

UNESP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Química de Araraquara

**FORMAÇÃO DE HIDROGEL: INTERAÇÃO POLÍMERO-
SURFACTANTE-ARGILA**

Araraquara

2010

Reinaldo Magri

**FORMAÇÃO DE HIDROGEL: INTERAÇÃO POLÍMERO-
SURFACTANTE-ARGILA**

Tese apresentada ao Instituto de
Química de Araraquara para
obtenção do título de doutor em
Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani

Co-orientadora: Profa. Dra. Iêda Aparecida Pastre

Araraquara

2010

REINALDO MAGRI

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 04 de fevereiro de 2010.

BANCA EXAMINADORA



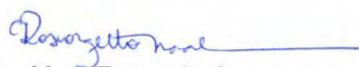
Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni (Orientador)
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, São José do Rio Preto



Prof. Dr. Ossamu Hojo
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Drª Cecília Cristina Marques dos Santos
Instituto Adolfo Lutz – IAL, São José do Rio Preto



Profª Drª Rose Mary Zumstein Georgetto Naal
Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP, Ribeirão Preto



Profª Drª Rose Maria Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: Reinaldo Magri
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Três Fronteiras
- 1.4. Estado civil: casado
- 1.5. Filiação: Pai: Lázaro Magri
Mãe: Iclede Laudate Magri
- 1.6. Profissão: Professor
- 1.7. Documento de Identidade: 7 794 431
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física (CIC): 002 520 238 - 38
- 1.9. Endereço: Av Nadima Damha, 2000 – Damha II
São José do Rio Preto /SP – CEP 15061-759 - Brasil

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Graduação em Licenciatura em Ciências - Habilitação em Química, concluído em 1976. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Campus de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil.
- 2.2. Mestrado em Química, concluído em 2005. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – IQ – Campus de Araraquara, São Paulo, Brasil.
- 2.3. Especialização em Química Instrumental, concluída em 2001. Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão de SJ Rio Preto, UNESP/FAPERP, Brasil.

3. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 3.1. XIV Encontro Regional Araraquara/Ribeirão Preto/São Carlos, 2003. (Encontro): Estudo espectroscópico de derivados anfilílicos do antraceno na presença de cátions metálicos.
- 3.2. XXXI CIP - Colóquio de Incentivo à Pesquisa - Limites entre Mito e Ciência, 2004. (Encontro): Estudo fotoquímico e fotofísico de sistemas constituídos por polímeros e argilas em suspensão.
- 3.3. 28ª Reunião Anual, 2005. (Congresso): Fotoquímica e fotofísica de antraceno e derivados em sistemas micro-heterogêneos.
- 3.4. WORKSHOP DE METROLOGIA E PESAGEM, IQ-UNESP/Campus de Araraquara, 24 de junho de 2005.
- 3.5. V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria/Poços de Caldas, 02 a 05 de abril de 2006:

Estudo térmico espectroscópico e eletroquímico de sistemas microestruturados swy-1-8hq e cu(ii)-swy-1-8hq.

3.6. PARTICIPAÇÃO COMO INTEGRANTE DA COMISSÃO CIENTÍFICA do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimétrica, Poços de Caldas, realizado no período de 02 a 05 abril de 2006.

3.7. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/Águas de Lindóia, 15 a 19 de abril de 2007: Comportamento condutométrico de suspensões argila-composto orgânico e argila íons metálicos.

“Mais do que máquinas, precisamos de humanidade.
Mais do que inteligência, precisamos de afeição e
doçura. Sem essas virtudes, a vida será de
violência e tudo será perdido”.

Charles Chaplin

Homens sisudos tiveram que recorrer a deuses, demônios e heróis para justificar tudo aquilo que viam e não conseguiam entender. Hoje, criamos entidades teóricas que, talvez, algum dia sejam vistas com o mesmo ar de troça pelos nossos descendentes.

"De qualquer modo, a necessidade fez com que os homens desenvolvessem algum controle da Natureza: fundiram metais, construíram navios, produziram ferramentas e lançaram-se a transformar o meio hostil que os cercavam num habitat à altura de suas necessidades."

Diamantino Fernandes Trindade, Marcio Pugliesi

DEDICATÓRIA

Algumas pessoas acompanharam as etapas deste trabalho e torceram pelo seu desenvolvimento e a sua concretização. Dentre elas, destaco minha esposa e companheira e meu filho que me doaram muitos e importantes momentos para que eu pudesse realizá-lo.

À **Sueli** minha esposa, que sempre acreditou em mim, me dando forças para prosseguir.

Ao **Felipe** meu filho, de quem muitas vezes fiquei ausente, mas de quem sempre tive compreensão, carinho e motivos para ir em frente.

*Ao Prof. Dr. **Fernando Luis Fertoni**, meu orientador, que foi sempre compreensível, paciente e amigo.*

*Dedico em especial a Profa. Dra. **Iêda Aparecida Pastre** por todo o apoio concedido, o que facilitou muito essa jornada.
A você, sempre terei a agradecer...*

AGRADECIMENTOS

Aos Funcionários do Instituto de Química, principalmente as funcionárias da seção de Pós Graduação, Sandra, Célia Maria, Patrícia E Wennia, pelo atendimento sempre atencioso e amigo.

Às funcionárias da Biblioteca, pelo auxílio na busca da literatura e atenção despendida quando solicitados, em especial a você Cristina.

À Universidade Estadual Paulista – Julio de Mesquita Filho – IBILCE – São José do Rio Preto, pelos equipamentos utilizados.

Aos professores do Departamento de Química Analítica que colaboraram na realização desse trabalho.

À Rita, do Departamento de Química do IBILCE por ter estado sempre presente.

Ao meu amigo Moisés Augusto que comigo compartilhou várias etapas deste trabalho.

RESUMO

Argilas compreendem uma classe de sistemas micro-heterogêneos complexos e pouco empregados como substratos nos estudos de adsorção. Entretanto, a interação de surfactantes e polímeros com estes substratos em particular, tem sido objeto de averiguações devido a sua importância técnica e industrial. Uma importante propriedade das argilas é a sua capacidade de formar colóides quando dispersas em solução aquosa. Argilas sintéticas são estudadas na presença de surfactantes e polímeros solúveis em água, que em função da interação com a argila em determinada razão argila-polímero-surfactante apresentam propriedades de gel. Em muitos sistemas as argilas orgânicas têm demonstrado remover efetivamente de águas, compostos orgânicos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e íons metálicos, os quais são introduzidos no ambiente principalmente pela indústria química e de combustíveis fósseis. No presente trabalho investigou-se a interação de diversos surfactantes e polímeros com a superfície da argila bentonita tendo como objetivo a obtenção de um hidrogel. Os estudos foram realizados em duas etapas. A primeira refere-se ao estudo dos sistemas argila-polímero e argila-surfactante em suspensão buscando encontrar o melhor sistema para a formação do hidrogel e a segunda refere-se ao estudo da interação de diferentes cátions metálicos e compostos orgânicos apolares com o hidrogel. As suspensões, na primeira etapa, foram estudadas por meio da avaliação do comportamento espectrofotométrico do azul de metileno utilizado como molécula sonda, e também por medidas de tensão superficial e de condutividade. Estes estudos permitiram determinar que o melhor sistema para a obtenção do hidrogel é aquele constituído por bentonita e PVA e que a razão entre as massas do polímero polivinil álcool (PVA) e da argila bentonita igual a 0,25 resulta um sistema totalmente gelificado. Na segunda etapa os estudos foram conduzidos por meio da adição dos cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , e antraceno ao hidrogel e realizada a avaliação do material sólido (compósito) e do sobrenadante resultante da centrifugação do mesmo. O sobrenadante foi analisado por condutividade, espectroscopia na região do UV-visível, fluorescência e titulometria de complexação e o material sólido por análise térmica (TG e DTG), difratometria de raios X e espectroscopia na região do infravermelho. As análises de difratometria de raios X permitiram revelar que a adsorção do polímero pela bentonita resultou num aumento do espaçamento interbasal (d_{001}) de 12,80 Å na bentonita pura para 14,70 Å no hidrogel e que a presença do íon metálico contribui para o decréscimo desse espaçamento que passa 12,44 Å no hidrogel. As análises de espectroscopia na região do infravermelho confirmaram a substituição dos íons de sódio trocáveis da bentonita, pelo polímero (PVA) e evidenciaram as interações dos cátions metálicos adicionados e do polímero com a argila. Os dados da análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada confirmaram a interação do polímero com a superfície da bentonita e evidenciaram que a incorporação do íon metálico acarreta um aumento da concentração de água de hidratação e que a antecipação da decomposição térmica do PVA é influenciada pela presença dos cátions metálicos, sendo maior para Hg^{2+} e menor para o Pb^{2+} com uma antecipação de 95°C e 12°C, respectivamente. Pela fluorescência do antraceno verificou-se que a quantidade removida é de 4,45 mg de antraceno por grama do hidrogel. Pelas isotermas de adsorção verifica-se que a remoção dos cátions metálicos pelo hidrogel segue a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

ABSTRACT

Clays comprise a class of micro-heterogeneous complex and little used as substrates for adsorption. However, the interaction of surfactants and polymers with these substrates in particular, has been the subject of investigations due to its technical and industrial importance. An important property of clay is its ability to form colloids when dispersed in aqueous solution. Synthetic clays are studied in the presence of surfactants and water-soluble polymers, which due to the interaction with the clay in a given reason clay-surfactant-polymer gel have properties. In many systems the organic clays have been shown to effectively remove water, organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons and metal ions, which are introduced into the environment mainly by the chemical industry and fossil fuels. In the present study investigated the interaction between surfactants and polymers with the surface of bentonite clay with the objective of obtaining a hydrogel. The studies were conducted in two steps. The first refers to the study of clay-polymer systems and clay-surfactant in the suspension trying to find the best system for the formation of the hydrogel and the second refers to the study of the interaction of different metal ions and polar organic compounds with the hydrogel. The suspensions, the first step has been studied by means of the performance evaluation of the spectrophotometric methylene blue used as a probe molecule, and also measures surface tension and conductivity. These studies determine the best system for obtaining a hydrogel that is composed of bentonite and PVA and the mass ratio of polymer polyvinyl alcohol (PVA) and bentonite clay of 0.25 results in a system fully gelled. In the second stage studies were conducted by the addition of the metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and anthracene the hydrogel and performed the evaluation of solid material (composite) and the supernatant from the centrifugation of it. The supernatant was analyzed for conductivity, spectroscopy of the UV-visible, fluorescence and titration of complexation and solid material by thermal analysis (TG and DTG), X-ray diffraction and spectroscopy in the infrared region. The analysis of X-ray diffraction allowed to reveal that the adsorption of polymer modified bentonite resulted in increased interbasal spacing (d_{001}) of 12.80 Å in pure bentonite to 14.70 Å in the hydrogel and the presence of metal ion contributes to the decrease of the spacing is 12.44 Å in the hydrogel. Analysis of spectroscopy in the infrared region confirmed the replacement of exchangeable sodium ions in the clay by the polymer (PVA) and highlighted the interactions of metal ions added and the polymer clay. The data from thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetric confirmed the interaction of the polymer with the surface of bentonite and showed that the incorporation of metal ion leads to an increased concentration of water of hydration and the anticipation of thermal decomposition of PVA is influenced by the presence of cations metal, being higher for Hg^{2+} and lower for Pb^{2+} with a lead of 95° C and 12° C, respectively. The fluorescence of anthracene was found that the amount removed is 4.45 mg of anthracene per gram of hydrogel. For the adsorption isotherms shows that the removal of metal ions by the hydrogel follows the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

ABREVIATURAS

EDTA: ácido etilenodiaminotetracético

XAS: Espectroscopia de Absorção de Raio-X

SCMs: Modelos de complexação de superfície

t-o-t: tetraédrica – octaédrica – tetraédrica

CMC: Concentração micelar crítica

CTC: Capacidade de troca catiônica

PSS: poli (estireno sulfonato)

PVS: poli (vinil sulfonato)

PAA: poli (acrilato de sódio)

PVA: polivinil álcool

CPA: cloreto de poli (alilamina)

TX – 100: triton X 100

CTACl: cloreto de cetiltrimetil amônio

CPyCl: cloreto de cetilpiridínio

SDS: dodecil sulfato de sódio

AMH²⁺⁺: azul de metileno – espécie diprotonada

(AMH⁺)_n: azul de metileno – espécie agregado

R_{SA}: razão surfactante argila

R_{PA}: razão polímero argila

DTA: Análise térmica diferencial

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

TG: Análise termogravimétrica

DTG: Termogravimétrica derivada

XRD: Difração de raios X

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação da produção de uma argila funcionalizada.....	23
Figura 2: a) Representação da formação das estruturas tetraédrica e octaédrica. b) Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.....	27
Figura 3. Esquema da estrutura de uma argila esmectita (montmorilonita).....	28
Figura 4. Idealização esquemática da estrutura das bentonitas 2:1.....	30
Figura 5. Representação esquemática das regiões de interesse de uma micela de surfactante iônico	41
Figura 6. Esquema ilustrando a adsorção de moléculas de polímeros neutros na superfície da argila.....	49
Figura 7. Esquema de interações polímero e suspensão de argila.....	56
Figura 8: Medida da condutividade em função da concentração de CTACI Em SWY-1 em vários tempos após a adição do surfactante à argila.....	62
Figura 9: a) Azul de metileno em água em função do pH. b) Azul de metileno em suspensão de bentonita.....	68
Figura 10: a) Absorvância da espécie (AMH_2^{++}) na suspensão bentonita-surfactante em função da concentração do surfactante utilizado: CTACI, CPyCl, TX-100 ou SDS, ($\lambda = 760$ nm). b) Absorvância da espécie (AMH^+) _n na suspensão bentonita-surfactante em função da concentração do surfactante utilizado: CTACI, CPyCl, TX-100 ou SDS, ($\lambda = 610$ nm).....	70
Figura 11: a) Efeito da adição de polímeros na absorvância da espécie AMH_2^{++} nos sistemas bentonita/polímero ($\lambda = 760$ nm). b) Efeito da adição do polímero na absorvância da espécie (AMH^+) _n nos sistemas bentonita-polímero, ($\lambda = 610$ nm)...	73
Figura 12. Condutividade diferencial ($\mu S_{\text{bentonita-surfactante}} - \mu S_{\text{surfactante}}$) em função da razão [surfactante/ bentonita] (R), t = 27 °C.....	76
Figura 13. Condutividade diferencial ($\mu S_{\text{argila-polímero}} - \mu S_{\text{polímero}}$) em função da razão [polímero/bentonita] (R). T = 27 °C.....	78
Figura 14. Tensão superficial da água em suspensão de bentonita.....	80
Figura 15. Tensão superficial em solução de SDS.....	81
Figura 16. Tensão superficial em solução de PVA.....	81
Figura 17. Tensão superficial em solução de PVA com adição de SDS.....	81

Figura 18. Tensão superficial do sistema bentonita/PVA com adição de SDS.....	82
Figura 19. Tensão superficial em suspensão de bentonita com adição de PVA.....	82
Figura 20. Tensão superficial da suspensão de bentonita com adição de SDS.....	82
Figura 21. Curva TG-DTA do compósito (bentonita-PVA). ΔT : 30 a 1200°C; $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$; vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: alumina. Massa da amostra: 2,019 mg.....	84
Figura 22. Curva TG-DTA do polímero PVA. ΔT : 30 a 1200°C; $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$; vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: alumina. Massa da amostra: 0,519 mg.....	85
Figura 23. Curva DSC do polímero PVA (—) e copolímero bentonita-PVA (—). ΔT : 30 - 600°C; $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$. vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: Al. Massa da amostra: (—) 0,545 mg; (—) 1,971mg.....	85
Figura 24. XRD do polímero PVA. Rad Cu; $\Delta 2\theta = 4-70^\circ$; Passo/Tempo 0,023s.....	86
Figura 25. XRD do copolímero bentonita-PVA. Rad Cu; $\Delta 2\theta = 4-70^\circ$; Passo/Tempo 0,023 s.....	87
Figura 26. Apresentação das amostras obtidas no tempo zero.....	88
Figura 27. Apresentação das amostras obtidas após 24 horas.....	88
Figura 28. Apresentação das amostras obtidas após 48 horas.....	88
Figura 29. Apresentação das amostras obtidas após 96 horas.....	89
Figura 30. Apresentação das amostras obtidas após 144 horas.....	89
Figura 31. Amostra 01 nos tempos: a) zero; b) 24 horas; c) 48 horas; d) 96 horas; e) 144 horas; f) após dois anos.....	90
Figura 32. Perda de massa percentual de água do hidrogel, após centrifugação.....	91
Figura 33. Massa do compósito resultante (0,278 g) após a centrifugação e secagem do hidrogel.....	91
Figura 34. Condutividade dos sais a) CuSO_4 , b) CdCl_2 , c) HgCl_2 , d) NiCl_2 , e) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, em solução aquosa, suspensão de bentonita, solução de PVA e sobrenadante do hidrogel.....	92
Figura 35. Condutividade diferencial dos sais: a) CuSO_4 , b) CdCl_2 , c) HgCl_2 , d) NiCl_2 , e) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, em solução aquosa, suspensão de bentonita, solução de PVA e sobrenadante do hidrogel.....	94

Figura 36. Espectros de emissão de fluorescência do antraceno ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$): a) em água; b) no sobrenadante.....	95
Figura 37: a) Variação na intensidade de fluorescência do antraceno, λ de 420 nm, em água e no sobrenadante (λ_{ex} de 260 nm); b) Variação na intensidade de fluorescência do antraceno, λ de 420 nm, em água e no sobrenadante com o incremento da concentração do antraceno (λ_{ex} de 260 nm).....	96
Figura 38: a) Espectros na região do infravermelho do compósito bentonita-PVA. b) Espectros na região do infravermelho da bentonita.....	97
Figura 39. Espectros na região do infravermelho do compósito bentonita-PVA/íon metal: a) Cu^{2+} , b) Cd^{2+} , c) Hg^{2+} , d) Ni^{2+} , e) Pb^{2+}	99
Figura 40. Difratoograma de raios X da amostra de argila bentonita sódica Rad $k\alpha\text{Cu}$; $\Delta 2\theta = 4\text{-}60^\circ$; Passo/Tempo 0,023 s	100
Figura 41. Difratoograma de raios X da amostra do compósito bentonita/PVA na região das reflexões basais 001, Rad $k\alpha\text{Cu}$; $\Delta 2\theta = 4\text{-}60^\circ$; Passo/Tempo 0,023 s.....	101
Figura 42. Modelo de possíveis interações entre as moléculas do polímero e as lamelas da argila.....	101
Figura 43. Difratoogramas de raios X das amostras dos compósitos (bentonitaPVA/íons metálicos, na região das reflexões basais 001, Rad $k\alpha\text{Cu}$; $\Delta 2\theta = 4 - 60^\circ$; Passo/Tempo 0,023 s.....	102
Figura 44. Curva de ATG obtida para a bentonita sódica pura.....	103
Figura 45. Análises termogravimétricas obtida para o PVA puro.....	104
Figura 46. Análises termogravimétricas obtida para a bentonita sódica com PVA incorporado.....	105
Figura 47: a) Análises termogravimétricas do PVA puro, do PVA incorporado em bentonita e dos compósitos bentonita-PVA/metal. b) Análises termogravimétricas dos compósitos bentonita-PVA/metal no intervalo de temperatura da decomposição do PVA.....	107
Figura 48. DTG dos compósitos bentonita-PVA/íon metálico.....	107
Figura 49. Curva termodiferencial do compósito bentonita-PVA/íon metálico: a) Cd^{2+} ; b) Cu^{2+} ; c) Hg^{2+} ; d) Ni^{2+} ; e) Pb^{2+}	109
Figura 50. Isotermas de adsorção dos cátions metálicos.....	111

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Argilas.....	22
1.1.1. Estrutura dos cristais de argila	25
1.1.2. Esmectitas	28
1.1.3. Bentonita	29
1.2. Polímeros	31
1.2.1. Polivinil álcool (PVA)	36
1.3. Surfactantes	36
1.3.1. Propriedades de micelas de surfactantes	39
1.4. Sistemas micro-heterogêneos	42
1.5. Interação de moléculas orgânicas com argilas	43
1.5.1. Interação de moléculas orgânicas com argilas: compostos de intercalação	43
1.5.2. Processos de sorção	45
1.5.3. Interação de polímeros e surfactantes com argilas: formação de hidrogéis	46
1.6. Complexo argila-polímero	48
2. OBJETIVOS	57
3. PARTE EXPERIMENTAL	58
3.1. Reagentes e solventes utilizados	58
3.2. Preparação das amostras para os estudos em suspensão.....	60
3.3 Preparação das amostras de hidrogel.....	63
4. MÉTODOS UTILIZADOS	64
4.1. Equipamentos utilizados	67
5. RESULTADOS E DISCUSSAO	68
5.1. Estudos da interação surfactante-argila e polímero-argila	68
5.1.1. Medidas espectrofotométricas utilizando o azul de metileno.....	68
5.1.1.1. Interação bentonita-surfactante	69
5.1.1.2. Interação bentonita-polímero	71
5.1.2. Estudos de medidas de condutividade iônica	74
5.1.2.1. Interação bentonita – surfactante	74
5.1.2.2. Interação bentonita – polímero	76

5.1.3. Estudos de medidas da tensão superficial	79
5.2. Estudos do compósito argila-polímero	83
5.2.1. TG, DTA e DSC do polímero PVA e do compósito polímero-bentonita	83
5.2.2. XRD para o para o compósito (bentonita-PVA)	85
5.3. Formação do hidrogel	87
5.4. Análise da interação do hidrogel com cátions metálicos e antraceno	91
5.4.1. Estudos de condutividade dos diferentes sistemas	91
5.4.2. Estudos de emissão de fluorescência do antraceno	94
5.5. Estudo do compósito bentonita-PVA-cátion metálico	96
5.5.1 Estudos de espectrofotometria na região do infravermelho	96
5.5.2. Estudos de difração de raios X	100
5.5.3. Análises térmica gravimétrica e diferencial	103
5.5.4. Avaliação da retenção do cátion metálico pelo hidrogel	110
6. CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS.....	114

1. INTRODUÇÃO

A atividade catalítica de muitos argilo-minerais, importantes em diversos processos naturais e industriais, é controlada por sua acidez de superfície. Sítios ácidos de diferentes naturezas e com diferentes forças existentes na superfície da argila determinam a acidez do mineral. Na montmorilonita, principal constituinte das bentonitas, onde os principais sítios ácidos estão na região interlamelar, a acidez de superfície foi atribuída, em um primeiro instante, aos cátions trocáveis e a sua esfera de hidratação. Recentemente demonstrou-se que a acidez do oxigênio no plano do argilo-mineral também contribui para a acidez total de superfície¹. Nos estudos de acidez de superfície, atenção tem-se dado ao comportamento dos cátions trocáveis que, no espaço interlamelar, com sua esfera de hidratação, são ácidos de Brønsted.

A adsorção de anilinas e seus derivados foi previamente usada para o estudo da acidez de superfície de montmorilonitas saturadas com metais de transição. A anilina, embora sendo uma base fraca, pode coordenar-se ao cátion metálico quando o átomo de nitrogênio do grupo amina ($-NH_2$) doa seu par de elétrons para o cátion que se comporta como ácido de Lewis. A extensão com que as anilinas são diretamente coordenadas ao cátion ou são protonadas depende, de um lado, da força básica da anilina e, de outro, da acidez do cátion metálico. Outros tipos de interações, que podem estar presentes entre os metais de transição e as anilinas, são as interações π .

A benzidina, um derivado da anilina, foi empregada para estudar os efeitos da temperatura na acidez de superfície da montmorilonita e as reações

térmicas ácido-base que ocorrem nos espaços interlamelares, aplicando-se técnicas termo-espectrométricas na região do infra-vermelho.

Encontram-se na literatura² que medidas de isotermas de adsorção e parâmetros de partição são técnicas comumente usadas para se estudar a adsorção de metais pesados em sedimentos naturais ou solos. Mouvet e Bourg³ foram os primeiros a usar modelos de equilíbrio químico para descrever quantitativamente a adsorção de metais em sedimentos de rios.

Compostos aromáticos policíclicos são contaminantes ambientais comuns na atualidade. Muitos desses compostos são carcinogênicos e mutagênicos. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são compostos que demonstram ser biodegradáveis por microorganismos do solo, entretanto, esses hidrocarbonetos possuem uma partição na superfície hidrofóbica do solo, limitando assim sua biodisponibilidade. Surfactantes não iônicos mostram-se efetivos em sorver tais contaminantes do solo. Na literatura há dúvidas quanto à extensão da degradação pela presença do surfactante⁴.

Verifica-se que a contaminação por chumbo é frequente devido às atividades industriais como descarte e reciclagem de baterias, refinamento de óleo, indústria de tinta, indústria de revestimentos metálicos e de fundição⁵. O grande problema nos depósitos de descarte de chumbo é a sua permeabilidade no solo. Pickering⁶ identificou quatro maneiras pelas quais o metal se difunde no solo:

- 1 - mudanças na acidez;
- 2 - mudanças na força iônica da solução;
- 3 - mudança no potencial redox;
- 4 - formação de complexos.

Um metal é removido de um solo contaminado aumentando-se sua solubilidade o que é feito através do que se chama de lavagem ácida do solo. Esse tratamento leva a uma diminuição da produtividade do solo, pois causa mudanças químicas e físicas na sua estrutura devido à dissolução mineral.

Uma alternativa de tratamento de solo é a tecnologia de quelação para remoção de chumbo. A utilização de um quelante seletivo para chumbo não destrói o solo. O agente quelante mais utilizado é o EDTA e, como este complexa uma grande variedade de íons metálicos presentes no solo, tais como o Ca^{+2} e Mg^{+2} , sua utilização é limitada a alguns tipos de solo. Um polímero quelante alternativo, Metaset-Z, poli-etilenoimina funcionalizado com ácido acético, tem uma alta afinidade por chumbo. O chumbo é fortemente ligado ao quelante a pHs acima de 5,5 e pode ser removido do quelante com eficiência de 90% a pH abaixo de 2,5⁷.

Estudos de modelagem de adsorção de íons metálicos⁷, em vários solos ou constituintes do solo, definem a distribuição de equilíbrio de um componente entre a fase líquida e sólida à temperatura constante e para uma dada sequência de condições experimentais como força iônica e pH da fase líquida. Em muitas situações o modelo de Langmuir⁸ é largamente aplicado uma vez que é simples e oferece uma boa descrição do comportamento experimental. A aplicação do modelo original foi estendida, incluindo efeitos como a heterogeneidade dos sítios de adsorção e competição entre os diferentes componentes que podem ser adsorvidos. Ao mesmo tempo, seu uso é controverso, pois o modelo está longe de ser verdadeiro para adsorção de íons em superfície carregada. Modelos mecanísticos baseados na interação eletrostática são usados particularmente para descrever a adsorção de metais pesados em superfícies de óxidos variando-se a carga⁷.

As águas naturais são facilmente poluídas por cromo, como resultado de processos industriais de revestimentos metálicos. A mobilidade do cromo na água depende de sua solubilidade e sua tendência de ser adsorvido, o que é determinado por sua especiação. Reação de óxido-redução pode converter Cr(III) não tóxico à Cr(IV) tóxico e vice versa. O Cr(III) em condições naturais é oxidado por manganês. Em águas naturais a especiação de Cr(III) pode mudar devido a formação de complexos com ligantes orgânicos ou inorgânicos ou simplesmente devido ao fato do cromo poder estar hidrolisado no pH característico de soluções do solo⁹.

A adsorção de chumbo foi investigada por Majone et.al⁷ em função do pH e força iônica à várias concentrações de chumbo, por espectroscopia de absorção atômica. Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS) foi usada¹⁰ para determinar o microambiente dos complexos de Co(II) com a superfície de três diferentes caulinitas, à temperatura e pressão ambiente, em suspensão aquosa. A adsorção de Cr(III) na superfície da argila foi estudada considerando-se seu comportamento ácido-base.

Spark, K. M. et. al.¹¹ investigaram adsorção de Cu(II), Zn(II), Co(II) e Cd(II) em caulinita, em função do pH, caracterizando dois estágios de adsorção. Adsorção do tipo 1, que ocorre diretamente nos sítios negativos de interação, enquanto a adsorção do tipo 2 está associada à variação da densidade de carga na superfície, ou seja, do potencial de superfície.

Os resultados experimentais obtidos de simulações ilustram que os modelos de complexação de superfície podem ser usados com sucesso em material natural. Em geral, os parâmetros utilizados nos modelos de complexação de átomos pesados são determinados com base em dados experimentais de titulação potenciométrica e isothermas de adsorção em sedimentos. Os modelos podem

simular muito bem resultados experimentais. Os resultados ilustram que os modelos de complexação de superfície (SCMs) podem ser usados com sucesso em material natural¹¹.

A aplicação de argilominerais, como removedores de metais vem sendo objeto de estudo devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. A montmorilonita tem sido empregada como adsorvente de íons metálicos, como Cr^{3+} (12) e Cd^{2+} (13); e também como suporte de catalisador, quando pilarizada com ferro, em reações de oxidação de CO e isomerização de 1-buteno¹⁴, ou na polimerização do etileno, catalisada por zircônio suportado¹⁵.

Hidrogéis a base de argilas têm despertado grande interesse por apresentarem vantagens como o baixo custo, aumento da capacidade de absorção de água e melhora nas propriedades mecânicas. Nesse estudo, produzimos hidrogel numa relação de 98% em massa de água, a partir de uma suspensão estável 2% em massa da argila bentonita e de uma solução 2% em massa do polímero polivinil álcool (PVA).

1.1. Argilas

As argilas são aluminossilicatos em camadas, abundantes e baratos, que possuem propriedades adsorventes devido à sua grande área de superfície e cargas negativas. Em geral, as espécies químicas podem interagir com as argilas por processos de troca iônica ou fisiosorção, sendo ambos os processos reversíveis¹⁶. Entretanto, o tipo mais desejável de adsorvente de metais pesados é aquele que envolve alta afinidade do metal com os sítios da argila em condições

ambientais naturais, tanto quanto à facilidade de remoção do metal da sua estrutura para que o adsorvente possa ser recuperado.

Argilas funcionalizadas, aquelas que possuem unidades orgânicas ligadas covalentemente, Figura 1, apresentam vantagens sobre aquelas onde a interação é por troca iônica ou fisiosorção, pois apresentam alta estabilidade química e as moléculas hospedeiras apresentam-se irreversivelmente ligadas. Verifica-se a intercalação de compostos covalentes ligados à superfície interlamelar de argilas do tipo esmectita. Grupos hidroxila existentes nas extremidades laterais das partículas de argila podem também existir na superfície interlamelar das esmectitas devido a defeitos ou irregularidades. O uso destes materiais tem sido limitado a aplicações catalíticas.

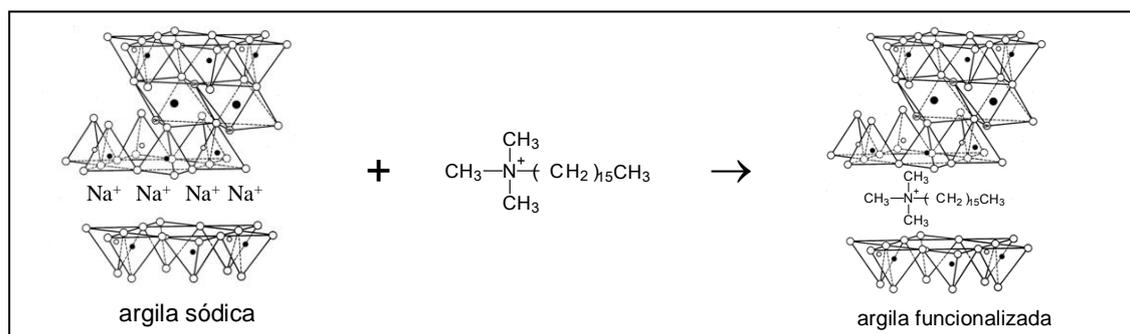


Figura 1. Representação da produção de uma argila funcionalizada.

A fração inorgânica do solo, e de muitos sedimentos naturais, consiste quase que totalmente de sílica e de outros silicatos. As argilas são minerais com características estruturais especiais. Existem quatro classes de silicatos: silicatos em camadas, silicatos amorfos, silicatos em cadeias e os silicatos em redes tridimensionais infinitas, sendo as argilas parte dos aluminossilicatos em camadas, também chamados de filosilicatos. São formadas por pequenos cristais, quase sempre na forma de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar

conglomerados. Essas plaquetas são constituídas de aluminossilicatos organizados, compostos pelos elementos Si, Al e O, além de outros em menores proporções, como o Mg, Fe e Ca, com fórmula geral: $(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}$.

Uma grande variedade de argilas ocorre na natureza possuindo diferentes composição química, morfologia, propriedades coloidais e de superfície. Todas as argilas que apresentam estrutura cristalina com cargas desbalanceadas exibem o comportamento de troca iônica que é de particular importância na determinação da retenção e na avaliação dos nutrientes de plantas no solo.

Dentre as moléculas orgânicas, as aminas são facilmente intercaladas na região interlamelar, com muita eliminação de água¹⁷. Estudos demonstraram que moléculas orgânicas catiônicas, como cátions de alquilamônio, são incluídas na região interlamelar com certa facilidade. A natureza hidrofílica da região interlamelar dificulta a penetração de moléculas não polares a menos que moléculas de detergentes ou polímeros sejam coadsorvidas¹⁸. Assim, as chamadas argilas orgânicas encontram grande aplicação como espessantes em tintas, lubrificantes, unguentos e na cromatografia gás-sólido.

Algumas argilas são muito utilizadas na indústria de cerâmica. Seus cristais em forma de lâmina e a habilidade para se unirem umas às outras quando aquecidas a altas temperaturas as tornam aptas à fabricação de louças e tijolos. Também são utilizadas, industrialmente, como matéria-prima principal ou como componente acessório alternativo: agentes absorventes, catalisadores, cerâmica artística, eliminação de resíduos radioativos, materiais porosos expandidos, agentes ligantes, tijolos, telhas e outros materiais de construção, cimentos, materiais cerâmicos para a indústria química, louça branca, cosméticos, clarificantes, agentes para descontaminação de água, fluídos para perfurador rotativo de poços, cargas ou

enchimentos, produtos alimentícios, pesticidas, produtos medicinais e farmacêuticos, moldes e modelagens, tintas, abrasivos, sabões e detergentes, pós-dentífricos etc.^{19;20;21}.

Há um grande número de técnicas disponíveis para se estudar óxidos inorgânicos porosos como a zeólita, não porosos como a sílica e alumina e em camadas como as argilas. Dentre as técnicas de análise destacam-se a luminescência e a espectrofotometria na região do ultravioleta-visível, que permitem o estudo das propriedades fotofísicas de sondas intercaladas ou adsorvidas. Tais estudos contribuem de forma efetiva para o entendimento das propriedades dos micro-ambientes, constituintes das espécies coloidais da suspensão, que apresentam características bastante distintas em relação à solução como um todo; a difração de raios X, técnica mais utilizada para a caracterização da interação entre surfactantes e polímeros com a argila, permite avaliar através da comparação da medida dos espaçamentos basais d_{001} , da argila não modificada com os espaçamentos basais da argila modificada quimicamente²².

A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a morfologia das partículas da argila²³ e a DSC que permite acompanhar as transformações que as argilas sofrem durante a queima e também a estabilidade térmica de argilas na forma organofílica e dos compostos orgânicos intercalados²⁴.

1.1.1. Estrutura dos cristais de argila

As argilas são formadas por tetraedros de silício e oxigênio, que formam uma sub-camada tetraédrica, e por octaedros de alumínio e oxigênio, que formam uma sub-camada octaédrica.

A substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica e/ou de Al^{3+} por Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ na camada octaédrica conduz ao aparecimento de carga residual negativa que é compensada por cátions adsorvidos ou intercalados entre as camadas que constituem a argila^{25;26}.

Os aluminossilicatos em camadas, dos quais as argilas fazem parte, são compostos essencialmente pela condensação de camadas de tetraedros de $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ com octaedros de $\text{M}_{2-3}(\text{OH})_6$, onde M é um cátion bi ou trivalente, geralmente Al^{3+} , Mg^{2+} ou $\text{Fe}^{2+/3+}$. A unidade básica de silício-oxigênio é um tetraedro com quatro átomos de oxigênio em volta do átomo central. As ligações possuem um caráter aproximadamente 50% iônico e 50% covalente; e os tetraedros estão ligados formando anéis hexagonais que se repetem indefinidamente em duas dimensões formando uma subcamada. Átomos de alumínio combinam-se com oxigênio e hidroxilas formando octaedros com os átomos de alumínio no centro, sendo que estes octaedros também se ligam formando uma subcamada em duas dimensões.

Assim, resumidamente, as argilas são formadas por tetraedros de silício e oxigênio, que formam uma subcamada tetraédrica, e por octaedros de alumínio e oxigênio, que formam uma subcamada octaédrica²⁷, Figura 2a.

Quando uma subcamada tetraédrica se condensa com uma subcamada octaédrica, para formar a lamela, resulta num material do tipo 1:1, de fórmula geral $\text{M}_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, sendo a caulinita um exemplo típico desse tipo de argila e talvez o mais conhecido. Na formação da lamela, o átomo de oxigênio apical da sílica, subcamada tetraédrica, é compartilhado com os átomos de alumínio da subcamada octaédrica. A interação de uma lamela com outra, no caso de argilas do tipo 1:1, ocorre através de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio das

hidroxilas da subcamada octaédrica com os átomos de oxigênio da subcamada tetraédrica da lamela vizinha.

A condensação de duas subcamadas tetraédricas com uma subcamada octaédrica origina um mineral do tipo 2:1, resultando na fórmula $M_{2-3}Si_4O_{10}(OH)_t$. Um exemplo de um argilo-mineral 2:1 é a bentonita. Uma importante diferença entre as argilas 1:1 e 2:1 reside no fato de que nas argilas 2:1 não há possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre sucessivas lamelas (t-o-t). O plano do oxigênio basal permite somente interações fracas de Van der Waals e, assim, fica fácil o afastamento das lamelas, facilitando a intercalação de diversas substâncias na região interlamelar, Figura 2b.

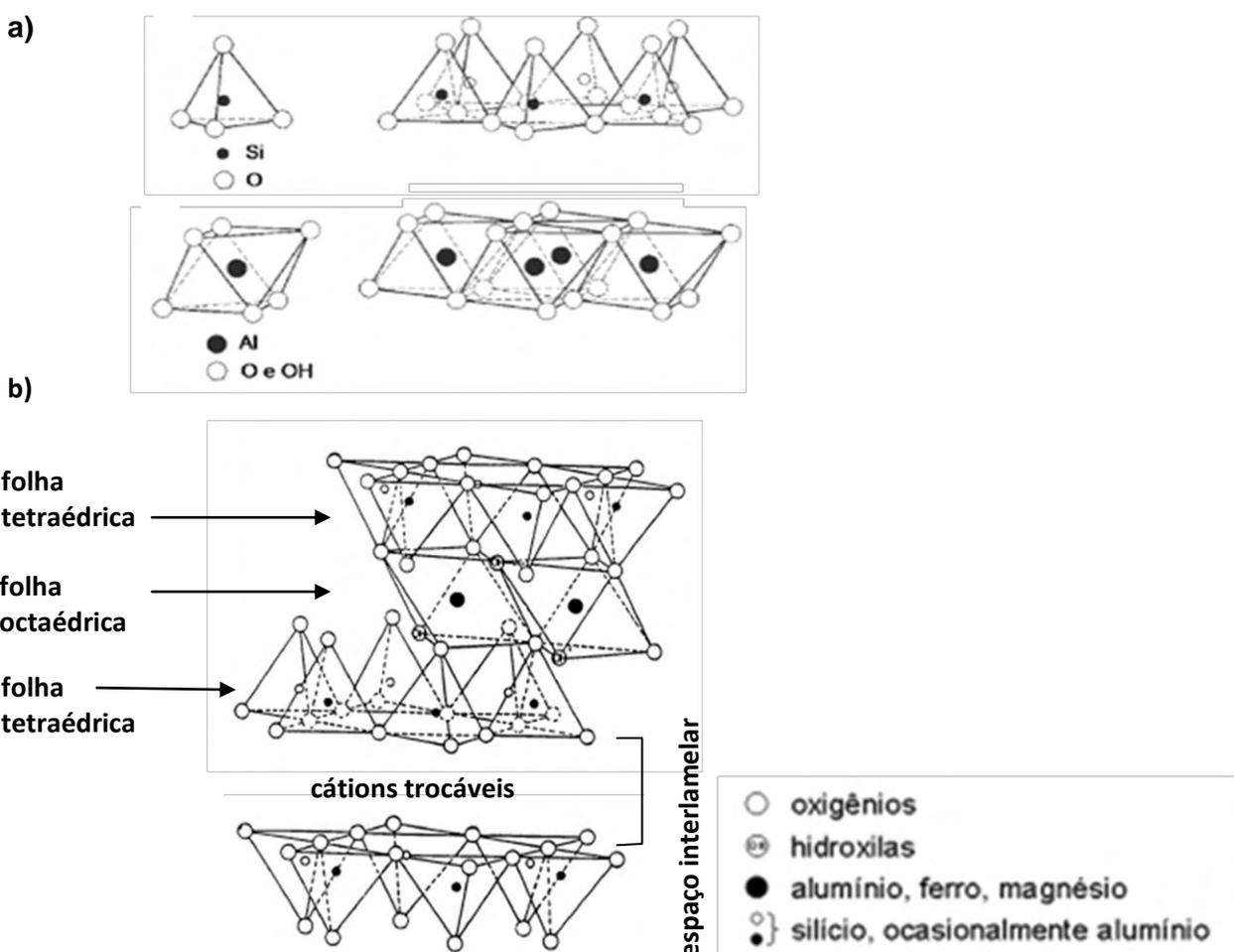


Figura 2: a) Representação da formação das estruturas tetraédrica e octaédrica. b) Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita (VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, S. P. 2001)²⁷.

1.1.2. Esmectitas

As argilas esmectitas são formadas por lâminas de 2 folhas tetraédricas de Si e uma central octaédrica de Al. Na montmorilonita, principal constituinte das bentonitas, pertencente a este grupo, ocorrem substituições isomórficas, onde a carga negativa resultante é compensada por cátions hidratados adsorvidos no espaço interlamelar. Estas propriedades são úteis para diferentes aplicações como catálise e adsorção.

Classificado como mineral do tipo 2:1, por ser constituída por duas camadas tetraédricas de sílica intercaladas por uma camada octaédrica de alumina, a ligação entre as unidades nas camadas e entre as camadas tetraédrica e octaédrica são ligações com forte caráter covalente que se traduz em unidades estruturais fixas, as lamelas, que se estendem nas direções dos eixos *a* e *b* e empilham-se umas sobre as outras na direção *c*²⁸. Duas unidades adjacentes confrontam-se por oxigênios, resultando em ligações mais fracas entre as mesmas, forças de Van der Waals, conforme esquema apresentado na Figura 3.

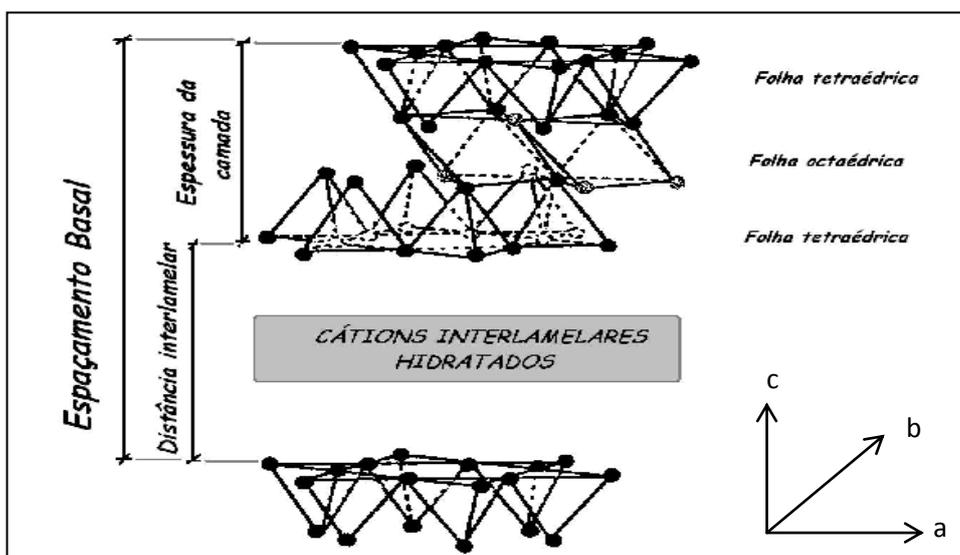


Figura 3. Esquema da estrutura de uma argila esmectita (montmorilonita) (VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, S. P. 2001)²⁷.

À distância entre duas lamelas adjacentes denomina-se espaçamento basal, variando com o tipo de mineral da argila. Quanto maior o espaçamento basal, maior a flexibilidade e mais fraca a ligação. Quando dispersas em um solvente polar, normalmente a água, elas tendem a expandir, devido à penetração das moléculas do solvente no espaço interlamelar.

Na formação da montmorilonita há sempre substituições isomórficas ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \dots$), que são responsáveis pelo aparecimento de carga elétrica negativa, na superfície da lamela, o que resulta numa grande capacidade de retenção de cátions. A baixa densidade de carga da montmorilonita, um em cada seis íons Al^{3+} da subcamada octaédrica é substituído por Mg^{2+} ou outro íon bivalente, as fracas interações interlamelares e o pequeno espaço para acomodação do contra íon hidratado, tornam a montmorilonita uma argila quase que totalmente expansível quando colocada em água. Na análise de superfície específica encontrou-se um valor de aproximadamente $31,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Devido a sua capacidade de inchamento passa a ter uma grande área de superfície ativa exposta, de 700 a $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, permitindo que um grande número de moléculas hospedeiras seja intercalado.

1.1.3. Bentonita

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas^{29,30,31}, Figura 4, com uma elevada superfície específica, $80\text{-}300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que lhe confere uma grande capacidade de absorção e de adsorção. Por isso são empregadas na clarificação de

diversos materiais e em processos industriais de purificação de água que contenham diferentes tipos de compostos orgânicos industriais e de outros contaminantes.

Os critérios de classificação utilizados pela indústria se baseiam em seu comportamento e em suas propriedades físico-químicas. A classificação industrial mais aceita estabelece tipos de bentonitas em função de sua capacidade de inchamento em água.

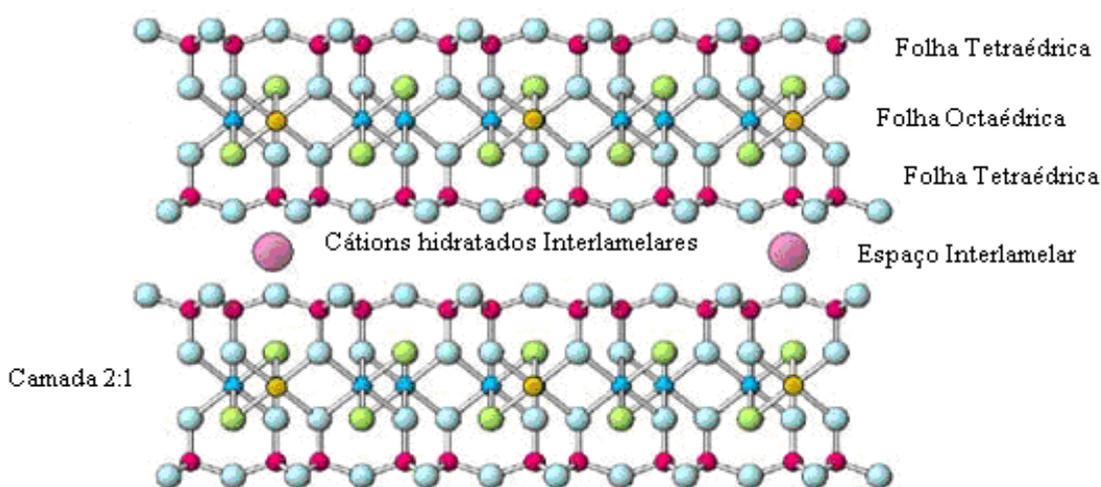


Figura 4. Idealização esquemática da estrutura das bentonitas 2:1.

Em determinadas situações as bentonitas são submetidas a processos físicos e químicos que têm por objetivo potencializar algumas de suas propriedades, para determinadas aplicações industriais. Este ponto de vista industrial tem grande importância para os processos destinados em modificar as propriedades de superfície do mineral mediante tratamentos de várias naturezas ou modificar a química do espaço interlamelar.

Por não serem tóxicas, nem irritantes e de não serem absorvidas pelo corpo humano, as argilas são usadas pela indústria farmacêutica para preparações tanto de uso tópico como oral³².

Quando usadas como parte de uma suspensão oral, sua natureza adsorvente pode mascarar o sabor de outros ingredientes, e pode retardar a liberação de certos fármacos catiônicos.

As quantidades requeridas são pequenas, geralmente as concentrações de bentonita como agente de suporte são 0,5-5 % ou de 1-2 % quando é usada como adsorvente.

1.2. Polímeros

Os polímeros são agrupamentos de pequenas moléculas denominadas monômeros que ao se ligarem formam macromoléculas. Estão divididos em dois grupos diferentes, denominados polímeros de adição e de condensação. Os materiais poliméricos naturais como a borracha, os polissacarídeos, as proteínas, o látex natural, a seda, têm sido usados desde a antiguidade. A síntese artificial de materiais poliméricos deu origem aos chamados polímeros sintéticos. Com o polímero sintético é possível fabricar vários objetos como sacolas plásticas, pára-choques de automóveis, painéis antiaderentes, mantas, colas, tintas, PVC, nylon, acrílico.

Os polieletrólitos são uma classe de compostos macromoleculares que quando dissolvidos em solvente polar adequado, geralmente água, adquirem um grande número de cargas elementares distribuídas ao longo da cadeia em função da dissociação de seus grupos iônicos. No entanto, o equilíbrio dissociação/associação destes grupos está sujeito às condições experimentais³³.

Muitas macromoléculas, como poli (estireno sulfonato) (PSS), poli (vinil sulfonato) (PVS), biopolímeros como as proteínas e ácidos nucleicos e agregados de

surfactantes, em solução aquosa são encontrados na forma de macroíons. Para neutralizar a carga dos macroíons, as soluções de polieletrólitos e micelas contêm quantidade suficiente de íons menores, contraíons, mantendo assim o princípio da neutralidade elétrica. A alta carga do macroíon produz um forte campo elétrico que atrai seus contraíons. Esta forte interação elétrica entre o macroíon polivalente e os contraíons confere propriedades características aos polieletrólitos e micelas³⁴.

Os polieletrólitos apresentam semelhança estrutural com micelas iônicas. Apresentam uma região hidrofóbica formada pela cadeia carbônica e grupos aromáticos; uma segunda região hidrofílica devida aos grupos polares onde se tem contraíons ligados a grupos polares, formação de par iônico, camada de Stern; uma terceira região onde se tem contraíons atmosféricamente atraídos aos polieletrólitos, mas móveis, camada de Gouy-Chapmann e, uma quarta região onde se tem contraíons localizados fora dos domínios dos polieletrólitos ou micela, ou seja, presentes no seio da solução³⁵.

A força eletrostática, devido à alta concentração de carga local, tem efeitos importantes na configuração dos macroíons e em sua interação química com outros íons. Como nas soluções de eletrólitos menores, a ligação com o contraíon e o processo de troca são influenciados pela força iônica do meio. Os íons presentes na solução são contraíons resultantes da dissociação do macroíon, e íons originários de eletrólitos de baixo peso molecular adicionados à solução. Em altas concentrações de sal adicionado à solução, a repulsão no polieletrólito é reduzida a tal ponto que a configuração da cadeia e as propriedades da solução são similares às daquelas de polímeros não iônicos³⁶.

A conformação de um polieletrólito depende de sua densidade de carga e da interação com os contraíons. Com o aumento da carga, a cadeia flexível

muda sua conformação de enrolada para totalmente estendida devido à repulsão entre os grupos carregados. A correlação entre a forma ou conformação e a densidade de carga, de um poli-íon, tem sido objeto de vários estudos³⁷.

A flexibilidade dos polieletrólitos resulta da liberdade de rotação das ligações na cadeia principal. Em polieletrólitos simples como PVS, cada ligação pode girar ao redor da ligação vizinha, mantendo o ângulo de ligação constante. A presença de poli (acrilato de sódio) PAA ou PVS, muda consideravelmente a intensidade de fluorescência dos íons Tb^{3+} em solução aquosa devido à ligação dos íons aos poliânions assimetricamente arranjados. Porém, com poli (metacrilato de sódio) PMA e PSS, a intensidade de fluorescência não aumenta. Quando grupos metila ou fenila estão ligados à cadeia do polímero, o poli-íon torna-se menos flexível e a formação de complexos multidentados torna-se mais difícil³⁸.

Os polieletrólitos sintéticos como PSS são análogos a importantes macromoléculas biológicas. Assim, os estudos da cinética e termodinâmica desses polieletrólitos podem fornecer informações importantes para serem aplicadas no entendimento das propriedades físico-químicas das macromoléculas biológicas. Estudos da interação eletrostática e hidrofóbica entre anéis aromáticos de íons orgânicos e proteínas mostram que a afinidade devida à interação hidrofóbica é estimada em $-0,52 \text{ kcal mol}^{-1(39)}$, estando a energia livre padrão para interação entre duas cadeias de proteínas no intervalo de $-0,2$ a $1,5 \text{ kcal mol}^{-1(40)}$.

Uma das muitas propriedades de polieletrólitos em solução é a ligação de sondas ao macroíon que é devida, principalmente, ao alto potencial eletrostático dos mesmos. A interação, porém, não é apenas de origem eletrostática, especialmente para íons hidrofóbicos grandes como sais de amônio quaternário, corantes, etc. Estudos demonstram que a interação entre cátions de amônio

quaternário com polieletrólitos carboxílicos e polímeros neutros é predominantemente do tipo hidrofóbica^{41; 42}.

Tem-se um sistema micro-heterogêneo termodinamicamente estável, mas estruturalmente dinâmico composto de um interior hidrofóbico recoberto por uma camada hidrofílica⁴³. A associação macroión-sonda pode ser mais fraca devido à existência de uma atmosfera ligante ou mais específica devido à existência de um sítio de ligação, dependendo do tipo de força, hidrofóbica ou eletrostática, que domina a ligação. A ligação pode ser classificada de acordo com dois tipos de associação.

1. Associação rápida cuja cinética é característica de reações controladas por difusão⁴⁴.
2. Associação lenta, cuja cinética é característica de reações comparativamente lentas⁴⁵.

A classe 1 inclui reações de transferência de prótons de polibases e migração de sonda. Nestes casos a ligação não ocorre em um sítio específico do macroión e sim na sua atmosfera ligante ($k_{as} = 6,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k = 3,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$).

A ligação de íons metálicos a macroíons são exemplos da classe 2, e tem constantes de velocidades típicas em forno de $10^4 - 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, isto é, valores bem abaixo da difusão de íons simples em meio aquoso.

A interação entre metilviologênio (MV^{2+}) com PVS e PSS⁴⁶, investigada através da supressão de 1-naftilamina, molécula sonda, por MV^{2+} , mostra que os íons MV^{2+} se concentram primeiramente nos domínios do poli-íon como resultado da interação eletrostática sendo então, capazes de interagirem com grupos fenila do PSS formando complexos doadores-aceptores de elétrons.

Estudos de adsorção de corantes básicos em PSS mostram que a energia livre de adsorção para safranina é maior e deve-se principalmente à interação eletrostática entre carga do corante e o grupo sulfonato do polietrólito ($4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) e à contribuição hidrofóbica, sendo menor entre o corante e PSS⁴⁷.

A interação hidrofóbica de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (onde bpy é 2,2'-bipiridina) com PSS foi investigada por meio de resina trocadora de cátions mostrando forte ligação entre a molécula da sonda e o polieletrólito. A energia livre da interação hidrofóbica é de $1,2 \pm 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (⁴⁸).

Os estudos de equilíbrio em polieletrólitos mostram que as forças envolvidas na formação do complexo polímero-íon orgânico podem ser de origem eletrostática e hidrofóbica onde a grandeza de uma ou outra depende da estrutura do macroíon e da espécie de baixo peso molecular envolvida.

Devido ao caráter micro-heterogêneo de agregados micelares, polieletrólitos e argilas, tem-se uma distribuição não uniforme de moléculas sondas nestes sistemas. Um soluto pode estar associado somente com a fase micelar, com o poli-íon ou com a argila, particionado com a fase aquosa ou disperso somente na fase aquosa, dependendo da sua natureza hidrofóbica e/ou hidrofílica. O modo de solubilização tem efeito pronunciado nas propriedades químicas e fotoquímicas observadas.

O número de agregados micelares e de sítios na cadeia do polieletrólito e na superfície da argila influenciam a distribuição do soluto. As moléculas de soluto podem se agrupar produzindo alta concentração local de moléculas, ou se apresentarem bem separadas uma das outras, quando em altas concentrações de micelas ou sítios iônicos⁴⁹.

1.2.1. Polivinil álcool (PVA)

O polivinil álcool foi produzido pela primeira vez por Herrman e Haehnel, em 1924, pela hidrólise do poli(acetato de vinila), hoje é a resina sintética fabricada em maior volume no mundo. Suas propriedades dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Quando completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra- e inter-moleculares, dificultando sua solubilização em água⁵⁰. É usado principalmente em solução aquosa e a solubilização requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina e mantém-se em solução em temperatura ambiente. É um excelente adesivo, resistente a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior a de qualquer outro polímero conhecido⁵¹.

O polivinil álcool tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais como processamento de papel e fibras, estabilizante de emulsão, adesivos, protetor de colóides, obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Sua eficiência na estabilização do sistema depende da sua massa molar, do grau de hidrólise, da frequência de ramificações de cadeias longas e curtas e da distribuição dos grupos acetil na cadeia. Devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxicidade o PVA tem sido utilizado como carreador de medicamentos^{52;53}.

1.3. Surfactantes

São moléculas anfifílicas (gr. *Amphi* = ambos) que possuem uma

região apolar, cadeia hidrofóbica, ligada a uma região polar, grupo hidrofílico, isto é, possuem duas partes, uma das quais tem afinidade pelo solvente e a outra não⁵⁴. São caracterizados pela capacidade em adsorver fortemente na interface ar-água. Quanto maior a tendência de se acumular na interface, melhor será o surfactante. Tanto a superfície, quanto a interface são conceitos geométricos bidimensionais e aparentes, visto que, entre duas fases em contato não existe separação nítida e brusca, mas sim, uma região na qual ocorre transição contínua das propriedades de uma fase às propriedades da outra. Portanto, entre duas fases existe uma região tridimensional intermediária, denominada *interfase*.

O termo surfactante é uma abreviação para agente ativo de superfície. São em geral substâncias solúveis em água. Em soluções diluídas encontram-se sob a forma de monômeros atuando como eletrólitos normais. Em soluções mais concentradas os monômeros começam a se agregar, dando início a um processo chamado micelização, este fenômeno é muito importante porque as moléculas do surfactante comportam-se de maneira diferente quando presentes na forma de micelas ou na forma de monômeros livres. Cada micela é composta de certo número de moléculas de surfactantes denominado de número de agregação (N) e podem ser vistas como um reservatório de monômeros de surfactantes. A concentração de surfactante onde ocorre o processo de micelização é conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC).

O valor da CMC do surfactante em solução pode ser obtido através de medidas de tensão superficial, condutividade, turbidez, pressão osmótica, espectrofotometria, espectrofluorimetria⁵⁹ etc.

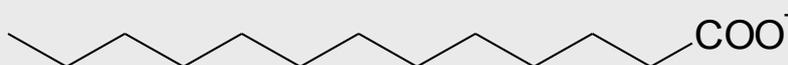
A formação de micelas deve-se ao balanço de forças atrativas, principalmente entrópicas da parte não polar da molécula e as forças repulsivas dos

grupos iônicos. O tamanho das micelas também é limitado por estas forças de atração e repulsão. A micelização pode ser vista como um mecanismo alternativo à adsorção de surfactante na interface, pois remove grupos hidrofóbicos do contato com a água, reduzindo, desse modo, a energia livre do sistema. A CMC define mudanças bruscas em muitas propriedades físico-químicas do surfactante (coeficiente de difusão, turbidez, condutância, tensão superficial e espectros de ressonância magnética nuclear) indicando que está se iniciando uma associação extensiva com a formação de agregados maiores⁵⁵.

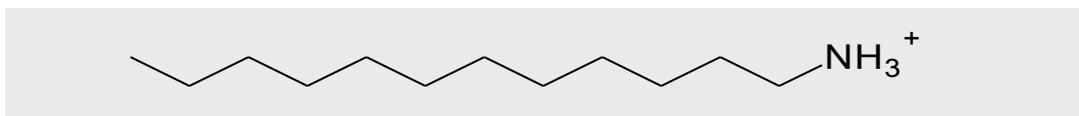
Em uma micela normal, o grupo hidrofóbico (geralmente a cadeia hidrocarbônica) do surfactante é voltado para o interior da micela, enquanto que o grupo hidrofílico (grupo polar ionizável ou não) está direcionado para o solvente, assim, a micela é um agregado polar de alta solubilidade e sem muita atividade de superfície, enquanto que os monômeros de surfactantes contribuem para o abaixamento da tensão superficial, cujo limite é atingido quando as micelas começam a se formar no seio da solução. Em concentração de até dez vezes a CMC, aceita-se que a estrutura das micelas de surfactantes seja formada de agregados aproximadamente esféricos, com os grupos polares na superfície e as cadeias hidrocarbônicas formando um núcleo. A formação de micelas está associada à eliminação de contato desfavorável entre grupos hidrofóbicos e a água.

Os surfactantes são classificados com base na natureza do grupo polar em⁵⁷:

- **Aniônicos:** correspondem a maior classe dos surfactantes, geralmente, surfactantes aniônicos possuem o sódio como contra-íon.



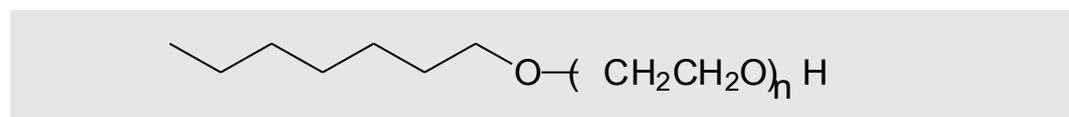
- **Catiônicos:** correspondem a terceira maior classe de surfactantes e, têm como contra-íon um halogênio.



- **Zwiteriônicos:** correspondem a um grupo caracterizado por não possuírem carga resultante e, portanto, são muito usados em formulações altamente eletrolíticas, isto é, com alta concentração de eletrólitos.



- **Não-iônicos:** correspondem ao segundo maior grupo de surfactantes, sendo compatíveis com todos os outros tipos e suas propriedades físico-químicas não são marcadamente afetadas por eletrólitos em geral.



A maioria dos surfactantes iônicos é monovalente e o contra-íon desempenha um papel importante na definição das suas propriedades físico-químicas⁵⁸.

1.3.1. Propriedades de micelas de surfactantes

As propriedades de soluções aquosas destas substâncias anfífilas freqüentemente apresentam mudanças bruscas em uma estreita faixa de concentração: abaixo da concentração micelar crítica (CMC) as moléculas anfífilas comportam-se como eletrólitos fortes e a partir da CMC ocorre a associação

dinâmica das moléculas do surfactante (monômeros) formando colóides chamados micelas.

As micelas, na verdade, não são estruturas fixas, mas têm uma natureza transiente, com o mecanismo de agregação reversível. Assim, moléculas de surfactante rapidamente “entram” ou “deixam” as micelas de surfactantes iônicos.

O modelo mais simples de estrutura micelar formada para surfactantes iônicos foi proposto por Hartley⁶⁰, a Figura 5 corresponde a uma representação esquemática das regiões de uma micela. Segundo Hartley, micelas iônicas são consideradas como agregados esféricos, com três regiões de interesse:

1^a. Núcleo hidrocarbônico da micela, formado pela disposição das partes hidrofóbicas dos monômeros e cujo raio é aproximadamente o comprimento da cadeia hidrocarbônica estendida;

2^a. A camada superficial, geralmente chamada camada de Stern, formada pelos grupos iônicos, isto é, cabeças polares e contra-íons ligados, e também pelas moléculas de água de hidratação, cuja espessura depende do tamanho do grupo polar;

3^a. A dupla camada de Gouy-Chapman na fase aquosa ao redor da micela, onde existe um gradiente de concentração de contra-íons que diminui à medida que aumenta a distância em relação à superfície da micela⁶¹.

A fração de grupos cabeça polares neutralizados pelos contra-íons na camada de Stern é definida como $(1 - \alpha)$, onde α é o grau de ionização micelar⁶². O grau de ionização pode ser determinado por condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$), pressão osmótica (π) e tensão superficial (N/m)⁶³.

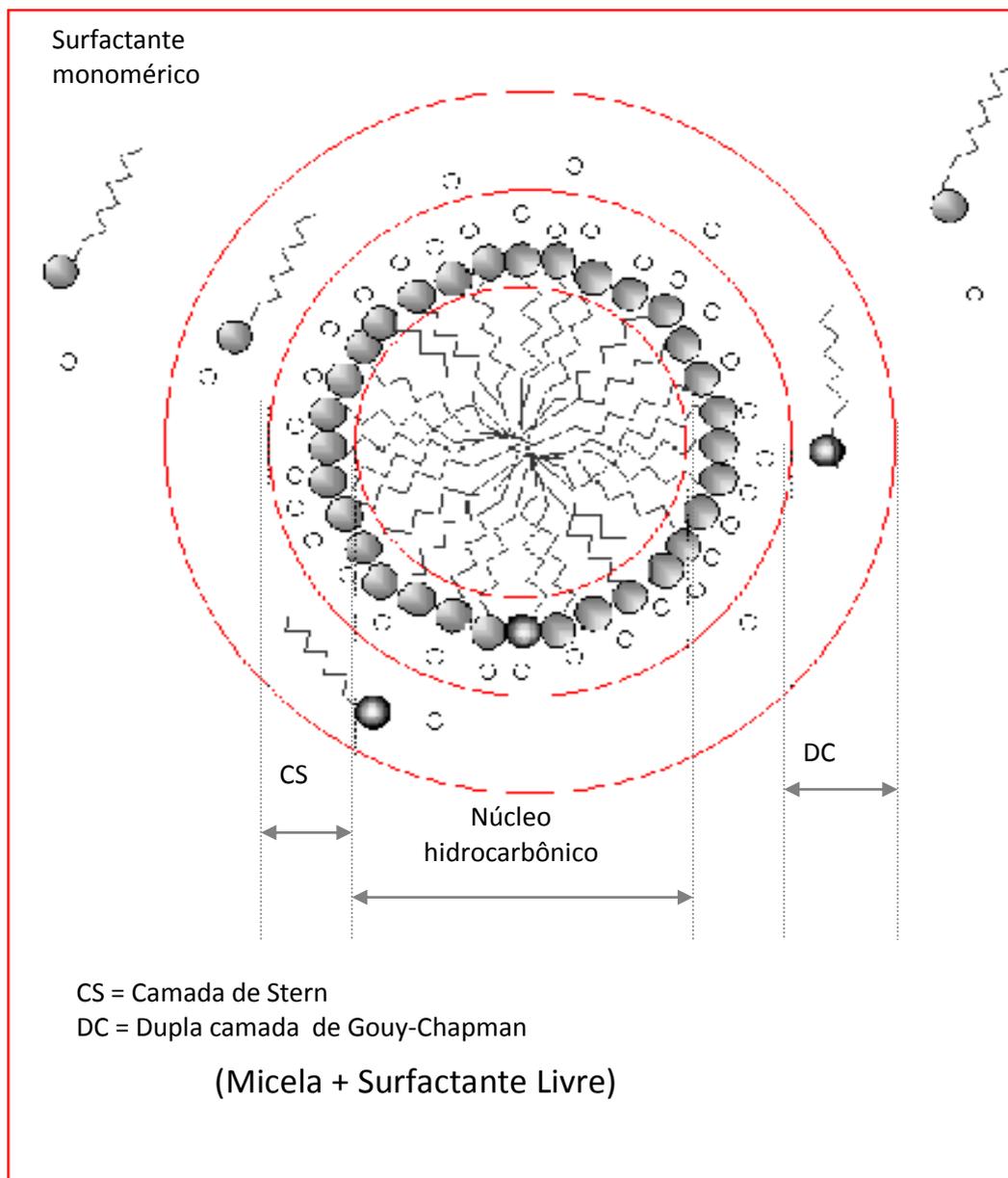


Figura 5. Representação esquemática das regiões de interesse de uma micela de surfactante iônico (EVENS, D. F.; NINHAM, B. W. 1986)⁶⁰.

Outro parâmetro de caracterização das micelas é o número de agregação (N), que corresponde ao número de monômeros que compõem o agregado micelar, podendo ser obtido através de medidas de supressão de fluorescência resolvida no tempo. Nos experimentos utilizamos como referência os parâmetros micelares que se encontram relacionados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros micelares utilizados como referência⁶⁴.

Surfactante	CMC/Mol.L ⁻¹	Natureza
TX - 100	$2,6 \times 10^{-4}$	não iônico
CTACl	$1,4 \times 10^{-3}$	catiônico
CPyCl	$8,0 \times 10^{-4}$	catiônico
SDS	$8,0 \times 10^{-3}$	aniônico

1.4. Sistemas micro-heterogêneos

São sistemas que em solução, sob determinadas condições, apresentam-se bem definidos com respeito a alguns parâmetros como: estrutura, dimensão, potencial de superfície e estabilidade cinética e termodinâmica⁶⁵. O número de sistemas que apresentam estas características é bastante grande, mas pode ser dividido basicamente em duas classes principais: a) agregados moleculares e b) sistemas poliméricos orgânicos e inorgânicos.

Os sistemas envolvendo agregados moleculares compreendem as micelas normais, micelas inversas, microemulsões e agregados de lipídeos como as vesículas. As micelas e vesículas são formadas pela agregação de monômeros anfifílicos, os quais são constituídos por dois grupos antagônicos, um apolar que é hidrofóbico e outro polar que é hidrofílico^{66; 67}.

Os sistemas poliméricos orgânicos compreendem as soluções coloidais formadas por polímeros naturais ou sintéticos, iônicos ou não iônicos. Os sistemas micro-heterogêneos inorgânicos compreendem as argilas, as zeólitas e a sílica.

1.5. Interação de moléculas orgânicas com argilas

1.5.1. Interação de moléculas orgânicas com argilas: compostos de intercalação

Ainswoeth et al.⁶⁸ estudaram a adsorção de quinolina em uma Na-montmorilonita como função do pH e observaram que a adsorção deste composto cresce com o pH do sistema até atingir o pKa da quinolina sendo que em pH, numericamente maiores, a adsorção ainda ocorre como resultado das interações de van der Waals e ganho de entropia. Baseados nestes resultados de dependência do pH da quinolina em montmorilonita, Ainswoeth et al. mostraram que a adsorção da quinolina ocorre predominantemente por troca iônica dentro de uma larga faixa de pH e concentração.

Sabe-se que a superfície das esmectitas e argilas similares possuem natureza ácida e facilitam a protonação de espécies orgânicas e inorgânicas. Fripiat et al.⁶⁹ foram os primeiros a mostrar que moléculas de água coordenadas aos cátions metálicos eram capazes de doar prótons (ácidos de Brønsted) para amônia formando a amônia protonada sobre a superfície. Em estudos, Mortland⁷⁰ demonstrou que a força deste ácido de Brønsted de silicatos lamelares 2:1 é bastante influenciada pela natureza do cátion interlamelar, quantidade de água presente nesta região e pKa do composto orgânico. Certas bases orgânicas como a anilina e seus derivados, sofrem reação de quimissorção em montmorilonitas trocadas com metais de transição. Se Cu(II) ou Fe(III) estiverem presentes como cátions trocáveis a adsorção da anilina deve ocorrer via reação de transferência de elétrons seguida pela polimerização e formação de polianilina. Os cátions Cu(II) ou Fe(III) não são trocados pelo soluto orgânico, mas sim o soluto coordena-se ao

metal ocupando os sítios de substituição isomórfica. O grau de interação metal-molécula orgânica vai depender da habilidade do soluto orgânico em competir por sítios de coordenação ao redor do metal.

As argilas da classe das esmectitas possuem propriedades de troca catiônica, intercalação e inchamento que as tornam interessantes. Os cátions hidratados da superfície interlamelar podem ser substituídos por outros de interesse pelo simples método da troca iônica. Uma vez que a distância média entre equivalentes de carga no mineral é da ordem de 8,3 Å, cátions com diâmetro da secção transversal maior que este valor pode cobrir a superfície interlamelar antes que 100% da troca tenha sido feita. Moléculas neutras também podem ser intercaladas entre as lamelas das esmectitas. Muitos mecanismos podem operar no processo de intercalação. Um mecanismo particularmente importante envolve a formação de complexos entre o cátion trocável e o intercalante⁷⁰.

A preparação, propriedades e possíveis aplicações de compostos de intercalação montmorilonita-composto orgânico tem sido extensivamente investigada:

Labhsetwar e Shrivastava⁷¹, estudaram a estabilidade térmica dos compostos de coordenação de Cu(II) e Ni(II) com 2,2-bipiridina intercalados na argila montmorilonita, e concluíram que os mesmos apresentaram boa estabilidade térmica, podendo ser utilizados na imobilização do nitrogênio e possíveis aplicações em altas temperaturas. Estudaram também a estabilidade térmica dos complexos de coordenação da 8-hidroxiquinolina com cobre II e níquel II intercalados em montmorilonita.

Khaorapong et al⁷², observaram que a formação de complexos de 4,4-bipiridina e 1,2-di(4-piridina) etileno com cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) nos

espaços interlamelares da argila montmorilonita proporcionam a fixação de sítios ativos com ação catalítica.

Yariv et al⁷³, estudaram a adsorção do corante laranja de acridina em argilas. e verificaram que o complexo corante-montmorilonita resulta da interação π entre os átomos de oxigênio presentes no plano da argila (grupo Si-O-Al) e os anéis aromáticos do corante. Verificaram que o espaço interlamelar é ocupado, possivelmente, por dímeros do corante.

Tsvetkov e White⁷⁴ modificaram as argilas fluorhectorita e montmorilonita, através da agregação de pilares de complexos organometálicos, com a finalidade de aumentar os espaços interlamelares. Essa expansão interlamelar contribui para a ação catalítica das argilas.

Farmer e Mortland⁷⁵ estudaram através da espectroscopia infravermelho a adsorção do complexo etilamina com etilamônio e íons de cobre II na montmorilonita e verificaram que existe uma diferença de adsorção destes complexos quando se introduz íons cobre na argila.

Tsuyoshi et al⁷⁶ modificaram a argila montmorilonita com a introdução da molécula orgânica ciclodextrina nos espaços interlamelares, uma vez que essa molécula tem função enzimática, o complexo produzido apresenta promissoras aplicações na imobilização artificial dessa molécula.

1.5.2. Processos de sorção⁷⁷

Adsorção é o processo pelo qual a molécula é transferida da fase móvel (líquida ou gasosa) para a fase estacionária (sólida). A adsorção é reversível e pode seguir ambas as direções, adsorção ou dessorção. Essa “atração” ou

“repulsão” ocorre devido a interações entre a superfície (moléculas da superfície) de um sólido e íons da solução. No caso da adsorção ocorre a “atração” entre as duas fases e no caso de dessorção ocorre a “repulsão”. A distribuição resultante entre o adsorvente e a fase líquida depende da quantidade de material orgânico, tipo de substrato, pH, temperatura, saturação de íons, relação entre substrato/solução e a força iônica. Esses processos de adsorção/dessorção (processos de sorção) estão intimamente relacionados com o transporte de pesticidas e na sua biodisponibilidade e no transporte de fármacos nos organismos. Assim, valores de adsorção-dessorção de pesticidas são necessários para avaliar as suas tendências de migração no ar, na água, no solo ou em sedimentos do meio ambiente. Eles são essenciais para estimar, por exemplo, o lixiviamento através do solo, a volatilidade na água e no solo, a fotodegradação no estado adsorvido em superfícies de aerossóis, a concentração na água ou o escoamento pelo solo até as águas naturais.

A adsorção é considerada um dos principais processos que afeta a interação entre o pesticida e a fase sólida do solo. Os principais constituintes que representam a fase sólida do solo são: argila, minerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro e sílica. Assim, a natureza das interações depende da composição do solo.

1.5.3. Interação: polímeros e surfactantes com argilas – formação de hidrogéis

Argilas e silicatos compreendem uma classe de sistemas micro-heterogêneos complexos e pouco se tem explorado na investigação de formas de utilização como substratos nos estudos de adsorção. Entretanto, a interação de surfactantes e polímeros com estes substratos em particular, tem sido objeto de

estudos no campo da química de colóides e de superfícies, devido a sua importância técnica e industrial. A mudança frente ao comportamento de sorção em fase sólida, de contaminantes, causada por surfactantes e polímeros é um importante fenômeno explorado pela tecnologia ambiental. Em muitos sistemas as argilas orgânicas têm demonstrado remover efetivamente compostos orgânicos de águas como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que são introduzidos no ambiente principalmente pela indústria química e de combustíveis fósseis.

Uma das propriedades a partir da qual as argilas atraem atenção é a sua capacidade de formar colóides quando dispersas em solução aquosa. Comparada com a fase liotrópica lamelar de surfactantes a lamela do argilo-mineral tem uma densidade de carga relativamente alta e as propriedades de dispersão são controladas por interações eletrostáticas. Geralmente o sistema aquoso apresenta uma transição sol-gel a uma baixa fração de volume da fase dispersa sendo que a fase gel pode ser mantida por interações face–aresta sendo este modelo muito questionado na literatura⁷⁸. Argilas sintéticas são estudadas na presença de surfactantes e polímeros solúveis em água, que em função da sua natureza anfifílica, ligam-se fortemente às partículas do argilo-mineral sendo que em determinada razão argila/polímero o sistema apresenta as propriedades de gel. As razões polímero/argila do estado gel são afetadas pela presença de surfactantes que podem deixar o polímero mais hidrofílico perdendo as propriedades de gel⁷⁹.

Formulações de agroquímicos, detergentes, cosméticos e produtos farmacêuticos podem conter polímeros solúveis em água, surfactantes e argilo-minerais. Polímeros solúveis em água são adicionados como agentes dispersivos, como espessantes ou ainda para evitar o descoramento de corantes têxteis.

Surfactantes são compostos anfifílicos e competem com os polímeros pela área de adsorção no argilo-mineral podendo também, em função da natureza do grupo polar, ligar ao polímero mudando a conformação do polímero. Essas interações têm influência nas propriedades macroscópicas sendo os sistemas constituídos por argila-polímero-surfactante muito complexos. Estudos já foram feitos em sistemas ternários como polímeros e surfactantes em água⁸⁰, polímeros e argila em água e surfactantes e argila em água.

1.6. Complexo argila-polímero

Os estudos da interação polímero-superfície sólida, em meio aquoso, cresceram nos últimos 30 anos em função da sua importância na agricultura e na indústria⁸¹. Nos sistemas aquosos, a água compete com os sítios de adsorção do polímero na superfície sólida, particularmente quando ocorrem ligações hidrogênio. Sendo bifuncional a água pode agir como doadora ou acceptora de hidrogênio, então sua presença na superfície pode promover ou inibir a adsorção do polímero. É importante lembrar que moléculas de água na superfície do argilo-mineral estão associadas aos cátions trocáveis, Figura 6. Devido ao oxigênio basal nos silicatos 2:1 (superfície siloxano) serem fracos doadores de elétrons, a interação por ligação hidrogênio entre água e a superfície não são muito fortes⁸¹.

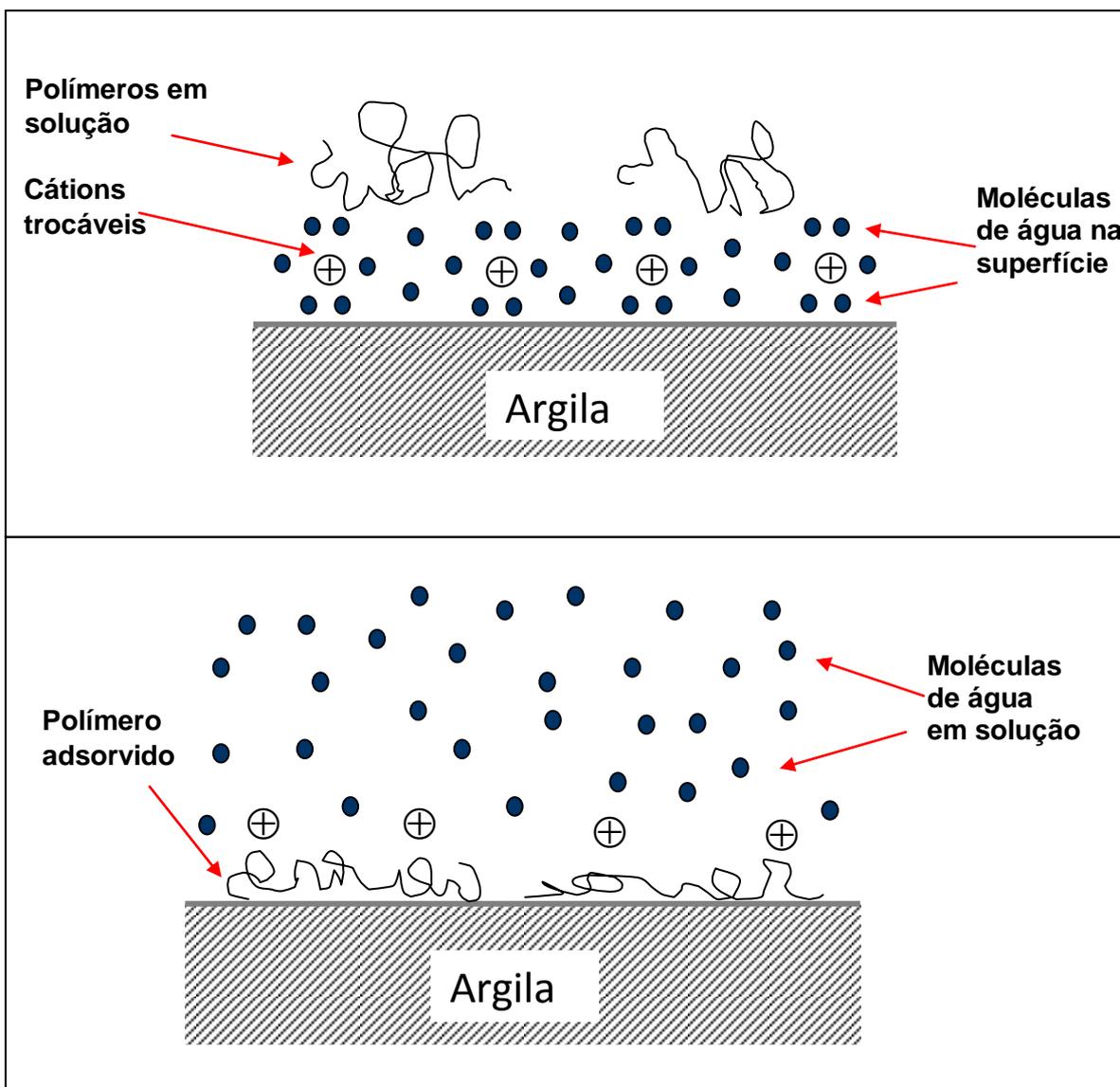


Figura 6. Esquema ilustrando a adsorção de moléculas de polímeros neutros na superfície da argila.

O entendimento dos mecanismos de reação de compostos orgânicos simples com a superfície da argila é importante na interpretação da formação de complexos argila-polímero. Assim, macromoléculas orgânicas carregadas positivamente são adsorvidas por reação de troca com os cátions inorgânicos (balanço de carga) na superfície da argila e, compostos polares não carregados são adsorvidos principalmente por interação entre o grupo funcional e o cátion trocável. A adsorção é normalmente exotérmica e aumenta com a massa molecular do polímero, refletindo o aumento da contribuição das forças de Van der Waals para a

energia de adsorção. Embora esses princípios possam ser aplicados à adsorção de macromoléculas orgânicas, sua interação com argila difere em importantes aspectos daquelas espécies não poliméricas. Essas diferenças estão essencialmente no fato de que a cadeia de um polímero é flexível e polifuncional tendo um efeito entrópico associado ao comprimento da cadeia. A cadeia flexível e polifuncional permite ao polímero adotar vários estados conformacionais na superfície e se ligarem ao sólido por numerosos segmentos. Há vários fatores que influenciam a adsorção de polímeros como o peso molecular, a temperatura, natureza do adsorvente e do solvente.

Nas interações de polímeros com a argila em suspensão aquosa diluída, onde as partículas estão separadas por distâncias relativamente grandes, a ação agregante do polímero, notavelmente de polieletrólitos solúveis em água, é talvez um dos aspectos mais importantes da interação polímero-sólido, porque na separação sólido-líquido a ação do polímero é a base de uma variedade de processos industriais e tecnológicos⁸¹.

Além da ação agregante, polímeros podem ter efeito dispersivo ou protetor em sólidos suspensos quando adicionados em grandes quantidades. Esta ação é atribuída à formação de um revestimento ou camada de macromoléculas em torno das partículas. Desta forma, as partículas ficam estericamente impedidas de entrar cada uma na esfera de atração da outra, causando o processo conhecido como estabilização estérica. O outro tipo de estabilização é a de carga, devido à repulsão mútua da dupla camada elétrica em torno das partículas. Aceita-se também, que a agregação de dispersões particuladas por polímeros resulta da ponte interpartícula formada pelas macromoléculas que se adsorvem em mais de uma partícula sólida. Polímeros não carregados são pobres agentes flocculantes de argilas

em suspensão uma vez que as moléculas existem comoovelos “cils” randomicamente distribuídos e não como cadeias estendidas em solução, sendo que a floculação apenas ocorre na presença de contraíons. Floculação ótima normalmente ocorre quando a cadeia do polímero alcança sua extensão máxima que depende do pH e da força iônica do sistema. Ambos, ponte inter-partícula e redução da carga pelo contra-íon de eletrólito suporte, estão envolvidos no processo⁸¹.

Os polieletrólitos com carga oposta à da partícula, causam agregação na ausência de eletrólito suporte. A neutralização da carga da partícula pelo polieletrólito é importante na coagulação e floculação envolvidas no processo. Carga reversa é observada para montmorilonitas com a adsorção de policátions em concentração acima da CTC do mineral. Como os policátions tendem a colapsar rapidamente com a superfície negativa da argila, a formação das pontes interpartículas é limitada. Por esta razão, policátions são coagulantes efetivos de argilas e colóides negativamente carregados, mesmo à baixa concentração⁸¹.

Para o estudo do efeito do recobrimento orgânico natural e sintético, nas propriedades interfacial e no comportamento coloidal, de amostras de solo e argilo-minerais em suspensão, a superfície das argilas foi modificada sinteticamente com poliácidos orgânicos, como o ácido gálico. Observou-se que o recobrimento orgânico existe como uma camada irregular (menos irregular no recobrimento sintético) na superfície do mineral. Medidas da propriedade de interface sólido/gás revelam que a área de superfície específica e o volume do poro do complexo organo-mineral são menores que os das argilas inorgânicas. A modificação da superfície natural ou sintética resulta em estabilização estérica e eletrostática das partículas de argila, devido ao caráter poli-iônico da superfície modificada⁸².

A adsorção de CTA^+ , em argila em suspensão e na superfície de eletrodos modificados com argila, foi estudada por fluorescência resolvida no tempo utilizando-se pireno como sonda, e por voltametria cíclica utilizando-se ferroceno, metilviologênio e ferricianeto como sondas eletroativas. Os dados obtidos se correlacionam com as isotermas de adsorção de CTA^+ . Verificou-se que a adsorção de CTA^+ em laponita em suspensão e em filmes de laponita é governada por processos similares. Brahim, Labbe e Reverdy⁸³, propuseram dois mecanismos de adsorção de CTA^+ que ocorrem simultaneamente em função da interação face a face das lamelas causada pela adsorção do surfactante. O primeiro está relacionado com a intercalação de moléculas de CTA^+ nos espaços interlamelares, em uma configuração paralela em relação ao plano basal da superfície. O segundo resulta da adsorção e hemimicelização de CTA^+ sobre a superfície externa das partículas de laponita, similar à formação de hemimicelas de surfactantes em uma superfície sólida⁸³.

Estudos sobre a supressão da fluorescência⁸⁴ e a reação de formação de excímero do pireno, em sistemas contendo argila (laponita) e surfactante (CTACl), mostram que as moléculas de CTA^+ formam agregados (“cluster”) na superfície da argila, sugerindo que a densidade de carga da laponita não é suficiente para formar uma estrutura organizada de surfactantes na superfície da argila e, também, que as moléculas da sonda podem se dispersar na superfície das partículas de argila pela adição de surfactantes, provocando a diminuição da emissão do excímero, e o aumento da emissão do pireno monomérico.

A adsorção de surfactantes aniônicos (dodecil sulfato) e catiônicos (cetilpiridínio e dioctadecil-dimetil-amônio) em suspensão aquosa de laponita foi estudada⁸⁵ e mostra que ocorre a formação de uma bicamada de surfactante

catiônico/aniônico na interface laponita-água, na presença e ausência de Na_2SO_4 . A força iônica e a estrutura do surfactante catiônico influenciam a adsorção do surfactante aniônico e a estabilidade da bicamada. O sal conduz a um aumento do tamanho do agregado dos surfactantes. Verifica-se que a bicamada mista não cobre toda a superfície disponível na laponita e pode estar fragmentada em agregados densamente empacotados na superfície da argila, não havendo uma cobertura homogênea da mesma.

A superfície e a formação de complexos argila-ácido húmico inter e intra partículas foram investigadas via eletroquímica⁸⁶. Moléculas de ácido húmico de baixo peso molecular entram nos espaços interlamelares do filme de partículas de argila resultando num aumento da distância do plano basal, mudando as propriedades de transporte da molécula sonda. As moléculas orgânicas substituem as moléculas de água associadas com os contra íons situados entre as camadas de silicato da montmorilonita afetando o transporte dos íons $^{137}\text{Cs}^+$ que depende do conteúdo de água da lamela. O movimento de $^{137}\text{Cs}^+$ é determinado pela estrutura da lamela e essencialmente pela porosidade

Estudos da interação de um copolímero de pireno com poli(ácido acrílico) em superfície de sílica⁸⁷ foram feitos utilizando a propriedade de emissão do excímero como indicação da estrutura do polímero na interface sólido-líquido. Foi observado que a interação do polímero com a superfície da sílica é dependente do pH, apresentando uma conformação enovelada em pH baixo e estendida em pH alto. Observou também que a interação com sílica gel é mais forte que com alumina, sendo independente do pH, mostrando que a interação eletrostática do grupo carboxila com a superfície é maior que a interação hidrofóbica responsável pela formação do enovelamento da cadeia do polímero.

O efeito da força iônica na adsorção de polieletrólitos catiônicos em partículas de sílica negativamente carregada foi investigado pela técnica elipsométrica. Observou-se que a adsorção aumenta com o aumento da concentração salina, característico de polieletrólitos com solvência e reduzida afinidade eletrostática pela superfície, sugerindo que a conformação do polieletrólito governa sua capacidade de ligação com as partículas⁸⁸.

O entendimento dos mecanismos de reação de compostos orgânicos simples com a superfície da argila é importante na interpretação da formação de complexos argila-polímero. Assim, macromoléculas orgânicas carregadas positivamente são adsorvidas por reação de troca com os cátions inorgânicos (balanço de carga) na superfície da argila e, compostos polares não carregados são adsorvidos principalmente por interação entre o grupo funcional e o cátion trocável. A adsorção é normalmente exotérmica e aumenta com a massa molecular do polímero, refletindo o aumento da contribuição das forças de Van der Waals para a energia de adsorção. Embora esses princípios possam ser aplicados à adsorção de macromoléculas orgânicas, sua interação com argila difere em importantes aspectos daquelas espécies não poliméricas. Essas diferenças estão essencialmente no fato de que a cadeia de um polímero é flexível e polifuncional tendo um efeito entrópico associado ao comprimento da cadeia. A cadeia, flexível e polifuncional, permite ao polímero adotar vários estados conformacionais na superfície e se ligar ao sólido por numerosos segmentos⁸⁹.

Há vários fatores que influenciam a adsorção de polímeros como o peso molecular, a temperatura, natureza do adsorvente e do solvente⁸⁹.

Nas interações de polímeros com a argila em suspensão aquosa diluída, onde as partículas estão separadas por distâncias relativamente grandes, a

ação agregante do polímero, notavelmente de polieletrólitos solúveis em água, é talvez um dos aspectos mais importantes da interação polímero-sólido, porque na separação sólido-líquido a ação do polímero é a base de uma variedade de processos industriais e tecnológicos.

Além da ação agregante, polímeros podem ter efeito dispersivo ou protetor em sólidos suspensos quando adicionados em grandes quantidades. Esta ação é atribuída à formação de um revestimento ou camada de macromoléculas em torno das partículas. Desta forma, as partículas ficam estericamente impedidas de entrar cada uma na esfera de atração da outra, causando o processo conhecido como estabilização estérica, Figura 7.

O outro tipo de estabilização é a de carga, devido à repulsão mútua da dupla camada elétrica em torno das partículas. Também se aceita, que a agregação de dispersões particuladas por polímeros é resultado da ponte interpartícula formada pelas macromoléculas que se adsorvem em mais de uma partícula sólida. Polímeros não carregados são pobres agentes floculantes de argilas em suspensão uma vez que as moléculas existem como novelos “coils” randomicamente distribuídos e não como cadeias entendidas em solução, sendo que a floculação apenas ocorre na presença de contra-íons. Floculação ótima normalmente ocorre quando a cadeia do polímero alcança sua extensão máxima que depende do pH e força iônica do sistema. Ambos, ponte inter-partícula e redução da carga pelo contra-íon de eletrólito suporte, estão envolvidos no processo⁸⁹.

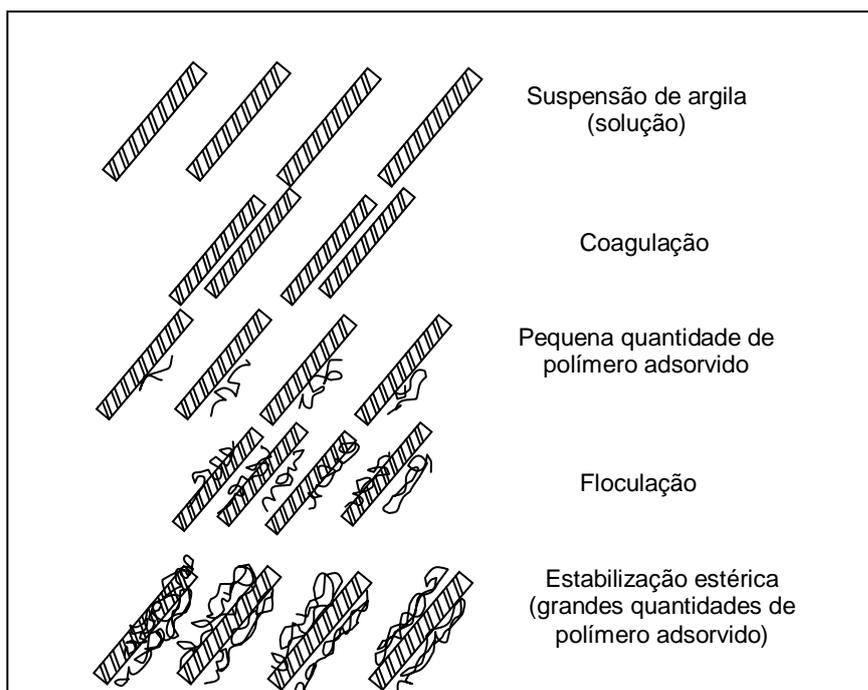


Figura 7. Esquema de interações polímero e suspensão de argila⁸⁹.

Os polieletrólitos com carga oposta à da partícula, causam agregação na ausência de eletrólito suporte. A neutralização da carga da partícula pelo polieletrólito é importante na coagulação e floculação envolvidas no processo. Carga reversa é observada para montmorilonitas com a adsorção de policátions em concentração acima da CTC do mineral. Como os policátions tendem a colapsar rapidamente com a superfície negativa da argila, a formação das pontes interpartículas é limitada. Por esta razão, policátions são coagulantes efetivos de argilas e colóides negativamente carregados, mesmo à baixa concentração⁹⁰.

2. OBJETIVOS

Uma vez que as interações argila-polímero e argila-surfactante originam sistemas micro-heterogêneos que quando em suspensão aquosa apresentam microdomínios hidrofílicos e hidrofóbicos importantes na solubilização de compostos polares e apolares, o presente trabalho tem como propostas:

2.1. Estudar o comportamento condutométrico, fotoquímico, e da tensão superficial de sistemas argilomineral - polímeros e surfactantes, com o intuito de elucidar as propriedades coloidais destes sistemas, o que permitirá definir condições experimentais adequadas para a sua utilização nos processos de fixação e estabilização de compostos orgânicos e inorgânicos visando à remoção da fase aquosa.

2.2. Avaliar as propriedades do compósito argila-polímero por espectrofotometria na região do Infravermelho, análise térmica e difração de raios X com a finalidade de avaliar a forma da interação do polímero com a argila, a estabilidade térmica do compósito e se ocorre a expansão interlamelar, propriedades estas importantes na retenção de água e de moléculas maiores.

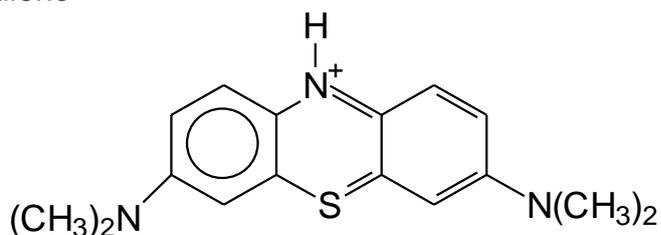
2.3. Avaliar em que condições a argila bentonita forma um gel estável e a influência de diferentes cátions metálicos na formação do hidrogel.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes utilizados:

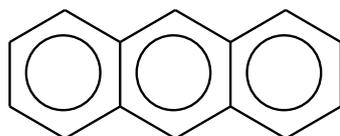
3.1.1. Corante

Azul de metileno



3.1.2. Sonda fluorescente

Antraceno



3.1.3. Surfactantes

Dodecil sulfato de sódio (aniônico) – SDS – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$

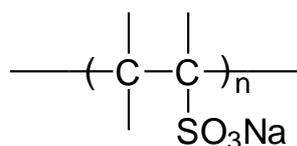
Cloreto de cetiltrimetil amônio (catiônico) – CTACl – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

Cloreto de cetilpiridínio (catiônico) – CPyCl – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$

Triton X 100 (não-iônico) – TX-100 – $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

3.1.4. Polímeros

Poli (vinilsulfonato de sódio) – PVS (aniônico)



3.1.7. Argila Utilizada:

- Bentonita ($H_2Al_2O_6Si$): Sigma, peso molecular: 180,10 g/mol, densidade: 2,40 g/cm³.

3.2. Preparação das amostras para os estudos em suspensão

3.2.1. Preparação suspensão estoque de argila:

- A suspensão estoque de bentonita foi preparada por adição de 0,0550 g de argila em 500,0 mL de água ultra pura, mantida sob agitação contínua, por 24 horas, para obtenção de uma suspensão estável, de concentração 0,11 g L⁻¹.

3.2.2. Preparação das amostras para os estudos espectrofotométricos utilizando o azul de metileno como sonda:

a) As amostras foram preparadas adicionando-se uma alíquota de 1,3 mL da suspensão estoque de argila à cubeta do espectrofotômetro;

b) Em seguida procedeu-se a adição de microlitros da solução estoque 0,010 mol L⁻¹ ou 0,0010 mol L⁻¹ do surfactante ou polímero, completando-se o volume final para 3,0 mL com água ultra-pura. Obteve-se 12 sistemas com concentrações de surfactante ou unidades repetitivas da cadeia do polímero que variaram de $2,5 \times 10^{-6}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e concentração fixa de argila de 0,048 g L⁻¹ para garantir uma suspensão estável por um período de tempo maior;

c) Após a homogeneização da suspensão argila - surfactante ou polímero adicionou-se a cada cubeta 15,0 µL da solução estoque $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ do azul de metileno obtendo-se uma concentração final fixa de corante de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹

correspondente a 10% da CTC da bentonita que é aproximadamente 80 meq/100g para uma troca eficiente. O sistema foi submetido a agitação manual e a leitura espectrofotométrica realizada após 10 horas da adição do corante.

Todas as amostras preparadas foram acompanhadas com uma referência (suspensão aquosa de argila-polímero ou argila-surfactante), com a mesma concentração da amostra, sem a adição do corante.

3.2.3. Estudos da adsorção do antraceno

Utilizou-se o antraceno na avaliação da remoção de compostos aromáticos policíclicos pelo sistema argila-polímero. O antraceno foi escolhido por ser de fácil aquisição, purificação e apresentar propriedades de fluorescência importantes para a caracterização dos sistemas como mudança espectral e de intensidade das bandas. No procedimento de preparo das amostras manteve-se fixa a concentração argila - PVA iguais às utilizadas no preparo do hidrogel e variou-se a concentração do antraceno no intervalo de 0,0 a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

As amostras do hidrogel com diferentes concentrações de antraceno foram centrifugadas por 20 minutos a 3600 rpm e procedeu-se a análise do sobrenadante. Os estudos foram acompanhados avaliando-se a fluorescência do antraceno em água (referência) nas mesmas concentrações adicionadas no hidrogel.

3.2.4. Preparação das amostras para medidas de condutividade: medidas da condutividade dos sistemas argila/surfactante e argila/polímero

Nos estudos da condutividade a suspensão estoque de argila de concentração $0,11 \text{ g L}^{-1}$ foi diluída com adição de água a $0,044 \text{ g L}^{-1}$ e fez-se a adição de concentrações crescentes de surfactantes e polímeros e a leitura das condutividades das respectivas suspensões.

Foram utilizados surfactantes catiônicos como o CTACl e CPyCl, neutro como o triton X - 100 e aniônico como o SDS. As medidas foram feitas nos instantes iniciais da adição do surfactante, pois experimentos de condutividade em função do tempo não mostraram diferenças significativas dos resultados, Figura 8.

As concentrações dos surfactantes estão no intervalo de $0,0$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e os equivalentes de unidades repetitivas na cadeia dos polímeros adicionados aos sistemas variaram de $0,0$ a $3,0 \times 10^{-4} \text{ eq L}^{-1}$. Portanto, considerando a CTC da argila igual a $80,0 \text{ meq/100g}$ as razões equivalente de carga surfactante/argila - e polímero/argila variaram de 0 a 5 e 0 a 9 , respectivamente.

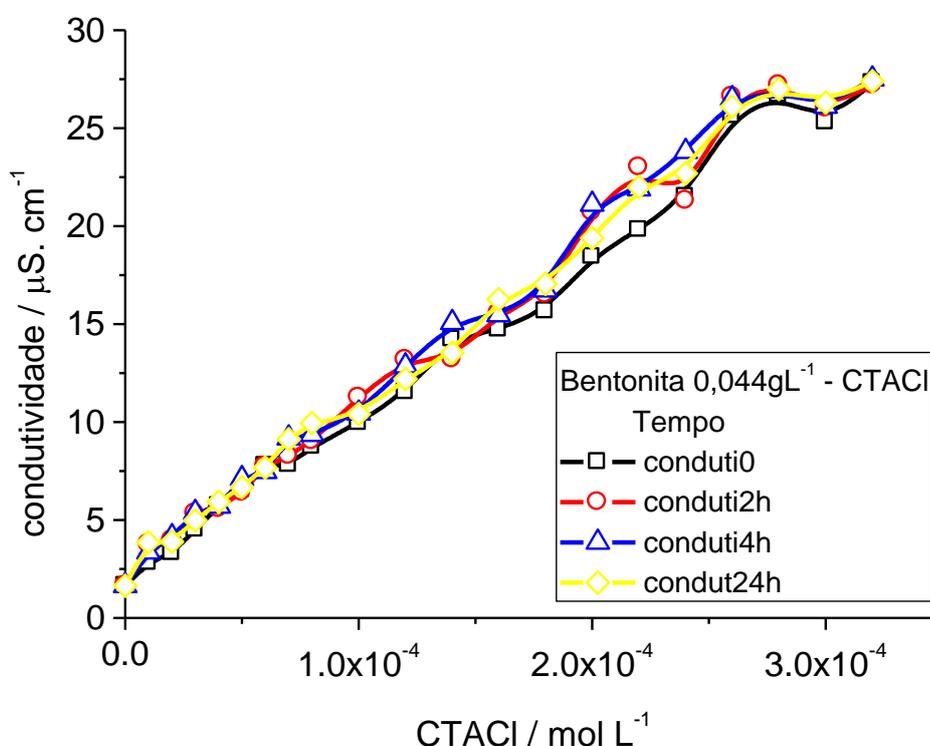


Figura 8: Medida da condutividade em função da concentração de CTACl em SWY-1 em vários tempos após a adição do surfactante à argila.

3.3. Preparação das amostras de hidrogel

Observou-se que os sistemas formados a partir da suspensão estável padrão 2,00% em massa de bentonita e da solução padrão 2,00% em massa de PVA, foram, entre todos aqueles estudados, os mais eficientes na formação de hidrogel. Com esses padrões, foram preparadas amostras utilizando-se várias razões entre a suspensão de bentonita e a solução de PVA, algumas delas estão descritas no Quadro 01, objetivando a obtenção do hidrogel mais estável.

Quadro 01. Formação de hidrogéis, bentonita-PVA, conforme descrição a seguir:

Amostras	01	02	03	04
	Relação em volumes			
Suspensão de bentonita	quatro	três	dois	um
Solução de PVA	um	dois	três	quatro

3.3.1. Preparação dos sistemas para análise dos compósitos e dos sobrenadantes:

Para obtenção das amostras bentonita-PVA, preparou-se 25,0 mL de uma suspensão aquosa do PVA em argila, que foi mantida sob agitação por 24 horas. Após esse período a amostra foi centrifugada por 60 minutos a 3600 rpm. O precipitado foi armazenado em dessecador.

Para obtenção dos compósitos bentonita-polímero-íon metálico foram utilizados tubos Falcon com capacidade de aproximadamente 15 mL no preparo das amostras. Primeiramente, foram adicionados 12 mL de suspensão de argila, seguidos da adição de 3,0 mL da solução estoque de PVA e microlitros das soluções estoque dos cátions metálicos, cujas concentrações nas amostras variaram de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os tubos foram tampados e agitados manualmente,

conferindo ao sistema o aspecto de gel. A seguir as amostras foram centrifugadas durante 20 minutos a 3.600 rpm. Após a centrifugação, o sistema antes homogêneo passou a apresentar duas fases, e procedeu-se a separação da fase líquida (sobrenadante) da fase sólida sedimentada no fundo do tubo (compósito). A fase líquida foi armazenada em frasco plástico na geladeira para posterior análise e o precipitado foi deixado por 24 horas a 80° C para secagem. Depois de secos os compósitos foram pulverizados e armazenados em dessecador.

4. MÉTODOS UTILIZADOS

Foram avaliados os sistemas constituídos por:

4.1. Azul de metileno em suspensão aquosa de Bentonita-surfactante e bentonita-polímero empregando a técnica espectrofotométrica na região do UV-Visível.

4.2. Antraceno em solução aquosa, antraceno em suspensão aquosa de bentonita, antraceno na presença de surfactante e polímero, antraceno em suspensão aquosa de bentonita--surfactante e bentonita-polímero, empregando fluorescência na região do UV - visível;

4.3. Bentonita-surfactante, bentonita-polímero, em relação à técnica de condutividade iônica;

4.4. Bentonita em suspensão aquosa, surfactante em solução aquosa, polímero m solução aquosa, suspensão aquosa de bentonita-surfactante, suspensão aquosa de bentonita-polímero, suspensão aquosa de bentonita-polímero-surfactante, em relação à técnica de tensiometria;

4.5. Compósito (bentonita-PVA), compósito (bentonita-PVA-íon metálico) em relação à análise térmica, espectrofotometria na região do infravermelho e difração de raios X.

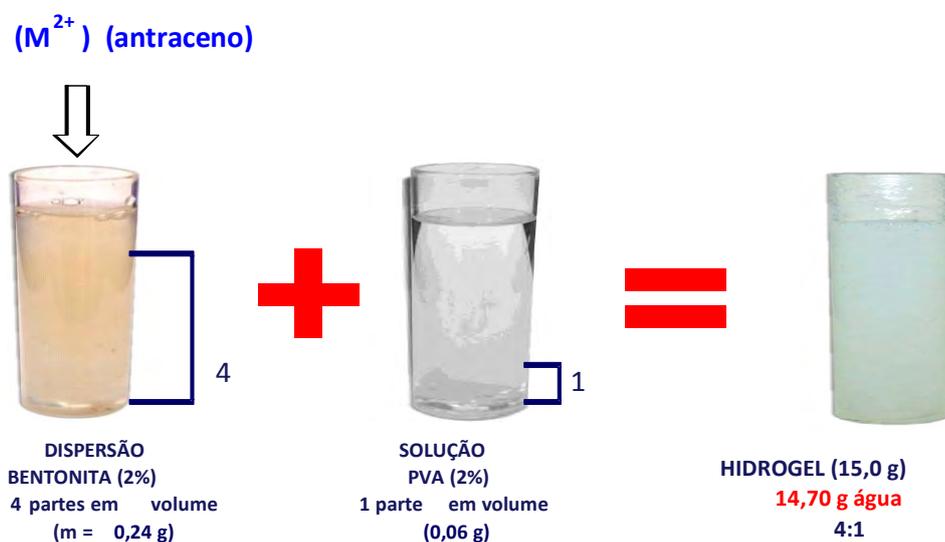
4.6. Estudo do hidrogel

4.6.1. Para verificar a capacidade de troca catiônica do sistema bentonita- polímero, estudou-se os sistemas binários PVA em solução aquosa e argila em suspensão aquosa, na concentração que encontram-se no hidrogel, fazendo-se medida da condutividade de diferentes sais adicionados ao meio. Volumes das soluções dos cátions metálicos foram adicionados às soluções de PVA e argila e mantidos sob agitação por 5 minutos antes de se proceder as medidas de condutividade. Para o hidrogel contendo as diferentes concentrações dos cátions metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , fez-se a centrifugação e a medida de condutividade do sobrenadante. Para melhor visualização das diferenças entre os sistemas, obteve-se a condutividade relativa, subtraindo-se a condutividade do surfactante-bentonita da condutividade do surfactante em água e subtraindo-se a condutividade do polímero-bentonita da condutividade do polímero em água.

4.6.2. O monitoramento das propriedades fluorescentes do antraceno foi utilizado para estudar o efeito do hidrogel na remoção de compostos orgânicos apolares da fase aquosa. As amostras foram excitadas em 260 nm com leitura da fluorescência na banda vibracional em 420 nm, fora da região de reabsorção da fluorescência do antraceno.

4.6.3. O resíduo sólido seco resultante da centrifugação do hidrogel com os diferentes cátions metálicos foram avaliados por espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X e análise termogravimétrica. Na difratometria de raios X, utilizou-se o Difratorômetro Siemens D 5000 utilizando se tubo de cobre, submetido a 20 kV, corrente de 20 mA, $\text{Cu } \alpha\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$). As curvas TG-DTA e DTG foram obtidas utilizando-se o equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960 em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ \text{ C min}^{-1}$, cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a amostra e referência e massa da amostra da ordem de 7 mg.

As amostras do hidrogel analisadas foram preparadas de acordo com o esquema:



Procedeu-se a análise das fases líquidas das amostras através de titulometria de complexação com EDTA⁹¹.

Foram preparadas e analisadas oito amostras de cada um dos cátions metálicos, sendo os experimentos realizados em triplicata e à temperatura ambiente

(25°C). Foram utilizadas também na análise volumétrica: soluções 1,0 mol L⁻¹ de NH₄Cl, 1,0 mol L⁻¹ de NH₄OH, 0,01 mol L⁻¹ de EDTA e os indicadores murexida (C₈H₈N₆O₆) + nitrato de potássio (KNO₃) e negro de eriocromo-T (C₂₀H₁₂N₃NaO₇S) + cloreto de sódio (NaCl) e submetidos as análises de espectroscopia de absorção no Infra Vermelho, DSC, DTA, ATG e XRD.

4.1. Equipamentos utilizados:

4.1.1. Espectrofotômetro UV–Visível, Varian, Cary – 1E. Disponível no Laboratório de Físico-Química, DQG – IBILCE - UNESP.

4.1.2. Espectrofluorímetro Hitachi – F 4500. Disponível no Laboratório de Físico-Química, DQG – IBILCE – UNESP.

4.1.3. Curvas TG-DTA, DSC: $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; .T: 30 a 1200 e de 30 a 600°C; vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: alumina e de Al, respectivamente. Sistema METTLER TC15 - TG50 e DSC-25. Disponíveis no Laboratório Análise Térmica - DQA - IQ – UNESP.

4.1.4. Difratogramas de Raios X: Rad Cu; $\Delta\theta = 4-70^{\circ}$; Passo/Tempo 0,023s. SIEMENS - 5000. Disponíveis no Laboratório de Química Analítica do IQ - UNESP

4.1.5. Potenciômetro - Fisher Scientific – surface Tensiomat 21. Disponível no Laboratório de Físico-Química, DQG – IBILCE – UNESP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudos da interação surfactante-argila e polímero-argila

5.1.1. Medidas espectrofotométricas utilizando o azul de metileno como sonda

O azul de metileno é uma molécula que pode ser empregada para estudar os sistemas constituídos por argilas e polímeros devido a sua tendência a agregar-se com a formação de dímeros e trímeros ou mesmo altos agregados que podem ser distinguidos espectrofotometricamente, bem como a forma diprotonada que apresenta absorção característica na região do vermelho em relação às demais espécies, Figura 9 a-b.

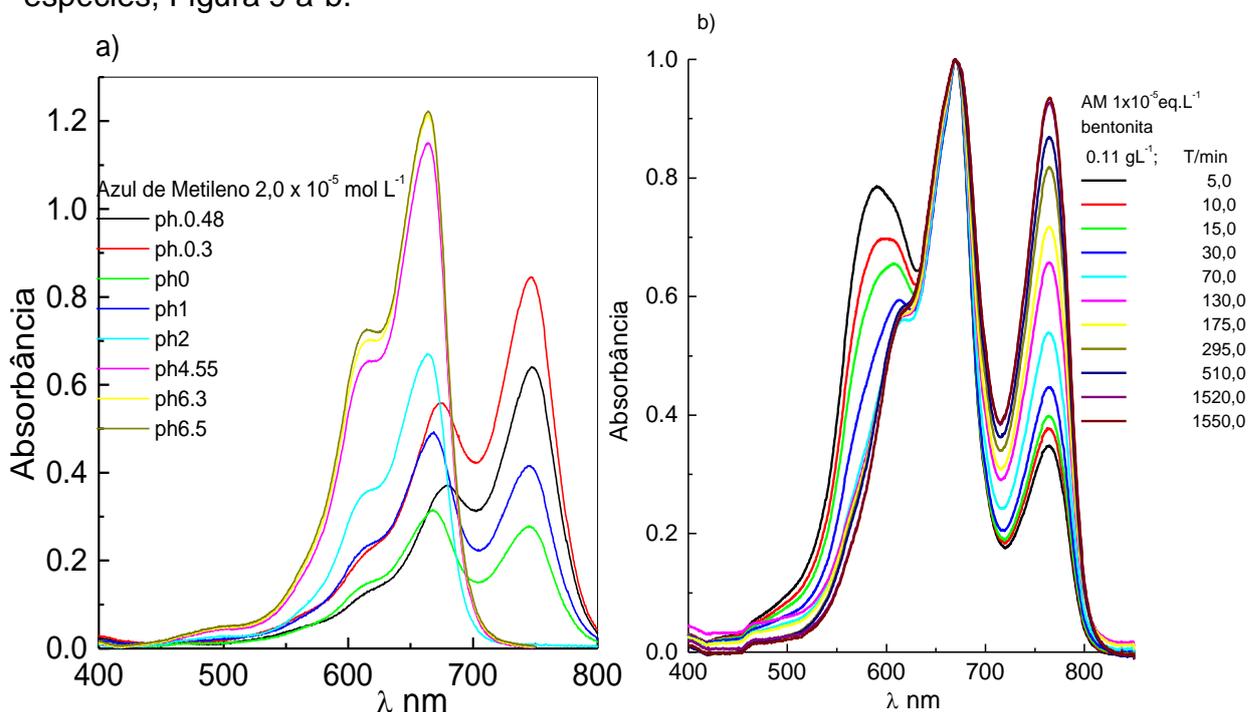


Figura 9: a) Azul de metileno em água em função do pH. b) Azul de metileno em suspensão de bentonita.

Pico de absorção em 580nm → agregados de (AMH⁺)_n.
 Pico de absorção em 670nm → monômero monoprotonado (AMH⁺)
 Pico de absorção em 760nm → monômero diprotonado (AMH₂⁺⁺)

5.1.1.1. Interação bentonita-surfactante

Nos estudos sistemáticos do comportamento das espécies diprotonada (AMH_2^{++}), Figura 10a e agregada (AMH^+)_n, Figura 10b, do azul de metileno ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) no sistema contendo bentonita em suspensão ($0,048 \text{ g L}^{-1}$), em função do aumento da concentração dos surfactantes CTACI, CPyCl, TX - 100 e SDS no intervalo de concentração de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, observa-se um decréscimo da absorvância da espécie diprotonada (AMH_2^{++}) e um aumento da absorvância da espécie agregada do azul de metileno (AMH^+)_n com o aumento da concentração dos surfactantes na suspensão.

Quando se avalia o comportamento em relação à adição de surfactante, verifica-se que nas concentrações de surfactantes maiores que $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a absorvância das espécies agregada e diprotonada ficam constantes.

Do intercepto das retas na região linear de absorvância da espécie diprotonada em função do aumento da concentração de surfactante, Figura 8a, encontram-se valores da razão surfactante argila (R_{SA}) iguais a 0,52 para CTACI e TX -100 e 0,73 para CPyCl. O ponto de inflexão não está definido para o sistema bentonita-SDS, indicando que as moléculas dos surfactantes catiônicos e não-iônicos como o CTACI e TX -100, respectivamente, ocupam preferencialmente a região interlamelar.

Acompanhando-se o comportamento da espécie agregada em função do aumento da concentração do surfactante, Figura 8b, observa-se um ponto de floculação em $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para CTACI e CPyCl e $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para TX - 100 e SDS que correspondem ao ponto de floculação do sistema bentonita-surfactante, bastante acentuado nos sistemas com surfactantes catiônicos, onde

ocorre a máxima interação interpartícula. No ponto de floculação a razão surfactante argila ($R_{S/A}$) iguais a 1,3 para o CTACI e TX-100.

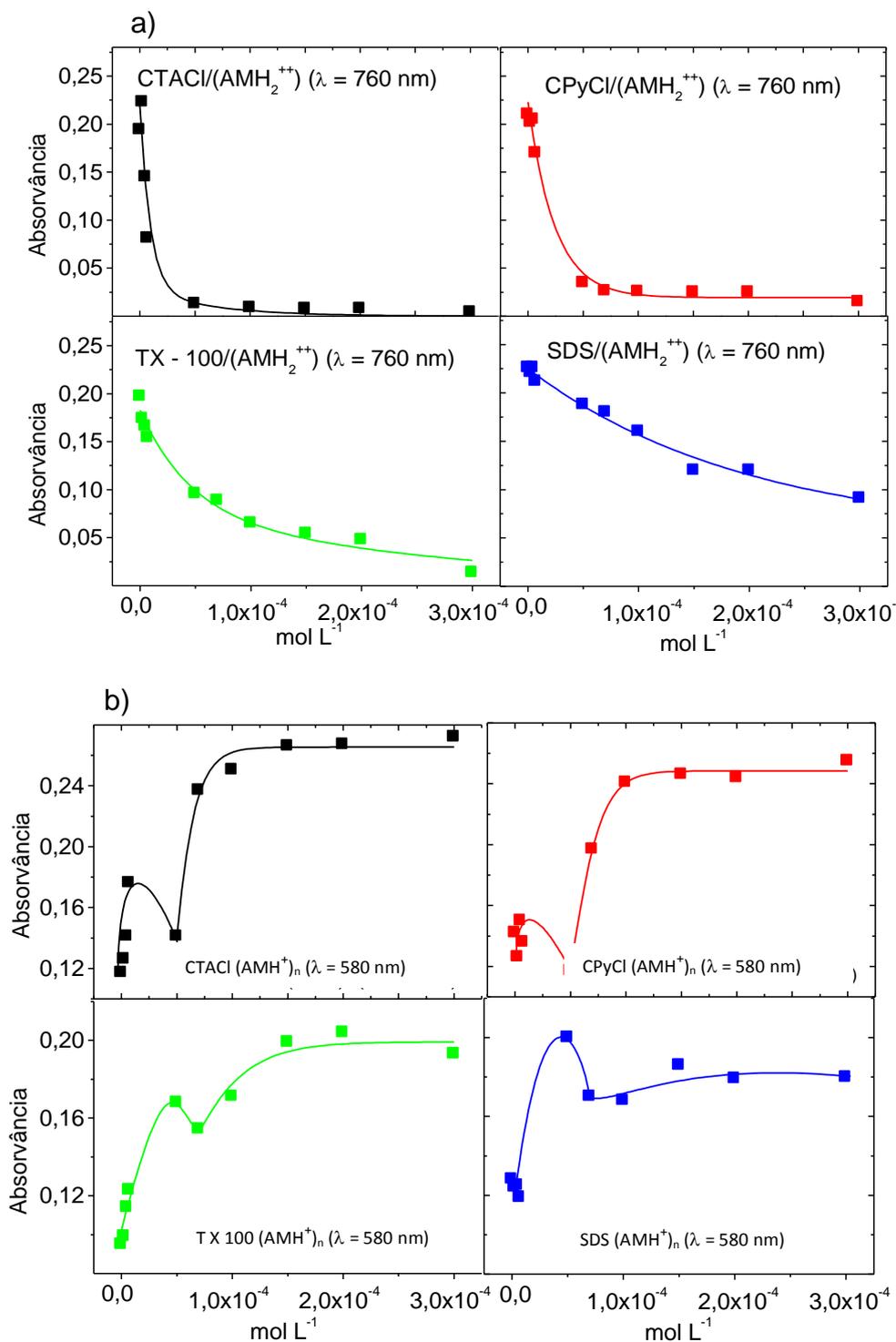


Figura 10: a) Absorvância da espécie (AMH_2^{++}) na suspensão bentonita-surfactante em função da concentração do surfactante utilizado: CTACI, CPyCl, TX-100 ou SDS, ($\lambda = 760$ nm). b) Absorvância da espécie $(AMH^+)_n$ na suspensão bentonita-surfactante em função da concentração do surfactante utilizado: CTACI, CPyCl, TX-100 ou SDS, ($\lambda = 580$ nm).

5.1.1.2. Interação bentonita-polímero

Para os sistemas contendo bentonita e polímero, observa-se que a formação das espécies diprotonada e agregada, Figura 11a-b, respectivamente, diminui com o aumento da concentração do polímero catiônico apresentando um ponto de mínima absorvância em $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este ponto, similar ao observado para os sistemas bentonita-surfactantes, corresponde ao ponto de máxima floculação do sistema, no qual o equivalente de carga (+) do polímero adicionado é aproximadamente 1,32 vezes o equivalente de carga (-) da argila.

O comportamento da espécie agregada $(AMH^+)_n$ em função do aumento da concentração dos polímeros aniônicos e não-iônicos mostra que a formação da espécie agregada aumenta e fica constante em concentrações do polímero acima de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

O ponto de intersecção das retas ocorre na concentração de polímero de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Estes dados sugerem que a saturação da superfície da bentonita pelo polímero ($R_{PA} = 0,25$) ocorre em concentrações menores que a observada para os surfactantes catiônicos e não iônicos ($R_{SA}=0,52$), possivelmente devido ao volume ocupado pelas moléculas de polímero na superfície da argila.

Para os polieletrólitos aniônicos observa-se na Figura 9a que a formação da espécie diprotonada é mais intensa em relação aos eletrólitos catiônicos e diminui com o aumento da concentração do polímero cujos sítios aniônicos competem com a argila pelas moléculas catiônicas do corante quando a concentração de sítios aniônicos do polímero supera a concentração dos sítios aniônicos da bentonita. À medida que a densidade de carga negativa do polímero diminui, observa-se um decréscimo na formação da espécie diprotonada em função

da dificuldade do corante em entrar nos espaços interlamelares devido ao aumento da interação do polímero com a argila.

O favorecimento da interação polímero-argila resulta no aumento do número de moléculas do polímero na superfície da bentonita levando a formação de pontes interpartículas e a floculação do sistema. A floculação é evidente nos polieletrólitos carregados positivamente, observando-se um pico de absorvância mínima, na razão equivalente de carga do polímero/equivalente de carga da bentonita (R_{PA}) próximo de 1 (concentração de $3,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de sítios de cargas positivas do polímero, equivalente às cargas negativas na massa de argila utilizada que é de 0,048g/L, considerando a CTC de 80 meq/100g). Acima dessa concentração ocorre uma reversibilidade de carga no compósito bentonita-polímero e ocorre a ressuspensão das partículas no sistema. Considerando a absorvância da espécie AMH_2^{++} , Figura 9b, observa-se que a interação polímero surfactante segue a ordem: CPA > PVA > PVS > PSS.

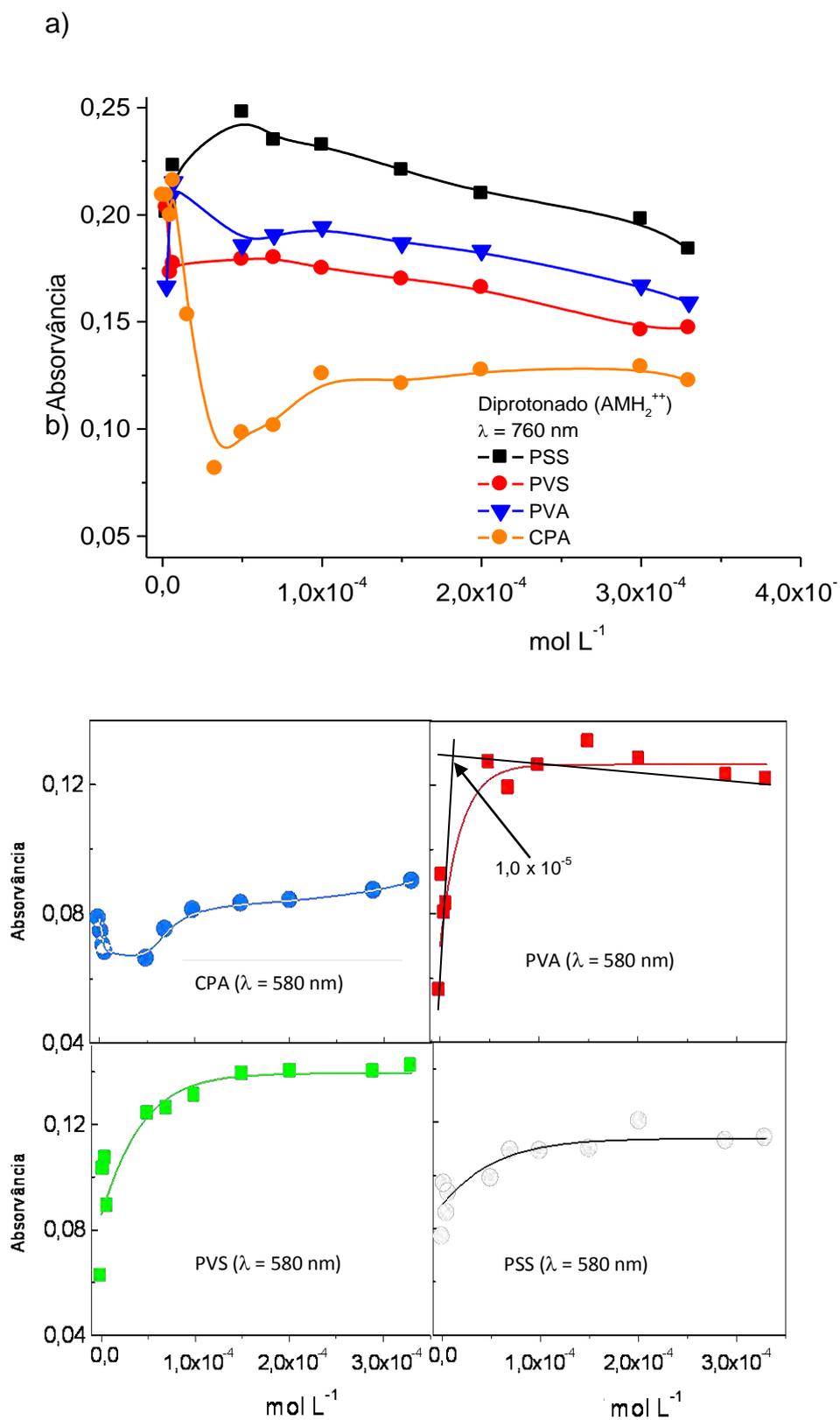


Figura 11: a) Efeito da adição de polímeros na absorvância da espécie AMH_2^{++} nos sistemas bentonita-polímero ($\lambda = 760 \text{ nm}$). b) Efeito da adição do polímero na absorvância da espécie $(\text{AMH}^+)_n$ nos sistemas bentonita-polímero, ($\lambda_{\text{exc}} = 580 \text{ nm}$).

5.1.2. Estudos de medidas de condutividade iônica

A condutímetria é parte da eletroquímica que estuda as propriedades condutoras das soluções eletrolíticas. As medidas de condutividade podem envolver o transporte de corrente em metais (elétrons) ou transporte de corrente em soluções iônicas (íons). A condutividade de uma solução eletrolítica, a qualquer temperatura, depende do número de íons em solução, sua carga e a velocidade de seu movimento sob uma força eletromotiva, ou seja, depende somente dos íons presentes e da sua concentração.

5.1.2.1. Interação bentonita–surfactante

Para melhor visualização das diferenças entre os sistemas surfactante-água e surfactante-bentonita, obteve-se a condutividade relativa, subtraindo-se a condutividade do surfactante-bentonita da condutividade do surfactante em água, Figura 12. A condutividade do CPyCl menor em argila em relação a mesma concentração em água nas razões surfactante-bentonita menores que 0,5 sendo que para R_{SA} maiores a condutividade em argila apresentou-se sempre maior que em água ($R_{SA} > 1$). Observa-se que a condutividade diferencial para o sistema bentonita-CPyCl apresenta um aumento linear em função do aumento da concentração do surfactante até $R_{SA} = 1,0$, devido à liberação dos cátions trocáveis para o seio da solução, na qual temos a saturação da superfície da argila pelo surfactante. De $R = 1,0$ a $R = 2,0$ apresenta um patamar de condutividade constante relacionada à agregação do sistema com um ponto de inflexão em $R = 2,0$ que pode ser atribuído ao processo de inversão de carga do colóide e ressuspensão do

sistema. A condutividade relativa da suspensão aumenta e fica constante para $R > 4,0$.

A condutividade do SDS em bentonita é próxima a do SDS em água até $R \approx 0,5$ sugerindo que o SDS permanece preferencialmente na fase aquosa. Para $R > 0,5$ a condutividade aumenta, sugerindo processos de interação surfactante-argila com a liberação de cátions trocáveis para a solução ou aumento do grau de dissociação do SDS. De $R = 1,5$ a $R = 2,0$ apresenta um patamar de condutividade constante relacionado à agregação do sistema com um ponto de inflexão em $R = 2,0$. Apresenta um comportamento similar ao do CPyCl na região de $R = 2,0$ a $R = 3,0$ sendo que para $R > 3,0$ a condutividade aumenta com a concentração do surfactante adicionado, porém o incremento da condutividade é menor que aquele observado na região entre $R = 2,0$ e $2,5$. Os decréscimos nos incrementos da condutividade sugerem processos de floculação da suspensão que pode estar associado à interação hidrofóbica surfactante-bentonita ou aumento da força iônica do meio induzindo a agregação coloidal.

Para CTACl, a condutividade em bentonita foi sempre maior que em solução aquosa devido ao efeito de troca iônica. Os cátions trocáveis da superfície da argila são substituídos pelo CTACl ocasionando um aumento da condutividade. A partir do ponto de saturação de carga da argila, $R = 1,0$, a adição de mais surfactante causa um leve decréscimo na condutividade devido ao processo de agregação do surfactante e floculação do sistema, que pode ser visualmente comprovado.

A adição de TX-100 à suspensão de bentonita, embora seja um surfactante não iônico, causa um aumento acentuado na condutividade até $R = 1,0$. Estes eventos sugerem que o TX-100 interage com o plano basal da argila através

de interações por ligações de hidrogênio entre grupos OH do surfactante e átomos de oxigênio da superfície da argila, liberando os cátions trocáveis para a solução. Com a saturação da superfície em $R = 1,0$ a condutividade permanece constante com o aumento da concentração.

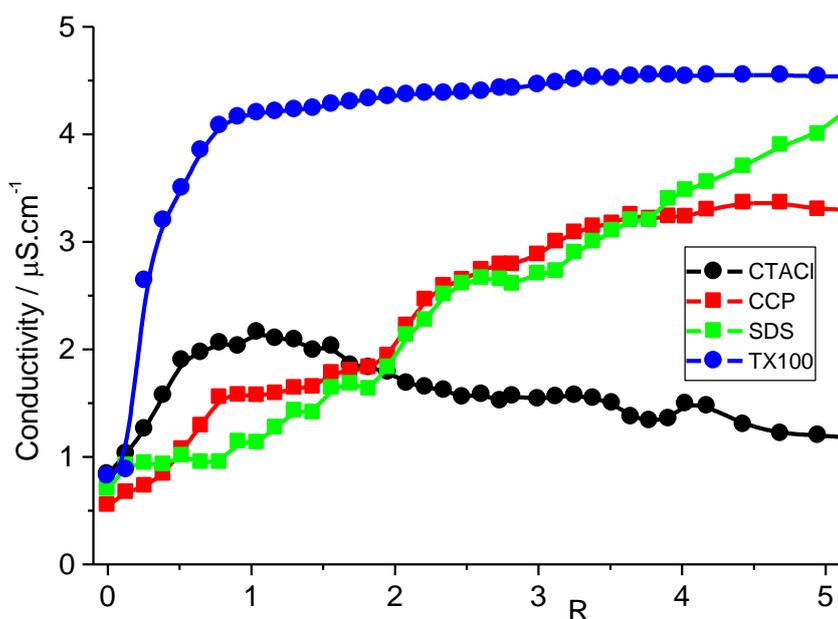


Figura 12. Condutividade diferencial ($\mu\text{S}_{\text{bentonita-surfactante}} - \mu\text{S}_{\text{surfactante}}$) em função da razão [surfactante/bentonita] (R), $t = 27^\circ\text{C}$.

5.1.2.2. Interação bentonita-polímero

A partir dos dados de condutividade do polímero catiônico CPA em solução aquosa e em suspensão de bentonita, Figura 13, observa-se que em solução aquosa o polímero apresenta aumento de condutividade por equivalente de carga. Na presença de argila observa-se, na região onde equivalente de carga da argila é igual ao equivalente de carga do polímero ($R = 1,0$), ou seja, em $3,50 \times 10^{-5} \text{ eq L}^{-1}$, um decréscimo da condutividade (ponto de mínimo) atribuído a neutralidade de carga devido à interação bentonita-polímero. Para $R > 1,0$ a condutividade do sistema volta a aumentar e para CPA a condutividade do polímero em argila alcança

o valor da condutividade original obtida para a suspensão de bentonita indicando a ressuspensão do sistema bentonita-polímero.

A condutividade do PVS em suspensão de bentonita, Figura 13, é pouco maior que em água, apresentando um pequeno ponto de mínimo próximo de $R = 1,0$. O incremento da condutividade com a concentração é muito pequeno sendo que para $R = 1,0$ a condutividade não aumenta com a concentração do polímero e isto reflete o baixo grau de dissociação do poli-íon na presença de argila e a pouca afinidade PVS-bentonita.

O PSS, por sua vez, apresentou condutividade em bentonita maior que em água, Figura 13, e um aumento da condutividade para $R < 0,23$, atribuído à dissociação do polieletrólito na suspensão. Com o aumento da concentração do polieletrólito ($R = 0,23$) observa-se um decréscimo da condutividade maior para PSS em relação ao PVS, atribuídos aos processos de agregação do polímero na superfície da argila devido ao maior caráter hidrofóbico do PSS que contribui para sua interação mais efetiva com a bentonita que o PVS.

O PVA é um polímero não iônico cujo aumento de concentração pouco afeta a condutividade das suspensões em estudo, Figura 13. O aumento de sua concentração em bentonita parece contribuir para o aumento da condutividade da suspensão. O polímero deve estar associando-se as partículas de argila aumentando a mobilidade dos cátions presentes na superfície da mesma.

Para os polieletrólitos aniônicos e para o PVA, não iônico, mas que possui grupos hidrofílicos bastante eletronegativos, tanto em água como em argila, observa-se que em baixas concentrações, da ordem de $1,0 \times 10^{-6} \text{ eq L}^{-1}$, os sistemas apresentaram uma condutividade equivalente maior a qual diminui para concentrações mais elevadas do polímero, ficando aproximadamente constante.

Estes polímeros com grupos bastante eletronegativos devem competir com as moléculas de água de hidratação dos cátions presentes na superfície da bentonita aumentando a mobilidade dos mesmos, afetando a condutividade da água como no caso das soluções aquosa, principalmente de PVA, Figura 13.

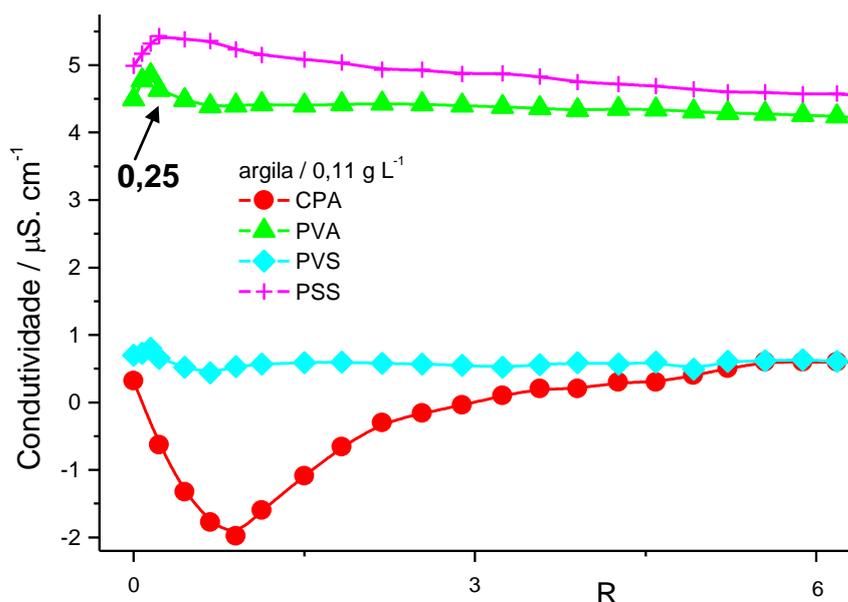


Figura 13. Condutividade diferencial ($\mu\text{S}_{\text{argila-polímero}} - \mu\text{S}_{\text{polímero}}$) em função da razão [polímero/bentonita] (R). T = 27 °C.

Por meio dos estudos de condutividade realizados verifica-se que a adição de surfactantes e polímeros às suspensões de bentonita modifica a condutividade da suspensão, sendo que os fatores eletrostáticos e hidrofóbicos contribuem para estas alterações. Pela maior interação das espécies catiônicas com a superfície da argila, devido à interação de carga, a floculação é mais acentuada na razão equivalente surfactante/bentonita ou polímero/bentonita de 1/1, quando ocorre a neutralização de cargas. Em razões maiores, a inversão de cargas no colóide leva à ressuspensão do sistema. Nessa nova condição, o surfactante apresenta-se intercalado e adsorvido na superfície basal.

As medidas de condutividade são concordantes com as medidas espectrofotométricas e nos mostram que surfactantes e polímeros podem agir como agente floculante de suspensões diluídas de bentonita, mesmo considerando o fato de apresentarem cargas similares à da superfície da argila. A conformação e tipo da cadeia do polímero em solução influenciam o processo de floculação, sendo que os efeitos entre interação de carga e hidrofóbicos agem sinergicamente.

De acordo com as medidas condutimétricas pode-se sugerir que:

- a eficiência da interação surfactante/bentonita e floculação do sistema aumentam na ordem: SDS < TX-100 < CTACl < CPyCl.
- a eficiência da interação polímero bentonita e floculação dos sistemas seguem a ordem: poliânion < polímeros não iônicos < polication.

Entre os polímeros aniônicos ficou bastante evidente que PSS é melhor agente floculante que PVS.

5.1.3. Estudos de medidas da tensão superficial

As forças coesivas entre as moléculas de um líquido são responsáveis pelo fenômeno conhecido como tensão superficial que é tipicamente medida em dinas/cm. A intensidade da tensão superficial depende da natureza do líquido empregado, para a água pura, à temperatura ambiente, obteve-se um valor de 72,8 dinas cm^{-1} . A presença de carga na bentonita ocasiona um pequeno aumento da tensão superficial, 75,01 dinas cm^{-1} , Figura 14. Observa-se que o SDS, Figura 15 é um agente de superfície ativo mais eficiente que o PVA, Figura 16. Este comportamento deve-se ao caráter anfifílico maior do SDS em relação ao PVA que

apresenta grupos hidrofílicos, que interagem com a água por ligações de hidrogênio, ao longo de toda a cadeia hidrocarbônica. Quando SDS está presente nos sistemas ternários (água-SDS-PVA), Figura 17 e quaternários (água-bentonita-SDS-PVA), Figura 18, fica evidente a prevalência do SDS no decréscimo da tensão superficial. Observa-se que a presença da bentonita reduz a concentração de SDS necessária para saturar a superfície, indicando que o equilíbrio $\text{SDS}_{\text{suspensão}} \rightleftharpoons \text{SDS}_{\text{interface}}$ está deslocado para a direita quando comparado ao sistema SDS/água, Figuras 18 e 19, respectivamente.

Nos sistemas água-bentonita-PVA, Figura 19, a concentração de saturação da interface aumenta em função da interação PVA-bentonita. Para água-SDS-PVA, Figura 20, a saturação ocorre em concentração de SDS dez vezes menor em relação ao sistema água/SDS permitindo sugerir que moléculas de PVA e SDS se localizam na interface. A proporção de PVA e SDS na interface está na razão 1:1 indicando o provável enovelamento da cadeia de PVA. No sistema quaternário, água/SDS/PVA/bentonita, a concentração de SDS necessária para a saturação aumenta em relação ao sistema ternário água/ PVA/SDS, indicando a interação do PVA com a superfície da argila.

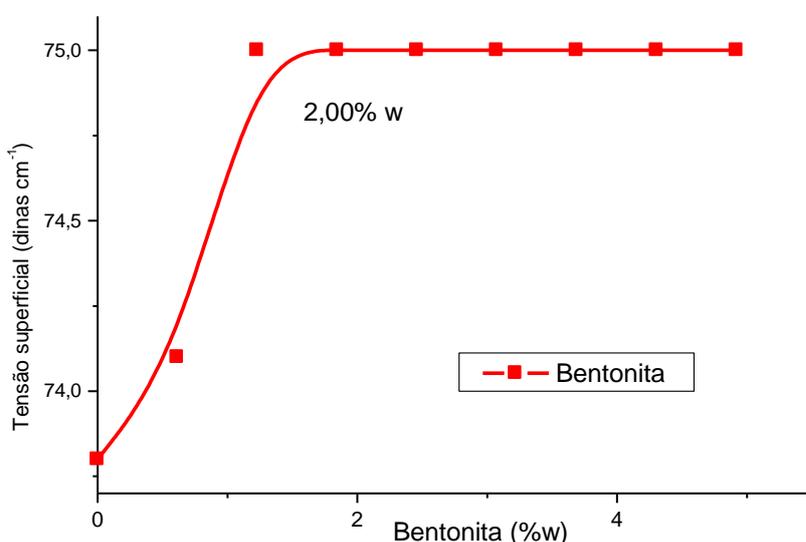


Figura 14. Tensão superficial da água em suspensão de bentonita.

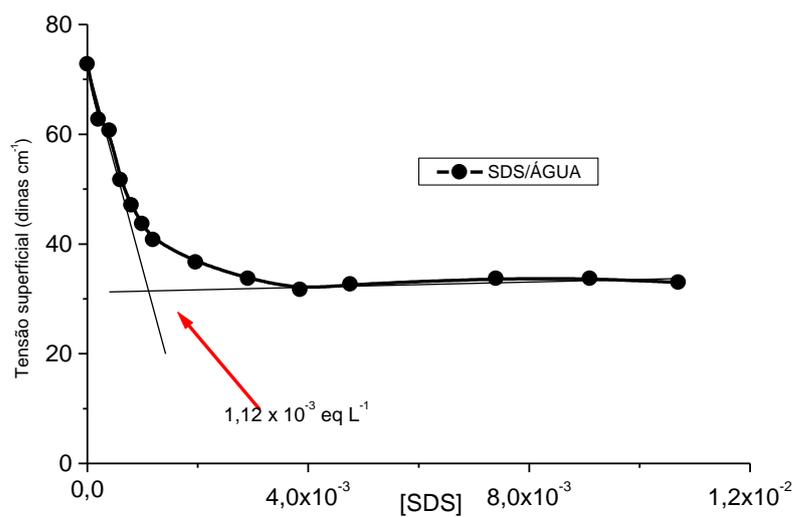


Figura 15. Tensão superficial da água em solução de SDS.

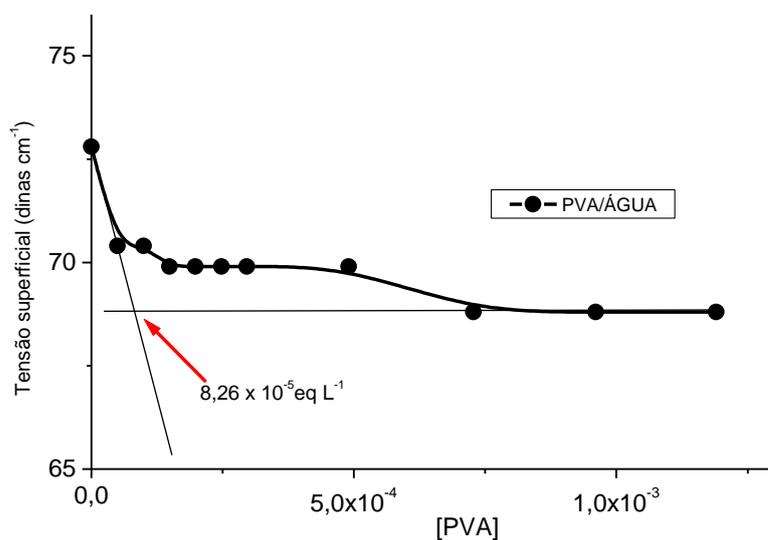


Figura 16. Tensão superficial da água em solução de PVA.

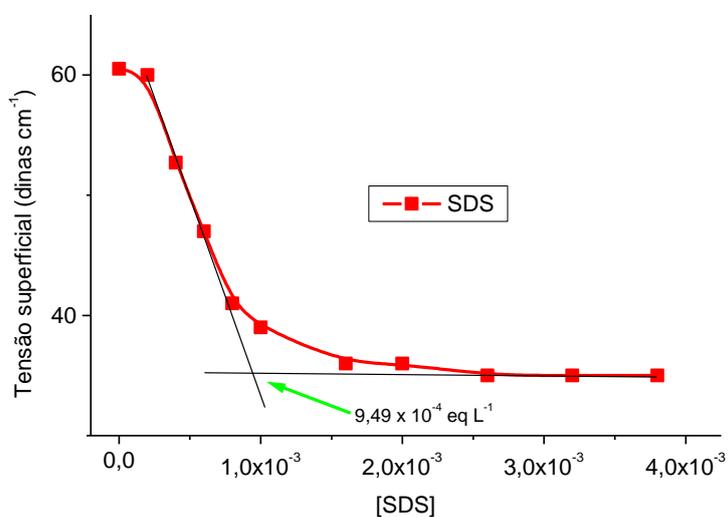


Figura 17. Tensão superficial da água em solução de PVA com adição de SDS.

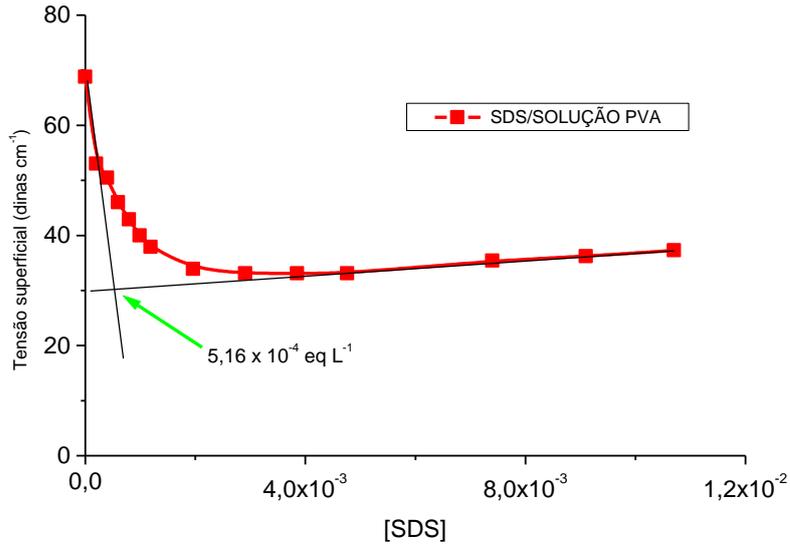
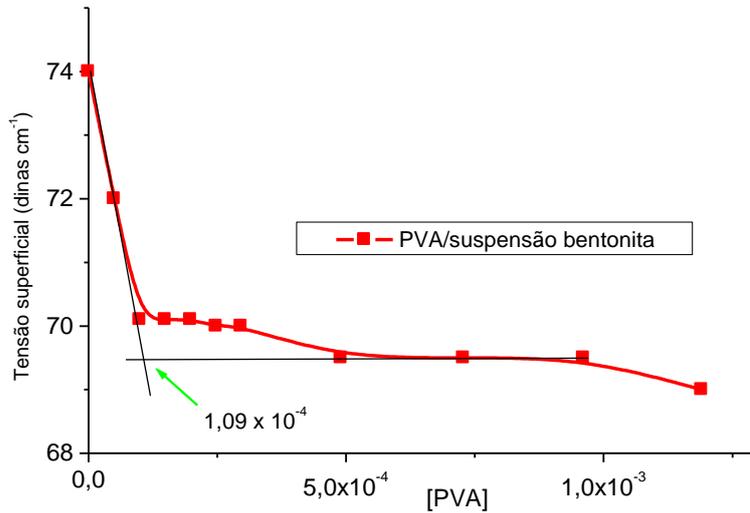


Figura 18. Tensão superficial da água no sistema bentonita-PVA com adição de SDS.



Na Tabela 2 estão apresentados os valores da tensão superficial da água para os diversos sistemas estudados, obtidos da curva de saturação de cada interface. As concentrações de saturação da interface água-ar refletem as possíveis interações entre os solutos nos sistemas ternários e quaternários. Os estudos de tensão superficial também confirmam as observações feitas através dos estudos fotoquímicos e fotofísicos e das medidas de condutividade, sobre as interações PVA-bentonita e SDS-bentonita. No sistema água/bentonita/PVA a concentração de saturação da interface aumenta em função das moléculas de PVA que interagem com a argila.

Tabela 2. Tensão superficial em função da concentração de saturação da interface água-ar.

Sistema	[PVA] _{saturação}	Tensão superficial (dinas cm ⁻¹)
água	-	72,80
água/PVA	8,26 x 10 ⁻⁵	68,85
água/bentonita/PVA	1,09 x 10 ⁻⁴	69,56
	[SDS] _{saturação}	
água/SDS	1,12 x 10 ⁻³	31,26
água/bentonita /SDS	8,28 x 10 ⁻⁴	32,13
água/PVA/SDS	9,49 x 10 ⁻⁴	30,58
água/bentonita /PVA/SDS	5,16 x 10 ⁻⁴	35,19

5.2. Estudos do compósito argila-polímero

5.2.1. TG, DTA e DSC do polímero PVA e do compósito polímero-bentonita

As curvas TG do compósito PVA-bentonita, Figura 21, revelaram que com a incorporação do PVA na argila a decomposição térmica do copolímero ocorre em temperatura superior ($\Delta T \sim 20$ °C) quando comparado ao composto puro, Figura

22. A decomposição térmica do compósito ocorre em uma única etapa, de cinética lenta, no intervalo de temperaturas de 30 a 850° C.

O copolímero puro, por sua vez apresenta duas etapas de perda de massa, sendo que a primeira ocorre no intervalo de 180 a 300° C com ausência de sinal exotérmico considerável, que sugere a ocorrência de reações endo e exotérmicas consecutivas. A segunda etapa, por sua vez, ocorre no intervalo de temperaturas de 300 a 600° C, com a presença de um sinal exotérmico agudo e intenso, com máximo na curva DTA em 500° C, referente à queima do intermediário formado na primeira etapa.

Por outro lado, para o compósito PVA-bentonita observa-se a carbonização lenta do PVA presente no compósito, como observado a partir das curvas DTA e DSC, Figuras 21, 23.

Comportamento desta natureza sugere que a formação do compósito impede a liberação instantânea de calor por parte do PVA e que as moléculas de PVA estão, possivelmente, na sua totalidade associada ao argilo-mineral não apresentando fase PVA e fase PVA-argilo-mineral.

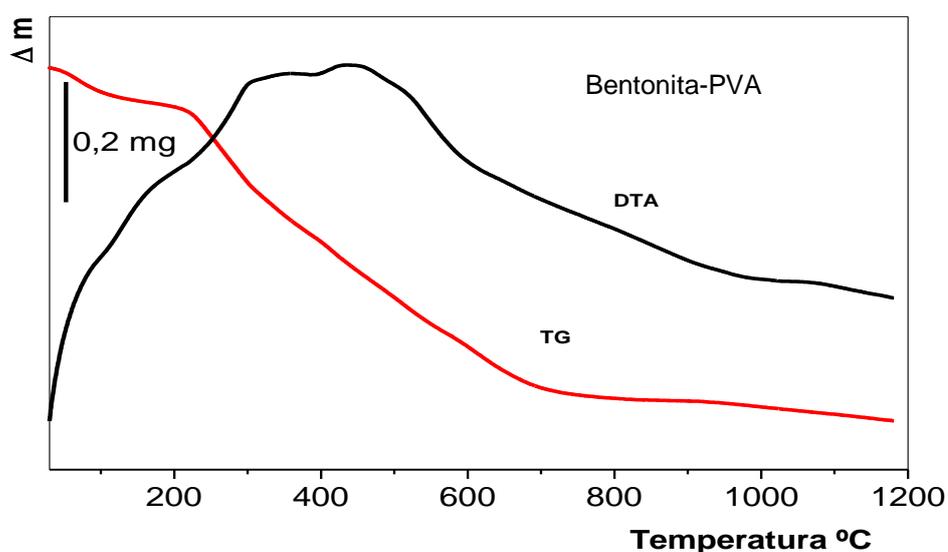


Figura 21. Curva TG-DTA do compósito (bentonita-PVA). ΔT : 30 a 1200°C; β = 20°C/min; vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: alumina. Massa da amostra: 2,019 mg.

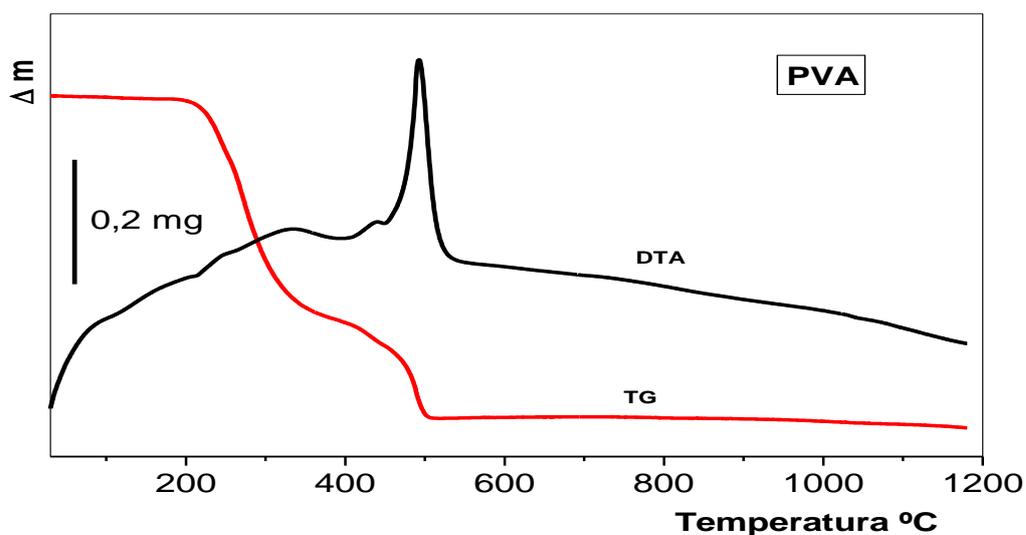


Figura 22. Curva TG-DTA do polímero PVA. ΔT : 30 a 1200°C; β = 20°C/min; vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: alumina. Massa da amostra: 0,519 mg.

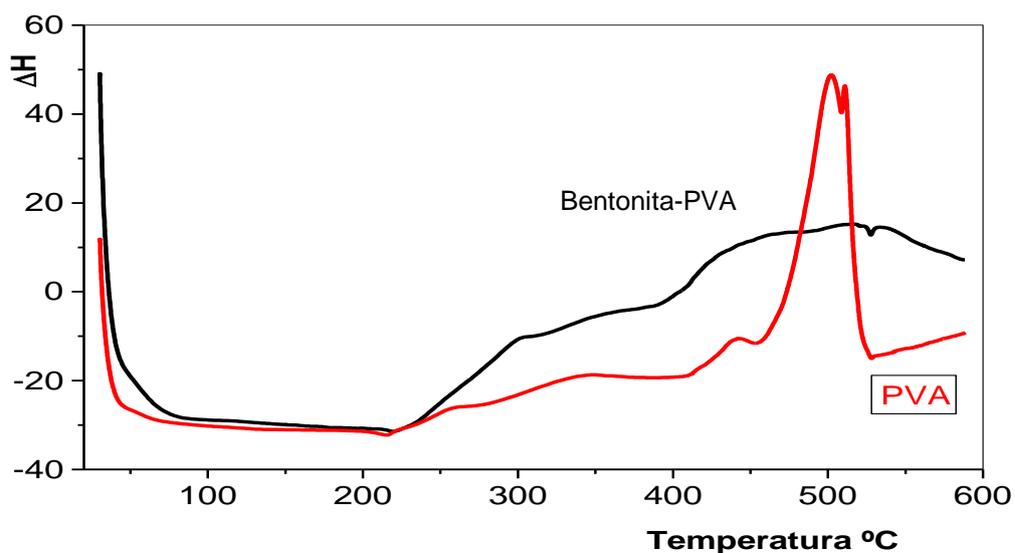


Figura 23. Curva DSC do polímero PVA (—) e copolímero bentonita-PVA (—). ΔT : 30 - 600 °C; = 20 °C/min; vazão de ar: 100 mL/min; cadinho: Al. Massa da amostra: (—) 0,545 mg; (—) 1,971mg.

5.2.2. XRD do compósito (bentonita-PVA)

Os resultados de XRD para o compósito bentonita-PVA permitiram sugerir a presença do copolímero na superfície das lamelas e intercalado na região interlamelar, Figuras 24 e 25.

O difratograma de raios X obtido para o copolímero revela a presença de reflexão ($2\theta = 19,6^\circ$) associadas à estrutura cristalina do mesmo, Figura 24. Por outro lado, o difratograma obtido para o compósito, Figura 25, revela a perda da cristalinidade do copolímero associado à ausência da reflexão em $2\theta = 19,6^\circ$ o que corresponde a ausência de cristalinidade por parte do copolímero e permite sugerir a presença das moléculas do copolímero associadas a superfície da bentonita.

A reflexão observada, para o compósito em $2\theta = 4,9^\circ$ ($d_{001} = 18,03 \text{ \AA}$) foi atribuída à matriz de bentonita. Esta reflexão é uma medida direta da distância interlamelar (d). O aumento da distância interlamelar é resultado da intercalação de moléculas orgânicas ou íons inorgânicos. Assim, uma comparação entre os valores de d_{001} para a argila pura, XRD não mostrado, com o valor obtido para o compósito, revela a presença do copolímero na região interlamelar.

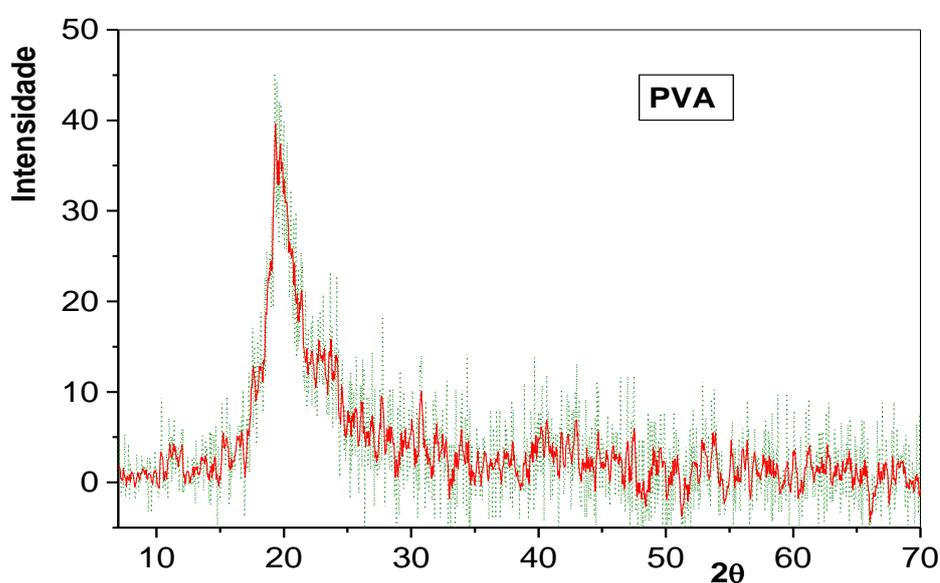


Figura 24. XRD do polímero PVA. Rad Cu; $\Delta 2\theta = 4-70^\circ$; Passo/Tempo 0,023s.

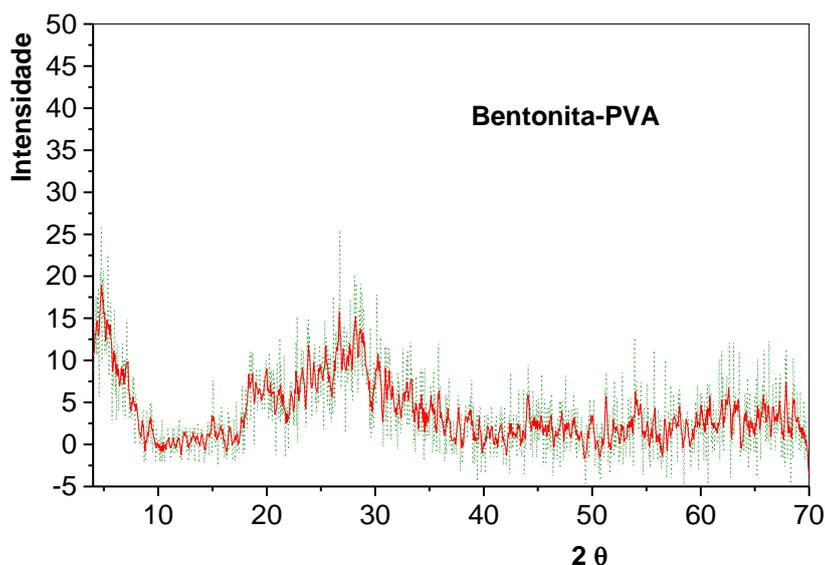


Figura 25. XRD do copolímero bentonita-PVA. Rad Cu; $\Delta 2\theta = 4-70^\circ$; Passo/Tempo 0,023s.

5.3. Formação do hidrogel

Para a formação do hidrogel foram utilizados a argila do tipo bentonita sódica e o polímero polivinil álcool que em ensaios realizados anteriormente, apresentaram maior eficiência na produção do mesmo. Foram preparadas várias amostras levando-se em consideração a relação $\text{massa}_{\text{bentonita}}/\text{massa}_{\text{PVA}}$, conforme apresentado na página 63, Quadro 01.

Algumas das amostras estudadas foram fotografadas em vários períodos (0, 24, 48, 96 e 144 horas) e estão representadas pelas Figuras 26 a 30.

As dispersões obtidas apresentaram duas fases separadas por uma fronteira bem definida. A fase inferior é translúcida e apresenta partículas de bentonita-polímero, enquanto que a fase superior é límpida. O volume da fase inferior aumentou com o aumento da razão bentonita/polímero até que na razão 4/1 ocorreu a gelificação total do sistema. Na razão 4/1 o hidrogel não escorre quando a amostra é inclinada. Nas demais frações a fase inferior comporta-se como um fluido de alta viscosidade que não se mistura espontaneamente com a fase superior.

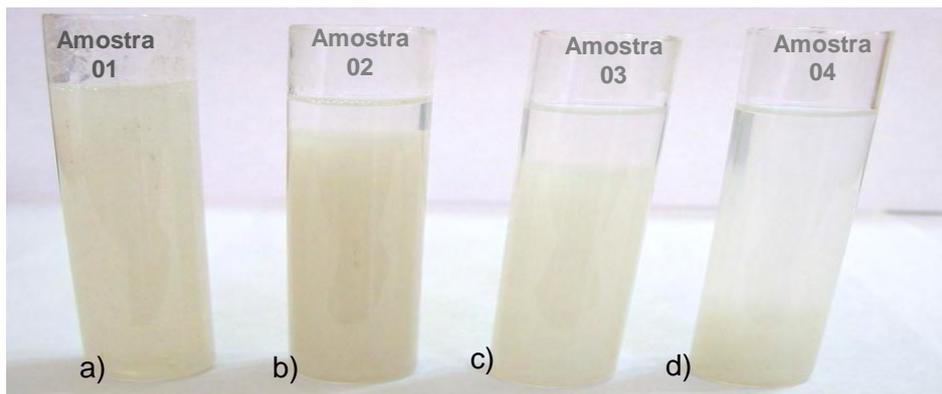


Figura 26. Apresentação das amostras obtidas no tempo zero, para as proporções argila/polímero: a) 4/1; b) 3/2; c) 2/3; d) 1/4.

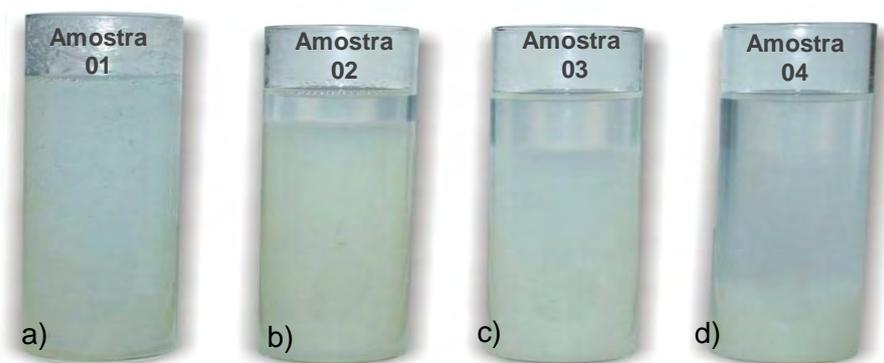


Figura 27. Apresentação das amostras obtidas após 24 horas, para as proporções argila/polímero: a) 4/1; b) 3/2; c) 2/3; d) 1/4.

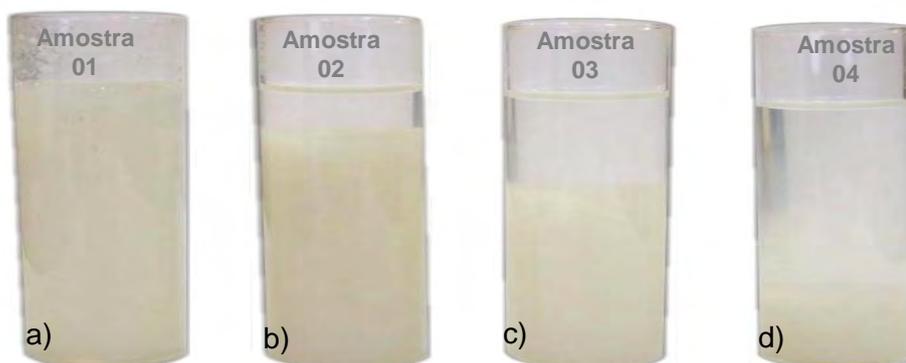


Figura 28. Apresentação das amostras obtidas após 48 horas, para as proporções argila/polímero: a) 4/1; b) 3/2; c) 2/3; d) 1/4.

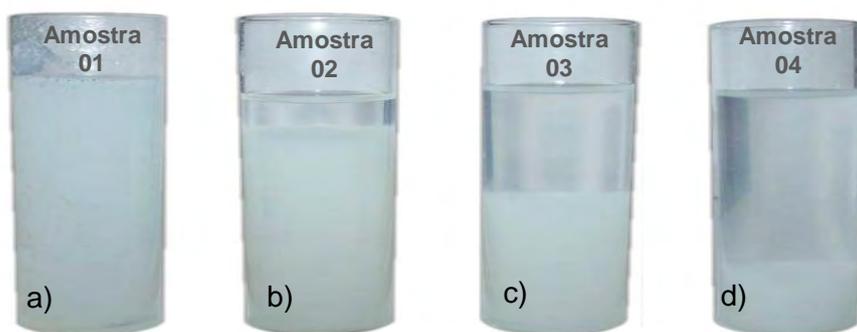


Figura 29. Apresentação das amostras obtidas após 96 horas, para as proporções argila/polímero: a) 4/1; b) 3/2; c) 2/3; d) 1/4.

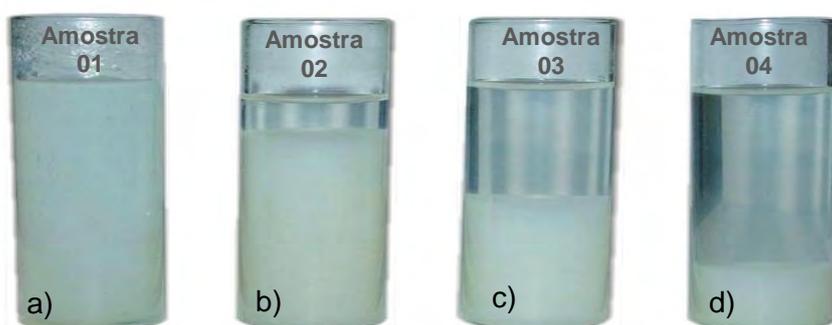


Figura 30. Apresentação das amostras obtidas após 144 horas, para as proporções argila/polímero: a) 4/1; b) 3/2; c) 2/3; d) 1/4.

Foi observado que a relação quatro partes, em volume (contendo 0,24 g de argila), de suspensão de bentonita por uma parte, em volume (contendo 0,06 g de polímero), de solução de PVA, $R_{PA} = 0,25$, amostra 01, resultou no hidrogel mais estável, com maior incorporação de água, conforme representados pela Figura 31 a-f. Assim esse sistema foi utilizado para os estudos com íons metálicos e com composto orgânico hidrofóbico. O hidrogel obtido nestas condições, constituído por 98% em massa de água, é estável em sistema fechado conforme amostra 01 após dois anos do preparo, Figura 31f.

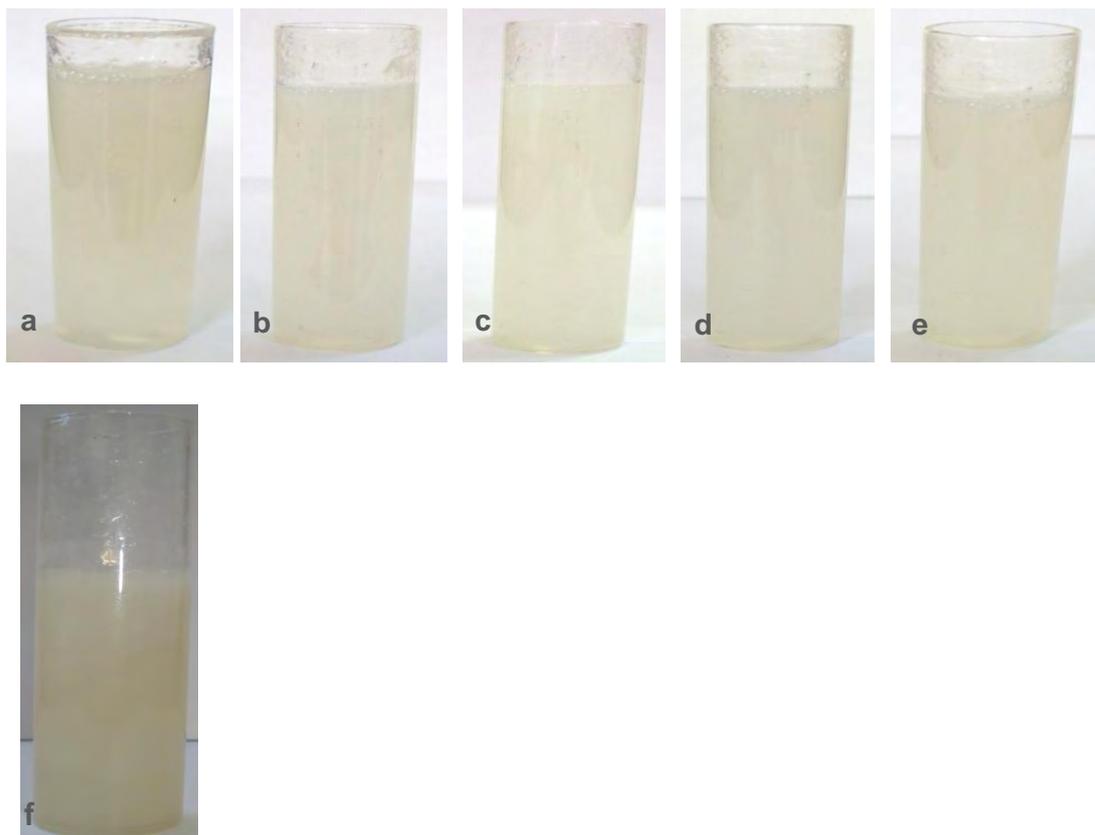


Figura 31. Amostra 01 nos tempos: a) zero; b) 24 horas; c) 48 horas; d) 96 horas; e) 144 horas; f) após dois anos do preparo, mantida em sistema fechado.

Submetendo o hidrogel à centrifugação por 20 minutos, a 3600 rpm, obteve-se uma perda de água correspondente a 70% da massa do hidrogel. O resíduo da centrifugação foi espalhado em placa de petri, nas condições ambientais do laboratório (temperatura de 27° C e baixa umidade relativa do ar) e verificou-se que o hidrogel perdeu a água excedente correspondente a 28% da massa total, obtendo-se um composto sólido. A perda de água em função do tempo está representada pela Figura 32. Observou-se que após um período de 30 dias ocorreu um decréscimo na velocidade da perda de água. Após a desidratação máxima que ocorreu em 75 dias, o resíduo sólido, Figura 33, foi re-hidratado por adição de água. O hidrogel apresentou a perda de sua capacidade de re-hidratação a partir do

terceiro ciclo. A água retida pelo hidrogel foi muito acima do valor descrito na literatura⁹² cuja água excedente é de até 6,8%.

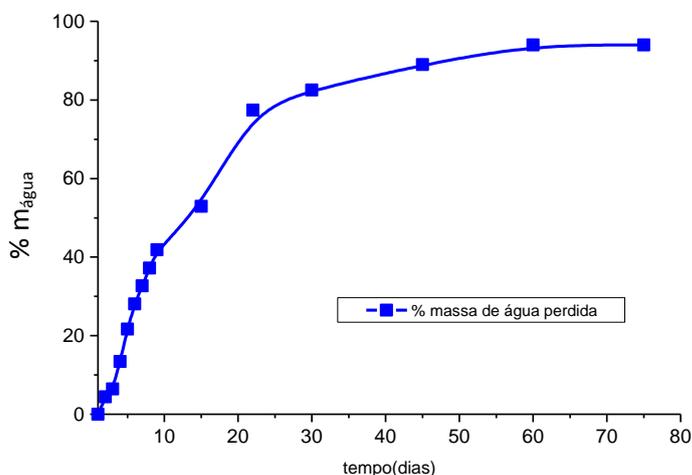


Figura 32. Perda de massa percentual de água do hidrogel, após centrifugação.



Figura 33. Massa do compósito resultante (0,278 g) após a centrifugação e secagem do hidrogel.

5.4. Análise da interação do hidrogel com cátions metálicos e antraceno

5.4.1. Estudos de condutividade dos diferentes sistemas:

A análise da condutividade de diferentes concentrações dos sais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CdCl_2 , HgCl_2 , NiCl_2 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, em solução aquosa, em suspensão aquosa de bentonita, em solução aquosa de polivinil álcool e no sobrenadante resultante da centrifugação do hidrogel estão apresentados nas Figuras 34 a-e.

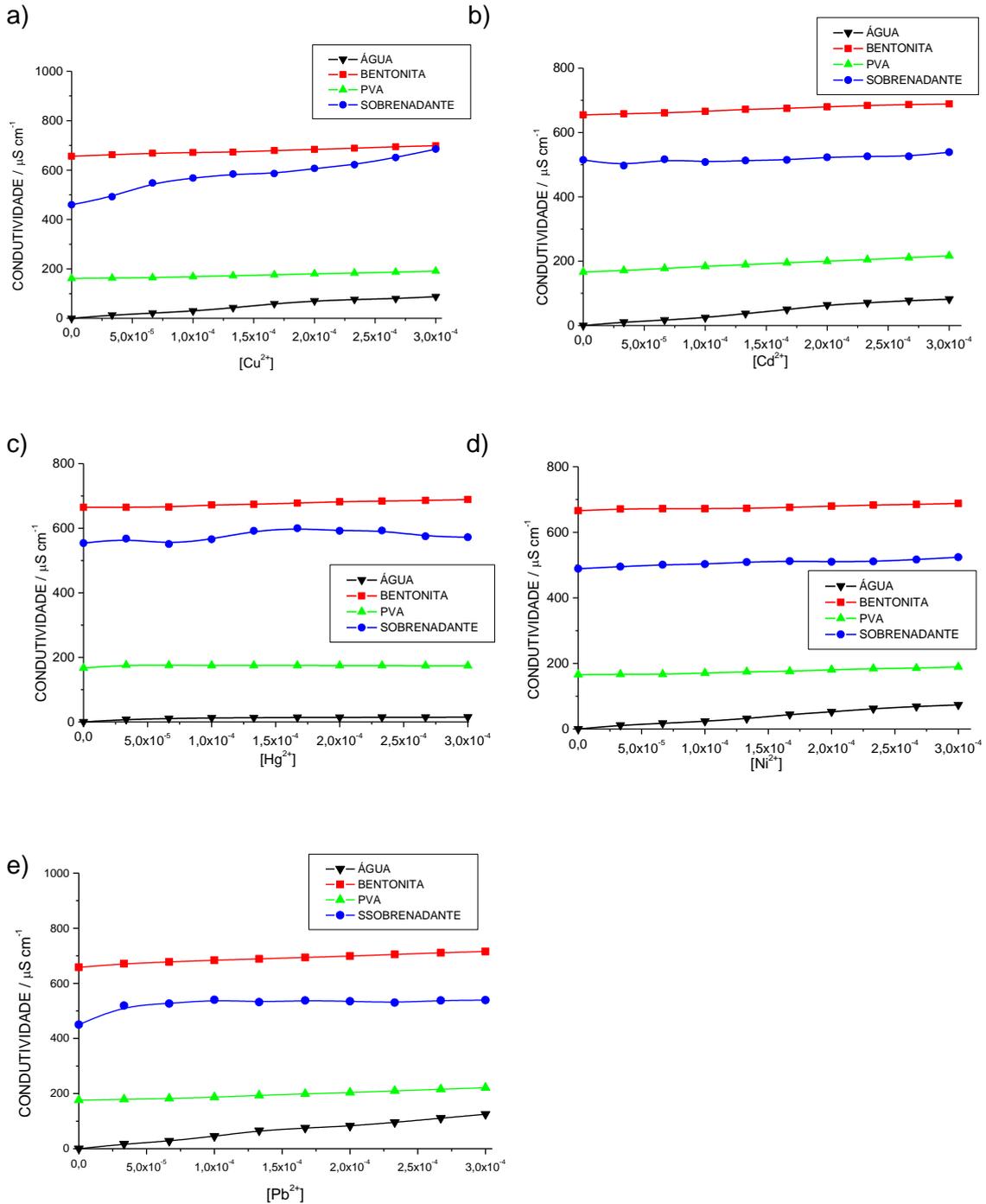


Figura 34. Condutividade dos sais a) CuSO_4 , b) CdCl_2 , c) HgCl_2 , d) NiCl_2 , e) $\text{Pb(NO}_3)_2$, em solução aquosa, suspensão de bentonita, solução de PVA e sobrenadante do hidrogel.

A condutividade da solução de PVA na ausência do sal pode ser atribuída à presença de impurezas ácidas, provenientes do processo de síntese do polímero.

A condutividade da suspensão de bentonita de sódio deve-se ao seu alto grau de ionização, uma vez que esta argila possui capacidade de troca catiônica alta, na faixa de 80 a 150 meq/100 g de argila. No sobrenadante a condutividade é proveniente das espécies iônicas da bentonita, do PVA e dos íons metálicos não incorporados na estrutura da argila. Para uma melhor avaliação do efeito da adição dos sais fez-se a subtração da condutividade inicial dos sistemas na ausência do sal, Figuras 35 a-e. A condutividade diferencial das soluções aquosas aumenta com o aumento da concentração dos eletrólitos sendo $Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Cd^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$. A baixa condutividade da solução aquosa de $HgCl_2$ se deve ao fato do mercúrio encontrar-se na forma de óxidos hidratados nas condições experimentais de trabalho devido ao seu baixo pKa, 3,4.

A condutividade diferencial dos sais nas suspensões de bentonita e nas soluções de polímero são equivalentes e menores que as obtidas para as soluções aquosas, esse decréscimo pode ser atribuído a menor mobilidade iônica nesses sistemas. No sobrenadante observa-se que a condutividade para o $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Hg^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$, indicando que o Cd^{2+} (pKa 10,1) é o cátion menos adsorvido pelo hidrogel. O fato das condutividades dos sobrenadantes dos hidrogéis contendo Cu^{2+} (pKa 7,7), Pb^{2+} (pKa 7,7) e Hg^{2+} serem maiores que as condutividades das respectivas soluções aquosas se deve a não ocorrência de hidrólise, em função do decréscimo do pH do meio e/ou pela eficiente troca por íons de sódio interlamelares. O Cu^{2+} foi o cátion mais adsorvido pelo hidrogel. O decréscimo da condutividade para as concentrações do íon de mercúrio maiores que $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ está relacionado com a maior possibilidade de formação de composto deste cátion metálico com as moléculas do PVA, devido ao seu baixo pKa.

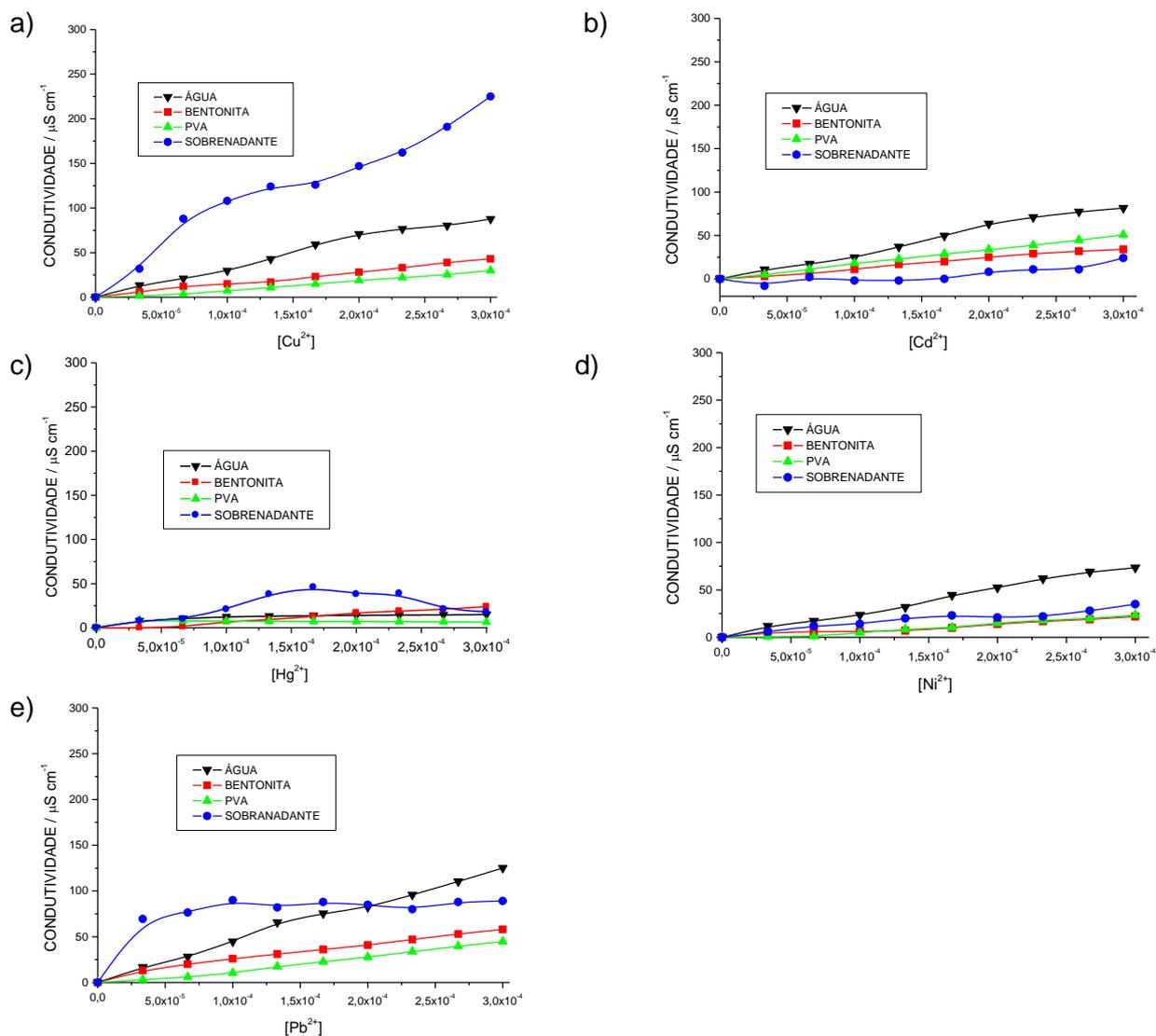


Figura 35. Condutividade diferencial dos sais: a) CuSO_4 , b) CdCl_2 , c) HgCl_2 , d) NiCl_2 , e) $\text{Pb(NO}_3)_2$, em solução aquosa, suspensão de bentonita, solução de PVA e sobrenadante do hidrogel.

5.4.2. Estudos de emissão de fluorescência do antraceno:

As técnicas de investigação usando sondas fluorescentes são importantes, pois as mesmas são sensíveis ao meio e são empregadas em baixa concentração não perturbando o sistema em estudo. A alteração nos espectros de emissão das moléculas na região do UV-visível é devido aos processos de adsorção que podem perturbar a geometria do estado fundamental. Alternativamente,

espectros de emissão também podem dar informações a respeito da natureza dielétrica do microambiente. Além da natureza dielétrica do microambiente, a restrição imposta à mobilidade da molécula na superfície exibe pronunciado efeito nas propriedades espectroscópicas da mesma.

Os espectros de fluorescência do antraceno em água, Figura 36a e no sobrenadante, Figura 36b, foram obtidos usando-se as mesmas concentrações molares usadas para os estudos de condutividade dos cátions metálicos.

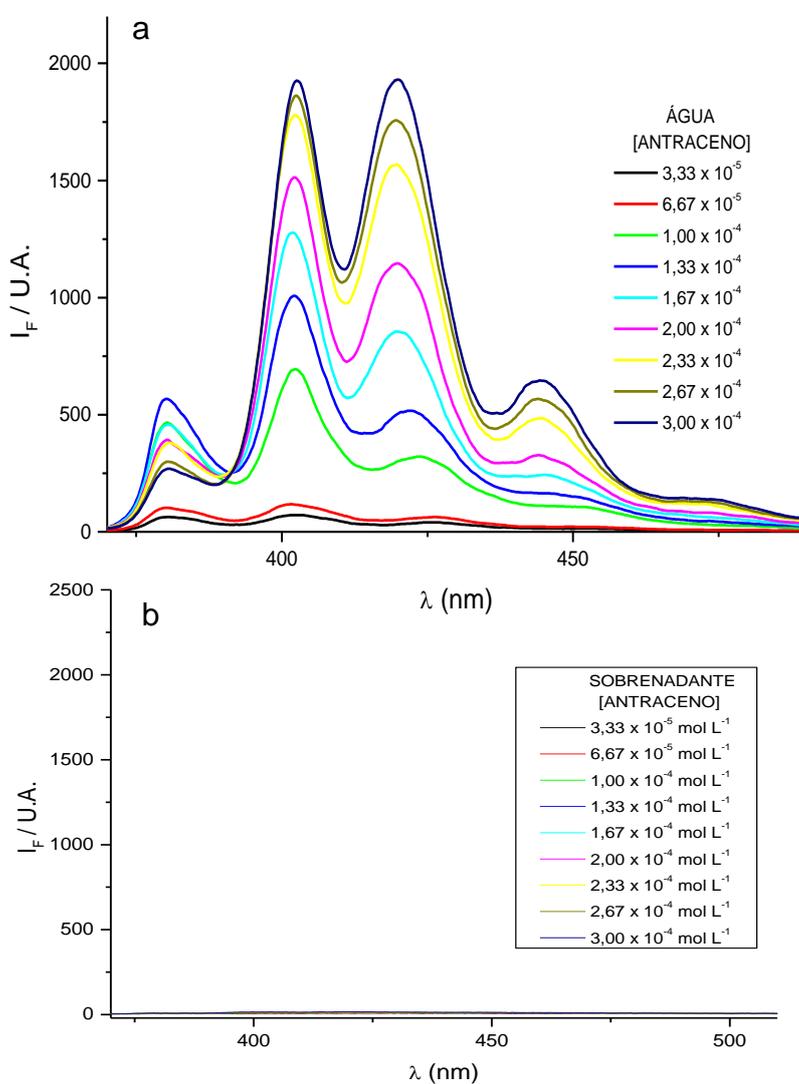


Figura 36. Espectros de emissão de fluorescência do antraceno (λ_{ex} de 260 nm): **a)** em água; **b)** no sobrenadante.

Os dados de intensidade de fluorescência do antraceno, Figura 37a indicam que, no intervalo de concentração estudado, o antraceno foi removido com

eficiência da fase aquosa, o que não ocorre quando se trabalha somente com o antraceno na suspensão aquosa de argila e com o antraceno na solução aquosa do polímero. Para determinação da concentração máxima removida foram feitas análises com concentrações de antraceno superiores aquelas usadas nos estudos de condutividade. Para tais condições ($2,0 \times 10^{-4} \leq C \leq 1,0 \times 10^{-3}$) mol L⁻¹ encontrou-se um valor máximo de concentração do antraceno em torno de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Acima deste valor o antraceno é encontrado no sobrenadante, Figura 37b. Segundo a literatura, Chang et al⁹³, a estrutura das bentonitas permite a intercalação de camadas de polímeros no espaço interlamelar criando microdomínios hidrofóbicos os quais facilitam a solubilização de compostos de baixa solubilidade, o que corrobora com os resultados apresentados anteriormente.

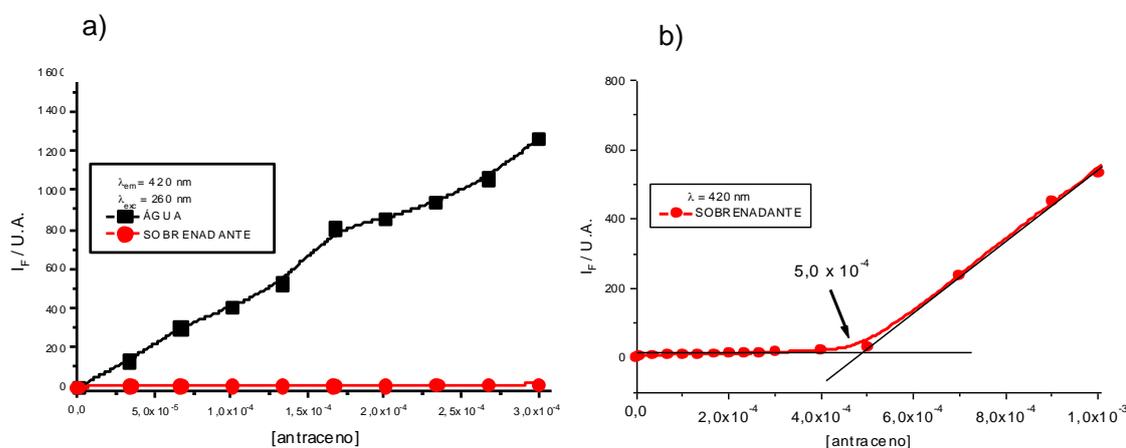


Figura 37: **a)** Variação na intensidade de fluorescência do antraceno, λ de 420 nm, em água e no sobrenadante (λ_{ex} de 260 nm); **b)** Variação na intensidade de fluorescência do antraceno, λ de 420 nm, em água e no sobrenadante com o incremento da concentração do antraceno (λ_{ex} de 260 nm).

5.5. Estudo do compósito bentonita-PVA-cátion metálico

5.5.1 Estudos de espectrofotometria na região do infravermelho:

Os estudos de espectroscopia na região do infravermelho foram realizados investigar a substituição dos cátions trocáveis da bentonita, pelo polímero (PVA). A interação do polímero nas partículas de bentonita para o compósito

bentonita-PVA, obtido pela desidratação do hidrogel e analisados por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 38a, fica evidenciada quando se compara com o espectro na região do infravermelho da bentonita pura, Figura 38b. Foi observada, a partir da comparação dos espectros na região do infravermelho, uma diminuição na intensidade das bandas em 3627 e 3425 cm^{-1} ocasionada pela eliminação das moléculas de água de hidratação dos íons trocáveis e um aumento significativo da absorção em 1641 cm^{-1} , relacionado à troca dos cátions interlamelares por moléculas do polímero.

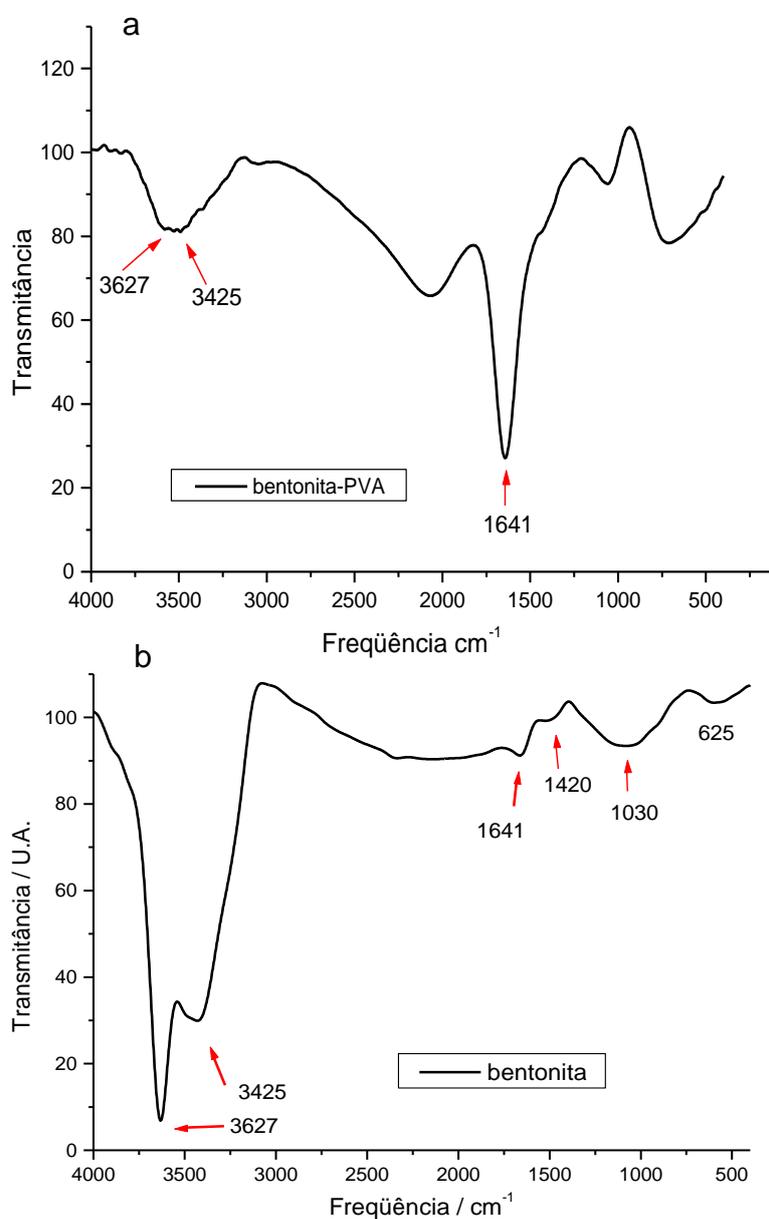


Figura 38: a) Espectros na região do infravermelho do composto bentonita-PVA. b) Espectros na região do infravermelho da bentonita.

Nos compósitos bentonita-PVA-cátion metálico, a troca catiônica dos íons trocáveis da bentonita, íons de sódio, pelos íons metálicos estudados, no espectro na região do infravermelho, Figuras 39 a-e, é evidenciada pelo aumento da banda em 3427 cm^{-1} (estiramento OH de água) em relação à banda em 3627 cm^{-1} (Al-OH-Al - característica de hidroxila estrutural das lamelas das esmectitas dioctaédricas) resultantes das hidroxilas estruturais e das moléculas de água interlamelares relacionadas a presença de íons hidratados no compósito. O pico em 1641 cm^{-1} também permite sugerir que houve a troca catiônica, pois a presença de moléculas de água associadas aos íons metálicos, exceto para o Cd^{2+} é superior ao observado para a bentonita sódica. Para o Cd^{2+} obteve-se um espectro semelhante ao da bentonita sódica pura evidenciando que o íon não interage com as partículas do polímero para a formação de pontes entre as lamelas da argila.

Na bentonita sódica natural o estiramento OH estrutural é maior que o estiramento OH da água, evidenciando um menor conteúdo de água em relação às argilas trocadas⁹⁴, Tabela 3.

Tabela 3. Freqüências do espectro na região do infravermelho.

Posição (cm^{-1})	Banda
3630	Al-OH-Al - característica de hidroxila estrutural das lamelas das esmectitas dioctaédricas
3440	Estiramento OH de água
2950	Sítios ácidos de Brønsted devido à presença dos cátions metálicos
1670	Deformação angular da água de hidratação.
1400	Deformação axial da ligação Si-O da rede no plano
1030	Freqüência de vibração Si-O-Al
919	Deformação AlAlOH
620	Acoplamento Al-O e Si-O fora do plano

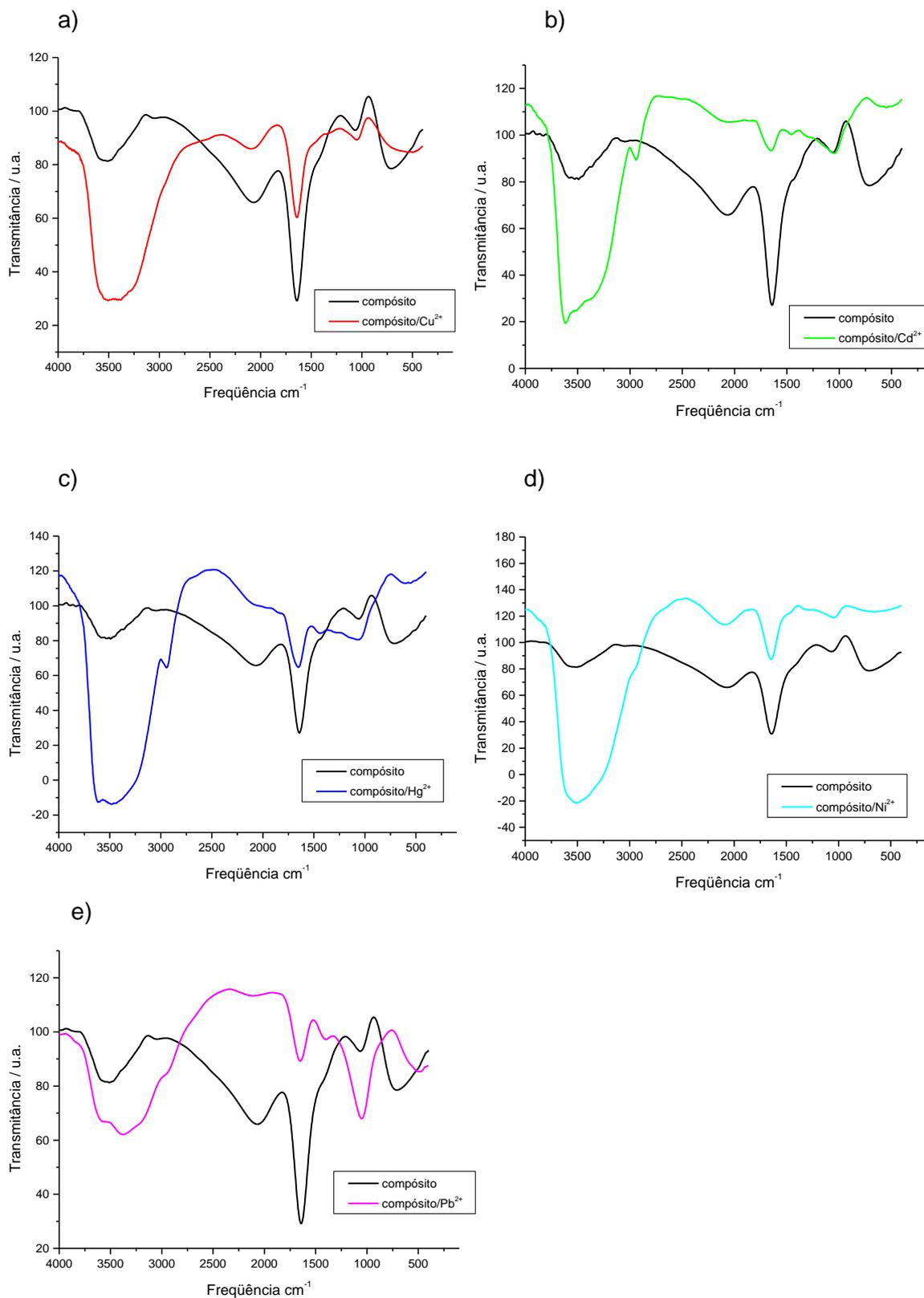


Figura 39. Espectros na região do infravermelho do compósito bentonita-PVA-cátion metálico: a) Cu²⁺; b) Cd²⁺; c) Hg²⁺; d) Ni²⁺; e) Pb²⁺

5.5.2. Estudos de difração de raios X:

As análises de difratometria de raios X permitiram revelar que a adsorção do polímero pela bentonita resulta num aumento do espaçamento interbasal (d_{001}) e que na presença do íon metálico ocorre uma diminuição desse espaçamento.

O difratograma de raios X da amostra de bentonita sódica, utilizada para a obtenção do hidrogel, Figura 40, apresenta raia em $6,90^\circ$, com distância interplanar de $12,80 \text{ \AA}$, característica para argilas expansíveis do tipo 2:1, ver região indicada na figura.

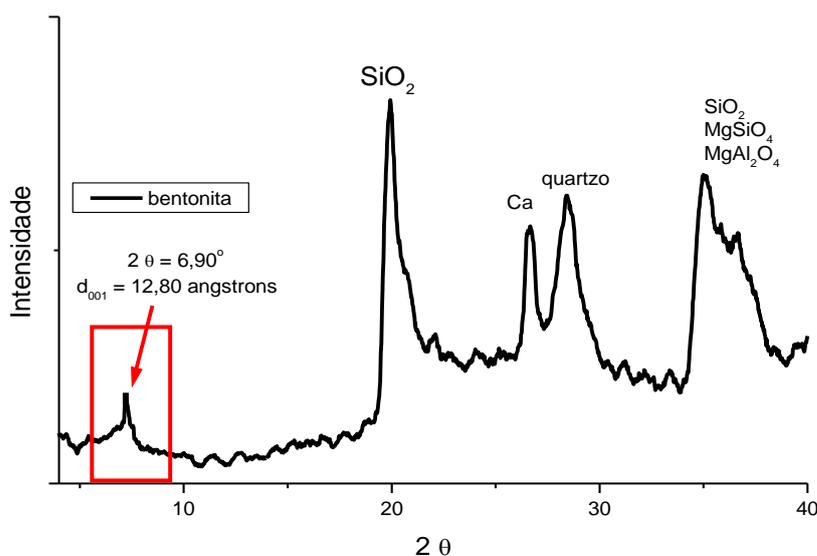


Figura 40. Difratograma de raios X da amostra de argila bentonita sódica Rad $k_\alpha\text{Cu}$; $\Delta 2\theta = 4\text{-}60^\circ$; Passo/Tempo $0,023\text{s}$

O difratograma de raios X da amostra do composto bentonita/PVA, obtido para a região das reflexões basais 001, referentes à distância interplanar, Figura 41, apresenta raias características com valores para 2θ iguais a $6,0^\circ$, $6,69^\circ$ e $7,1^\circ$ correspondentes, respectivamente, aos espaçamentos interlamelares de $14,70$; $13,20$ e $12,45 \text{ \AA}$. O aparecimento destes picos está relacionado às interações entre

o polímero e as lamelas da bentonita, conforme os modelos de possíveis estruturas, apresentados na Figura 42, e indicam a existência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais⁹⁵.

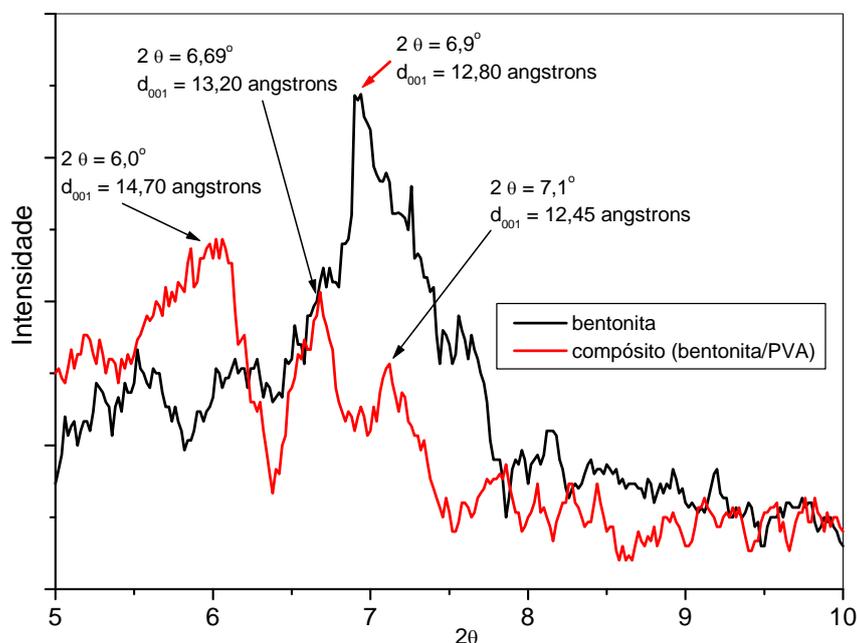


Figura 41. Difratoograma de raios X da amostra do composto bentonita-PVA na região das reflexões basais 001, Rad k_{α} Cu; $\Delta 2\theta = 4-60^{\circ}$; Passo/Tempo 0,023s.

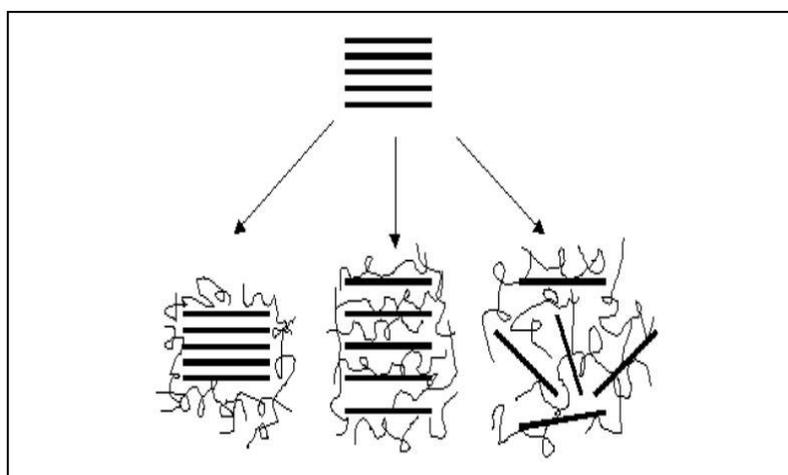


Figura 42. Modelo de possíveis interações entre as moléculas do polímero e as lamelas da argila (KHUDYAKOV, V. I.; ZOPF, D. R.; TURRO, N. J. 2009).

Na Figura 43, são apresentados os difratogramas de raios X na região das reflexões basais 001 dos compostos bentonita-PVA-cátion metálico, obtidos posteriormente a desidratação do gel. Pela análise dos XRD, observou-se que para os cátions metálicos Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , que formam hidróxi-complexos nas

condições experimentais empregadas, os difratogramas apresentam alta intensidade da reflexão 001. Assim, uma possível explicação para esse comportamento estaria no fato das espécies $M(OH)^+$ e $M_2(OH)_2^{2+}$, presentes em solução aquosa, atuarem como ponte entre as lamelas resultando na pilarização das mesmas, gerando o espaço interlamelar de 12,44 Å. Este espaço é muito próximo do obtido experimentalmente para a bentonita na ausência do PVA, Figura 40, evidenciando a restauração da estrutura cristalina da argila que foi perdida na formação do compósito bentonita-PVA, Figura 41.

O Cd^{2+} não forma hidróxi-complexos nas condições experimentais, portanto, não forma pontes de ligação entre as lamelas, ocasionando uma desorganização das partículas do sistema bentonita-PVA e uma drástica diminuição do espaçamento interlamelar.

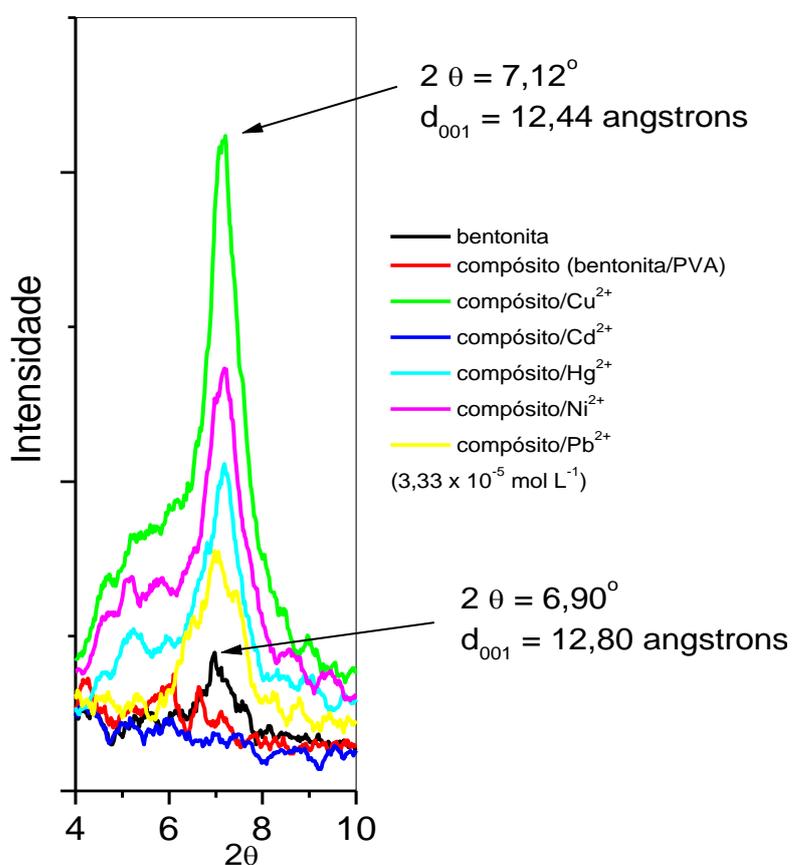


Figura 43. Difratogramas de raios X das amostras dos compósitos (bentonita-PVA-cátions metálicos, na região das reflexões basais 001, Rad $k_{\alpha}Cu$; $\Delta 2\theta = 4 - 60^\circ$; Passo/Tempo 0,023s.

5.5.3. Análises térmica gravimétrica TG e DTG.

As análises termogravimétrica e termogravimétrica derivada foram utilizadas para averiguar a interação do polímero com a superfície da bentonita e os efeitos causados a esse sistema quando se adiciona cátions metálicos.

A análise termogravimétrica da bentonita sódica, Figura 44, do PVA, Figura 45, e do PVA incorporado na bentonita, Figura 46, permitiu o registro das variações em massa em função da temperatura. Observa-se através destes dados que a decomposição térmica da bentonita sódica apresenta uma faixa de desidratação entre 80-210° C relativa às águas que estão incorporadas nas camadas entre as folhas de silicato, somadas às águas adsorvidas na superfície do material e que a perda das hidroxilas estruturais da camada octaédrica ocorre entre 440 e 620° C, essa massa somada à perda da massa de águas corresponde a 13% da massa total da amostra. Acima de 800° C ocorre, sem perda de massa, a destruição do retículo cristalino da bentonita, e em torno de 1000° C uma pequena perda de massa das hidroxilas da camada tetraédrica, Figura 44.

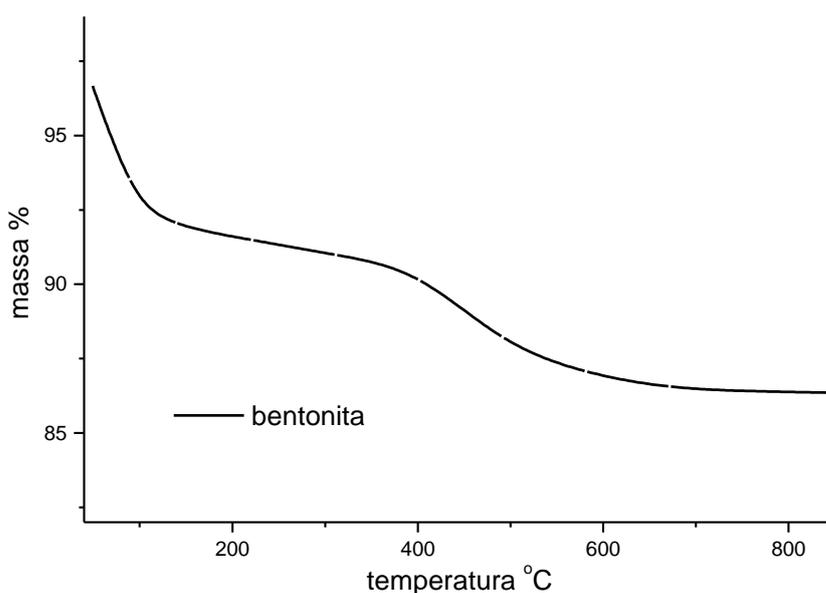


Figura 44. Curva de ATG obtida para a bentonita sódica pura.

As curvas de decaimento da massa do PVA 87% hidrolisado com o incremento da temperatura e sua derivada estão mostradas na Figura 45 a-b. Pode-se notar, através da curva relativa à derivada, que o PVA se degrada em três etapas. A primeira ocorre por volta de 244,20°C, referente à saída de grupos residuais acetila que corresponde a 16,40% da massa total da amostra. A segunda etapa que ocorre por volta de 271,38° C refere-se à saída de água de constituição do PVA e corresponde a 34,35% da massa total da amostra. A terceira etapa se dá entre 440,00 e 490,6° C e observa-se uma perda de 48,93% da massa total da amostra, correspondente à saída dos átomos de carbono da cadeia polimérica, pela degradação do resíduo polieno formando carbonetos e hidrocarbonetos. Da massa total de PVA analisado, obteve-se, após a decomposição térmica, uma massa residual de 0,32%, Figura 45 a - b.

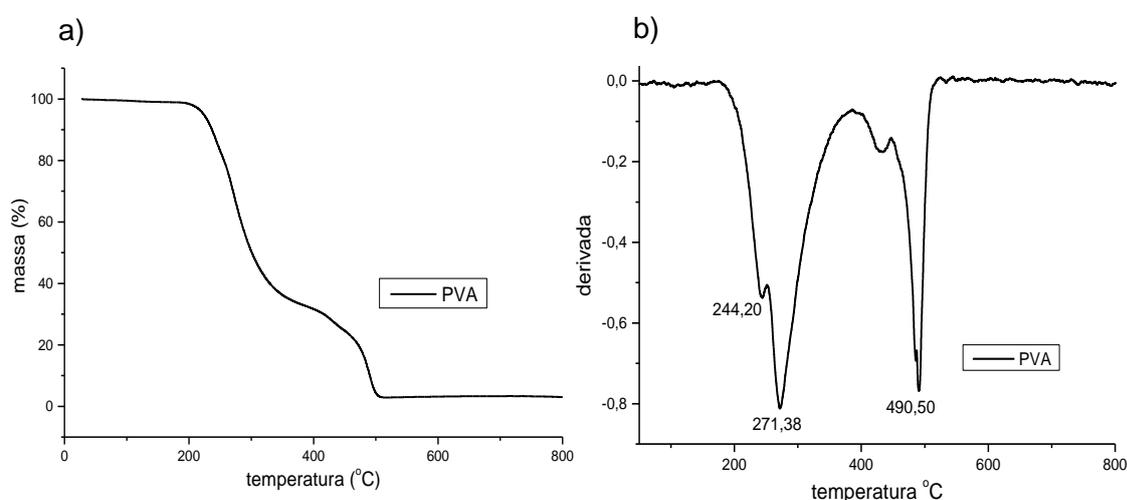


Figura 45: a) Análises termogravimétricas obtida para o PVA puro; b) DTG PVA puro.

Para o compósito bentonita-PVA observa-se que a desidratação ocorre com cinética mais lenta, entre 86-220° C, com uma grande perda de massa quando comparada à perda da bentonita pura, evidenciando a incorporação do PVA na estrutura da argila. Essa perda de massa corresponde a 27,50% da massa total da amostra e refere-se à água de constituição da bentonita e a saída do PVA

incorporado. Considerando-se os dados da bentonita pura que apresentou 13,00% de perda da massa total, Figura 46, 14,50% correspondem à saída do PVA, evidenciando que o compósito bentonita-PVA apresenta uma composição de 85,50% de bentonita e 14,50% de PVA, indicando que da massa total de PVA adicionado (20%) para obtenção do hidrogel, 5,50% ficaram dissolvidos no sobrenadante, confirmando os dados obtidos nas medidas de condutividade (Figura 35, página 95).

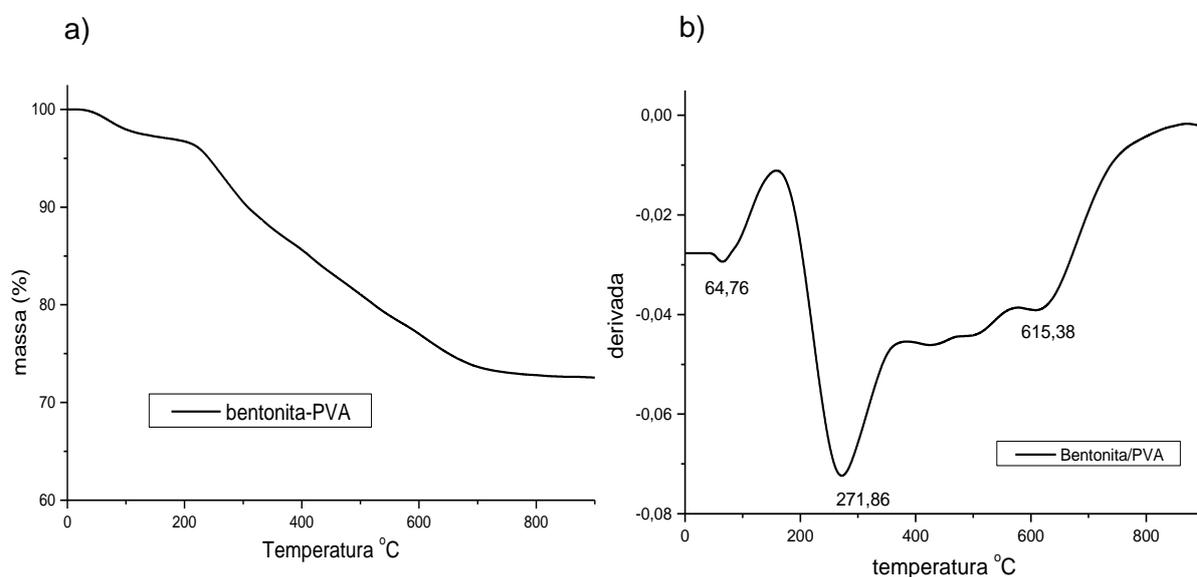


Figura 46: a) Análise termogravimétrica obtida para a bentonita sódica com PVA incorporado; b) DTG bentonita sódica com PVA incorporado.

A análise termogravimétrica para os compósitos bentonita-PVA-cátion metálico, Figura 47 a-b, mostra uma menor estabilidade térmica em relação ao compósito bentonita-PVA, evidenciando que a incorporação do íon metálico na estrutura da argila promove um aumento na concentração de água de hidratação, em conformidade com os dados obtidos por espectrofotometria na região do infravermelho (Figura 39, página 100), deslocando mais moléculas do polímero da região interlamelar para a superfície da argila. Observa-se também que a

antecipação da decomposição térmica do PVA é maior na presença de Hg^{2+} , aproximadamente 95°C , comprovando os dados obtidos nos estudos de condutividade que evidenciaram a maior possibilidade de formação de hidroxicomplexos deste cátion metálico, e menor na presença de Ni^{2+} , aproximadamente 20°C , Figura 48.

Esta diferença pode estar associada a uma maior interação do Hg^{2+} com as moléculas do PVA e do Ni^{2+} com a estrutura da bentonita. As temperaturas de decomposição térmica encontradas para estes compósitos são inferiores às aquelas apresentadas pelo compósito bentonita-PVA, Tabela 4, o que é mais uma evidência de que o polímero nos compósitos bentonita-PVA-cátion metálico, menos estável a decomposição térmica, reflete numa maior perda de massa que está associada a uma menor retenção do polímero pela bentonita e ao incremento de água de hidratação e de água dos hidroxicomplexos formados pela interação entre os íons metálicos associados à argila e ao PVA adsorvido. A tabela 4 mostra as temperaturas e as perdas de massa obtidas para a decomposição térmica dos diferentes compósitos.

Comparando as curvas TG obtidas para os compósitos bentonita-PVA-cátion metálico, verifica-se uma perda de massa do compósito que segue a ordem $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, confirmando que o Cd^{2+} promove uma drástica diminuição do espaçamento interlamelar, como observado nos difratogramas de raios X, dificultando a incorporação do polímero nessa região e que o cátion Hg^{2+} foi o menos adsorvido pelo hidrogel, conforme apresentado na Figura 48 e descrito na Tabela 4.

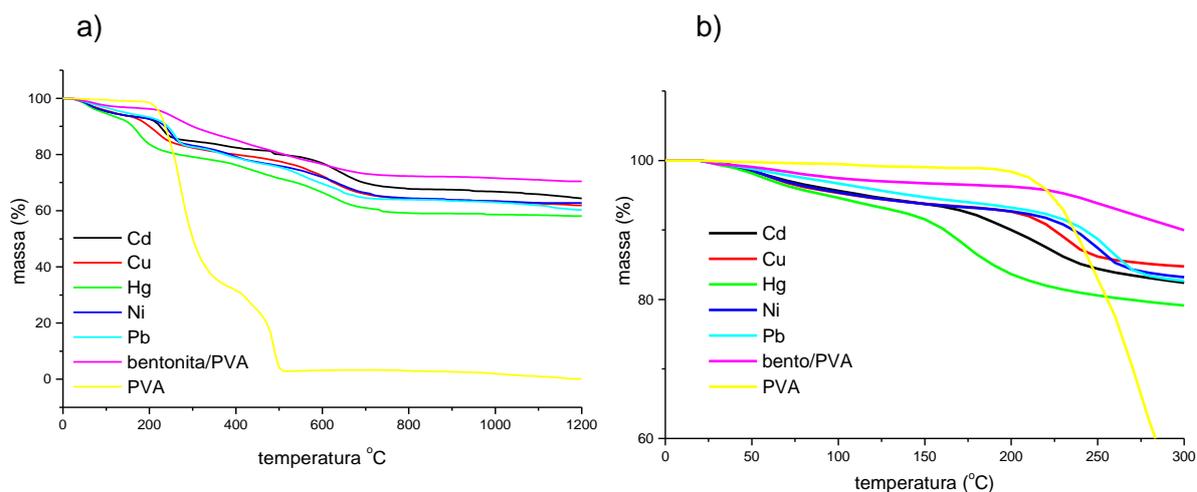


Figura 47: a) Análises termogravimétricas do PVA puro, do PVA incorporado em bentonita e dos compostos bentonita-PVA-cátion metálico. b) Análises termogravimétricas dos compostos bentonita-PVA-cátion metálico no intervalo de temperatura da decomposição do PVA.

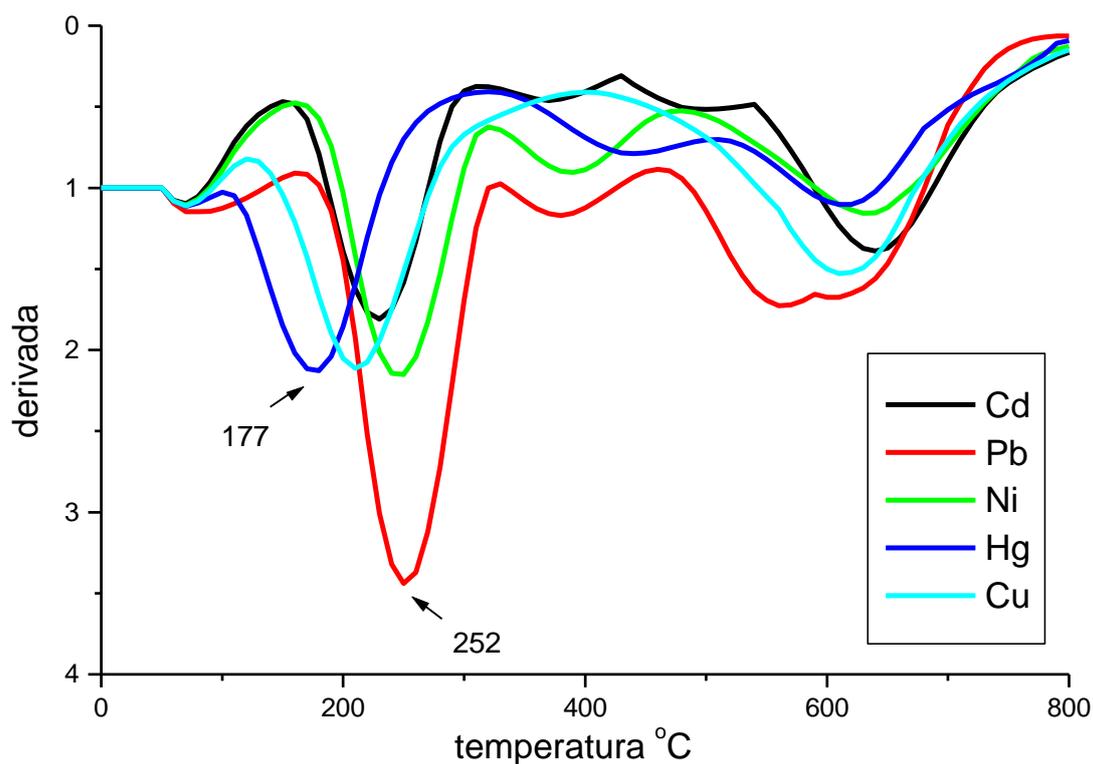


Figura 48. DTG dos compostos bentonita-PVA-cátion metálico.

Tabela 4. Temperaturas de decomposição térmica dos compósitos bentonita-PVA-cátion metálico

Compósito	Água residual	Decomposição do PVA	Desidroxilação da bentonita	Perda total de massa (%)
Bentonita-PVA	64,76 ° C	271,86 ° C	615,38 ° C	29,14
Bentonita-PVA/Cd ²⁺	57,56° C	230,62° C	485,86 a 642,94° C	35,65
Bentonita-PVA/Cu ²⁺	57,25° C.	216,82° C	570,30 a 615,38° C	38,11
Bentonita-PVA/Hg ²⁺	58,05° C	171,47° C	414,37 a 623,44° C	41,92
Bentonita-PVA/Ni ²⁺	58,25° C	250,96° C	395,83 a 633,11° C	37,23
Bentonita-PVA/Pb ²⁺	54,21 e 108,32° C	259,89° C	358,66 a 644,00°C	39,70

As temperaturas relacionadas na Tabela 4 foram obtidas das curvas DTG cujos resultados estão apresentados na Figura 49 a-e e representam os valores de perda de massa referente à eliminação de água residual (1ª etapa da curva TG), de água de constituição do PVA (2ª etapa da curva TG) e da decomposição das amostras, obtidos da derivada das curvas termogravimétricas para os compósitos bentonita-PVA-cátion metálico.

Analisando as curvas DTG do compósito bentonita-PVA-(Cd²⁺; Cu²⁺; Hg²⁺; Ni²⁺; Pb²⁺) observa-se, respectivamente, um pico correspondente à perda de água residual, na faixa de 57,56°; 57,25°; 58,05°; 58,25° e 54,21° C. Na faixa de aproximadamente 230,62°; 221,64°; 171,47°; 250,96°; 259,89° C, respectivamente, verifica-se um pico mais intenso característico da decomposição do PVA que foi incorporado à estrutura da argila durante o processo de organofilização. Ocorre

ainda na faixa 642,94°; 612,43°; 623,44°; 633,11° e 644,00° C a decomposição correspondente à deshidroxilação da bentonita.

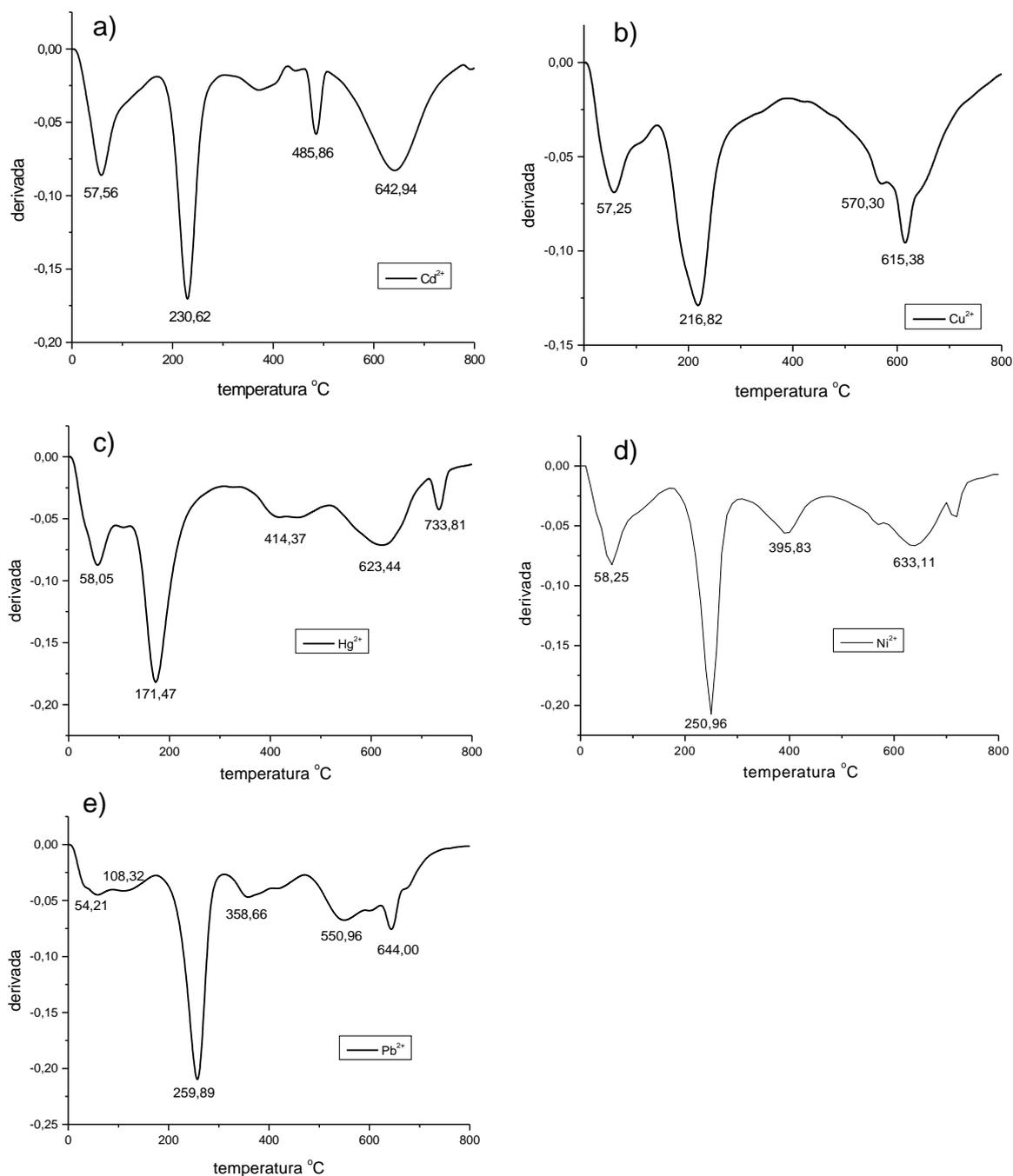


Figura 49. Curva termodiferencial do composto bentonita-PVA-cátion metálico: a) Cd^{2+} ; b) Cu^{2+} ; c) Hg^{2+} ; d) Ni^{2+} ; e) Pb^{2+} .

5.5.4. Avaliação da retenção do cátion metálico pelo hidrogel

Os cátions metálicos podem fixar-se à superfície da bentonita por processos de adsorção: a física, também chamada fisiosorção (abreviação de adsorção física), e a química, muitas vezes denominada quimiosorção (abreviação de adsorção química).

Na adsorção física, as moléculas adsorvidas mantêm-se fixas à superfície do adsorvente por intermédio, principalmente, das forças de Van der Waals.

Na adsorção química as moléculas ou átomos fixam-se à superfície pela formação de uma ligação química covalente, e tendem a encontrar locais que maximizem seu número de coordenação.

Os estudos de capacidade de adsorção dos cátions metálicos pelo compósito bentonita-PVA foram feitos a partir de soluções com concentrações entre $5,0 \times 10^{-5}$ e $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ dos respectivos íons. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e a adsorção foi acompanhada pela análise volumétrica, titulometria de complexação, dos sobrenadantes resultantes da centrifugação dos hidrogéis. Calculadas as concentrações de equilíbrio de cada sistema, obtiveram-se as concentrações dos metais adsorvidos pelo compósito bentonita-PVA, cujas isotermas estão apresentadas na Figura 50. A forma da isoterma fornece um diagnóstico do processo de adsorção. As diferentes formas de adsorção resultam das diferentes espécies formadas na hidrólise considerando-se as diferentes características de pKa das espécies metálicas. O cádmio, nas condições experimentais, encontra-se preferencialmente na forma de Cd²⁺ e se apresenta fracamente adsorvido, sendo os dados concordantes com a literatura⁹³,

que especifica que o cádmio é facilmente adsorvido na forma CdOH^+ , e com os dados de condutividade. A sorção do metal livre não é favorecida devido à grande mudança na perda de água da esfera de solvatação no processo de adsorção. Nas condições experimentais Cu^{2+} e Ni^{2+} foram preferencialmente retidos pela superfície da bentonita.

O Cu^{2+} apresentou adsorção mais intensa a baixas concentrações diminuindo com a saturação da superfície. Este comportamento é característico de processos de alta afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Os íons Ni^{2+} e Cd^{2+} apresentaram perfil de adsorção semelhante ao do Cu^{2+} , porém menos efetiva. Para o sistema Pb^{2+} o perfil da isoterma do tipo S mostra que a adsorção inicial da espécie metálica adsorvida é lenta e facilitada pelo aumento da concentração, veja incerto na Figura 50.

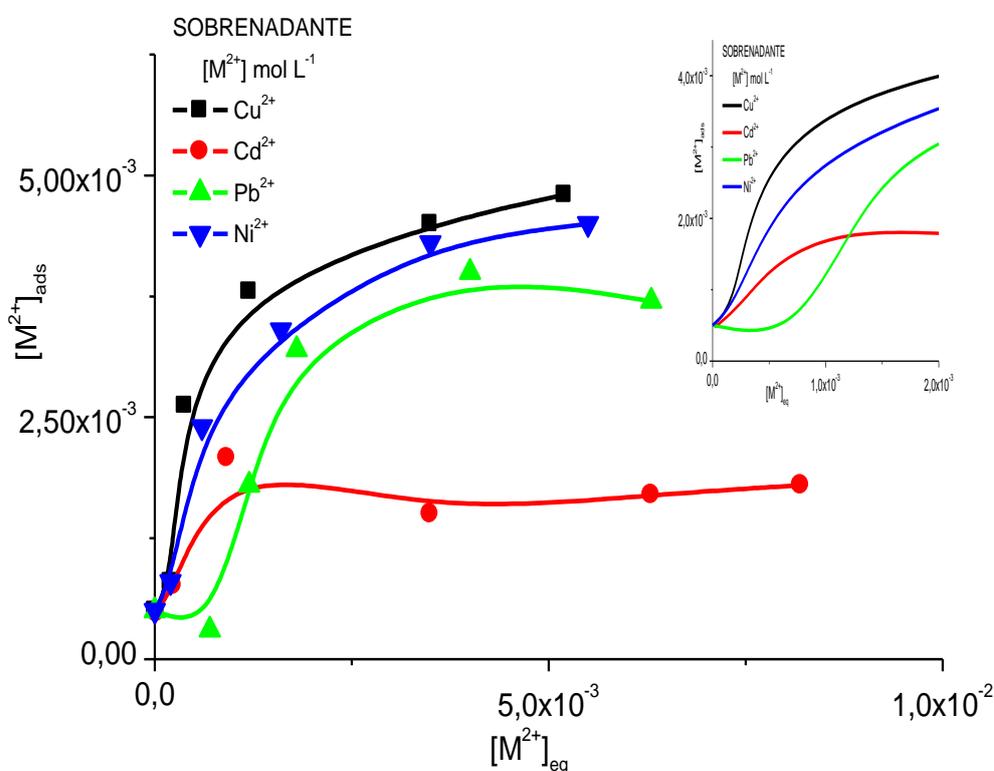


Figura 50. Isotermas de adsorção dos cátions metálicos pelo hidrogel.

A Tabela 5 apresenta, para os diferentes íons metálicos, os valores das concentrações adsorvidas e em solução nos pontos de saturação dos compósitos bentonita-PVA-cátion metálico. O ponto de saturação corresponde aquele em que a adsorção dos cátions é máxima. Calculou-se a constante de equilíbrio de adsorção [$K_{eq} = \text{Concentração adsorvida } (C_{ad}) / \text{Concentração em solução } (C_{sol})$].

Tabela 5: Concentração dos cátions metálicos no equilíbrio no ponto de saturação.

Cátion metálico	[adsorvida]	[solução]	K_{eq}	Remoção (%)
Ni ²⁺	2,40 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	0,60 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	4,00	80,00
Cd ²⁺	1,50 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	1,50 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	1,00	50,00
Cu ²⁺	2,62 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	0,38 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	6,89	87,33
Pb ²⁺	3,20 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	1,80 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	1,78	64,00

Os íons Cu²⁺ e Ni²⁺ apresentaram alta porcentagem de adsorção nas concentrações iniciais, enquanto que o Cd²⁺ e o Pb²⁺ apresentaram porcentagens menores. O cátion que apresentou maior percentual de remoção foi o Cu²⁺, alcançando um valor de até 87,33%, seguido do Ni²⁺ com remoção de até 80,00%, Pb²⁺, remoção de até 64,00% e do Cd²⁺, cuja remoção chegou a 50,00%. Após a saturação da argila, ocorreu aumento da concentração dos cátions metálicos na fase aquosa com conseqüente decréscimo na porcentagem adsorvida, em relação à concentração analítica adicionada. Não foi possível determinar a quantidade de Hg²⁺ removida.

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que em dispersão aquosa, a bentonita sódica, uma argila sintética, é transformada por compostos anfifílicos, como o polivinil álcool (PVA), em hidrogel. O polímero adsorve na região interlamelar e atua como uma ponte de ligação entre as lamelas da argila. Esse polímero não interfere na habilidade da troca dos cátions presentes na superfície da argila e favorece a remoção dos mesmos da fase aquosa.

As análises de difratometria de raios X permitiram revelar que a adsorção do polímero pela bentonita resultou num aumento da distância interplanar (d_{001}) e que a presença do íon metálico contribui para o decréscimo desse espaçamento. As análises de espectroscopia na região do infravermelho confirmaram a substituição dos íons de sódio trocáveis da bentonita, pelo polímero (PVA) e evidenciaram as interações dos cátions metálicos adicionados e do polímero com a argila. Os dados da análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada confirmaram a interação do polímero com a superfície da bentonita e evidenciaram que a incorporação do íon metálico acarreta um aumento da concentração de água de hidratação e que a antecipação da decomposição térmica do PVA é influenciada pela presença dos cátions metálicos. Por fluorescência do antraceno verificou-se que o sistema é eficiente na remoção de hidrocarbonetos aromáticos da fase aquosa. Pelas isotermas de adsorção verifica-se que a remoção dos cátions metálicos pelo hidrogel segue a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

A razão em massa argila/polímero constitui uma importante ferramenta na formação de um compósito eficiente para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos apolares e de cátions metálicos da fase aquosa.

REFERÊNCIAS

- 1 YARIV, S.; LAHAV, N.; LACHER, M. Infrared study of the effects of thermal treatment on montmorillonite-benzidine complexes. Part IV. Mn-, Co-, Ni-, Zn-, Cu- and Hg- montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis**, v. 42, p.13-30, 1994.
- 2 WEN, X.; DU, Q.; TANG, H. Surface complexation model for the heavy metal adsorption on natural sediment. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 870-875, 1998.
- 3 MOUVET, C.; BOURG, A. C. M. Speciation (including adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse river. **Water Research**, v. 17, p. 641-649, 1983.
- 4 AUGER, R. L.; JACOBSON, A. M.; DOMACH, M. M. Aqueous phase fluorescence quenching technique for measuring naphthalene partition coefficients in nonionic surfactant micelles. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1273-1278, 1995.
- 5 RAMPLEY, C. G.; OLGDEN, K. L. Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: adsorption and batch extraction. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 7, p. 987-993, 1998.
- 6 PICKERING, W. F. Metal ion speciation-soils and sediments. **Journal Ore Geology Reviews**, v. 1, p. 83-146, 1986.
- 7 MAJONE, M.; PAPINI, M. P.; ROLLE, E. Modeling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, p. 412-425, 1996.
- 8 LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- 9 CSOBÁN, K.; JOÓ, P.; BEHRA, P. Sorption experiments of Cr(III) onto silica. **Colloids and Surfaces A**, v. 141 p. 347-364, 1998.
- 10 O'DAY, P. A.; PARKS, G. A.; BROWN, G. E. Molecular structure and binding of cobalt(II). **Clays and Clays Minerals**, v. 42, p. 337-355, 1994.

- 11 SPARK, K. M.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. **European Journal of Soil Science**, v. 46, p. 633-640, 1995.
- 12 RODRIGUES, J. R.; GUARINO, A. W. S.; AGUIAR, M. R. M. P. Estudo da capacidade de remoção de íons cromo³⁺ por uma montmorilonita brasileira. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24., 2001, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2001. AB-092.
- 13 PAVEI, A. D.; CHAGAS, C. U.; LIMA, V. R.; FIEDLER, H. D. Novo método de determinação de Cd em soluções contendo material sedimentário: adsorção em montmorilonita. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24., 2001, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2001. QA-123.
- 14 SOUZA, R. C.; ARGOLLO, T. R. O.; ANDRADE, H. M. C. Preparação e caracterização de argilas pilarizadas com ferro para aplicação em catálise. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24., 2001, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2001. CT-017.
- 15 LIU, C. B.; TANG, T.; ZHAO, Z. F.; HUANG, B. T. Preparation of macroporous functionalized polymer beads by a multistep polymerization and their application in zirconocene catalysts for ethylene polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 11, p. 1892-1898, 2002.
- 16 MERCIER, L.; DETELLIER, C. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. **Journal of Environmental Science Technology**, v. 29, p. 1318-1323, 1995.
- 17 RABECK, J. F. **Photochemistry and photophysics**. Boca Raton: CRC Press, 1991. v. 3, cap. 1.
- 18 THOMAS, J. K. Physical aspects of photochemistry and radiation-chemistry of molecules adsorbed on zeolites, and clays. **Chemical Review**, v. 93, p. 301-320, 1993.
- 19 PERGHER, S. B. C. **Materiais laminares pilarizados**: preparação, caracterização, propriedades e aplicações. Erechim: EdiFAPES, 2005.
- 20 TAKAGI, K.; SAWAKI, Y. Photochemical reactions in organized and semiorganized media. **Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology**, v. 28, n. 4, p. 323-367, 1993.

21 VILLEMURE, G. **Photochemical applications of the intercalation of organic cations in clay minerals**. 1987. 146 f. Thesis (Phd of Chemistry) – University of Ottawa, Ottawa, 1987.

22 PAIVA L. B.; MORALES A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

23 LEE, J. Y.; LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 410-415, 2004.

24 GEMEAY, A. H.; EL-SHERBING, A. S.; ZAKI A. B. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 385-394, 2005.

25 LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Structural characterization of Brazilian and imported bentonitic clays: before and after the process of organophilization for utilization as nanofiller. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

26 CHAGAS, A. P. **Argilas: essências da terra**. São Paulo: Moderna, 1996. Cap.1.

27 VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, S. P. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

28 THENG, B. K. J. **Formation and properties of clay-polymer complexes**. Amsterdam: Elsevier, 1979. Cap. 4, p. 95-100.

29 YARIV, S.; LURIE, D. Metachromasy in clay minerals. Part I. Sorption of methylene-blue by montmorillonite. **Israel Journal of Chemistry**, v. 9, p. 537-552, 1971.

30 BENNETT, R. H.; HULBERT, M. H. **Clay microstructure**. Dordrecht: Reidel, 1986.

31 SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. p. 66-68.

32 DERIBERÉ, M.; ESME, A. **La bentonita**: las arcillas coloidales y sus usos. Madrid: Aguilar, 1952.

33 MORAWETZ, H.; WANG, Y. Study of the equilibrium and the kinetics of the fluorescence enhancement on mixing solutions of Auramine O and poly(methacrylic acid). **Macromolecules**, v. 19, p.1925-1930, 1986.

34 THOMAZ, J. K.; OLEA, A. F. Effect of the molecular weight on the dynamics of the conformational transition of poly(methacrylic acid). **Macromolecules**, v. 32, p. 8077-8083, 1999.

35 HARA, M.; WU, J.; LEE, A. H. Effect of intra-and intermolecular interactions on solution properties of sulfonated polystyrene ionomers. **Macromolecules**, v. 21, p. 2214-2218, 1988.

36 COHEN, J.; PRIEL, Z. Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions: concentration dependence on sodium chloride, magnesium sulfate and lanthanum nitrate. **Macromolecules**, v. 22, p. 2356-2358, 1989.

37 TURRO, N. J.; ARORA, K. S. J. Polyelectrolyte effects on the quenching of pyrene fluorescence in solutions of pyrene substituted poly(Acrylic Acid). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 25, p. 259-268, 1987.

38 HOFFMANN, H. Hydrogels in aqueous phases of polyvinylalcohol (PVA), surfactants and clay mineral. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, p. 24-32, 2004.

39 KLOTZ, I. M.; WALTER, F. M.; PIVAN, R. B. The binding of organic ions by proteins. **Journal of American Chemical Society**, v. 68, p.1486-1490,1946.

40 NEMETHY, G.; POTTLE, M. S.; SCHERAGA, H. A. J. Energy parameters in polypeptides. **Journal Physical Chemistry**, v. 87, p.1883-1887, 1983.

41 TURRO, N. J.; PIEROLA, I. F. J. Binding of (arylmethyl)ammonium cations by polyelectrolytes. Evidence for hydrophobic and electrostatic interactions. **Journal Physical Chemistry**, v. 87, p. 2420-2423, 1983.

42 MIYAMOTO, S. Hydrophobic interaction between alkyl side chains of polyions and alkyl quaternary ammonium ions. **Macromolecules**, v. 14, p. 1054-1058, 1981.

- 43 SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 123-124, p. 491-513, 1997.
- 44 HURTER, P. N.; SCHEUTJENS, J. M. H. M. T.; HATTON, A. Molecular modeling of micelle formation and solubilization in block copolymer micelles. 1. A self-consistent mean-field lattice theory. **Macromolecules**, v. 26, p. 5592-5601, 1993.
- 45 STEINFELD, J. I.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L. **Chemical kinetics and dynamics**. 2nd ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1990.
- 46 BAUMGARTNER, E.; BERTOLOTTI, S. G.; COSA, J. J.; GSPONER, H. E.; HAMITY, M.; PREVITALI, C. M. The interaction of methyl viologen with anionic polyelectrolytes: A study by a fluorescence quenching method. **Journal Colloid Interface Science**, v. 115, p. 417-421, 1987.
- 47 NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; SENA, G. L. The adsorption of basic dyes by poly(Styrene Sulphonate). **Dyes and Pigments**, v. 20, p. 255-260, 1992.
- 48 SCHWOK, A. S.; RABANI, J. Free energy change in hydrophobic interactions involving a polyelectrolyte and ruthenium tris(bipyridine). A pulsed laser study. **Macromolecules**, v. 21, p. 764-768, 1988.
- 49 PASTRE, I. A. **Protonação do estado triplete da safranina na presença de micelas e polieletrólitos aniônicos**. 1994. 102 f. Tese (Doutorado em Físico - química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- 50 FINCH, C. A. **Poly vinyl alcohol, properties and applications**. New York: John Wiley, 1973.
- 51 MARTEN, F. L. Vinyl alcohol polymers. In: MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley, 1985. v. 17.
- 52 ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.

53 MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

54 ADAMSON, W. A.; GAST, P. A. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed. Montreal: Willey-Interscience, 1997. p. 465-490.

55 MIOLA, L. **Estudo da incorporação de pseudomonômeros em micelas iônicas**. 1983. 87 f. Tese (Livre docência) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 1983.

56 LINDMAN, B.; JÖNSSON, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

57 MYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids: principles and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

58 RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington, DC: OEA/PRDCT, 1979.

59 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

60 EVENS, D. F.; NINHAM, B. W. Molecular forces in the organization of amphiphiles. **Journal Physical Chemistry**, v. 90, p. 226-234, 1986.

61 GUNNARSSON, G.; JOENSSON, B.; WENNERSTROEM, H. Surfactant association into micelles. An electrostatic approach. **Journal Physical Chemistry**, v. 84, p. 3114-3121, 1980.

62 MIOLA, L. **Supressão de fluorescência de derivados anfílicos do antraceno em soluções micelares de detergentes piridínicos**. 1979. 110 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto da Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.

63 JUNGGERMANN, E. **Cationic surfactants**. New York: Marcel Dekker, 1980.

64 KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry in microheterogeneous systems**. Lausanne: Institute of Technology, 1987.

- 65 PASTRE, I. A.; CUCOLO, G. R. Efeitos do meio nos processos fotoquímicos e fotofísicos dos derivados catiônicos do antraceno. **Revista de Iniciação Científica**, v. 1, p. 117-124, 2000.
- 66 HAYASHI, T.; MATAGA, N.; SAKATA, I.; MISUMI, S.; MORITA, M.; TANAKA, J. Excimer fluorescence and photodimerization of anthracenophanes and 1,2-dianthrylethanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 5910-5913, 1976.
- 67 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Artmed, 2001. p. 240-253.
- 68 AINSWORTH, C.; ZACHARA, J.; SCHMIDT, R. Quinoline sorption on Na-montmorillonite-contributions of the protonated and neutral species. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 2, p. 121-128, 1987.
- 69 FRIPIAT, J. J.; SERVIAS, A.; LEONARD, A. Etude de l'adsorption on Na-montmorillonites. La nature de la liaison amine-montmorillonite. **Bulletin de la Societe Chimique de France**, v. 3, p. 635, 1962.
- 70 MORTLAND, M. M.; PINNAVAIA, T. J. Formation of copper(II)-arene complexes on the interlamellar surfaces of montmorillonite. **Nature Physics Science**, v. 229, p. 75-77, 1971.
- 71 LABHSETWAR, N. K.; SHRIVASTAVA, O. P. Thermally stable coordination-compounds intercalated in montmorillonite Clay Mineral. **Canadian Journal of Chemistry**, v.70, n. 7, p. 1927-1931,1992.
- 72 KHAORAPAPONG, N.; KURODA, K.; HASHIZUME, H.; OGAWA, M. Solid-state intercalation of 4,4-bipyridine and 1,2-di(4-pyridine) ethylene into the interlayer spaces of Co(II), Ni(II) and Cu(II) montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 69-76, 2001.
- 73 YARIV, S.; MULLER, M. Thermal analytic study of the adsorption of acridine orange by smectite minerals. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 1997-2008, 1989.
- 74 TSVETKOV, F.; WHITE, J. Aggregation of organometallic complex pillars in synthetic in fluorhectorite and montmorillonite. **Journal American Chemical Society**, v. 110, p. 3183-3187, 1988.

75 FARMER, V. C.; MORTLAND, M. M. An infrared study of complexes of ethylamine with ethylammonium and copper ions montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 683-689, 1965.

76 TSUYOSH, K.; TANAKA, J.; GOTO, M. A complex of copper(II)-montmorillonite with a modified cyclodextrin. **Nature-Physical Science**, v. 310, p. 45-47, 1984.

77 BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 324-332, 1964.

78 YAMAGUCHI, Y.; HOFFMANN, H. Interaction between saponite and cationic, zwitterionic and nonionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 121, p. 67-80, 1997.

79 LIU, J.; HOFFMANN, H. Hidrogels in aqueous phases of polyvinylalcohol (PVA), surfactants and clay minerals. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, p. 24-32, 2004.

80 SCHMIDT, G.; NAKATANI, A. I.; BUTLER, P. D.; KARIM, A.; HAN, C. C. Shear orientation of viscoelastic polymer-clay solutions probed by flow birefringence and SANS. **Macromolecules**, v. 33, n. 20, p.7219-7222, 2000.

81 THENG, B. K. J. **Formation and properties of clay-polymer complexes**. Amsterdam: Elsevier, 1979. Cap. 4, p. 95-108.

82 TOMBÁCZ, E.; SZEKERES, M.; BARANYI, L.; MICHÉLI, E. Surface modification of clay minerals by organic polyions. **Colloids and Surfaces A**, v. 141, p. 379-384, 1998.

83 BRAHIMI, B.; LABBE, P.; REVERDY, G. Study of the adsorption of cationic surfactants on aqueous laponite clay suspensions and laponite clay modified electrodes. **Langmuir**, v. 8, p. 1908-1918, 1992.

84 NAKAMURA, T.; THOMAS, J. K. Formation of surfactant double layers on laponite clay colloids. **Langmuir**, v. 3, p. 234-239, 1987.

85 CAPOVILLA, L.; LABBÉ, P.; REVERDY, G. Formation of cationic / anionic mixed surfactant bilayers on laponite clay suspensions. **Langmuir**, v. 7, p. 2000-2003, 1991.

86 JOO, P.; ANTAL, K. Transport process in clay and humate treated clay layers: an electrochemical and radioabsorption survey. **Colloids and Surfaces**, v. 141, p. 365-377, 1998.

87 CHANDAR, P.; SOMASUNDARAN, P. Excimer fluorescence determination of solid-liquid interfacial pyrene-labeled poly(acrylic acid) conformations. **Langmuir**, v. 3, p. 298-300, 1987.

88 SENNERFFORS, T.; SOLBERG, D.; TIBERG, F. Adsorption of polyelectrolyte-nanoparticle system on silica: influence of ionic strength. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 254, p. 222-226, 2002.

89 COWIE, J. M. G. **Polymers**: chemistry and physics of modern materials. New York: Chapman and Hall, 1991.

90 THENG, B. K. G. **Formation and properties of clay-polymer complexes**. New York: Elsevier, 1979. v. 9, part 2.

91 SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H. **Complexometric titrations**. London: Methuen, 1969. p. 194-197.

92 YANG, I. K.; TSAI, P. H. Intercalation and viscoelasticity of poly(ether-blockamide) copolymer/montmorillonite nanocomposites: effect of surfactant. **Polymer**, v. 47, p. 5131-5140, 2006.

93 CHANG, T. C.; HO, S. Y.; CHAO, K. J. Intercalation of polyaniline in montmorillonite and zeolite. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 39, p. 209-212, 1992.

94 SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; VICTOR SOBRINHO, E. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 178-182, 2002.

95 KHUDYAKOV, V. I.; ZOPF, D. R.; TURRO, N. J. Polyurethane nanocomposites. **Designed Monomers and Polymers**, v. 12, p. 279-290, 2009.