

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**

**“HETEROCOAGULAÇÃO ENTRE CRISOTILA
E LÁTEX DE POLIESTIRENO”**

Tese de Doutorado

Atílio de Oliveira Cardoso
Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes

Junho de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

C179h	Cardoso, Atilio de Oliveira. Heterocoagulação entre crisotila e látex de poliestireno / Atilio de Oliveira Cardoso. -- Campinas, SP: [s.n], 2007. Orientadora: Inés Joeques. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Heterocoagulação. 2. Estabilidade coloidal. 3. Teoria DLVO. I. Joeques, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Heterocoagulation of chrysotile with polystyrene latex

Palavras-chaves em inglês: Heterocoagulation, Colloidal stability, DLVO theory

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Inés Joeques (orientadora), Miguel Jafelicci Junior (UNESP-IQ), Pedro Kunihiro Kiyohara (USP-IF), Fred Yukio Fujiwara (UNICAMP-IQ), Pedro Luiz Onófrio Volpe (UNICAMP-IQ)

Data de defesa: 26/06/2007

*À minha esposa Magda,
aos meus filhos João e Daniel,
e à minha cunhada Mônica*

*Ao meu pai João
e à minha mãe Sebastiana*

*Aos meus irmãos Américo, Airton e Paulo
e às minhas irmãs Maria, Terezinha e Isabel*

AGRADECIMENTOS

Inés, muito obrigado! Não esquecerei seus elogios, sua humanidade e seu otimismo nas horas difíceis.

Nada me faltou durante o trabalho e a convivência com as pessoas deste grupo de pesquisa. Em muitos momentos, acredito, recebi mais que o merecido. Carla, Maria Alice, Carol, Nádia, Adriana, Soraya, Ana Luisa, Flávia, Paula, Rita, Iara, Chris, Ercília, Di, Aline, Flávio, Willians, Wilsson(Jão), Euler, Antonio, Adriano, Nelson, Maurício, Jonathan, muito obrigado!

Bel, André, Rose, Toninho e Everaldo, agradeço a vocês e aos demais funcionários do IQ.

Prof. Pedro Faria, muito obrigado pelas aulas que me ajudaram a continuar como estudante de química.

Agradeço a todos o professores do IQ-Unicamp.

Agradeço à CAPES, pelo auxílio financeiro.

Agradeço à SAMA pelas variadas formas com que contribuiu para este e outros estudos sobre propriedades de crisotila.

ATÍLIO DE OLIVEIRA CARDOSO

Mestrado em Química (área de Físico-Química) concluído em 18/05/1998.

“Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos”. Unicamp, Instituto de Química. Orientação: Prof. Dr. Fernando Galembeck.

Licenciatura em Química concluída em 1993, Unicamp, Instituto de Química

ATIVIDADES EM EMPRESAS E LABORATÓRIOS DE PESQUISA

GRUPO DE PESQUISA EM FÍSICO-QUÍMICA APLICADA, coordenado pela Profa. Dra. Inés Joeques. 1998-2002

Execução de análises físico-químicas requeridas por empresas privadas:

Determinação de cloreto em espuma rígida de poliuretano.

Análise qualitativa e quantitativa de veda-roscas líquido à base de poli acetato de vinila.

Determinação de propriedades mecânicas de elastômeros.

Obtenção experimental de curvas de pressão de vapor de resíduos industriais de natureza orgânica e inorgânica.

Determinação de propriedades físicas de amostras de PET, dentre as quais: peso molecular, ponto de fusão, densidade aparente e específica e calor de mistura com água.

LABORATÓRIO DE FÍSICO-QUÍMICA, UNICAMP, coordenado pelo Prof. Dr. Fernando Galembeck. 1995-1998

Obtenção e caracterização (FTIR e RMN¹H) de dispersões aquosas de poliestireno e poli metil-metacrilato, obtidas pela técnica de polimerização em emulsão aquosa.

Determinação de potencial zeta de partículas coloidais

Determinação e tamanho médio de partículas coloidais usando microscopia eletrônica de varredura.

Determinação de temperatura de transição vítrea de polímeros usando calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Análise de distribuição de composição química de polímeros usando espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN ¹H)

DETERLIMP – Campinas-SP 2002-2005

Formulação de adesivo sintético à base de poliacetato de vinila e adesivo vegetal à base de dextrina

Síntese de polímero aniônico, com finalidade de espessante em meio básico.

Sulfonação de alquil-benzeno linear, para produção de surfactante aniônico.

Elaboração de documentação e manual de boas práticas de fabricação para legalização das atividades da empresa perante a ANVISA.

USINA MOEMA – AÇÚCAR E ÁLCOOL - Orindiúva-SP JAN 1994 – AGO 1994

Supervisão de análise de qualidade da matéria-prima, eficiência de processo e qualidade do produto acabado.

Desenvolvimento e aprimoramento de amostradores de fluxo contínuo.

Análise e correção de dureza de água para caldeira usando resina de troca iônica.

Implantação de métodos instrumentais de análise, usando espectroscopia de absorção no infravermelho próximo (FTIR-near), para controle de processo de obtenção de etanol e sacarose, a partir de cana de açúcar.

COMUNICAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

"Síntese e caracterização de látex copolimérico de poli(estireno-co-metacrilato de butila)." André Herzog, Atílio Cardoso, João Pedro Zimmermann e Fernando Galembeck; 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Caxambú MG, 1992.

"Caracterização de látex por centrifugação em gradiente de densidade." José Machado Moita Neto, André Luiz Herzog Cardoso, Ana Paula Testa, Atílio Cardoso e Fernando Galembeck" 10º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais (CBCIMAT), Águas de Lindóia SP, 1992

"Heterogeneidade química em látex copolímeros de poli(estireno-co-(metacrilato de butila))." André Herzog, Atílio Cardoso e Fernando Galembeck, 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Caxambú MG, 1993.

Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos. Uma aplicação do Número de Débora." Atílio de Oliveira Cardoso e Fernando Galembeck, 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas MG, 1996.

PUBLICAÇÕES

"Obtenção e caracterização de látex poliméricos." André Luiz Herzog Cardoso, Atílio Cardoso e Fernando Galembeck. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Ano II, N° 3, 1992.

"Chemical Heterogeneity in Poly(styrene-co-(butyl methacrylate). Copolymer Latexes Prepared Using Different Monomer Addition Modes. A Study by Isopycnic Centrifugation in Density Gradient." André Herzog, José Machado Moita Neto, Atílio de Oliveira Cardoso e Fernando Galembeck. *Colloid & Polymer Science*, **275**(3), 244-249, 1997.

"A New Factor in Colloidal Stability: Latex Stabilization by Polymer Swelling Solvents" Atílio de Oliveira Cardoso and Fernando Galembeck. *Journal of Colloid and Interface Science*, **182**, 614-616, 1996.

"Polymer Latex Stability Modification by Exposure to Hydrophobic Solvents". Atílio de Oliveira Cardoso and Fernando Galembeck. *Journal of Colloid and Interface Science*, **204**, 16-23, 1998.

RESUMO

Heterocoagulação entre Crisotila e Látex de Poliestireno

Crisotila é um silicato de magnésio de hábito fibroso, com fórmula ideal $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ e estrutura 1:1, intercalando camada tetraédrica de tridimita (sílica) com camada octaédrica de hidróxido de magnésio (brucita). Para haver coordenação entre os planos de tridimita e brucita as bicamadas se curvam e se enrolam sobre si mesmas, formando fibrilas cilíndricas com superfície constituída de brucita. As fibrilas se agregam dando origem a fibras que em meio aquoso, sob extensa faixa de pH, possuem potencial zeta positivo, em razão de haver cátions magnésio na superfície, originados por dissociação de ânions hidroxila, o que ocasiona pH de equilíbrio igual a 8,5. Apesar do potencial zeta essencialmente positivo, crisotila é um material sobre o qual aderem, espontaneamente, e em grande quantidade, materiais particulados de natureza negativa ou positiva. Visando compreender as causas do fenômeno, partículas de látex de poliestireno, com superfície negativa, PS-, e positiva, PS+, foram sintetizadas em meio aquoso, na ausência de surfactantes, e utilizadas em experimentos de heterocoagulação com crisotila, variando: **i**) o grau de desfibrilamento da crisotila, em meio aquoso, através de ação mecânica e através de hidrofobicidade causada por metilação da superfície das fibras usando $Si(CH_3)_2Cl_2$; **ii**) o potencial zeta de crisotila através de lavagem com HCl, variação do pH do meio de dispersão usando NaOH e lavagem com solução aquosa de silicato de sódio; **iii**) a quantidade adicionada de partículas de poliestireno por mg de crisotila; **iv**) o potencial zeta das partículas de poliestireno através da adsorção de surfactante catiônico brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB). Resultados de análise microscópica via MEV mostraram que a formação de heterocoágulos ocorre preferencialmente sobre fibras de crisotila mais finas e portanto flexíveis, havendo expressiva formação de homocoágulos de látex a partir de aproximadamente 10^9 partículas por mg de crisotila. De acordo com resultados de medidas de densidade óptica residual de sobrenadantes, os procedimentos que diminuem o grau de desfibrilamento e o potencial zeta de crisotila diminuem a velocidade inicial de formação de heterocoágulos com partículas de PS-. A adsorção de CTAB inibe a adesão de partículas PS- e não interfere na adesão de partículas PS+ sobre crisotila. A heterocoagulação de látex PS- é completamente revertida com a adição de silicato de sódio ao meio de dispersão. Em meio aquoso, silicato de sódio extrai impurezas da crisotila, detectadas por aumento da densidade óptica do meio de dispersão. Partículas de látex PS+ praticamente não aderem sobre crisotila lavada com silicato de sódio. Os resultados indicam que a adesão de partículas negativas sobre crisotila ocorre preferencialmente sobre sítios positivos oriundos de magnésio dissociado de hidroxila, enquanto a adesão de partículas positivas ocorre sobre sítios negativos, ocasionados pela pré-adesão de impurezas durante a etapa de lavagem da crisotila com água. A densidade superficial de sítios positivos é significativa em fibras mais finas e flexíveis, sobre as quais a heterocoagulação ocorre preferencialmente. Sugere-se que a homocoagulação seja dependente principalmente da mobilidade de heterocoágulos pré-formados, que sob agitação do sistema colidem entre si com energia mecânica suficiente para causar a adesão entre as partículas de látex.

*Abstract***Heterocoagulation of Chrysotile with Polystyrene Latex**

Chrysotile is a magnesium silicate with fibrous habit and ideal formula $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$, having 1:1 layered structure of tetrahedral tridimite (silicate) with octahedral brucite (magnesium hydroxide). The layers are curved and rolled, resulting in cylindrical fibrils with brucite in the external surface and tridimite in the hollow internal surface. The fibrils aggregate giving rise to bundles, or fibers, which have a positive zeta-potential in aqueous medium. This results from the Mg^{2+} occurrence after dissociation of the surface hydroxyl groups. Despite its positive zeta potential, the surface of chrysotile attaches colloidal particles of negative or positive nature. Aiming to understand this phenomenon, polystyrene latex particles, with negative (PS-) and positive (PS+) surface charge, were synthesized in aqueous solution, in the absence of surfactants, and used in experiments of heterocoagulation with chrysotile. The aggregation of the fibers was controlled through mechanical action or improved hydrophobicity by methylation of the surface using $Si(CH_3)_2Cl_2$. The zeta potential of chrysotile was modified by washing with HCl or adding NaOH or sodium silicate aqueous solution. The amount of polystyrene particles was varied and its surface charge adjusted adding cetyl trimethylammonium bromide cationic surfactant (CTAB). Results of microscopic analysis (MEV) showed that the formation of heteroaggregates occurs preferentially on disaggregated fibers, or fibrils, which are the most flexible. Also, an expressive quantity of homoaggregates of latex with approximately 10^9 particles/mg of chrysotile are formed. According with the results of optical density of the supernatants, procedures that reduce the disaggregation and the zeta-potential of chrysotile decrease the initial rate of formation of heteroaggregates with particles of PS-. The adsorption of CTAB inhibits the adhesion of PS- particles and does not interfere in the adhesion of PS+ particles on chrysotile. The heterocoagulation of PS- latex is completely reverted with the addition of sodium silicate to the dispersion. In aqueous suspension, sodium silicate removes impurities of the chrysotile surface, as detected by the increase in the optical density of the dispersion. Particles of PS+ latex practically will not attach on chrysotile washed with sodium silicate. The results indicate that the adhesion of negative particles on chrysotile occurs preferentially at positive surface sites, while the adhesion of positive particles occurs at the negative surface sites, probably caused by the pre-adhesion of impurities on the chrysotile when washing with water. The surface density of positive sites is more significant in flexible and disaggregated fibers, on which the heterocoagulation occurs preferentially. The homoaggregation of the latex particles seems to be dependent mainly on the mobility of the pre-formed heteroaggregates, which, under stirring, collide among themselves with enough mechanical energy to cause the adhesion between the latex particles.

Lista de tabelas

<i>tabela I</i>	<i>Reagentes utilizados na síntese dos látex PS- e PS+.....</i>	<i>26</i>
<i>tabela II</i>	<i>Diâmetro de partícula, % de sólidos, pH e concentração crítica de coagulação(NaCl) dos látex PS+ e PS-.....</i>	<i>38</i>
<i>tabela III</i>	<i>Heterocoagulação de crisotila com látex PS- ($2,25 \cdot 10^9$ partículas/mg de fibra). Densidades ópticas ($\lambda = 700$ nm) de sobrenadantes após 96 horas de adicionado o látex sobre a crisotila, com agitação vigorosa por 5 segundos.....</i>	<i>43</i>
<i>tabela IV</i>	<i>Heterocoagulação de látex PS- com crisotila ($5 \cdot 10^8$ partículas/mg de fibra), sob agitação branda seguida de repouso. Densidades ópticas ($\lambda = 600$ nm) de sobrenadantes após 1 e 15 dias de efetuada a mistura. Massa de crisotila = 100 mg, temperatura = 25 °C.....</i>	<i>45</i>
<i>tabela V</i>	<i>Heterocoagulação de crisotila L com látex PS+ ($1,3 \cdot 10^{10}$ partículas) com e sem CTAB, em 10mL de meio de dispersão com 10^{-3} mol.L de KCl. Após adicionar a crisotila (15 mg) o sistema foi agitado por 5 minutos para depois medir a densidade óptica.....</i>	<i>51</i>
<i>tabela VI</i>	<i>Expectativas de magnitudes de potencial zeta de regiões da superfície da crisotila em função do tratamento recebido pela amostra de crisotila, e em função do pH do meio de dispersão.....</i>	<i>67</i>

Lista de figuras

- figura 1 Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern. Os potenciais elétricos na superfície da partícula (ψ_0) e na superfície de cisalhamento são diferentes, sendo este último denominado por potencial zeta (ζ)..... 6
- figura 2 Duas superfícies iguais, negativamente carregadas, com densidade de carga elétrica superficial σ , separadas por água através de uma distância D . Entre as superfícies há apenas contra-íon, que delas se dissociaram. A parte inferior da figura esquematiza a variação do potencial eletrostático (ψ_x) e da densidade numérica de íons (ρ_x) em função de x 8
- figura 3 Energia de interação entre duas partículas esféricas e idênticas. V_A e V_R obtidos a partir da equação 24 e da 25, respectivamente. $A = 3.10^{-20}$ J, $\zeta = -40$ mV, $r_1 = r_2 = 100$ nm, concentração de eletrólito 1:1 = 0,03 mol.l⁻¹, $T = 298$ K..... 16
- figura 4 Estrutura cristalina da crisotila, na qual uma camada de brucita se sobrepõe a uma camada de tridimita. 19
- figura 5 Em razão da dimensão dos octaedros de brucita, a bicamada tende a enrolar-se sobre si própria, originando fibrilas cilíndricas..... 20
- figura 6 (i) Formação de radicais livres a partir de persulfato de potássio e (ii) início de polimerização de moléculas de estireno. Ânions sulfato são covalentemente ligados à extremidade de uma cadeia polimérica, e conferem cargas negativas à superfície das partículas de poliestireno formadas. 27
- figura 7 (i) Formação de radicais livres e (ii) início de polimerização de moléculas de estireno. Os grupos nitrila são covalentemente ligados à extremidade de uma cadeia, e quando protonados conferem cargas positivas à superfície das partículas de poliestireno formadas..... 28
- figura 8 - Diagrama de procedimentos para obtenção de crisotila lavada com água (L), crisotila lavada com água e tratada com HCl (L/pH4, L/pH3 e L/pH1,5), crisotila lavada com água e metilada (L/M), e crisotila lavada com água, tratada com HCl e metilada (L/pH1,5/M)..... 30
- figura 9 Possíveis produtos da reação química entre crisotila e dicloro-dimetil-silano na ausência e na presença de água..... 31
- figura 10 Partículas de látex visualizadas através de microscopia eletrônica de varredura. (a) látex PS- e (b) látex PS+ 38
- figura 11 Fibras de crisotila L e L/M em contato com água, etanol e diclorometano. Observa-se que as fibras da crisotila metilada tendem a se agregar quando em contato com água. 40
- figura 12 Fibras de crisotila L/pH1,5 e L/pH1,5/M em contato com água, etanol e diclorometano. Observa-se que as fibras da crisotila tratada com HCl e metilada se agregam quando em contato com água. 41
- figura 13 Heterocoagulação de látex PS- com crisotila L (9.10^8 partículas/mg), sem agitação. Densidades ópticas de sobrenadante em função do tempo. (O) sem crisotila; (Δ) crisotila não desfibrilada; () crisotila desfibrilada. Massa de crisotila = 100 mg..... 44
- figura 14 (a) Heterocoágulos obtidos pela mistura de 10 mg de crisotila L e $4,6 \times 10^9$ partículas de látex PS- em 10 mL de água destilada, resultando $4,6 \cdot 10^8$ partículas por mg de crisotila. (b) Heterocoágulos pela mistura de 100 mg de crisotila L/pH1,5/M com $5 \cdot 10^{10}$ partículas de látex PS-, em 20 mL de água destilada, resultando $5 \cdot 10^8$ partículas por mg de crisotila. Ensaio sob agitação, 25 °C. 47
- figura 15 Heterocoágulos obtidos pela mistura de 10 mg de crisotila L com (a) $9,2 \times 10^9$ e (b) $1,8 \times 10^{10}$ partículas de látex PS- em 10 mL de meio de dispersão, resultando $9,2 \cdot 10^8$ e $1,8 \cdot 10^9$ partículas por mg de crisotila. Ensaio sob agitação, 25 °C. 48
- figura 16 Heterocoágulos obtidos pela mistura) de 10 mg de crisotila L com (a) $1,8 \times 10^{10}$ partículas e (b) $3,7 \times 10^{10}$ partículas de látex PS- em 10 mL de meio de dispersão, resultando $1,8 \cdot 10^9$ e $3,7 \cdot 10^9$ partículas por mg de crisotila. Em (b) as partículas foram adicionadas em 8 frações consecutivas, contendo cada uma cerca de $4,6 \times 10^9$ partículas. Ensaio sob agitação, 25 °C..... 49
- figura 17-Densidade residual do sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada sobre dispersões de látex PS- com concentração de CTAB variável. (●) 0,0, (Δ) 3×10^{-5} , (×) $3,9 \times 10^{-5}$, () $4,7 \times 10^{-5}$ e (○) $6,3 \times 10^{-5}$ mol/L. A cada adição de crisotila ($\cong 15$ mg), o sistema foi agitado por 5 minutos para depois registrar a densidade óptica. Meio de dispersão com 10^{-3} mol/L de KCl. 51

- figura 18- (○) densidade óptica de sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada sobre dispersão de látex PS-($4,6 \cdot 10^9$ partículas) contendo ânions silicato (0,47 g/L). (●) Densidade óptica dos sobrenadantes nos tubos de ensaio mostrados na figura 19. 53
- figura 19- Reversibilidade da heterocoagulação entre látex PS- e crisotila L, através da adição de silicato de sódio. O mesmo tubo de ensaio foi fotografado em três situações diferentes: (1) dispersão de látex PS-($4,6 \cdot 10^9$ partículas), (2) heterocoagulação provocada pela adição de 20 mg de crisotila L, (3) heterocoagulação revertida pela adição de ânions silicato(0,47 g/L). A densidade óptica de cada sobrenadante pode ser lida no gráfico exibido pela figura 18, seguindo a curva demarcada por símbolos circulares cheios. 53
- figura 20- Comparação entre: (**esquerda**)-sobrenadante de crisotila L (100 mg) dispersa em 10 mL de água destilada; (**direita**)-sobrenadante de crisotila L (100 mg) dispersa em 10 mL de solução aquosa de silicato de sódio(7,5 g/L). 54
- figura 21- (a) (direita) Heterocoagulação de látex PS- ($3 \cdot 10^9$ partículas) com crisotila L (15 mg) lavada com silicato de sódio. O tubo à esquerda não contém crisotila e é usado como controle. (b) (direita) Heterocoagulação de látex PS+ ($1,3 \cdot 10^{10}$ partículas) com crisotila L (15 mg) lavada com silicato de sódio. O tubo à esquerda não contém crisotila e é usado como controle. 55
- figura 22 (o) V_A (●) V_R , e (-) V_T entre esferas de PS- e crisotila (CRIS), sob concentração de eletrólito 1:1 igual a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, temperatura de 298 K e constante de Hamaker (A_{123})= $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ 61
- figura 23 (●) V_R , (o) V_A e (-) V_T entre esfera de poliestireno(PS) e esfera de crisotila(CRIS), separadas por meio aquoso com $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de eletrólito inerte 1:1, sob temperatura de 298K. Foi usado um valor para a constante Hamaker A_{123} = $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Com a relação de tamanho entre as esferas tenta-se simular, qualitativamente, a interação atrativa entre uma partícula do látex e uma fibra flexível de crisotila. 63
- figura 24 Filamentos, constituídos de queratina, extraídos do pata de uma lagartixa. Cada milímetro quadrado contém cerca de 5.000 filamentos. 64
- figura 25- Heterocoagulação entre partículas de látex PS- e filamentos de queratina extraídos da pata de uma lagartixa. 65
- figura 26 (●) V_R , (o) V_A e (-) V_T entre esferas de PS- e crisotila(CRIS), separadas por meio aquoso com $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de eletrólito 1:1, sob temperatura de 298K. Constante de Hamaker A_{123} = $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ 66
- figura 27 (●) V_R , (o) V_A e (-) V_T entre esferas de PS+ e esfera de crisotila, separadas por meio aquoso contendo eletrólito 1:1 nas concentrações: **a-** $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, **b-** $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sob temperatura de 298K. Constante de Hamaker A_{123} = $1,6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ 69
- figura 28 Variação do (-) potencial elétrico e da concentração de íons (o) K^+ e (●) Cl^- em função da distância a uma superfície positiva ($0,014 \text{ C/m}^2$), em meio contendo 10^{-3} mol/L de eletrólito 1:1, sob 298K. O potencial de superfície ($\psi_0=105 \text{ mV}$) foi calculado usando a Equação 17. Os valores de ψ_x foram calculados através da equação 21 e a concentração de cada íon em função da distância foi calculada através da equação 15. 70
- figura 29 Estrutura de argilomineral 2:1, formado por duas camadas de trimidita envolvendo uma camada de octaedros de óxido de magnésio(talco) ou óxido de alumínio (pirofilita). O círculo maior indica a posição de um contra-íon necessário para balanceamento de carga no cristal após substituição isomórfica de silício por alumínio. 73
- figura 30 Esquema do provável mecanismo de formação de homocoágulos a partir de heterocoágulos. 1-fibras de crisotila com partículas de látex aderidas; 2-colisão entre as fibras com energia mecânica suficiente para superar a barreira de potencial inerente à aproximação das partículas de látex; 3-separação das fibras com transferência de partículas de látex que agora compõem um homocoágulo. 74
- figura 31 Barreira de potencial inerente à aproximação de partículas de poliestireno (raio = 225 nm, $\zeta = -70 \text{ mV}$), sob concentração de KCl igual a $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, sob temperatura de 298 K. Constante de Hamaker igual a $9,4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ 75

ÍNDICE

1	<i>Introdução</i>	1
1.1.	<i>Tipos de sistemas coloidais</i>	1
1.2.	<i>Forças atrativas entre partículas coloidais</i>	1
1.3.	<i>Forças repulsivas entre partículas coloidais</i>	3
1.4.	<i>A dupla camada elétrica</i>	5
1.5.	<i>Relação entre carga de superfície e potencial de superfície</i>	6
1.6.	<i>Variação do potencial elétrico e da concentração de íons em função da distância a uma superfície carregada, em meio aquoso</i>	12
1.7.	<i>Coagulação e heterocoagulação</i>	13
1.8.	<i>A teoria DLVO</i>	14
1.9.	<i>Obtenção e propriedades de látex poliméricos</i>	18
1.10.	<i>Composição química e morfologia de crisotila</i>	19
1.11.	<i>Estudos sobre heterocoagulação</i>	21
2	<i>Objetivos do trabalho</i>	23
3	<i>Parte Experimental</i>	24
3.1.	<i>Reagentes</i>	24
3.2.	<i>Métodos e equipamentos</i>	24
3.3.	<i>Síntese de látex de poliestireno e preparação de amostras de crisotila</i>	25
3.4.	<i>Molhabilidade e grau de desfibrilamento de crisotila em água, etanol e diclorometano</i>	32
3.5.	<i>Ensaio de heterocoagulação</i>	32
4	<i>Resultados</i>	37
4.1.	<i>Propriedades dos látex de poliestireno obtidos</i>	37
4.2.	<i>Molhabilidade de amostras de crisotila</i>	39
4.3.	<i>Ensaio de heterocoagulação</i>	42
5	<i>Discussão</i>	57
5.1.	<i>Fatores determinantes da formação de homocoágulos</i>	57
5.2.	<i>Potencial zeta de crisotila e de látex de poliestireno</i>	58
5.3.	<i>Estimativa teórica do potencial de interação entre esfera de látex e esfera de crisotila</i>	60
5.4.	<i>A reversibilidade da heterocoagulação causada pela adição de silicato de sódio</i>	71
5.5.	<i>O efeito da adsorção de surfactante catiônico sobre as partículas de látex</i>	71
5.6.	<i>O efeito das impurezas contidas na crisotila</i>	72
5.7.	<i>Sugestão de mecanismo para a formação de homocoágulos a partir de heterocoágulos</i>	74
6	<i>Conclusões</i>	76
7	<i>Referências bibliográficas</i>	77

1 INTRODUÇÃO

1.1. Tipos de sistemas coloidais

Os sistemas coloidais podem ser divididos em duas classes, que são os colóides liofílicos e os colóides liofóbicos [1].

Os colóides liofílicos são soluções verdadeiras de macromoléculas, sendo que o tamanho destas últimas resulta em propriedades similares às de partículas dispersas em um meio líquido. Um colóide liofílico é termodinamicamente estável, e para retirá-lo desta condição é necessário mudar as condições de solubilidade das macromoléculas [2].

Os colóides liofóbicos são constituídos de materiais pouco solúveis no meio que os dispersa, e neste permanecem dispersos sob a forma de pequenas partículas sólidas ou líquidas. Neste caso, a estabilidade termodinâmica não existe, mas é possível haver estabilidade cinética quando a atração de van der Waals [3] entre as partículas é superada por forças repulsivas, em geral de natureza elétrica.

Os colóides liofóbicos constituídos de partículas sólidas dispersas em um meio líquido são chamados de sóis liofóbicos. No caso do meio líquido ser água, tem-se um sol hidrofóbico.

1.2. Forças atrativas entre partículas coloidais

A atração entre corpos macroscópicos surge de polarizações elétricas e magnéticas espontâneas que resultam em variações no campo eletromagnético do meio que os constitui e também do meio que os separa. Para calcular a força atrativa entre dois

corpos é necessário determinar como a energia da onda eletromagnética varia em função da distância entre eles. Entretanto, a variação de energia da onda eletromagnética é dependente da polarizabilidade dos átomos que constituem o material. Certamente, a polarização de um átomo influencia a de outros, e isto resulta em um efeito aditivo difícil de ser estimado em materiais condensados e constituídos por vários tipos de átomos. Torna-se então necessário introduzir aproximações.

Este problema da aditividade é evitado na teoria de Lifshitz (1956) [1,4,5], na qual a estrutura atômica é ignorada e a força entre corpos macroscópicos, tratados como meios contínuos, é derivada em termos de suas constantes dielétricas e de seus índices de refração. Ocorre que a aplicação da teoria de Lifshitz requer dados nem sempre disponíveis, relacionados à composição do material. Por causa desta dificuldade, a principal teoria utilizada até hoje é ainda aquela desenvolvida por Hamaker (1937) [6,7], que usa uma aproximação simples para contornar o problema da aditividade das polarizações.

Na teoria de Hamaker a interação entre duas partículas é calculada somando as interações de todas as moléculas de uma partícula com todas as moléculas de outra. Hamaker substituiu esta operação de soma por uma integração dupla, o que levou a uma expressão muito simples, principalmente quando a distância de separação entre as partículas é pequena. Para duas esferas de raios r_1 e r_2 , separadas por uma distância d , a energia de interação quando $d \ll r$ é dada por

$$V_A = -\frac{A_{12}}{6d} \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \right), \quad \text{equação 1}$$

na qual V_A é a energia de atração entre as duas esferas e A_{12} é a constante de Hamaker para a interação entre os meios 1 e 2, dos quais as esferas são compostas, e que

é dada por

$$A_{12} = \frac{27 \hbar \omega_1 \omega_2 (\epsilon_1 - 1)(\epsilon_2 - 1)}{32 (\omega_1 + \omega_2) (\epsilon_1 + 2)(\epsilon_2 + 2)}, \quad \text{equação 2}$$

onde \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , ω é a frequência de dispersão do meio e ϵ é a permitividade relativa do meio.

Para a interação através de um líquido a equação 1 pode ser usada, mas com uma constante de Hamaker modificada e que, para meios 1 e 2 separados por um meio 3, pode ser escrita como

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23}, \quad \text{equação 3}$$

onde A_{12} é a constante de Hamaker para os materiais 1 e 2, e assim sucessivamente.

A equação 3 sugere que, dependendo das magnitudes relativas das constantes individuais, a presença de um terceiro meio pode reduzir significativamente a atração entre duas partículas.

1.3. Forças repulsivas entre partículas coloidais

A combinação do movimento Browniano com as forças atrativas causa a coagulação de um sol liofóbico com uma concentração de partículas suficientemente elevada. Entretanto, sóis liofóbicos podem ser preparados em uma forma cineticamente estável, sugerindo que nestes casos existe uma força repulsiva entre as partículas e, portanto, há uma energia de ativação para a coagulação.

Em muitos sois liofóbicos, particularmente em meio aquoso, a estabilidade surge do fato das partículas possuírem cargas elétricas, e portanto a elas está associado um potencial elétrico de superfície. Em alguns casos as cargas surgem da dissociação de

grupos superficiais, como por exemplo no caso de dispersões de óxidos em meio aquoso. A superfície de um óxido em contato com a água usualmente contém uma densidade elevada de grupos hidroxila [8], os quais podem ceder ou aceitar prótons H^+ , de acordo com a equação química:



Portanto, a natureza das cargas elétricas de superfície depende do pH do meio. Em pH baixo, a superfície é positivamente carregada, enquanto que em pH alto é negativamente carregada. Nestes casos, o íon hidrogênio determina a carga da superfície, e por isso é chamado íon determinante do potencial.

Em determinado valor de pH, as cargas positivas e negativas se equivalem numericamente. Este valor é chamado de ponto de carga zero, e é característico de cada óxido (alumina em $pH = 9$, sílica em $pH = 2$). Nos haletos de prata, os íons prata e haleto são determinantes de potencial, pois a carga de superfície depende da concentração desses íons na solução. Para o iodeto de prata, o ponto de carga zero ocorre quando a concentração de íons prata e iodeto em solução é aproximadamente $10^{-5,5}$ e $10^{-10,5}$ mol/L, respectivamente, sendo que o produto de solubilidade do iodeto de prata em água é aproximadamente 10^{-16} [9].

As superfícies que em água não adquirem cargas elétricas por dissociação podem ser estabilizadas por adsorção de moléculas de surfactantes. Por exemplo o íon dodecil sulfato ($C_{12}H_{25}SO_4^-$) adsorve sobre partículas não carregadas, envolvendo-as com cargas negativas [10].

1.4. A dupla camada elétrica

A estabilidade de um sol hidrofóbico é, de fato, na maioria dos casos, uma consequência das cargas elétricas na superfície das partículas, sendo que o mecanismo de estabilização envolve o conceito de dupla camada elétrica, que foi primeiramente introduzido por Helmholtz em 1879 e depois modificado por Gouy e Chapman (1910-17) e Stern (1924) [9].

Para manter a eletroneutralidade da dispersão, Helmholtz admitiu que a carga de uma partícula fosse exatamente balanceada por um número equivalente de íons de carga oposta, situados em uma camada móvel de líquido, adjacente à superfície. Gouy e Chapman consideraram que o movimento térmico deveria evitar um arranjo compacto dos íons, e então introduziram o conceito camada difusa, na qual os íons de carga oposta aos da partícula se concentrariam mais próximos à superfície, enquanto que os de carga de mesmo sinal seriam repelidos.

Considerando uma partícula carregada negativamente, na região adjacente à superfície a concentração de cátions excede a de ânions, mas essa diferença de concentração tende a diminuir com o aumento da distância à superfície, até desaparecer, mantendo assim a eletroneutralidade do sistema.

A teoria proposta por Gouy e Chapman trata os íons como cargas pontuais, e isto leva a uma concentração absurdamente alta de íons próximo à uma superfície carregada. Stern modificou esta teoria, considerando um tamanho finito para os íons dispostos em uma camada imediatamente adjacente à superfície da partícula, a camada de Stern. As camadas mais distantes da superfície continuaram sendo tratadas de acordo com a teoria de Gouy-Chapman. Stern também considerou que os íons adjacentes à superfície estariam

sujeitos a uma elevada força eletrostática de atração, capaz de sobrepor-se à agitação térmica [11, 12]. Esta camada compacta de íons (Stern) adjacente à superfície, junto com a camada difusa (Gouy-Chapman), forma a dupla camada elétrica conforme é ilustrado pela figura 1.

O potencial elétrico na superfície da partícula (ψ_0) é diferente do potencial elétrico da camada de íons presa à partícula (camada de cisalhamento), sendo este último chamado de potencial zeta (ζ).

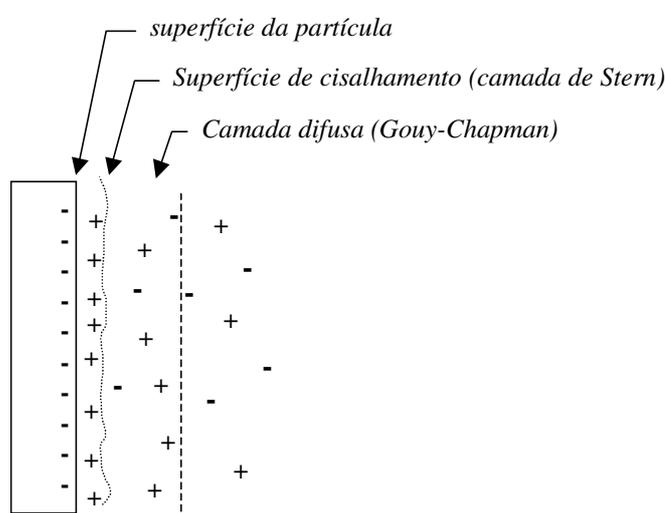


figura 1 Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern. Os potenciais elétricos na superfície da partícula (ψ_0) e na superfície de cisalhamento são diferentes, sendo este último denominado por potencial zeta (ζ).

Medindo a velocidade de partículas carregadas em um campo elétrico, um valor de potencial zeta pode ser calculado [13], obtendo-se assim um ponto de partida para obter informações sobre a dupla camada elétrica e sobre a estabilidade coloidal do sistema.

1.5. Relação entre carga de superfície e potencial de superfície

A distribuição de íons nas adjacências da superfície de uma partícula coloidal determina como será sua interação com outra partícula.

Considerando duas superfícies iguais, negativamente carregadas, e separadas por uma distância D através de um meio líquido contendo apenas contra-íons, o potencial químico de qualquer íon é dado por

$$\mu = ze\psi + kT \log \rho \quad , \quad \text{equação 4}$$

onde ψ é o potencial eletrostático e ρ é a densidade numérica de íons de valência z em qualquer ponto x entre as duas superfícies. No ponto médio entre as superfícies ($x=0$), onde $\rho=\rho_0$, tem-se que, por motivo de simetria $(d\psi/dx)_0=0$.

Obedecendo a uniformidade do potencial químico, a densidade numérica de íons em qualquer ponto x deverá seguir a distribuição de Boltzmann [8], de modo que

$$\rho = \rho_0 e^{-ze\psi/kT} \quad . \quad \text{equação 5}$$

A densidade numérica de cargas elétricas em função de x é dependente da quantidade e da valência dos íons, e é dada pela equação de Poisson [5]

$$\text{densidade de cargas elétricas} = ze\rho = -\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \quad \text{equação 6}$$

Entretanto, a densidade de cargas elétricas também deve seguir a distribuição de Boltzmann, surgindo a equação de Poisson-Boltzmann:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \left(\frac{ze\rho_0}{\epsilon\epsilon_0} \right) e^{-ze\psi/kT} \quad . \quad \text{equação 7}$$

Esta é uma equação diferencial de segunda ordem, que possui solução para ψ mediante aplicação de duas condições de contorno, que determinarão duas constantes de integração.

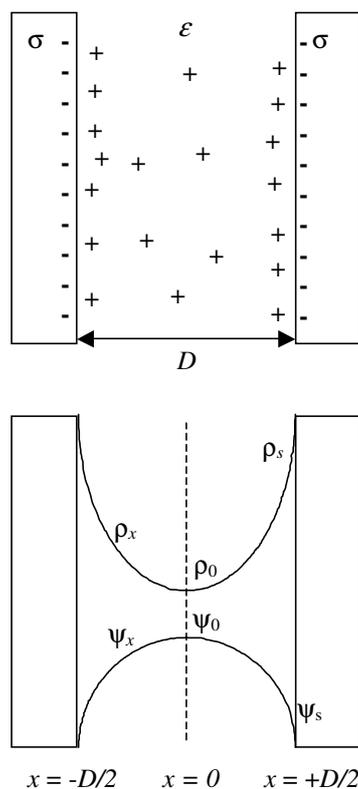


figura 2 Duas superfícies iguais, negativamente carregadas, com densidade de carga elétrica superficial σ , separadas por água através de uma distância D . Entre as superfícies há apenas contra-íons, que delas se dissociaram. A parte inferior da figura esquematiza a variação do potencial eletrostático (ψ_x) e da densidade numérica de íons (ρ_x) em função de x .

A primeira condição de contorno é a nulidade do campo elétrico à meia distância entre as superfícies ($d\psi/dx)_0=0$. A segunda condição de contorno está atrelada ao princípio da eletroneutralidade, pois a quantidade de cargas elétricas contidas no espaço entre as superfícies deve ser igual à quantidade de cargas sobre as superfícies.

Sendo σ a densidade de cargas elétricas sobre cada superfície (em $C.m^2$) e D a distância entre as superfícies, então

$$\sigma = - \int_0^{D/2} z e dx = + \epsilon \epsilon_0 \int_0^{D/2} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right) dx$$

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{D/2} = \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{\text{superfície}} \quad \text{equação 8}$$

A equação 8 expressa uma condição de contorno que relaciona a densidade de carga elétrica da superfície (σ) com o campo elétrico $\pm(d\psi/dx)_s$ adjacente à superfície $\pm(D/2)$.

A concentração de contra-íons junto à superfície de uma partícula pode ser relacionada à concentração de contra-íons no plano médio entre as partículas. Esta relação pode ser obtida pela diferenciação da equação 5, usando o resultado na equação 7.

$$\frac{d\rho}{dx} = - \frac{ze\rho_0}{kT} e^{-ze\psi/kT} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{kT} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad \text{equação 9}$$

Assim, a diferença entre a concentração de contra-íons a uma distância x e a concentração na metade da distância entre as partículas será

$$\rho_x - \rho_0 = \int_0^x d\rho = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \int_0^x d \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = + \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x^2 \quad \text{equação 10}$$

de modo que:

$$\rho_x = \rho_0 + \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x^2 \quad \text{equação 11}$$

A equação 11 fornece a concentração de contra-íons em qualquer ponto x em termos da concentração no plano médio entre as superfícies (ρ_0) e em termos de $(d\psi/dx)^2$ em x .

O ponto $x=D/2$ corresponde à superfície, e substituindo este valor na equação 8 obtém-se

$$\rho_s = \rho_0 + \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0 kT} . \quad \text{equação 12}$$

Esta relação é conhecida como teorema de valor de contato [5], e permite calcular a concentração de contra-íons junto à superfície em termos da densidade superficial de cargas (σ) e em termos da concentração de contra-íons no plano médio entre as superfícies. É interessante notar que esta relação é independente da valência do contra-íon, e que a concentração de contra-íons junto à superfície nunca é menor que $\sigma^2/2\epsilon\epsilon_0 kT$, mesmo que a distância entre as superfícies seja grande, ou seja, mesmo que a partícula esteja isolada.

De fato, para compreender a interação eletrostática entre duas superfícies é necessário primeiro compreender a distribuição iônica adjacente a uma superfície isolada em contato com uma solução contendo íons.

Considere-se uma superfície isolada ou duas superfícies suficientemente afastadas em um eletrólito aquoso contendo diferentes tipos de íons i , de valências $\pm z$, e agora, por conveniência, atribui-se que $x=0$ a uma distância nula da superfície. Desse modo, a densidade de carga ρ em um ponto x distante da superfície é dada por $\sum_i z_i e \rho_{xi}$, sendo que concentração total de íons é $\sum_i \rho_{xi}$.

Então, de acordo com a equação 5, a distribuição de Boltzmann de íons i a uma distância x da superfície é

$$\rho_{xi} = \rho_{\infty i} e^{-z_i e \psi_x / kT} \quad \text{equação 13}$$

enquanto que na superfície, em $x=0$,

$$\rho_{0i} = \rho_{\infty i} e^{-z_i e \psi_0 / kT} , \quad \text{equação 14}$$

onde ρ_{xi} é a concentração de íons i na solução ($x=\infty$), onde $\psi_\infty=0$.

Assim, no caso de haver um eletrólito contendo íons H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- e Cl^- , a concentração de cada íon junto a uma superfície negativamente carregada, ou a uma distância x desta, é dada por:

$$\begin{aligned}
 [H^+]_0 &= [H^+]_\infty e^{-e\psi_0/kT} & [H^+]_x &= [H^+]_\infty e^{-e\psi_x/kT} \\
 [Na^+]_0 &= [Na^+]_\infty e^{-e\psi_0/kT} & [Na^+]_x &= [Na^+]_\infty e^{-e\psi_x/kT} \\
 [Ca^{2+}]_0 &= [Ca^{2+}]_\infty e^{-2e\psi_0/kT} & [Ca^{2+}]_x &= [Ca^{2+}]_\infty e^{-2e\psi_x/kT} \\
 [OH^-]_0 &= [OH^-]_\infty e^{+e\psi_0/kT} & [OH^-]_x &= [OH^-]_\infty e^{+e\psi_x/kT} \\
 [Cl^-]_0 &= [Cl^-]_\infty e^{+e\psi_0/kT} & [Cl^-]_x &= [Cl^-]_\infty e^{+e\psi_x/kT}
 \end{aligned}
 \tag{equação 15}$$

A partir da equação 15 é possível calcular a concentração total de íons junto a uma superfície isolada, com densidade de carga σ .

$$\sum_i \rho_{0i} = \sum_i \rho_{\infty i} + \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0 kT}
 \tag{equação 16}$$

De acordo com esta equação, a concentração de íons nas adjacências de uma superfície é dependente principalmente da densidade de carga elétrica desta última, e praticamente independe da concentração de íons em solução. A quantidade de íons próximos à superfície deve balancear a maioria das cargas nela contidas.

Rearranjando a equação 16, e incorporando a ela a equação 15, é possível estabelecer uma relação entre densidade de carga superficial e potencial de superfície. Considerando uma superfície com densidade de carga elétrica σ , expressa em C/m^2 , e que esteja em meio aquoso contendo $NaCl$ e $CaCl_2$, sob 298 K, temos que:

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &= 2\epsilon\epsilon_0 kT \left(\sum_i \rho_{0i} - \sum_i \rho_{\infty i} \right) \\
 \sigma^2 &= 2\epsilon\epsilon_0 kT \left([Na^+]_\infty e^{-e\psi_x/kT} + [Ca^{2+}]_\infty e^{-2e\psi_x/kT} + [Cl^-]_\infty e^{+e\psi_x/kT} - [Na^+]_\infty - [Ca^{2+}]_\infty - [Cl^-]_\infty \right)
 \end{aligned}$$

Observando que

$$[Cl^-]_{\infty} = [Na^+]_{\infty} + 2[Ca^{2+}]_{\infty}$$

resulta:

$$\sigma^2 = 2\epsilon\epsilon_0 kT \left([Na^+]_{\infty} (e^{-e\psi_x/kT} + e^{+e\psi_x/kT} - 2) + [Ca^{2+}]_{\infty} (e^{-2e\psi_x/kT} + 2e^{+e\psi_x/kT} - 3) \right)$$

$$\sigma = \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 kT} \sinh(e\psi_0/2kT) \left([Na^+]_{\infty} + [Ca^{2+}]_{\infty} (2 + e^{-2e\psi_0/kT}) \right)^{0,5}$$

$$\sigma = 0,117 \sinh(\psi_0/51,4) \left([NaCl] + [CaCl_2] (2 + e^{-\psi_0/25,7}) \right)^{0,5}$$

que pode ser expressa como

$$\sigma = 0,117 \sinh(\psi_0/51,4) \left([eletrólito 1:1] + [eletrólito 2:1] (2 + e^{-\psi_0/25,7}) \right)^{0,5} \quad \text{Equação 17}$$

A Equação 17 é conhecida como equação de Grahame [5], e permite calcular o potencial elétrico de superfície com base na densidade de carga elétrica da superfície e na concentração de eletrólitos 1:1 e 2:1 na solução. No caso de superfícies negativamente carregadas, o potencial de superfície é dramaticamente diminuído pela presença de poucos mmol/L de cátions divalentes [5].

Quando há apenas um eletrólito 1:1 ou dois tipos de eletrólito 1:1, a equação de Grahame torna-se, respectivamente:

$$\sigma = 0,117 \sinh(\psi_0/51,4) \left([eletrólito 1:1] \right)^{0,5} \quad \text{equação 18}$$

$$\sigma = 0,117 \sinh(\psi_0/51,4) \left([eletrólito 1:1] + [eletrólito 1:1] \right)^{0,5} \quad \text{equação 19}$$

1.6. Variação do potencial elétrico e da concentração de íons em função da distância a uma superfície carregada, em meio aquoso

Para um meio de dispersão contendo apenas um eletrólito 1:1, a equação 11 pode ser escrita como:

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{8kT / \epsilon\epsilon_0} \sinh(e\psi_x / 2kT) \quad \text{equação 20}$$

A integração desta equação resulta

$$\psi_x \approx \frac{4kT}{e} \gamma e^{-\kappa x}, \quad \text{equação 21}$$

onde, considerando meio aquoso sob 298 K,

$$\gamma = \tanh(e\psi / 4kT) \approx \tanh \frac{\psi_0 (\text{em mV})}{103} \quad \text{equação 22}$$

e κ é um parâmetro diretamente relacionado à concentração de eletrólito no meio líquido, dado por

$$\kappa = \left(e^2 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2 / \epsilon\epsilon_0 kT \right)^{1/2} \quad \text{equação 23}$$

De acordo com a equação de Grahame, uma superfície positivamente carregada, com densidade de carga $\sigma = 1,4 \text{ C/m}^2$, em meio de dispersão com concentração de eletrólito 1:1 10^{-3} mol/L e eletrólito 2:1 $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, terá potencial de superfície igual a 105 mV. Substituindo este valor de potencial na equação 21, variando a distância x , e em seguida utilizando os valores de ψ_x na equação 15, obtém-se curvas de potencial elétrico e de concentração de íons em função da distância a esta superfície.

1.7. Coagulação e heterocoagulação

Quando a força atrativa entre partículas coloidais é superior à força repulsiva, deve ocorrer formação de agregados permanentes, e este processo é chamado de coagulação. A formação de agregados permanentes a partir de superfícies quimicamente diferentes é chamada de heterocoagulação. Entretanto, sob determinadas condições, é possível haver a formação de agregados reversíveis, sendo este um fenômeno denominado, por alguns autores, de floculação [7].

1.8. A teoria DLVO

Derjaguin e Landau [14, 15] na Rússia, e Verwey e Overbeek [3, 16] na Holanda, durante o período de 1935 a 1948, desenvolveram uma teoria, hoje denominada de teoria DLVO, que explica a estabilidade de sóis lífóbicos com base na contraposição entre forças atrativas (van der Waals) e repulsivas (interação entre duplas camadas elétricas).

1.8.1. O potencial de atração, V_A

Para duas esferas, de raio r_1 e r_2 , separadas de uma distância d , o potencial de atração V_A , quando $d \ll r$, é dado por

$$V_A = - \left(\frac{A_{132}}{6d} \right) \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)} \quad \Bigg| \quad \text{equação 24}$$

onde A_{132} é o valor da constante de Hamaker para materiais 1 e 2 separados por um meio 3.

1.8.2. O potencial de repulsão, V_R

Quando duas partículas coloidais se aproximam, ocorrendo interação entre as duplas camadas elétricas, admite-se a possibilidade de duas condições extremas na ocorrência de tal evento [17, 18, 19]. A primeira é que a aproximação ocorre sem perturbação da camada de íons adjacente às partículas, ou seja, a carga superficial das partículas permanece constante enquanto a distância entre elas diminui, ocorrendo simultânea elevação do potencial de repulsão. A segunda é que a aproximação entre as partículas causa deslocamento de íons adjacentes às partículas, via repulsão eletrostática. Desse modo, durante a aproximação entre as partículas a carga de superfície diminui, e o potencial elétrico de repulsão permanece constante.

Na prática, com relação aos aspectos dinâmicos da interação entre duplas camadas elétricas, costuma-se empregar um tratamento matemático que representa um compromisso útil entre os casos extremos de aproximação sob “carga constante” e sob “potencial constante”. Com base nesse tratamento matemático, chamado de *Linear Superposition Approximation (LSA)*, o potencial de repulsão V_R , entre duas esferas diferentes, é dado por:

$$V_R = \frac{64r_1r_2}{r_1 + r_2} \pi \epsilon \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa d) \quad \text{equação 25}$$

onde ϵ é a permissividade relativa do meio, z é a valência dos íons (assumindo eletrólito simétrico), e é a carga elementar do elétron.

O valor $1/\kappa$, (κ é definido na equação 23) tem dimensão de comprimento, e é chamado de espessura da dupla camada, sendo útil para a definição de algumas propriedades importantes do sistema [20]. Para soluções aquosas de íons monovalentes, a 25 °C, valores aproximados de $1/\kappa$ são 1 e 10 nm em solução 0,1 e 10^{-3} mol.L⁻¹, respectivamente.

Os termos γ_1 e γ_2 são determinados pelos potenciais de superfície. Assumindo que o potencial de superfície seja igual ao potencial zeta, ou seja, ausência de interação específica entre contra-íon e superfície, γ_1 é dado por

$$\gamma_1 = \tanh\left(\frac{ze\zeta_1}{4kT}\right) \quad \text{equação 26}$$

Na verdade, as teorias que tratam da interação entre duplas camadas elétricas ainda são de uso limitado em problemas práticos, pois não há informações suficientes sobre os sistemas estudados, sendo necessário trabalhar com aproximações. Um exemplo é o caso de assumir que o potencial zeta seja igual ao potencial de superfície.

1.8.3. O potencial total de interação, V_T

A energia de interação varia com a distância entre duas partículas e é dada pela soma das energias atrativa (V_A) e repulsiva (V_R). V_R decresce exponencialmente com a distância enquanto V_A mostra uma relação aproximadamente inversa com o quadrado da distância de separação. A atração, portanto, predomina em grandes e pequenas distâncias, mas em distâncias intermediárias a repulsão pode predominar, dando origem a uma barreira de energia que impede a coagulação, conforme é ilustrado pela figura 3.

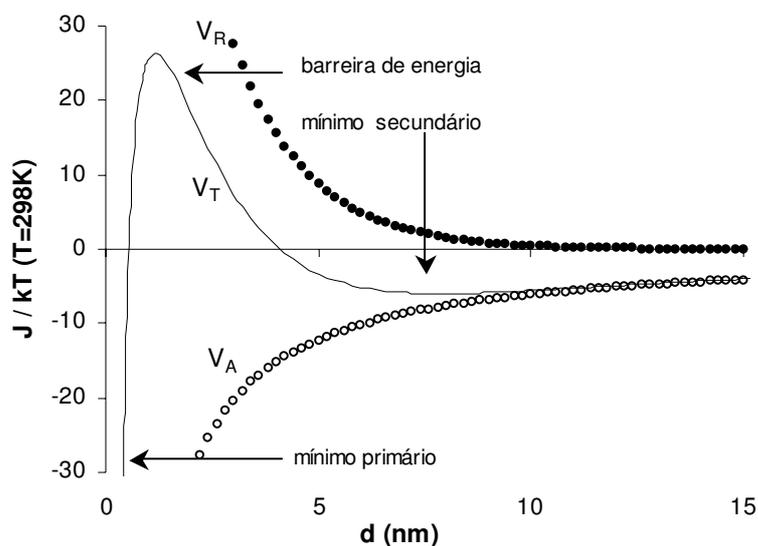


figura 3 Energia de interação entre duas partículas esféricas e idênticas. V_A e V_R obtidos a partir da equação 24 e da 25, respectivamente. $A = 3 \cdot 10^{-20}$ J, $\zeta = -40$ mV, $r_1 = r_2 = 100$ nm, concentração de eletrólito 1:1 = $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$, $T = 298$ K.

As partículas, para coagular, devem possuir energia cinética de aproximação suficiente para superar a barreira de energia, e atingir a região de potencial mínimo de interação, correspondente a uma distância na qual o potencial de atração supera o de repulsão. Se o máximo de energia é grande quando comparado à energia térmica das

partículas, o sistema é cineticamente estável. A magnitude da barreira de energia é dependente da magnitude de ψ_0 e de $1/\kappa$, e portanto será reduzido pelo aumento da concentração de um eletrólito indiferente. É bem conhecido que a adição de uma quantidade suficiente de um eletrólito indiferente a um sol hidrofóbico estável pode levar à coagulação [21]. A teoria prediz qual é a relação entre a valência e a concentração do eletrólito para que o sistema entre em regime de coagulação rápida, isto é, quando a barreira de energia é removida e a atração entre as partículas predomina em todas as distâncias [5].

A eficiência de coagulação de um eletrólito depende da valência do íon de carga oposta à da partícula. Esta relação é conhecida como a regra de Schulze-Hardy [2, 5, 7]. Por exemplo, a concentração de cátions mono, di e tri valentes para a coagulação de iodeto de prata negativamente carregado [22] é aproximadamente 142, 2,43 e 0,068 milimol/L, respectivamente.

Uma característica importante nas curvas de energia de interação para solis liofóbicos é que, no caso de partículas grandes, e com densidade de carga elétrica superficial elevada, será observado um mínimo, chamado de mínimo secundário, que ocorre em distâncias relativamente grandes entre as partículas [23]. Esse mínimo ocorre porque a força atrativa entre as partículas é suficiente para mantê-las próximas, mas insuficiente para superar o máximo de energia repulsiva. Se esse mínimo é profundo em comparação à energia térmica das partículas, a agregação pode ocorrer sem que haja um contato direto entre as partículas. Esse tipo de agregação é chamado de floculação, pois dá origem a agregados reversíveis.

1.9. Obtenção e propriedades de látex poliméricos

Látex poliméricos são sóis liofóbicos formados por partículas de um polímero orgânico dispersas em água [24, 25]. As partículas de látex são formadas por cadeias poliméricas que cresceram e se agregaram, simultaneamente. Existem látex naturais [26] e sintéticos [27]. No caso de látex sintéticos, o processo mais utilizado para a formação das partículas é o da polimerização em emulsão aquosa [24,28]. Nesse processo, os monômeros são emulsificados em água, em geral com o auxílio de um surfactante [29, 30], e adiciona-se a essa emulsão um iniciador. Este é frequentemente do tipo radicalar, ou seja, uma substância que, ao ser aquecida, sofre a cisão homolítica de uma ligação química e libera um radical livre que ataca a insaturação do monômero, iniciando a polimerização [31]. Ao final do processo, as moléculas do surfactante permanecem adsorvidas à superfície das partículas que se formaram, estabilizando a dispersão.

O processo de polimerização em emulsão aquosa para produção de látex poliméricos depende de muitas variáveis, que estão associadas às propriedades dos reagentes [32] e às condições e estratégias utilizadas na síntese [33]. Em sistemas mais complexos, que envolvam a síntese de copolímeros, as diferenças de solubilidade e reatividade entre os monômeros influem muito na composição química e na morfologia das partículas do látex [34, 35, 36, 37].

As partículas de látex poliméricos tendem ao formato esférico, com diâmetros típicos entre 0,1 e 1 μ m. Devido ao espalhamento da luz [38], os látex possuem cor branca e, conforme o tamanho e concentração das partículas, as dispersões exibem diferentes graus de opacidade. Os látex podem ser monodispersos, isto é, suas partículas podem apresentar elevado grau de uniformidade de diâmetro. Devido a essa uniformidade

morfológica que os látex apresentam, eles são usados como sistemas modelo no estudo das propriedades físico-químicas de dispersões coloidais [39, 40].

1.10. Composição química e morfologia de crisotila

Crisotila é um silicato de magnésio fibroso, de fórmula ideal $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [41, 42, 43, 44], constituído por uma camada de tetraedros de silicato (tridimita), à qual se sobrepõe uma camada de octaedros de hidróxido de magnésio (brucita), conforme é ilustrado pela figura 4. Essas bicamadas se estendem bidimensionalmente, formando um plano que se enrola sobre si próprio, originado assim uma fibrila que possui formato cilíndrico (figura 5), podendo ser oca ou conter material amorfo ao longo de sua região central [41],

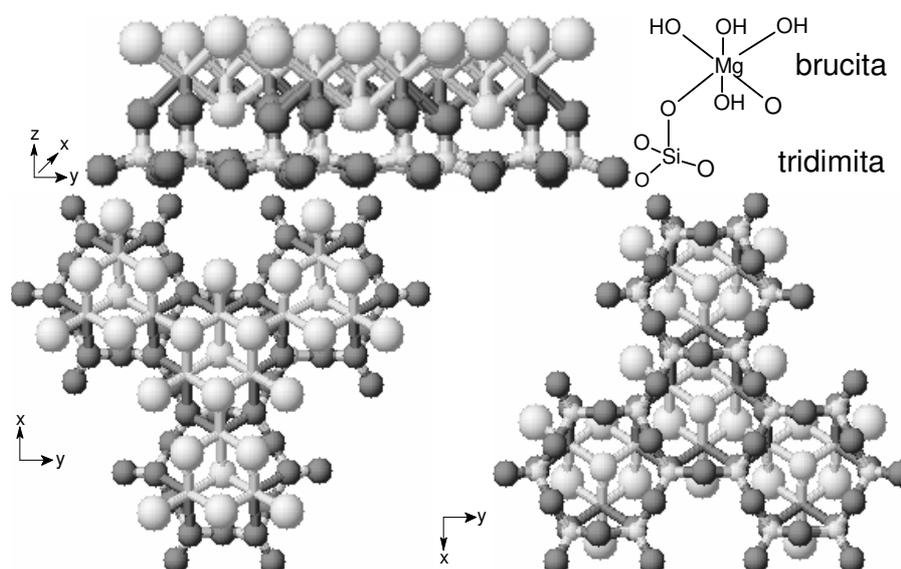
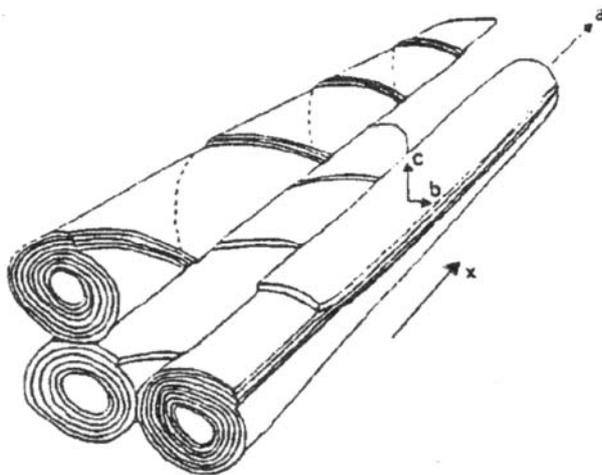


figura 4 Estrutura cristalina da crisotila, na qual uma camada de brucita se sobrepõe a uma camada de tridimita.



extraído da referência 43

figura 5 Em razão da dimensão dos octaedros de brucita, a bicamada tende a enrolar-se sobre si própria, originando fibrilas cilíndricas.

As fibrilas possuem um diâmetro médio da ordem de 25 nm, e podem permanecer paralelamente unidas em grande quantidade, formando fibras com até 3 mm de diâmetro[42].

A superfície de uma fibra de crisotila é majoritariamente constituída de hidróxido de magnésio que dissocia em meio aquoso, originando superfície com potencial zeta positivo sob pH de equilíbrio 8,5. A lixiviação, que pode ser obtida por ataque ácido [45], origina regiões constituídas principalmente de grupos silanóis [46, 47] oriundos da camada de sílica. Sob valores de pH superiores a 10, os cátions magnésio são hidrolisados, e grupos silanóis cedem próton H^+ , diminuindo o potencial zeta.

Martinez e Zucker [48] verificaram que o ponto isoelétrico de uma amostra de crisotila canadense é obtido em pH 11,8, sendo que, acima deste valor, a crisotila passa a apresentar potencial zeta negativo.

Os feixes de fibras que compõem a crisotila podem ser desempacotados. O desempacotamento, também chamado de desfibrilamento, aumenta a área superficial [49],

sendo que as fibras destacadas de um feixe são mais móveis e mais flexíveis.

1.11. Estudos sobre heterocoagulação

Majoritariamente, a atração eletrostática é apontada e utilizada como fator determinante de processos de heterocoagulação [50, 51, 52, 53].

A heterocoagulação entre partículas de tamanhos similares em geral forma agregados grandes, que sedimentam [54]. Trabalhos recentes relatam a adesão entre partículas coloidais de tamanhos significativamente diferentes, com o objetivo de originar dispersões estáveis de partículas compósitas, de natureza orgânica [55], inorgânica [56] ou mista [57].

Embora a teoria DLVO forneça uma explicação robusta para a estabilidade de colóides liofóbicos, muitos estudos apontam discrepâncias entre previsões teóricas e observações experimentais envolvendo estabilidade, deposição e adesão de materiais particulados. Fatores adicionais, provenientes de interações ácido-base, forças hidrodinâmicas interfaciais e efeito estérico ocasionado por superfícies rugosas têm sido considerados juntamente com a atração van der Waals e a repulsão eletrostática na elaboração de uma teoria DLVO estendida [58, 59, 60,].

As interações ácido/base são sempre atrativas [61]. As forças hidrodinâmicas interfaciais, advindas de modificação da estrutura do solvente (água), são repulsivas entre partículas hidrofílicas e atrativas entre partículas hidrofóbicas [62, 63, 64, 65]. O efeito estérico, causado por rugosidades da superfície, evita aproximação satisfatória entre as superfícies, prejudicando as interações atrativas [66].

Materiais particulados, de magnitude coloidal, com potencial de superfície

negativo ou positivo, aderem espontaneamente e em grande quantidade sobre fibras de crisotila. Entretanto, crisotila possui potencial zeta positivo em pH variando de 2 a 10, o que torna difícil explicar, na extensão em que o ocorre, a adesão de partículas positivas.

Giongo [67] verificou baixa influência da temperatura sobre a deposição de partículas de dióxido de titânio (pH de ponto isoelétrico igual a 4) sobre fibras de crisotila em pH 8,5. Com base nesse resultado, sugeriu a hipótese de tal processo ser entropicamente governado, com heterocoagulação vinculada à liberação de moléculas de solvente estruturadas junto à superfície da crisotila.

Cassiola [68] verificou que a adesão de células de *Saccharomyces cerevisiae* em crisotila ocorre preferencialmente sobre fibras ou fibrilas que se encontram soltas, portanto flexíveis.

Crisotila é realmente um material que se destaca no que diz respeito à eficiência em retirar materiais particulados de um meio aquoso. Esta eficiência parece estar atrelada, simultaneamente, à composição química superficial e à morfologia das fibras, sendo que a reprodução de tais propriedades em outros sistemas talvez possa conferir eficiência similar, que é importante em processos que envolvam suporte de catalisadores [69, 70, 71] ou purificação [72].

Na tentativa de evidenciar os fatores que determinam a heterocoagulação entre fibras de crisotila e materiais particulados diversos, serão realizados ensaios variando a composição química superficial e a morfologia das fibras de crisotila, usando como material heterocoagulante partículas de poliestireno, que serão sintetizadas livres de surfactantes e com baixo grau de polidispersidade, estabilizadas por cátions ou ânions covalentemente ligados à superfície.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

São objetivos deste trabalho:

- 1) Estudar a heterocoagulação entre crisotila e látex de poliestireno, em meio aquoso;
- 2) Identificar as causas da adesão de partículas negativas e positivas sobre crisotila;
- 3) Verificar se as teorias correntes de estabilidade coloidal são adequadas para explicar essas constatações experimentais.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências são: crisotila do tipo 5R, fornecida por SAMA Mineração e Amianto (empresa que extrai amianto no município de Minaçú, Estado de Goiás), estireno (Merck), persulfato de potásio (Sardi), 2,2'-azobis(isobutironitrila) (procedência desconhecida), dicloro-dimetil-silano (Merck), brometo de cetil-trimetil-amônio (Aldrich), silicato de sódio, $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, (INEOS SILICAS, com n entre 2 e 4).

A classificação 5R da crisotila segue um padrão canadense e está relacionada à distribuição de comprimento das fibras. Através de ensaio granulométrico em máquina denominada Quebec Standard Testing Machine, uma amostra de 16 onças (453,6 g) é vibrada em peneira com abertura de 12,7 mm, seguida de outras duas com aberturas 8,12 e 4,76 mm, e finalmente o fundo. A crisotila 5R apresenta 62% de retenção na malha de abertura 8,12 mm.

3.2. Métodos e equipamentos

3.2.1. Medidas de densidade óptica para monitorar taxa de heterocoagulação

Nos ensaios de heterocoagulação, a cinética do processo e a relação entre as quantidades de partículas aderidas foram monitoradas através de medidas de densidade óptica, que foram efetuadas com um espectrofotômetro UV-visível Hewlet Packard 8453,

utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico, e sob temperatura de 25 °C.

A densidade óptica, também chamada de turbidez por alguns autores, é o logaritmo negativo da fração de luz que atravessa a dispersão de partículas. Para dispersões não muito concentradas, a densidade óptica cresce linearmente com a concentração de partículas e é numericamente igual à absorbância, sendo que a fração de luz que não atravessa a amostra é retida por espalhamento e não por absorbância de fato.

3.2.2. Análise microscópica de partículas, fibras e heterocoágulos

As micrografias oriundas de análise por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por Flávia Maria Cassiola, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando um aparelho Jeol JSM 840 A. As amostras secas foram fixadas em porta-amostra com fita de face adesiva dupla, e em seguida metalizadas com ouro usando equipamento Sputter Edwards S150B.

As micrografias oriundas de análise por microscopia óptica foram obtidas com um microscópio estereoscópico Leica MZ125, conectado a um computador através de uma câmera SONY Hi Resolution CCD Iris. As imagens foram digitalizadas utilizando o software Leica Qwin.

3.3. Síntese de látex de poliestireno e preparação de amostras de crisotila

3.3.1. Síntese dos látex de poliestireno livres de surfactantes

Com base no procedimento descrito por Tamai, Fujii e Suzawa [73], foram sintetizados dois tipos de látex de poliestireno, sendo um constituído de partículas negativamente carregadas (PS⁻), e outro constituído de partículas positivamente

carregadas (PS+). Os látex foram obtidos por polimerização de estireno em meio aquoso [24], na ausência de surfactantes.

Para obter o látex negativo foi utilizado persulfato de potássio como iniciador de polimerização. No caso do látex positivo, o iniciador de polimerização utilizado foi 2,2'-azobis(isobutironitrila) (AIBN).

As sínteses foram realizadas sob temperatura de 75 °C, no interior de frascos erlenmeyer fechados e sob agitação constante utilizando barra magnética revestida de teflon. Antes de fechar os frascos e elevar a temperatura para início da reação, o ar contido no volume livre destes últimos foi substituído por gás argônio. A tabela I mostra as quantidades utilizadas de cada reagente.

tabela I Reagentes utilizados na síntese dos látex PS- e PS+

Reagente	Látex PS-	Látex PS+
Água destilada	400 mL	300 mL
Estireno	10 mL	10 mL
$K_2S_2O_8$	0,5 g	–
AIBN	–	0,3 g

O látex PS- é estabilizado por grupos ânions sulfato ligados covalentemente às extremidades de cadeias de poliestireno, conforme ilustra a figura 6. Durante o crescimento de uma partícula, esses grupos carregados tendem a permanecer na interface água/partícula.

O látex PS+ é estabilizado por grupos nitrila que, ao atuarem como base de Brönsted-Lowry, originam um nitrogênio positivo, conforme ilustra a figura 7.

Os látex foram filtrados através de tela de aço inox e dialisados contra água destilada, através de membrana de celulose. A porcentagem em massa de sólidos na

dispersão foi determinada por análise gravimétrica.

Através de análise de filmes dos látex, usando microscopia eletrônica de varredura, determinou-se o tamanho e o formato das partículas. Os filmes foram obtidos por secagem da dispersão sobre superfície de vidro, a 90 °C.

Utilizando o sal NaCl, determinou-se a concentração crítica de coagulação do látex PS-, a 25 °C. A estabilidade coloidal desse látex em água de pH sob equilíbrio com crisotila lavada também foi averiguada.

Apenas os látex dialisados foram utilizados nos ensaios de heterocoagulação. No caso dos ensaios com força iônica controlada, uma amostra de látex foi previamente condicionada, através de diálise, com a concentração de KCl pretendida.

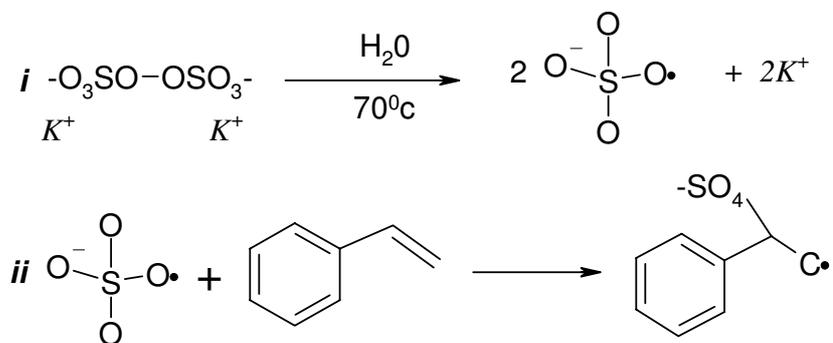


figura 6 (i) Formação de radicais livres a partir de persulfato de potássio e (ii) início de polimerização de moléculas de estireno. Ânions sulfato são covalentemente ligados á extremidade de uma cadeia polimérica, e conferem cargas negativas á superfície das partículas de poliestireno formadas.

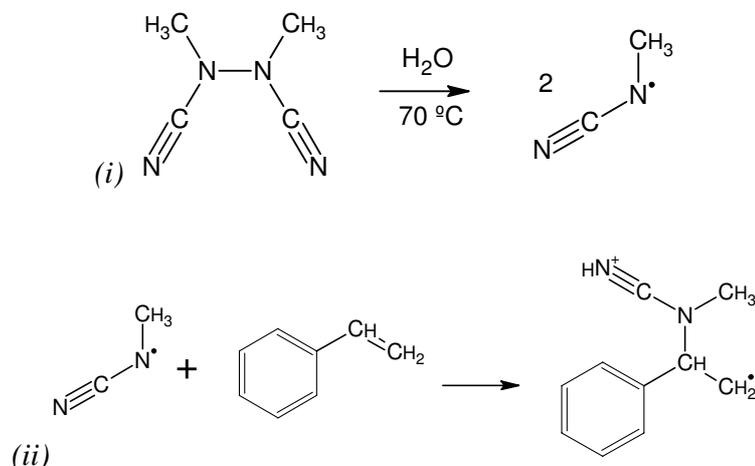


figura 7 (i) Formação de radicais livres e (ii) início de polimerização de moléculas de estireno. Os grupos nitrila são covalentemente ligados à extremidade de uma cadeia, e quando protonados conferem cargas positivas à superfície das partículas de poliestireno formadas.

3.3.2. Preparo de amostras de crisotila

Crisotila lavada com água

Em cada operação de lavagem, 15 g de crisotila foram submetidos a 3 lavagens consecutivas com 4 litros de água destilada. A amostra a ser lavada foi mantida em uma peneira de aço inox, marca Bertel, abertura de malha 0,062mm (ABNT 230), com diâmetro de 20 cm e altura da borda igual a 6 cm.

A peneira, contendo a crisotila, foi mantida semi-imersa em um recipiente maior, contendo a água de lavagem. Cada lavagem teve a duração de 5 minutos e, durante este tempo, a crisotila foi revolvida manualmente, com movimentos circulares, causando a separação de pó de rocha, argila e fibras de menor dimensão. Após isto, a crisotila foi separada do excesso de água e seca a 90 °C por 24 horas. A amostra assim preparada foi nomeada de crisotila L.

Crisotila tratada com HCl aquoso

Duas amostras com 0,5 g de crisotila L foram separadamente imersas, por 5 minutos, em 50 mL de soluções aquosas de HCl com pH 4 e pH 3. Após a imersão, as amostras foram lavadas duas vezes com 100 mL de água destilada. Na segunda lavagem, o pH foi medido antes de descartar a água e, em ambos os casos, estava em torno de 6. As amostras foram então separadas do excesso de água e secas a 90 °C por 24 horas. Estas amostras de crisotila foram nomeadas crisotila L/pH4 e crisotila L/pH3.

Em outro procedimento de lavagem de crisotila com HCl, 4 g de crisotila L foram imersos em 600 mL de solução aquosa de HCl com pH 1,5. A mistura foi agitada durante 1 hora e após isto foi neutralizada com NaOH 1mol/L, e lavada duas vezes com 500 mL de H₂O. Após a lavagem a crisotila foi seca a 100 °C. Esta amostra foi nomeada de crisotila L/pH1,5.

Crisotila metilada (tratada com dicloro-dimetil-silano)

2 g de crisotilas L e L/pH1,5 foram separadamente imersos em 5mL de dicloro-dimetil-silano, Si(CH₃)₂Cl₂, e mantidas sob agitação durante 10 minutos. Após isto foram adicionados 100 mL de água destilada, e o meio foi neutralizado com NaOH aquoso. Finalmente, as amostras de crisotila foram submetidas a 3 lavagens com 100 mL de etanol e secas em estufa sob temperatura de 100°C. Este tratamento gerou amostras nomeadas como crisotila L/M e crisotila L/pH1,5/M.

O diagrama mostrado na figura 8 resume os procedimentos adotados para preparação dos cinco tipos de amostras de crisotila.

O agente de metilação utilizado, dicloro-dimetil-silano, reage com os grupos silanóis superficiais da crisotila, eliminando ácido clorídrico e estabelecendo uma ligação

covalente entre o átomo de silício da molécula e o átomo de oxigênio do grupo silanol, conforme é ilustrado pela figura 9-a. Este agente de metilação, em razão de possuir dois átomos de cloro na molécula, pode sofrer polimerização quando em presença de água, conforme é ilustrado pela figura 9-b,c.

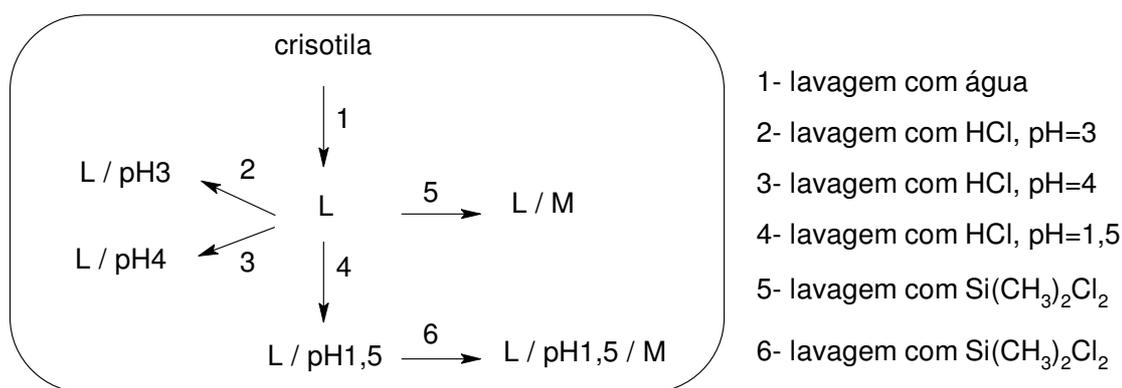
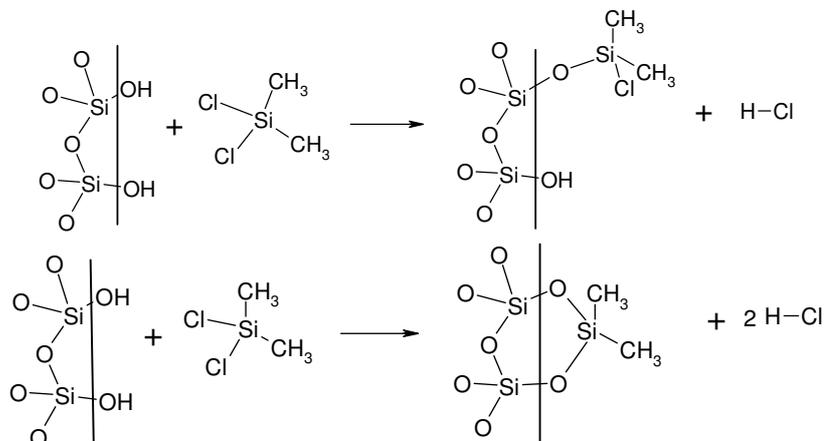
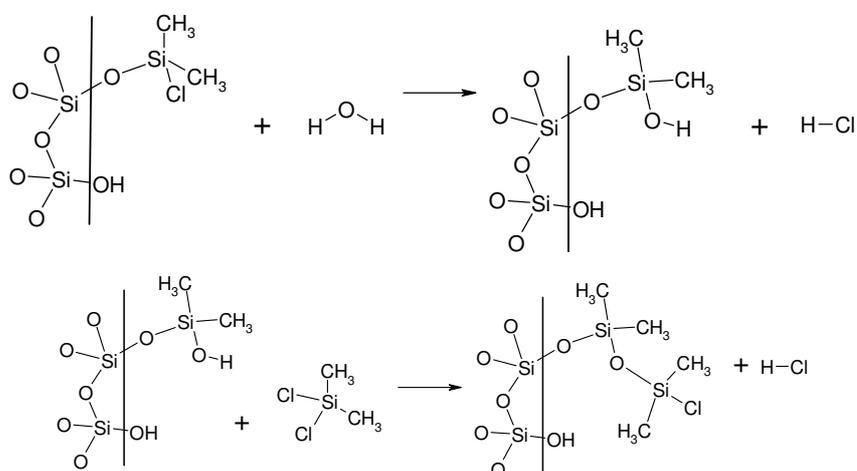


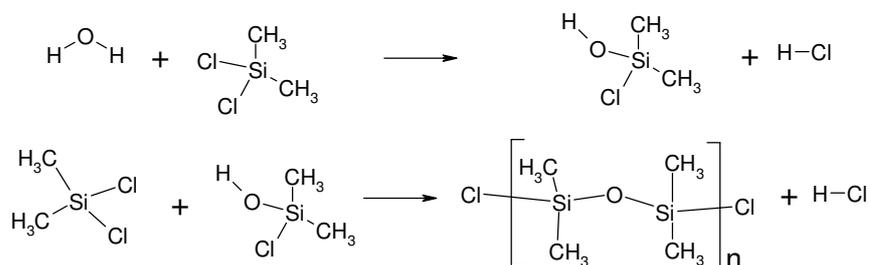
figura 8 - Diagrama de procedimentos para obtenção de crisotila lavada com água (L), crisotila lavada com água e tratada com HCl (L/pH4, L/pH3 e L/pH1,5), crisotila lavada com água e metilada (L/M), e crisotila lavada com água, tratada com HCl e metilada (L/pH1,5/M).



(a) Reação de metilação da superfície de crisotila, com liberação de ácido clorídrico



(b) hidrólise seguida de polimerização a partir do átomo de cloro remanescente da molécula de dicloro-dimetil-silano que reagiu com um grupo silanol da superfície da crisotila



(c) hidrólise seguida de polimerização de moléculas de dicloro-dimetil-silano

figura 9 Possíveis produtos da reação química entre crisotila e dicloro-dimetil-silano na ausência e na presença de água.

3.4. Molhabilidade e grau de desfibrilamento de crisotila em água, etanol e diclorometano

O efeito da metilação sobre a molhabilidade de fibras de crisotila em água, etanol e diclorometano foi analisado através de microscopia óptica (ver item 3.2.2), observando o grau de empacotamento das fibras em presença de cada um dos líquidos. Para esta observação, as amostras foram acondicionadas, em contato com o solvente, entre duas lamínulas de vidro.

3.5. Ensaio de heterocoagulação

3.5.1. Usando crisotila tratada com HCl aquoso e variando o pH

Alíquotas de 20 mg de crisotilas L, L/pH4 e L/pH3, foram separadamente imersas em 10 mL de água destilada e 10 mL de solução de hidróxido de sódio com pH 11,5, em tubos de ensaio. Sobre cada mistura, foi adicionado 0,5 mL de látex PS- 4,5%, resultando cerca de $4,5 \times 10^{10}$ partículas/mL e $2,3 \times 10^{10}$ partículas/mg de crisotila. Após isto, as misturas foram vigorosamente agitadas por 5 segundos, e então mantidas em repouso. Após 96 horas, mediu-se a densidade óptica dos sobrenadantes.

3.5.2. Efeito do grau de desfibrilamento da crisotila sobre a heterocoagulação

Grau de desfibrilamento aumentado por ação mecânica

Duas alíquotas de crisotila L, ambas com massa igual a 100 mg, foram mergulhadas em 20 mL de água destilada, no interior de tubos de ensaio. Dentre essas duas amostras, uma foi agitada vigorosamente (barra magnética revestida de *teflon*) por 2 horas e a outra foi mantida em repouso, completamente imersa em água.

Após isto, ambas receberam 0,1 mL de dispersão de látex PS- 4,5%, resultando

sistemas contendo 9×10^{10} partículas/mL de dispersão e 9×10^8 partículas/mg de crisotila. Em seguida, as amostras foram mantidas em repouso, e a densidade óptica dos sobrenadantes foi medida em intervalos de 12 horas, com $\lambda=700$ nm. Com os resultados obtidos, foram traçadas curvas de densidade óptica do sobrenadante em função do tempo. Para controle, foi utilizada uma mistura de 20 mL de água e 0,1 mL de látex, na ausência de crisotila. Este ensaio foi realizado com duplicatas de amostras.

Grau de desfibrilamento diminuído através de metilação da crisotila

No interior de tubos de ensaio de vidro, amostras com 100 mg de crisotilas L, L/pH1,5, L/M e L/pH1,5/M, foram misturadas com 9mL de meio de dispersão constituído de água destilada ou solução aquosa de etanol 10%. Sobre cada uma destas misturas, foi adicionado 1mL de látex PS- 0,25%, resultando um volume final de 10 mL, no qual há cerca de 5×10^{10} partículas/mL e 5×10^8 partículas por mg de crisotila. Todas as misturas foram preparadas em duplicata, inclusive aquelas utilizadas como controle.

Imediatamente após a adição do látex, os tubos de ensaio foram fechados (tampa de rosca) e levemente agitados, para homogeneizar a dispersão. Após isto, foram mantidos em repouso, a 25°C , por 22 horas. Em seguida, foram vigorosamente agitados por 3 segundos (agitação manual), e novamente mantidos em repouso por 1 hora. Foram então submetidos a centrifugação branda (200 rpm, 5 minutos) e, após isto, mediu-se a densidade óptica dos sobrenadantes, em $\lambda=600\text{nm}$. Os volumes de sobrenadante utilizados nas medidas de densidade óptica foram cuidadosamente devolvidos a seus respectivos tubos. As amostras foram então mantidas em repouso e, decorridos 15 dias, uma nova medida de densidade óptica foi realizada.

3.5.3. Preparação e análise de heterocoágulos de crisotila e látex PS-, variando a quantidade de partículas do látex por mg de crisotila

No interior de tubos de ensaio, 5 amostras com 10 mg de crisotila L foram postas em contato com volumes de 9, 8, 6, 2 e 2 mL de solução aquosa 10^{-3} mol/L em KCl. Sobre cada amostra, foram respectivamente adicionados volumes de 1, 2, 4 e 8 e 8 mL de látex PS- 0,023%, resultando sistemas com $4,6 \times 10^8$, $9,2 \times 10^8$, $1,8 \times 10^9$, $3,7 \times 10^9$ e $3,7 \times 10^9$ partículas por mL de dispersão e por mg de crisotila.

Para as quatro primeiras amostras, a adição do volume de látex se deu em uma única etapa, através de pipeta graduada, sendo que após isto cada tubo de ensaio foi agitado por cinco minutos. Para a quinta amostra, os 8 mL de látex foram adicionados gradativamente, na forma de 8 alíquotas de 1 mL cada, sendo que após a adição de cada alíquota, o tubo de ensaio foi agitado por 5 minutos.

Os tubos foram então centrifugados, o sobrenadante foi extraído e os heterocoágulos secos em estufa a 60°C , para posteriormente serem analisados por microscopia eletrônica de varredura.

3.5.4. Alterando a carga superficial dos látex com surfactante catiônico

Alíquotas de 0,1 mL de látex PS- 0,23% (5×10^9 partículas) foram postas em contato, no interior de tubos de ensaio, com 15,9 mL de soluções aquosas de surfactante brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB), de concentrações $3,0 \times 10^{-5}$, $3,7 \times 10^{-5}$, $3,9 \times 10^{-5}$, $4,7 \times 10^{-5}$ e $6,3 \times 10^{-5}$ mol/L, todas contendo 10^{-3} mol/L de KCl. A densidade óptica inicial de cada mistura foi registrada e, a partir disto, a cada uma delas foram adicionadas, seqüencialmente, amostras com cerca de 15 mg de crisotila L.

Após cada adição de crisotila, o tubo de ensaio, de 15 cm de comprimento e 1,5

cm de diâmetro interno, foi agitado durante cinco minutos, com movimento rotacional vertical de 1 ciclo por segundo, fazendo o diâmetro do círculo descrito coincidir com o comprimento do tubo. Ao final da etapa de agitação, o conteúdo do tubo foi centrifugado, e uma amostra do sobrenadante foi colhida para medir a densidade óptica. Devolvendo a amostra de sobrenadante ao tubo, nova adição de crisotila era efetuada, após o que as operações aqui descritas eram repetidas. Desta forma, curvas de densidade residual do sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada foram traçadas, sendo cada curva correspondente a uma determinada concentração de CTAB utilizada.

O mesmo tipo de ensaio foi executado utilizando látex PS+, misturando 2,5 mL do látex 0,1% (10^{10} partículas) com 7,5 mL de solução aquosa de KCl 10^{-3} mol/L. Com este látex, apenas uma concentração de CTAB foi utilizada, 5×10^{-5} mol/L.

3.5.5. Alterando a carga superficial da crisotila com silicato de sódio aquoso

Uma alíquota de 0,1 mL de látex PS- 0,23% ($5 \cdot 10^9$ partículas) foi misturada com 14,9 mL de solução aquosa 10^{-3} mol/L de KCl e 1 mL de solução aquosa de 7,5 g/L de silicato de sódio. Desta mistura, resultou uma dispersão contendo silicato de sódio na concentração de $4,7 \times 10^{-1}$ g/L, e sobre esta foram adicionadas, seqüencialmente, amostras com cerca de 15 mg de crisotila L.

A densidade óptica do sobrenadante foi registrada adotando-se os procedimentos descritos no item 3.5.2, e uma curva de densidade residual do sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada também foi traçada.

Uma outra dispersão de látex PS- foi preparada misturando 0,1 mL do látex 0,23% ($5 \cdot 10^9$ partículas) com 15,9 mL de solução de KCl, sem adicionar silicato de sódio.

Sobre esta dispersão, foram adicionados 15 mg de crisotila L, e promoveu-se agitação até ocorrer heterocoagulação completa, restando um sobrenadante límpido. Após centrifugar a mistura, uma alíquota de 1mL do sobrenadante foi substituída por 1mL de solução de silicato de sódio com 7,5 g/L, obtendo novamente $4,7 \times 10^{-1}$ g/L deste sal. Após isto, a mistura foi vigorosamente agitada por 5 minutos e então centrifugada, registrando-se a seguir a densidade óptica do sobrenadante.

3.5.6. Usando crisotila lavada com solução aquosa de silicato de sódio

100 mg de crisotila L foram seqüencialmente lavados com 5 volumes de 10 mL de solução aquosa 7,5 g/L de silicato de sódio, até obter sobrenadante límpido. Após isto, procedeu-se lavagem seqüencial com 5 volumes de 10 mL de água destilada. Após secagem da amostra assim lavada, porções de 15 mg foram postas em contato com 10 mL de dispersões de látex PS- (3×10^9 partículas) e PS+ ($1,3 \times 10^{10}$ partículas), visando observar alguma mudança no processo de heterocoagulação, possivelmente devida à extração de material da amostra através da lavagem com a solução de silicato de sódio.

4 RESULTADOS

4.1. *Propriedades dos látex de poliestireno obtidos*

A geometria, o tamanho, e a densidade superficial de carga elétrica de partículas são propriedades que interferem nos processos de homo ou heterocoagulação. No caso de látex poliméricos sintéticos, tais propriedades podem ser bem definidas e uniformes, e é por isso que os látex são largamente empregados no estudo e modelagem dos mecanismos de estabilidade coloidal [74].

A figura 10 mostra micrografias de superfície de filmes dos látex PS- e PS+. Observa-se que, no caso do látex PS-, as partículas são esféricas e homogêneas em tamanho, sendo que os diâmetros mais freqüentes oscilam entre 0,4 e 0,5 μm . Este látex coagula sob concentração de NaCl igual a 0,1 mol/L, e é estável em água equilibrada com crisotila lavada, que possui pH 8,5. No caso do látex PS+, as partículas também são esféricas, mas há uma dispersão maior de diâmetros, sendo que os mais freqüentes estão entre 0,5 e 1,0 μm .

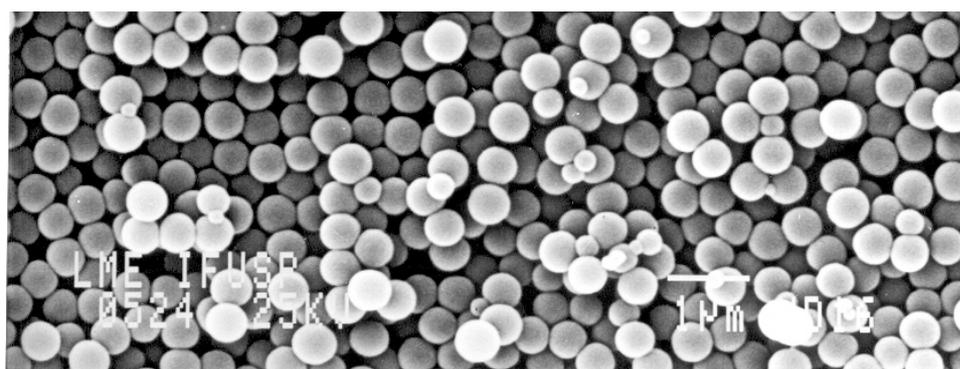
Algumas propriedades dos látex obtidos são mostradas na tabela II. O fato das partículas serem esféricas e uniformes em tamanho permite calcular com boa aproximação a quantidade total de partículas existentes em um dado volume de dispersão. Por exemplo, admitindo que as partículas de látex PS- possuam um diâmetro médio de 0,45 μm , e que a densidade do poliestireno seja 1,05 g/cm^3 , a massa de uma partícula será 5×10^{-14} g. Se a dispersão contém 4,5% de sólidos, 1 mL de dispersão conterá aproximadamente 0,045 g de partículas, o que corresponde a aproximadamente 9×10^{11}

partículas por mL de dispersão.

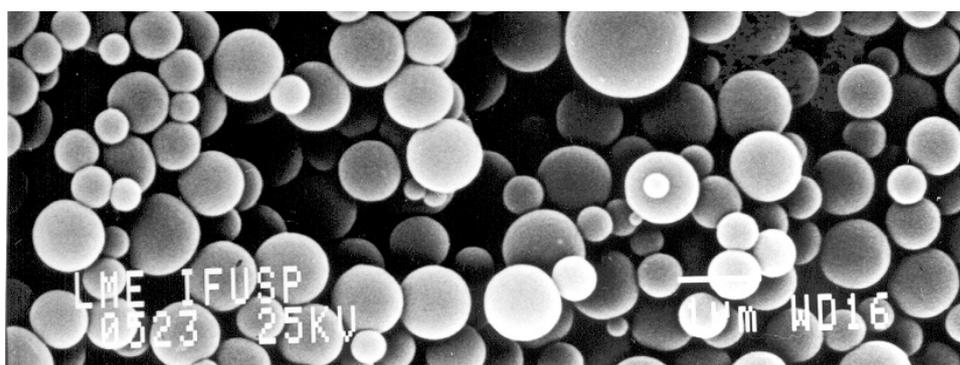
tabela II Diâmetro de partícula, % de sólidos, pH e concentração crítica de coagulação(NaCl) dos látex PS+ e PS-.

	Látex PS-		Látex PS+	
	não dialisado	dialisado	não dialisado	dialisado
Diâmetro de partícula (μm)	nd	0,4 - 0,5	nd	0,5 - 08
% de massa de sólidos	4,7	4,5	nd	0,1
pH da dispersão (25 °C)	2,4	5,9	3,9	6,0
ccc, mol.L ⁻¹ (NaCl, 25 °C)	nd	0,1	nd	nd

nd= não determinado



a



b

figura 10 Partículas de látex visualizadas através de microscopia eletrônica de varredura. (a) látex PS- e (b) látex PS+.

4.2. Molhabilidade de amostras de crisotila

Os testes de molhabilidade foram realizados com o objetivo de verificar o efeito da metilação sobre o grau de empacotamento de fibras de crisotila, quando mantidas em contato com líquidos de polaridades diferentes.

Através da figura 11, vê-se diferenças de empacotamento de crisotila L (coluna à esquerda) e crisotila L/M quando em contato com água, etanol e diclorometano. A crisotila apenas lavada com água apresenta fibras desempacotadas, independente da polaridade do solvente. No caso da crisotila lavada com água e metilada, o contato com diclorometano (líquido apolar) provoca retração das fibras. A figura 12 permite comparar crisotila L/pH1,5 com L/pH1,5/M, em contato com os mesmos três tipos de líquidos. Vê-se também que as fibras de crisotila metilada são hidrofóbicas, e permanecem soltas apenas quando em contato com diclorometano ou etanol, enquanto que as amostras não metiladas possuem boa interação com líquidos polares e apolares, mostrando-se bem desempacotadas em contato com água, etanol e diclorometano. A hidrofobicidade da crisotila L/M parece ser menos acentuada que a da crisotila L/pH1,5/M. É provável que o ataque ácido tenha deixado a superfície mais rica em grupos silanóis, ocasionando um grau de metilação mais elevado.

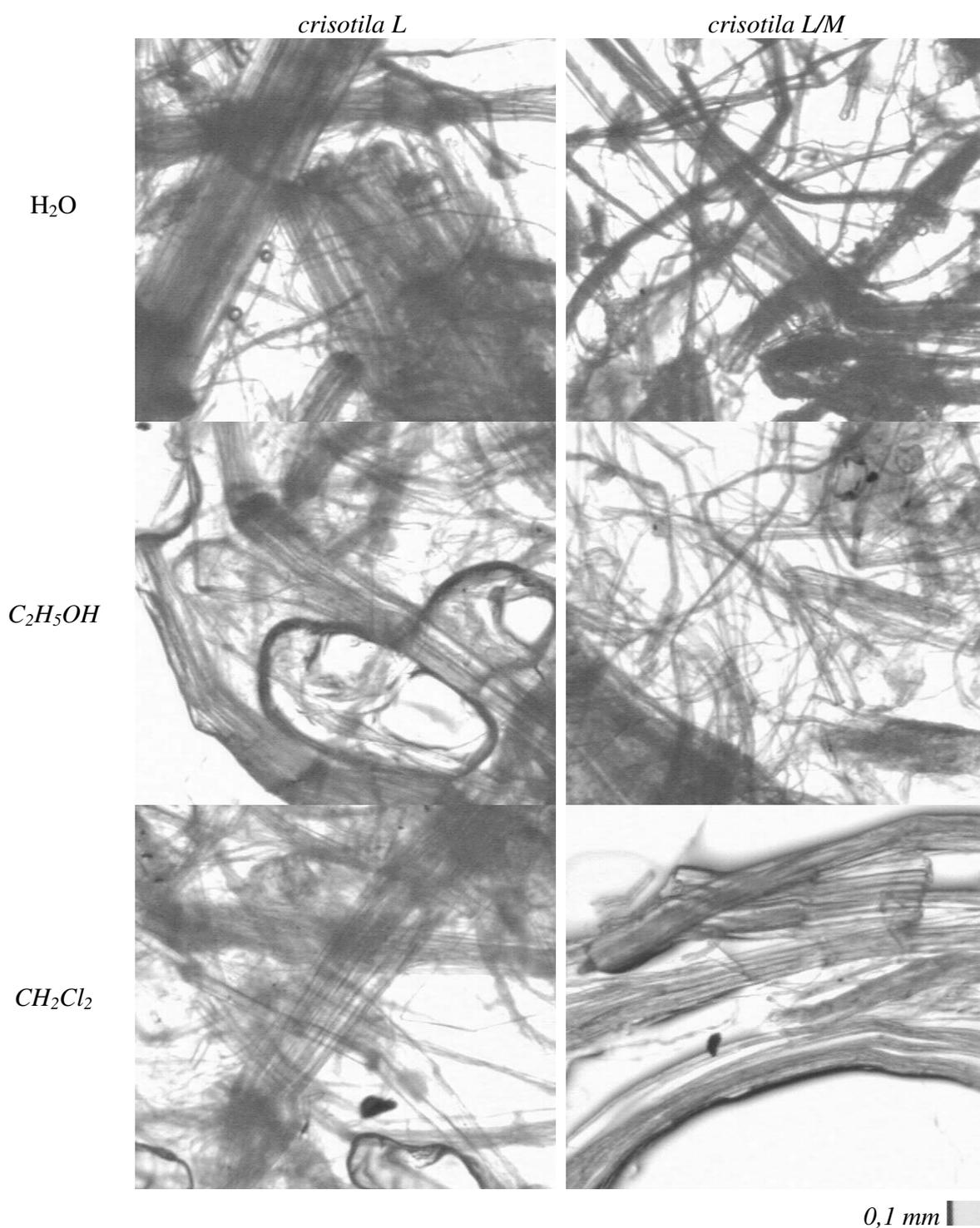


figura 11 Fibras de crisotila L e L/M em contato com água, etanol e diclorometano. Observa-se que as fibras da crisotila metilada tendem a se agregar quando em contato com água.

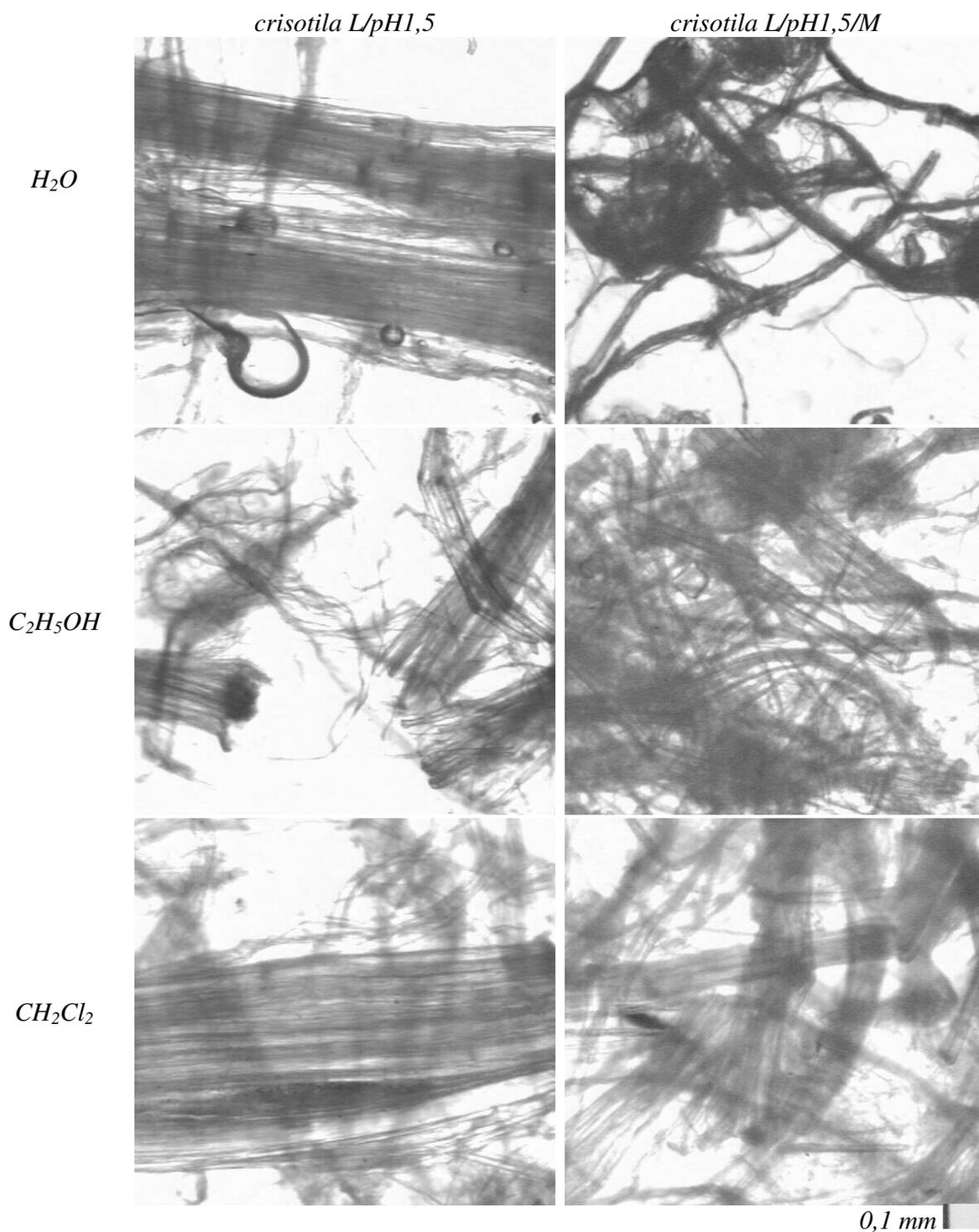


figura 12 Fibras de crisotila L/pH1,5 e L/pH1,5/M em contato com água, etanol e diclorometano. Observa-se que as fibras da crisotila tratada com HCl e metilada se agregam quando em contato com água.

4.3. Ensaio de heterocoagulação

4.3.1. O efeito do tratamento da crisotila com HCl e o efeito do aumento do pH

Os ensaios de heterocoagulação executados com meio de dispersão de pH 11,5 e usando crisotila tratada com HCl foram realizados para verificar em que extensão a diminuição da quantidade de cargas positivas e o aumento da quantidade de cargas negativas superficiais influem na heterocoagulação. O ataque ácido deve extrair hidróxido de magnésio, diminuindo a concentração de cátions na superfície e fazendo surgir uma superfície mais rica em grupos silanóis. Por outro lado, o pH elevado deve hidrolisar cátions magnésio remanescentes e ionizar grupos silanóis, tornando a superfície mais rica em grupos Si-O⁻.

São mostradas na tabela III as densidades ópticas de sobrenadantes medidas após 96 horas de efetuada a mistura de látex e amostras de crisotila L, L/pH4 e L/pH3. Foram utilizados dois tipos de meio de heterocoagulação, um constituído de água destilada, e outro de solução aquosa de NaOH com pH 11,5.

Observa-se ocorrência de heterocoagulação em todos os casos, sendo que o tratamento com HCl influi discretamente sobre a heterocoagulação, pois no caso dos ensaios com água destilada, a quantidade de partículas de látex remanescentes no sobrenadante é apenas 5% da quantidade adicionada.

Para ser possível medir a densidade óptica da amostra controle, foi necessário diluí-la com água destilada, na proporção 1:10. Considerando que a densidade óptica varia linearmente com a concentração de partículas de látex, a densidade óptica da amostra controle não diluída deve ser aproximadamente 15.

No caso dos ensaios realizados sob em pH 11,5, a quantidade de partículas remanescentes no sobrenadante é um pouco maior, cerca de 15% da quantidade inicial adicionada.

tabela III Heterocoagulação de crisotila com látex PS- ($2,25 \cdot 10^9$ partículas/mg de fibra). Densidades ópticas ($\lambda = 700$ nm) de sobrenadantes após 96 horas de adicionado o lates sobre a crisotila, com agitação vigorosa por 5 segundos..

<i>meio de dispersão</i>	<i>Crisotila 20 mg</i>	<i>densidade óptica após 96 horas</i>
<i>*10 mL H₂O destilada</i>	<i>Sem crisotila (controle)</i>	<i>1,5 (após diluir 1:10)</i>
	L	0,04
	L/pH4	0,75
	L/pH3	0,60
<i>**10 mL NaOH, pH 11,5</i>	L	0,12 ± 0,01
	L/pH4	1,51 ± 0,91
	L/pH3	2,42 ± 0,44

**ensaios com amostra única **ensaios com amostra em duplicata*

4.3.2. Influência do grau de desfibrilamento sobre a heterocoagulação

Os ensaios de heterocoagulação variando o grau de desfibrilamento da crisotila foram realizados com o objetivo de verificar se esta propriedade é influente na cinética de adesão e na quantidade máxima de partículas aderidas sobre uma determinada quantidade de crisotila.

Efeito da elevação do grau de desfibrilamento, em meio aquoso, através de ação mecânica

A figura 13 mostra curvas de variação da densidade óptica de dispersões de látex PS- em função do tempo que permaneceram em contato com amostras de crisotila desfibrilada e crisotila não desfibrilada. A heterocoagulação ocorre em ambos os casos, sendo mais rápida, no intervalo de 0 a 12 horas, para a amostra mais desfibrilada. Acima de 12 horas, a velocidade de heterocoagulação é a mesma para os dois tipos de crisotila.

Cabe ressaltar que a alíquota de látex PS- foi adicionada sobre mistura de crisotila e água em repouso, deixando a que a homogeneização da mistura ocorresse apenas por movimento Browniano, sem agitação mecânica.

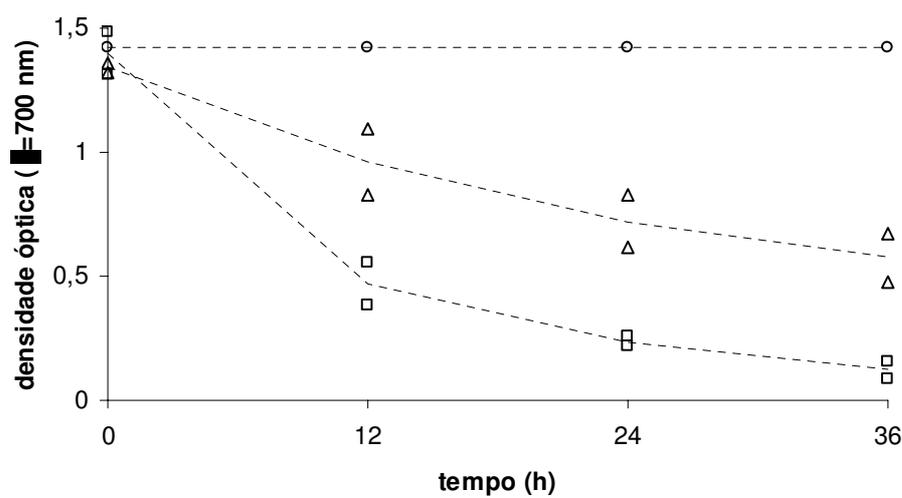


figura 13 Heterocoagulação de látex PS- com crisotila L (9.10^8 partículas/mg), sem agitação. Densidades ópticas de sobrenadante em função do tempo. (O) sem crisotila; (Δ) crisotila não desfibrilada; (□) crisotila desfibrilada. Massa de crisotila = 100 mg.

Efeito da redução do grau de desfibrilamento, em meio aquoso, através da metilação da superfície da crisotila

No caso das amostras de crisotila metilada, que tendem a se agregar em água, também são observadas mudanças na velocidade de heterocoagulação. Os resultados apresentados na tabela IV mostram que a metilação da superfície de fibras de crisotila minimiza consideravelmente a velocidade com que a heterocoagulação ocorre, pois a densidade óptica dos sobrenadantes referentes às amostras não metiladas cai de 2 para 0 em 24 horas, enquanto que dentro do mesmo intervalo de tempo, a densidade óptica de sobrenadantes referentes a amostras metiladas cai de 2 para no mínimo 1,6 e no máximo 0,4. Neste experimento, partiu-se de 5×10^8 partículas de látex por mg de crisotila.

Atribui-se a discrepância entre as densidades ópticas de duplicatas à heterogeneidade de amostras de crisotila quanto ao grau de desfibrilamento, mesmo tratando-se de amostras com 100 mg.

Após 15 dias, as densidades ópticas dos sobrenadantes das amostras metiladas são bem próximas de zero, indicando que a metilação diminui a velocidade de heterocoagulação, mas não evita sua ocorrência.

tabela IV Heterocoagulação de látex PS- com crisotila (5.10^8 partículas/mg de fibra), sob agitação branda seguida de repouso. Densidades ópticas ($\lambda = 600$ nm) de sobrenadantes após 1 e 15 dias de efetuada a mistura. Massa de crisotila = 100 mg, temperatura = 25 °C.

PS- 5.10^8 partículas/mg de crisotila		Meio de dispersão			
		10 mL de água		9mL água, 1mL etanol	
100 mg de crisotila		Densidade óptica após			
		1 dia	15 dias	1 dia	15 dias
Sem crisotila	a	2,04	1,94	1,97	2,05
	b	1,97	2,00	2,09	2,01
L	a	0,04	0,00	0,05	0,00
	b	0,12	0,00	0,07	0,00
L/pH1,5	a	0,16	0,00	0,17	0,00
	b	0,14	0,00	0,14	0,00
L/M	a	0,42	0,05	0,95	0,15
	b	1,06	0,15	1,46	0,37
L/pH1,5/M	a	1,39	0,10	1,09	0,28
	b	1,37	0,20	1,65	0,02

letras a,b designam duplicata de amostra. Os desvios entre duplicatas evidenciam heterogeneidade da crisotila.

4.3.3. O efeito da quantidade de partículas sobre a morfologia do heterocoágulo

A área superficial de crisotila gira em torno de 20 m²/g [45]. Para cobrir esta área com uma monocamada de partículas de látex com 0,5 μ de diâmetro, ordenadas segundo um arranjo cúbico, seriam necessárias 10¹³ partículas, o que corresponde a 10¹⁰ partículas por mg de crisotila.

Devido ao fato de haver heterocoagulação total entre crisotila e látex, mesmo quando quantidades de até 10¹² partículas de látex por mg de crisotila são empregadas, decidiu-se analisar, através de microscopia eletrônica de varredura, a morfologia de heterocoágulos obtidos a partir de diferentes quantidades de partículas de látex frente a uma massa constante de crisotila.

Conforme observa-se através das micrografias exibidas na figura 14, na figura 15 e na figura 16, as partículas de látex tendem a aderir sobre fibras isoladas, que são mais flexíveis em relação a um feixe de fibras. Observa-se também que o aumento da concentração de látex leva à formação de homocoágulos, os quais são abundantes a partir de 10⁹ partículas de látex por mg de crisotila. Este resultado evidencia que, no caso em estudo, não existe um patamar de adsorção. De fato, as tentativas para determinar tal patamar fracassaram, pois para qualquer quantidade de partículas empregada, sempre se obteve, em poucos minutos, através de agitação, um sobrenadante límpido.

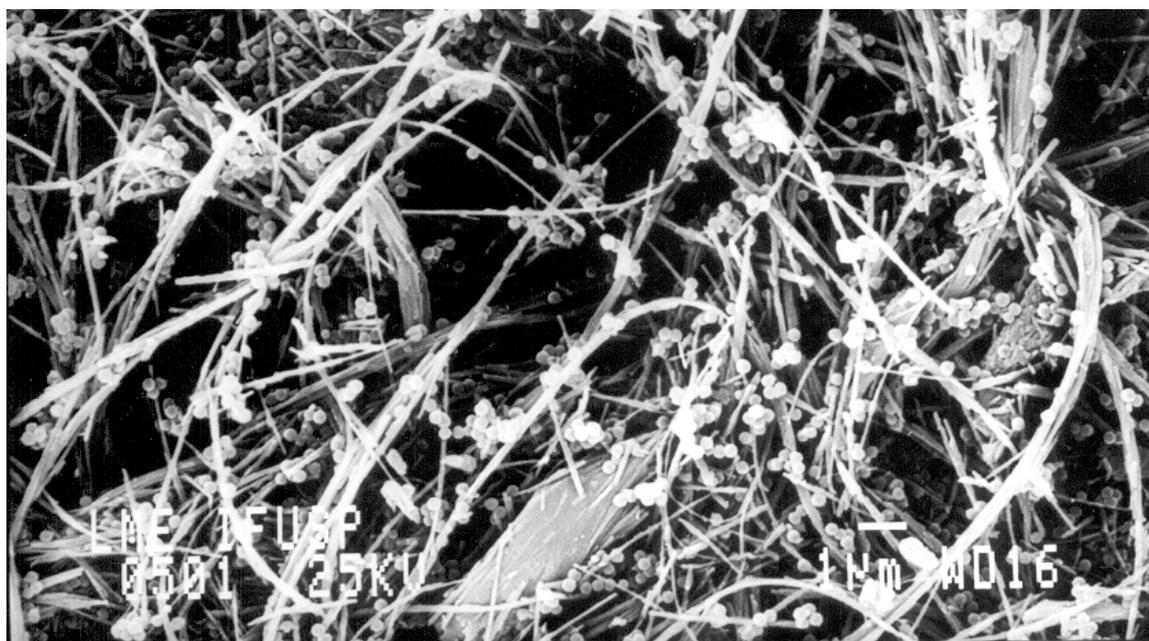
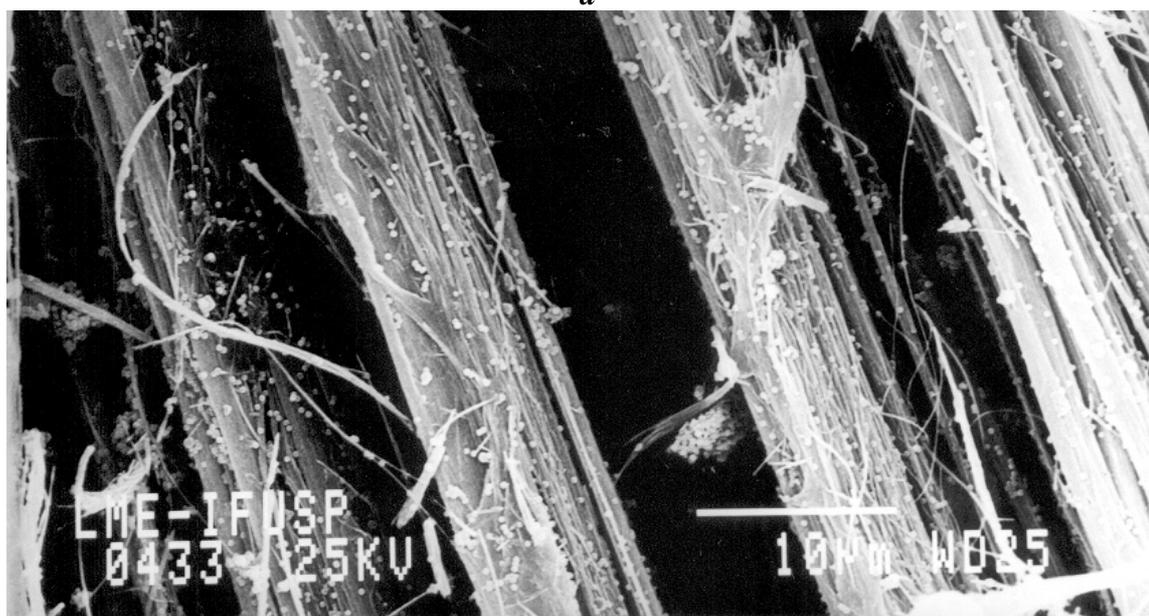
*a**b*

figura 14 (a) Heterocoágulos obtidos pela mistura de 10 mg de crisotila L e $4,6 \times 10^9$ partículas de látex PS- em 10 mL de água destilada, resultando $4,6 \cdot 10^8$ partículas por mg de crisotila. (b) Heterocoágulos pela mistura de 100 mg de crisotila L/pH1,5/M com $5 \cdot 10^{10}$ partículas de látex PS-, em 20 mL de água destilada, resultando $5 \cdot 10^8$ partículas por mg de crisotila. Ensaios sob agitação, 25 °C.

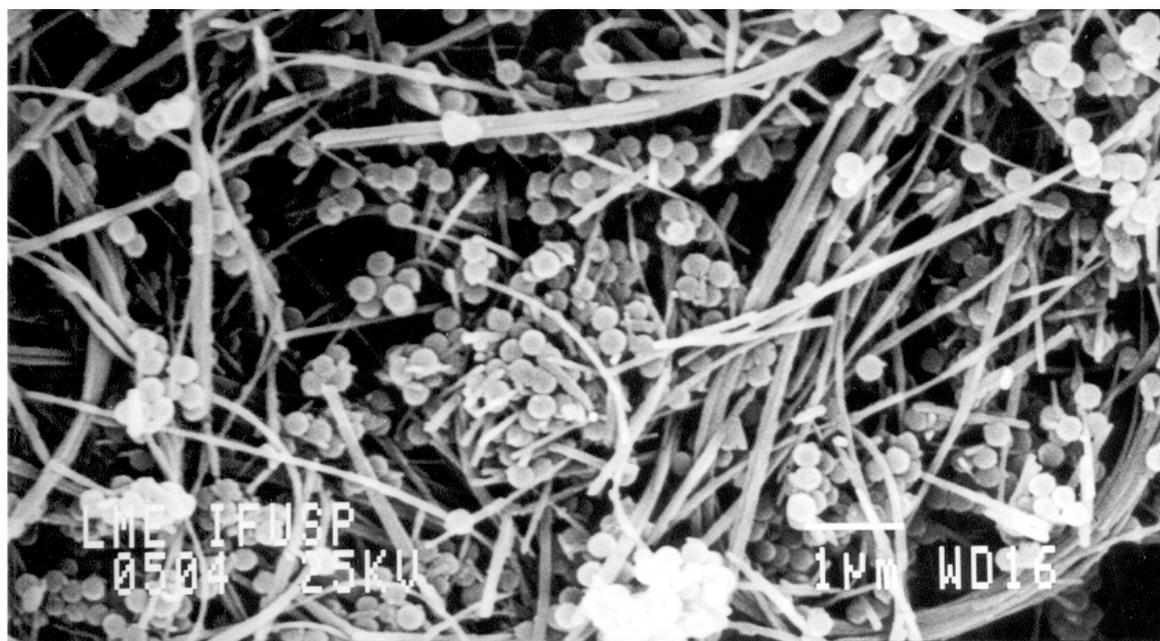
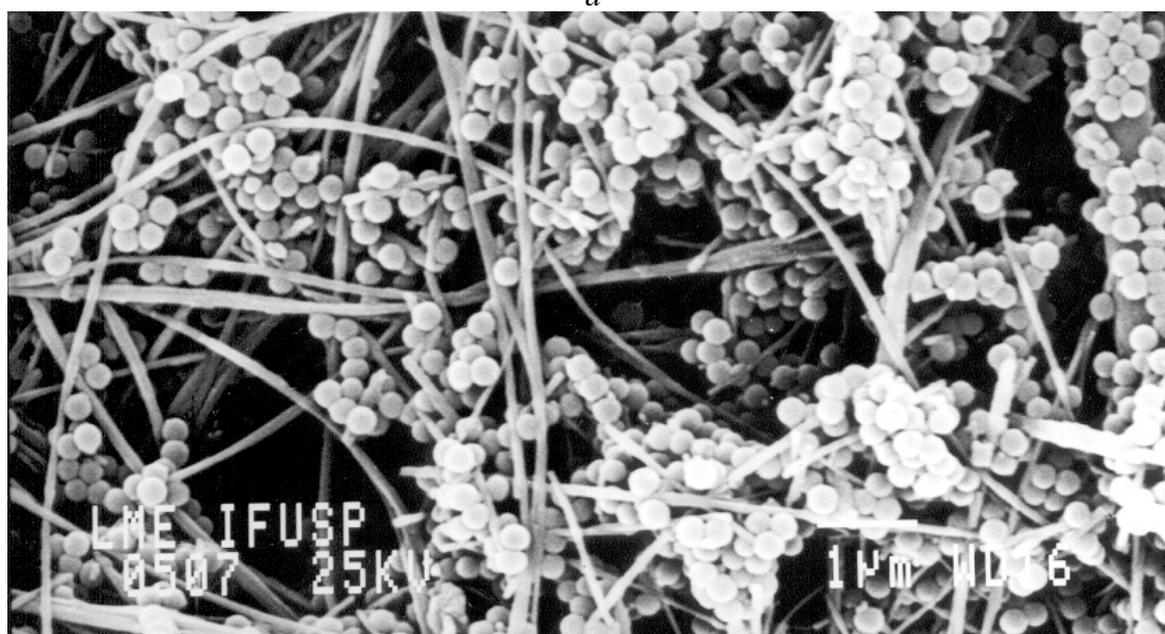
*a**b*

figura 15 Heterocoágulos obtidos pela mistura de 10 mg de crisotila L com (a) $9,2 \times 10^9$ e (b) $1,8 \times 10^{10}$ partículas de látex PS- em 10 mL de meio de dispersão, resultando $9,2 \cdot 10^8$ e $1,8 \cdot 10^9$ partículas por mg de crisotila. Ensaio sob agitação, 25°C.

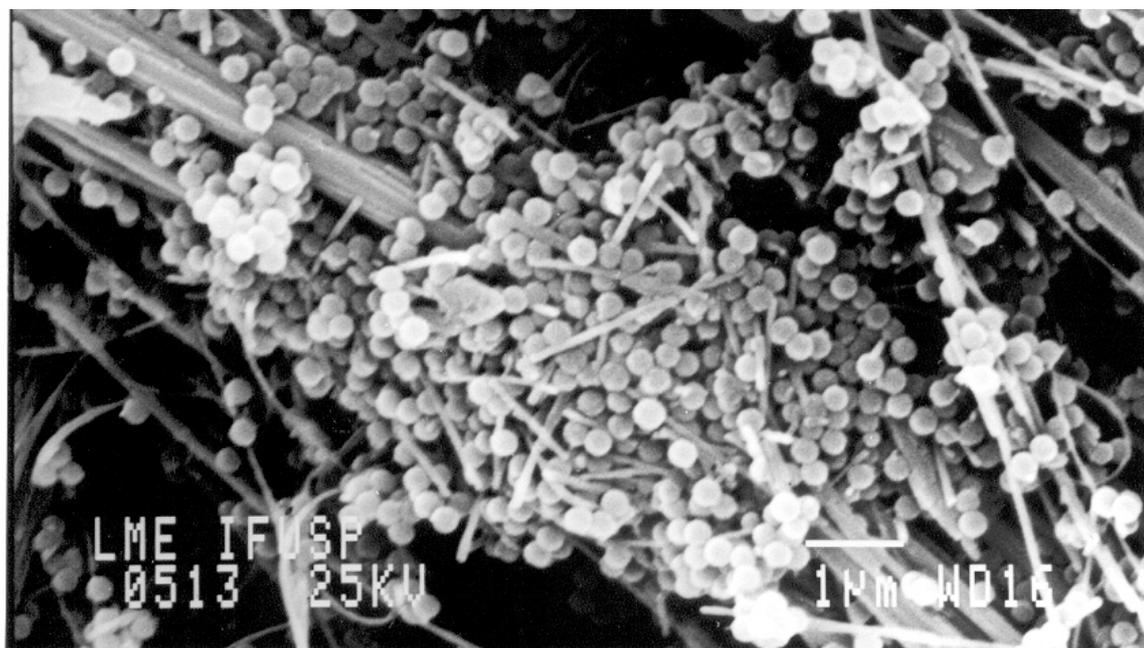
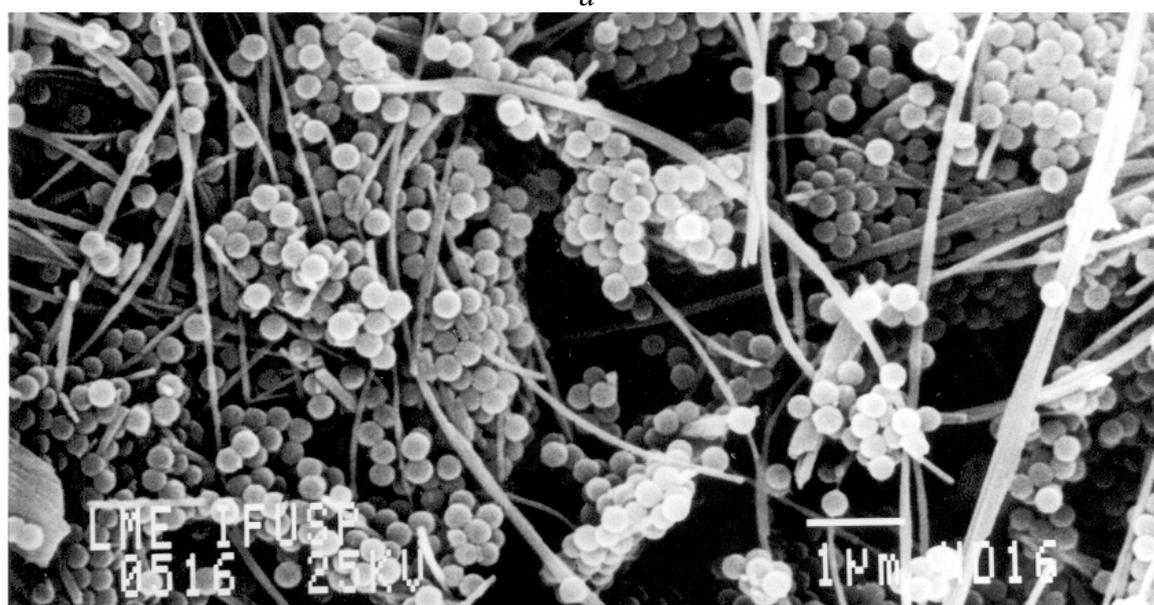
*a**b*

figura 16 Heterocoágulos obtidos pela mistura) de 10 mg de crisotila L com (a) $1,8 \times 10^{10}$ partículas e (b) $3,7 \times 10^{10}$ partículas de látex PS- em 10 mL de meio de dispersão, resultando $1,8 \cdot 10^9$ e $3,7 \cdot 10^9$ partículas por mg de crisotila. Em (b) as partículas foram adicionadas em 8 frações consecutivas, contendo cada uma cerca de $4,6 \times 10^9$ partículas. Ensaio sob agitação, 25 °C.

4.3.4. O efeito do recobrimento das partículas de látex com surfactante catiônico

O tratamento da crisotila com HCl, a elevação do pH do meio de dispersão e a variação do grau de desfibrilamento da crisotila se mostraram pouco influentes sobre o processo de heterocoagulação e, além disso, observou-se através da análise microscópica, que além de heterocoagulação ocorre também homocoagulação, sendo que a ocorrência desta última parece ser dependente da formação de uma quantidade mínima de heterocoágulos. Então, admitindo que a formação de homocoágulos seja dependente da existência de heterocoágulos, é coerente supor que, se a elevação do pH diminui a concentração superficial de cargas positivas da crisotila, a quantidade inicial de partículas de látex aderidas por atração eletrostática também deve diminuir, mas pode ainda ser suficientemente elevada para ocasionar a formação de homocoágulos. Em outras palavras, a formação de homocoágulos encobre os reais efeitos da variação da carga elétrica superficial das fibras de crisotila.

Supondo a existência de um látex constituído de partículas positivas, e com concentração superficial de cargas elevada, a heterocoagulação por atração eletrostática seria minimizada e, conseqüentemente, a posterior formação de homocoágulos também seria inibida, e isto evidenciaria a real influência da carga elétrica superficial.

Baseando-se nestas suposições, decidiu-se verificar o efeito da adsorção de moléculas de um surfactante catiônico (CTAB) sobre as partículas dos látex.PS-e PS+. Conforme pode ser observado através das curvas de densidade óptica do sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada, sob várias concentrações do surfactante, apresentadas na figura 17, o recobrimento das partículas de látex PS- com surfactante catiônico reduz consideravelmente a velocidade de heterocoagulação. Entretanto, quando

partículas de Látex PS+ são recobertas com moléculas de CTAB, a quantidade de partículas aderidas por mg de crisotila não é alterada, conforme é mostrado na tabela V. É importante lembrar que, nestes ensaios, a quantidade inicial de partículas de látex PS- é $4,6 \times 10^9$, enquanto que a de látex PS+ é $1,3 \times 10^{10}$. No entanto, quando ambos os látex são tratados com igual concentração do surfactante catiônico, as partículas de látex PS+ aderem em quantidade maior, por mg de crisotila, que as de látex PS-.

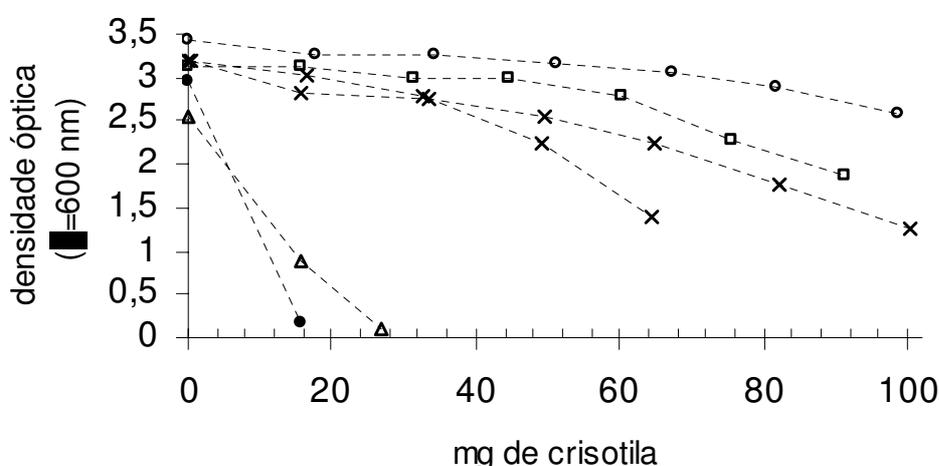


figura 17-Densidade residual do sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada sobre dispersões de látex PS- com concentração de CTAB variável. (●) 0,0, (▲) 3×10^{-5} , (×) $3,9 \times 10^{-5}$, (◻) $4,7 \times 10^{-5}$ e (○) $6,3 \times 10^{-5}$ mol/L. A cada adição de crisotila ($\cong 15$ mg), o sistema foi agitado por 5 minutos para depois registrar a densidade óptica. Meio de dispersão com 10^{-3} mol/L de KCl.

tabela V Heterocoagulação de crisotila L com látex PS+ ($1,3 \cdot 10^{10}$ partículas) com e sem CTAB,, em 10mL de meio de dispersão com 10^{-3} mol.L de KCl. Após adicionar a crisotila (15 mg) o sistema foi agitado por 5 minutos para depois medir a densidade óptica.

Crisotila L, mg	Densidade óptica	
	PS+	PS+ com CTAB, $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L
0	2	1,78
15	0,085	0,125

4.3.5. O efeito da adição de silicato de sódio ao meio de dispersão

Segundo os resultados apresentados por Martinez e Zucker [48], a adição de ânions silicato diminui drasticamente o potencial zeta de amostras de crisotila canadense,

que cai de 100 para -30 mV quando a concentração do ânion é elevada de 10^{-5} para 10^{-2} mol/L.

Baseando-se nesta informação, resolveu-se verificar o efeito da adição de silicato de sódio sobre a heterocoagulação entre crisotila e látex PS-.

Conforme é mostrado pela figura 18, a adição de ânions silicato evita a adesão de partículas de látex PS- sobre a superfície de crisotila. Na mesma figura é possível observar que a adição de ânions silicato sobre heterocoágulos de crisotila e látex PS- remove totalmente as partículas de látex aderidas sobre a crisotila, conforme pode ser visto através da seqüência de fotografias da figura 19.

O efeito de ânions silicato sobre a heterocoagulação é uma forte evidência de que a espontaneidade do processo seja governada por atração eletrostática, e que espécies de carga elétrica negativa acentuada adsorvem preferencialmente. Sabe-se que em soluções de silicato de sódio com razões $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ superiores a 2:1, e sob pH de 8 a 10, a maior parte da sílica presente está sob a forma de íons polisilicato ou partículas de diâmetro geralmente inferior a 30 nm [75]. A concentração de silicato de sódio utilizada nos ensaios, $4,7 \times 10^{-1}$ g/L, resulta um pH igual a 9,6, de forma que a existência de poliânions e de pequenas partículas é assegurada. A densidade de carga elétrica de tais estruturas é muito elevada, de forma que a atração entre elas e os sítios positivos da superfície da crisotila deve ser intensa a ponto de deslocar as partículas de látex negativo já aderidas.

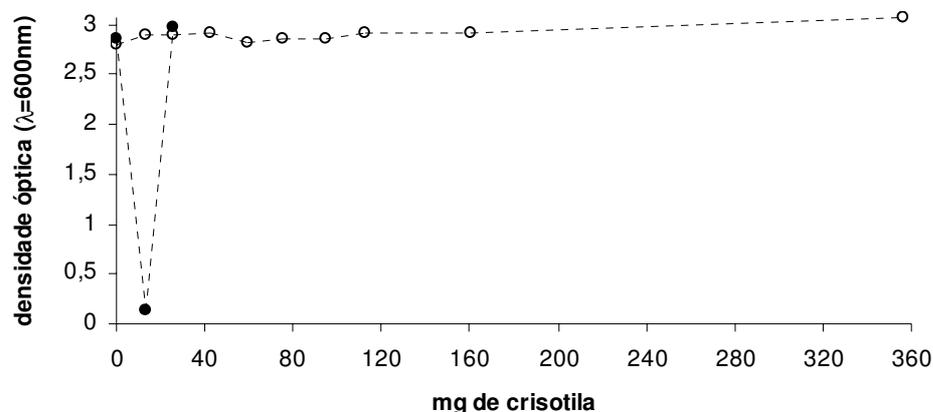


figura 18- (○) densidade óptica de sobrenadante em função da massa de crisotila adicionada sobre dispersão de látex PS-($4,6 \cdot 10^9$ partículas) contendo ânions silicato (0,47 g/L). (●) Densidade óptica dos sobrenadantes nos tubos de ensaio mostrados na figura 19.

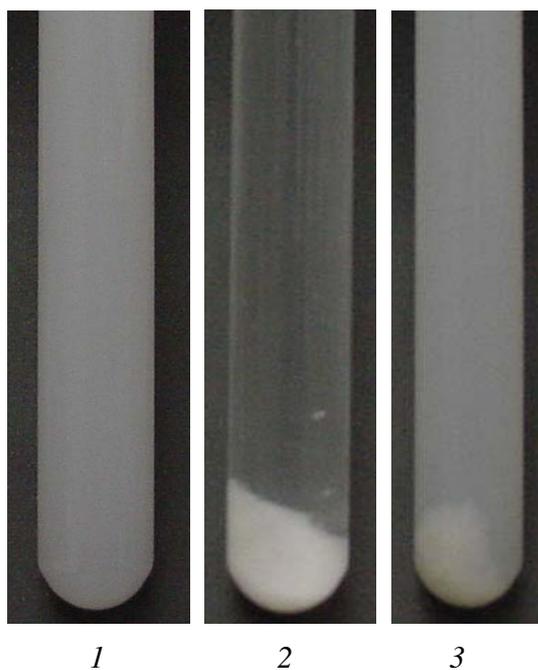


figura 19- Reversibilidade da heterocoagulação entre látex PS- e crisotila L, através da adição de silicato de sódio. O mesmo tubo de ensaio foi fotografado em três situações diferentes: (1) dispersão de látex PS-($4,6 \cdot 10^9$ partículas), (2) heterocoagulação provocada pela adição de 20 mg de crisotila L, (3) heterocoagulação revertida pela adição de ânions silicato(0,47 g/L). A densidade óptica de cada sobrenadante pode ser lida no gráfico exibido pela figura 18, seguindo a curva demarcada por símbolos circulares cheios.

O fato da densidade óptica de retorno ser maior que a inicial sugere que não apenas as partículas de látex são removidas pelos ânions silicato, mas também algum material pré-adsorvido sobre a crisotila, provavelmente algum resíduo não removido na etapa de lavagem com água.

4.3.6. O efeito da lavagem de crisotila com solução aquosa de silicato de sódio

Este ensaio foi realizado com a finalidade de verificar se realmente ocorre extração de material quando crisotila é lavada com solução aquosa de silicato de sódio, e também verificar qual é a influencia de tal material sobre a adesão dos látex nas fibras de crisotila. A figura 20 mostra que quando de 100 mg de crisotila **L** são vigorosamente agitados com 10 mL água destilada, obtém-se um sobrenadante pouco turvo. Porém, quando igual massa de crisotila **L** é agitada com 10 mL de solução aquosa contendo 7,5 g/L de silicato de sódio, obtém-se um sobrenadante bastante turvo, indicando desprendimento de material.



figura 20- Comparação entre: (**esquerda**)-sobrenadante de crisotila **L** (100 mg) dispersa em 10 mL de água destilada; (**direita**)-sobrenadante de crisotila **L** (100 mg) dispersa em 10 mL de solução aquosa de silicato de sódio(7,5 g/L).

Para verificar se tal material não é na verdade constituído de partículas de silicato ou de algum sal de silicato insolúvel, fez-se a mistura de soluções aquosas de silicato de sódio, de mesma concentração usada no experimento, com soluções aquosas saturadas de hidróxido de magnésio e cloreto de magnésio, e nenhuma turvação foi observada. A possibilidade de precipitação de hidróxido de algum metal é descartada, pois seria observada nos resultados apresentados no item 4.3.1, que envolvem ensaios com pH 11,5 através de adição de hidróxido de sódio.

Conforme é mostrado na figura 21, amostras de crisotila lavadas com solução de silicato de sódio heterocoagulam com partículas de látex PS-, mas não o fazem com partículas de látex PS+.

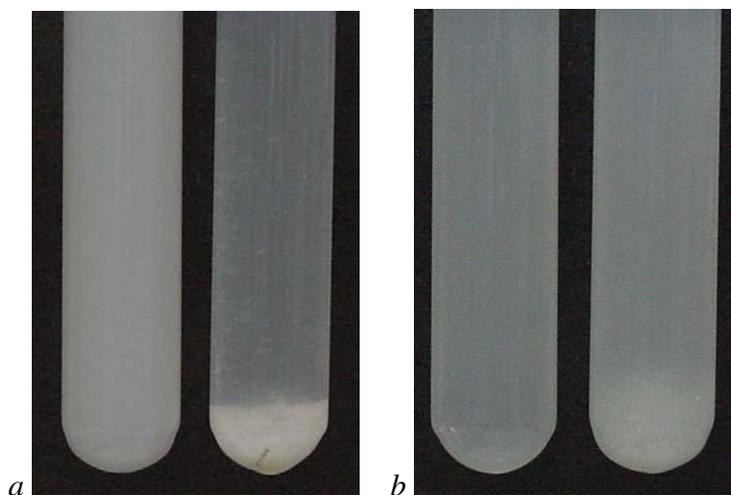


figura 21- (a) (direita) Heterocoagulação de látex PS- ($3 \cdot 10^9$ partículas) com crisotila L (15 mg) lavada com silicato de sódio. O tubo à esquerda não contém crisotila e é usado como controle. (b) (direita) Heterocoagulação de látex PS+ ($1,3 \cdot 10^{10}$ partículas) com crisotila L (15 mg) lavada com silicato de sódio. O tubo à esquerda não contém crisotila e é usado como controle.

Se partículas de látex PS+ não aderem sobre a crisotila da qual se extraiu impurezas através de lavagem com silicato de sódio, é provável que tais impurezas sejam negativamente carregadas, e que a elas se deva a adesão de materiais positivos sobre a crisotila.

Este resultado sugere que partículas negativas aderem em sítios distintos daqueles em que as partículas positivas aderem. Esta seletividade de sítios para adesão de partículas negativas e positivas fortalece a hipótese de que esse processo de heterocoagulação é governado por interações eletrostáticas.

5 DISCUSSÃO

5.1. *Fatores determinantes da formação de homocoágulos*

Conforme observa-se através da figura 13, (ausência de agitação, $9 \cdot 10^8$ partículas/mg) a velocidade inicial de heterocoagulação (0-12 horas) é maior para a amostra mais desfibrilada, e depois passa ser independente do grau de desfibrilamento (12-24 horas).

Na micrografia da figura 14-*a*, (agitação, $4,6 \cdot 10^8$ partículas/mg), observa-se a formação de homocoágulos pequenos, e sempre posicionados ao redor de fibras destacadas e flexíveis.

Porém, na micrografia da figura 14-*b*, (agitação, $5 \cdot 10^8$ partículas/mg), praticamente apenas heterocoágulos são observados, distribuídos uniformemente sobre fibras finas ou espessas, sendo que as fibras com diâmetros menores se encontram alinhadas ao longo de feixes espessos, fazendo presumir uma diminuição acentuada de mobilidade, pois a metilação as torna hidrofóbicas e estas tendem a se agregar em meio aquoso.

A figura 15 e a figura 16 confirmam que a quantidade e o tamanho dos homocoágulos são dependentes da quantidade adicionada de partículas de látex.

Estas observações indicam que a capacidade de formação de homocoágulos é dependente:

- i. da formação de heterocoágulos;*
- ii. da quantidade disponível de partículas de látex;*
- iii. da mobilidade e flexibilidade das fibras da crisotila (crisotila desfibrilada);*
- iv. da energia de colisão entre heterocoágulos .*

Admitindo que a formação de homocoágulos depende da existência de heterocoágulos, discute-se a seguir, com base na teoria DLVO, as causas da heterocoagulação de partículas negativas (látex PS-) e partículas positivas (látex PS+) sobre fibras de crisotila dispersas em meio aquoso.

5.2. Potencial zeta de crisotila e de látex de poliestireno

5.2.1. potencial zeta da crisotila

A área superficial de crisotila é em torno de 20 m^2 por g de fibra [76]. Admitindo um empacotamento hexagonal das hidroxilas externas (raio do grupo OH = 0,145nm), haverão 6 hidroxilas por $0,86 \text{ nm}^2$, o que resulta aproximadamente 7 hidroxilas por nm^2 . Desse modo, cada grama de crisotila conterá em torno de $1,4 \times 10^{20}$ hidroxilas superficiais. Para 1 g de crisotila disperso em 1L de água, o pH de equilíbrio é 8,5, que corresponde a $1,8 \times 10^{18}$ hidroxilas dissociadas, que equivale a $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Se para cada hidroxila liberada em água aparece uma carga positiva na superfície da crisotila, então 1 g de crisotila, quando disperso em 1L de água, contém em torno de 9×10^{16} cargas elétricas por m^2 , que equivale a $1,4 \times 10^{-2}$ Coulombs por m^2 . Este valor de densidade de carga elétrica superficial é da mesma ordem de grandeza que o atribuído por van Olphen [77] a minerais lamelares do tipo 1:1.

Substituindo este valor de densidade de carga elétrica na Equação 17 (equação de

Grahame) obtém-se um valor de potencial de superfície igual a +105 mV, que é muito próximo de +115 mV, valor determinado experimentalmente por Martinez e Zucker, sob pH 8,5.

É importante notar que o pH final é independente da proporção de mistura de água com crisotila, pois é consequência da solubilidade do hidróxido de magnésio. Desse modo, o volume de água utilizado para lavar uma determinada massa de crisotila influi na composição química superficial da amostra.

5.2.2. potencial zeta dos látex PS- e PS+

No caso do látex PS-, as condições em que foi sintetizado [78] originam partículas com potencial zeta (determinado por medidas de mobilidade eletroforética, aplicando a equação de Henry) em torno de -70 mV sob 10^{-3} mol.L⁻¹ de KCl.

Uma outra evidência experimental, que permite atribuir um potencial zeta dessa magnitude a esse látex, é o elevado grau de ordem entre as partículas quando a água é lentamente evaporada, dando origem a um filme iridescente [78].

No caso do látex PS+, embora não coagule em água equilibrada com crisotila (pH 8,5), possui carga de superfície dependente do pH do meio de dispersão, pois é estabilizado por grupos nitrila protonados. Embora o pH de equilíbrio de água com crisotila seja atingido cerca de 30 minutos depois de efetuada a mistura [79], tomou-se a precaução de, nos experimentos de heterocoagulação, adicionar a crisotila sobre a dispersão de partículas PS+, minimizando assim a interferência da elevação do pH sobre o potencial de superfície do látex. Em nossas suposições teóricas, atribuiremos para as partículas do látex PS+ um potencial zeta igual a +30 mV.

5.3. *Estimativa teórica do potencial de interação entre esfera de látex e esfera de crisotila*

O potencial total de interação V_T em função da distância de separação foi calculado pela soma do potencial de repulsão V_A (equação 24) com o potencial de repulsão V_R (equação 25). Os valores usados para a constante de Hamaker são os apresentados por Lyklema [80], expressos em unidades de kT ($T=298K$), sendo que $1kT=4,11 \cdot 10^{-21}$ J.

Para poliestireno interagindo com poliestireno através da água, $A = 2,3kT = 9,4 \cdot 10^{-21}$ J.

Para poliestireno interagindo com crisotila através de água, foi usado um valor de A referente a poliestireno interagindo com mica através de água, $A = 4kT = 1,6 \cdot 10^{-20}$ J.

5.3.1. *Interação entre esfera de PS- e esfera de crisotila ($\zeta=+100mV$), variando o diâmetro da esfera de crisotila*

A figura 22 mostra que a energia de interação entre esferas PS- e esferas de crisotila é sempre negativa, sendo que a atração eletrostática, e também a de *van der Walls*, ficam mais intensas à medida que o raio da esfera de crisotila fica maior em relação ao raio da esfera de PS-.

Nas micrografias obtidas via MEV, observa-se um predomínio de adesão de partículas de látex PS- sobre fibras de crisotila de diâmetros menores apenas quando as fibras menores se encontram destacadas, possuindo grande mobilidade.

Supõe-se que fibras com essas características têm probabilidade muito maior de colidir com as partículas do látex.

Acrescente-se o fato de que uma fibra de crisotila de espessura reduzida é

bastante flexível, e isto deve aumentar o potencial atrativo, pois a área de interação entre fibra e partícula pode ser maior durante a colisão.

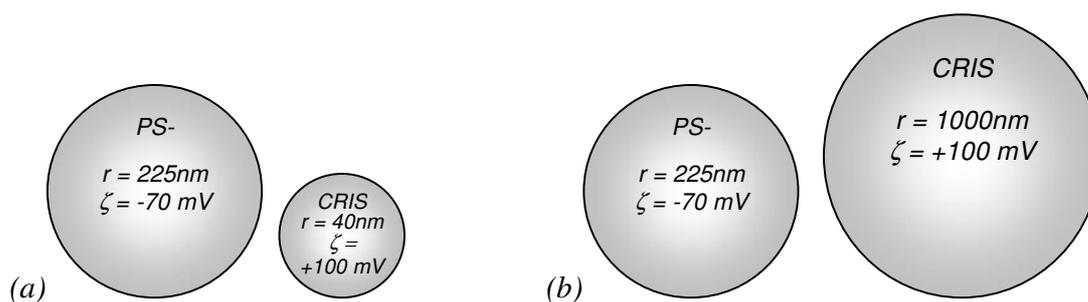
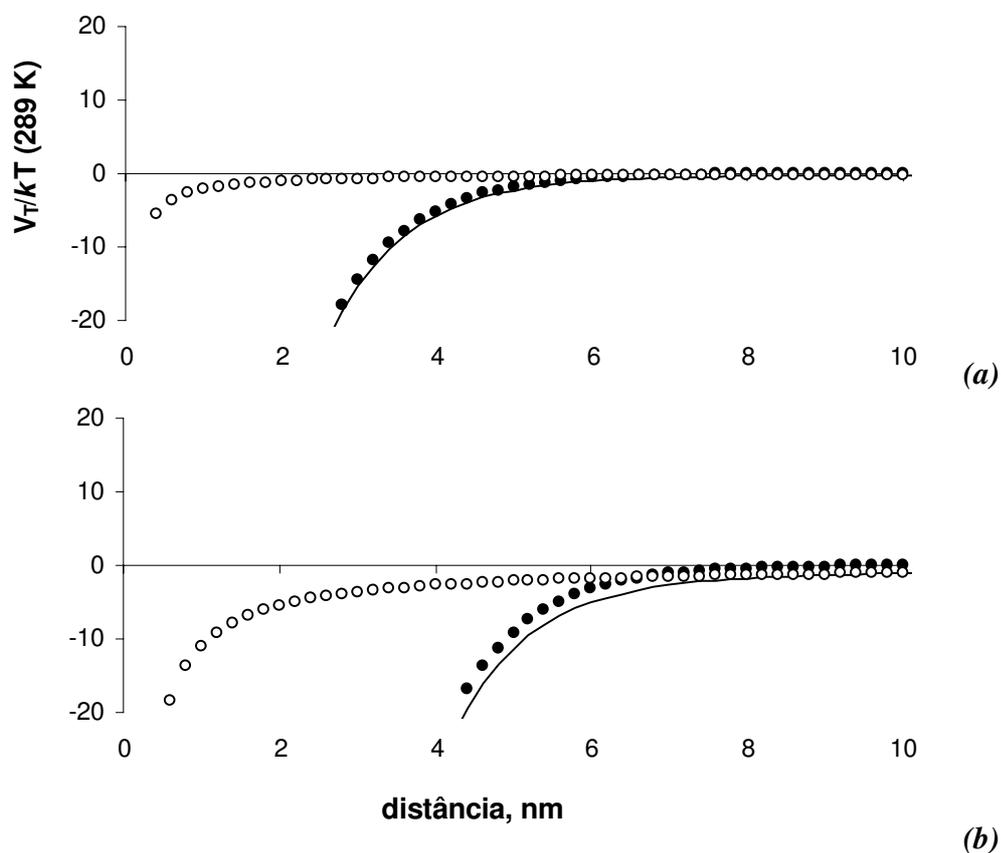


figura 22 (o) VA (●)VR, e (-)VT entre esferas de PS- e crisotila (CRIS), sob concentração de eletrólito 1:1 igual a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, temperatura de 298 K e constante de Hamaker (A_{123}) = $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

5.3.2. *O efeito da flexibilidade da fibra de crisotila*

A flexibilidade de uma fibra de crisotila é atribuída à existência de silicato amorfo em sua porção oca [41]. A molhabilidade da crisotila com líquidos apolares fortalece esta hipótese, pois sílica amorfa é um material hidrofóbico, usado em larga escala na formulação de tintas e vernizes base óleo [21]. Liu e colaboradores obtiveram, após extração de brucita com HCl, nanotubos de sílica de natureza amorfa, evidenciada por difração de raio-x [81].

Supondo que as fibras mais finas de crisotila, portanto mais flexíveis, possuam regiões desprovidas da camada de brucita, resultando um potencial zeta muito próximo de zero, sob pH 8,5, qual seria o potencial de interação de tais regiões com partículas de látex PS- e PS+, levando em conta que a flexibilidade da fibra acentuaria a atração por forças de van der Waals?

Na tentativa de simular qualitativamente a intensidade da força atrativa entre uma partícula de poliestireno e uma fibra flexível de crisotila com potencial zeta igual a 1mV, usou-se uma razão r_1/r_2 pequena, que equivale à interação entre uma esfera de poliestireno e uma superfície plana de crisotila. Conforme mostra a figura 23., a atração van der Waals predomina em todas as distâncias, sendo superior a 10 unidades de kT (em módulo) a partir de 2 nm de distância de separação.

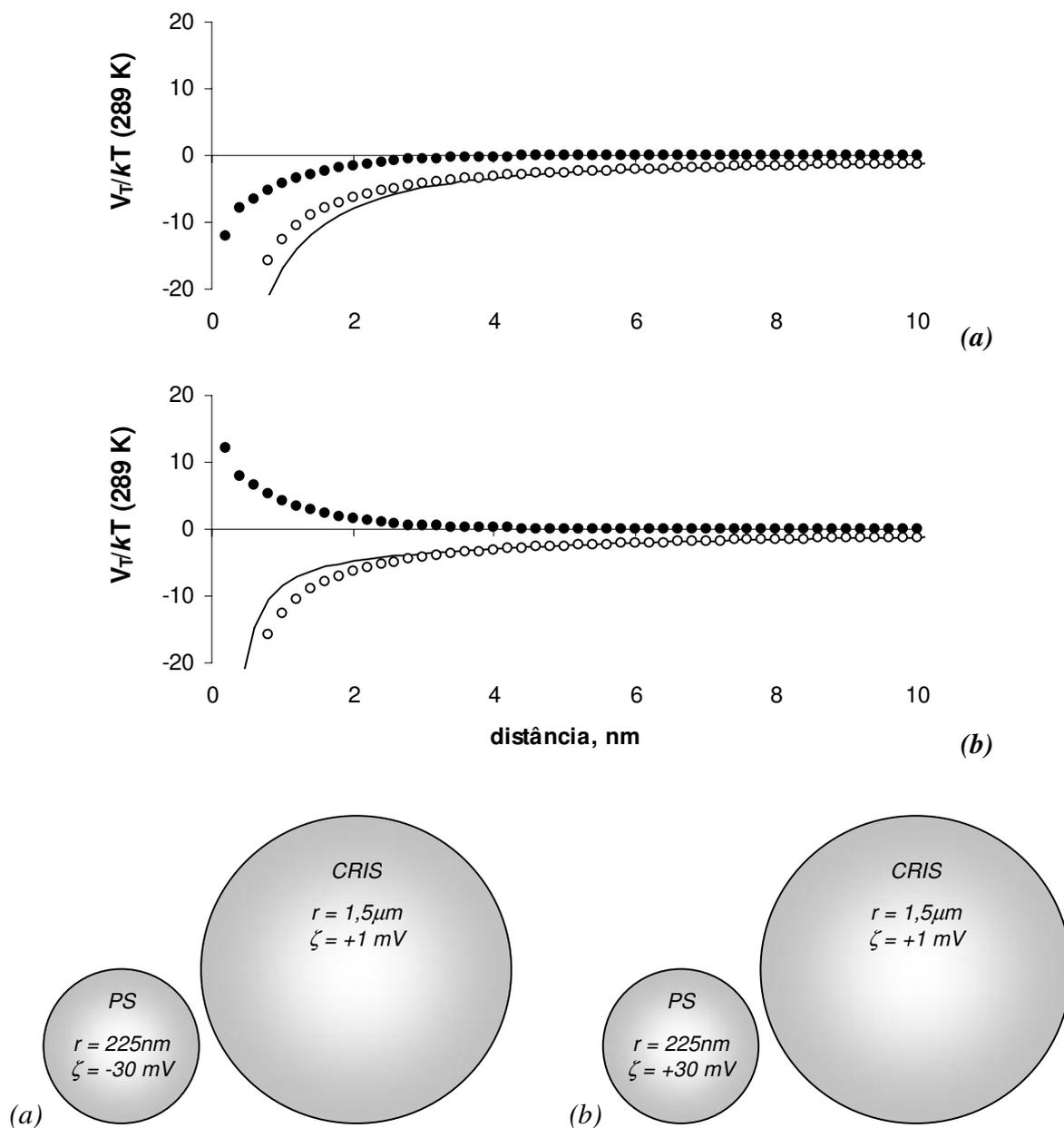


figura 23 (●)VR, (○)VA e (—)VT entre esfera de poliestireno(PS) e esfera de crisotila(CRIS), separadas por meio aquoso com $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ de eletrólito inerte 1:1, sob temperatura de 298K. Foi usado um valor para a constante Hamaker $A_{123} = 1,6 \cdot 10^{-20}\text{ J}$. Com a relação de tamanho entre as esferas tenta-se simular, qualitativamente, a interação atrativa entre uma partícula do látex e uma fibra flexível de crisotila.

A impressionante eficiência das forças de van der Waals é comentada em uma publicação recente [82], na qual os autores tentam explicar porque as lagartixas (geckos) são tão hábeis em escalar superfícies lisas. Ocorre que, conforme é mostrado na figura 24, há milhares de filamentos de queratina (cabelos) em cada pata de uma lagartixa ($\cong 5.000/\text{mm}^2$), sendo que a extremidade de cada um deles se subdivide em outros, originando uma área superficial elevada.

Através de um microscópio de força atômica, os autores mediram a variação da força de adesão, de um único filamento, sobre um fio metálico, em função ângulo de aproximação e afastamento. Os resultados mostram que a força de adesão é cerca de $0,4 \mu\text{N}$ para o contato de um único filamento, podendo atingir 10 N para uma área de contato em torno de 100 mm^2 , que conteria cerca de 5×10^5 filamentos.

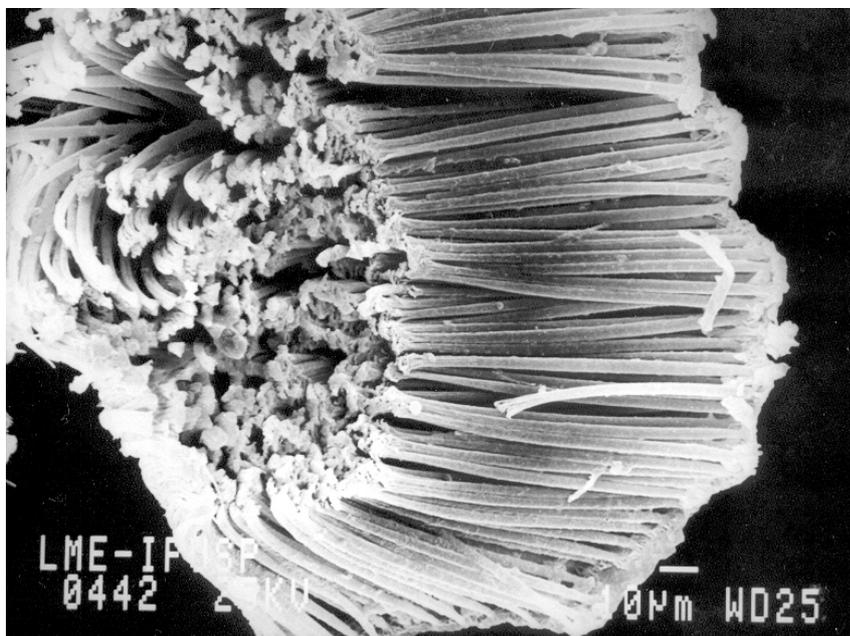


figura 24 Filamentos, constituídos de queratina, extraídos do pata de uma lagartixa. Cada milímetro quadrado contém cerca de 5.000 filamentos.

Uma vez que o diâmetro de tais filamentos é semelhante ao de fibras de crisotila, resolveu-se colocá-los em contato com uma dispersão de látex PS-, para observar se ocorreria heterocoagulação e, em caso positivo, quais seriam as características dos agregados. Conforme mostra figura 25, a região mediana dos filamentos apresenta heterocoágulos e também homocoágulos de dimensões reduzidas, sendo que nas extremidades a quantidade de homocoágulos grandes é significativa.

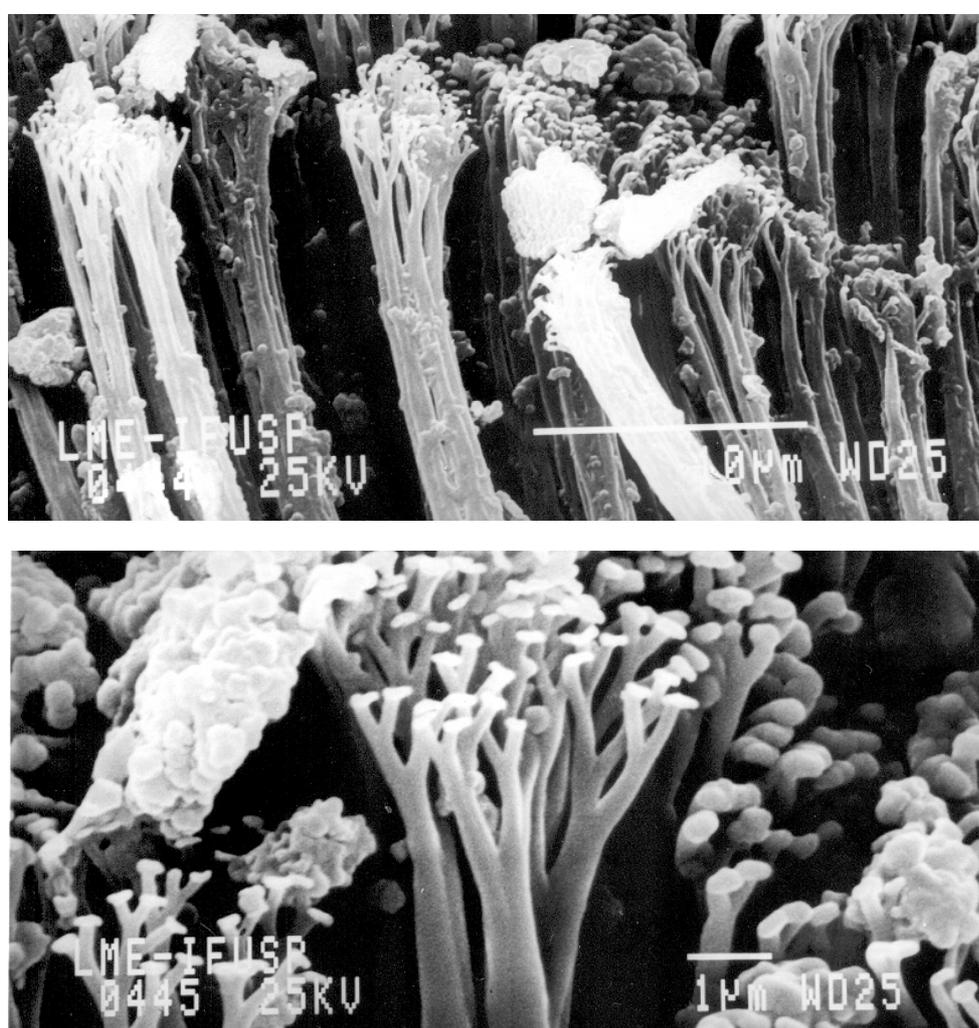


figura 25- Heterocoagulação entre partículas de látex PS- e filamentos de queratina extraídos da pata de uma lagartixa.

5.3.3. Interação de esfera PS- com esfera de crisotila de potencial zeta baixo (+1mV) ou negativo (-5mV)

A figura 26-b mostra que se o potencial zeta da crisotila é -5 mV, a repulsão eletrostática frente a partículas PS- supera 20 unidades de kT , dificultando a adesão.

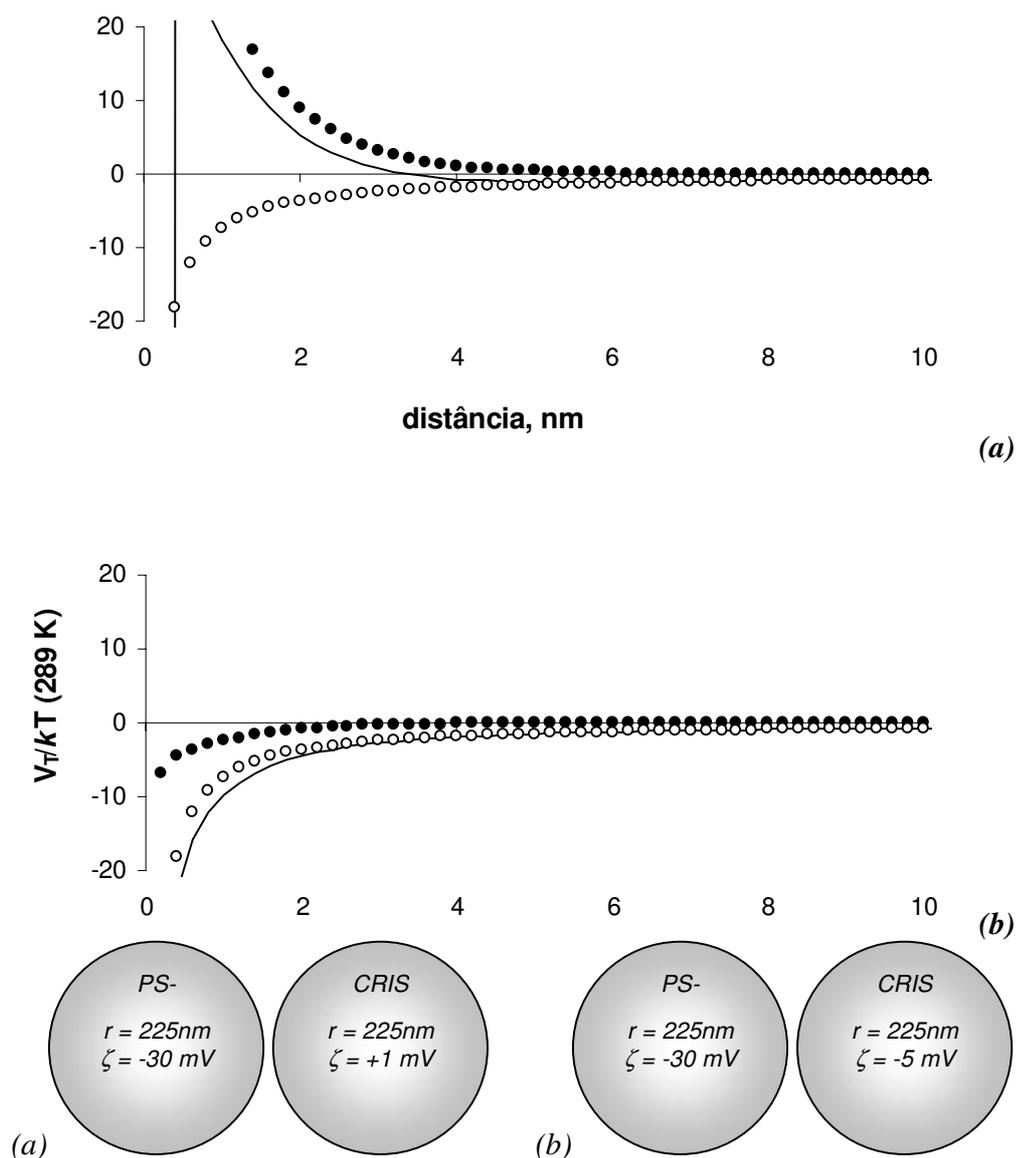


figura 26 (●) V_R , (○) V_A e (—) V_T entre esferas de PS- e crisotila (CRIS), separadas por meio aquoso com $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de eletrólito 1:1, sob temperatura de 298K. Constante de Hamaker $A_{123} = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

A figura 26-a mostra que quando o potencial zeta da crisotila é próximo de zero (1 mV), a atração eletrostática sobre partículas PS- é menor que 10 unidades de kT mesmo sob distância menor que 1 nm. Entretanto, teoricamente, a força atrativa (van der Waals) é suficiente para causar adesão entre fibra a partícula a partir de 1nm de distância de separação.

A tabela VI relaciona a possível magnitude do potencial zeta de regiões da superfície de crisotila com o tratamento a que esta foi submetida e com o pH do meio em que se encontra.

Confrontando essas expectativas de potencial zeta (de algumas regiões da superfície de crisotila) com os resultados apresentados na tabela III, presume-se que, provavelmente, sob pH 11,5, há uma quantidade menor de sítios propícios à adesão de partículas PS- sobre fibras de crisotila L/pH4 e L/pH3, que acaba diminuindo a capacidade de formação de homocoágulos, resultando sobrenadantes com densidade óptica residual significativa, mesmo após 96 horas de efetuada a mistura do látex com a crisotila.

tabela VI Expectativas de magnitudes de potencial zeta de regiões da superfície da crisotila em função do tratamento recebido pela amostra de crisotila, e em função do pH do meio de dispersão.

tratamento	ζ (mV)	
	pH 8,5	pH 11,5
Crisotila L	100	≈ 0
Crisotila L/pH4	$0 < \zeta < 100$	< 0
Crisotila L/pH3	$0 < \zeta < 100$	< 0
Crisotila L/pH1,5	$0 < \zeta < 100$	< 0

Conforme mostram os resultados apresentados na tabela IV, sob pH não elevado, a velocidade de adesão de partículas PS⁻ sobre crisotila L/M e L/pH1,5/M é menor, evidenciando que a metilação reduz a quantidade de sítios para adesão de partículas PS⁻.

Observa-se também que o decréscimo da velocidade de adesão é maior no caso da crisotila L/pH1,5/M, pois se as fibras foram previamente tratadas com HCl, a densidade superficial de grupos silanóis é maior, o que faz aumentar o grau de metilação da superfície.

5.3.4. Interação entre esfera de PS⁺ e esfera de crisotila ($\zeta=+100\text{mV}$), variando a força iônica

A figura 27 mostra que o potencial de repulsão entre esfera de PS⁺ e esfera de crisotila predomina em todas as distâncias, havendo porém a ocorrência de um mínimo secundário de magnitude apreciável quando a concentração de eletrólito é aumentada.

Entretanto os ensaios de heterocoagulação com látex PS⁺ foram efetuados sob concentração de KCl igual a 10^{-3} mol/L, que resulta uma força iônica teoricamente insuficiente para a ocorrência de um mínimo secundário dessa magnitude.

Resta pensar em como varia a concentração de eletrólito no meio de dispersão em função da distância à superfície de uma fibra de crisotila.

Se o potencial de superfície de uma fibra de crisotila é elevado ($\cong 100$ mV), estando a fibra em meio de força iônica baixa (KCl 10^{-3} mol/L), a concentração de contra-íon (Cl⁻) junto à superfície é elevada, mas decai lentamente com o aumento da distância.

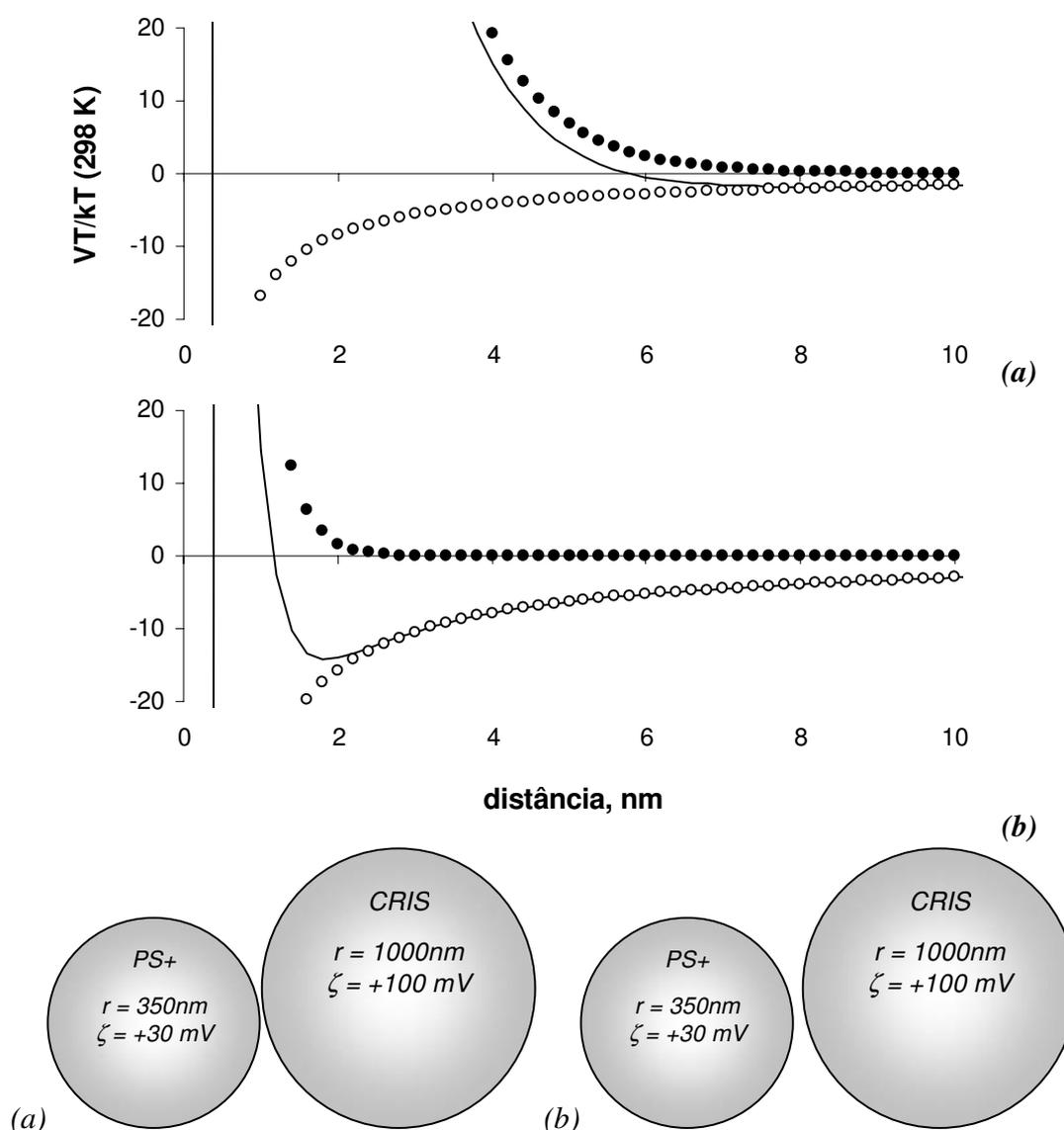


figura 27 (●) V_R , (○) V_A e (—) V_T entre esferas de PS+ e esfera de crisotila, separadas por meio aquoso contendo eletrólito 1:1 nas concentrações: **a-** 10^{-3}mol.L^{-1} , **b-** 10^{-2}mol.L^{-1} , sob temperatura de 298K. Constante de Hamaker $A_{123} = 1,6 \cdot 10^{-21}\text{J}$.

Esta é uma boa oportunidade para refletir sobre duas situações extremas, já mencionadas no item 1.8.2, que são a *aproximação sob carga constante* e a *aproximação sob potencial constante*. Se a camada de íons Cl^- adjacente à superfície da crisotila não é perturbada durante a aproximação da partícula PS+, esta última, à medida que se

aproxima, sente a elevação da concentração de Cl^- , e seu potencial elétrico é reduzido. Porém, se a camada de íons Cl^- é deslocada durante a aproximação da partícula PS^+ , a concentração de Cl^- reduz durante a aproximação, sendo que o potencial elétrico da partícula PS^+ permanece constante.

A figura 28 mostra a concentração teórica de Cl^- em função da distância à superfície de uma fibra de crisotila. Observa-se que sob distância de 2 nm, a concentração de ânions Cl^- é próxima de 10^{-2} mol/L, justificando a profundidade do mínimo secundário mostrado na figura 27-b.

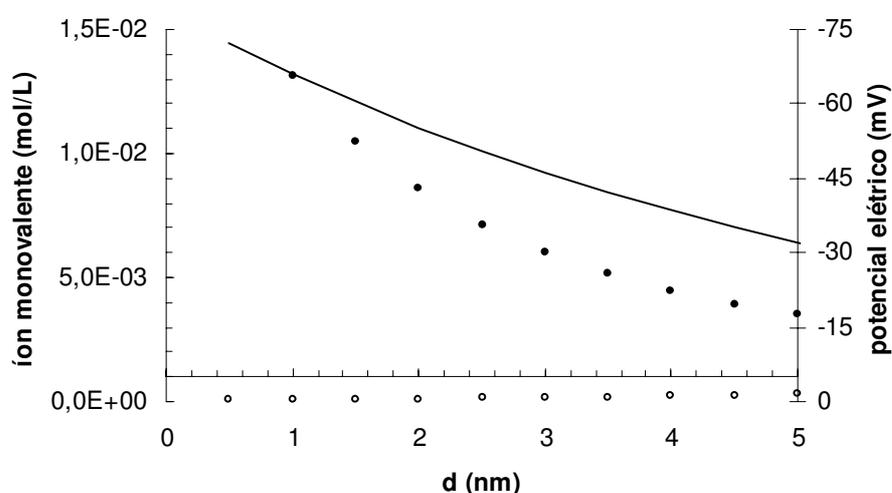


figura 28 Variação do (–) potencial elétrico e da concentração de íons (\circ) K^+ e (\bullet) Cl^- em função da distância a uma superfície positiva ($0,014 \text{ C/m}^2$), em meio contendo 10^{-3} mol/L de eletrólito 1:1, sob 298K. O potencial de superfície ($\psi_0=105\text{mV}$) foi calculado usando a Equação 17. Os valores de ψ_x foram calculados através da equação 21 e a concentração de cada íon em função da distância foi calculada através da equação 15.

5.4. *A reversibilidade da heterocoagulação causada pela adição silicato de sódio.*

A capacidade de neutralizar as cargas elétricas de uma superfície aumenta com a valência do contra-íon, podendo até ocorrer inversão do sinal do potencial de superfície. Silicato de sódio aquoso contém ânions silicato polivalentes, que adsorvem fortemente sobre sítios positivos contidos em uma superfície.

A figura 19 mostra que adesão de partículas PS⁻ sobre crisotila L é completamente revertida pela adição de silicato de sódio ao meio de dispersão. Uma vez que o referido ensaio foi realizado com cerca de 8.10^8 partículas PS⁻ para cada mg de crisotila, a ocorrência de homocoágulos não deve ser expressiva, evidenciando que a densidade óptica de retorno é consequência exclusiva da reversão de heterocoágulos previamente formados.

5.5. *O efeito da adsorção de surfactante catiônico sobre as partículas de látex*

Conforme mostram a figura 17 e a tabela V, moléculas de surfactante catiônico, quando adsorvidas sobre partículas de látex PS⁻, diminuem drasticamente a adesão destas últimas sobre crisotila, mas não interferem na adesão de partículas de látex PS⁺.

É razoável supor que a adsorção de surfactante catiônico reduz o potencial zeta das partículas PS⁻, enfraquecendo a interação com sítios positivos da crisotila. Por outro lado, o potencial zeta das partículas PS⁺ tende a aumentar com a adsorção de moléculas do surfactante, de modo que a interação com os sítios negativos da crisotila não é prejudicada.

Este resultado evidencia, nas condições de realização do ensaio, que a densidade superficial de sítios positivos e negativos na crisotila garante a formação de grande

quantidade de heterocoágulos com partículas de cargas opostas, sendo que esses heterocoágulos, provavelmente, em condições de agitação e grau de desfibrilamento favoráveis, possibilitam a posterior ocorrência de homocoágulos.

Este resultado também é um indicativo de que sítios positivos e negativos são abundantes na superfície das fibras mais finas e mais flexíveis, sobre as quais a heterocoagulação ocorre preferencialmente.

5.6. O efeito das impurezas contidas na crisotila

A figura 20 mostra que a lavagem da crisotila com solução de silicato de sódio extrai impurezas da crisotila e, após isto, a adesão de partículas de látex PS- continua a ocorrer (figura 21), mas a adesão de partículas de látex PS+ é minimizada.

Não há informações suficientes para sugerir a composição de tais impurezas. Sabe-se, entretanto, que alguns argilominerais são formados por duas camadas de tridimita envolvendo uma camada de octaedros de magnésio (talco) ou alumínio (pirofilita), sendo que as camadas de tridimita podem ser negativas caso sofram substituições isomórficas de silício por alumínio [1]. Em meio aquoso, essas tricamadas podem se separar com facilidade, pois a atração entre as superfícies de tridimita é muito fraca, já que entre elas não há formação de pontes de hidrogênio. Obtém-se assim uma folha com dois lados negativos, podendo um deles aderir sobre crisotila, e o outro causar a adesão de partículas positivas.

Fibras de amianto crisotila, devido às condições em que são formadas na natureza [83], se encontram incrustadas em rochas formadas por outros tipos de silicatos. Para extrair o amianto, as rochas devem ser trituradas, e uma fração do pó resultante da trituração permanece entre as fibras. O método mais eficiente para extração dessas

impurezas macroscópicas é a lavagem com água. Entretanto a lavagem com água parece contribuir para a adesão de impurezas microscópicas sobre as fibras de crisotila, provavelmente em forma de lâminas individuais de silicato 2:1, que acabam se constituindo em sítios negativos sobre os quais, partículas positivas, tais como as do látex PS+, podem aderir.

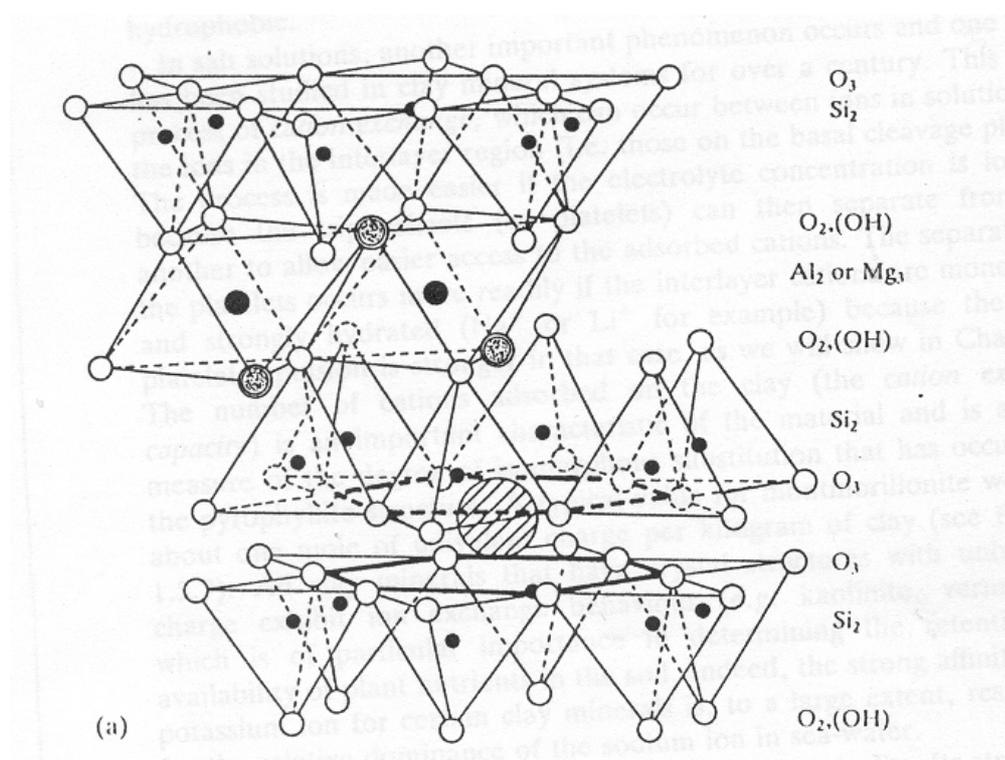


figura 29 Estrutura de argilomineral 2:1, formado por duas camadas de trimidita envolvendo uma camada de octaedros de óxido de magnésio (talco) ou óxido de alumínio (pirofilita). O círculo maior indica a posição de um contra-íon necessário para balanceamento de carga no cristal após substituição isomórfica de silício por alumínio.

5.7. *Sugestão de mecanismo para a formação de homocoágulos a partir de heterocoágulos.*

Um esquema do provável mecanismo para formação de homocoágulos a partir de heterocoágulos é apresentado na figura 30. O mecanismo consiste na colisão entre fibras de crisotila contendo partículas de látex aderidas ao longo de sua extensão, de modo que as condições mecânicas da colisão são suficientes para transpor a barreira de potencial associada à aproximação entre as partículas do látex.

Supondo que o fenômeno ocorra sob concentração de KCl igual a $6 \cdot 10^{-2}$ mol/L, e que nesta condição o potencial zeta das partículas do látex seja -70 mV, a energia da colisão deve ser igual ou superior a 500 unidades de KT , conforme é demonstrado na figura 31.

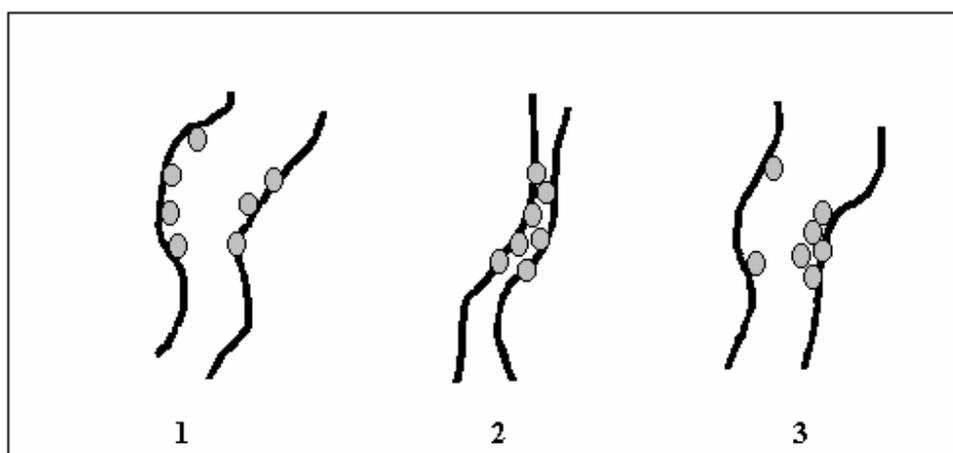


figura 30 Esquema do provável mecanismo de formação de homocoágulos a partir de heterocoágulos. 1-fibras de crisotila com partículas de látex aderidas; 2-colisão entre as fibras com energia mecânica suficiente para superar a barreira de potencial inerente à aproximação das partículas de látex; 3-separação das fibras com transferência de partículas de látex que agora compõem um homocoágulo.

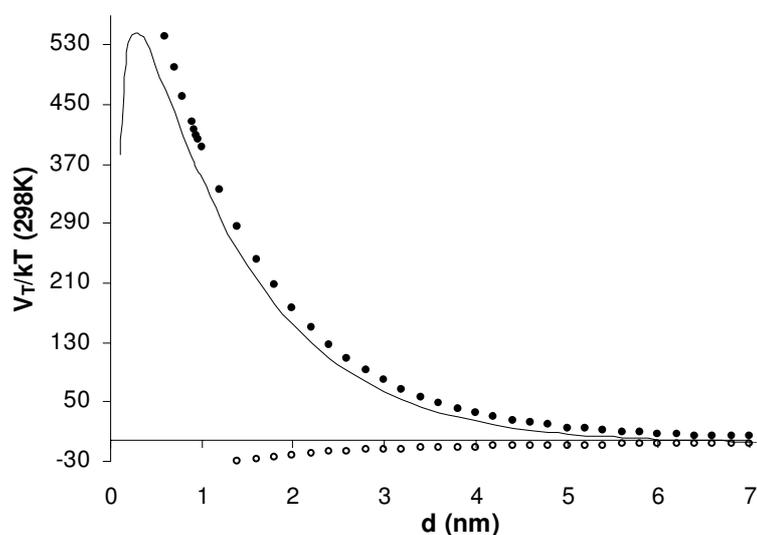


figura 31 Barreira de potencial inerente à aproximação de partículas de poliestireno (raio = 225 nm, $\zeta = -70$ mV), sob concentração de KCl igual a $6 \cdot 10^{-2}$ mol/L, sob temperatura de 298 K. Constante de Hamaker igual a $9,4 \cdot 10^{-21}$ J.

Diante de uma barreira de potencial de tal magnitude, é mais razoável pensar que, nas proximidades da superfície da crisotila, outros fatores, provavelmente relacionados à concentração de contra-íons, contribuam, juntamente com a agitação mecânica, para a formação dos homocoágulos.

Observando a figura 17-b, nota-se ordem entre as partículas de látex que constituem os homocoágulos. Sabe-se que através de colisões aleatórias, oriundas do movimento Browniano, tal ordem não pode ser obtida. Então, é razoável supor que as partículas, no momento da colisão, foram mantidas juntas, mas ainda com mobilidade suficiente para se ordenarem umas em relação às outras.

Este conjunto de observações fortalece a hipótese de que os homocoágulos de partículas de látex se originam dentro de uma condição de mínimo secundário de profundidade relevante, talvez originado por eletrólitos mais influentes sobre a espessura da dupla camada elétrica.

6 CONCLUSÕES

A heterocoagulação de materiais particulados sobre crisotila é um fenômeno determinado essencialmente por atração eletrostática, sendo que a posterior ocorrência de homocoágulos parece ser determinada por condições mecânicas, providas pela agitação do sistema aliada à mobilidade dos heterocoágulos

A heterocoagulação de partículas PS- com crisotila ocorre principalmente sobre sítios positivos, originados por magnésio dissociado de hidroxila, posicionados sobre a superfície de fibras finas, pequenas e flexíveis, que possuem maior mobilidade, e portanto maior probabilidade de colidir com partículas do látex.

A heterocoagulação de partículas PS+ com crisotila ocorre principalmente sobre sítios negativos, provavelmente oriundos de impurezas microscópicas contidas na crisotila, que sobre ela aderem fortemente durante a lavagem com água.

A heterocoagulação sobre sítios positivos pode ser evitada ou revertida com adição poliânions de silicato, que ao mesmo tempo extrai impurezas da crisotila, aquelas que provavelmente constituem os sítios negativos mais eficientes, sob pH de equilíbrio com água.

A teoria DLVO é adequada para explicar o fenômeno da heterocoagulação entre crisotila e partículas PS- ou PS+, mas está em desacordo com a homocoagulação entre as partículas de látex pré-aderidas na crisotila, prevendo uma barreira de energia muito elevada para ser transposta apenas por agitação mecânica, sem interferir nas propriedades da dupla camada elétrica das partículas de látex PS-.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 R.J.Hunter; *Foundations of Colloid Science*, vol 1, OUP, Oxford, 1991.
- 2 G.D. Parfitt; *Principles of the Colloidal State*, Royal Institute of Chemistry – Monographs for Teachers (14), Adlard and Son Ltda, Dorking, 1967.
- 3 E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, “*Theory of Stability of Lyophobic Colloids*” Elsevier, Amsterdam, 1948.
- 4 E. M. Lifshitz, “*The Theory of Molecular Attractive Force Between Solids*,” *Soviet Physics*, 2 (1), 73 (January, 1956).
- 5 J.N. Israelachvili; *Intermolecular and Surface Forces – With Applications to Colloidal and Biological Systems*, Academic Press, London, 1985.
- 6 H. C., Hamaker, *The London-Van der Waals attraction between spherical particles*, *Physica*, v. 4(10), p. 1058-1072, 1937.
- 7 J. Gregory; *Fundamentals of Flocculation*, *Critical Reviews in Environmental Control*, 19(3), 185, 1989.
- 8 A.W. Adamson; *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- 9 D.J. Shaw, “*Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*”, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1975.
- 10 D.H. Napper, (Goodwin, J.W., editor); *Colloidal Dispersions*, 99-128. *The Royal Society of Chemistry*, London, 1982.
- 11 J.Th.G. Overbeek; *The Role of Energy and Entropy in the Electrical Double Layer*, *Colloids and Surfaces*, 51, 61-75, 1990.
- 12 P.C. Hiemenz, “*Principles of Colloid and Surface Chemistry*”, 2 Ed.: Marcel Dekker, New York, 1986.
- 13 R.J. Hunter, “*Zeta Potential in Colloid Science.*”, Academic Press, New York, 1981.
- 14 B.V. Derjaguin, L.D. Landau; *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*, *Acta Physicochim. URSS*, 14, 633, 1941.
- 15 B.V. Derjaguin, B.N. Kabanov and A.S. Titiyevskaya; *Surface Forces and the Stability of Colloids and Disperse Systems*, *J. Colloid Sci.*, 19, 113-135, 1964.
- 16 J.Th.G. Overbeek; *Recent Developments in the Understanding of Colloid Stability*, *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 408-422, 1977.
- 17 S.S. Dukhin, J., Lyklema, “*Dynamics of Colloid Particle Interaction*”, *Langmuir* 3, 94, 1987.
- 18 Z.I. Mandralis, J.H. Wernet, and D.L. Feke; *Effects of Double-Layer Relaxation on the Interaction of Colloidal Particles Approaching at Constant Speed*, *J. Colloid Interface Sci.*, 182, 26-30, 1996.

- 19 S.S. Dukhin, J., Lyklema, "Dinamics of Colloid Particle Interaction - Incomplete Desorption Relaxation", *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 90, 261, 1990.
- 20 R. Buscall, R.H. Ottewill, "Polymer Colloids", chapter 5, Elsevier, London, 1985.
- 21 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A7, 5th, completely rev. Ed., New York, 1986.
- 22 H. Reerink, J.Th.G. Overbeek, "The Rate of Coagulation as a Measure of the Stability of Silver Iodide Sols", *Discuss. Faraday Soc.* 18, 74, 1954.
- 23 R. Hogg and K.C. Yang; Secondary Coagulation, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 56, nº 3, 573-576, 1976.
- 24 D.H. Everett, "Basic Principles of Colloid Science", Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- 25 I. Piirma (ed.) "Emulsion Polymerization", Academic Press Inc., New York, 1982.
- 26 Y. Tanaka, H. Sato, A. Kageyu; Structure and Biosynthesis Mechanism of Natural Cis-Polyisoprene from Goldenrod, *Rubber Chem. Techno.*, 56, 299-303, 1983.
- 27 A. Klein, "Latex Technology", in: Kirk, R.E., Othmer, D.F., Grayson, M., Eckroth, D., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd, vol 14, p. 82-97, John Wiley & Sons, New York, 1981
- 28 G.W. Poehlein; Emulsion Polymerization, in: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, 1-51, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 29 Y-C. Chen, V. Dimonie, M.S. El-Aasser; Interfacial Phenomena Controlling Particle Morphology of Composite Latexes, *J. Appl. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, 18, 481-486, 1980.
- 30 C.E. McCoy Jr; The Role of the Surfactant in Emulsion Polymerization, *Official Digest*, 327-348, April, 1963.
- 31 W.D. Harkins; A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428-1444, 1947.
- 32 D.J.T. Hill, A.P. Lang and J.H. O'Donnell; The Study of the Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile to High Conversion. Application of Low Conversion Reactivity Ratios, *Eur. Polym. J.*, Vol. 27, nº 8, 765-772, 1991.
- 33 S. Kamei, M. Okubo, T. Matsumoto, "Production of Anomalous Particles in the Process of Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and 2-Hydroxyethyl Methacrylate", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 24, 3109, 1986.
- 34 Show-An Chen and Song-Tai Lee, Seedede Latex Polymerizations: Studies on the Particle Growth Mechanism of Latex Particles, *Polymer*, Vol. 33, nº 7, 1437-1444, 1992.
- 35 Y-C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser; Theoretical aspects of Developing Latex Particle Morphology, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 64, nº 11, 1691-1696, 1992.
- 36 S. Lee, A. Rudin; Effects of Surfactants and Polymerization Methods on the Morphology of Particles Formed in "Core-Shell" Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene.
- 37 R.M Fitch; Colloids, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed, Vol. 3, 727-746, John Wiley & Sons, New York, 1987.

- 38 P.N. Pusey, *Light Scattering*, in: J.W. Goodwin (Ed.) "Colloidal Dispersions", Royal Society of Chemistry, London, 1982.
- 39 R. Buscall, R.H. Ottewill, "Polymer Colloids", chapter 5, Elsevier, London, 1985.
- 40 D.H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press Inc., London, 1983.
- 41 Pérsio de Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª edição, volume 1, capítulo 5, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1989.
- 42 *Estudo da Interface Crisotila-Cimento Portland em Compósitos de Fibro-Cimento por Métodos Ópticos-Eletrônicos*, Tese de Doutorado de P. K. Kiyohara, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1991.
- 43 M.F. Ottaviani, F. Venturi; *Physicochemical Study on the Adsorption Properties of Asbestos. 1. EPR Study on the Adsorption of Organic Radicals*, J. Phys. Chem., 100, 265-273, 1996.
- 44 C.J. van Oss, R.F. Giese and D.M. Costanzo; *DLVO and non-DLVO interactions in hectorite*. *Clays and Clay Minerals*, v. 38, p. 151-159, 1990.
- 45 A. Morgan; *Acid Leaching Studies of Chrysotile Asbestos from Mines in the Coalinga Region of California and from Quebec and British Columbia*, Ann. Occup. Hyg., Vol. 41, nº 3, 249-268, 1997.
- 46 "Crisotilas Brasileiras: Caracterização dos Sítios Superficiais por Cromatografia Inversa, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia no Infravermelho" - Tese de Doutorado de Osvaldo Parizotto Júnior. Aprovada no IQ/UNICAMP em 05/05/95.
- 47 L. Bonneau, H. Suquet, C. Malard, H. Pezerat; *Studies on Surface Properties of Asbestos. I- Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles*, Environ. Res., 41, 251-267, 1986.
- 48 E. Martinez, G.L. Zucker; "Asbestos Ore Body Minerals Studied by Zeta Potential"; J. Physical Chemistry, 64, 924, 1960.
- 49 I. Joekes, O. Parizotto, M.H. Comerlato, P.R. Pedroso, M. Carvalho, J.A.R. Rodrigues e P.J. Moran. "Processo de preparação de crisotila de alta superfície específica e crisotila obtida" Patente BR. 8.903.849 (01/08/89).
- 50 F.K. Hansen, E. Matijevic, "Heterocoagulation. Part 5 – Adsorption of a Carboxylated Polymer Latex on Monodispersed Hydrated Metal Oxides", J.C.S. Faraday I, 67, 1240-1262, 1978.
- 51 D. J. Voorn, W. Ming, A.M. van Herk, P. H. H. Bomans and P. M. Frederik, P. Gasemjit and D. Johanssmann; *Controlled Heterocoagulation of Platelets and Spheres*, Langmuir, 21, 6959-6956, 2005.
- 52 I. Joekes, P.J.S. Moran, J.A.R. Rodrigues, R. Wendhausen, E. Tonella and F. Cassiola, "Characterization of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized onto chrysotile for ethanol production", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 73, 54-58 (1998).
- 53 R. O. Pinho, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran and I. Joekes, "Chrysotile supported transition metal salts as Friedel-Crafts catalysts", Journal of the Brazilian Chemical Society 6 (4), 373-376 (1995).
- 54 A.M. Puertas, J.A. Maroto, A. Fernandez-Barbero, F.J. De Las Nieves; *On the kinetics of*

heteroaggregation versus electrolyte concentration: comparison between simulation and experiment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151, 473–481, 1999.

55 M.Okubo and Y. Lu; Preparation of a Heterogeneous Polymer Film from the Blend Emulsion by the Stepwise Heterocoagulation Method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153, 609-615, 1999.

56 J. Enzweiler and I. Joekes, "Hetero and Homocoagulation of Colloidal Gold and Iron Oxides"; *Journal of Colloid and Interface Science* 150,(2), 559-566 (1992).

57 K. Furusawa and C. Anzai Heterocoagulation Behaviour of Polymer Latices with Spherical Silica Colloids and Surfaces, Volume 63, Issues 1-2, 4 May 1992, Pages 93-95.

58 E.M.V. Hoek and G.K. Agarwal; Extended DLVO Interactions between Spherical Particles and Rough Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 50–58, 2006.

59 R-H Yoon, D.H Flinn, and Y.I. Rabinovich; Hydrophobic Interactions Between Dissimilar Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 185, p. 363 -370, 1997.

60 G. Toikka, R.A. Hayes and J. Ralston; Adhesion of Iron Oxide to Silica Studied by Atomic Force Microscopy; *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 329-338, 1996.

61 W. Wu, R.F. Giese, C.J. van Oss, "Stability versus Flocculation of Particle Suspensions in Water – Correlation with the Extended DLVO Approach for Aqueous Systems, Compared with Classical DLVO Theory", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 14, 47-55, 1999.

62 H. Yotsumoto and R-H. Yoon; Application of the extended DLVO theory II. Stability of silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 434-441, 1993.

63 J.N. Israelachvili and G.E. Adams; Measurements of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v. 74, 975-1001, 1978.

64 J.N. Israelachvili and R.M. Pashley; The hydrophobic interaction in long range, decaying exponentially with distance. *Nature*, v. 300, November, p. 341-342, 1982.

65 J.N. Israelachvili and P.M. McGuiggan, Forces Between Surfaces in Liquids. *Science*, v. 241, p. 795- 800, 1988.

66 L.F. Freitas, R. Adamiam; *Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais*, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2000.

67 C.T. Vautier-Giongo and I. Joekes, "Deposition of Titanium Dioxide on Brazilian Chrysotile Fibers", *Powder Technology* 94, 73-78 (1997).

68 "Crisotila como Suporte para *Saccharomyces cerevisiae*: Origem Físico-Química da Preservação da Vitalidade" - Tese de Doutorado de Flávia Maria Cassiola. Instituto de Química – UNICAMP, 2001.

69 "Adesão de Células de *Saccharomyces sp.* em Materiais Inorgânicos para a Produção de Etanol" - Dissertação de Mestrado de Adriana de Andrade Fregonesi. Instituto de Química – UNICAMP, 1998.

70 "Crisotila Brasileira Como Suporte de Catalisadores. Aplicação na Oxidação de Alcoois com Radiação de Microondas" - Tese de Doutorado de Roberto Alcântara Martins Zucchetti. Instituto de Química – UNICAMP, 1994.

- 71 "Imobilização de Enzimas no Suporte Crisotila" - Tese de Doutorado de Maria Helena Comerlato. Instituto de Química – UNICAMP, 1995.
- 72 "Obtenção e Caracterização de Filtros de Profundidade de Crisotilas Brasileiras" - Tese de Mestrado de Maria Helena Comerlato, Instituto de Química – UNICAMP, 1989.
- 73 H. Tamai, A. Fujii and T. Suzawa; Some Colloidal Considerations on the Surface Characteristics of Various Emulsifier-free Polymer Latices, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 116, nº 1, 37-41, 1987.
- 74 W.V. Smith, R.H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Chem. Phys.* 16(6), 592, 1948.
- 75 R.H. Ottewill, J.N. Shaw, "Stability of Monodisperse Polystyrene Latex Dispersions of Various Sizes", *Discuss. Faraday Soc.* 42, 154, 1966.
- 76 M. Ono-Ogasawara and N. Kohyama; "Evaluation of Surface Roughness of Fibrous Minerals by Comparison of BET Surface Area and Calculated One", *Ann. Occup. Hyg.*, vol 43, 8, 505-511, 1999.
- 77 Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry – for Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists", 2 ed., John Wiley & Sons, New York, 1977.
- 78 H.Tamaj, A. Fujji, T. Suzawa, "Some Colloidal Considerations on the Surface Characteristics of Various Emulsifier-free Polymer Latices", *J. Colloid Interface Sci.* 116, 37, 1987.
- 79 "Estudo da Deposição de TiO₂ sobre Crisotila Brasileira" - Dissertação de Mestrado de Carolina Vautier Teixeira Giongo. Instituto de Química – UNICAMP, 1995.
- 80 L. Lyklema, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", vol 1, Academic Press Inc., San Diego, 1991.
- 81 L. Wang, A. Lu, C. Wang, X. Zheng, D. Zhao and R. Liu; Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile, *J. Colloid Interface Sci.*, 295, 436-439, 2006.
- 82 K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W.R. Hansen, S. Sponberg, T.W. Kenny, R. Fearing, J.N. Israelachvili, and R.J. Full; Evidence for Van Der Waals Adhesion in Gecko Setae, *PNAS* published online Aug 27, 2002.
- 83 "Influência da glucana na adesão entre crisotila e sólidos." Tese de Doutorado de Adriana de Andrade Fregonesi. Instituto de Química – UNICAMP, 2004.