

**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química**

**Adsorção de Tensoativos em  
Resina Trocadora de Cátions**

**Tese de Doutorado**

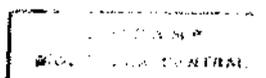
***EFIGÊNIA AMORIM***



**Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck (IQ)**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke (IF)**

**Campinas, fevereiro de 1995**



UNIDADE	IQ
N.º CA	1
N.º A	1
I/UNICAMP	
Am68a	
	24 383
	433/94
	0   x
PRE	R\$ 11,00
VAL	03/05/95

C# 00070250-1

Amorim, Efigenia

Adsorção de tenscativos em resina trocadora de cations

I/UNICAMP/Am68a  
 DEVOLVEE NOME LEIT. (24383/95)

## **Banca Examinadora**

Prof. Dr. Fernando Galembeck (orientador) (IQ-UNICAMP)

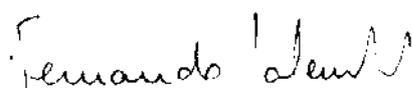
Prof. Dr. José Atilio Vanin (USP-SP)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Nilce Correa Meirelles (IB-UNICAMP)

Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Watson Loh (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado, defendida por *Efigênia Amorim* e aprovada pela comissão julgadora em 23 de fevereiro de 1995.



*Prof. Dr. Fernando Galembeck*

(Presidente da banca)

**Aos meus pais**

**Lydia e Gercino** *(in memoriam)*

aos meus sogros

**Fausta e Gerson**

ao meu marido

**Rubens e**

aos meus filhos

**Alessandro, Rodrigo e Diego**

dedico esta tese.

## AGRADECIMENTOS

Minha imensa gratidão:

à Deus pela minha vida e missão confiada;

aos meus pais Lydia e Gercino (*in memoriam*), aos meus sogros Fausta e Gerson e a minha família pelo amor, dedicação e apoio;

ao meu marido Rubens e aos meus filhos Alessandro, Rodrigo e Diego, pelo amor, paciência, compreensão e incentivo;

aos Profs. Dr. Fernando Galembeck e Dr. Maurício Urban Kleike pela orientação e oportunidades oferecidas;

ao Prof. Dr. Omar Teschke pela concessão temporária do espaço no Laboratório de Interfaces/IF- UNICAMP;

aos Profs. Dr. Walter Martins, Dr. João Carlos de Andrade e Dr. Nivaldo Baccan pelos materiais de consumo cedidos (resina, comutador e água deionizada);

aos amigos Profs. Dr. Sebastião de Paula Eiras (DQ/U.F.Uberlândia) e Dr. José Machado Moita Neto (DQ/U.F. Piauí) pelas valiosas discussões no decorrer desta tese;

aos colegas de laboratório: Emília, Dario, Edvani, Wilson, Denise Freitas, Carminha, Suzana, André, Jeferson, Atílio, Marisa, Áurea, Ricardo "batata", Ricardo "baiano", Massami, Carlos, César, Flávio, Elizabeth, Nancy, Miriam, Cláudia, Alexandre, Áurea, Roberta, Luís, Paulão, David, Juracy, Silvia, Márcia, Denise, Antônio, Edmir, Kátia e Maurício pela convivência, colaboração e amizade;

às amigas Sandra e Iara pelo apoio e amizade;

aos técnicos Maria do Carmo, Wagner, Cláudia, Iraídes, Paulo, Bili (IQ) e Luís e José Roberto (Interfaces/ IF) pelos auxílios nos laboratórios;

a todos os funcionários da UNICAMP;

às colegas do grupo de reuniões da Seicho-No-Ie/IQ-UNICAMP pelo companheirismo, dinamismo e apoio;

à Direção do Instituto de Química pela infraestrutura oferecida;

ao Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia e aos colegas de trabalho pela oportunidade concedida e apoio;

ao programa CAPES/PICD pela bolsa concedida e

a todos que contribuíram para a realização desta tese.

## ÍNDICE

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
<b>Capítulo I</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b>	
<b>1 - Adsorção e Sorção</b> .....	1
<b>2 - Surfactante</b> .....	1
Tensoativos Aniônicos .....	2
Tensoativos Não-Iônicos .....	2
Tensoativos Catiônicos .....	2
Tensoativos Anfotéricos .....	3
<b>3 - Importância da Adsorção</b> .....	3
Molhamento .....	4
Detergência .....	5
Herbicidas .....	5
Impressão Eletrográfica .....	5
3.1 - Estudos de Adsorção .....	6
3.2 - Aspectos Dinâmicos de Adsorção .....	6
<b>4 - Adsorção de Surfactante em Interface Sólido/Líquido</b> .....	7
4.1 - Extensão da Adsorção de Surfactante numa Interface/Líquido .....	8
Estrutura do Surfactante .....	8
Adição de Eletrólitos .....	9
pH da Solução .....	9
Temperatura .....	9
Concentração de Solução .....	10
<b>5 - Cinética de Adsorção na Interface Sólido/Líquido</b> .....	10

<b>6 - Adsorção na Interface Líquido/Ar</b> .....	12
<b>7 - Cinética de Adsorção na Interface Líquido/Ar</b> .....	16
<b>8 - Detecção e Cromatografia de Tensoativos</b> .....	17
<b>9 - Resina Orgânicas Trocadoras de Íons</b> .....	20
9.1 - Intumescimento de Resina .....	21
9.2 - Estabilidade e Comportamento de Troca Iônica das Resinas .....	23
<b>10 - Fratura de Polímeros</b> .....	25
Fratura Frágil .....	25
Fratura Dúctil .....	26
Fratura de Polímeros Vítreos .....	28
<b>11 - Polímeros Plastificados</b> .....	30

## **Capítulo II**

<b>OBJETIVOS</b> .....	31
------------------------	----

## **Capítulo III**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

<b>1 - Reagentes e Materiais</b> .....	32
<b>2 - Equipamentos</b> .....	32
<b>3 - Metodologia</b> .....	36
3.1 - Ativação de Lewatit S-100 .....	37
3.2 - Determinação da Capacidade de Troca Iônica de Lewatit S-100 ....	37
3.3 - Método de Adsorção Estático.	
(Cinética de Sorção de CPC em Lewatit S-100 .....	38
3.4 - Cinética de Sorção de CPC Associada à CPC Associada à Fratura de Resina .....	39

3.4.1 - Preparação das Amostras de Partículas de Resina p/	
Exames de Fraturas.....	40
3.4.1.1 - Método de Adsorção Estático.....	40
3.4.1.2 - Exames Macroscópicos .....	41
3.4.1.3 - Exames no Microscópio Ótico .....	42
3.4.1.4. - Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura .....	43
3.5 - Medidas de Absorbância (dinâmica e estática), Tensão	
Superficial (dinâmica pelo método da massa da gota) e Calibrações.....	43
3.5.1 - Medidas de Absorbância (dinâmica e estática) e Calibrações .....	44
3.5.2 - Medidas de TSDMG .....	47
3.6 - Método de Adsorção Dinâmico ou Cromatográfico .....	56
3.6.1 - Calibração das Medidas Fotométricas (Dinâmica).....	59
3.6.2 - Calibrações das Medidas Tensiométricas.....	61
3.6.2.1 - Calibração Dinâmica .....	62
3.6.2.2 - Calibração Estática .....	64
3.7 - Calibrações das Medidas de Áreas dos Cromatogramas	
(Fotometria e Tensiometria).....	65

#### **Capítulo IV**

<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>1 - Cinética de Sorção de CPC sobre Lewatit S-100 através do Método Estático. Fratura de Resina por Sorção.....</b>	<b>68</b>
1.1 - Cinética de Sorção de CPC sobre Lewatit S-100 (Método Estático) Associada a Fratura de Resina .....	68
1.2 - Exames Morfológicos das Partículas.....	76
1.2.1 - Exames no Microscópio Ótico .....	76

1.2.2 - Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	79
1.2.2.1 - Fraturas de Partículas após Ensaios Estáticos .....	80
1.2.2.2 - Fraturas de Partículas após Ensaios Dinâmicos .....	86
1.3 - Determinação do Coeficiente de Difusão de CPC em Lewatit S-100 .....	88
1.4 - Determinação da Energia de Ativação Aparente de Difusão de CPC em Lewatit S-100.....	90
<b>2 - Adsorção de Soluções Aquosas de CPC sobre Lewatit S-100 pelo Método Cromatográfico .....</b>	<b>91</b>
<b>3 - Determinação de Tensoativos em Misturas de Surfactantes .....</b>	<b>94</b>
3.1 - Adsorção da Mistura CPC (0,10 mM) e Triton X-100 (0,10 mM) em Lewatit S-100 .....	95
3.2 - Adsorção de Misturas CPC/SDS em Lewatit S-100 .....	99
3.2.1 - Adsorção de CPC (0,20 mM)/SDS(0,60 mM) em Lewatit S-100.....	99
3.2.2 - Adsorção de CPC (0,60 mM)/SDS(0,20 mM) em Lewatit S-100....	103
 <b>Capítulo V</b>	
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
 <b>Capítulo VI</b>	
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>109</b>

## RESUMO

Foi desenvolvido um detector tensiométrico (tensão superficial pelo método da massa da gota, TSDMG) e conectado a um cromatógrafo líquido convencional (com detector fotométrico UV-280nm) para determinar tensoativos em correntes de líquidos por medidas de tensão superficial dinâmica,  $\gamma_d$ . Os valores de  $\gamma_d$  de soluções aquosas de éter mono [p-1,1,3,3-tetrametil-butil) fenílico] de polietilenoglicol (Triton X-100) obtidos apresentaram boa concordância com os resultados da literatura determinados pelo método da gota pendente associado a digitalização de imagem de vídeo.

Foi verificado que a sorção do tensoativo catiônico cloreto de cetilpiridínio (CPC) causa fratura da resina estirênica sulfonada (Lewatit S-100). A cinética de sorção foi determinada pelo método estático (batelada). Em concentrações (2,0 e 4,0 mM) e temperaturas (45°C) mais elevadas o grau de recobrimento dos sítios de adsorção,  $\theta$ , atinge a unidade após 20-30 horas. Curvas de  $\theta$  vs. tempo não são suaves e mostram mudanças abruptas na sorção de surfactante, em alguns pontos. Exames microscópicos mostraram que as partículas de resina intumescem e quebram durante a sorção de surfactante, evidenciando que as tensões mecânicas criadas neste processo são suficientes para induzir fraturas em partículas altamente reticuladas e pobremente plastificadas.

Solução aquosa de CPC 0,70 mM apresentou valores de  $\theta$  da ordem de apenas  $10^{-3}$  para curtos períodos de contato (ordem de 100 s) com a resina a  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ . Estas determinações foram feitas cromatograficamente, usando detectores tensiométrico e fotométrico.

A adsorção de soluções aquosas de CPC, Triton X-100, dodecilsulfato de sódio, SDS, e misturas destes foi determinada na mesma resina pelo método

dinâmico (cromatográfico). O método TSDMG em linha mostrou eficiência, rapidez e precisão na determinação da adsorção dinâmica de tensoativos em separado e em misturas. A aplicação do método tensiométrico desenvolvido neste trabalho é restrita a faixas de concentrações abaixo da concentração micelar crítica, c.m.c.

## ABSTRACT

A tensiometric detector based on surface tension measurement by the drop-weight method (TSDMG) was built and fitted in a standard liquid chromatograph (together with an UV photometric detector) to monitor surfactants in a liquid flow by dynamic surface tension ( $\gamma_d$ ) measurements. The  $\gamma_d$  values obtained for aqueous solutions of polyethylene glycol mono [p-1,1,3,3-tetramethyl-butyl] phenyl ether (Triton X-100) showed good agreement with literature data obtained by pendant drop tensiometry, enhanced by video-image digitalization.

This apparatus was used to measure dynamic adsorption of the cationic surfactant, cetylpyridinium chloride (CPC) in a sulfonated polystyrene ion-exchanger (Lewatit S-100).

Aqueous solutions of CPC (0,70 mM) exhibit  $\theta$  values around  $10^{-3}$  for short contact periods (approximately 100 seconds) with the resin at  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .

The sorption kinetics was also determined by the static method (batch). At higher concentrations (2,0 and 4,0 mM) and temperatures ( $45^\circ\text{C}$ ) the cation exchange site occupancy ( $\theta$ ) approaches unity after 20-30 hours.  $\theta$  versus time curves are not smooth and show some points with abrupt changes of surfactant sorption. Microscopic examination showed that the resin particles swell and break down during surfactant sorption, evidencing that the mechanical tensions produced in this process are large enough to induce fracture in highly cross-linked and poorly plasticized particles.

The adsorption of aqueous solutions of other, isolated or mixed surfactants (Triton X-100 and sodium dodecylsulphate) on the same resin was also measured by the dynamic method.

The on-line TSDMG method developed in this work is effective, fast and accurate for the determination of dynamic adsorption of isolated or mixed surfactants. However the application of this tensiometric method is restricted to surfactant concentration ranges below c.m.c.

**Capítulo I**

**INTRODUÇÃO**

## 1- ADSORÇÃO E SORÇÃO

Adsorção é o enriquecimento (adsorção positiva) ou depleção (adsorção negativa) de um ou mais componentes de um sistema em uma camada interfacial. A substância no estado adsorvido é chamada de adsorbato. O termo adsorção pode também ser utilizado para descrever o processo no qual moléculas se acumulam na camada interfacial. O processo contrário, ou seja, a diminuição na quantidade adsorvida, é chamado de dessorção. (01).

Quando duas fases são colocadas em contato, a composição do interior de uma ou ambas as fases pode ser alterada por partição de um ou mais componentes entre as fases. A transferência de um ou mais componentes de uma fase para a outra é freqüentemente denominada de absorção (01). Em absorção, a estrutura do absorvente e/ou natureza química do soluto podem ser modificadas.

Sorção é o termo utilizado nos casos em que é difícil ou impossível discriminarmos experimentalmente entre adsorção e absorção. Sorvente e sorbato são os termos derivados, neste caso (01).

## 2- SURFACTANTE

O termo "surfactant" é uma combinação de "surface-active agent" e pode ser definido como qualquer substância que é fortemente adsorvida em uma superfície ou interface, devido a sua estrutura molecular. Esta substância é geralmente constituída por moléculas grandes contendo partes apolar e polar (ou iônica) que são referidas como parte "hidrofóbica" ou "lipofílica" (cauda) e "hidrofílica" ou "lipofóbica" (cabeça) respectivamente (02). Freqüentemente, este termo é usado como sinônimo de tensoativo.

Tensoativos são classificados de acordo com a estrutura química do seu grupamento hidrofílico em: aniônicos, não-iônicos, catiônicos e anfotéricos.

### ***Tensoativos Aniônicos.***

São aqueles cujo grupo polar possui carga negativa quando em solução aquosa. Estes tensoativos são, via de regra, superiores aos demais no que se refere ao poder de formação de espuma, detergência e umectância. Eles são os mais importantes comercialmente pois representam cerca de 80% da produção total de surfactantes (02).

### ***Tensoativos Não-iônicos.***

Estes se caracterizam por possuírem somente grupos polares eletricamente neutros ligado à cadeia graxa. É a segunda classe de surfactantes mais importante depois dos aniônicos (03). Surfactantes não-iônicos tem vantagens sobre os iônicos quanto à compatibilidade com outros tipos de surfactantes e suas propriedades são geralmente pouco afetadas pelo pH (04). Eles são freqüentemente utilizados nas formulações de produtos de uso doméstico.

### ***Tensoativos Catiônicos.***

O grupo hidrofílico ligado à cadeia graxa destes tensoativos possui carga positiva. Catiônicos diferem dos surfactantes aniônicos e não-iônicos quanto à maneira de modificar a natureza superficial de sólidos. Dependendo da estrutura química do surfactante catiônico, é possível fazer um sólido hidrofílico de superfície negativa comportar-se como se fosse hidrofóbico ou menos freqüentemente um sólido hidrofóbico comportar-se como se fosse hidrofílico (05). A maioria destes surfactantes são bactericidas, eliminam carga eletrostática, apresentam irritabilidade à pele e aos olhos, possuem baixo poder detergente. Eles representam uma pequena parcela da produção total dos surfactantes comerciais (03). Com poucas exceções, catiônicos

comercialmente disponíveis são derivados de bases nitrogenadas. Somente poucos deles são baseados nos átomos de P e S (05).

Tratamentos de despoluição de águas por ultrafiltração intensificada por micelas utilizam o tensoativo catiônico CPC. Esta técnica consiste em adicionar o surfactante, em alta concentração, num leito aquoso para formar micelas. Estas micelas solubilizam os solutos orgânicos poluentes, incluindo aromáticos clorados, presentes em águas de despejo. Após a partição dos poluentes, as micelas se separam da água, por uma membrana de ultrafiltração. Desta maneira, obtém-se a despoluição destas águas (06). Outra aplicação desta classe de tensoativo é na formulação de amaciante de tecidos em uso doméstico (05).

Os tensoativos catiônicos formam, geralmente, complexos insolúveis com surfactantes aniônicos em água e por isso podem perder suas propriedades surfactantes, ou seja, a capacidade de espumar ou molhar (05).

#### ***Tensoativos Anfotéricos.***

Estes tensoativos são caracterizados por conterem na mesma molécula, grupos com carga positiva e negativa. Propriedades como a solubilidade, detergência, e os poderes espumante e umectante dos tensoativos desta classe estão condicionados principalmente ao pH do meio e ao comprimento da cadeia hidrofóbica que os constituem (05).

### **3 - IMPORTÂNCIA da ADSORÇÃO**

Muitos problemas de ciência e tecnologia de colóides e superfícies são fortemente dependentes da adsorção de surfactantes, ou seja, formação e estabilização de partículas, molhamento e espalhamento de líquidos. A estabilidade coloidal é relevante para mecanismos de detergência e anti-

redeposição de sujeira, formulação de pigmentos, dispersões farmacêuticas e agrotóxicos, polimerização por emulsão e flotação. O molhamento está relacionado à detergência, dispersibilidade de pós, corantes, flotação, bem como ao uso de pesticidas e herbicidas, impressão em artes gráficas e recuperação terciária de petróleo (07).

Os sub-itens a seguir descrevem alguns pormenores da atuação dos tensoativos nas aplicações supra citadas.

### **Molhamento**

O termo molhamento significa que o ângulo de contato entre o líquido e o sólido é zero ou quase zero e que o líquido se espalha facilmente. A água não molha muito bem a maioria das superfícies onde é aplicada. Isto pode ser observado quando colocamos água sobre uma superfície qualquer. Verificamos neste caso, que a água não se espalha por toda a superfície, umedecendo-a. Se observarmos com atenção, notaremos que a água tende a se aglomerar e formar gotas esféricas. O aparecimento destas gotas ocorre devido à tensão superficial.

Do ponto de vista prático, um bom molhamento é feito pela adição de um surfactante na fase líquida, que é adsorvido nas interfaces sólido/líquido e líquido/ar e portanto abaixa suas tensões interfaciais (08).

Existem várias situações onde um bom contato é desejável entre um líquido, freqüentemente água, e uma superfície oleosa, gordurosa ou cerosa. Exemplos incluem *sprays* de várias espécies tais como, inseticidas, herbicidas, entre outros (09).

## **Detergência**

O termo detergência pode ser definido como a teoria e a prática da remoção de materiais estranhos das superfícies sólidas por meio da química de superfícies, em que as tensões interfaciais desempenham etapas fundamentais no processo. Esta definição exclui, entretanto, limpeza puramente mecânica (ou seja, por abrasão da superfície) ou processos puramente químicos (ou seja, pela remoção química de impurezas). O sabão comum é sem dúvida o detergente mais antigo e mais conhecido, e o seu uso na lavagem de tecidos é o melhor exemplo da ação detergente (08). Após a retirada de sujeira de uma determinada superfície, como por exemplo a de um tecido, é importante que as partículas removidas permaneçam dispersas e não se liguem novamente ao tecido enquanto ele esteja sendo lavado ou enxaguado. As camadas hidrófilas do tensoativo, formadas sobre as partículas de sujeira, ajudam a evitar uma readsorção na superfície do tecido.

## **Herbicidas**

Surfactantes desempenham diferentes funções em dispersões de herbicidas sendo usados primeiramente em dispersões aquosas, onde reduzem a tensão superficial e conseqüentemente aumentam o espalhamento e umedecimento nas superfícies das ervas daninhas. A formação de micelas, o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) e o ângulo de contato são as propriedades dos tensoativos que determinam a dispersão do herbicida (10).

## **Impressão Eletrográfica.**

Em reveladores eletrográficos o surfactante é utilizado com as seguintes finalidades: intensificar a dispersão de partículas secas no meio, estabilizar as

partículas contra a floculação e fixar as partículas de *toner* no papel após o desenvolvimento da imagem latente (11).

### **3.1 - Estudos de Adsorção.**

Um recente exemplo de estudo de adsorção é o trabalho de Kwok *et al.* (12) que estudaram a adsorção estática e dinâmica de um surfactante não-iônico (Triton X-100) em arenito de Berea, onde o mecanismo proposto foi baseado no modelo de hemimicela. Hemimicelas (também conhecidas como agregados bi-dimensionais) surgem da associação de íons surfactantes adsorvidos numa interface sólido/solução (13). A adsorção máxima obtida pelos testes dinâmicos foi acentuadamente mais baixa do que pelos testes estáticos, e esta discrepância aumentou quando a velocidade do fluxo foi aumentada. A quantidade de surfactante adsorvida no arenito diminuiu sob condições alcalinas e aumentou quando a concentração de cloreto de sódio foi elevada. Couzis e Gulari (14) fizeram observações *in situ* das interações dinâmicas e da estrutura de laurato de sódio (em solução aquosa) adsorvida na superfície de alumina, usando espectroscopia de reflexão interna total atenuada de infravermelho. Os resultados deste estudo mostraram que a estrutura do filme adsorvido e a reversibilidade do processo de adsorção estão fortemente ligados.

### **3.2 - Aspectos Dinâmicos de Adsorção de Surfactantes**

Aspectos dinâmicos de adsorção de surfactantes são importantes pois eles determinam a escala de tempo dos fenômenos relacionados (molhamento, espalhamento, detergência e outros). Além disso, sorventes são freqüentemente usados em análises de surfactantes bem como em sua remoção de efluentes líquidos (15 e 16). Nestes processos é importante

conhecer quais são as escalas de tempo relevantes para conseguir realizar a completa adsorção de surfactante.

A maioria das aplicações práticas de surfactantes envolve processos dinâmicos, nos quais os sistemas não estão em equilíbrio. O tempo requerido para a adsorção ocorrer depende da forma, do tamanho da molécula surfactante e do mecanismo de adsorção (05). A determinação da cinética de adsorção pode elucidar os mecanismos de adsorção e seu entendimento pode servir como guia aos estudos de equilíbrio de adsorção (17).

#### **4 - ADSORÇÃO DE SURFACTANTE EM INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO**

A adsorção de surfactante na interface sólido/líquido (por ex., nas paredes de um recipiente ou material particulado) pode envolver uma interação química específica entre adsorbato e adsorvente tratando-se portanto de quimissorção. Um caso importante é a troca iônica, na qual o contra-íon do substrato é substituído pelo íon surfactante de carga similar. Às vezes, interações menos específicas podem ocorrer entre o adsorvente e adsorbato. Normalmente, mais do que um mecanismo pode contribuir para o processo de adsorção, como por ex.: os grupos carregados do adsorbato podem explicar a interação química, enquanto o restante da molécula é adsorvido por atração de van der Waals (04).

Zhu e Gu (18) propuseram um modelo de adsorção de solução em sólidos, em que o processo ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, as espécies tensoativas são transferidas da solução para a superfície através de interação eletrostática e /ou de van der Waals. Na segunda etapa, os surfactantes se associam através de interação hidrofóbica se a adsorção é de solução aquosa, e ligação de hidrogênio ou interação polar se a adsorção é de solvente não-aquoso.

A maioria dos estudos de adsorção de soluções em superfícies sólidas envolve a determinação da quantidade de equilíbrio adsorvida (19-25) e a estrutura e propriedades das camadas adsorvidas no equilíbrio (26-30).

A determinação experimental da extensão da adsorção é feita colocando-se em contato uma massa conhecida de adsorvente com uma solução de concentração conhecida, a uma temperatura fixa. A concentração do sobrenadante é determinada por medidas físicas ou químicas e o experimento prossegue até que nenhuma mudança detectável na concentração do sobrenadante seja observada, ou seja, até atingir o equilíbrio.

O item 4.1 descreve os fatores que afetam a extensão da adsorção de surfactante numa interface sólido/líquido.

#### **4.1 - Extensão da Adsorção de Surfactante numa Interface Sólido/Líquido**

Os fatores que afetam a extensão da adsorção são: estrutura do surfactante, concentração de eletrólitos, pH, temperatura, concentração da solução, estado de subdivisão, porosidade e natureza do adsorvente.

##### **Estrutura do Surfactante**

Em geral, quanto maior o comprimento da "cauda" hidrofóbica do surfactante iônico, maior a quantidade adsorvida e menor é a concentração de equilíbrio na qual a adsorção atinge saturação. Este último efeito é paralelo ao decréscimo da concentração micelar crítica (c.m.c.) que é coincidente em muitos sistemas com a concentração na qual a saturação do adsorvente ocorre. Um anel benzênico contribui para a adsorção tanto quanto um segmento de cadeia carbônica de aproximadamente 3 a 3,5 grupos  $\text{CH}_2$  (31), que é a mesma contribuição observada na formação de micelas. A extensão da adsorção de surfactantes não-iônicos contendo cadeias alquila e polioxietileno

diminui com o aumento no comprimento das cadeias polioxietileno e aumenta com o aumento da cadeia alquila (32).

### **Adição de Eletrólitos**

A adição de eletrólitos causa aumento na adsorção de um surfactante iônico numa superfície cuja carga tem mesmo sinal, devido à blindagem da interação eletrostática repulsiva, e um decréscimo na adsorção quando a superfície é de carga oposta. De forma análoga ao decréscimo na c.m.c. do surfactante com adição de sal, a concentração na qual a adsorção atinge um máximo também decresce.

### **pH da Solução**

Uma mudança no pH da fase aquosa pode afetar o processo de adsorção através do seu efeito sobre a carga da superfície adsorvente e sobre o grau de ionização do surfactante. Para surfactantes em que as cargas são independentes do pH, por ex. grupos de amônio quaternário, a extensão da adsorção pode ser determinada pelo efeito do pH sobre a carga dos grupos superficiais do adsorvente. Adsorção de adsorbatos carregados é altamente dependente do pH. Adsorção de surfactantes aniônicos é acentuada em pH inferior ao ponto isoelétrico do sólido, quando a superfície é carregada positivamente, enquanto que os catiônicos são adsorvidos em maior extensão em pH alto, quando a superfície possui carga negativa (13).

### **Temperatura**

Normalmente, a adsorção de soluto diminui com o aumento de temperatura em uma concentração particular, isto é, o processo global é exotérmico (32). Quando a solubilidade do adsorbato é reduzida com o

aumento de temperatura (ex. solução aquosa de n-butanol) o efeito oposto é observado (07). Temperatura elevada geralmente causa um ligeiro decréscimo na extensão da adsorção de surfactantes iônicos. O efeito não é pronunciado e é insignificante comparado com os efeitos de eletrólito e pH. A capacidade de adsorção de surfactantes não-iônicos em Grafon (33) aumenta com o aumento da temperatura. Este efeito é atribuído ao decréscimo na hidratação da cadeia de polioxietileno. Mast e Benjamin (34) verificaram que a adsorção de dimetildodecilsfosfinóxido sobre algodão é mais acentuada em temperaturas mais elevadas, como ocorre na maioria dos casos de sorção em concentrações acima da c.m.c. Isto é explicado considerando a possibilidade do processo de "micelização superficial" ou formação de hemimicela.

### **Concentração da Solução**

Um aumento na concentração da solução surfactante aumenta a probabilidade de interação destas espécies com a superfície sólida.

Uma variação acentuada na adsorção ocorre quando se formam hemimicelas.

### **Outros fatores**

O estado de subdivisão, a porosidade e a natureza dos grupos superficiais são os outros fatores que afetam a capacidade adsortiva dos adsorventes (04).

## **5 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO**

Os trocadores iônicos podem reter solventes e solutos das soluções em um processo que é controlado por difusão. A etapa determinante da velocidade de adsorção é representada pela difusão do contra-íon através da partícula da

resina [*particle diffusion control* (PDC)] ou através do filme líquido estacionário aderido externamente [*film diffusion control* (FDC)] (35).

A difusão através dos filmes é a etapa controladora da velocidade apenas em condições excepcionais (por ex. com trocadores iônicos de baixa capacidade, partículas grandes e soluções de concentrações muito elevadas).

Há uma diferença importante entre a difusão de eletrólitos em soluções aquosas e em trocadores iônicos; numa solução, as concentrações dos cátions e ânions são estequiometricamente equivalentes, enquanto que no líquido sorvido em um trocador iônico elas diferem pela concentração das cargas fixas. Esta diferença tem um efeito característico na cinética de sorção (36).

A reação de troca química (que poderia ser responsável pelo controle químico da cinética) com cargas fixas é freqüentemente considerada ser muito rápida para afetar a velocidade total da troca, a menos que outras modificações químicas do adsorvente ou adsorbato ocorram durante a troca (34).

A utilização de polieletrólitos em biologia, medicina e indústria farmacêutica tem mostrado os padrões gerais de suas interações com íons orgânicos, em particular com íons de substâncias fisiologicamente ativas. Estes padrões diferem daqueles operativos em troca iônica clássica por uma série de razões, tais como: a permeabilidade de trocadores iônicos para íons complexos é limitada; o acesso parcial de grupos funcionais, até mesmo quando a permeabilidade dos polieletrólitos reticulados é grande e baixa velocidade de difusão de íons através das partículas do sorvente. O entendimento da ação intermolecular específica como função da estrutura de polieletrólitos é o principal objetivo das investigações correntes (37). A solução deste problema não seria útil somente para facilitar o desenvolvimento dos processos de isolamento, separação e análise de íons orgânicos em colunas de troca iônica mas também originaria uma abordagem mais favorável para sistemas

homogêneos onde polietrólitos solúveis lineares são usados na modificação e estabilização de substâncias biologicamente ativas (38).

Análises da cinética e dinâmica das interações dos íons orgânicos com polieletrólitos reticulados permitem o desenvolvimento de métodos cromatográficos para o isolamento preparativo e industrial e purificação de substâncias orgânicas. A maioria dos métodos de sorção e dessorção utilizados para estes propósitos emprega operação em coluna que é tradicionalmente classificada como processo frontal. Numa coluna, o sorvente é muito mais saturado do que numa suspensão uma vez que na maioria das colunas, a substância sorvida está em equilíbrio com a solução inicial. A dessorção de íons orgânicos é muito difícil devido à sua forte afinidade pela resina.

Estudos sobre a velocidade de adsorção-dessorção em interfaces ar/líquido e sólido/água são importantes para se entender processos industriais envolvendo adsorção de surfactante, tais como detergência e flotação.

Vários pesquisadores (39, 40 e 41) observaram que a velocidade de dessorção  $k_{Des}$  pode ser extremamente baixa e ser fortemente dependente da interface. Os valores de  $k_{Des}$  de SDS em interfaces água/ar, água/nailon e água/carbono coloidal são: 500 a 1000  $s^{-1}$ ; 3,7  $s^{-1}$  e 0,8  $s^{-1}$  respectivamente. Comparando com a velocidade de saída de SDS das micelas de SDS que é de  $10^7 s^{-1}$ , verifica-se que as velocidades de dessorção de interfaces são várias ordens de magnitude menores do que aquelas de organização de surfactantes em micelas .

## **6 - ADSORÇÃO NA INTERFACE LÍQUIDO/AR.**

Entre todas as propriedades dos tensoativos as tensões superficiais e interfaciais são sem dúvida as mais importantes.

Uma molécula no interior de um líquido está sujeita a forças moleculares exercidas sobre ela pelas moléculas vizinhas, fig. 1. Estas forças variam, devido a agitação molecular: no entanto, o seu valor médio, num tempo não-infinitesimal, é zero.

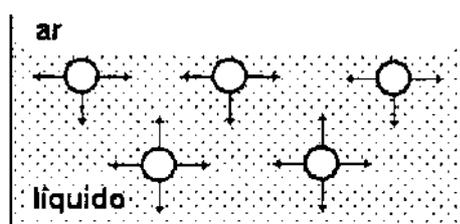


Fig. 1 - Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.

Uma molécula na superfície deixará de estar submetida à ação de forças simétricas, visto que já não estará rodeada simetricamente por outras moléculas; assim a resultante destas forças é diferente de zero, dando origem a tensão superficial; a sua direção é normal à superfície do líquido. Estas forças são desbalanceadas nas interfaces dos sistemas, daí resultar uma força que tende a arrastar as moléculas da superfície para o interior do líquido. Qualquer molécula na superfície ou na zona de separação de dois líquidos, possui um excesso de energia correspondente ao trabalho efetuado para a molécula atingir a superfície (42).

O aumento da temperatura e da concentração diminuem a tensão superficial da maioria das substâncias, porém não linearmente. A tensão superficial da água é de 71,97 mN/m a 25°C (43).

A tensão superficial estática ou dinâmica de líquidos puros ou soluções pode ser medida utilizando distintos métodos, tais como: massa da gota, placa de Wilhelmy, anel de du Nouy, pressão máxima da bolha, gota pendente, gota séssil, jato oscilante e ondas capilares (08).

Muitos fenômenos importantes, tais como a turbulência interfacial, a estabilidade de filmes finos e a retardação do movimento de gotas, são consequência da variação da tensão superficial com a concentração superficial e o tempo. Nestes processos não são atingidas concentrações de equilíbrio e processos dinâmicos representam o papel principal para o entendimento do fenômeno relacionado.

A tensão superficial dependente do tempo, conhecida como tensão superficial dinâmica, tem sido investigada por muito pesquisadores.(44-63). Milner (44) sugeriu, pela primeira vez, que a tensão superficial dinâmica é causada pela difusão de surfactante para a superfície e Langmuir e Schaefer (46) descreveram o primeiro modelo de difusão. Ward e Tordai (48) foram os primeiros a analisar quantitativamente a adsorção controlada por difusão.

Na adsorção controlada por difusão, a concentração do surfactante  $\Gamma(t)$  na interface, no tempo  $t$ , é determinada unicamente por transporte difusivo a partir do seio da solução (64). Quando uma interface é recém-formada por uma solução de surfactante, a tensão interfacial diminui com o tempo pois o surfactante difunde do seio da solução até a interface e adsorve. Difusão, adsorção e dessorção de surfactantes solúveis são os mecanismos que podem causar a variação da tensão superficial com a posição das espécies tensoativas na interface e com o tempo (65).

Muitas técnicas utilizadas para medir tensão superficial envolvem um estiramento ou uma ruptura lenta da superfície líquida que pode remover parcialmente o surfactante da superfície. Um estado de equilíbrio pode ser verificado se a tensão superficial é constante acima de um determinado período até a criação de uma nova superfície (08). Técnicas como a da pressão máxima da bolha e a da massa da gota podem ser usadas para variar

o estado fora do equilíbrio considerando que a velocidade de formação da superfície pode ser controlada (66).

O método da massa da gota (08) é bastante usado e talvez o mais conveniente, em laboratório, para medir tensão superficial de líquidos. Uma das dificuldades no uso deste método é o efeito dinâmico no desprendimento da gota. Em 1919, Harkins e Brown (67) desenvolveram uma tabela de fatores de correção ( $f$ ) que considera o destacamento não-ideal de uma gota, de uma ponteira cilíndrica. Na versão modificada por Harkins e Brown, o balanço entre as forças de superfície atuantes sobre o líquido, em contato com a ponteira ( $2\pi r\gamma$ , onde  $r$  é o raio da ponteira e  $\gamma$  é a tensão superficial) e a massa da gota sob gravidade ( $mg$  ou  $\Delta\rho V_0g$ , onde  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre duas fases,  $V_0$  é o volume da gota e  $g$  é a aceleração da gravidade) tem sido usado com sucesso há sete décadas. O estiramento da gota antes do destacamento reduz o raio efetivo da ponteira que é corrigido por um fator empírico, o qual é uma função da razão  $r/V_0^{1/3}$ . A equação 1 é válida quando o fluxo no destacamento de líquido é nulo.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho V_0 g}{2\pi r f} \quad (1)$$

Para tratar o efeito de fluxos distintos de zero, vários pesquisadores (59, 61) aplicaram correções à equação 1.

McGee (68) propôs uma relação entre a massa da gota  $M_t$  (medida sob um fluxo fixo) e o tempo de formação da gota ( $t_g$ ), com a massa de uma gota do mesmo líquido, em ausência de fluxo ( $M_e$ ):

$$M_t = M_e + S t_g^{-3/4} \quad (2)$$

onde  $S$  é uma constante que depende do líquido e do sistema experimental.

Este resultado está relacionado aos efeitos hidrodinâmicos na formação da gota de um líquido puro.

Jho e Burke (59) verificaram que existe uma relação linear entre a inclinação  $S$ , e  $M_g$ . Esta descoberta permitiu que Jho e Burke desenvolvessem um método simples e direto para determinar a tensão superficial de equilíbrio de soluções de surfactantes em meio aquoso e não aquoso, através de medidas da massa de cada gota formada sob fluxo. O efeito hidrodinâmico obviamente inclui forças não-superficiais tais como as forças gravitacional e viscosa envolvidas na formação da gota.

## **7 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO NA INTERFACE LÍQUIDO/AR.**

O balanço das forças moleculares na superfície recém-formada de uma gota e conseqüentemente o valor da tensão superficial de equilíbrio na interface líquido/ar, depende da concentração de equilíbrio do surfactante nesta superfície. Esta concentração é afetada pela difusão das moléculas do soluto (43). A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface. Podem decorrer vários segundos ou até horas (08) para que uma solução de uma substância surfactante atinja sua tensão superficial de equilíbrio, especialmente se as moléculas do soluto forem grandes e assimétricas.

As cinéticas de adsorção em interfaces fluidas são freqüentemente estudadas por medidas de tensão superficial dinâmica (69). O modelo de van der Tempel é o mais freqüentemente usado para interpretar medidas de tensão superficial dinâmica; considera que a adsorção ocorre por três processos de relaxação: (a) o transporte de moléculas de surfactantes solúveis por difusão/convecção do seio da solução para a "subsuperfície" imediatamente

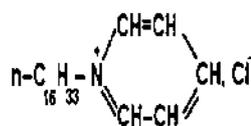
abaixo da interface ar/água; b) a adsorção de surfactantes na interface, a partir destas camadas subsuperficiais, para o que deve ser superada uma barreira de energia e c) a reorientação das moléculas adsorvidas, assumindo a posição de equilíbrio na superfície. Por outro lado, a adsorção pode também ser controlada por difusão. Neste caso, a concentração do surfactante na interface, no tempo  $t$ ,  $\Gamma(t)$ , é determinada unicamente por transporte difusivo a partir do seio da solução.

## 8 - DETECÇÃO E CROMATOGRAFIA DE TENSOATIVOS

Geralmente, a seqüência normal num ensaio de determinação de surfactantes consiste na preparação da amostra em que o surfactante é isolado do seio da matriz, separado e determinado por um método disponível.

Várias técnicas são utilizadas para determinar tensoativos. Estas técnicas envolvem métodos volumétricos, colorimétricos, cromatográficos, espectroscópicos e eletroforéticos

As concentrações de surfactantes podem ser determinadas diretamente por medidas espectrofotométricas quando o surfactante contém em sua estrutura um cromóforo adequado. Um exemplo de surfactante possuidor de cromóforo é o cloreto de cetilpiridínio (07):



O extenso crescimento das técnicas cromatográficas nos últimos 35 anos tem fornecido aos analistas uma variedade de métodos que podem ser adaptados para resolver a maioria dos problemas de análise de surfactantes. A cromatografia por troca iônica (IEC) é muito mais eficiente para separar surfactantes do que a extração por solvente. Muitos trabalhos tem sido

publicados sobre o uso de resinas de troca iônica para a separação de surfactantes aniônicos de outros surfactantes. A maioria dos métodos utiliza colunas, mas processos em batelada (isto é, agitação de resina com a solução em estudo) são preferidos por muitos autores.

Vários pesquisadores utilizam o procedimento de extração por fase sólida (S.P.E.) para isolar e pré-concentrar compostos surfactantes. Em geral, resinas hidrofóbicas e de troca iônica são utilizadas, devido à natureza hidrofóbica e iônica inerente a muitos surfactantes.

R. New (70) foi o primeiro a usar coluna com resina de troca iônica para analisar surfactante aniônico. Hempel e Kirschnek (71) foram os primeiros a estudar a separação de tensoativos aniônicos e não-aniônicos. Eles observaram que os aniônicos e não-aniônicos foram curiosamente mantidos na coluna trocadora de cátions (Lewatit CN 206 na forma ácida). Wickbold (72) discutiu este comportamento anormal dos surfactantes em solução aquosa e o atribuiu à formação de micelas. As micelas não são destruídas pelo trocador e conseqüentemente as moléculas surfactantes não penetram dentro dos poros da resina. Isto resulta num capacidade de troca muito limitada, pois somente os sítios da superfície da resina estarão disponíveis para a reação. Para se evitar esta situação, Wickbold (73) sugeriu que água fosse substituída por solvente orgânico, para suprimir a formação de micelas, e que se utilizasse resina com poros maiores. Ele encontrou que a mistura de metanol:cloro de metileno 4:1 e a resina Dowex 21k foram muito mais favoráveis para a separação dos surfactantes inicialmente utilizados. Depois disso, Hempel e Kirschnek (71) conseguiram eluir a maior parte do surfactante aniônico com água e o restante com ácido acético 5%. Após a eluição com água até a neutralidade, os não-aniônicos foram recuperados com metanol.

As dimensões das colunas tipicamente utilizadas nos processos de separação de surfactantes apresentam diâmetro interno de 1-4 cm e comprimento de 10-80 cm.

Blumer (74) encontrou que tensoativos de íons de amônio quaternários podem ser removidos por adsorção em trocadores de cátions. A recuperação destes tensoativos é razoável se houver a eluição com HCl 10-15% numa mistura de metanol:cloro de metileno 4:1.

Rosen (75) separou surfactante catiônico de misturas contendo surfactante não-iônico por agitação com 100 ml de solução aquosa contendo de 4-5 g da mistura com 20 g de Dowex 50-X4 (H<sup>+</sup>) 200-400 mesh por 4 a 5 horas após lavar e filtrar com etanol 95%.

A determinação de CPC em correntes de líquido tem sido feita por cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, utilizando  $\mu$ Bondapack CN, fase móvel metanol e/ou acetonitrila e detectores UV(258 nm) (76 e 77) e de espalhamento de luz (77).

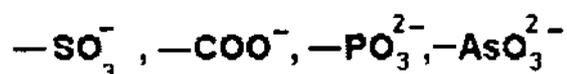
CPC é utilizado como reagente lipofílico absorvente de UV na fase móvel, para detectar compostos não-detectáveis por UV, quando isolados. A força iônica do eluente tem um efeito sobre o tempo de retenção e resposta do detector na fase reversa, no sistema HPLC par-iônico. Uma das características do modelo par-iônico é que um equilíbrio inicial do íon reagente lipofílico é estabelecido entre a fase estacionária e a fase móvel. Como resultado disto, uma camada de íons é formada sobre a superfície da fase estacionária. A densidade desta camada depende da carga do reagente e de suas interações lipofílicas com a superfície. (78).

Cromatografia líquida micelar (MLC) utiliza soluções de surfactantes como fases móveis em cromatografia líquida de fase reversa. As duas propriedades das moléculas surfactantes, quando relacionadas a

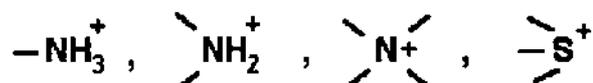
cromatografia, são a formação de micelas e adsorção em interfaces. As micelas fazem o papel de modificador orgânico, tanto que suas influências sobre a retenção tem sido extensivamente estudadas (79).

## 9 - RESINAS ORGÂNICAS TROCADORAS DE ÍONS

Resinas orgânicas de troca iônica formam uma classe muito importante entre os trocadores iônicos. A estrutura das resinas trocadoras de íons, denominada matriz, consiste em uma rede macromolecular, tridimensional e irregular de cadeias hidrocarbônicas. A matriz contém grupos iônicos tais como:



nas resinas trocadoras de cátions e



nas trocadoras de ânions. Podemos portanto considerar que resinas trocadoras de íons são polieletrólitos reticulados (36). Sendo reticuladas, as resinas trocadoras de íons são insolúveis em praticamente todos os solventes. Sua dissolução em um líquido requer que as cadeias hidrocarbônicas sejam destruídas. Contudo, observa-se que a matriz é elástica e pode expandir-se, por isso resinas trocadoras podem intumescer em contato com determinados solventes. A estrutura das resinas é constituída por uma rede aleatória flexível conforme está indicado na figura 2. A flexibilidade das cadeias depende do grau de reticulação das cadeias carbônicas da matriz.

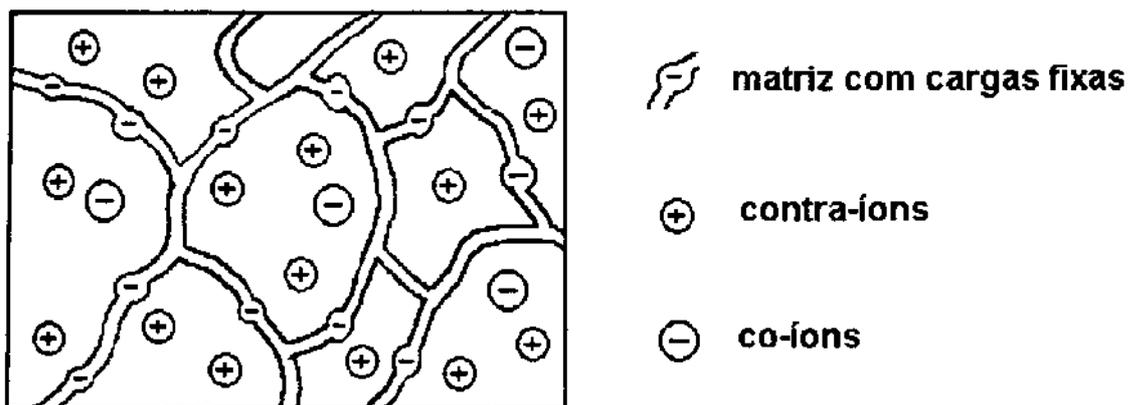


Fig. 2 - Estrutura de uma resina trocadora de cátions.

### 9.1 - Intumescimento da resina

O conhecimento das regras de intumescimento é de considerável importância, especialmente na operação contínua de troca iônica, normalmente realizada em coluna. Uma coluna com trocador iônico pode se quebrar quando resinas intumescem. A diferença da pressão osmótica (também chamada de "pressão de intumescimento") entre o interior e exterior da resina é freqüentemente grande e pode exceder a 1000 atm (36).

O grau de reticulação determina a capacidade de intumescimento da resina e a mobilidade dos contra-íons na mesma. Intumescimento de um trocador iônico em água é causado primeiramente pela tendência dos grupos funcionais tornarem-se hidratados. Em uma resina estirênica, a extensão do intumescimento é diretamente proporcional ao número de grupos funcionais hidrofílicos ligados à rede polimérica da matriz e inversamente proporcional ao teor do agente de reticulação, o divinilbenzeno (DVB) presente na resina. Com um baixo grau de reticulação, a rede hidrocarbônica estica mais facilmente, o intumescimento é maior, a resina troca pequenos íons rapidamente e até permite que haja troca de íons maiores. Quando o grau de reticulação é maior, a matriz é menos elástica, os poros na rede da resina são mais estreitos, o processo de troca é lento e o trocador aumenta sua seletividade, restringindo a

entrada de íons grandes em sua estrutura (80-82). O intumescimento da resina por um solvente (em geral, a água) é um processo reversível e no equilíbrio há um balanço entre duas forças opostas. A tendência das partículas de resina sofrerem hidratação adicional e portanto de aumentar a pressão osmótica no seu interior é compensada pelas forças elásticas da matriz hidrocarbônica. Esta pressão osmótica é atribuída quase inteiramente à hidratação dos grupos funcionais. Considerando que diferentes íons tem diferentes graus de hidratação, o contra-íon particular (íon móvel) num trocador iônico pode ter uma influência considerável sobre o grau de intumescimento (83).

O efeito do contra-íon em equilíbrios de intumescimento é complexo. Vários fatores devem ser considerados. Em resinas moderadamente e altamente reticuladas, nas quais a maioria do solvente está presente na camada de solvatação, o tamanho e a tendência do contra-íon a se solvatar são mais importantes (84). A resina expande quando um contra-íon é substituído por outro que, no estado solvatado, ocupa mais espaço. Por exemplo, a seqüência do aumento dos volumes da resina nas formas de sais de íons alcalinos na maioria dos trocadores catiônicos, é  $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Li^+$  (85). Esta seqüência é a mesma que a dos volumes dos íons hidratados. Entretanto, em resinas altamente reticuladas a solvatação pode permanecer incompleta. Neste caso a seqüência pode ser parcialmente ou totalmente invertida, o que pode ser entendido considerando que  $Li^+$  é menor e  $Cs^+$  é maior, quando não solvatados. Em resinas com baixo grau de reticulação existe grande quantidade de solvente livre (i.é, fora da camada de solvatação) e a valência do contra-íon deve ser considerada (86).

O intumescimento de uma resina é reduzido quando contra-íon e grupos fixos à matriz se associam ou formam complexos. Por exemplo, resinas em que

os grupos trocadores são ácidos fracos intumescem menos na forma protonada do que na forma de sal de íon alcalino (87).

Resinas que são equilibradas com soluções de eletrólitos intumescem mais fortemente quando a concentração de eletrólito é baixa (85). Um aumento na concentração da solução reduz a diferença da pressão osmótica entre o interior e o exterior da resina.

## **9.2 - Estabilidade e Comportamento de Troca Iônica das Resinas.**

A estabilidade mecânica, térmica e química e o comportamento de troca iônica das resinas dependem principalmente da estrutura, do grau de reticulação e do número de grupos iônicos da matriz. As principais causas de deterioração de resinas se relacionam à degradação química e térmica, por exemplo a oxidação e hidrólise térmicas, que levam à perda de grupos iônicos fixos na matriz. A maioria das resinas vendidas comercialmente é estável nos solventes comumente utilizados (exceto na presença de agentes fortemente oxidantes ou redutores), e a temperaturas inferiores a 100°C.

A natureza dos grupos iônicos fixos afeta a seletividade das resinas. Contra-íons, os quais tendem a se associar com os grupos iônicos fixos, por formação de pares iônicos ou complexos, são adsorvidos preferencialmente pela resina.

Uma infinidade de resinas trocadoras de íons podem ser preparadas porque não somente a natureza e o número de grupos iônicos superficiais, mas também a composição e o grau de reticulação da matriz podem ser variados de modo a serem adaptados às aplicações desejadas.

A maioria das operações de troca iônica, quer em laboratório ou em escala de processo de planta, são feitas em coluna. Uma solução passa através de um leito de esferas do trocador iônico onde a composição do

efluente e sua mudança com o tempo depende das propriedades do trocador (forma iônica, capacidade, grau de reticulação, etc), da composição da alimentação e das condições de operação (velocidade de fluxo, temperatura, etc).

A cinética de processos em coluna é complexa (36). Quando um trocador iônico é colocado em contato com uma solução aquosa contendo um contra-íon diferente daquele inicialmente ligado na resina, uma troca de íons ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Descrições quantitativas destes processos de troca envolvem as bem conhecidas formulações físico-químicas que se enquadram em duas categorias. Uma considera o processo de troca como um fenômeno de adsorção, e a outra categoria como a interação de eletrólitos através de forças coulombianas, tal como é descrito pela lei da ação das massas ou pela teoria do equilíbrio de Donnan.

Os processos de equilíbrio descritos pela isoterma de Langmuir ou Freundlich parecem alheios às interações que ocorrem nos trocadores iônicos e tem aplicabilidade restrita nesses sistemas. Por outro lado, considerações da teoria de equilíbrio de Donnan e a lei da ação das massas mostram-se relevantes para se entender qualitativamente os equilíbrios de troca iônica.

Quando se estudam fenômenos de troca iônica, freqüentemente surge a dúvida entre considerar o fenômeno como de adsorção ou absorção. Para se evitar qualquer confusão neste ponto, reações de troca iônica envolvendo trocadores iônicos sintéticos são referidas simplesmente como processos de sorção ou seja, um íon A foi sorvido pelo trocador, que desorveu um íon B. O termo sorção parece ser o mais adequado, porque apenas algumas interações ocorrem nos sítios superficiais da esfera de resina e a maioria das reações de troca iônica acontece no seu interior.

## 10 - FRATURA DE POLÍMEROS

Fratura é uma separação indesejada de um corpo em dois ou mais pedaços. Fraturas podem ser causadas por defeitos no material ou pelas condições de operação. As superfícies das fraturas dos materiais poliméricos mostram muitos traços característicos que possibilitam o reconhecimento das influências destrutivas que as originaram (89).

Uma fratura pode ser classificada pelos **efeitos** observados nos corpos fraturados (fratura frágil ou fratura dúctil) ou de acordo com a **causa** da fratura. A maioria das fraturas é causada pelos esforços sobre os polímeros tais como: tração, flexão, compressão, etc (89).

### **Fratura Frágil**

Fratura frágil é a fratura que ocorre sem deformação plástica significativa do material. Na curva de tensão vs. deformação, a tensão é quase linear até a fratura, e a tensão máxima ocorre com deformação pequena. Este tipo de fratura é freqüentemente encontrado em muitos polímeros amorfos e polímeros cristalinos bem abaixo de suas temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , tais como poliestireno, PS, e polimetilmetacrilato, PMMA, a temperatura ambiente. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é aquela na qual um polímero passa de um estado vítreo a um estado viscoelástico, ou seja, é a temperatura abaixo da qual rotações livres da cadeia polimérica principal cessam por causa das barreiras de energia intramolecular (90).

A fratura frágil em polímeros é mais freqüente em baixas temperaturas, em alta velocidade de aplicação de tensão e quando a tensão é preferencialmente triaxial. Em termos de estrutura molecular, alguma característica estrutural que aumente a  $T_g$ , tal como os grupos laterais volumosos ou a reticulação, promove a ocorrência de fratura frágil (91).

### Fratura Dúctil

É a fratura na qual uma significativa deformação plástica ocorre antes da fratura. A deformação em fratura dúctil atinge percentagens maiores que a encontrada em fratura frágil. Materiais com valores de  $T_g$  baixos são mais suscetíveis a sofrer fratura dúctil, mas o tipo de fratura também depende das condições de fratura: uma fratura dúctil é favorecida em alta temperatura, em baixa velocidade de aplicação de tensão e quando a tensão torna-se preferencialmente uniaxial (93).

A morfologia da superfície de fratura dúctil revela a presença de fibrilas estendidas (90). Um exemplo desta característica morfológica é dado na fig. 3. A fig. 3 mostra a fratura de uma fibra de vidro reforçada de PTFE à temperatura ambiente.



Fig. 3 - Micrografia eletrônica de varredura de fratura dúctil em fibra de vidro reforçada com PTFE. A fig. mostra o grande estiramento do material e sua excelente adesão nas fibras de vidro (88).

Uma distinção entre fratura frágil e dúctil pode também ser feita pela energia da fratura, embora fratura frágil não implique necessariamente em baixa energia de fratura como, por exemplo, em compósitos de fibras reforçadas. A aparência das superfícies de fratura também é característica do tipo de fratura. A fratura frágil freqüentemente resulta numa superfície lisa com característica morfológica tal como marcas cônicas, ou semelhantes a cirrocúmulos ou a fibra gramada.

A fig. 4 mostra a morfologia de fratura frágil de polimetilmetacrilato, PMMA, causada pelo impacto de gotas (diâmetro de 1,2 mm) de água a velocidade de 400 m/s.



Fig. 4 - Micrografias eletrônicas de varredura de fraturas em PMMA após o impacto de gotas de água (diâmetro 1,2mm) a uma velocidade de 400 m/s. a) Observa-se nesta fig. esfarelamento conchoidal na superfície de PMMA. b) A fig. mostra que o impacto das gotas causou fratura frágil em PMMA e muitas lascas foram desprendidas do material (88).

## Fratura de Polímeros Vítreos

Polímeros vítreos reticulados são difíceis de deformar devido ao baixo grau de mobilidade de suas macromoléculas. Comparado aos termoplásticos, eles apresentam maior deformação elástica e menor deformação plástica e visco-elástica. Portanto, estes polímeros tendem a sofrer fratura frágil, isto é, são quebradiços (89).

A resposta de um polímero vítreo frente à tensão aplicada é governada por dois mecanismos principais. O primeiro mecanismo é pela deformação por cisalhamento, que é um fenômeno localizado em que podem aparecer bandas de cisalhamento. O segundo mecanismo de fratura é pela ação de trituração, rachar ou fender. Essas rachaduras, que não obedecem a desenhos pré-determinados são chamadas de *crazes* e são tipicamente vistas num teste de tensão numa amostra fina e cobrem uma área limitada. Elas aliviam a tensão a que está sujeito o material (89).

*Crazes* freqüentemente crescem segundo a normal à direção da maior tensão, espalham luz, e fraturam eventualmente, se forem suficientemente tensionadas. Desta maneira, *crazes* parecem rachaduras (94). A fig. 5a mostra a superfície de PS testada sob condições de repetidas aplicações de tensão. As tensões aplicadas produziram *crazes* (fig. 5b) no interior da amostra, que se propagaram concentricamente. As marcas na forma-V mostram o espalhamento radial da fratura.

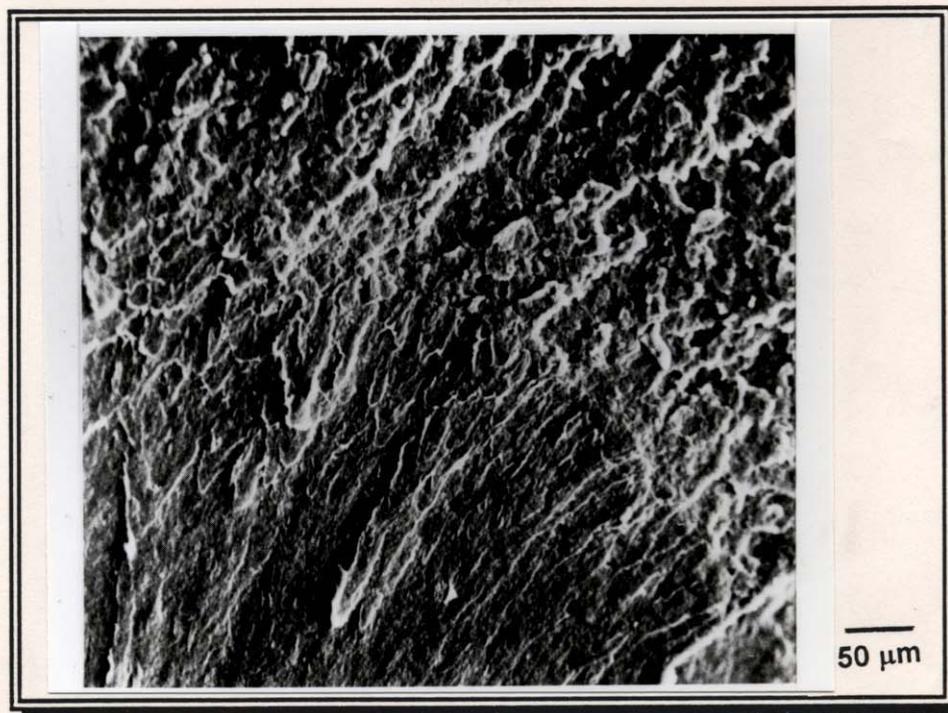
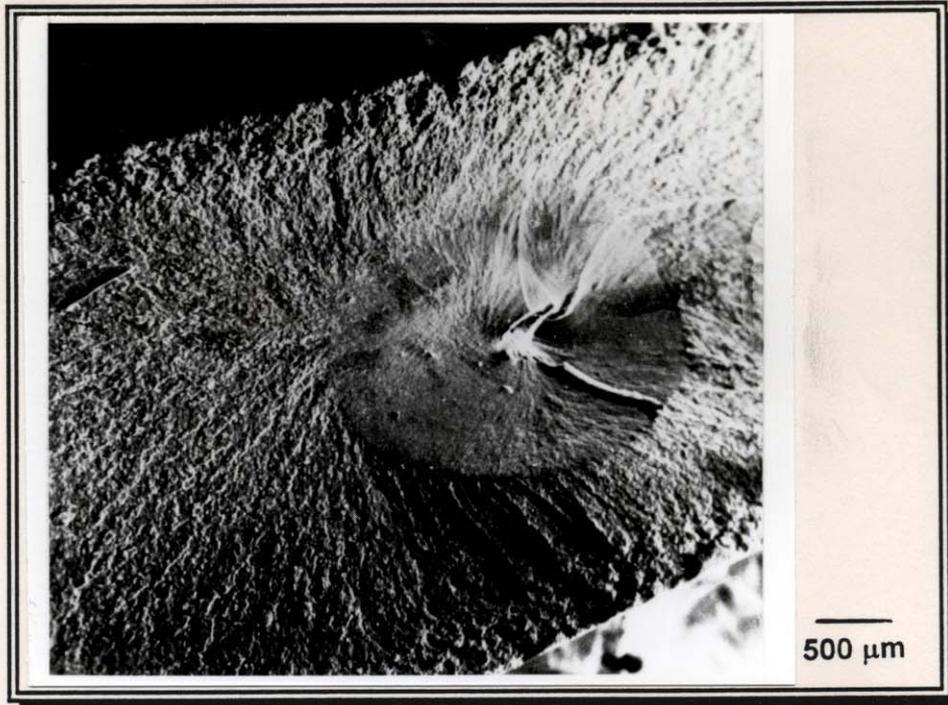


Fig. 5 - (a) Micrografia eletrônica de varredura de fratura de poliestireno (PS) sob repetidas tensões. (b) *Crazes* na forma de V mostram o espalhamento radial da rachadura(88).

## **11 - POLÍMEROS PLASTIFICADOS**

Plastificantes são adicionados em termoplásticos ou elastômeros para reduzir o seu módulo e conferir maior flexibilidade, maior distensibilidade, melhor processabilidade ou permitir a formação de espumas.

Plastificantes aumentam a mobilidade dos segmentos de cadeia por efeitos moleculares diferentes. Devido ao aumento na mobilidade dos segmentos de cadeia, as temperaturas de transição vítrea, o módulo de elasticidade, as forças de tensão, e a tenacidade são diminuídos, enquanto que a extensão máxima é aumentada. (93).

*Capítulo II*

**OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho são:

**1)** desenvolvimento de uma metodologia de detecção de soluções de tensoativos, baseada em medidas de tensão superficial dinâmica através do método da massa da gota (TSDMG);

**2)** estudo da cinética de sorção de CPC em Lewatit S-100, associada à fratura da resina, pelo método estático;

**3)** aplicação de medidas de TSDMG à determinação da adsorção dinâmica do tensoativo catiónico CPC em resina trocadora de cátions (Lewatit S-100), pelo método cromatográfico e

**4)** verificação da potencialidade e das limitações do método de TSDMG na determinação de tensoativos presentes numa mistura, utilizando outros tensoativos (Triton X-100 e SDS) e misturas destes surfactantes (CPC/Triton X-100 e CPC/SDS).

***Capítulo III***

***PARTE EXPERIMENTAL***

## 1 - REAGENTES E MATERIAIS

A resina estirênica sulfonada Lewatit S-100, (copolímero de estireno-divinilbenzeno 8%, sulfonado) fornecida pela QEEL, foi utilizada como adsorvente nos experimentos de adsorção pelos métodos estático e dinâmico.

Todas as soluções utilizadas nesta tese, foram preparadas com água deionizada. A descrição (fabricante, concentração e finalidade de uso) dos reagentes utilizados se encontra a seguir.

As soluções de ácido clorídrico [PA, Merck (6%)], hidróxido de sódio [lote 009078, Merck (0,10 M)], fenolftaleína [P.A. A.C.S. Ecibra (0,1 %)] e biftalato de potássio [P.A., lote 870477, Vetec (0,1 M)] foram usadas na ativação de Lewatit S-100, na determinação da capacidade de troca iônica da resina, como indicador na padronização da solução de HCl e NaOH e como titulante na padronização da solução de NaOH, respectivamente.

As soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPC) [lote 22424, Hopkin & Williams (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 2,0 e 4,0 mM)], dodecilsulfato de sódio (SDS) [lote nº 0323 DJ, Aldrich (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mM)] e éter de polietilenoglicol mono [p(1, 1, 3, 3 - tetrametilbutil) fenil] (Triton X-100) [lote nº 526 3575, Merck ( 0,0016; 0,0099; 0,016; 0,023; 0,046; 0,10 e 0,12 mM)] foram utilizadas na construção das curvas de calibração e ensaios de adsorção.

As cubetas de quartzo Hellma (1 cm) foram usadas nas medidas espectrofotométricas de soluções de CPC a 258 nm.

Os frascos cilíndricos de boca larga de PTFE [125 ml (d.e. 4,5 cm e altura de 11,5 cm) e 250 ml (d.e. 5,8 cm e altura de 12,3 cm), Natgene] foram utilizados como reatores nos ensaios de adsorção estáticos.

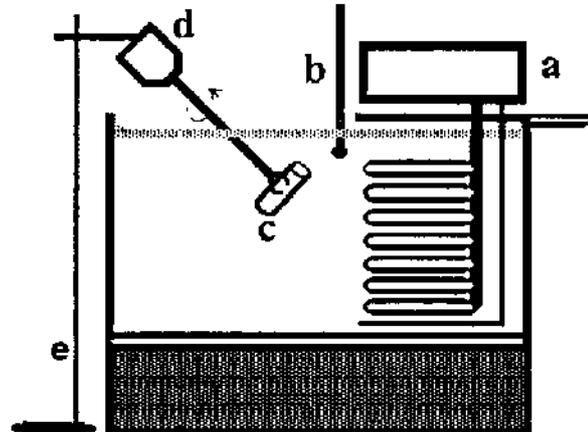
## 2 - EQUIPAMENTOS.

Nesta secção é apresentada apenas a descrição (fabricante, modelo e finalidade de uso) dos equipamentos utilizados. A descrição dos procedimentos utilizados, se encontra no próximo item.

O deionizador Barnstead Nanopure e a estufa Fanem 325 SE foram usados na deionização da água e na secagem das partículas de resina (a 100°C), respectivamente.

O agitador magnético Fisatom foi utilizado durante a ativação e a determinação de troca iônica de Lewatit S-100.

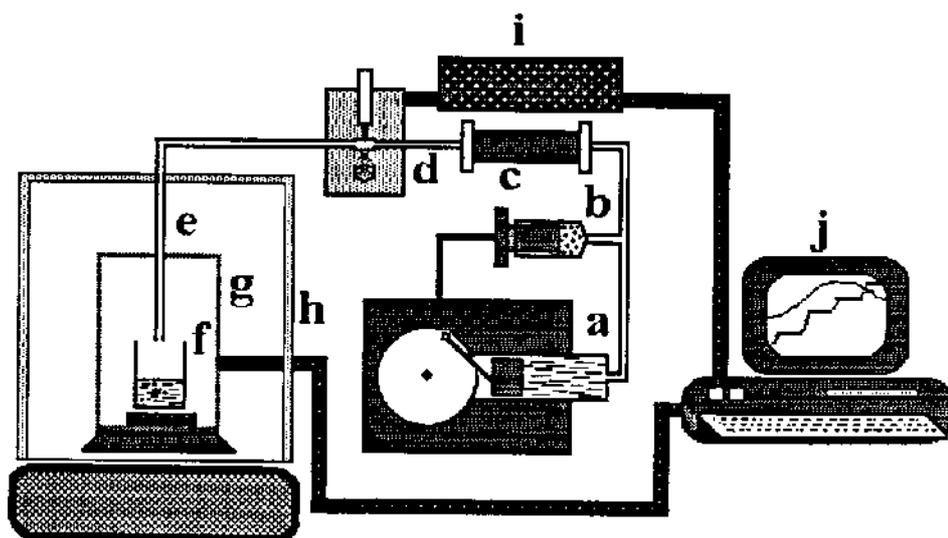
A fig. 6 apresenta o esquema da montagem para a determinação da adsorção de CPC pelo método estático, usando medidas espectrofotométricas (espectrofotômetro UV/Visível Hitachi) a 258 nm.



**Fig. 6** - Esquema dos equipamentos utilizados nas medidas de adsorção usando método estático. a) sistema de refrigeração; b) termômetro; c) frasco de PTFE; d) agitador mecânico; e) suporte universal.

Os fabricantes dos equipamentos: banho termostaticado, termômetro ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) e agitador mecânico foram Ética, Incotherm e Fisatom, respectivamente.

Uma vista esquemática dos aparelhos e materiais utilizados na determinação da adsorção pelo método dinâmico (ou cromatográfico), usando medidas de TSDMG e fotometria se encontram na fig. 7.



**Fig. 7** - Vista esquemática dos aparelhos utilizados nas medidas de adsorção pelo método cromatográfico, utilizando técnicas de TSDMG e fotometria. a) bomba; b) válvula de injeção; c) coluna; d) detector fotométrico; e) capilar de vidro; f) bquer de polietileno; g) balança; h) cobertura de acrílico; i) registrador; j) microcomputador.

A descrição de cada componente da fig. 7 com suas respectivas funções é feita a seguir:

(1) cromatógrafo líquido mod. FPLC SYSTEM PHARMACIA com os seguintes componentes: unidade de controle multifuncional (mod. LCC-500 PLUS); duas bombas de alta precisão (mod. P-500, pressão 0-5 MPa), detector UV [mod. UV-1 280 nm, cela de quartzo (7,9  $\mu$ l, 10 mm de caminho ótico)]; injetor automático (mod. MV-7);

(2) tubos de politetrafluoroetileno, PTFE, com diâmetro interno de 0,5 mm (utilizados no transporte de corrente de líquido);.

(3) coluna de PTFE com diâmetro interno de 2 mm e comprimento de 15 mm (feita no Laboratório de Interfaces/IF UNICAMP, cujo desenho e dimensões são mostrados na fig. 8);

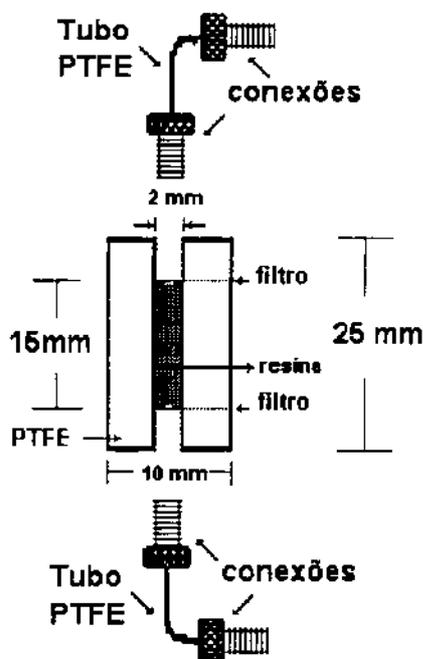


Fig. 8 - Montagem da coluna cromatográfica de PTFE, preenchida com partículas de resina.

(4) capilar de vidro de raio externo de  $2,00 \pm 0,02$  mm e borda lisa (utilizada na saída do efluente, onde as gotas deste são formadas );

(5) registrador (mod. HP 7090A) (conectado na saída do monitor UV do cromatógrafo e ligado ao microcomputador para o registro das medidas dinâmicas).

(6) balança analítica METTLER (mod. AE 163) ( $\pm 0,01$ mg) (conectada a uma interface METTLER ME-38750 com transmissão de dados serial em protocolo RS 232C) e

(7) microcomputador tipo IBM /PC 486 (onde os dados das medidas de voltagem e massa foram armazenados).

As macrografias das partículas foram obtidas por uma máquina fotográfica MIRANDA, munida de extensor e lentes macro CL-2, CL-3 E CL-4.

O metalizador BAL-TEC (MED 020 Coating System) foi utilizado na preparação das amostras de resina para exames no microscópio eletrônico de varredura.

As micrografias óticas e eletrônicas de varredura das partículas de resina foram obtidas pelos microscópicos: ótico CARL ZEISS JENA e eletrônico de varredura JEOL T300.

### **3 - METODOLOGIA**

Neste trabalho foi determinada a adsorção de soluções aquosas de tensoativos (CPC, Triton X-100 e SDS) e suas misturas (CPC/Triton X-100 e CPC/SDS) sobre uma resina trocadora de cátions (Lewatit S-100). As medidas de adsorção foram feitas pelos métodos: estático (no caso de CPC) e dinâmico (nos casos de CPC, SDS, Triton X-100, CPC/Triton X-100 e CPC/SDS).

A determinação da adsorção pelo método estático foi feita por medidas espectrofotométricas da concentração de CPC a 258 nm. A adsorção dinâmica foi determinada por duas técnicas: fotometria (em 280 nm) e tensiometria.

A cinética de sorção de CPC associada à fratura da resina foi determinada pelo método estático e exames macroscópicos e microscópicos das partículas.

Nos próximos sub-itens, serão apresentados os equipamentos e as técnicas empregadas nesta tese, bem como os resultados das calibrações dos sistemas de medidas.

### **3.1 - Ativação de Lewatit S-100.**

As etapas do procedimento utilizado na ativação da resina (conforme instruções do fabricante) estão descritas a seguir:

1. colocar cerca de 10 g (pesados até  $\pm 0,01$  g) de resina em um erlenmeyer e adicionar 250 ml de solução de HCl 6%;
2. agitar o conteúdo do erlenmeyer com agitador magnético por duas horas a temperatura ambiente;
3. após a imersão em ácido, lavar a resina com água;
4. secar a resina em estufa, a  $100^{\circ}\text{C}$  e
5. manter num dessecador até a utilização da resina.

### **3.2 - Determinação da Capacidade de Troca Iônica de Lewatit S-100 (94)**

A capacidade do trocador catiônico foi determinada volumetricamente utilizando uma reação de troca iônica. As etapas do procedimento utilizado estão descritas a seguir:

1. colocar cerca de 5 g (pesados até  $\pm 0,1$  mg) de resina intumescida num papel qualitativo e colocar sobre um funil de vidro comum;
2. converter esta amostra para a forma  $\text{H}^+$  com adição lenta de um litro de solução de HCl 0,1 M sobre o funil;
3. adicionar aproximadamente 500 ml de água sobre o funil, para retirar o excesso de ácido e drenar;
4. colocar cerca de 1 g (pesado até  $\pm 0,1$  mg) da resina drenada dentro de um erlenmeyer de 250 ml seco, com tampa (em duplicata);
5. usar o restante da amostra para determinar o conteúdo de sólido, secando a  $100^{\circ}\text{C}$  por 24 horas;

6. na amostra que foi colocada no erlenmeyer, adicionar 200 ml (medidos até  $\pm 0,20$  ml) de solução padrão de NaOH 0,1 M [padronizado com biftalato de potássio (95)];

7. agitar o conteúdo (NaOH e partículas de resina) do erlenmeyer tampado com agitador magnético na temperatura ambiente, por 24 horas;

8. titular alíquotas de 50 ml (medidos até  $\pm 0,05$  ml) do líquido sobrenadante com fenolftaleína e solução padrão de HCl [padronizado com solução padrão de NaOH (95)].

A capacidade de troca iônica (C) é dada pela razão entre o número de equivalentes de  $H^+$  por grama de resina seca, eq. 3.

$$C = \frac{(200 \times M_B) - 4(V_A \times M_A)}{m_{\text{Resina Seca}}} \quad (3)$$

onde  $M_B$  é a molaridade da NaOH,  $M_A$  é a molaridade de HCl.

A capacidade de troca iônica determinada foi de 4,70 milimoles de  $H^+$  por grama de resina seca.

### **3.3 - Método de Adsorção Estático (04) (Cinética de Sorção de CPC em Lewatit S-100).**

O esquema utilizado nestes ensaios se encontra na fig 6 (p.33). Estes ensaios foram feitos para se determinar a adsorção de solução de CPC em Lewatit S-100, em tempos longos de exposição.

As etapas do procedimento utilizado nestes ensaios foram:

1. pesar aproximadamente  $10,00 \pm 0,01$  mg da resina (ativada e seca a  $100^\circ\text{C}$  em estufa) e transferir para um frasco de PTFE (125 ml) em duplicata;

2. adicionar 100 ml (medidos até  $\pm 0,10$  ml) da solução de CPC na concentração de 0,5 mM em três temperaturas distintas (5, 25 e  $45^\circ\text{C}$ ). Para verificar o efeito da concentração do tensoativo realizar outros ensaios nas

concentrações de CPC 2,0 e 4,0 mM a 25°C;

3. agitar o frasco por tombamento contendo as partículas de resina com a solução de CPC, por tempo pré-determinado (de 1 até 48 horas), a 25 rpm em banho termostaticado. (O frasco foi preso por uma garra, mergulhado no banho termostaticado e fixado em um eixo em sua região central.)

4. decantar a resina, por 1 min;

5. retirar o sobrenadante com uma pipeta de Pasteur;

6. determinar a concentração de CPC da solução inicial e do sobrenadante por medidas espectrofotométricas, a 258 nm. A determinação da quantidade de tensoativo adsorvido na resina é feita pela diferença entre as quantidades contidas nos 100 ml iniciais e finais (do sobrenadante).

A determinação da adsorção de tensoativo pelo método estático foi feita através do cálculo do grau de recobrimento dos sítios de adsorção,  $\theta$ , que é a razão entre a quantidade de tensoativo adsorvida e a quantidade de  $H^+$  presente na massa de resina adicionada, eq. 4. A quantidade de  $\mu\text{mol}$  de  $H^+$  presente na massa de resina em contato com solução de CPC, é determinada pela capacidade de troca iônica .

$$\theta = \frac{\mu\text{mol tensoativo adsorvido}}{\mu\text{mol } H^+ \text{ resina}} \quad (4)$$

#### **3.4- Cinética de Sorção de CPC Associada à Fratura de Resina.**

Os resultados da cinética de sorção de CPC em Lewatit S-100 mostraram, no decorrer do trabalho, que a sorção deste tensoativo está associada a fratura das partículas de resina.

Para se determinar as causas das fraturas observadas, foram realizados experimentos de adsorção estáticos, bem como observações macroscópicas e microscópicas destas partículas (na presença e na ausência do líquido sobrenadante) sujeitas às seguintes variáveis:

1. substância líquida em contato com a resina [água, soluções aquosas de eletrólitos (NaCl, NaOH e LiCl) e de surfactantes (SDS, Triton X-100 e CPC)];
2. tempo de contato do líquido com a resina (variando de 0,025 a 48 horas);
3. agitação das partículas (frasco em repouso e por tombamento a 25 rpm) e
4. temperatura do líquido (com exceção das soluções de CPC todos os líquidos foram ensaiados a 25°C).

Nas micrografias óticas e eletrônicas de varredura obtidas, observamos a morfologia das partículas. Nas macrografias obtidas efetuamos a contagem das partículas inteiras e quebradas.

### **3.4.1 - Preparação das Amostras de Partículas de Resina p/ Exames de Fraturas.**

#### **3.4.1.1 - Método de Adsorção Estático**

O esquema dos equipamentos utilizados nestes ensaios, para posterior exame de fraturas das partículas de resina se encontra na fig. 6 (p.33). As etapas do procedimento utilizado neste caso, foram:

1. colocar cerca de  $16,00 \pm 0,01$  mg de partículas de resina previamente ativada e seca a 100°C em estufa e transferir para um frasco cilíndrico de PTFE de 250 ml;

2. adicionar no frasco onde estão contidas as partículas, 200 ml (medidos até  $\pm 0,20$  ml) da substância líquida escolhida ;

3. mergulhar o frasco dentro de um banho termostaticado e deixar em repouso (nos casos de CPC 2,0 mM, por 48 horas e de outros líquidos, por 0,025 horas) ou sob agitação a 25 rpm (nos demais casos) por tempo pré-determinado e na temperatura requerida;

4. retirar todas as partículas do frasco, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e colocar sobre um pedaço de papel de filtro qualitativo;

5. secar a  $100^{\circ}\text{C}$  em estufa por 10 minutos e

6. colocar as partículas em um dessecador até a preparação da amostra para exames macroscópicos e microscópicos.

#### **3.4.1.2 - Exames Macroscópicos**

A massa média de cada partícula esférica de Lewatit foi determinada pela contagem direta nas macrografias de partículas novas, previamente ativadas, secas e pesadas ( até  $\pm 0,01$  mg) em quatro diferentes populações. Esta determinação foi realizada para se estimar o número total de partículas inicialmente presentes antes de cada experimento. Esta contagem não foi feita antes do início do ensaio para se evitar perda de material durante as transferências destas partículas de um recipiente para outro.

Para se obter a taxa de crescimento do número de partículas fraturadas, classificamos as mesmas em dois tipos: partículas quebradas e partículas inteiras. A razão (R) entre o número de partículas quebradas e inteiras foi determinada (eq. 5) após cada ensaio e uma curva R vs. tempo (horas) foi obtida.

$$R = \frac{\text{Número de Partículas de Resina Quebradas}}{\text{Número de Partículas de Resina Inteiras Restantes}} \quad (5)$$

A contagem das esferas inteiras foi feita diretamente nas macrografias obtidas após exposição das partículas em diferentes condições. O número de partículas quebradas foi estimado pela diferença entre o número total das esferas inteiras, antes dos ensaios (determinado pela massa média de cada partícula) e o número de partículas inteiras restantes. Uma contagem aleatória mínima de 50 partículas foi feita em cada amostra, e a razão (R) foi calculada.

As etapas do procedimento utilizado na obtenção das macrografias de partículas de resina (na ausência e na presença do líquido sobrenadante) estão descritas a seguir:

1. retirar as partículas previamente preparadas, do interior do dessecador;
2. determinar a massa das partículas (pesada até  $\pm 0,01$  mg);
3. colocar estas partículas dentro de um porta amostra de vidro transparente com d.i. de 140 mm e borda de 3mm de altura, sobre um fundo negro (para se obter melhor contraste);
4. fotografar estas partículas;
5. efetuar a contagem das partículas inteiras e quebradas.
6. determinar a razão entre o número de partículas quebradas e inteiras (R).

#### **3.4.1.3 - Exames no Microscópio Ótico.**

As etapas do procedimento utilizado na obtenção das micrografias óticas de partículas de resina, na ausência e na presença do líquido sobrenadante, estão descritas a seguir:

1. retirar as partículas previamente preparadas do interior do dessecador
2. colocar as partículas sobre um porta amostra de vidro transparente;
3. observar e fotografar as partículas no microscópio ótico.

#### **3.4.1.4 -Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura**

As etapas do procedimento utilizado na obtenção das micrografias eletrônicas de varredura de partículas de resina, na ausência e na presença do líquido sobrenadante, estão descritas a seguir:

1. retirar as partículas previamente preparadas do interior do dessecador;
2. fixar estas partículas em um suporte (cilindro de latão) com cola condutora e
3. cobrir (por evaporação) a amostra com uma camada de ouro de espessura 20 nm;
4. observar e fotografar estas partículas.

#### **3.5 - Medidas de Absorbância (dinâmica e estática), Tensão Superficial [dinâmica pelo método da massa da gota ] e Calibrações.**

A fig. 7 (p.34) mostra os aparelhos utilizados para se obter as medidas de absorbância e TSDMG pelo método dinâmico.

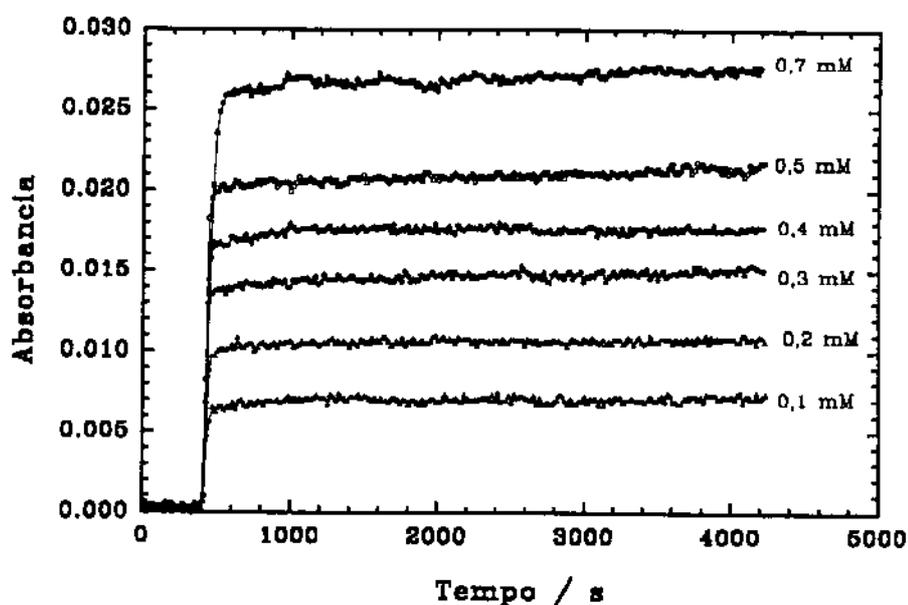
As medidas dinâmicas de absorbância e massa, necessárias para construir as curvas de calibração foram obtidas pela eluição inicial de água e posterior injeção contínua de soluções aquosas de surfactantes nos fluxos de 0,1; 0,2 e 0,3 ml/min. O líquido é transportado dentro de tubos de PTFE (0,5 mm d.i. x 1,5 m), atravessa a célula do fotômetro UV e o capilar de vidro, até atingir a ponteira deste capilar, onde gotas do efluente caem dentro de um béquer colocado sobre o prato de uma balança. A saída do sinal elétrico do detector UV foi ligada em um registrador conectado a um microcomputador. Medidas de massa foram transmitidas da balança para um microcomputador utilizando uma interface serial.

A vazão e injeção de líquido foram controladas pela unidade multifuncional do cromatógrafo. Esta unidade controla bombas e o injetor, segundo programas pré-determinados.

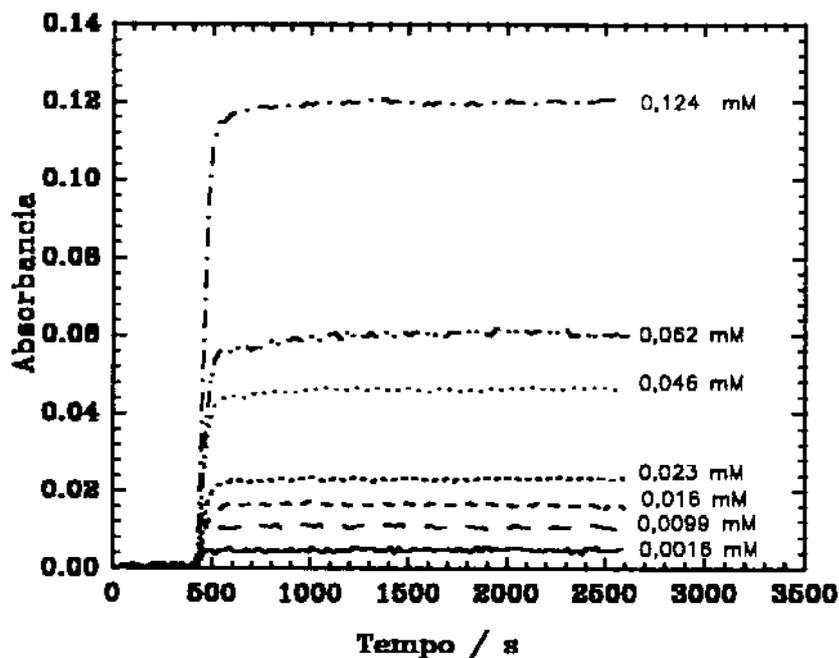
As curvas de calibração obtidas destas medidas foram utilizadas na determinação da adsorção de tensoativos pelo método dinâmico (conhecido também por método cromatográfico) descrito no item 3.6.

### 3.5.1 - Medidas de Absorbância (dinâmica e estática) e Calibrações

As figuras 9 e 10 apresentam os resultados das medidas de absorbância obtidas, sob fluxo, de soluções de CPC e Triton X-100 respectivamente.



**Fig. 9** - Curvas do detector fotométrico UV (280 nm). A absorbância da solução surfactante é determinada pelo patamar da curva. Eluição inicial com água até 470 s a 0,3 ml/min. A partir de 470 s injeção de soluções de CPC em diferentes fluxos: até 1090 s (0,3 ml/min), até 1530 s (0,2 ml/min), até 2400 s (0,1 ml/min) e até 4100 s (0,05ml/min).



**Fig.10** - Curvas do detector fotométrico UV (280 nm). A absorbância da solução surfactante é determinada pelo patamar da curva. Eluição inicial com água até 470 s a 0,3 ml/min. A partir de 470 s injeção de soluções de Triton X-100 em diferentes fluxos: até 1090 s (0,3 ml/min), até 1530 s (0,2 ml/min) e até 2600 s (0,1 ml/min).

Após a determinação da absorbância das soluções pelos patamares das figuras 9 e 10, obtivemos as curvas de calibração desta medida vs. concentração, que estão nas figuras 11a e 12 respectivamente. A curva para determinar CPC a 258 nm está na fig. 11b.

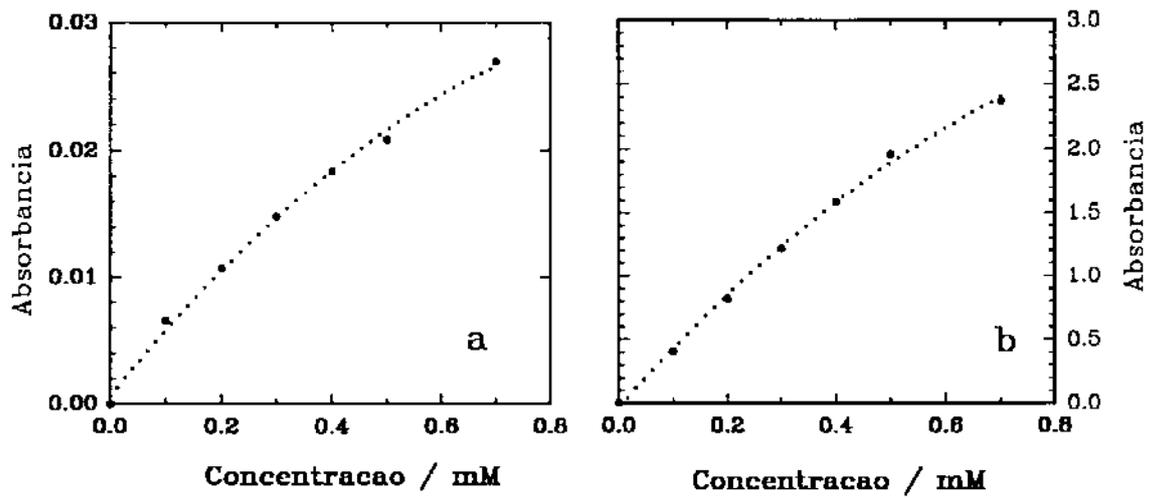


Fig. 11 - Curvas de calibração da determinação fotométrica de CPC. a) 280 nm (método dinâmico); b) 258 nm (método estático).

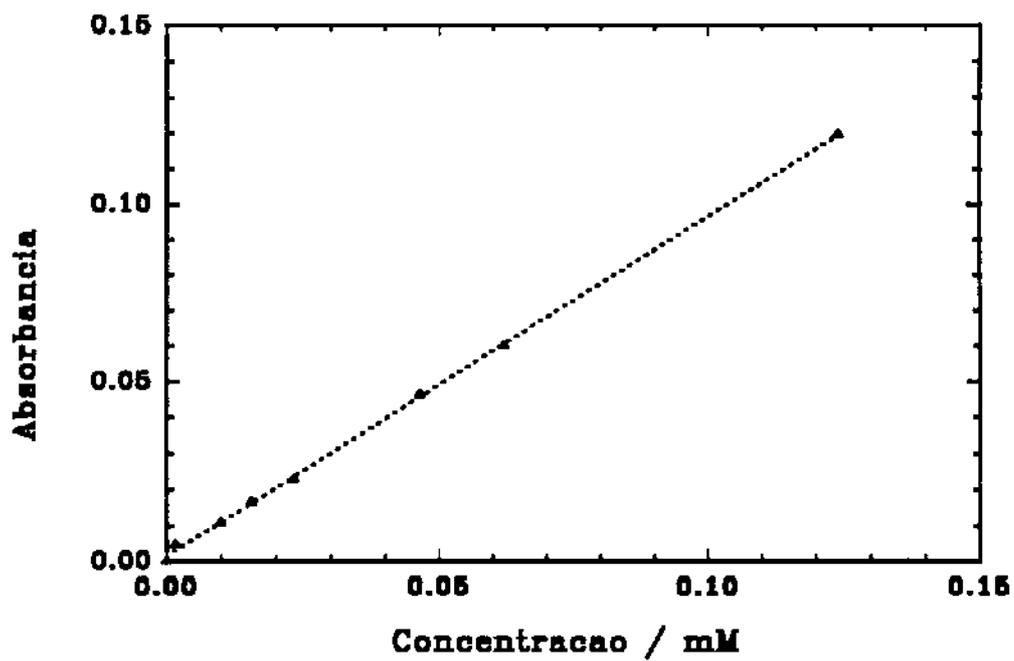


Fig. 12 - Curva de calibração da determinação fotométrica de Triton X-100 (método dinâmico).

### 3.5.2 - Medidas de TSDMG

As medidas de tensão superficial,  $\gamma$ , foram obtidas pelo método da massa da gota (08) (eq. 1, p. 31) utilizando medidas dinâmicas.

As medidas de massas das gotas foram obtidas através de uma balança analítica, nos fluxos de 0,1; 0,2 e 0,3 ml/min em diferentes concentrações (descritas na p.31) de soluções aquosas de CPC, Triton.X-100 e SDS.

A massa de cada gota em função do tempo de formação foi determinada. O registro da massa de um béquer (colocado sobre o prato de uma balança) no qual caem gotas de efluente [que saem pelo capilar de vidro (fig. 7)] produz uma série de degraus, como mostra a fig. 13.

Uma curva típica da massa do coletor de gotas vs. tempo é mostrada na fig. 13 na qual pode-se observar o resultado da injeção da zona de surfactante numa corrente de água de fluxo constante. Quando a solução de surfactante atinge o detector, a altura do degrau diminui. Isto é observado na curva superior (a). Na curva inferior (b) é mostrado um degrau ampliado.

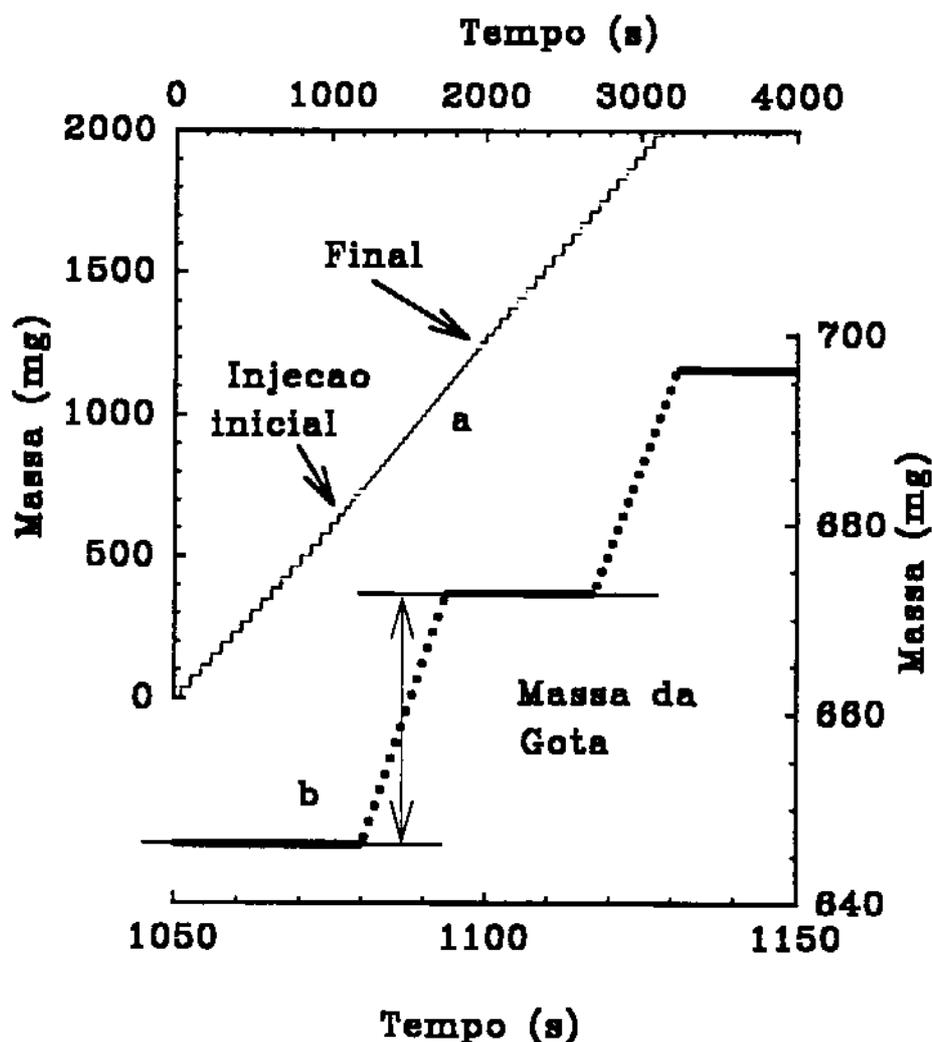


Fig.13 - (a) Uma curva típica da massa do recipiente coletor de gotas vs. tempo antes, durante e após a passagem da zona de surfactante (SDS). Observa-se que durante a passagem do tensoativo, a massa de cada gota diminui. (b) Um detalhe da fig. (a), mostrando como é obtida a massa de cada gota.

Para um fluxo constante de líquido, o tempo de formação de cada gota é função da concentração do tensoativo. Com a diminuição de  $\gamma$ , a massa e conseqüentemente o tempo de formação da gota diminuem.

O tratamento dos dados da curva de massa do coletor vs. tempo (fig. 13) é descrito a seguir: a massa do béquer (fig.7, p.34) é medida ao longo do experimento e observa-se que durante o tempo de formação de cada gota, a massa total do béquer permanece estável; quando a gota se desprende, há um

acrécimo de massa até a medida se estabilizar em um novo patamar. A diferença entre os dois patamares é a massa da gota, a qual é determinada através de um programa de computador (*drops*, será descrito adiante), que calcula as retas de regressão linear de dois patamares de formação de gotas consecutivos e estima a massa da gota no tempo médio da subida do pulso, como está indicado na fig. 13b.

A massa da gota sob fluxo depende não somente de  $\gamma$  mas também da velocidade da formação da gota devido a efeitos hidrodinâmicos. O intervalo de tempo entre os tempos médios da subida entre duas gotas consecutivas indica o tempo de formação de gota. Para considerar estes efeitos, utilizamos o modelo de McGee (68), eq. 2.

Massas das gotas de soluções de concentração uniforme de surfactante foram então medidas em vários fluxos e estão apresentadas na fig. 14.

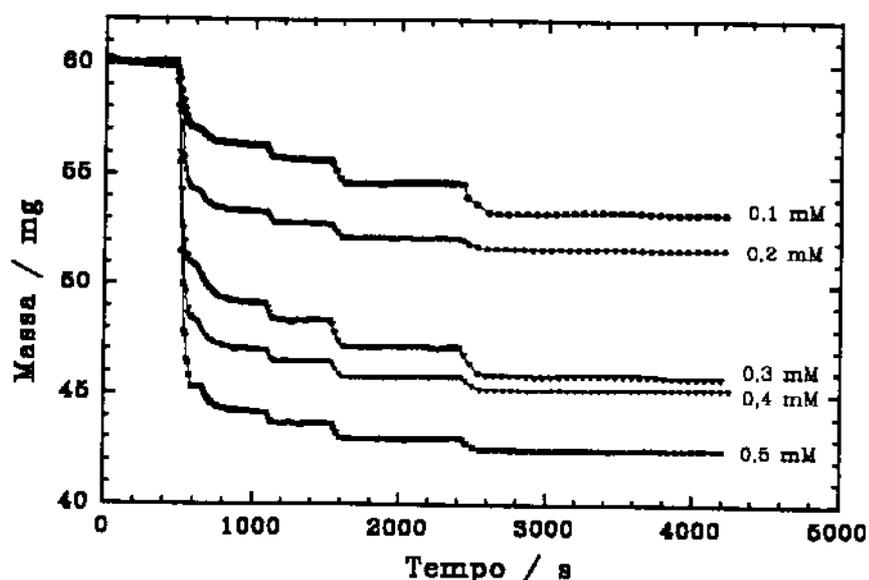
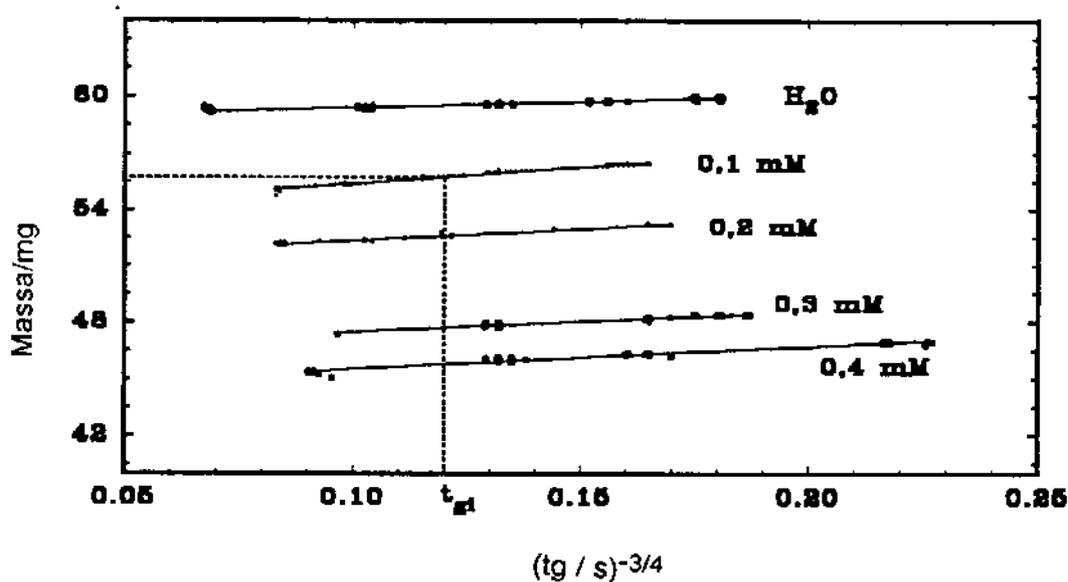


Fig. 14 - Curvas típicas de massa das gotas de soluções de surfactantes vs. tempo real. Eluição inicial com água até 470 s a 0,3 ml/min. A partir de 470s, injeção de soluções de CPC em diferentes fluxos: até 1090s (0,3 ml/min), até 1530s (0,2 ml/min), até 2400s (0,1 ml/min) e até 4100 s (0,05 ml/min).

Para obter a curva de calibração em diferentes fluxos e concentrações de soluções de surfactante, o tempo de formação da gota,  $t_g$ , é medido e correlacionado com a massa (ver fig. 15).

A concentração,  $C_i$ , é obtida pela interpolação de  $m_i$  e  $t_{gi}$  na figura 15.

Após a correção do efeito de  $t_g$ , calcula-se a tensão superficial de equilíbrio pela equação 1 (p. 15).



**Fig. 15** - Massa da gota vs.  $t_g^{-3/4}$ . Curvas obtidas a quatro diferentes concentrações de CPC e água. A concentração  $C_i$  é calculada a partir da interpolação de  $t_{gi}$  e  $m_i$  no gráfico.

Os dados dos dois detectores (fotométrico e tensiométrico) foram tratados por diferentes programas de computador, elaborados pelo co-orientador desta tese Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke (Laboratório de Interfaces IF/UNICAMP) na linguagem Pascal. Os nomes dos programas e suas respectivas finalidades estão descritos a seguir:

(1) **canal1** determina os valores das medidas de absorvância no tempo de aquisição;

(2) **drops** determina os valores das massa de cada gota pela diferença entre dois patamares de formação de gota (fig. 13), vs. tempo de aquisição;

(3) **McGee** determina o tempo de formação da gota, pela diferença de tempo de queda entre duas gotas. Os dados de massas e tempos de formação das gotas são utilizados no cálculo dos parâmetros [massa de equilíbrio,  $M_e$  e Inclinação,  $S$ , (Modelo de McGee) (ver fig. 15, p.50)] pela equação

$$M_t = M_e + S t_g^{-3/4} ;$$

(4) **correção** utiliza os valores dos parâmetros  $M_e$ ,  $S$  e concentração correspondente do tensoativo, para a determinação da concentração de tensoativo e

(5) **gama** calcula a tensão superficial da solução de tensoativo, utilizando os valores determinados pelo programa drops. Este programa calcula os valores das tensões superficiais pelo método da massa da gota, utilizando equação

$$\gamma = \frac{\Delta\rho V_o g}{2\Pi r f}$$

Após a obtenção das medidas de massas obtidas sob fluxo determinamos a massa média destas gotas [ $\pm 20$  gotas (em cada patamar)] e calculamos a tensão superficial dinâmica para cada concentração de tensoativo no fluxo requerido pelo programa "**gama**". Um exemplo destas medidas de massas (para CPC) foi mostrado na fig. 14.

A tensão superficial de equilíbrio de soluções de concentrações uniformes de SDS, CPC e Triton X-100 obtidas em diferentes concentrações de tensoativo foi determinada pelo coeficiente angular da reta  $M(t)$  vs. tempo de formação de gota,  $t^{-3/4}$ . Um exemplo desta reta (de CPC) foi mostrada na fig. 15.

As medidas de tensão superficial dinâmica e tensão superficial de equilíbrio de soluções de SDS, CPC e Triton X-100, se encontram na fig. 16a e 16b.

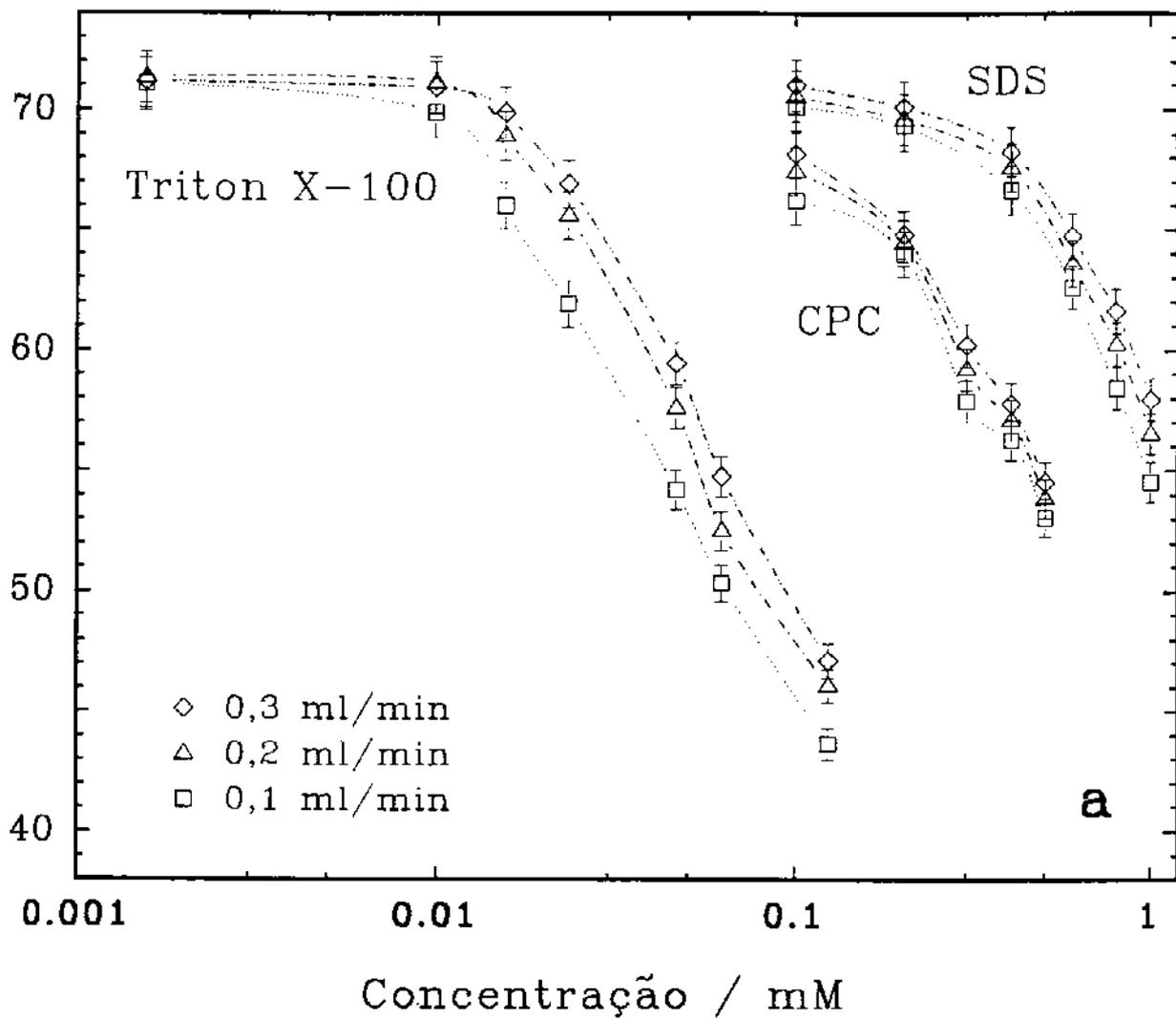


Fig. 16a- Tensão superficial dinâmica de soluções de surfactantes: SDS; CPC; Triton X-100 em diferentes concentrações e fluxos.

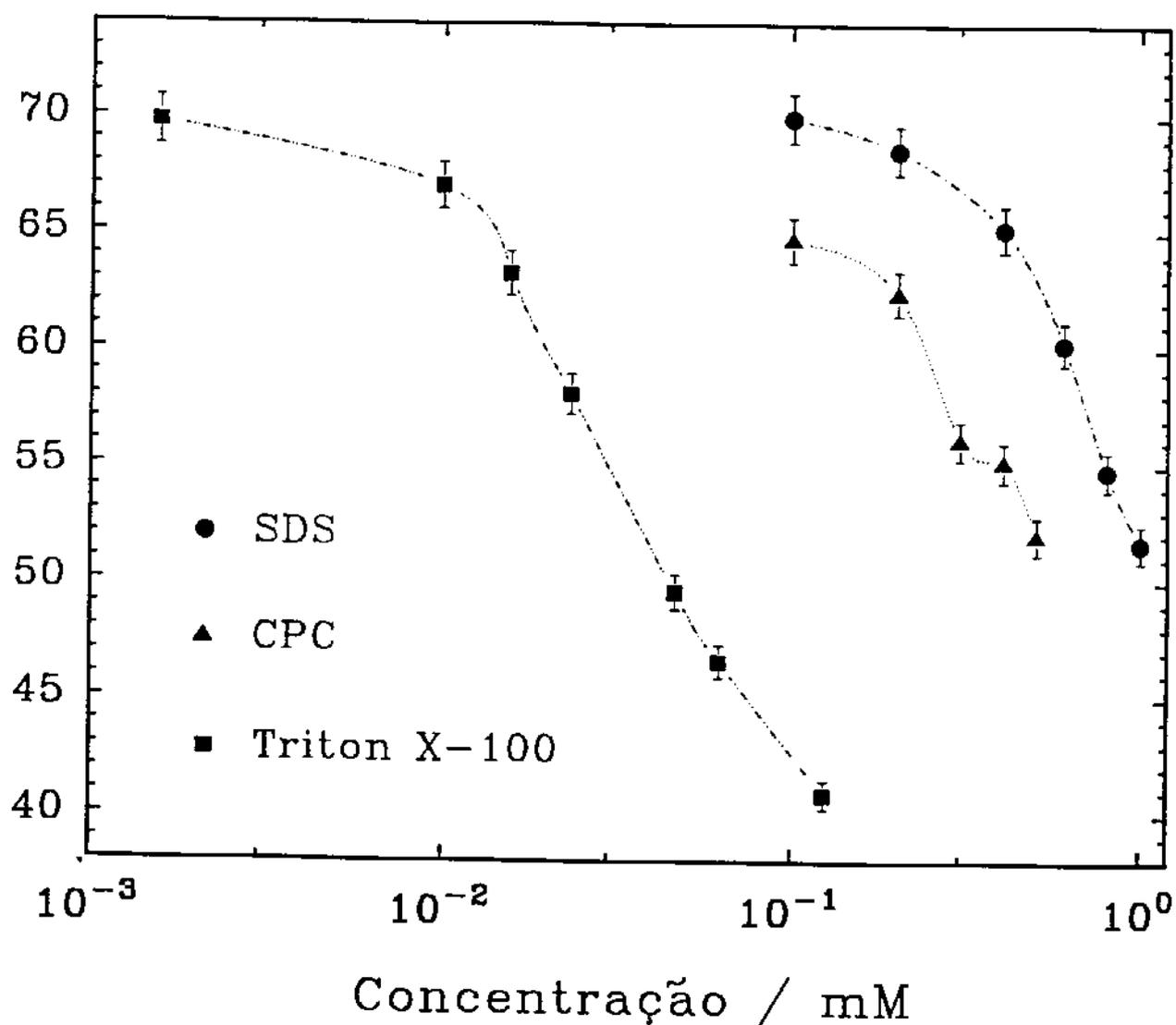


Fig. 16b- Tensão superficial de equilíbrio de surfactantes: SDS; CPC; Triton X-100 em diferentes concentrações.

Como é esperado a tensão superficial diminui com o aumento da concentração de tensoativo. Também podemos observar na fig. 16a, que  $\gamma$  diminui à medida que a vazão do líquido diminui; no equilíbrio (fig. 16b) a tensão superficial é o mínimo.

Nas medidas de massa de gotas de soluções surfactantes formadas sob fluxo, o destacamento de cada gota ocorre antes do tensoativo atingir sua concentração de equilíbrio na superfície. Nas vazões mais altas (como por ex., 0,3 ml/min, fig. 16a) um menor número de moléculas tensoativas chegam até a superfície da gota durante o tempo de formação e queda. Desta forma, tempos curtos de formação de gota resultam em gotas de maior massa e conseqüentemente maior tensão superficial. Isto ocorre porque as espécies tensoativas se difundem muito lentamente até a superfície e não conseguem alcançar sua concentração superficial de equilíbrio, antes do destacamento da gota.

Nas figs. 16 a e 16b verificamos que as curvas de  $\gamma$  vs. logaritmo da concentração de SDS e Triton X-100 apresentam uma variação suave e quase linear nas concentrações mais elevadas. No caso de CPC estas curvas tem um comportamento mais irregular, com inflexões, que se acentuam em fluxos menores.

Os resultados de tensão superficial dinâmica e tensão superficial de equilíbrio das soluções de Triton X-100 obtidos nesta tese foram comparados com os resultados obtidos por Lin *et al.*(97, figs. 4 e 7) utilizando o método tensiométrico da gota pendente associado a digitalização de imagem de vídeo. Os valores de  $\gamma$  obtidos pelos dois métodos são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tab. 1 - Medidas de  $\gamma_{din\u00e2mica}$  de solu\u00e7\u00f5es de Triton X-100 por dois m\u00e9todos de detec\u00e7\u00e3o.

Triton X-100 Concentra\u00e7\u00e3o (mM)	Tempo de forma\u00e7\u00e3o da gota (s)	$\gamma_{din\u00e2mica}, \gamma_d$ TSDMG ( $\pm 1,5\%$ )	$\gamma_{din\u00e2mica}, \gamma_d$ Gota Pendente Associada a Digitaliza\u00e7\u00e3o de Imagem de Video Lin et al. (97-Fig.4)
$1,55 \times 10^{-3}$	35,3	71	73
$9,89 \times 10^{-3}$	34,5	69	69
$1,55 \times 10^{-2}$	33,4	66	63
$2,32 \times 10^{-2}$	30,0	62	59
$4,64 \times 10^{-2}$	26,2	54	49
$1,24 \times 10^{-1}$	20,7	44	40

De maneira geral os resultados de  $\gamma_d$  obtidos pelos dois m\u00e9todos apresentam boa concord\u00e2ncia entre si. Observamos apenas pequenas diferen\u00e7as [(0 a 5%) e (10 a 11%)] nas medidas efetuadas nas faixas de concentra\u00e7\u00f5es de tensoativo entre 0,0016 a 0,023 e entre 0,046 a 0,12. Estes resultados comprovam a efici\u00eancia do m\u00e9todo TSDMG desenvolvido nesta tese.

Tab. 2 - Medidas de  $\gamma_{equil\u00edbrio}$  de solu\u00e7\u00f5es de Triton X-100 por dois m\u00e9todos de detec\u00e7\u00e3o.

Triton X-100 Concentra\u00e7\u00e3o (M)	$\gamma_{equil\u00edbrio}$ TSDMG (mN/m) ( $\pm 1,5\%$ )	$\gamma_{equil\u00edbrio}$ Gota Pendente Associada a Digitaliza\u00e7\u00e3o de imagem de Video Lin et.al. (97-Fig.7)
$1,55 \times 10^{-6}$	70	62
$9,89 \times 10^{-6}$	63	53
$1,55 \times 10^{-5}$	58	50
$2,32 \times 10^{-5}$	49	48
$4,64 \times 10^{-5}$	47	43
$1,24 \times 10^{-4}$	41	37

Observamos que as medidas de  $\gamma$  obtidas (tab.2) pelo método TSDMG apresentam valores em média 15% maiores que àqueles obtidos por Lin (97). Esta discrepância pode ser explicada pelo fato de que os resultados da tab. 1 foram determinados pelas extrapolações das medidas de  $\gamma_{dinamica}$  em vários tempos de formação de gota. Neste trabalho o tempo máximo de formação de gota para Triton X-100 não foi estendido além de 35 s, enquanto que pelo método da gota pendente associado a digitalização de imagem de vídeo (97) foi de 10 horas, permitindo uma extrapolação mais correta, até a condição de equilíbrio.

### **3.6 - Método de Adsorção Dinâmico ou Cromatográfico (98)**

Neste item, apresentamos o procedimento utilizado para a determinação da adsorção dinâmica de surfactantes numa resina trocadora de cátions.

Este procedimento permite a determinação da quantidade de tensoativo quando uma determinada massa de resina entra em contato, durante um curto intervalo de tempo, com um pequeno volume (uma zona ou pulso) de solução de surfactante injetada na corrente de líquido. As condições experimentais, ou seja os valores das variáveis (concentração de tensoativo, volume da zona e vazão do líquido) estão relacionadas na tab. 3

Tab. 3 - Variáveis utilizadas nas medidas de adsorção de pulso de tensoativo.

Tensoativo	Concentração (mM)	Volume ( $\mu$ l)	Fluxo (ml/min)
CPC	0,10	500	0,10
CPC	0,20	500	0,10
CPC	0,60	500	0,10
CPC	0,70	100	0,10
CPC	0,70	200	0,10
CPC	0,70	500	0,10
CPC	0,70	1000	0,10
CPC	0,70	3500	0,10
CPC	2,0	35	0,10
CPC	0,70	100	0,20
CPC	0,70	200	0,20
CPC	0,70	500	0,20
CPC	0,70	100	0,30
CPC	0,70	200	0,30
CPC	0,70	500	0,30
Triton X-100	0,10	500	0,10
SDS	0,20	500	0,10
SDS	0,60	500	0,10
CPC/Triton X-100	0,10/0,10	500	0,10
CPC/SDS	0,20/0,60	500	0,10
CPC/SDS	0,60/0,20	500	0,10

A fig. 7 (p.34) mostra os aparelhos utilizados para se obter as medidas de absorvância e TSDMG pelo método de adsorção dinâmico. O procedimento para se obter estas medidas consiste em injetar uma corrente de água de 2 ml, injetar uma quantidade definida de surfactante e tornar a eluir com água. Este fluxo atravessa uma coluna que contém o adsorvente e em seguida a célula de um fotômetro UV e o capilar de vidro, até atingir a ponteira deste capilar, de

onde as gotas do efluente caem dentro de um béquer colocado sobre o prato de uma balança.

As etapas do procedimento utilizado nestes ensaios dinâmicos estão descritas a seguir:

1. preencher (manualmente) uma coluna de PTFE com partículas de resina previamente ativadas e intumescidas. Após a secagem a 100°C em estufa, a massa da amostra de resina é de aproximadamente 20 mg (pesados até  $\pm 0,01$  mg);

2. equilibrar a coluna com uma corrente de água deionizada, por 30 minutos no fluxo desejado;

2. iniciar a corrida eluindo 2 ml de água deionizada pela coluna;

4. injetar um volume pré-determinado de solução de tensoativo (CPC, Triton X-100, SDS) e misturas destes (CPC/Triton X-100, CPC/SDS em diferentes proporções) na concentração desejada e

5. tornar a eluir com 3 ml de água deionizada.

Nos experimentos de adsorção pelo método cromatográfico obtivemos cromatogramas registrados pelos dois detectores: tensiométrico e fotométrico.

Exemplos destes registros estão na fig. 17.

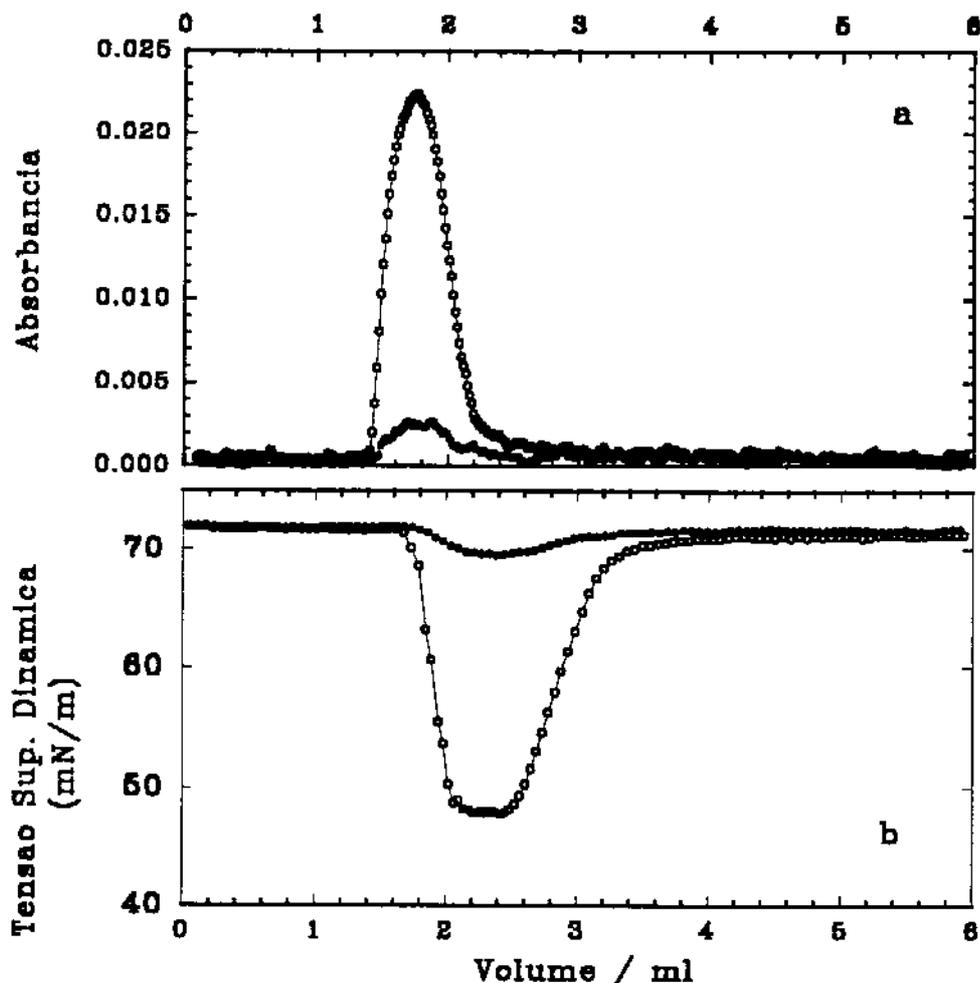


Fig. 17 - Detecção cromatográfica de 500  $\mu\text{l}$  de CPC 0,70 mM. a) fotometria; b) tensiometria. Círculos abertos, zona injetada (0,35  $\mu\text{mol}$ ); círculos fechados, a mesma injeção após passar através do leito de Lewatit S-100.

A fig. 17 mostra a zona de 500  $\mu\text{l}$  de CPC 0,70 mM a 0,20 ml/min na ausência (círculos abertos) e na presença de resina (círculos fechados). As calibrações destas medidas estão descritas nos próximos sub-itens.

### 3.6.1 - Calibração das Medidas Fotométricas (Dinâmica)

Podemos efetuar a calibração das medidas dinâmicas obtidas pelo sinal do detector fotométrico para determinação de "pulso" de tensoativo (método cromatográfico) utilizando as seguintes etapas:

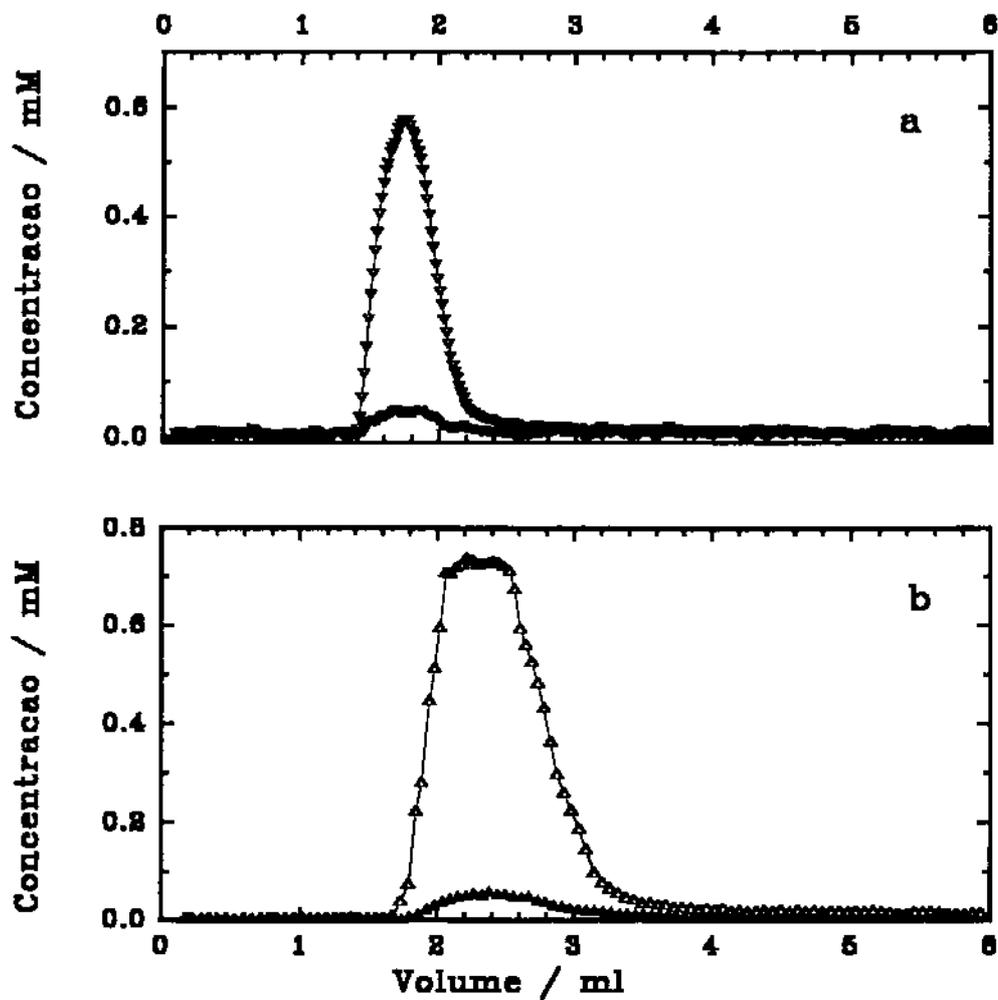
(1) transformar as medidas dinâmicas de voltagem (mV) em absorbância (fig. 16a);

(2) interpolar os valores de absorbância na curva de calibração, absorbância vs. concentração (fig. 10a, p.46) e

((3) converter as medidas de absorbância em concentração (mM).

O tempo (s) foi transformado em volume de eluição (ml) utilizando a vazão (ml/s). A quantidade de tensoativo ( $\mu\text{mol}$ ) (na ausência e na presença de resina) foi determinada pela integração numérica da área do cromatograma concentração (mM) vs. volume (ml). A diferença entre as duas áreas determina a quantidade de tensoativo adsorvida ( $\mu\text{mol}$ ). Exemplos de picos característicos se encontram na fig. 18a.

A fig. 18a mostra que a concentração máxima atingida pela injeção de 500  $\mu\text{l}$  de CPC 0,70 mM foi de 0,6 mM. Este resultado é esperado uma vez que o pulso sofre diluição na linha (pela difusão do solvente) e isto implica em diminuição na altura do pico e conseqüente diminuição de área do cromatograma. Podemos observar também pela fig. 16a que a variação em concentração de tensoativo na subida e descida do pico, ocorre de maneira suave, uma vez que existe uma mistura prévia entre o fluxo de água já existente na linha e a injeção do pulso de surfactante dentro da célula de quartzo onde as medidas são realizadas.



**Fig. 18** - Cromatogramas típicos de CPC em Lewatit S-100 para determinação de tensoativo pela integração numérica das áreas. a) detector fotométrico; b) detector tensiométrico. Símbolos abertos, 500  $\mu$ l de CPC 0,7 mM injetado a 0,2ml/min. Símbolos fechados, a mesma quantidade injetada em uma coluna que contém aproximadamente  $20,00 \pm 0,01$  mg de resina seca.

### 3.6.2 - Calibrações das Medidas Tensiométricas

Para se determinar a concentração de tensoativo pela técnica tensiométrica dois tipos de calibrações podem ser feitos: calibração dinâmica e calibração estática. A calibração dinâmica utiliza medidas dinâmicas de tensão superficial no tempo de aquisição (fig. 16b, p. 52). A calibração estática usa os valores de massa de equilíbrio da gota (esta massa é determinada pela interpolação da massa no tempo  $t_i$ , tempo de formação,  $t_{gi}^{-3/4}$ , conforme

indicado na fig. 15, p.50) e determina a concentração correspondente para cada volume eluído (fig. 17b, p.59). Nos próximos sub-itens, descreveremos cada uma destas calibrações.

### **3.6.2.1 - Calibração Dinâmica**

As curvas de tensão superficial dinâmica vs. volume obtidas para uma zona de solução de CPC 0,70 mM na ausência e na presença de sorvente são mostradas na fig. 17b.

Os valores das tensões superficiais dinâmicas do pulso de CPC injetado são menores do aqueles obtidos na curva de calibração pela injeção de solução de composição homogênea de CPC. Estes resultados são entendidos se considerarmos o que pode ocorrer na ponteira do capilar de vidro, onde as gotas são formadas. A fig. 19 mostra um modelo da influência da chegada de uma zona de íons tensoativos nas etapas iniciais da formação de um gota e posterior medida de massa para a determinação da tensão superficial dinâmica.

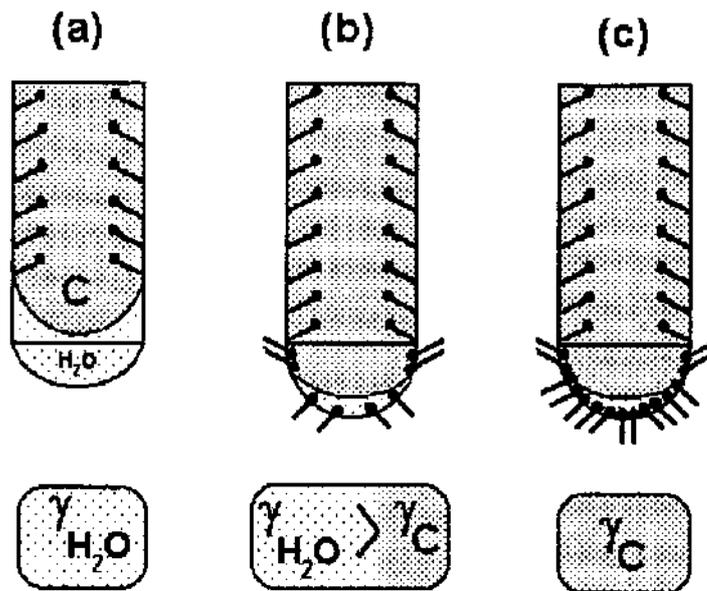


Fig. 19 - Modelo mostrando a influência da chegada de uma zona de íons tensoativos nas etapas iniciais da formação de uma gota.

A fig. 19 indica três etapas do processo de formação de uma gota, a saber:

(a) na parte inferior da gota estão presentes apenas moléculas de água (região com pontos espaçados) e a zona de solução de tensoativo está próxima à ponteira do capilar (região sombreada);

(b) os íons de tensoativos avançam até a extremidade da ponteira e difundem rapidamente sobre a superfície da região de água [neste caso a gota possui duas regiões com  $\gamma$  diferentes que tendem a se igualar rapidamente, pelo efeito Marangoni (05 e 08)];

(c) rapidamente os íons tensoativos se espalham na superfície da gota (neste caso a  $\gamma$  da gota apresenta um único valor), ainda que a concentração de tensoativo no líquido não seja uniforme.

A tensão superficial dinâmica da gota apresenta valores menores que a  $\gamma$  da solução inicialmente injetada devido à grande tendência que os íons tensoativos possuem de se acumularem e difundirem rapidamente em

interfaces. Isto ocorre mais acentuadamente quando o fluxo de água é trocado por surfactante e vice-versa, ou seja quando a composição da gota é variável.

### 3.6.2.2 - Calibração Estática

Após a determinação da concentração do efluente (pela interpolação de  $m_{ti}$  e  $t_{gi}^{-3/4}$  na curva de calibração da fig. 15, p.50) obtivemos curvas de concentração vs. volume de eluição. Cromatogramas típicos para a determinação da adsorção de CPC por medidas tensiométricas estáticas se encontram na fig. 18b (p.61).

A concentração máxima atingida por medidas de  $\gamma$  na ausência de adsorvente é ligeiramente maior do que a concentração inicialmente injetada (fig. 18b, p.61). Como era de se esperar as massas das gotas são menores quando elas alcançam sua  $\gamma$  de equilíbrio quando comparadas as medidas dinâmicas, pois no primeiro caso as espécies tensoativas já atingiram sua concentração superficial de equilíbrio. A consequência disto é a detecção de um cromatograma com altura de pico (concentração máxima atingida) superior àquela injetada inicialmente. Apesar disto, optamos por calibrar este sistema pelas medidas estáticas, pois a determinação das massas de equilíbrio numa dada concentração, num dado fluxo de composição constante de tensoativo (ver patamares obtidas na fig.14, p.49) considera um mínimo de 20 gotas (de composição homogênea) para as determinações dos coeficientes angular e linear da reta  $m_t$  vs.  $t_g^{-3/4}$ , fig. 15 (p.50).

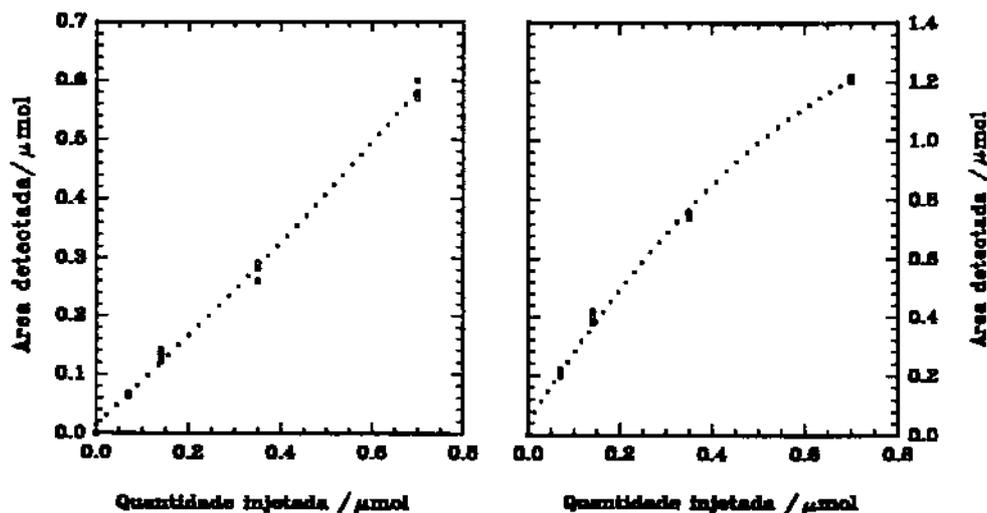
Como foi mostrado na fig. 18b (p.61), a concentração máxima atingida pelo pulso de CPC aplicado foi aparentemente maior que a concentração inicialmente injetada. Isto indica que os efeitos hidrodinâmicos não devem ser os mesmos, quando há um gradiente de concentração no sistema e quando este inexistente, particularmente em concentração próxima da c.m.c. Pela fig. 18b

podemos ver que a variação em concentração de tensoativo, principalmente na subida do pico não é suave e a banda, neste caso, é mais larga que a da fig. 18a (p.61). Estes resultados indicam que a composição de cada gota muda em intervalos irregulares e de maneira lenta.

### **3.7 - Calibrações das Medidas de Áreas dos Cromatogramas (Fotometria e Tensiometria)**

Os cromatogramas mostrados nas figs. 18a e 18b (p.61) apresentam diferenças entre suas larguras e alturas em relação à quantidade de CPC injetado.

Para corrigir as diferenças existentes entre os resultados das áreas detectadas ( $\mu\text{mol}$ ) e as quantidades injetadas ( $\mu\text{mol}$ ) pelas medidas tensiométricas e fotométricas, outras curvas de calibração foram obtidas. Estas curvas correlacionam diretamente área detectada ( $\mu\text{mol}$ ) com a quantidade de CPC injetada ( $\mu\text{mol}$ ). Estas curvas (fig. 20) foram obtidas pela injeção de 100; 200; 500 e 1000  $\mu\text{l}$  de CPC 0,7 mM e vazão de 0,1; 0,2 e 0,3 ml/min, usando as duas técnicas.



**Fig. 20** - Curvas de calibração das medidas de áreas sob os picos dos cromatogramas. a) fotometria; b) tensiometria.

A determinação da adsorção de tensoativo pelo método dinâmico foi feita através do cálculo do grau de recobrimento dos sítios de adsorção,  $\theta$ , que é a razão entre a quantidade de tensoativo adsorvida e a quantidade de  $\text{H}^+$  presente na massa de resina adicionada, eq. 4 (p.39). A quantidade de tensoativo adsorvido é determinada pela diferença entre as áreas dos cromatogramas (concentração vs. volume) (ex. fig. 18, p.61) obtidas na ausência e na presença de resina, após calibração destas áreas. A quantidade de  $\mu\text{equivalente}$  de  $\text{H}^+$  presente na resina, foi determinada pela capacidade de troca iônica.

*Capítulo IV*

***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

O tratamento dos dados obtidos pelas medidas espectrofotométricas (para CPC), fotométricas (para CPC e Triton X-100) e tensiométricas (para CPC, Triton X-100 e SDS), bem como as respectivas curvas de calibração foram apresentados e discutidos no capítulo III. Neste capítulo apresentamos os seguintes resultados: determinação da adsorção de CPC em uma resina trocadora de cátions (Lewatit S-100) pelos métodos estático e dinâmico (ou cromatográfico); exames morfológicos das partículas de Lewatit S-100; determinações do coeficiente de difusão e energia de ativação de difusão de CPC em Lewatit S-100; verificação das potencialidades e limitações do método desenvolvido nesta tese (TSDMG), através da determinação da adsorção dinâmica do tensoativo catiônico CPC em Lewatit S-100 na presença de um não-iônico (Triton X-100) e um aniônico (SDS). A apresentação destes resultados obedece à seguinte ordem:

(1) determinação (por medidas espectrofotométricas a 258 nm) da cinética de sorção de CPC em resina trocadora de cátions (Lewatit S-100) associada a fratura da resina pelo método estático;

(2) exames morfológicos das partículas;

(3) determinação do coeficiente de difusão de CPC em Lewatit S-100;

(4) determinação da energia de ativação de difusão de CPC em Lewatit S-100;

(5) determinação da adsorção de CPC em Lewatit S-100 pelo método cromatográfico por fotometria e tensiometria e

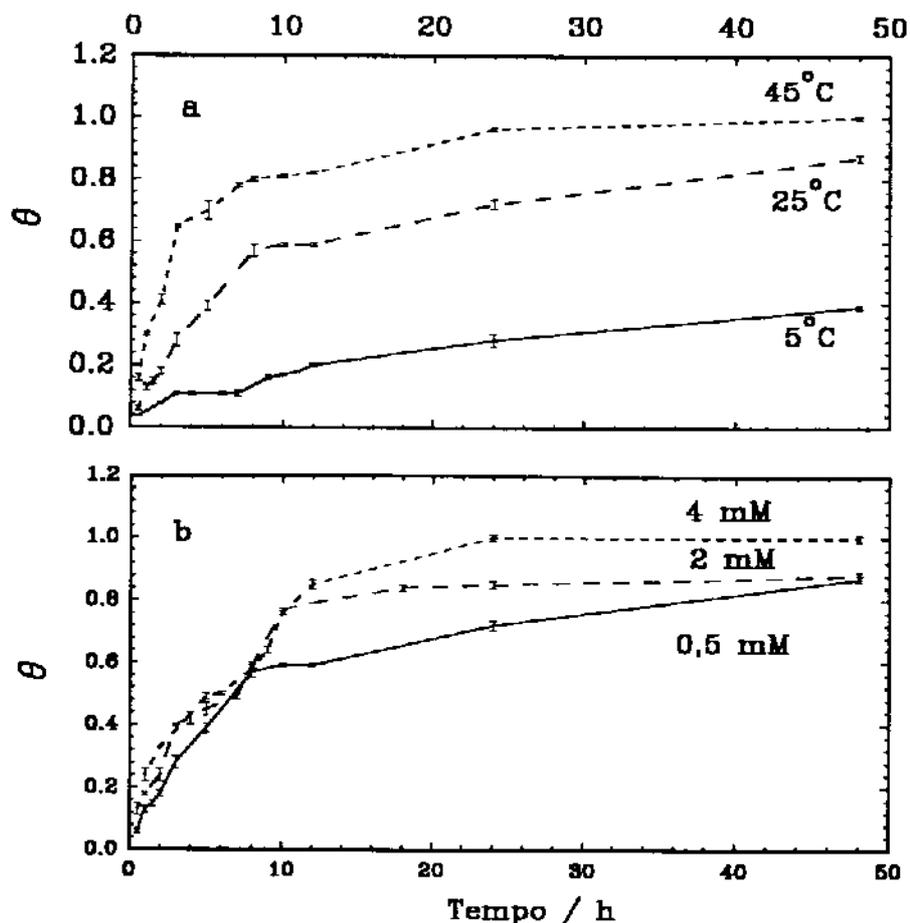
(6) determinação da adsorção de CPC contido numa mistura de tensoativos [CPC/Triton X-100 (1:1), CPC/SDS (1:3) e CPC/SDS (3:1)] em Lewatit S-100 pelo método dinâmico utilizando medidas fotométricas (280 nm) e tensiométricas.

## **1 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE CPC SOBRE LEWATIT S-100 ATRAVÉS DO MÉTODO ESTÁTICO. FRATURA DE RESINA POR SORÇÃO.**

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos pelos ensaios de adsorção estáticos de soluções aquosas de CPC em uma resina de troca catiônica (Lewatit S-100) em tempos longos de exposição (0,5 a 48 horas). A cinética de sorção foi determinada pelo grau de recobrimento dos sítios de adsorção,  $\theta$  (razão entre a quantidade de tensoativo adsorvido e a quantidade de  $H^+$  presente em uma determinada massa de resina), após o contato com 100 ml (medidos até  $\pm 0,10$  ml) de solução de CPC com aproximadamente  $10,00 \pm 0,01$  mg de resina sob agitação por tombamento a 25 rpm numa determinada temperatura. A taxa de crescimento das quebras das partículas foi determinada pela contagem direta das esferas, registradas em macrografias. Além disso, apresentamos também as macrografias e micrografias das partículas originais e fraturadas.

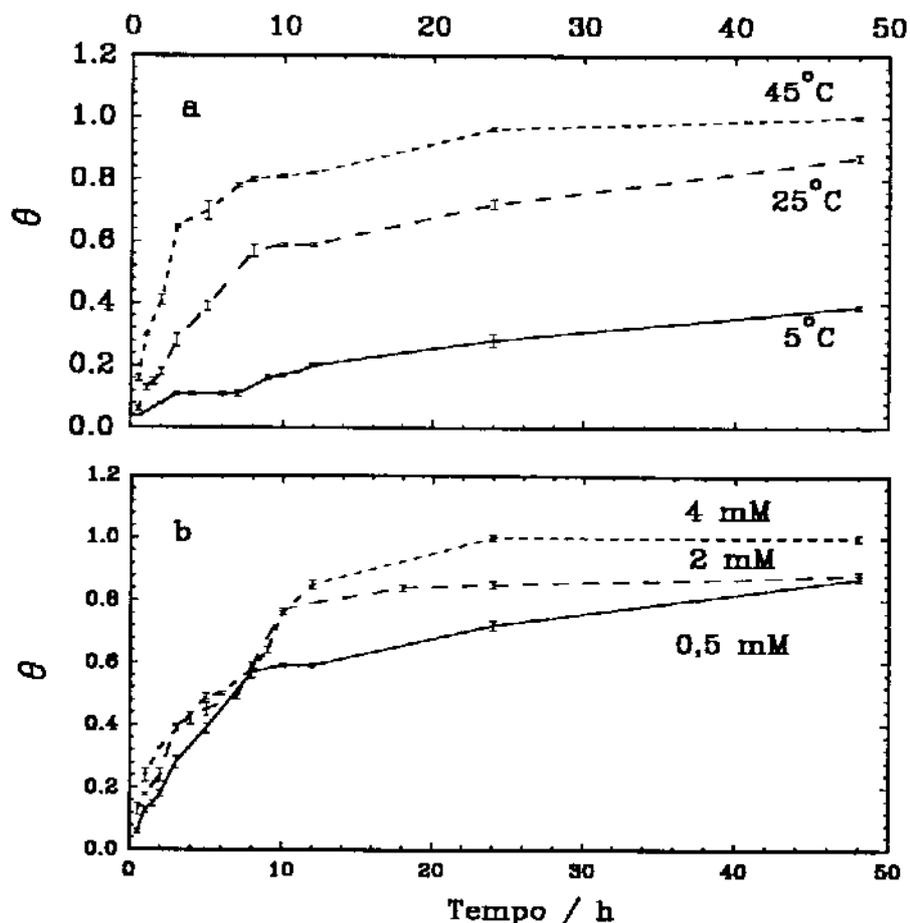
### **1.1 - Cinética de Sorção de CPC sobre Lewatit S-100 (Método Estático) Associada a Fratura de Resina.**

Dados de  $\theta$  em função do tempo, obtidos a três diferentes temperaturas e concentrações de alimentação, são mostrados na fig. 21.



**Fig. 21** - Cinética de sorção de CPC em Lewatit S-100. a) efeito da temperatura (quantidade inicial,  $50 \mu\text{mol}$  de CPC em 100 ml de solução em contato com cerca de  $10,00 \pm 0,01 \text{ mg}$  de resina); b) efeito da concentração ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Uma característica marcante destas curvas é que elas mostram mudanças abruptas. Embora haja sempre uma tendência ao crescimento, as curvas apresentam inflexões e degraus que não são esperados em medidas de cinéticas de adsorção e sorção. Isto está associado a um fenômeno "catastrófico", que é a quebra da partícula. Para determinar as causas destas fraturas, realizamos ensaios de adsorção estáticos, bem como observações macroscópicas e microscópicas destas partículas (na presença e na ausência do líquido sobrenadante), sujeitas às seguintes variáveis: substância líquida em



**Fig. 21** - Cinética de sorção de CPC em Lewatit S-100. a) efeito da temperatura (quantidade inicial,  $50 \mu\text{mol}$  de CPC em 100 ml de solução em contato com cerca de  $10,00 \pm 0,01 \text{ mg}$  de resina); b) efeito da concentração ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Uma característica marcante destas curvas é que elas mostram mudanças abruptas. Embora haja sempre uma tendência ao crescimento, as curvas apresentam inflexões e degraus que não são esperados em medidas de cinéticas de adsorção e sorção. Isto está associado a um fenômeno "catastrófico", que é a quebra da partícula. Para determinar as causas destas fraturas, realizamos ensaios de adsorção estáticos, bem como observações macroscópicas e microscópicas destas partículas (na presença e na ausência do líquido sobrenadante), sujeitas às seguintes variáveis: substância líquida em

contato com a resina, agitação das partículas, tempo de contato, concentração e temperatura.

Observações *macroscópicas* mostram que as partículas novas, previamente ativadas e secas (a 100°C em estufa) são esféricas, amarelas, transparentes, possuem diâmetro entre 0,3 e 1 mm e algumas ( $\pm 10\%$ ) apresentam trincas. A massa média destas partículas foi determinada pela contagem direta das partículas presentes em quatro populações aleatórias contendo entre 50 e 140 esferas. A massa média determinada foi de  $0,31 \pm 0,05$  mg. Uma população aleatória destas partículas é apresentada na fig. 22.

Para se obter a frequência de quebra de partículas de Lewatit S-100, as mesmas foram macrografadas e classificadas em dois grupos: partículas (ou esferas) inteiras e partículas quebradas. Uma macrografia típica mostrando os dois tipos é apresentada na fig. 23.

Uma contagem mínima de 50 partículas foi feita em cada amostra, e a razão (R) entre o número de partículas quebradas e o número de partículas inteiras foi calculada. Os resultados das razões (R) obtidas frente as variáveis anteriormente citadas se encontram na tabela 4 e fig. 24.



Fig. 22 - Macrografia de partículas de Lewatit S-100 originais, ativadas e secas. Uma população aleatória usada na determinação da massa média de cada partícula.

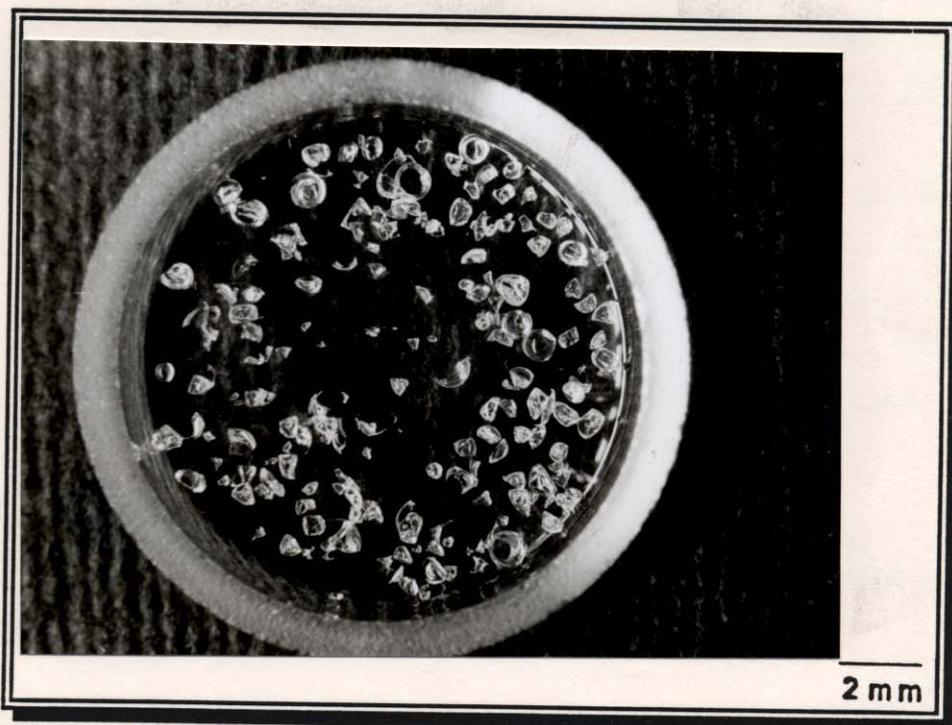


Fig. 23 - Macrografia de partículas da resina Lewatit S-100. Esta figura mostra partículas inteiras e quebradas obtidas após o contato com solução aquosa de CPC 0,5 mM, a 25°C a 25 rpm.

Líquido em contato	Concentração (mM)	Tempo de Contato (h)	Temperatura (°C)	Repouso/Agitação	R = n° de partículas quebradas/n° de partículas inteiras restantes
água	--	0,025	25	repouso	0,14
água	--	24	25	25 rpm	0,16
LiCl	10	0,025	25	repouso	0,21
LiCl	10	24	25	25 rpm	0,23
NaCl	10	0,025	25	repouso	0,13
NaCl	10	24	25	25 rpm	0,15
NaOH	10	0,025	25	repouso	0,20
NaOH	10	24	25	25 rpm	0,22
TritonX100	0,10	0,025	25	repouso	0,16
TritonX100	0,10	24	25	25 rpm	0,18
SDS	0,6	0,025	25	repouso	0,21
SDS	0,6	24	25	25 rpm	0,22
CPC	0,5	24	5	25 rpm	1,6
CPC	0,5	24	25	25 rpm	2,3
CPC	0,5	24	45	25 rpm	6,8
CPC	2,0	0,025	25	repouso	0,18
CPC	2,0	48	25	repouso	0,62
CPC	2,0	24	25	25 rpm	3,1
CPC	2,0	48	25	25 rpm	3,2
CPC	4,0	0,025	25	25 rpm	0,21
CPC	4,0	24	25	25 rpm	4,1

Os resultados da tabela 4 nos mostram que:

(1) após contato com água e soluções de LiCl, NaCl e NaOH por 24 horas observa-se um aumento entre 10 e 20% nos valores de R;

(2) **em repouso** após 1,5 minutos (0,025h) de contato da resina com o líquido sobrenadante, as razões (R) entre o número de partículas quebradas (vide p.42) e inteiras praticamente não variam e os valores obtidos em todos os casos estão entre 0,13 e 0,21; após 48 horas de contato das partículas com

solução de CPC 2,0 mM a 25°C há um acréscimo (cerca de 3 vezes o valor inicial) no valor de **R** (0,62) comparado ao tempo de 1,5 min onde **R** é de 0,18;

(3) **sob agitação** (por tombamento a 25 rpm) e após um período mais longo de contato (24 horas) das partículas com o líquido sobrenadante observamos que nos casos das substâncias água e de soluções de LiCl, NaCl, NaOH, Triton X-100 e SDS os valores de **R** são praticamente os mesmos quando comparados aos resultados em **repouso**. Isto pode estar relacionado a quebra de umas poucas partículas, na qual tensões maiores são "congeladas". Entretanto, um aumento gradual no número de partículas quebradas foi observado somente no caso de soluções de CPC. Neste caso, observamos que o efeito de quebra é muito marcante. Um exemplo disto é o aumento (cerca de 20 vezes) no valor de **R** verificado após o contato de CPC 4,0 mM, por 24 horas a 25 rpm e a 25°C. Outros ensaios estáticos (em diferentes tempos de contato, temperaturas e concentrações) foram realizados com solução aquosa de CPC em Lewatit S-100 e os valores de **R** obtidos estão na fig.24.

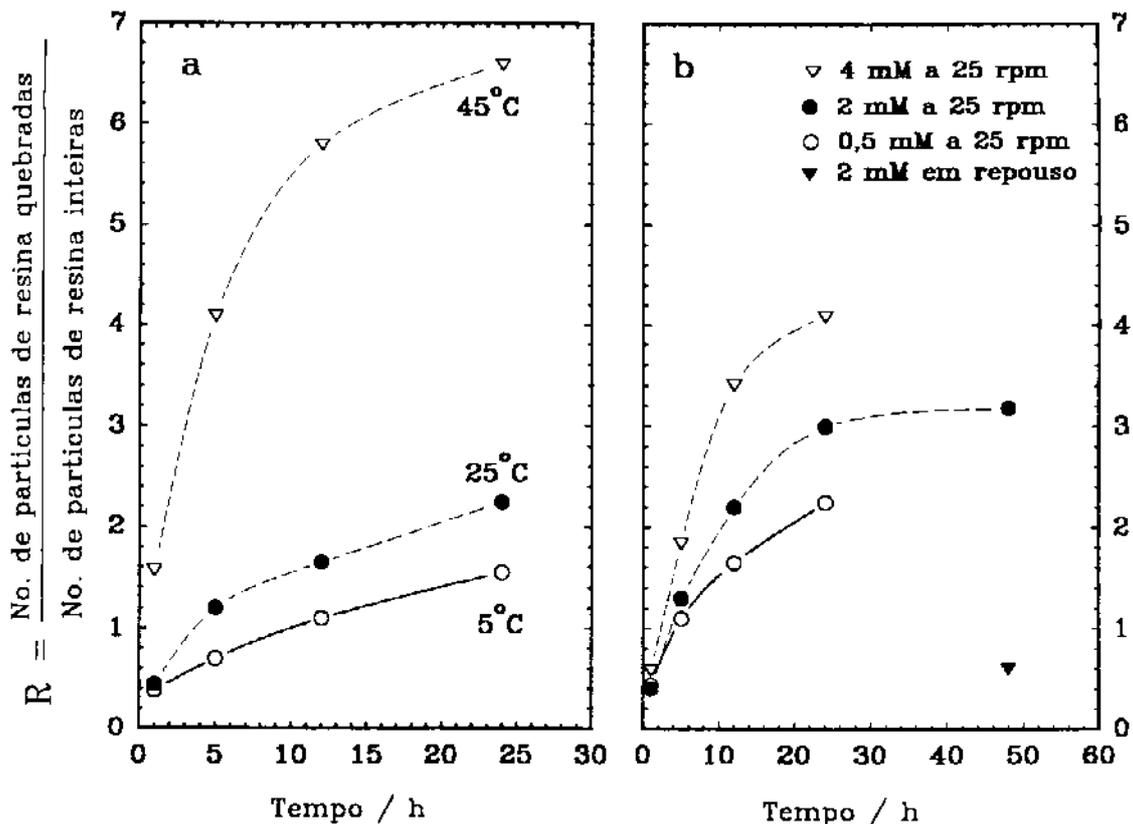


Fig. 24 - Cinética de quebra de partículas. a) efeito da temperatura [quantidade inicial de CPC, 50  $\mu$ mol em 200 ml (medidos até  $\pm 0,20$  ml) de solução aquosa em contato com cerca de  $16,00 \pm 0,01$  mg de resina); b) efeito da concentração (  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ), sob agitação e em repouso.

Como pode ser visto pela fig. 24b, após o contato da resina com solução de CPC 2,0 mM por 48 horas a fratura de polímero é mais acentuada quando as partículas estão **sob agitação** do que quando elas estão **em repouso**. Entretanto, há fratura mesmo na ausência de ação mecânica externa sobre o sistema. De fato, fraturas de partículas podem ser tão violentas que observamos "projéteis" de partículas em um leito de resina, imediatamente após colocar algumas gotas (por exemplo, 3 gotas ) de solução aquosa de CPC sobre estas partículas. Isto é observado não somente com CPC, mas também quando água e soluções aquosas de NaCl, LiCl, NaOH, Triton X-100 e SDS são colocadas em contato com resina seca, a  $100^{\circ}\text{C}$  em estufa. R cresce com o tempo, como mostra a fig.24. Podemos observar que R também depende da temperatura e da concentração da solução de CPC, como segue: a  $45^{\circ}\text{C}$ , o

número de fragmentos de partículas aumenta muito rapidamente e alcança valores muito maiores que a 25 e 5°C. Por outro lado, concentrações maiores de CPC contribuem para aumentar a velocidade de quebra.

Comparando as figs. 21 (p.69) e 24 (p.74) observamos que:

(1) no tempo de 24 horas os valores de  $\theta$  são de 0,92 (a 45°C em contato com CPC 0,5 mM) e 1,0 (a 25°C em contato com CPC 4,0 mM) e os valores de **R** são 6,6 e 4,0 respectivamente. Estes resultados mostram que apesar do número partículas quebradas terem aumentado com a temperatura, o aumento no estado de divisão não é a única variável que determina uma maior quantidade de material adsorvido.;

(2) a fig.21a (p.69) mostra que as diferenças nos valores de  $\theta$  entre 5 e 25°C é maior do que entre 25 e 45°C em todos os tempos a partir de 12 horas, enquanto que a fig. 24a mostra que as diferenças das razões **R** entre 5 e 25°C é bem menor do que entre 25 e 45°C. Estes resultados indicam que a extensão da adsorção não é diretamente proporcional ao estado de divisão das partículas da resina;

(3) as figs. 21b e 24b mostram apenas paralelos qualitativos entre os valores de  $\theta$  e **R**;

A quebra das partículas é um fator importante na extensão da sorção de CPC em Lewatit porém não é diretamente proporcional à razão de quebra e nem é o único fator que determina a velocidade da reação de troca iônica entre o ion  $CP^+$  e  $H^+$ . Outros fatores, como a temperatura e a concentração da solução de CPC, também favorecem uma maior extensão na sorção deste tensoativo na resina.

## **1.2.- Exames Morfológicos das Partículas**

### **1.2.1 - Exames no Microscópio Ótico.**

Foram obtidas micrografias óticas das partículas da resina na ausência e na presença do líquido sobrenadante. As micrografias óticas das partículas de Lewatit originais, ativadas e secas e as partículas obtidas após o contato com soluções aquosas de CPC 2,0 mM e NaCl 10 mM (sob agitação por tombamento a 25 rpm por 24 horas e a 25°C) se encontram na fig. 25.

Uma das micrografias óticas das partículas de resina obtidas após o contato por 24 horas com CPC 4,0 mM a 25°C e 25 rpm está na fig. 26.

Na fig. 26, verificamos que muitos dos fragmentos das partículas estão reduzidos a grânulos de pequenas dimensões ( na ordem de 5  $\mu\text{m}$ ). Desta forma, a resina adquire uma área superficial muito maior, o que acelera a sorção dos íons cetilpiridínio.

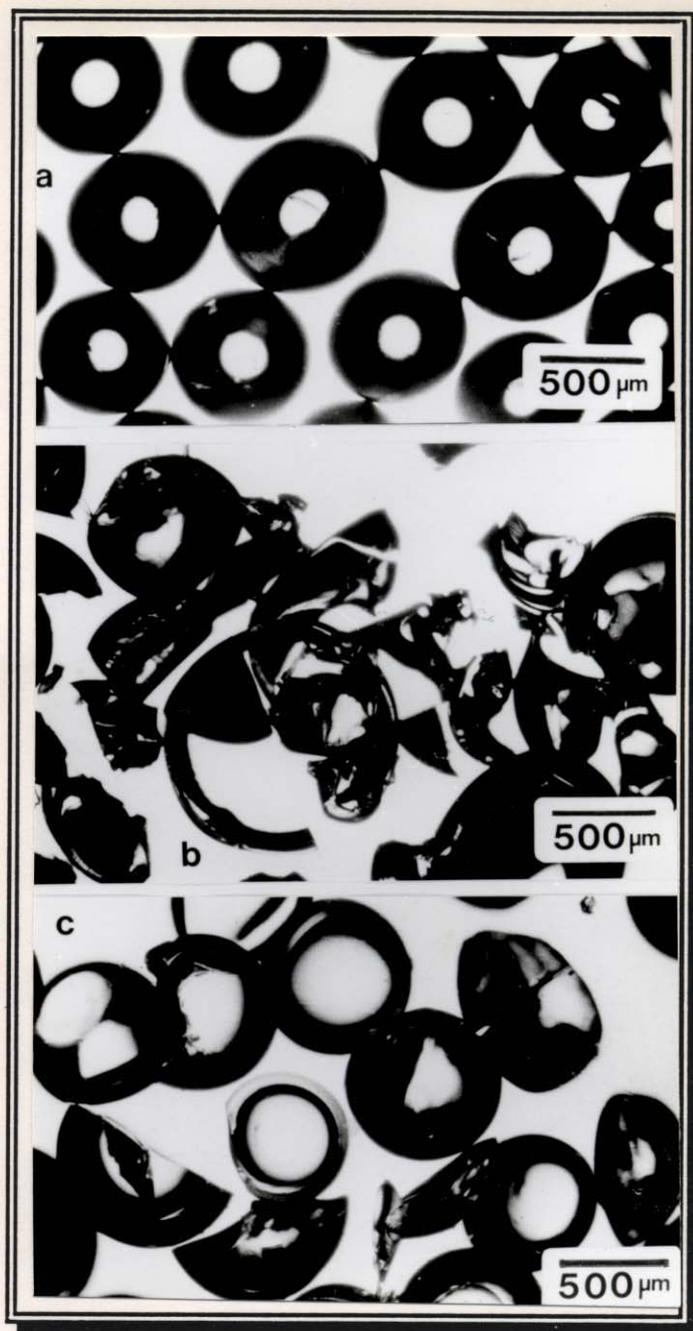


Fig. 25 Micrografias óticas da resina Lewatit S-100. a) partículas originais, ativadas e secas; b) partículas observadas após 24 horas de imersão em solução aquosa de CPC 2,0 mM a 25 C; c) como b, mas usando solução aquosa de NaCl 10 mM no lugar de CPC.



Fig.26 - Micrografia ótica de partículas de resina Lewatit S-100 após contato com 200 ml de CPC 4,0 mM a 25 C sob agitação a 25 rpm por 24 horas.

A velocidade de sorção segue um padrão complexo, devido à quebra de partículas. Isto pode ser bem entendido, considerando o seguinte: sorção de CPC é um processo limitado por difusão; quando o surfactante penetra nas partículas da resina, os volumes da parte externa da casca aumentam (como pode ser visto nas micrografias, fig. 25b e 26) e introduzem tensões nas partículas que quebram, conseqüentemente, superfícies novas e limpas são agora oferecidas à solução surfactante, permitindo a rápida sorção de surfactante.

As formas de muitos fragmentos de partículas de resina se assemelham a cascas esféricas (Fig. 25b e 26), nas quais o raio de curvatura é significativamente maior (da ordem de 380  $\mu\text{m}$ ) do que aqueles das partículas de resina originais (da ordem de 230  $\mu\text{m}$ ). Isto sugere que o processo de quebra das partículas segue estas etapas: a sorção de CPC causa um aumento de volume, na resina; a dilatação das cascas das partículas esféricas cria

tensão mecânica nas interfaces entre as regiões vizinhas intumescidas e as não-intumescidas, no interior de cada partícula. A tensão conduz à fratura: fragmentos da casca são removidos, deixando fragmentos quase-esféricos menores. Por outro lado, fragmentos tendo outras formas também são observados, fig. 25b e 26, os quais (por ex., fragmentos de meia-lua) podem surgir devido à não-uniformidade da sorção no interior de cada partícula, criando tensões tangenciais nas superfícies das esferas.

### **1.2.2 - Exames no Microscópio Eletrônico de Varredura.**

Obtivemos micrografias eletrônicas de varredura antes e após os ensaios de adsorção estática e dinâmica de CPC, em diferentes condições experimentais. A sistemática adotada na apresentação das micrografias eletrônicas de varredura obedece a seguinte ordem:

- (1) resina ativada e seca sem uso;
- (2) superfícies de algumas fraturas de partículas após os ensaios estáticos e
- (3) fraturas obtidas após os ensaios dinâmicos de adsorção.

Uma população de aproximadamente 20 partículas ativadas, secas e sem uso foi observada no microscópio eletrônico de varredura. De maneira geral as superfícies destas partículas são lisas. Notamos também que algumas delas apresentam riscos na superfície. Um exemplo de partículas com estas características morfológicas é mostrado na fig. 27.

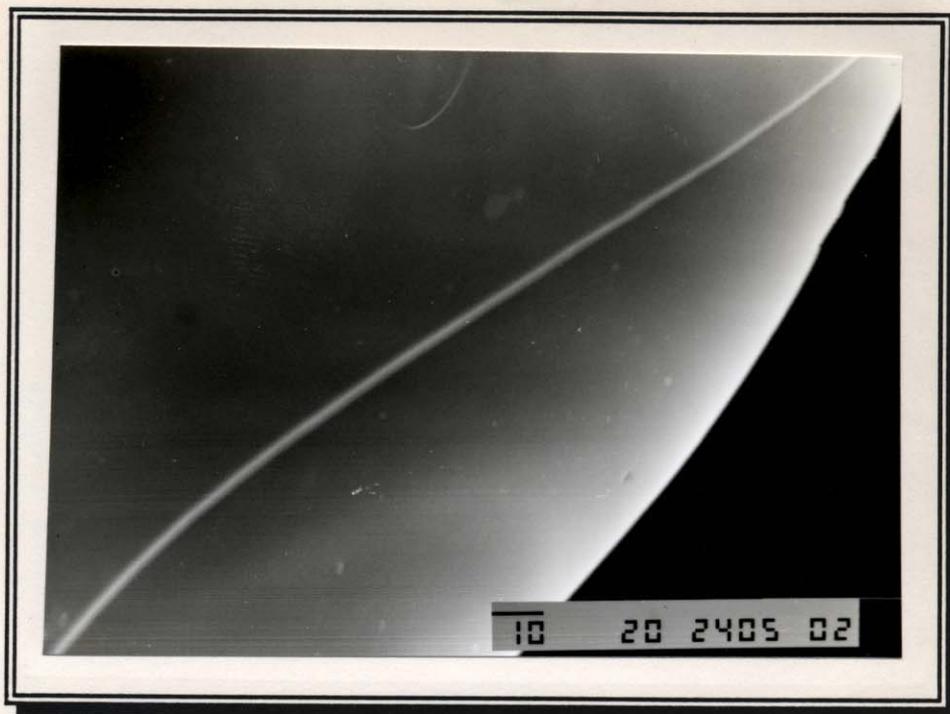


Fig. 27 - Micrografia eletrônica de varredura de partículas de Lewatit S-100 original ativada e seca.

#### 1.2.2.1 - Fraturas de Partículas Após Ensaio Estático.

Após os ensaios de adsorção estáticos, preparamos uma amostra de resina e verificamos que há três padrões de fratura. As micrografias eletrônicas de varredura de dois fragmentos de partícula, mostradas nas figs. 28 e 29, indicam os padrões observados. Os padrões de fratura na superfície são aqui chamados de (a) buraco, (b) erosão, (c) corte (fig. 28) devido às suas aparências.

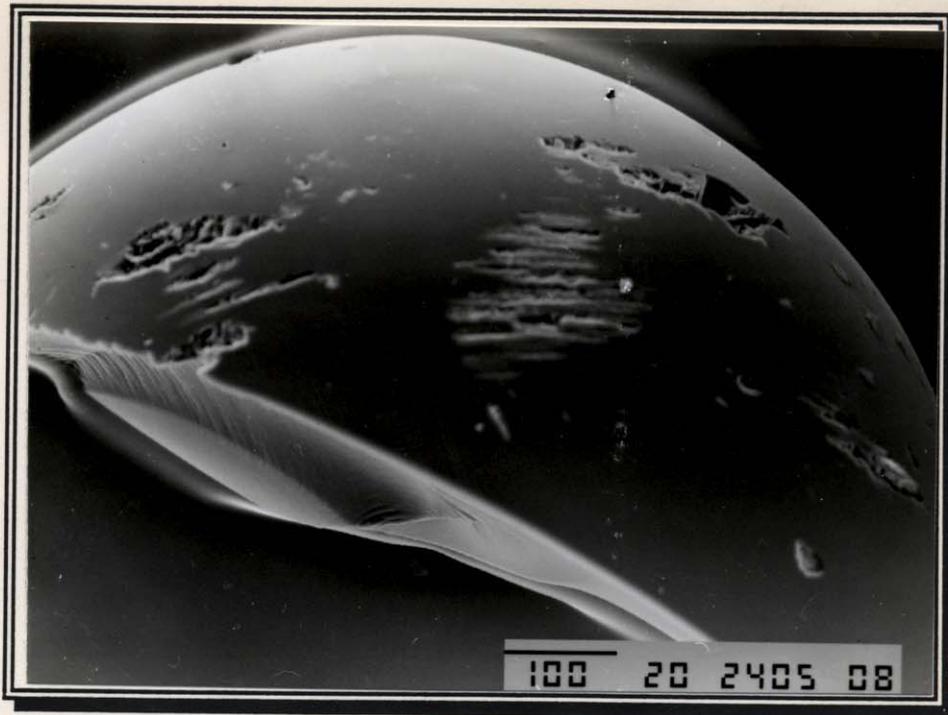


Fig.28 - Micrografia eletrônica de varredura de partículas de Lewatit S-100, após contato por 24 horas com CPC 2,0 mM a 25°C, agitada por tombamento a 25 rpm. Características morfológicas observadas: a) buraco; b) erosão; c) corte.

A fig. 29 mostra a presença de *craze* na superfície do padrão de fratura "corte" da partícula.

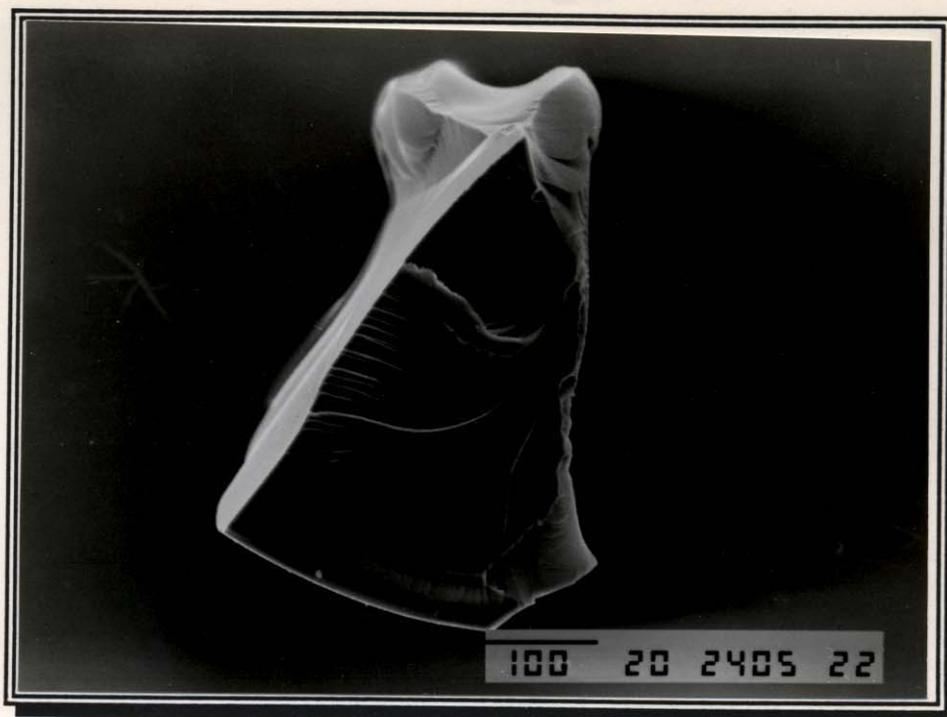


Fig.29 - Micrografia eletrônica de varredura de fratura de partícula de Lewatit S-100, após contato por 24 horas com CPC 0,5 mM a 45°C, agitada por tombamento a 25 rpm. O contorno esbranquiçado indica a presença de *craze*.

Estes danos (figs.28 e 29) foram causados pelo intumescimento não-uniforme da superfície da resina que cria tensões mecânicas e conseqüentemente provoca fratura. Comparando estas superfícies com as de outro material, observamos que estes defeitos provocam o mesmo resultado que o impacto de gotas (diâmetro 1,2 mm) numa velocidade de 400 m/s sobre uma superfície de PMMA, resultando em fratura frágil e esfarelamento conchoidal (ver fig. 4, p.27) (88). O impacto de partículas estranhas (como no exemplo citado, água sobre PMMA) causa deformação elástica e plástica em materiais poliméricos. Quando uma partícula estranha, sólida ou líquida, penetra no polímero ele se estende fazendo com que o material escoe completamente ou seja desgastado. Se a colisão da partícula for vertical (fig. 30a<sub>v</sub>, b<sub>v</sub>, c<sub>v</sub>) ocorrerá o aparecimento de fratura na forma de buraco; se for oblíqua, a fratura se assemelha à erosão (30a<sub>o</sub>, b<sub>o</sub> c<sub>o</sub>) (88). A erosão também

pode ocorrer quando uma corrente de partículas sólidas, líquidas, gasosas ou misturas destas, colidem sobre um corpo sólido na forma de um jato concentrado. Este jato abre canais sobre a superfície de erosão.

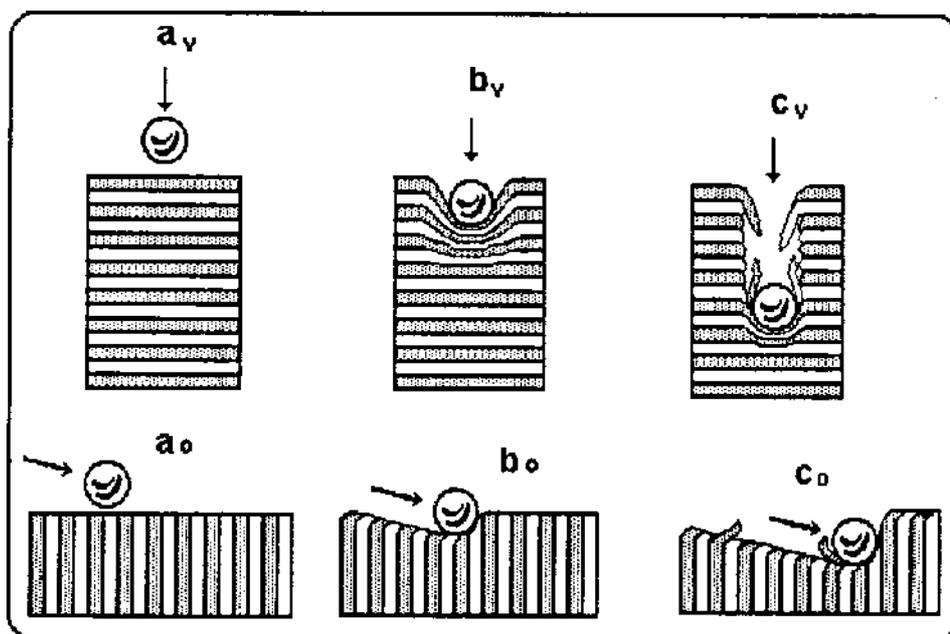


Fig. 30 - Mecanismos dos impactos vertical e oblíquo de uma partícula estranha em uma superfície polimérica.

Os padrões de fraturas "buraco" e "erosão" observados na fig. 28 surgiram por um mecanismo diferente daquele citado na fig. 30, uma vez que no sistema estudado não existiu um grande impacto de partículas na superfície das esferas de resina; muito menos, jatos concentrados de líquidos se fizeram presentes.

Para um melhor entendimento do mecanismo da fratura, a morfologia do padrão de fratura "erosão" observada na fig. 28 (padrão b) é mostrada com detalhes na fig. 31. Esta "erosão" ocorre porque o inchamento (devido a sorção de CPC na resina) tensiona, o que causa tensão tangencial à superfície, formando rachaduras. Ocorre orientação e fibrilação do polímero, o que dissipa

tensões e impede a propagação da fratura. Isto ocorre em algumas regiões e não em outras devido a flutuações no grau de reticulação local e na taxa de sorção.

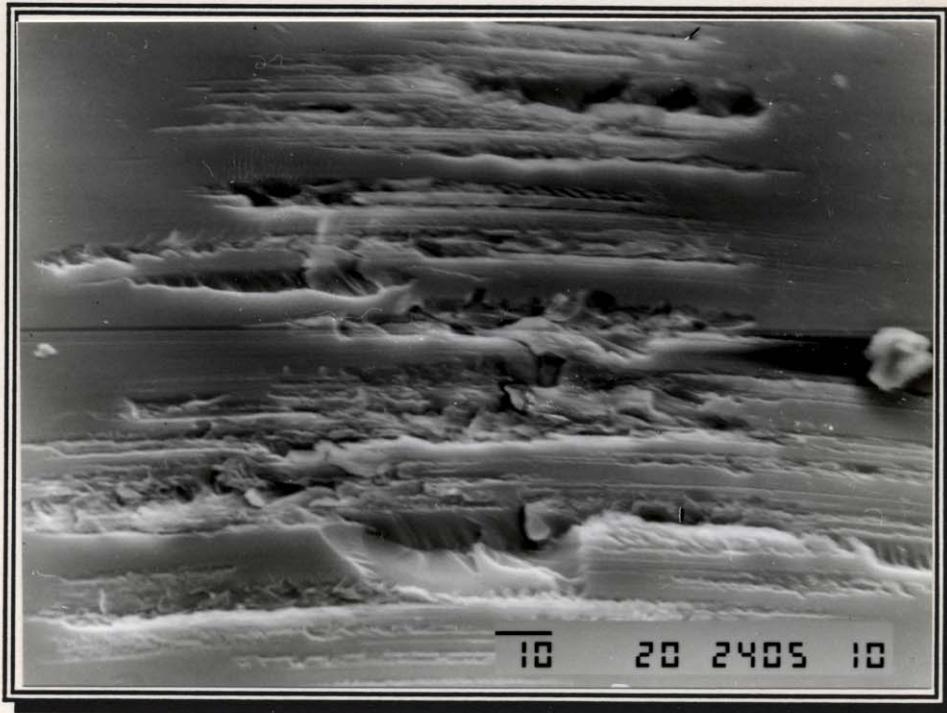


Fig. 31 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura (b - erosão) da fig. 28 (p.81).

A morfologia de *craze* observada na superfície fraturada "corte" apresentada na fig. 29 é mostrada em maiores detalhes na fig. 32. Nesta micrografia podemos ver a presença de pequenas rachaduras que não obedecem a desenhos pré-determinados, conhecidas como *crazes* (89). O contorno esbranquiçado denota que esta parte do material polimérico está despreendida do restante, por tensão mecânica. A cor clara (da foto) pode ser atribuída à condução elétrica menos eficiente, nesta região. Estes limites curvados mostram sinais nítidos de fratura, ou seja picos e fibrilas.

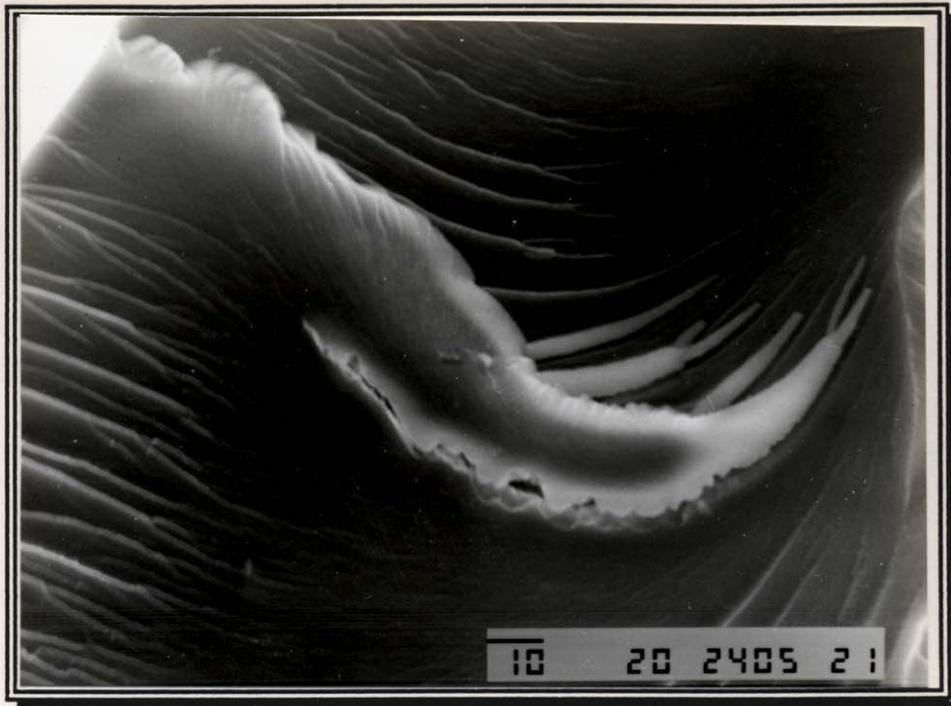


Fig. 32 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando detalhes de *crazes* observados na fig. 29 (p.82).

A fig. 33 mostra os padrões de fratura *buraco* e *corte* de uma partícula de Lewatit S-100 após o contato com CPC 4,0 mM por 24 horas a 25°C, agitada por tombamento a 25 rpm.

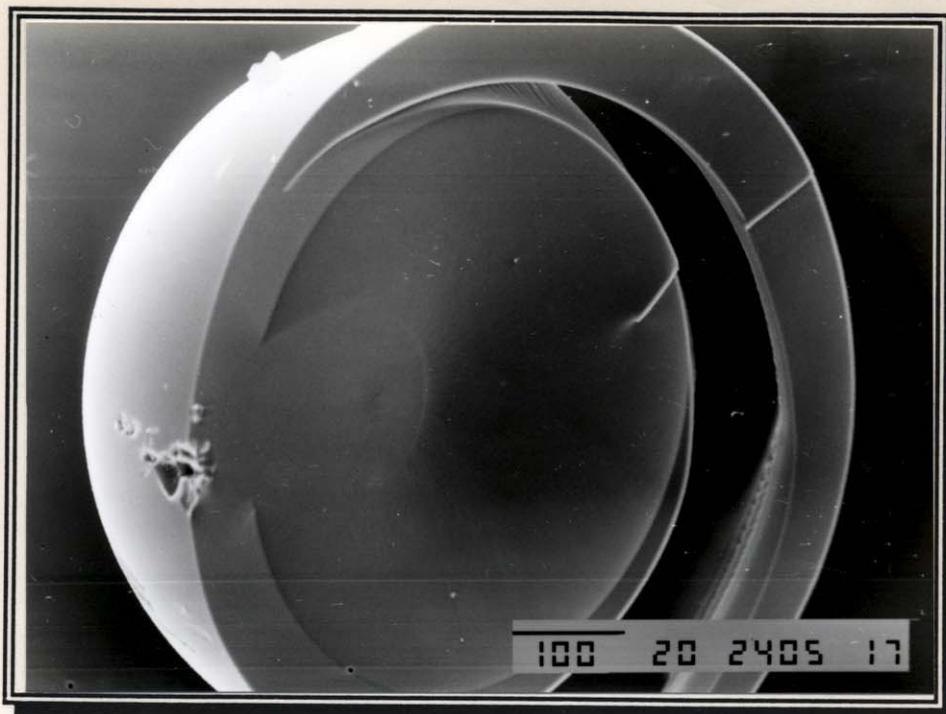


Fig. 33 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula de Lewatit fraturada após contato por 24 horas com CPC 4,0 mM a 25°C, sob agitação a 25 rpm.

Observando esta micrografia eletrônica, podemos concluir que o intumescimento não-uniforme da casca esférica pode provocar a formação das "meia-luas" como aquelas anteriormente mostradas nas micrografias óticas das figs. 25b (p.77) e 26 (p.78).

#### 1.2.2.2- Fraturas de Partículas Após Ensaio Dinâmico.

Após os ensaios dinâmicos observamos em uma população de 20 partículas que o número de partículas quebradas é pequeno (dois) porém a maioria das fraturas apresentam padrões do tipo (a) *buraco* e (b) *erosão*. A fig. 34 mostra a superfície de uma partícula (pertencente ao leito de resina) com estas características morfológicas após a adsorção dinâmica de 500 µl de CPC 0,70 mM a 0,20 ml/min a 26±2°C. Os padrões de fraturas *buraco* e *erosão* encontrados nas superfícies das partículas após contato com uma zona de

solução de CPC por um curto intervalo de tempo são similares àqueles anteriormente encontrados nos ensaios estáticos.

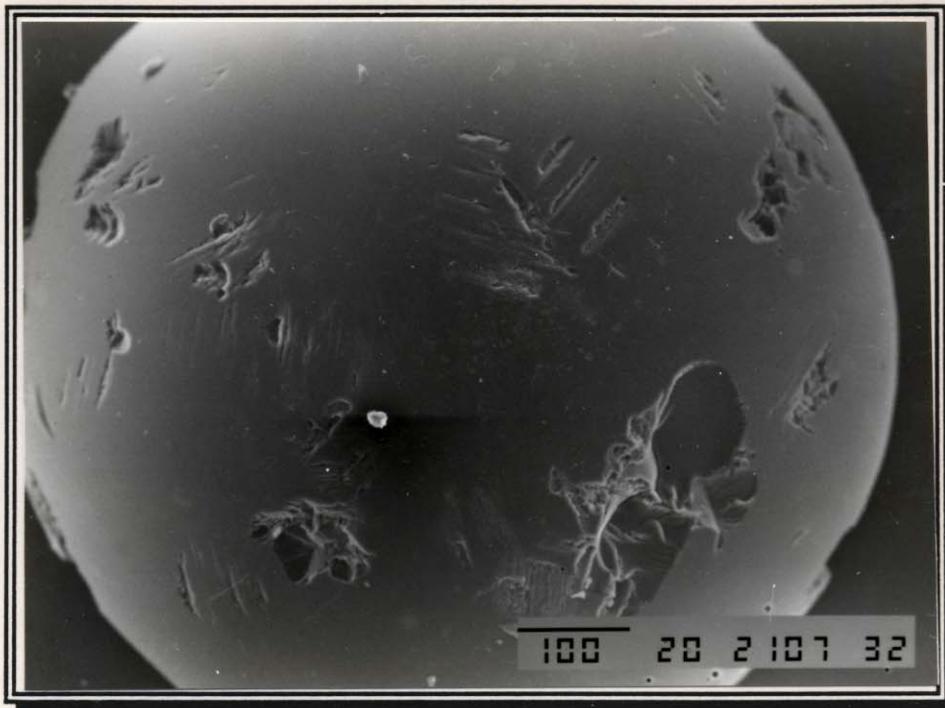


Fig. 34 - Características morfológicas de fraturas na superfície de uma partícula de resina após contato com 500  $\mu$ l de CPC 0,70 mM a 0,2 ml/min, em ensaio cromatográfico de adsorção.

Além desta partícula (retirada do leito da resina, após a passagem de um pulso de 500  $\mu$ l de CPC 0,70 mM a 0,2 ml/min), outras partículas foram observadas após os ensaios dinâmicos de adsorção em outras velocidades de eluição (0,1 e 0,3 ml/min). Comparando as partículas obtidas após injeção de CPC nos três fluxos, notamos que as esferas retiradas do leito após a menor velocidade de eluição aplicada (0,1 ml/min) apresentam um maior número de fraturas, bem como um aumento em seus tamanhos. Isto é esperado pois o tempo de contato é maior e conseqüentemente a quantidade de material adsorvido é maior (como será mostrado na tab.6, p.92), provocando maior intumescimento.

É bem conhecido que sorção pode causar grandes mudanças de volume dentro de um polímero. Entretanto, a observação de fratura de polímero associada com intumescimento ou fenômeno de sorção é rara (de fato, até agora não existe nenhum registro na literatura). A singularidade do fenômeno "catastrófico" observado neste trabalho, associado à sorção de CPC ocorreu devido a um fator: em muitos casos de sorção em polímeros, o agente sorvido é também um plastificante do polímero; isto significa que as pressões de intumescimento geradas dentro do sistema são compensadas pela elongação de cadeias flexíveis. Além disso, pelo menos parte da energia mecânica desenvolvida no interior do sistema devido à sorção pode ser dissipada por deformação plástica e escoamento das cadeias do polímero, dentro da maioria dos polímeros sólidos. No presente caso, o CPC sorvido não plastifica a resina suficientemente, o que é facilmente entendido: íons  $CP^+$  ligam nos sítios negativos dentro da resina, formando sais que contribuiriam para a formação de domínios aquosos. As ligações eletrostáticas predominariam sobre as ligações hidrofóbicas às cadeias poliméricas. Por outro lado, CPC não tem capacidade de quebrar as ligações covalentes da rede do polímero. Conseqüentemente, ele intumescer sem a plastificação da rede, levando assim à fratura frágil das partículas (98).

### **1.3 - Determinação do Coeficiente de Difusão de CPC em Lewatit S-100.**

Como é esperado,  $\theta$  aumenta mais rapidamente a altas temperaturas e em concentrações mais elevadas de CPC (fig. 35). Usando a taxa de crescimento de  $\theta$  e admitindo que os sítios de sorção são uniformemente distribuídos através das partículas esféricas do trocador iônico, podemos estimar a velocidade de difusão dentro da resina. Isto é feito como segue: durante a sorção, íons cetilpiridínio penetram a uma distância radial  $\bar{\chi}$  das superfícies das partículas. Esta distância é a diferença entre o raio externo e o

raio mais profundo alcançado pelos íons cetilpiridínio, CP<sup>+</sup>, após um dado tempo, t, de sorção. O coeficiente de difusão (D) de surfactante dentro da partícula da resina pode ser aproximadamente calculado pela equação de Einstein:

$$\bar{x} = (2Dt)^{1/2} \quad (6)$$

Os coeficientes de difusão de CPC numa solução de concentração 0,5 mM em três temperaturas estão na tab. 5. Observa-se que o resultado obtido a 25°C é muito menor do que os coeficientes de difusão de pequenos íons em solução aquosa (99) (Na<sup>+</sup> a 25°C, D = 2 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) ou até mesmo do que coeficientes de difusão (99) de Na<sup>+</sup> a 25°C, numa resina estirênica (8% DVB) sulfonada, D = 7,2 x 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>.

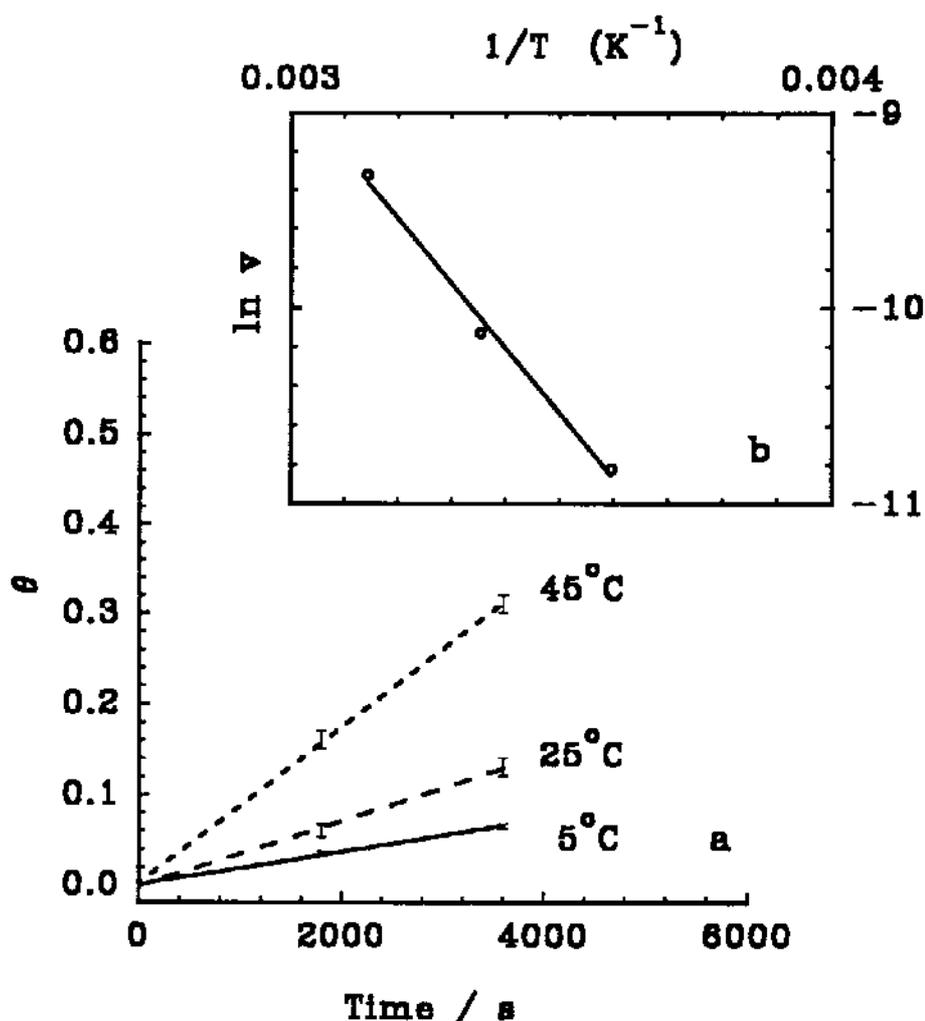
Sorção lenta pode ser entendida considerando que o processo de troca global consiste nas seguintes etapas: a) difusão dos íons, da solução para a superfície da partícula; b) adsorção de cátion na superfície; c) difusão do cátion dentro da partícula; d) ligação do cátion aos sítios aniônicos, substituindo íons H<sup>+</sup>; e) difusão de H<sup>+</sup> dentro da partícula, para a interface partícula/solução; f) dessorção de H<sup>+</sup> da partícula; g) difusão de H<sup>+</sup> para a solução (98).

Tab.5 - Coeficientes de Difusão de CPC em Diferentes Temperaturas em Meio de Lewatit S-100.

Temperatura (°C)	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
5	0,7 x 10 <sup>-10</sup>
25	1,8 x 10 <sup>-10</sup>
45	11 x 10 <sup>-10</sup>

#### 1.4 - Determinação da Energia de Ativação Aparente de Difusão de CPC em Lewatit S-100.

A energia de ativação aparente de difusão de CPC foi estimada considerando as velocidades de adsorção iniciais de íons  $CP^+$ , 0,5 mM, em três diferentes temperaturas (Fig. 35). Usando estes dados, a energia de ativação de difusão foi obtida pela curva de Arrhenius, usando as velocidades de sorção iniciais (ver inserção na Fig. 35). O valor da energia de ativação aparente estimado para o processo de difusão foi de  $27,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Energias de ativação de difusão (100,101) em resinas de troca iônica, disponíveis comercialmente, estão entre  $25$  e  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Fig. 35** - a) Velocidades iniciais da sorção de CPC (100 ml de solução aquosa de CPC 0,5 mM em contato com cerca de  $10,00 \pm 0,01$  mg de resina) a 5, 25 e  $45^\circ\text{C}$ . b) Gráfico de Arrhenius das taxas de crescimentos de  $\theta$  obtidas em (a).

## 2 - ADSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CPC SOBRE LEWATIT S-100 PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO.

Neste item apresentamos os resultados obtidos pelos ensaios de adsorção dinâmica de soluções de CPC sujeitas às variáveis: volume da zona, vazão do líquido e concentração de tensoativo. Estes experimentos permitem determinar a quantidade de CPC que é adsorvida quando uma determinada massa de resina entra em contato, durante um curto intervalo de tempo, com um pequeno volume (uma zona ou pulso ) de solução de surfactante injetada numa corrente de líquido.

A determinação da quantidade de CPC adsorvida pelo método dinâmico é feita pela diferença entre as áreas dos cromatogramas [concentração (mM) vs. volume (ml)] obtidos na ausência e na presença da resina, após a calibração estática destas áreas. Os cromatogramas típicos, utilizando as técnicas fotométrica e tensiométrica, estão na fig. 18 (p.61). Estas curvas mostram que a adsorção de CPC é essencialmente irreversível (ou seja, a dessorção é negligenciável nesta escala de tempo) nesta resina considerando que nenhuma dessorção é observada após a passagem da zona de surfactante.

Outros cromatogramas foram obtidos em diferentes fluxos, volumes da zona e concentração de CPC. Os resultados de  $\theta$  (razão entre a quantidade de tensoativo adsorvida e a quantidade de  $H^+$  presente numa determinada massa de resina) obtidos se encontram na tab. 6.

Tab. 6 - Determinação do grau de recobrimento ( $\theta$ ) nos experimentos cromatográficos, usando dois detectores diferentes.

Fluxo (ml/min)	Volume da zona de CPC ( $\mu$ l)	Concentração CPC (mM)	Fração de tensoativo adsorvido (%)	$\theta \times 10^3$ detector fotométrico ( $\pm 5,5\%$ )	$\theta \times 10^3$ detector tensio-métrico ( $\pm 5,0\%$ )
0,10	100	0,70	97	0,61	0,60
0,10	200	0,70	98	1,4	1,4
0,10	500	0,70	98	3,5	3,6
0,10	1000	0,70	89	6,3	6,4
0,10	350	2,0	96	11,8	--
0,10	1230	2,0	96	20	--
0,10	3500	2,0	86	30	--
0,20	100	0,70	97	0,60	0,60
0,20	200	0,70	94	1,3	1,3
0,20	500	0,70	95	3,2	3,3
0,20	1000	0,70	88	6,0	6,1
0,20	1230	2,0	96	11,5	--
0,30	100	0,70	96	0,60	0,62
0,30	200	0,70	91	1,2	1,1
0,30	500	0,70	85	2,9	3,0
0,30	1000	0,70	80	5,8	5,9
0,30	1230	2,0	96	11,3	--

Os resultados de  $\theta$ s obtidos pelo uso de ambas as técnicas apresentam boa concordância e mostram as seguintes tendências:

(1)  $\theta$ s obtidos sob estas condições são sempre muito baixos, equivalendo a décimos de 1%, em todos os casos;

(2)  $\theta$ s obtidos para as quantidades menores de CPC injetadas são pouco dependentes do fluxo; neste caso, a adsorção é quase completa; para quantidades maiores de CPC injetado,  $\theta$  decresce com o fluxo, indicando que em uma vazão maior a adsorção de surfactante é incompleta pois o tempo de

contato do surfactante com o leito da resina é curto (da ordem de grandeza de 100 s);

(3)  $\theta_s$  obtidos em concentração de CPC mais elevada são maiores, devido ao maior fluxo difusivo em um maior gradiente de concentração (98).

### 3 - DETERMINAÇÃO DE TENSOATIVOS EM MISTURAS DE SURFACTANTES.

Os experimentos apresentados nesta seção tem o propósito de analisar as potencialidades e limitações do método TSDMG desenvolvido nesta tese na determinação, por exemplo, de tensoativos em amostras reais de águas de despejos, onde misturas de surfactantes estão presentes. Neste intuito, experimentos de adsorção cromatográficos foram realizados com a mesma resina e injeções de misturas binárias de CPC /Triton X-100 (0,1 e 0,1 mM), CPC/ SDS (0,2 e 0,6mM) e CPC/SDS (0,6 e 0,2 mM). Antes da realização destes experimentos, injeções de pulsos de soluções de tensoativos foram feitas para verificar o comportamento de cada um após o contato com Lewatit S-100, em separado. O detector fotométrico foi utilizado simultaneamente ao tensiométrico, para efeito de comparação.

A composição das misturas binárias de tensoativos foi escolhida considerando as variáveis: carga do tensoativo, detecção na região UV, tamanho da cadeia hidrofóbica e c.m.c.

A concentração de Triton X-100 (0,10 mM) na mistura CPC/Triton foi escolhida porque em soluções mais concentradas (como por exemplo 0,15mM) o tempo de formação de cada gota é insuficiente para estabilização da balança, o que inviabiliza a determinação pelo método TSDMG nesta faixa de concentração.

As concentrações de CPC e SDS foram escolhidas para simular misturas reais contendo razões CPC/SDS não-equivalentes de tensoativo (ora excesso de catiônico, ora excesso de aniônico).

Os resultados obtidos (na ausência e na presença do adsorvente) pela injeção de pulso das soluções individuais e das misturas de tensoativos são apresentados nos cromatogramas, ou seja, absorbância vs. volume e tensão

superficial dinâmica vs. volume. A determinação da adsorção de tensoativos (em todos os casos) foi feita pela diferença entre as áreas dos cromatogramas obtidos na ausência e na presença da resina.

### ***3.1 - Adsorção da Mistura CPC (0,10 mM) e Triton X-100 (0,10 mM) em Lewatit S-100.***

Os cromatogramas obtidos pela injeção individual de pulsos de 500  $\mu$ l de CPC, Triton X-100 e mistura destes, em uma corrente de água a 0,10 ml/min, na presença e na ausência de adsorvente, se encontram nas figs. 37a e 37b.

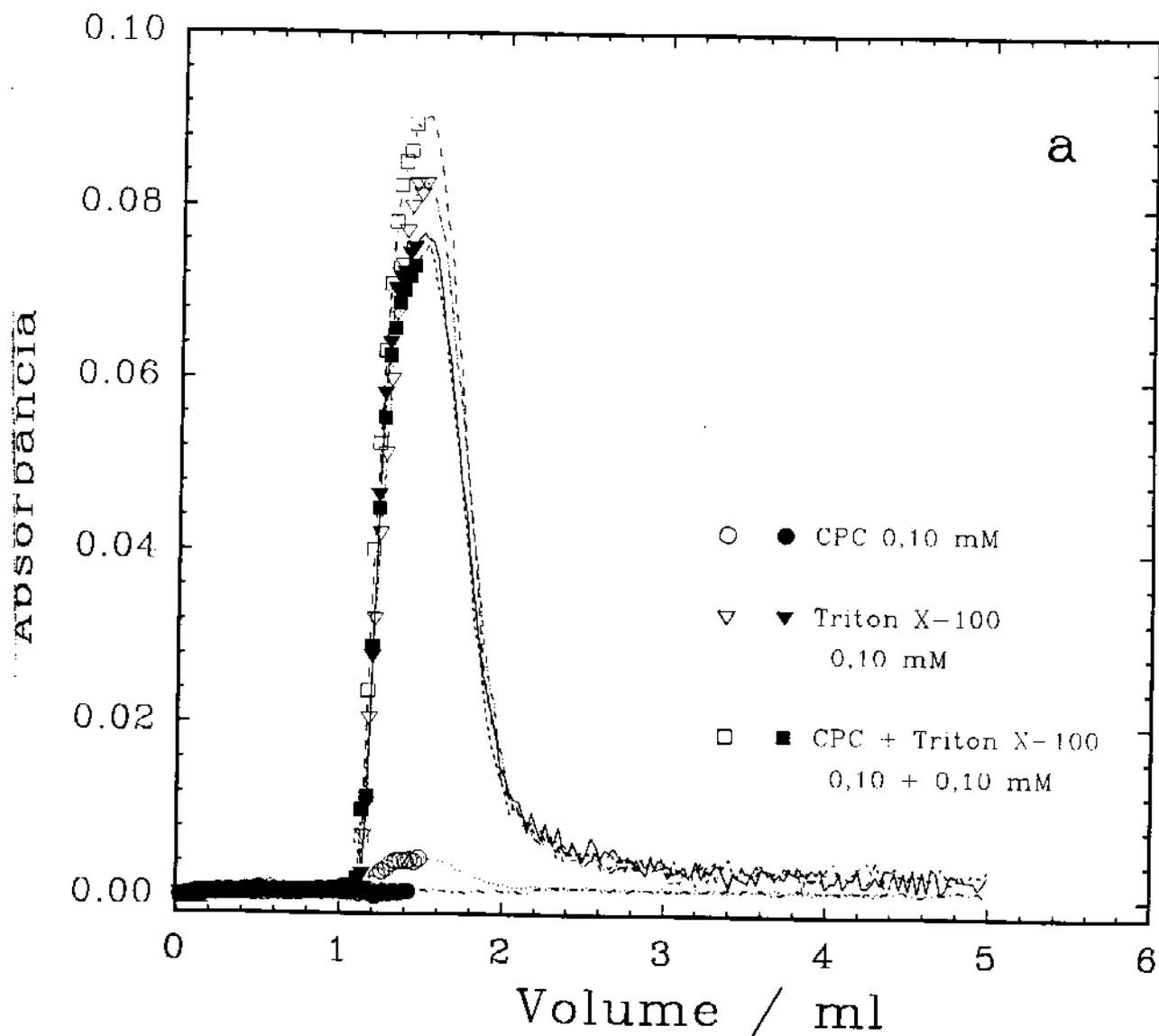


Fig. 37a - Detecção cromatográfica (fotometria UV-280 nm) de pulso de 500  $\mu$ l de CPC (0,10 mM), Triton X-100 (0,10 mM) e mistura CPC/Triton (0,10/0,10 mM). Os símbolos abertos indicam a zona de tensoativo injetada e os símbolos fechados mostram a mesma zona após passar através do leito contendo cerca de  $20,00 \pm 0,01$  mg de resina (Lewatit S-100) seca. Obs.: Nesta figura somente os pontos iniciais de cada curva estão indicados, para maior clareza.

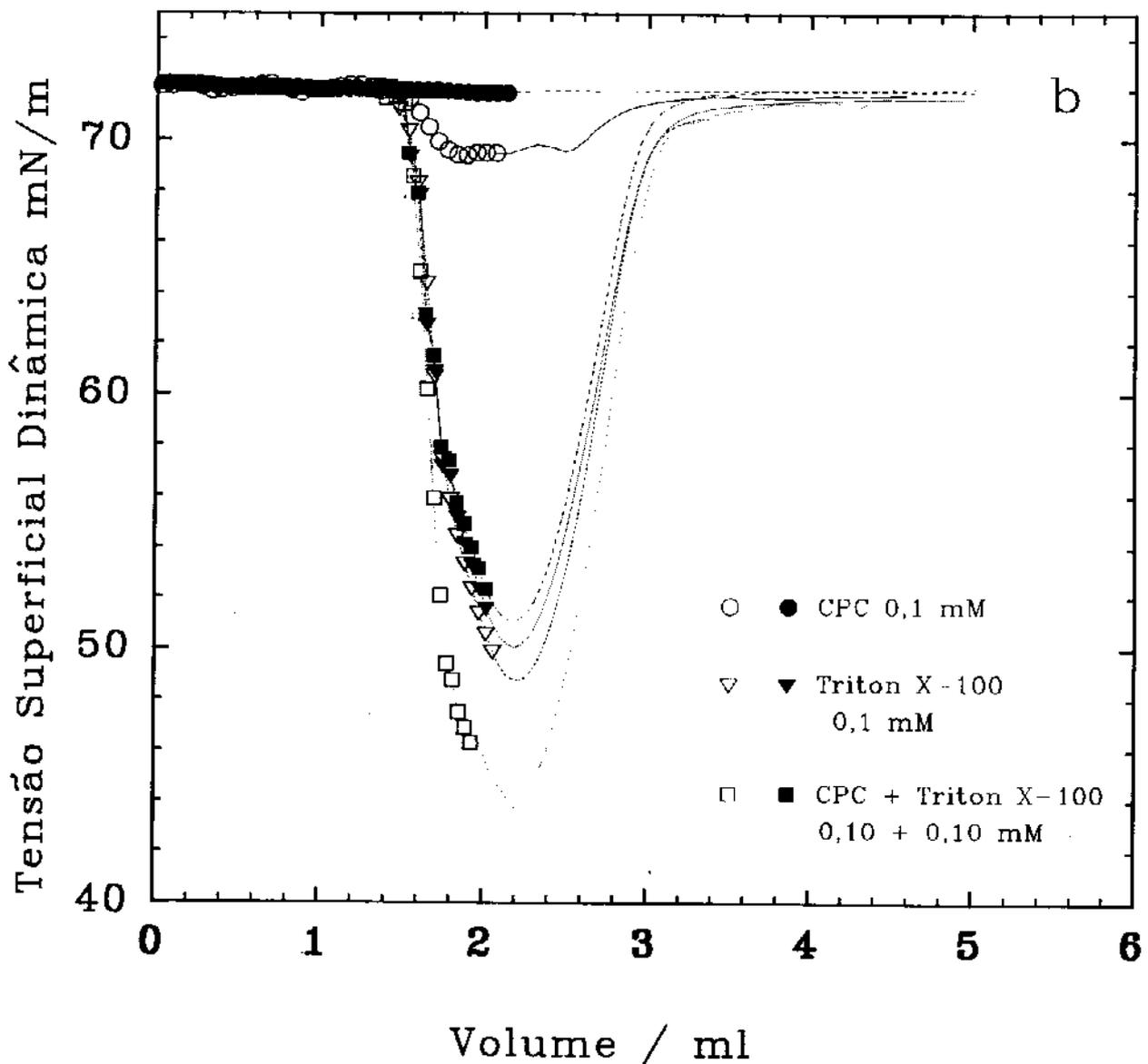


Fig. 37b - Detecção cromatográfica (tensiometria TSDMG) de pulso de 500  $\mu$ l de CPC (0,10 mM), Triton X-100 (0,10 mM) e mistura CPC/Triton X-100 (0,10/0,10mM). Os símbolos abertos indicam a zona de tensoativo injetada e os símbolos fechados mostram a mesma zona após passar através do leito contendo cerca de  $20,00 \pm 0,01$  mg de resina (Lewatit S-100) seca. Obs.: Nesta figura somente os pontos iniciais de cada curva estão indicados, para maior clareza.

Os resultados de adsorção de CPC e Triton X-100, obtidos pelas duas técnicas, provenientes de injeções individuais dos tensoativos mostram que:

(1) CPC é completamente sorvido pela resina, uma vez que as medidas de absorvância e  $\gamma$  permanecem ao nível da linha base ao longo do experimento.

(2) Triton X-100 é adsorvido em pequena quantidade (cerca de 2%) Observa-se a evidência disto pela pequena redução da área do cromatograma após a passagem do tensoativo pela resina, em comparação com a área do pico na ausência do adsorvente.

As medidas de absorvância e  $\gamma$  obtidas pelas injeções da mistura CPC/Triton na ausência de resina mostram o seguinte:

(1) a área do cromatograma obtido por detecção fotométrica, corresponde à soma (dentro de  $\pm 5\%$ ) das áreas dos cromatogramas das injeções individuais de CPC e Triton X-100;

(2) a medida de  $\gamma_d$  desta mistura é visivelmente menor que as  $\gamma_d$  das soluções em separado. Este resultado é indicativo da compatibilidade de Triton X-100 com CPC (04,102).

Comparando as áreas dos cromatogramas da mistura CPC/Triton na ausência e na presença da resina, notamos que há diminuição mais acentuada destas áreas (cerca de 17%) se comparadas aos resultados da injeção individual de Triton X-100, após a passagem da mistura sobre o leito de Lewatit. Este resultado é entendido considerando o fato de CPC ser totalmente adsorvido nesta resina e que isto pode contribuir para uma adsorção mais eficiente de Triton X-100, ou seja íons  $CP^+$  são atraídos eletrostaticamente pelos sítios negativos do leito da resina, as suas caudas hidrofóbicas ficam totalmente expostas e orientadas na superfície o que permite interações hidrofóbicas com moléculas de Triton X-100, adsorvendo-as.

### **3.2 - Adsorção de Misturas CPC/SDS em Lewatit S-100.**

#### **3.2.1 - Adsorção de CPC (0,20 mM)/SDS (0,60 mM) em Lewatit S-100.**

Os resultados obtidos pelas injeções de CPC, SDS e mistura destes surfactantes sobre o leito de Lewatit S-100 são apresentados nas fig. 38a e 38b.

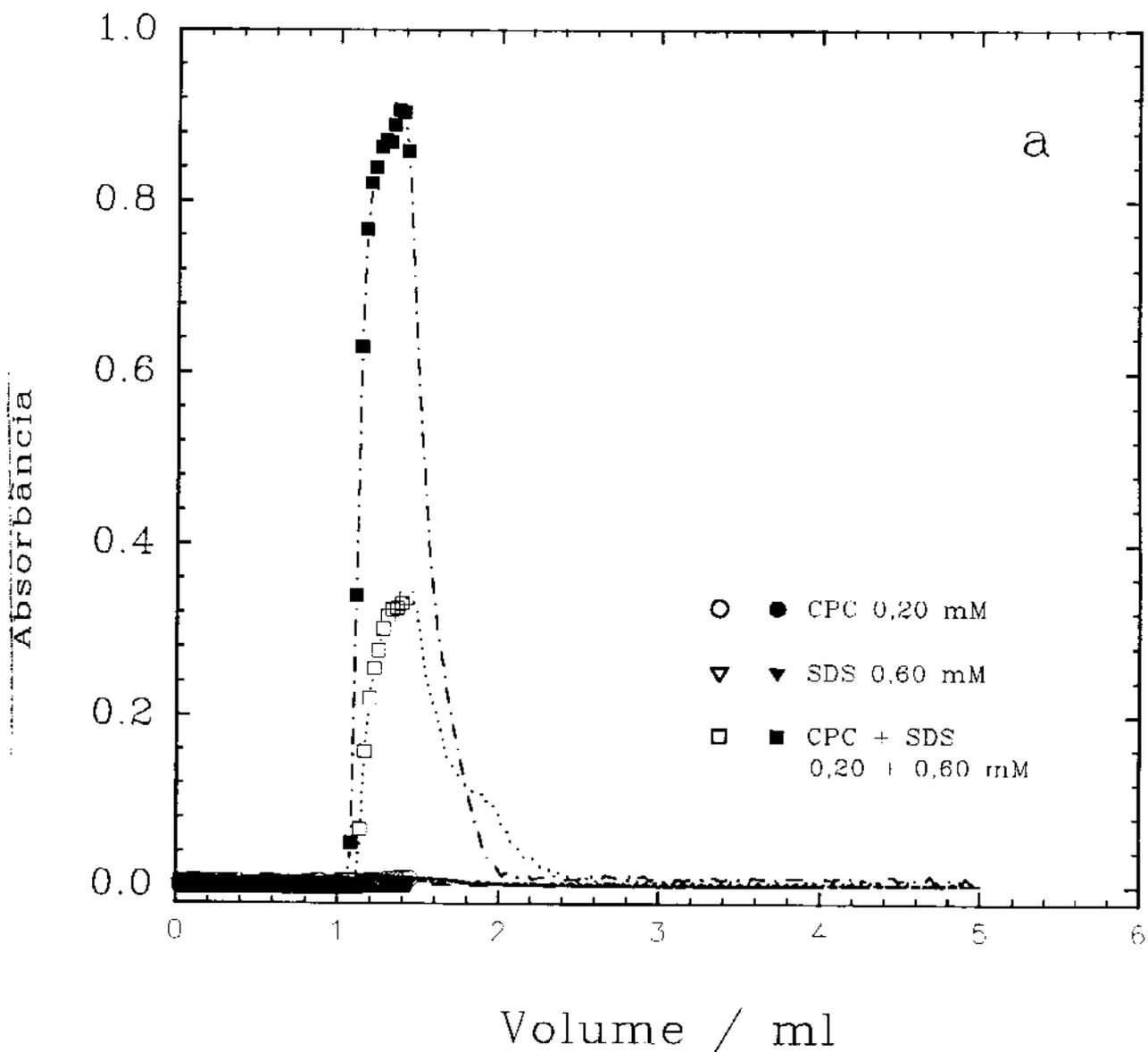


Fig. 38a - Detecção cromatográfica (fotometria UV-280 nm) de pulso de 500  $\mu$ l de CPC (0,20 mM), SDS (0,60 mM) e mistura CPC/SDS (0,20/0,60 mM). Os símbolos abertos indicam a zona de tensoativo injetada e os símbolos fechados mostram a mesma zona após passar através do leito contendo cerca de  $20,00 \pm 0,01$  mg de resina (Lewatit S-100) seca. Obs.: Nesta figura somente os pontos iniciais de cada curva estão indicados, para maior clareza.

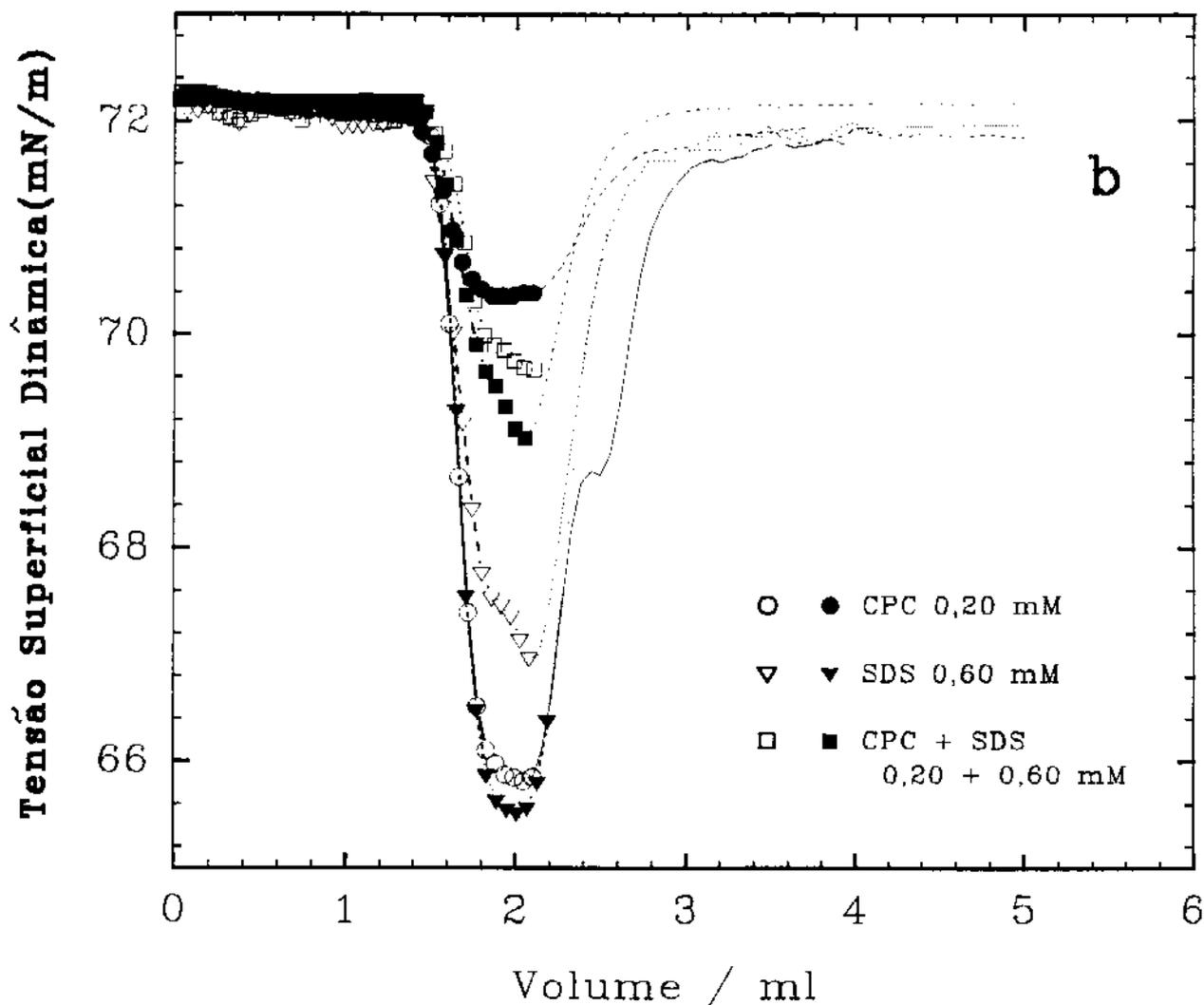


Fig. 38b - Detecção cromatográfica (fotometria UV 280 nm) de pulso de 500  $\mu$ l de CPC (0,20 mM), SDS (0,60 mM) e mistura CPC/SDS (0,20/0,60 mM). Os símbolos abertos indicam a zona de tensoativo injetada e os símbolos fechados mostram a mesma zona após passar através do leito contendo cerca de 20,00 $\pm$ 0,01 mg de resina (Lewatit S-100) seca. **Obs.:** Nesta figura somente os pontos iniciais de cada curva estão indicados, para maior clareza.

As curvas obtidas nas figs. 38a e 38b mostram que:

(1) a absorbância máxima atingida pela mistura CPC/SDS (0,2/0,6) é alta (0,34) na ausência de resina e na presença de adsorvente é ainda maior (0,92). Como SDS sozinho não absorve na região UV, isso deve ser devido à turbidez associada à formação de complexos insolúveis SDS+CPC. Na presença de resina, os agregados tornam-se ainda maiores.

(2) há adsorção de aproximadamente 80% de CPC pela resina, evidenciada pela redução nas áreas dos picos na ausência e na presença de adsorvente, pelos dois métodos de detecção;

(3) a zona de SDS apresenta tensão superficial dinâmica menor na presença da resina do que na ausência dela. Este resultado não pode ser atribuído apenas à adsorção de SDS. Uma hipótese que pode explicá-lo é a hidrólise de SDS a álcool dodecílico, que abaixa muito a tensão superficial de SDS (05), ou ainda pode estar ocorrendo adsorção de SDS na resina, deixando uma maior quantidade relativa de álcool no meio. Os cromatogramas obtidos pelos dois detectores são qualitativamente consistentes entre si.

(4) os valores de  $\gamma$  obtidos pelas injeções da mistura de CPC 0,2 e SDS 0,6 mM são menores após a passagem do "pulso" da mistura pela resina do que na ausência dela, pelos dois sistemas de detecção.

Como era de se esperar, surfactantes catiônicos geralmente formam complexos insolúveis em água com tensoativo aniônico e podem perder suas propriedades tensoativas (05). Na mistura utilizada neste experimento, observamos o aparecimento de turbidez indicativa da presença de complexos insolúveis formados pela mistura de CPC e SDS.

A análise desta mistura é mais complicada, pois neste caso pode até haver a formação de partículas de gel ou coacervatos. O espalhamento de luz por estas partículas pode causar grandes erros na medida da absorbância. O

espalhamento depende do tamanho das partículas e portanto pode provocar respostas que não têm correlação direta com a concentração total de detergente em solução.

### **3.2.2 - Adsorção de CPC (0,60 mM)/ SDS (0,20 mM) em Lewatit S-100.**

Os resultados obtidos pela injeção dos surfactantes CPC e SDS e sua mistura sobre o leito de Lewatit S-100 usando as duas técnicas se encontram na Fig.39a e 39b.

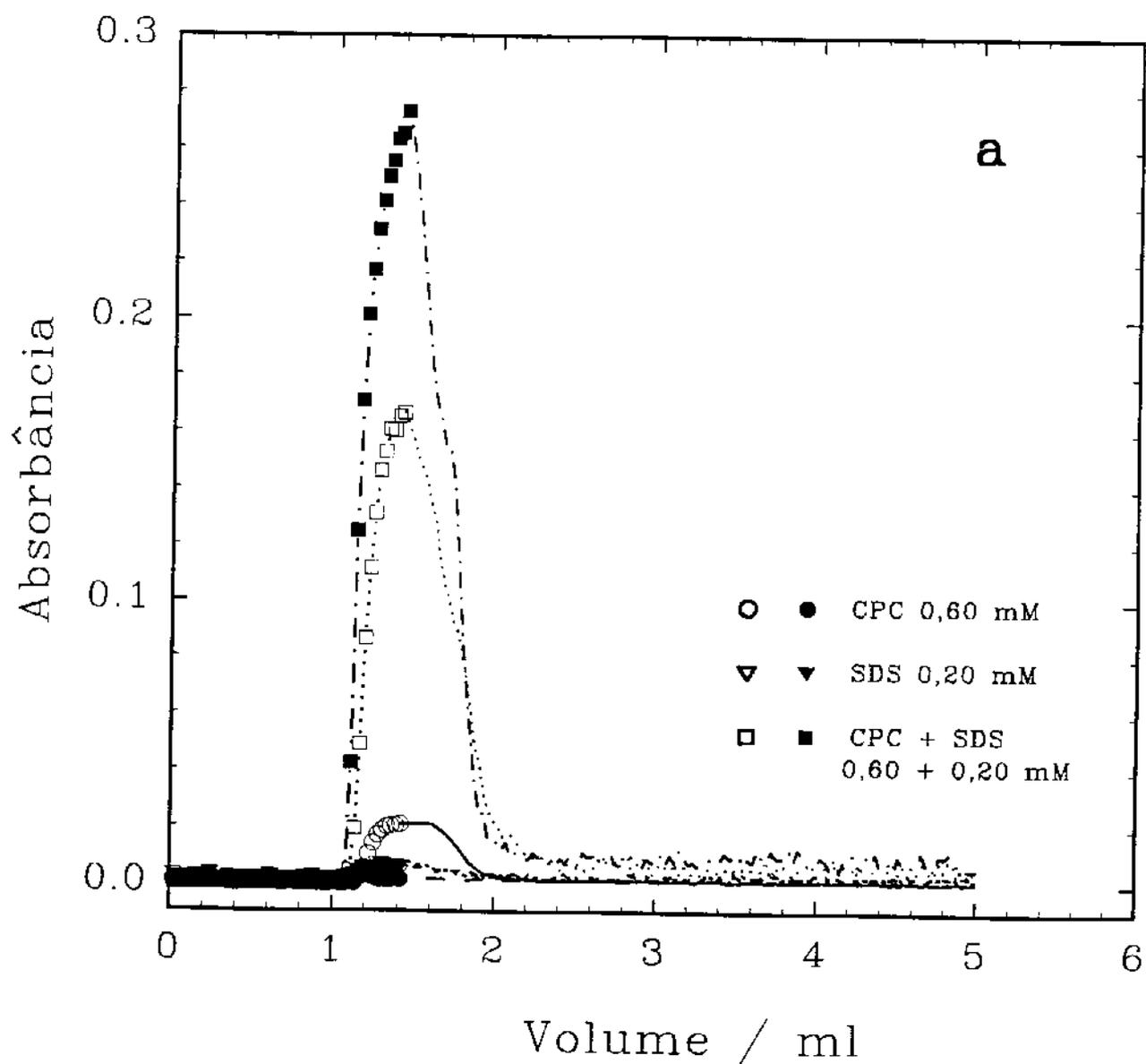


Fig. 39a - Detecção cromatográfica (fotometria UV-280 nm) de pulso de 500  $\mu$ l de CPC (0,60 mM), SDS (0,20 mM) e mistura CPC/SDS (0,60/0,20 mM). Os símbolos abertos indicam a zona de tensoativo injetada e os símbolos fechados mostram a mesma zona após passar através do leito contendo cerca de  $20,00 \pm 0,01$  mg de resina (Lewatit S-100) seca. Obs.: Nesta figura somente os pontos iniciais de cada curva estão indicados, para maior clareza.

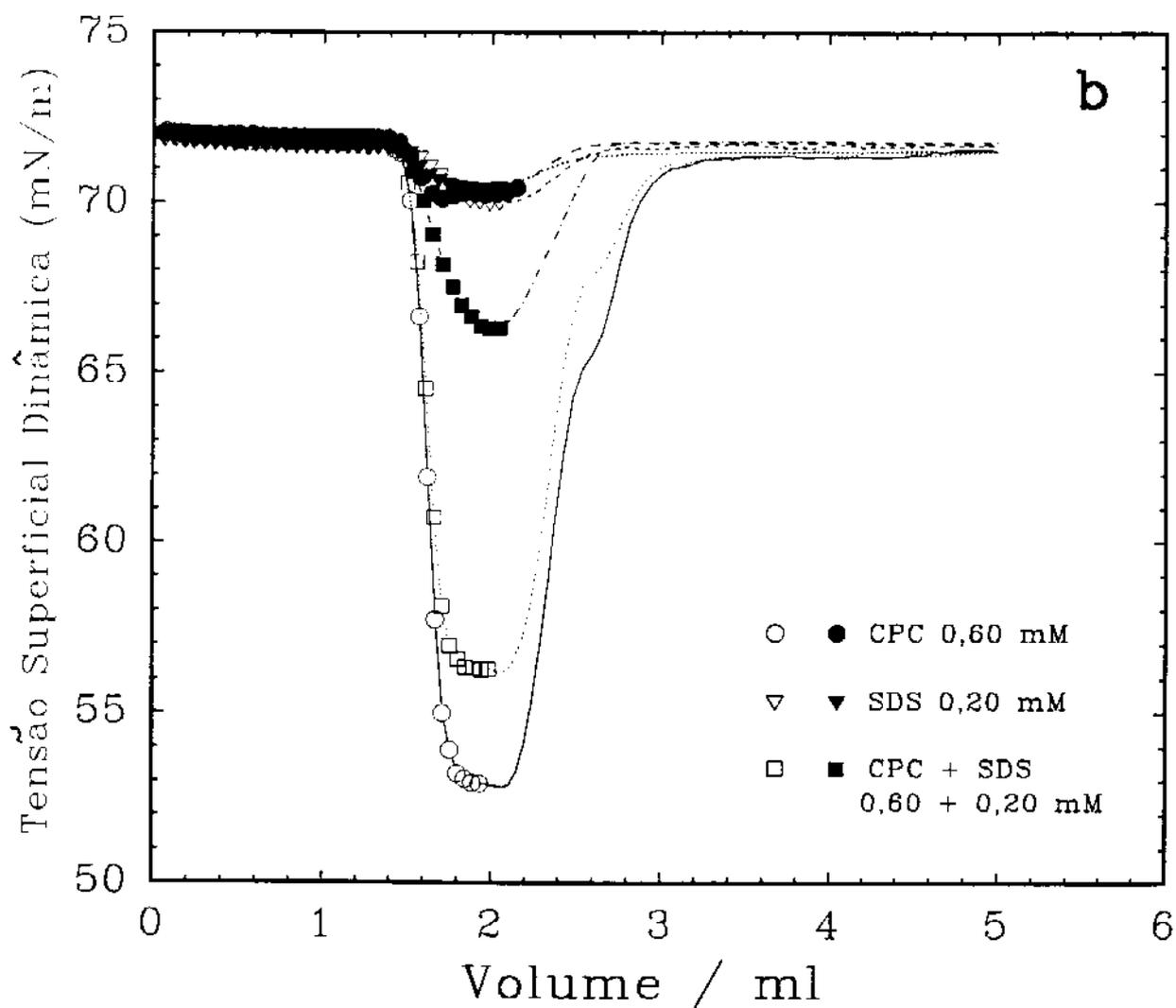


Fig. 39b - Detecção cromatográfica (fotometria UV 280 nm) de pulso de 500  $\mu$ l de CPC (0,60 mM), SDS (0,20 mM) e mistura CPC/SDS (0,60/0,20 mM). Os símbolos abertos indicam a zona de tensoativo injetada e os símbolos fechados mostram a mesma zona após passar através do leito contendo cerca de  $20,00 \pm 0,01$  mg de resina (Lewatit S-100) seca. **Obs.:** Nesta figura somente os pontos iniciais de cada curva estão indicados para maior clareza.

As curvas apresentadas nas figs. 39a e 39b sugerem que:

(1) CPC é quase totalmente (cerca de 85%) adsorvido pela resina;

(2) SDS é adsorvido pela resina em pequena quantidade (estimada em cerca de 1%). Observamos a evidência disto pela pequena redução da área do cromatograma após a passagem do tensoativo pela resina, em comparação com a área do pico na ausência do adsorvente.

Dados obtidos pela injeção da mistura CPC/SDS 0,6/0,2 no leito da resina, usando medidas tensiométricas indicam que:

(1) as absorbâncias obtidas na ausência da resina são menores que aquelas observadas no caso anterior. A diferença entre as medidas obtidas na ausência e na presença de resina é também menor. Comparando as duas (fig. 38a e 39a), concluímos que a turbidez é maior quando a relação SDS/CPC é maior; isto explica porque a turbidez aumenta nos dois casos, quando a mistura passa pela resina, pois quando CPC diminui (por adsorção) aumenta a relação SDS/CPC;

(2) a tensão superficial dinâmica da zona da mistura injetada na ausência de resina, apresenta valores intermediários aos de  $\gamma_d$  de suas soluções individuais. Neste caso a  $\gamma_d$  da mistura CPC/SDS (0,6/0,2) é maior que a tensão superficial dinâmica de CPC. Isto indica que há complexação de CPC, porém de maneira menos acentuada do que no caso da mistura CPC/SDS 0,2/0,6 mM. Este resultado sugere que o número de complexos insolúveis formados seja menor e conseqüentemente existe quantidade maior de CPC em solução (disponível para adsorção), quando a mistura passa pela resina. Um indicativo desta suposição, pode ser vista ao compararmos os resultados obtidos por medidas fotométricas (fig. 38a e 39a), uma vez que o sinal em absorbância é maior para o caso da mistura CPC/SDS 0,2/0,6mM.

Comparando os resultados apresentados nas figs. 37, 38 e 39 obtidos pelos dois métodos de determinação de surfactantes, podemos afirmar que o método tensiométrico apresenta maior sensibilidade que o fotométrico.

A determinação da quantidade de CPC adsorvido ( $\mu\text{mol}$ ) através da medida da área do cromatograma [concentração(mM) vs. volume (ml)] utilizando medidas tensiométricas e fotométricas foi efetuada em duplicata. Estas medidas apresentaram desvios médios relativos de 5% e 5,5% respectivamente. As medidas de tensão superficial das soluções dos tensoativos tem um desvio médio relativo de 1,5%.

As vantagens do método TSDMG são: rapidez (15 minutos no fluxo de 0,3 ml/min), sensibilidade (50 nmol de CPC e de Triton X-100) e precisão na determinação da quantidade de tensoativo ( $\pm 1,5\%$ ).

O método TSDMG pode ser aplicado na determinação de soluções de concentrações de tensoativos abaixo da c.m.c. Em concentrações próximas à c.m.c. a frequência de queda das gotas é alta e isto indica que o tempo de formação de cada gota é muito curto. Nestas condições, a balança não se estabiliza e conseqüentemente não é possível registrar o número de pontos necessários para efetuar a regressão e determinar as massas no tempo desejado. Esta foi a única limitação encontrada neste método. Além disso, acima da c.m.c. a tensão superficial é praticamente independente da concentração do tensoativo.

*Capítulo V*

**CONCLUSÕES**

As conclusões gerais desta tese se encontram a seguir.

1. Foi desenvolvido um detector tensiométrico (TSDMG) para operar em linha numa corrente de líquido. Este detector foi acoplado a um cromatógrafo líquido de média pressão (com detector fotométrico) o que permitiu a determinação de tensoativos por ambos os métodos, na mesma corrente de líquido;

2. As medidas de  $\gamma_{dinâmica}$  para soluções de Triton X-100 em distintas concentrações obtidas por TSDMG, apresentaram valores (com desvio de  $\pm 1,5$  %) próximos aos resultados na literatura (obtidos pelo método da gota pendente associado a digitalização de imagem de vídeo). A maior diferença (10%) que foi observada (entre os dois métodos) está na faixa de concentração de 0,046 a 0,12.

3. A cinética de sorção de CPC sobre Lewatit S-100 mostrou um comportamento inédito em estudos de sorção de soluções em superfícies sólidas, que é a sua associação à fratura das partículas de resina. Nos ensaios estáticos (com duração temporal de 20 a 30 horas) os valores do grau de recobrimento da resina atingiram a unidade nas concentrações (2,0 e 4,0 mM) e temperatura (45°C) mais elevadas usadas neste trabalho.

4. A determinação da adsorção dinâmica [em ensaios de curta duração temporal, (da ordem de grandeza de 100 s)], por fotometria e tensiometria apresentou concordância melhor que 1%. Nestes experimentos os valores do grau de recobrimento foram da ordem de apenas  $10^{-3}$ .

5. A aplicação do método TSDMG permitiu detectar quantidades de CPC e Triton X-100 da ordem de 50 nmol, presentes em misturas. Portanto trata-se de um método rápido, dotado de grande sensibilidade e precisão.

*Capítulo VI*

**REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

(01) **BECHER, P.** *Dictionary of Colloid and Surface Science*; Marcel Dekker:New York, **1990**; p. 1,3.

(02) **CROSS, J. Ed.**, *Anionic Surfactants- Chemical Analysis, Surfactant Science Series*; Vol.8; Marcel Dekker: New York , **1977**; p. xiii.

(03) **LLENADO, R. A. and JAMIESON, R. A.** "Surfactants"; *Anal. Chem*, **1981**, 53, 174R.

(04) **ATTWOOD, D. and FLORENCE, A. T.** *Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, 2nd ed.; Chapman and Hall:New York, **1985**; chapter 1.

(05) **PORTER, M. R.** *Handbook of Surfactants*; Chapman & Hall: New York, **1991**; Chapters 2, 4, 8.

(06) **LEE, B.-H., CHRISTIAN, S. D., TUCKER, E. E. and SCAMEHORN, J. F.** "Solubilization of Mono- and Dichlorophenols by Hexadecylpyridinium Chloride Micelles. Effects of Substituent Groups", *Langmuir*, **1990**, 6, 230.

(07) **HOUGH, D. B. and RENDALL, H. M.** In *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*; Parfitt, G. D.; Rochester, C. H. Eds.; Academic Press: New York, **1983**; Chapter 6,.

(08) **ADAMSON, A. W.**, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1990**; chapters I, IV.

- (09) **CLARK, N. AND WILSON, D. J.**, *Foam Flotation: Theory and Applications*; Marcel Dekker: New York, **1983**.
- (10) **SONNATAG, N. O. V.** in *Surfactants in Chemical/ Process Engineering*, Surfactant Science Series, Vol 28, Wasan, D. T., Ginn, M. E. and Shah, D. O. Eds., Marcel Dekker, Inc. New York, **1988**; chapter 7.
- (11) **CROUCHER, M. D.** In *Surfactants in Emerging Technologies*, Surfactant Science Series, vol. 26; Rosen, M. J. Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1987, chapter 1.
- (12) **KWOK, W.; NASR-EL-DIN, H. A., HAYES, R. E. and SETHI, D.** "Static and Dynamic Adsorption of a Non-Ionic Surfactant on Berea Sandstone", *Colloids Surf.* **1993**, 78, 193.
- (13) **SOMASUNDARAN, P. and FUERSTENAU, D. W.** "Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface, *J. Phys Chem.* **1966**, 70, 90.
- (14) **COUZIS, A. and GULARI, E.** "Adsorption of Sodium Laurate Its Aqueous Solution onto an Alumina Surface. A Dynamic Study of the Surface-Surfactant Interaction Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Langmuir*, **1993**, 9, 3414.
- (15) **CHEREMISINOFF, N. P.** *Applied Fluid Flow Measurement*; Marcel Dekker: New York, **1979**; chapter 1.

- (16) **JAMES A.** In *Pollution, Causes, Effects & Control*, 2nd ed.; Harrison, R. M., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge; **1992**; Chapter 4.
- (17) **FRISCH, H. L. and MYSELS, K.** "Diffusion-Controlled Adsorption. Concentration Kinetics, Ideal Isotherms, and Some Applications", *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 3988.
- (18) **ZHU, B-Y and GU, T.** "Surfactant Adsorption at Solid-Liquid Interfaces" *Advances in Colloid and Interface Science*, **1991**, *37*, 1.
- (19) **HANNA, H. S. and SOMASUNDARAN, P.** "Equilibration of Kaolinite in Aqueous Inorganic and Surfactant Solution", *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, *70*, 181.
- (20) **RATHMAN, J. F. and SCAMEHORN, J. F.** "Counterion Binding on Mixed Micelles", *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5807.
- (21) **SCAMEHORN, J. F.; SCHECTER, R. S. and WADE, W. H.** "Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions. I: Isomerically Pure Anionic Surfactants", *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*, 463.
- (22) **SCAMEHORN, J. F.; SCHECTER, R. S. and WADE, W. H.** "Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions II: Binary Mixtures of Anionic Surfactants" *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, *85*, 479.
- (23) **SCAMEHORN, J. F.; SCHECTER, R. S. and WADE, W. H.** "Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions. III. Binary

Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants", *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, *85*, 493.

(24) **TIMMONS, C. O. and ZISMAN, W. A.** "Investigation of Fatty Acid Monolayers on Metals by Contact Potential Measurements", *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 984.

(25) **TOMPKINS, H. G. and ALLARA, D. L.** "The Study of the Gas-Solid Interaction of Acetic Acid with a Cuprous Oxide Surface Using Reflection-Absorption Spectroscopy" *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, *49*, 410.

(26) **GOLDEN, W. G.; SNYDER, C. D. and SMITH, B.** "Infrared Reflection-Absorption Spectra of Ordered and Disordered Arachidate Monolayers on Alumina", *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 4675.

(27) **ALLARA, D. L. and NUZZO, R. G.** "Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface", *Langmuir*, **1985**, *1*, 52.

(28) **MALBREL, C. A.; SOMASUNDARAN, P.; and TURRO, N. J.** *In Situ* Kinetic Measurement of Surfactant Adsorption on Colloidal Alumina using ESR Spectroscopy", *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, *137*, 600.

(29) **KUNG, K. S. and HAYES, K. F.** "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide and Cetylpyridinium Chloride on Silica", *Langmuir* **1993**, *9*, 263.

- (30) **TROMPETTE, J. L. ; ZAJAC, J.; KEH, E. and PARTYKA, S.** "Scanning of the Cationic Surfactant Adsorption on a Hydrophilic Silica Surface at Low Surface Coverages", *Langmuir*, **1994**, *10*, 812.
- (31) **DICK, S. G., FUERSTENAU, D. W. and HEALY, T. W.** "Adsorption of Alkylbenzene Sulfonate (A.B.S.) Surfactants at the Alumina-Water Interface", *J. Colloid Interface Sci.*, **1971**, *37*, 595.
- (32) **BARTELL, F. E., THOMAS, T. L. and FU, Y, J.** "Thermodynamics of Adsorption From Solution. IV-Temperature Dependence of Adsorption", *Phys. Chem.*, **1951**, *55*, 1456.
- (33) **CORKILL, J. M., GOODMAN, J. F. and TATE, J. R.** "Adsorption of Non-ionic Surface-active Agents at the Grafon/Solution Interface", *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, *62*, 979.
- (34) **MAST, R. C. and BENJAMIN, L.** "Sorption of Dimethyldodecylphosphine Oxide by Cotton, Nylon, Rayon and Selected Particulate Substrates", *J. Colloid Interface Sci.*, **1969**, *31*, 31.
- (35) **LIBERTI, L. and PASSINO, R.** In *Ion Exchange and Solvent Extraction*,; Marinsky, J. A. and Marcus, Y. Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1985**; chapter 3.
- (36) **HELFFERICH, F.** *Ion Exchange*; McGraw Hill Book Company, Inc.: New York, **1962**; chapters 2, 4.

- (37) **MARINSKY, J. A. and MARCUS, Y.** Eds.; *Ion Exchange and Solvent Extraction*; Marcel Dekker, Inc.:New York, **1985**; chapter 3.
- (38) **SAMSONOV, G. V.** *Ion-Exchange Sorption and Preparative Chromatography of Biologically Active Molecules*; Consultants Bureau:New York, **1986**; chapter .
- (39) **SASAKI, M., YASUNAGA, T. and TATSUMOTO, N.** In *Surfactant Solutions - New Methods of Investigation*. Surfactant Science Series, Vol. 22, Zana, R. Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, **1987**; chapter 8.
- (40) **SASAKI, M., YASUNAGA, T. NOGUCHI, T. and HIROKAWA, S.** In *Surfactant Solutions - New Methods of Investigation*. Surfactant Science Series, Vol. 22, Zana, R. Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, **1987**; chapter 8.
- (41) **MIYAMOTO, S. and TAGAWA, M.,** In *Surfactant Solutions - New Methods of Investigation*. Surfactant Science Series, Vol. 22, Zana, R. Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, **1987**; chapter 8.
- (42) *Handbook of Chemistry and Physics*, 66<sup>th</sup> Edition, **1985-1986**, CRC Press, Inc. Florida, F-32.
- (43) **VOYUTSKY, S.** *Colloid Chemistry*; Mir Publishers: Moscow, **1978**; Chapter 5.

(44) **MILNER, S. R.** *Philos. Mag.* **13**, 96 (1907) *apud* "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions 1. Diffusion-Convective Controlled Adsorption" FILIPPOV, L. K. *J. Colloids Interface Sci.*, **1994**, 163, 49.

(45) **LOTTERMOSER, A., BAUMGURET, B.**, "The Influence of Atmospheric Carbonic Acid upon the Surface Tension", *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, 31, 200.

(46) **LANGMUIR, I., and SCHAEFER, V. J.**, "The Effect of Dissolved Salts on Insoluble Monolayers", *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 2400.

(47) **TARTAR, H. V., SIVERTZ, V. and REITMEIER, R. E.**, "The Surface Tension of Aqueous Solutions of Some Paraffin Chain Colloidal Electrolytes Including a Comparison of the Capillary Rise and Sessile Bubble Methods of Measurement", *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 2375.

(48) **WARD, A. F. G. and TORDAI, L.**; "Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions. I. The Role of Diffusion in Time-Effects", *J. Chem. Phys.*, **1946**, 14, 453.

(49) **SUTHERLAND, K.**, *Aust. J. Sci. Res., Ser. A5*, 683, **1952** *apud* "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions 1. Diffusion-Convective Controlled Adsorption" FILIPPOV, L. K. *J. Colloids Interface Sci.*, **1994**, 163, 49.

(50) **HANSEN, R. S.** "The Theory of Diffusion Controlled Absorption Kinetics with Accompanying Evaporation", *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 637.

- (51) **HANSEN, R. S.**, "Diffusion and the Kinetics of Adsorption of Aliphatic Acids and Alcohols at the Water-air Interface", *J. Colloid Sci.* **1961**, *16*, 549.
- (52) **BENDURE, R. L.** "Dynamic Surface Tension Determination with the Maximum Bubble Pressure Method", *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *35*, 238.
- (53) **van den BOGAERT, R. and JOOS, P.**, "Dynamic Surface Tensions of Sodium Myristate Solutions", *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 2244.
- (54) **van den BOGAERT, R. and JOOS, P.**, "Diffusion-Controlled Adsorption Kinetics for a Mixtures of Surface Active Agents at the Solution-Air Interface", *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 190.
- (55) **JOOS, P. and RILLAERTS, E.**, "Theory on the Determination of the Dynamic Surface Tension with the Drop Volume and Maximum Bubble Pressure Methods", *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, *79*, 96.
- (56) **RILLAERTS, E., JOOS, P.**, "Rate of Demicellization from the Dynamic Surface Tensions of Micellar Solutions", *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3471.
- (57) **BORWANDKAR, R. P.** in "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions 1. Diffusion-Convective Controlled Adsorption" **FILIPPOV, L. K.** *J. Colloids Interface Sci.*, **1994**, *163*, 49.
- (58) **van HAVENBERGH, R. and JOOS, P.** "The Dynamic Surface Tension in a Free Falling Film", *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *95*, 172.

- (59) **JHO, C. and BURKE, R.**, "Drops Weight Technique for the Measurement of Dynamic Tension", *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, *95*, 61.
- (60) **van HUNSEL, J. and JOOS, P.**, " Adsorption Kinetics at the Oil/Water Interface", *Colloids Surf.* **1987**, *24*, 139.
- (61) **HUA, X. Y. and ROSEN, M. J.**, "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions. I. Basic Parameters", *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 652.
- (62) **HUA, X. Y. and ROSEN, M. J.**, "Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions. 3. Some Effects of Molecular Structure and Environment", *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, *141*, 652.
- (63) **JOOS, P. FANG, J. P. and SERRIEN, G.**, "'Comments on Some Dynamic Surface Tension Measurements by the Dynamic Bubble Pressure Method", *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 144.
- (64) **van den TEMPEL, M. and LUCASSEN-REYNDERS, E. H.** In "A Simple for Diffusion-Controlled Adsorption at an Air/Water Interface", Jiang, Q, and Chiew Y. C., *Langmuir*, **1993**, *9* , 273.
- (65) **KUZ, D. A.**, "The Aging of a Liquid Drop", *Langmuir* **1993**, *9*, 3724.
- (66) **HENDERSON, D. C. and MICALE, F. J.** "Dynamic Surface Tensions Measurement with the Drop Mass Technique", *J. Colloid Interface Sci* **1993**, *158*, 289

(67) **HARKINS, W. D. and BROWN, F. E.** "The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy) and the Weight of Failing Drops: The Surface Tension of Water and Benzene by the Capillary Height Method", *J. Am. Chem. Soc.*; **1919**, *41*; 499 .

(68) **McGEE, R.** In *Interfacial Phenomena* 2<sup>nd</sup> Ed.; Davies, J. T. and Rideal, E. K. ; Academic Press: New York; **1963**, chapter 4.

(69) **DEFAY, R. and PÉTRÉ, G.** In *Surface and Colloid Science*; Matijevic, E., Ed. Vol. 3; Wiley-Interscience: New York, **1971**; chapter 1.

(70) **NEW, R.** In *Anionic Surfactants - Chemical Analysis*, Surfactant Science Series Vol. 8, Cross, J. Ed.; Marcel Dekker: New York **1977**; chapter 1.

(71) **HEMPEL, H. and KIRSCHNEK, H.** In *Anionic Surfactants - Chemical Analysis*, Surfactant Science Series Vol. 8, Cross, J. Ed.; Marcel Dekker: New York **1977**, chapter 1.

(72) **WICKBOLD, R.** In *Anionic Surfactants - Chemical Analysis*, Surfactant Science Series Vol. 8, Cross, J. Ed.; Marcel Dekker: New York **1977**; chapter 1.

(73) **WICKBOLD, R.** In *Cationic Surfactants*, Surfactant Science Series Vol 4, Jungermann, E. Ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, **1970**; chapter 13.

(74) **BLUMER, N.** In *Cationic Surfactants*, Surfactant Science Series Vol 4, Jungermann, E. Ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, **1970**; chapter 13.

(75) **ROSEN, M. J.** In *Cationic Surfactants*, Surfactant Science Series Vol 4, Jungermann, E. Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, **1970**; chapter 13.

(76) **MEYER, R. C. and TAKAHASHI, L. T.** "Analysis of Cetylpyridinium in the Polysaccharide, Chondroitin Sulfate, via High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, **1983**, 280, 159.

(77) **ELFAKIR, C.** "Optimization of High-Performance Liquid Chromatographic Analysis with UV Detection; Light-Scattering Detection to Establish the Coelution of UV - and Non-UV-Adsorbing Constituents; " *J. Chromatogr.* **1990**, 513, 354.

(78) **BIDLINGMEYER, B. A. and WARREN Jr., F. V.** "Effect of Ionic Strength on Retention and Detector Response in Reversed- Phase Ion Pair Liquid Chromatography with Ultraviolet-Absorbing Ion Interaction Reagents", *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 2351.

(79) **BERTHOLD, A. GIRARD, I. and GONNET, C.** In *Ordered Media in Chemical Separations*, Hinze, W. L. and Armstrong, D. W. Eds.; ACS Symposium Series 343, American Chemical Society: Washington, DC. **1987**; Chapter 5.

(80) **WHEATON, R. M. and SEAMSTER, A. H.** in *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology*, Khym, J. X.; Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, **1974**; chapter 1.

(81) **SAMUELSON, O.** In *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology*, Khym, J. X.; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs:New Jersey, **1974**; chapter 1.

(82) **WALTON, H. F.** In *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology*, Khym, J. X.; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs: New Jersey, **1974**; chapter 1.

(83) **KITCHENER, J. A.** In *Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology*, Khym, J. X.; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs: New Jersey, **1974**; chapter 1.

(84) **GREGOR, H. P.** "Gibbs-Donnan Equilibria in Ion Exchange Resin Systems", *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 642.

(85) **PEPPER, K. W.** In *Ion Exchange*; Helfferich, F.; McGraw Hill Book Company, Inc.: New York, **1962**; chapter 5.

(86) **CALMON, C.** "Application of Volume Change Characteristics of a Sulfonated Low Cross-Linked Styrene Resin", *Anal. Chem.*, **1952**, 24, 1456.

(87) **HOWE, P. G. and KITCHENER, J. A.** In *Ion Exchange*; Helfferich, F.; McGraw Hill Book Company, Inc.: New York, **1962**; chapter 5.

(88) **ENGEL, L., KLINGELE, H., EHRENSTEIN, G. W. and SCHAPER, H.** "An Atlas of Polymer Damage", Prentice-Hall, Inc.:Englewood Cliffs: New Jersey, **1981**; chapter 3.

- (89) **ADDRESS, E. H.**, In "The Physics of Glass Polymers", Haward, R. N. Ed. John Wiley: New York, **1973**; chapter 7.
- (90) **RODRIGUEZ, F.** *Principles of Polymer Systems*, 2nd. Ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, **1982**; Chapter 3.
- (91) **ALGER, M. S. M.** *Polymer Science Dictionary*, Elsevier Applied Science, **1989**.
- (92) *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc.:New York, **1990**; 420.
- (93) **ELIAS, H-G.**, *Macromolecules 2 - Synthesis, Materials and Technology*, 2nd. Ed., Plenum Press, New York., **1984**; chapter 35.
- (94) **SHARMA, S. C. and FORT Jr., T.** "Adsorption from Solution via Continuous Flow Frontal Analysis Solid Liquid-Liquid Chromatography", *J. Colloid Interface Sci*, **1973**, 43, 36.
- (95) **SCHENK, G. H., HAHN, R. N. and KARTKOPF, A. V.** *Quantitative Analytical Chemistry, Principles and Life Science Applications*, Allyn and Bacon, Inc, 2nd Ed., **1978**, Boston, Chapter 6.
- (96) **FISHER, S. and KUNIN, R.** , "Routine Exchange Capacity Determination Determinations of Ion Exchange Resins", *Anal. Chem.* **1955**, 27, 1191.

- (97) **LIN, S-Y. McKEIGUE, K and MALDERELLI, C.** "Diffusion-Controlled Surfactant Adsorption Studied by Pendant Drop Digitalization", *AIChE Journal*, **1990**, 36, 1785.
- (98) **AMORIM, E., GALEMBECK, F. and KLEINKE, M. U.** "Cetylpyridinium Chloride Sorption in an Ion-Exchange Resin. The Case of Sorption Kinetics Associated to Polymer Fracture", *Langmuir*. (Aceito p/publicação em 10/01/95.)
- (99) **SCHLÖGL, R.** In *Ion Exchange*; Helfferich, F.; McGraw Hill Book Company, Inc., New York, **1962**; chapter 6.
- (100) **BOYD, G. E. and SOLDANO, B. A.** "Self-Diffusion of Cations in and through Sulfonated Polystyrene Cation-Exchange Polymers", *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 75, 6091.
- (101) **SOLDANO, B. A. and BOYD, G. E.** "Self-Diffusion of Anion in Strong-base Anion Exchanger", *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6099.
- (102) **HUANG, Z. and GU, T.** "Mixed Adsorption of Nonionic and Surfactants on Silica and Methylated Silica Gel", *Colloids and Surfaces*, **1987**, 28, 159.