Hans. Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischen Kugeln. Zeitschrift für Physik. 38: 304-328, 1926.
- [83] ASHLEY, Louis E. & COBB, Carolus M. Single particle scattering functions for latex spheres in water. Journal of the Optical Society of America. 48 (4): 261-268, 1958.
- [84] BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E. M. editor. Polymer Handbook. 2nd ed. Wiley-Interscience, 1975.
- [85] MENDENHALL, William & SCHEAFFER, Richard L. Mathematical Statistics with Applications. Duxbury Press, Massachusetts, 1973.
- [86] International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. vol III, 1st ed., McGraw-Hill, 1928.
- [87] CRC Handbook of Chemistry and Physics. WEAST, Robert C., editor. 60th ed., Florida, CRC Press, 1979.

[88] REYNOLDS, Paul A. & GOODWIN, James W. Direct measurements of the translational diffusion coefficients of aggregated polystyrene latex particles. *Colloids and Surfaces*. 11: 145-154, 1984.