



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**ANA CAROLINA ALVES DA ROCHA VALE**

**CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA SÓDICA E ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DE  
SUA SEDIMENTAÇÃO COM POLIFOSFATO**

**CAMPINA GRANDE - PB  
2017**

**ANA CAROLINA ALVES DA ROCHA VALE**

**CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA SÓDICA E ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DE  
SUA SEDIMENTAÇÃO COM POLIFOSFATO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química Industrial.

**Área de concentração:** Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira.

**Coorientador:** Prof. Dr. José Germano Veras Neto

**CAMPINA GRANDE - PB  
2017**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

V149c Vale, Ana Carolina Alves da Rocha.

Caracterização de bentonita sódica e estudo quimiométrico de sua sedimentação com polifosfato [manuscrito] : / Ana Carolina Alves da Rocha Vale. - 2017.

69 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT."

"Coorientação: Prof. Dr. José Germano Veras Neto, Departamento de Química - CCT.""

1. Fertilizantes inteligentes. 2. Bentonita sódica. 3. Argilas.  
4. Polifosfatos.

21. ed. CDD 678.7

CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA SÓDICA E ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DE  
SUA SEDIMENTAÇÃO COM POLIFOSFATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada  
ao Departamento de Química da Universidade  
Estadual da Paraíba, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharelado em Química  
Industrial.

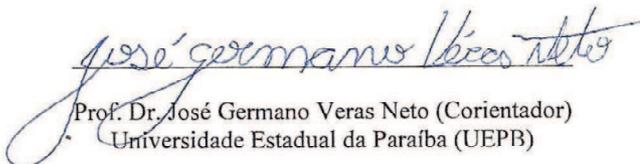
Área de concentração: Química.

Aprovada em: 12/12/2017.

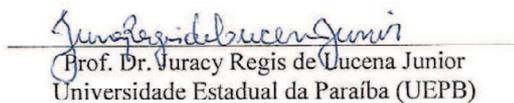
**BANCA EXAMINADORA**



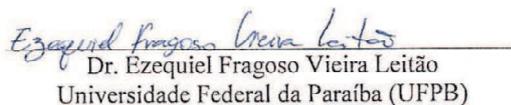
Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. José Germano Veras Neto (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Junior  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Aos meus pais, por todo o suporte, cuidado, e  
companheirismo.

## AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, por sempre estar ao meu lado, e mesmo que não entenda o caminho, confio no Senhor.

Aos meus pais, Maria Euredice e Francisco Moura, que sempre me forneceram todo suporte na vida, e me ensinaram a lidar com as adversidades da vida.

Ao meu irmão, William Alves, que sempre esteve comigo.

Aos meus avós, Maria de Lourdes e Adão Mariano, e toda minha família, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Ao meu melhor amigo e parceiro, Laurentino Moura, presente em todas as situações. Muito obrigada por sempre estar comigo, me apoiando e acreditando em mim, mesmo quando não acreditava, não conseguiria sem você.

À toda a minha turma de Química Industrial que apesar de todas as confusões, sempre priorizavam a amizade acima de tudo. A melhor turma de QI!

Ao grupo Ar meninas, Anelise, Renally e Ana Carla, sem vocês não teria sobrevivido à universidade.

À Seu Noé que se tornou um grande amigo, e fez meus dias mais doces.

À todos do grupo de Físico-Química dos materiais, em especial a Ana Zélia que se tornou uma amiga, e fazia dos meus dias em laboratório muito melhores.

Ao meu orientador, Rodrigo José de Oliveira, pela orientação e por me permitir participar de seu grupo de pesquisa. Obrigada pela paciência e dedicação.

Ao meu co-orientador, José Germano Veras Neto, por toda disponibilidade, paciência e dedicação comigo para este trabalho.

À Ana Carla, pela paciência, dedicação e auxílio na realização dos experimentos.

Aos avaliadores, Juracy e Ezequiel, que contribuíram imensamente para melhoria deste trabalho.

Aos professores da UEPB que me ajudaram na construção do conhecimento que irei levar para vida toda.

Aos funcionários da UEPB pela presteza e atendimento quando foi necessário.

“ Você não conhece um homem de verdade, até que calce os seus sapatos e percorra seu caminho” Harper Lee (To kill a mockingbird).

“Alice: Chapeleiro, você me acha louca?  
Chapeleiro: Louca, louquinha! Mas vou te contar um segredo: as melhores pessoas são”  
Lewis Carroll (Alice no País das Maravilhas).

## RESUMO

Um dos maiores desafios, no desenvolvimento de CRFs, do inglês Controlled Release Fertilizer, ou fertilizantes inteligentes, é a síntese de um material que apresente múltiplas funções, como a liberação controladas de nutrientes, mas que gere o mínimo de resíduos. Um dos veículos utilizados em CRF é o hidrogel que aliado ao uso de argilas como reticulares entre cadeias poliméricas, podem atender a essas funções, uma vez que o resíduo gerado é a argila, componente natural do solo. A argila em estudo foi a bentonita sódica industrializada. Este trabalho teve como objetivos sua caracterização, estudo de sua interação com polifosfatos pela formação de clusters, e avaliação do tempo necessário para estudo de sedimentação. Para tal, utilizou-se de métodos quimiométricos e fotossedimentometria. Diferentes porcentagens de bentonita foram adicionadas à solução de hexametáfosfato de sódio 0,05mol/L, e analisadas por espectros de absorção molecular (fotossedimentometria) na região de infravermelho próximo. Os ensaios foram estudados através da PCA, do inglês Principal Component Anlysis, e utilizando como pré-processamento de dados, a derivação pelo método Savitzky-Golay, com derivada de primeira ordem, janela de 7 pontos e equação de primeiro grau. Observou-se a formação de dois comportamentos: um na faixa  $\leq 0,8\%$ , e outro  $\geq 1,0\%$  de argila. Verificou-se que o polifosfato exerce influência sobre o sistema até uma certa faixa de concentrações baixas, com seu valor crítico encontrado entre a zona de transição entre 0,8% a 1,0%, acima de valores de 1,0% praticamente não influenciava no sistema. Fazendo uso da PCA, foi possível verificar, pelo gráfico de loadings, que o tempo de 360s era suficiente para a descrição da principal mudança de comportamento entre as amostras, a partir daí o perfil tornava-se constante. O que implica na redução do tempo de análise de 30 minutos para 6 minutos. A bentonita foi caracterizada por diferentes técnicas. No Inchamento de Foster, obteve-se um inchamento médio/alto. Na Capacidade de Troca Catiônica, obteve-se um valor de 88,9 meq/100g. O Ponto de Carga Zero indicou um valor de pH em torno de 8. Outras técnicas de caracterização como DRX, FTIR, MEV-EDS foram utilizadas.

**Palavras-Chave:** Fertilizantes inteligentes, Bentonita sódica, Argilas, Polifosfatos.

## ABSTRACT

One of the biggest challenges, in development of CRFs, of the English Controlled Release Fertilizer, or intelligent fertilizers, is a synthesis of a multifunctional material, such as a controlled release of nutrients, but that generates minimal waste. One of the vehicles used in CRF is the hydrogel that, together with the use of clays as reticular between polymer chains, can serve, since the residue generated is a clay, a natural component of the soil. A clay under study for industrialized sodium bentonite. The objective of this work was to characterize the study of its interaction with polyphosphates by the formation of clusters and the evaluation of the time required to study sedimentation. For this, we used chemometric methods and photosensimentometry. Different percentages of bentonite were added to the solution of 0.05M sodium hexametaphosphate, analyzed by absorption spectra (photosensimentometry) in the near infrared region. The assays were studied using PCA from the English Main Component Analysis, and using the Savitzky-Golay derivative using the first-order derivative, 7-point window and first-degree equation as data preprocessing. The tests showed a formation of two behaviors: one in the range  $\leq 0.8\%$ , and another  $\geq 1.0\%$  of clay. It has been found that the polyphosphate exerts influence on the system up to a certain range of low concentrations, with its critical value found between a transition zone between 0.8% and 1.0%, above values of 1.0% practically not influenced the system. By chemometric methods, it was possible to verify, by the chart of loads, the time of 360s was sufficient for a description of the main behavior change between as samples, from the profile became constant. This involves reducing the analysis time from 30 minutes to 6 minutes. A bentonite was characterized by different techniques. In the Foster swelling, a medium / high swelling was obtained. In the Cation Exchange Capacity, a value of 88.9 meq / 100g was obtained. The Zero Load Point indicated a pH value around 8. Other characterization techniques such as DRX, FTIR, MEV-EDS were.

**Keywords:** Smart fertilizers, Sodium bentonite, Clays, Polyphosphates.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura dos filossilicatos compostos por um cátion T coordenado com quatro oxigênios (a), ligados a tetredros adjacentes compartilhando os oxigênios basais ( $O_b$ ) e os apicais ( $O_a$ ) (b).....	17
Figura 2 - Estrutura de um filossilicato do tipo 2:1.....	18
Figura 3 - Estrutura de duas lamelas de Montmorilonita.....	20
Figura 4 - Microestrutura da montmorilonita.....	21
Figura 5 - Inchamento de argila sódica.....	24
Figura 6 - Comparativo estrutura e hidratação de montmorilonita cálcica e montmorilonita sódica.....	25
Figura 7 - Desenvolvimento de cargas nas arestas de lamela de montmorilonita.....	27
Figura 8 - Arranjo espacial constituição da dupla camada elétrica.....	28
Figura 9 - Energia potencial de interação de duas partículas.....	29
Figura 10 - Tipos de interações formadas por partículas de argila sob diferentes pH.....	32
Figura 11 - Tipos de interação em solução aquosa de montmorilonita defloculada a) Interação face-face b) Interação aresta-aresta c) Interação face-aresta.....	32
Figura 12 - Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização n, esferas amarelas representam os átomos de fósforo e as vermelhas os átomos de oxigênio.....	33
Figura 13 - Arranjo planar de cadeias de polifosfato interligados com cátion divalentes.....	34
Figura 14 - Representação da adsorção de uma molécula de polifosfato na aresta do cristal de argila por ligação com átomos expostos de alumínio.....	36
Figura 15 - Reação de troca iônica entre pirofosfato e arestas de montmorilonita.....	36
Figura 16 - Difração de raios-X em estrutura cristalina.....	37
Figura 18 - Determinação CTC pelo método de adsorção de azul de metileno.....	46
Figura 17 - Inchamento de bentonita sódica industrializada em água.....	47
Figura 19 - Gráfico do comportamento da argila BSI sob diferentes valores de pH.....	47
Figura 20 - Difratograma de bentonita sódica industrializada (BSI): Mt: montmorilonita; M: muscovita; C: caulinita; Q: quartzo.....	48
Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho para argila BSI.....	49
Figura 22 - Imagem de MEV e gráfico com elementos constituintes da BSI.....	50
Figura 23 - Estudo cinético da absorvância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo.....	51

Figura 24 - Estudo cinético da absorvância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo com normalização.....	52
Figura 25 - Gráfico de <i>scores</i> para modelo I utilizando apenas uma PC. ....	52
Figura 26 - Estudo cinético da absorvância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo com derivada de Savitzky-Golay.....	53
Figura 27 - Gráfico de <i>scores</i> para modelo II utilizando 3PC's.....	54
Figura 28 - Gráfico de <i>loadings</i> .....	54
Figura 29 - Gráfico de scores com variáveis até 360 segundos.....	55
Figura 30 - Interação polifosfato e argila. ....	56
Figura 31 - Estudo cinético médio da absorvância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo com derivada de Savitzky-Golay.....	57
Figura 32 - Conjunto de agregados por agrupamento. ....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica de argilominerais determinados pelo método de saturação com cátion amônio. ....	23
Tabela 2 - Reagentes utilizados. ....	42
Tabela 3 - Composição química da BSI por EDS. ....	50
Tabela 4 - Valores de absorvância e tempo para ponto de velocidade máxima de sedimentação. ....	58

## LISTA DE ABREVIações

BSI	Bentonita Sódica Industrializada
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CRF	Controlled Release Fertilizer
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
FTIR	Espectroscopia de Transmissão no infravermelho com Transformada de Fourier
IF	Inchamento de Foster
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
PC	Principal Component
PCA	Principal Component Analysis

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1. GERAL</b> .....	15
<b>2.2. ESPECIFICOS</b> .....	15
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
<b>3.1. ARGILAS</b> .....	16
3.1.1. BENTONITA .....	19
3.1.2. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA .....	21
3.1.3. INCHAMENTO DA ARGILA .....	23
3.1.4. PONTO DE CARGA ZERO .....	26
3.1.5. DUPLA CAMADA ELÉTRICA .....	27
<b>3.2. PROPRIEDADES COLOIDAIIS DO SISTEMA ARGILA – ÁGUA</b> .....	29
<b>3.3. FOSFATOS E POLIFOSFATOS</b> .....	32
<b>3.4. SISTEMA ARGILA - POLIFOSFATO</b> .....	35
<b>3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	36
3.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	36
3.5.2. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	38
3.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS) .....	39
<b>3.6 QUIMIOMETRIA</b> .....	39
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	42
<b>4.1. MATERIAS</b> .....	42
<b>4.2. CARACTERIZAÇÕES DA ARGILA</b> .....	42
4.2.1. INCHAMENTO DE FOSTER .....	42
4.2.2. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA .....	42
4.2.3. PONTO DE CARGA ZERO .....	43
<b>4.3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	43
4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....	43
4.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	44
4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	44
<b>4.4 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DE ARGILA EM POLIFOSFATOS (FOTOSEDIMENTOMETRIA)</b> .....	44

<b>4.5</b>	<b>TRATAMENTO DE DADOS</b>	45
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	46
<b>5.1.</b>	<b>CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA</b>	46
<b>5.2.</b>	<b>INCHAMENTO DE FOSTER</b>	47
<b>5.3.</b>	<b>PONTO DE CARGA ZERO</b>	47
<b>5.4.</b>	<b>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X</b>	48
<b>5.5.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER</b>	49
<b>5.6.</b>	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS)</b>	49
<b>5.7.</b>	<b>FOTOSEDIMENTOMETRIA</b>	50
5.7.1.	MODELO I	50
5.7.2.	MODELO II	53
5.7.3.	MODELO III	55
5.7.4.	AGREGADOS	55
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	60
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	62

## 1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento populacional mundial impactou significativamente na mudança ambiental global. O aumento de habitantes impulsionou a demanda do consumo de alimentos de tal forma que a previsão é de que 109 hectares de ecossistemas naturais serão convertidos em áreas agrícolas até 2050 (TILMAN, 2001). Contínuas mudanças nas técnicas do uso da terra surgem afim de suprir essa demanda, resultando na utilização de pesticidas, fertilizantes químicos, processos de irrigação e mecanização. Como reflexo desta situação, nos últimos 40 anos houve um aumento no uso de fertilizantes de 700% (WOOD et al., 2000). Contudo, Foley (2005) argumenta que há uma troca de resultados de curto prazo na produção agrícola por uma série de danos de longo prazo no ecossistema, que podem influenciar na atividade agrícola. O melhoramento dos fertilizantes já em uso, ou a produção de novas alternativas de fertilização do solo estão entre as diversas abordagens ao problema. Políticas adequadas para fertilizantes e alimentos, educação rural, pesquisa fundamental e desenvolvimento tecnológico, dentre outras ações, são necessárias para combater o esgotamento dos fertilizantes.

Como alternativa de melhoramento surgem os CRFs, do inglês Controlled Release Fertilizer, em português fertilizantes de liberação controlada ou fertilizantes inteligentes, que são aqueles onde a liberação de nutrientes para o ambiente ocorre de forma lenta e relativamente controlada. Os fertilizantes de liberação controlada também evitam que os fertilizantes sejam lixiviados do solo e diminuem os custos para a agricultura, reduzindo a quantidade de fertilizante necessária e os custos laboriais e de combustíveis associados a aplicações repetidas de fertilizantes (DAVIDSON e GU, 2012). Além da liberação controlada de nutrientes, os CRFs podem ser desenvolvidos para liberação de micronutrientes, podem atuar evitando a intoxicação da planta pela superexposição a nutrientes e/ou micronutrientes (CONG *et al.*, 2010).

Shoji e Kanno, 1994 consideram que o fertilizante ideal deve apresentar três características: necessita de apenas uma única aplicação durante o processo de plantio e crescimento; tem uma taxa de recuperação máxima através de absorção pela planta; e apresenta danos mínimos ao solo, água e ar. Fertilizantes de liberação controlada, CRFs, possuem grande potencial para atingir estas características.

Um dos veículos usados nos CRFs é o hidrogel, que são polímeros hidrofílicos reticulados que possuem além da capacidade de liberação de nutrientes e pesticidas, a função

de liberação de umidade para o solo. Esses polímeros podem absorver uma quantidade significativa de água ou um meio aquoso de até 1000g por grama de polímero (WARSON,2000). Um dos principais fatores a se levar em conta no momento de se buscar um novo material que atue como CRF e/ou retentor de umidade do solo é a possibilidade de geração de resíduos deste material no solo, após o processo de fertilização. Neste pensamento, novos materiais baseados em argilas são interessante, uma vez que o subproduto é parte natural da composição dos solos. Segundo Kabiri *et al.*, 2001, compostos inorgânicos de aluminossilicatos, argilas, são frequentemente usados na preparação de hidrogéis superabsorventes (classe emergente de CRFs) devido à disponibilidade, baixo custo e sua natureza hidrofílica.

O uso de argilas como reticuladores entre cadeias poliméricas, no preparo destes novos materiais, apresenta além de uma solução verde, devido o resíduo ser composição do solo, uma melhoria nas propriedades óticas, mecânicas e de intumescimento dos hidrogéis em comparação aos reticulares orgânicos convencionais. A inserção de argila no desenvolvimento de hidrogéis também contribui nas propriedades geradas no sistema, na qual a existência de cargas elétricas nas superfícies das argilas aumenta a hidrofílicidade dos hidrogéis, além de aumentar as transições de volume estimuladas por temperatura, pH, concentração de sal ou campo elétrico (REN, 2011). As cadeias poliméricas utilizadas na formação desses hidrogéis (polímeros) também atuam na questão de geração mínima de resíduos, pois podem gerar como resultado da hidrólise agrupamentos fosfatos que eventualmente podem ser absorvidos pelas raízes na forma de nutrientes.

Para o desenvolvimento de novos hidrogéis, faz-se necessário o estudo das interações entre bentonita sódica industrializada com polifosfatos, objetivo deste trabalho, analisando a cinética de sedimentação e agregados formados no sistema. Esta análise é realizada pela utilização da quimiometria. Seu uso é interessante, devido a quantidade de dados obtidos ser muito grande, dificultando extrair algum resultado somente pela visualização dos espectros. A quimiometria busca identificar, dentro de um banco de informações químicas, algum comportamento comum que torne possível o agrupamento (formação de clusters) de algumas informações, tornando possível a visualização de semelhanças e dissemelhanças dentre as amostras.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Caracterizar bentonita sódica e verificar o uso da quimiometria para avaliação das interações entre polifosfato com bentonita sódica.

### **2.2. Específicos**

- Obtenção de curvas de sedimentação por fotossedimentometria.
- Estudo quimiométrico
- Verificação de formação de clusters nas amostras.
- Avaliação do tempo necessário para estudo de sedimentação.
- Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Inchamento de Foster (IF), e Ponto de Carga Zero (PCZ) da argila.
- Estudo o efeito do pH.
- Caracterização da argila por técnicas de Difractometria de raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS).

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

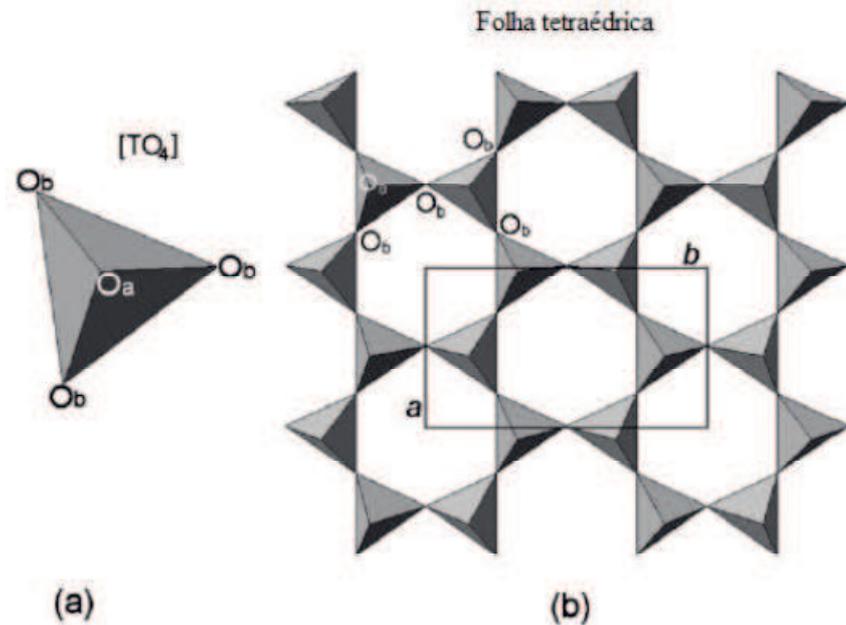
#### 3.1. Argilas

As argilas são comumente definidas como rochas finamente divididas, constituídas essencialmente por argilominerais. É um material natural, terroso, que, quando umedecido com água, apresenta plasticidade (SILVA, 2010). Em geral, o conceito de argilas está ligado à materiais com partículas de diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio (filossilicatos), ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matérias orgânicas, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e amorfos (BARBOSA *et al.*, 2006, *apud* SANTOS, 1989).

A composição química da argila é baseada nos silicatos, que são os minerais mais abundantes da crosta terrestre, e são estruturados por unidades extremamente estáveis contendo tetraedros, descritos por  $\text{SiO}_4$ . Neste arranjo o íon  $\text{Si}^{+4}$  está rodeado por quatro oxigênios, que podem compartilhar metade de sua carga, ou ainda serem neutralizados com duas ligações para dois íons  $\text{Si}^{+4}$ . Logo, o íon  $\text{O}^{-2}$  faz a ponte de ligação entre dois tetraedros, ligando dois grupos  $(\text{SiO}_4)^{-4}$ , resultando em um grupo  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$ . Este fenômeno denomina-se polimerização. Em dependência da polimerização, como também das ligações do oxigênio apical da estrutura com outros elementos, diferentes estruturas podem ser formadas, originando as 6 classificações dos silicatos (OLIVEIRA, 2008). São elas: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, filossilicatos, tectossilicatos.

Os minerais da argila são especificamente os filossilicatos, que são constituídos por um arranjo bidimensional de camadas ou lamelas. Essas camadas são constituídas por subcamadas, ou folhas contínuas de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ), ordenadas de forma hexagonal, como mostrada na figura 1, e condensadas com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes, como alumínio e magnésio (SILVA, 2010). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são constituídos por íons oxigênio ou por íons hidroxila, que rodeiam pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Comumente cátions octaédricos podem ser  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , mas também outros cátions como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  (BERGAYA *et al.*, 2006).

Figura 1 - Estrutura dos filossilicatos compostos por um cátion T coordenado com quatro oxigênios (a), ligados a tetredros adjacentes compartilhando os oxigênios basais ( $O_b$ ) e os apicais ( $O_a$ ) (b).

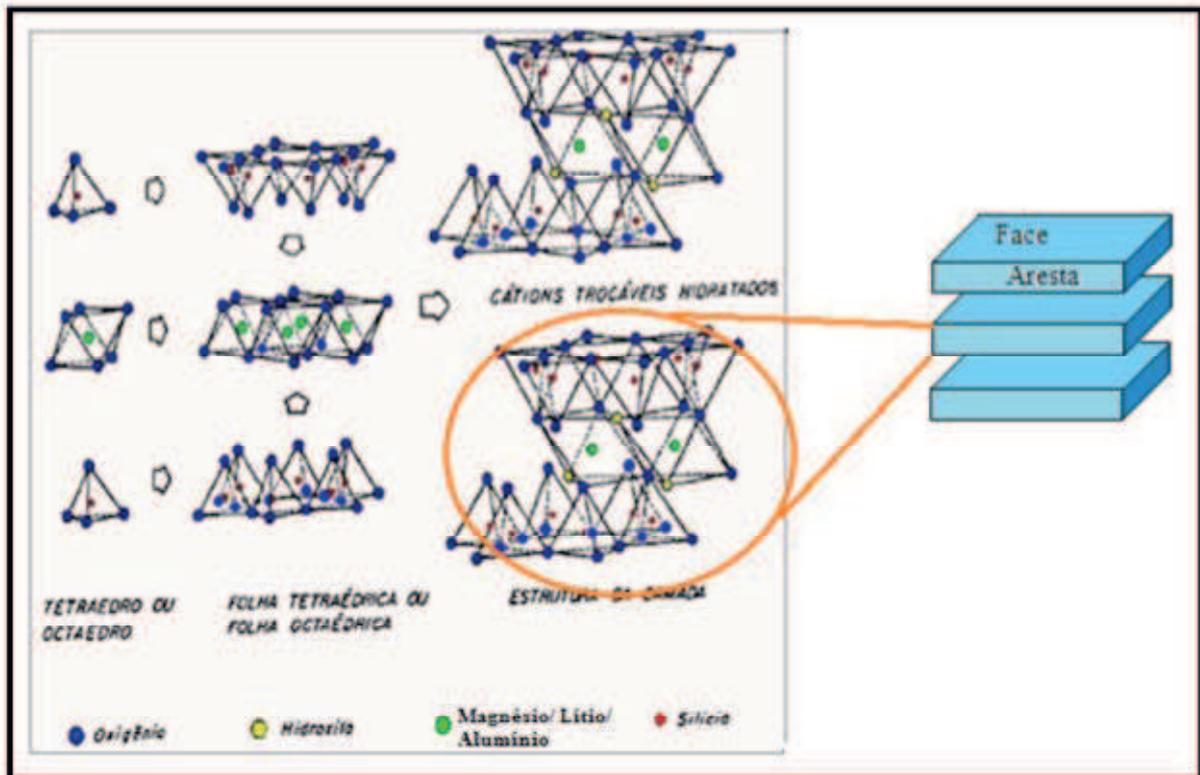


Fonte: Adaptada de BERGAYA *et al.*, 2006 .

A estrutura da folha tetraédrica se baseia na ordenação de tetraedros de  $SiO_4$ , no qual cada três oxigênios de um tetraedro se ligam a três silícios de três tetraedros adjacentes, gerando um anel hexagonal de tetraedros, ilustrado pelas figuras 1 e 2. Os planos basais são formados por esses três oxigênios compartilhados. O quarto oxigênio, porém não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para estabelecer ligações com outros elementos poliedrais. Este oxigênio denomina-se apical, e todos apontam para o mesmo lado da folha, conectando as folhas tetraédricas e octaédricas.

Na folha octaédrica, os grupos também estão ligados hexagonalmente. Dependendo da valência do cátion, existem duas formas de preencher os sítios octaédricos, conforme ilustrado na figura 2. A primeira consiste quando um cátion divalente, como Mg, está presente em todas as posições octaédricas, formando a estrutura trioctaedral, onde para cada três sítios octaédricos todos estão ocupados por cátions. A segunda forma advém da presença de cátions trivalentes, como Al, com coordenação octaédrica. Assim, apenas dois cátions são necessários, formando uma estrutura dioctaedral, onde cada hidroxila se liga com dois cátions, ou seja, para cada três posições octaédricas, apenas duas são ocupadas por cátions, preservando a neutralidade (OLIVEIRA, 2008).

Figura 2 - Estrutura de um filossilicato do tipo 2:1.



Fonte: Adaptada de SPAZIANI, 2013.

Os diferentes grupos de argila, definem-se conforme as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas: 1:1 – na qual somente uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; 2:1 – na qual uma folha octaédrica está ligada a duas folhas tetraédricas. Como exemplo, tem-se a montmorilonita com estrutura lamelar 2:1.

Para um argilomineral natural o espaçamento interlamelar vai de 9 a 15 Å. Este espaço interlamelar pode estar vazio ou ocupado com cátions, cátions hidratados, orgânicos, entre outros (SANTOS, 1989). As interações dos íons dentro das lamelas é forte, porém as interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos são geralmente mais fracas, e ocorrem por forças de van der Waals. Essas ligações mais fracas facilitam a clivagem paralela aos plano basais e variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si. Conseqüentemente, as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas, e diminuem com o aumento da distância de separação lamelar (BARBOSA, 2009).

A orientação dos sítios cujos os átomos estão ligados por forças de van der Waals visam a disposição em folhas paralelas, obtendo assim o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, resultando no máximo da força atrativa e energia de

ligação para formar o cristal. Além disso a organização dos cátions mantém as lamelas empilhadas.

### 3.1.1. Bentonita

Bentonita é o nome genérico dado às argilas pertencente ao grupo das esmectitas, formada por partículas muito finas com predominância do argilomineral montmorilonita. A montmorilonita é um mineral hidratado com fórmula teórica  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , entre as várias existentes, apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na sua rede espacial (SILVA, 2010).

A denominação bentonita foi sugerida por Knight (1898) devido à localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica, no Fort Benton, Estado de Wyoming – Estados Unidos da América. Foi encontrada em camadas cretáceas, revelando como principal característica o aumento de várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade (SANTOS, 1989).

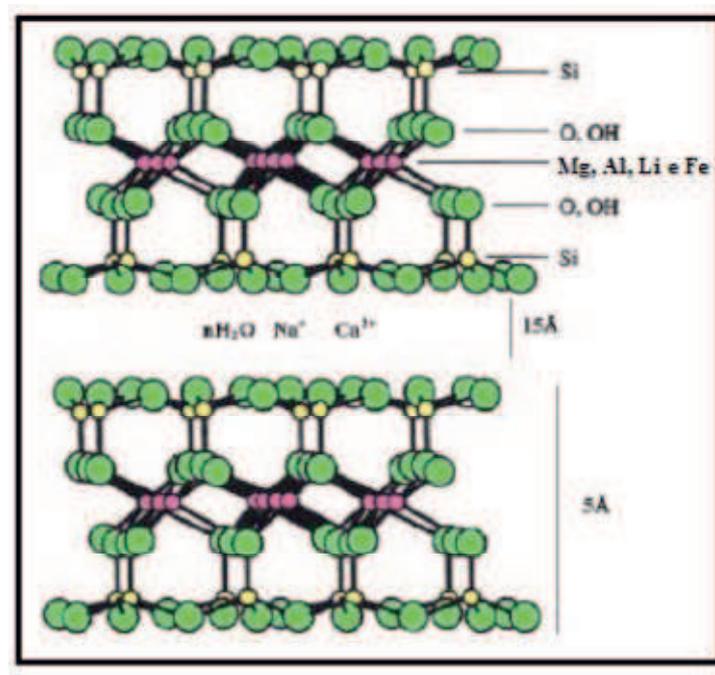
No Brasil o uso dos termos “bentonita” e “bentonítico” é comum para materiais argilosos esmectíticos, sem qualquer conhecimento em relação à origem geológica ou à composição mineralógica. Contudo, pela visão industrial, o interesse reside nas propriedades tecnológicas. Com isso, se argilas esmectíticas de qualquer origem geológica, apresentarem propriedades tecnológicas iguais ou superiores as de bentonitas naturais, não há objeções em serem chamadas de bentonitas. Logo, a definição mais aceita de bentonita é de que seja uma argila composta fundamentalmente por minerais do grupo das esmectitas, com propriedades para uso tecnológico análogos as bentonitas tradicionais (naturais), ou seja, que já sejam utilizadas comercialmente para esta finalidade. (SANTOS, 1989, MENEZES *et al.* 2008).

Segundo último levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), resolução 2201, o estado da Paraíba apresenta-se como o principal produtor de bentonita do Brasil, perfazendo 87% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Rio de Janeiro (4,4%) e Paraná (0,2%). Atualmente nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista, que encontra-se com muitas das suas variedades de argilas esgotadas, devido a grande exploração. Foram descobertas ainda outras jazidas no estado da Paraíba, localizado nos municípios de Cubati, Sossego e Pedra Lavrada.

Observa-se uma grande variedade de cores nos depósitos de argila da Paraíba, onde as mesmas são identificadas de acordo com sua coloração característica; verde-lodo, chocolate, bofe, vermelha, rosa e branca.

As argilas bentoníticas estão na classe dos minerais de maior interesse industrial, em virtude de sua elevada área específica, capacidade de troca de cátions, origem natural, baixo custo e estrutura lamelar (MENEZES *et al.*, 2008). Este interesse provém também da predominância do argilomineral montmorilonita, representado na figura 3. Este é constituído por partículas cristalinas e lamelares, retratado como placa ou lâminas muito finas, dipostas no arranjo 2:1 (T-O-T), onde se repetem duas camadas tetraédricas (T) de silício alternadas com uma octaédrica (O) de metais (Fe, Mg, Al) conforme figura abaixo.

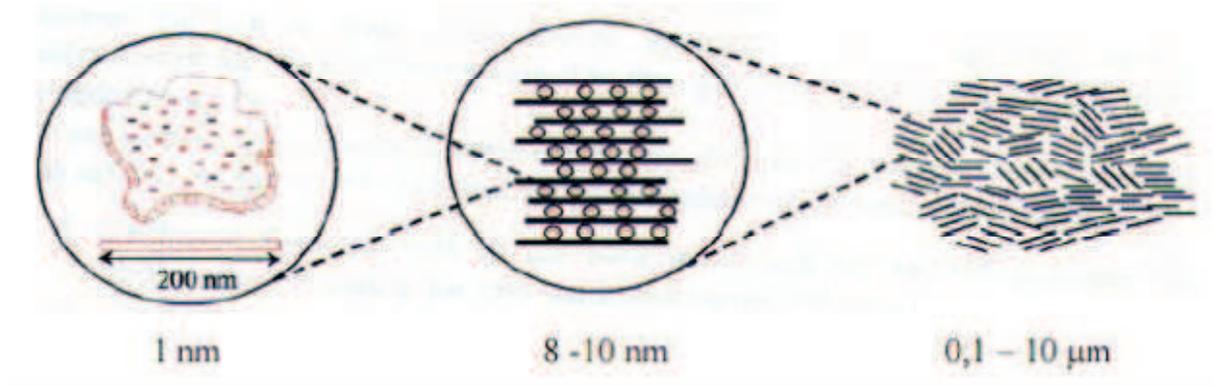
Figura 3 - Estrutura de duas lamelas de Montmorilonita.



Fonte: Adaptada de BARBOSA, 2009.

Em relação à microestrutura, cada partícula de bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura, o que a qualifica como um material nanoparticulado. Na natureza, esta estrutura está agregada em uma partícula primária, formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm unidas por íons interlamelares, que possuem de 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias geram grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  (Figura 4) (LIRA, 2004).

Figura 4 - Microestrutura da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de LIRA, 2004.

A microestrutura apresentada pela bentonita também favorece a síntese de compostos de argila que venham a atuar em diversas aplicações como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como liga de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, como dessecante, impermeabilizante de barragens, etc (MENEZES *et al*/2008).

Entretanto, as argilas comerciais apresentam presença de impurezas, particularmente quartzo na forma de silte e silte fino, o que dificulta um pouco sua aplicabilidade industrialmente. Bentonitas com a presença de cálcio interlamelar também corroboram nesta perspectiva. Assim, aplicações de técnicas para melhoramento na pureza do material fazem-se necessárias para atender a usos cada vez mais específicos.

### 3.1.2. Capacidade de Troca Catiônica

Argilominerais possuem íons fixados na sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina, estes podem ser trocados por outros íons que estejam presentes em uma solução circundante, por meio de reações químicas, sem que ocorra alteração estrutural no retículo cristalino (CAGLAR *et al.*, 2009). Esta troca proporciona mudanças nas propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila, como por exemplo o inchamento e a dispersão do material, dependendo do íon adsorvido.

Tal característica é denominada de capacidade de troca catiônica (CTC) e é caracterizada por uma difusão de duplo sentido, onde a cada equivalente de um íon adsorvido pelo argilomineral, causa a liberação de um equivalente cátion anteriormente fixado. (SILVA, 2010). A quantidade desses cátions determina a CTC, geralmente expressa em meq/g (

miliequivalente do cátion por grama de argila). O fluxo da difusão depende da concentração de íons e da dimensão dos espaços interlamelares da estrutura da argila.

A quebra da eletroneutralidade na estrutura cristalina devido as substituições isomórficas que acontecem na natureza, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  com as cargas nestas ligações quebradas, são o motivo da capacidade de troca catiônica das argilas (OLIVEIRA, 2008).

As partículas de argila exibem cargas negativas em sua superfície, devido à substituições isomórficas (iônicas) que ocorrem nas camadas. Nessa substituição, alguns íons de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) da folha octaédrica podem ser substituídos por outros com tamanho semelhante porém com carga menor, como  $\text{Mg}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$ , o que resulta em cargas negativas nas camadas. Para tal, existem cátions nas superfícies das lamelas para compensar essas cargas negativas, cujo número está diretamente relacionado com a densidade de carga na argila. Uma característica importante desses cátions é que eles são trocáveis, e podem ainda, ser substituídos por outros eventualmente presentes numa solução circundante (SPAZIANI, 2013). Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas camadas interlamelares e os outros 20% nas superfícies laterais (PAIVA e MORALES, 2012).

A adição de uma argila a essa solução circundante, com uma concentração de cátions de troca em excesso, estabelecem condições para que cátions presentes em sua composição ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) sejam trocados pelos cátions da solução ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Conseqüentemente, a concentração de cátions divalentes na solução tende a aumentar, e a concentração de cátions monovalentes na superfície da partícula também aumentará. Essa permuta ocorre até o ponto em que se estabelece o equilíbrio químico (DELAVI, 2011).

O comportamento da troca iônica nas argilas depende essencialmente da natureza das espécies catiônicas. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for sua valência e menor sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica, portanto íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material. No caso de cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, de acordo com o grau de hidratação, pois quanto maior o raio do íon, menor o grau de hidratação.

Uma técnica bastante aplicada para a determinação da CTC, é o ensaio de adsorção de azul de metileno pelo método da mancha, baseado na norma ASTM C 837 – 84 (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay), caracterizando-se por ser uma forma rápida, simples, de baixo custo e de boa reprodutibilidade para a determinação da CTC e da superfície específica das argilas (SILVA, 2010). Esse método consiste, basicamente, da titulação de uma suspensão de argila com uma solução de azul de metileno, em meio

intensamente agitado; após a adição de uma certa quantidade de corante, retira-se uma gota da solução (corante + água + argila), que é pingada sobre um papel de filtro. Se a mancha formada pela difusão da gota no papel apresentar uma auréola azul clara, significa que há excesso de corante na solução, senão é preciso adicionar mais corante e repetir o teste sobre o papel até atingir o ponto onde há excesso de corante, designado como ponto de viragem. Segue tabela com alguns valores de CTC para argilominerais:

Tabela 1 - Capacidade de troca catiônica de argilominerais determinados pelo método de saturação com cátion amônio.

<b>Argila</b>	<b>CTC (meq/100g argila)</b>
Caulinita	3 – 15
Esmectita	80 – 150
Montmorilonita	80 – 200
Vermiculita	100 – 150

Fonte: Adaptado de SANTOS, 1989.

Essas diferenças nas capacidade de troca catiônica devem-se a natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios se localizam tanto na superfície externa quanto no espaço interlamelar, devido a carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto que na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa. (OLIVEIRA, 2010).

### **3.1.3. Inchamento da argila**

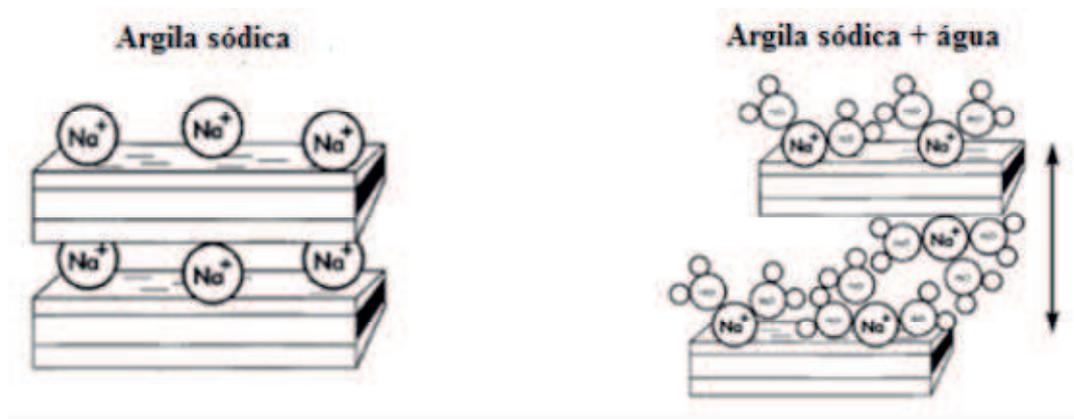
As moléculas de água possuem grande afinidade pelo espaço interlamelar das argilas. Quando uma argila é colocada em uma atmosfera úmida, as moléculas de água tendem a penetrar nos espaços interlamelares, e são adsorvidas nas superfícies das camadas de sílica, fazendo com que as lamelas se afastem uma das outras, criando espaço para essas moléculas se acomodarem, conforme avanço da adsorção. Essa separação proporciona a exposição de uma maior área de hidratação. Este comportamento é denominado inchamento interlamelar, e é regido pelo cátion associado à estrutura da argila, e depende também da quantidade de água disponível (CAMPOS, 2017).

Na preparação de uma dispersão, as moléculas de água penetram o espaço entre as lamelas solvatando os cátions trocáveis, que estão situados nas superfícies internas das

partículas de argila. Após a solvatação, os cátions deixam de balancear as cargas negativas das lamelas de argila, gerando repulsão entre elas. Tal repulsão se torna tão grande ao ponto de que as lamelas não estarão mais unidas, causando dispersão do material.

As argilas que possuem o  $\text{Na}^+$  como cátion interlamelar predominante, possuem maior capacidade de inchar na presença de água. Isto ocorre porque os íons  $\text{Na}^+$  permitem que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando o espaçamento basal, e separando as partículas de argila uma das outras, conforme figura 5 (LIU, 2010).

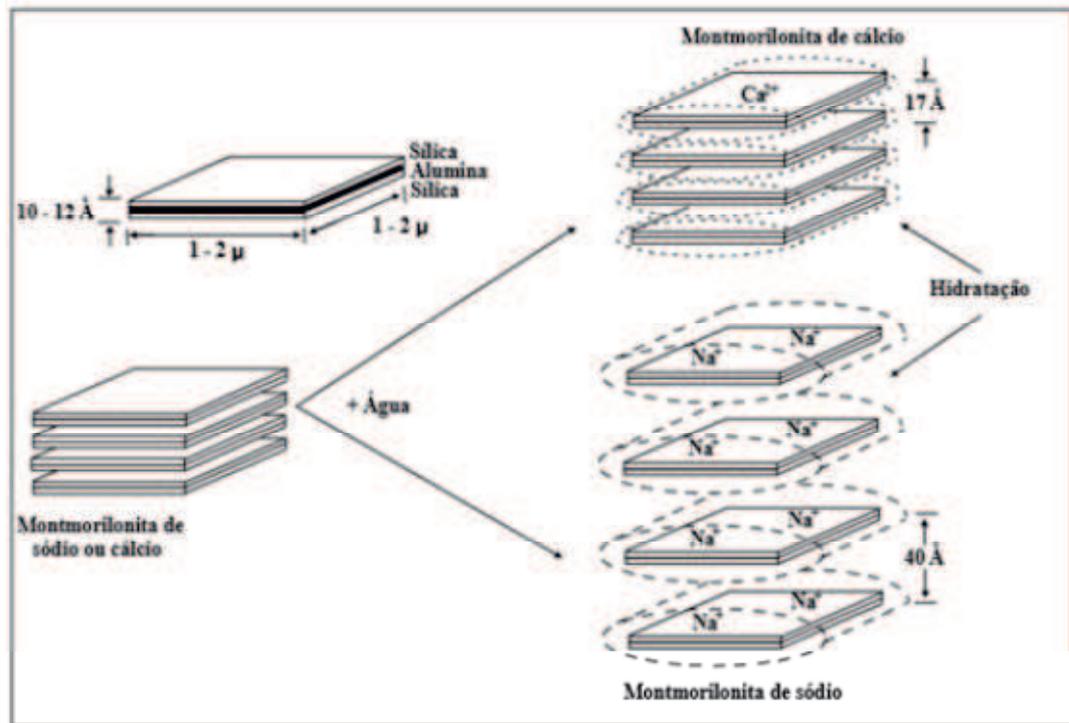
Figura 5 - Inchamento de argila sódica.



Fonte: Adaptado de BELARBI *et al.*, 2013 *apud* ANNON, 1989.

Em comparação, argilas que possuem o  $\text{Ca}^{2+}$  como cátion interlamelar, possuem menor capacidade de inchamento, pois o  $\text{Ca}^{2+}$  realiza duas associações, e ele se liga mais fortemente a água nas lamelas, impedindo o inchamento do material. Já o  $\text{Na}^+$ , possui apenas uma associação, se ligando assim, mais fracamente a água das lamelas, restando água livre, e conseqüentemente maior expansão do material. Quando o cátion interlamelar é o cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å a um máximo de 18,0 Å e quando o cátion é o sódio, o inchamento lamelar pode atingir um máximo de 40,0 Å (FARIAS, 2005, *apud* LUMMUS e AZAR, 1986). A energia de hidratação para íons  $\text{Ca}^{2+}$  é maior do que para íons  $\text{Na}^+$ , devido ao seu tamanho menor (raio atômico menor), por causa de maior valência e energia nuclear efetiva. Este efeito comparativo é ilustrado na figura 6.

Figura 6 - Comparativo estrutura e hidratação de montmorilonita cálcica e montmorilonita sódica.



FONTE: FARIAS, 2005, *apud* LUMMUS e AZAR, 1986.

As bentonitas que incham (expansíveis), são constituídas pelo argilomineral montmorilonita propriamente dito, cujo cátion geralmente adsorvido é o sódio. Quando expostas a umidade atmosférica, adsorvem água apenas o correspondente a uma monocamada em torno de cada partícula. Já em meio aquoso, adsorve água continuamente, podendo aumentar seu volume inicial em 20 vezes. Bentonitas que não incham são constituídas também pelo argilomineral montmorilonita, contudo o cátion adsorvido é o cálcio, podendo ter também de forma isolada ou conjunta magnésio, hidroxônio, potássio, ferro e alumínio. Quando expostas a umidade atmosférica, adsorvem uma quantidade correspondente de três monocamadas; porém em meio aquoso a adsorção de água é reduzida, o inchamento é pouco, e as partículas sedimentam rapidamente (BARBOSA, 2009).

O grau de inchamento depende também da densidade de carga da argila, quanto maior a densidade de carga superficial da argila, maior será a energia de coesão entre as lamelas, que é a interação eletrostática entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions trocáveis da região lamelar. Assim, a dispersão da argila será menor e a intercalação de espécies químicas no espaço interlamelar mais difícil, devido a maior resistência para as lamelas se separarem para criar espaço suficiente para acomodar as espécies que estão sendo

intercaladas. A capacidade de inchamento diminui conforme a CTC da argila aumenta, dentro do limite (65-150 meq/100g argila) (SPAZIANI, 2013).

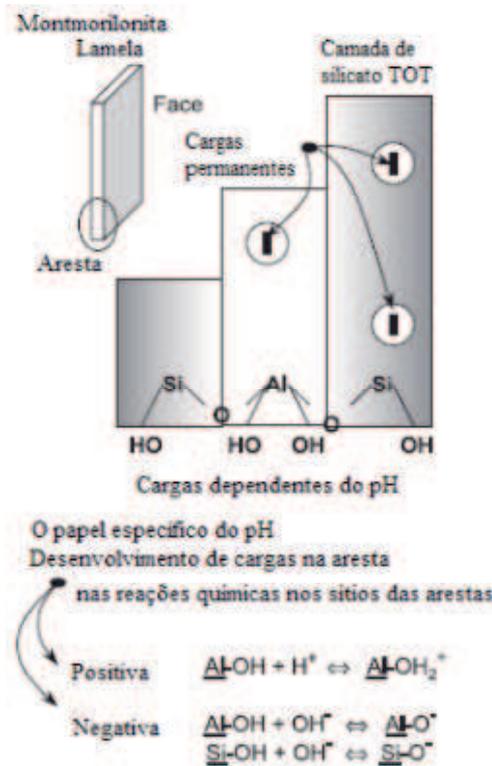
Para caracterizar o inchamento de uma argila é necessário o conhecimento de todo o sistema como a quantidade de argila no sistema relativa a fase líquida (massa ou volume), quantidade e atividade de todos os solventes em equilíbrio, temperatura, como também o conhecimento de características da argila (pureza, área superficial, carga da camada, morfologia das camadas individualmente), tipo e distribuição de cátions trocáveis e não trocáveis (LAIRD, 2006). Em relação a quantificação e qualificação do inchamento, valores de inchamento inferiores a 2 mL/g são considerados como “não-inchamento”, de 3 a 5 mL/g como inchamento baixo, e acima de 8 mL/g como inchamento alto (FERREIRA *et.al.*, 2006).

#### **3.1.4. Ponto de Carga Zero**

As partículas de argila tem carga superficial preferencialmente negativa, logo possuem a capacidade de atrair e adsorver cátions da solução circundante. Com já citado anteriormente, a carga elétrica é resultante da dessorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral (substituições isomórficas), reações químicas entre a superfícies sólida e o meio químico, e adsorção preferencial de íons presentes no líquido.

As arestas das argilas possuem um comportamento diferente quanto à sua carga superficial. Nelas existem sítios anfotéricos de Al-OH (octaédrico) e Si-OH (tetraédrico) que são carregados de acordo com o pH do meio, por reações protolíticas dos grupos OH. Essas cargas assumidas pela aresta são compensadas pela nuvem de contra-íons à sua volta, a dupla camada difusa (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

Figura 7 - Desenvolvimento de cargas nas arestas de lamela de montmorilonita.



Fonte: TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004.

O pH é um fator que influencia a carga superficial de partículas de argila fortemente. Para um pH alcalino que conta com um excesso de íons  $\text{OH}^-$ , a partícula terá carga superficial negativa que será maior conforme aumento de pH. Para um pH ácido (excesso de  $\text{H}^+$ ) a partícula fica carregada positivamente, como pode ser visto na figura 7. Contudo, quando as duas reações estão em equilíbrio termodinâmico há uma interface de hidróxido do metal, que não possui carga residual. É nesse valor de pH onde a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila, definido como “ponto de carga zero” (PCZ) (DELAVI, 2011).

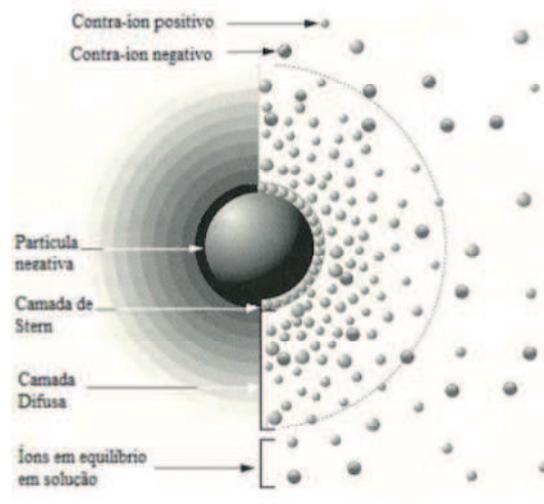
Valores de pH superiores ao PCZ deslocam o equilíbrio da solução para o consumo de  $\text{OH}^-$ , e assim as partículas estarão carregadas negativamente. Para valores inferiores, o equilíbrio se desloca no sentido de consumir o excesso de  $\text{H}^+$ , onde a carga da partícula é positiva (NETO, 1999).

### 3.1.5. Dupla camada elétrica

As partículas em uma suspensão coloidal de argila possuem carga superficial negativa que estabelecem interações com os íons existentes no líquido que envolvem estas partículas.

Estes íons são chamados de contra-íons, e sua combinação com a superfície carregada da partícula é denominada como dupla camada elétrica. Uma quantidade limitada de íons consegue se adsorver na superfície da partícula, os que não conseguem tendem a se afastar, formando uma atmosfera iônica difusa ao redor da partícula. (CAENN *et al.*, 2011). Essa distribuição é ilustrada na figura 8.

Figura 8 - Arranjo espacial constituição da dupla camada elétrica.



Fonte: DELAVI, 2011.

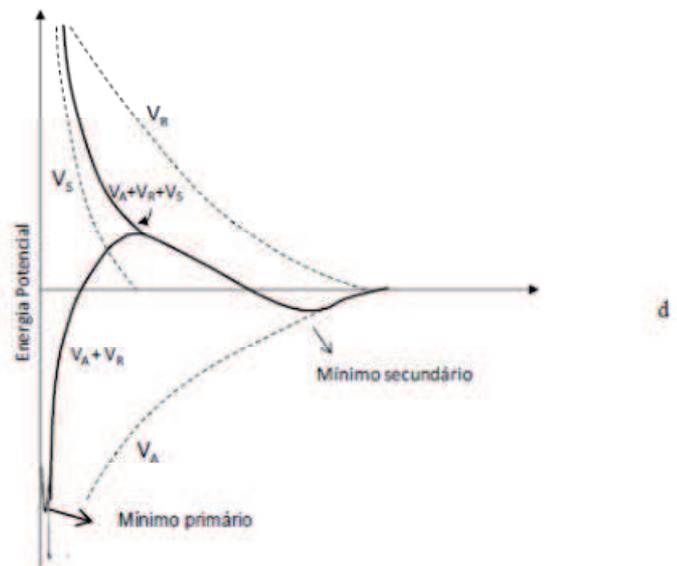
No processo de adsorção, os contra-íons se mantêm fixos à partícula, formando a Camada de Stern ao seu redor. Contudo, esses contra-íons não neutralizam a carga superficial da partícula totalmente, apenas reduzem linearmente o potencial elétrico da superfície para o chamado potencial de Stern. O potencial de Stern também atrai contra-íons para região da partícula, porém, devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga já adsorvidos, encontram-se fracamente ligados à partícula. Logo, a concentração de contra-íons em volta da camada de Stern diminui em função da distância, dando origem a Camada Difusa. A diferença entre os potenciais da camada difusa e da dispersão eletricamente neutra é denominada de potencial zeta ( $\zeta$ ). Quanto maior o valor do potencial zeta, mais chances de a suspensão ser estável, porque as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação (SPAZINI, 2013).

A estabilidade termodinâmica de uma suspensão é dada quando o valor da energia potencial de interação entre as partículas,  $V_T$ , é negativo. Este valor é a resultante da soma da energia de atração,  $V_a$  (devida às forças de van der Waals), e da energia de repulsão,  $V_r$  (originada na dupla camada elétrica em torno da partícula). Curvas de energia potencial como

função da separação entre as partículas,  $d$ , têm sido quantificadas para a repulsão eletrostática pela teoria proposta por Derjaquin e Landau, Verwey e Overbeek, denominada teoria DLVO.

Conforme a teoria DLVO, o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente é comandado pela soma das energias potenciais de atração e repulsão. Para o mecanismo de estabilização eletrostática, segue a figura 9, que mostra que a medida que as partículas se aproximam, atinge-se um ponto de metaestabilidade que corresponde a um mínimo secundário. Nesse estado, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, logo não há floculação. Todavia, se a barreira de energia  $V_{\text{máx}}$  for superada, as partículas podem atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um mínimo primário. Neste ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que gera o fenômeno da floculação. Analisando, a barreira de energia deve ser suficientemente alta com objetivo de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário (DELAVI, 2011).

Figura 9 - Energia potencial de interação de duas partículas.



Fonte: DELAVI, 2011.

### 3.2. Propriedades coloidais do sistema argila – água

Uma suspensão coloidal pode ser definida como uma dispersão de uma fase sólida, formada de partículas com dimensões no intervalo de  $1\mu\text{m}$  a  $1\text{nm}$ , em um meio líquido contínuo. As dispersões de argila são definidas como hidrofóbicas, e formam sistemas bifásicos, onde a fase sólida (argilomineral) é insolúvel no líquido dispersante. Rapidamente,

nota-se uma descontinuidade de fase e uma interface sólido-líquido bem definida. As propriedades de um sistema coloidal são determinadas pelos fenômenos que ocorrem nesta interface (propriedades de superfície), devido ao grau de subdivisão das partículas da fase dispersa, resultando em uma elevada superfície específica, que atua diretamente no estado da dispersão e comportamento reológico. Assim, a separação de fases é espontânea e pode ocorrer por coalescência/floculação e/ou precipitação das partículas do sólido disperso. (NETO, 1995).

O processo de cinética de separação de fases de coalescência/floculação ocorre em casos de suspensão coloidal diluída, onde as partículas são muito pequenas, e conseqüentemente sua velocidade de sedimentação também será pequena (Lei de Stokes). Ocorrerá a separação de fases somente quando os aglomerados atingirem um tamanho grande, e assim sedimentarem. A separação de fases acontece de forma praticamente instantânea, ocorre principalmente para soluções com alta concentração de sólidos, onde a fase sólida forma uma estrutura tridimensional e/ou independente que retém a fase líquida no seu interior. Em suspensões, como esta última, desestabilizadas onde as partículas tendem a formar agregados, define-se a suspensão como floculada. Por outro lado, suspensões podem ter estabilidade, quando se instaura uma barreira magnética que impede a aglomeração de suas partículas. Numa solução estável, há uma distribuição aleatória de partículas na fase líquida, que quando atuam de forma individual, definem a suspensão como defloculada (DELAZI, 2011).

Quando as partículas de argila encontram-se muito próximas umas das outras, como por exemplo em dispersões concentradas, as forças atrativas atuam sobre o sistema. Quando essa distância diminuem, as forças atrativas deixam de atuar e sobressaem as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e outras forças eletrostáticas (SPAZINI, 2013 ).

Partículas de uma suspensão coloidal de argila estão em constante movimento (“movimento browniano”) e devido a isto estão propensas a existência de colisões entre si. Neste momento de colisão, as partículas estão sujeitas a dois tipos de interação, simultaneamente:

a) Forças de atração de van der Waals

Contribuem com maior intensidade para a atração entre duas partículas coloidais as forças de London.

b) Forças de ordem repulsiva

- Ordem eletrostática: devido sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de cada partícula coloidal de argila, a dupla camada elétrica. A presença

desta impede que as partículas entrem em contato, devido ao efeito repulsivo gerado com a sobreposição da parte difusa, com carga elétrica de mesmo sinal, de suas duplas camadas.

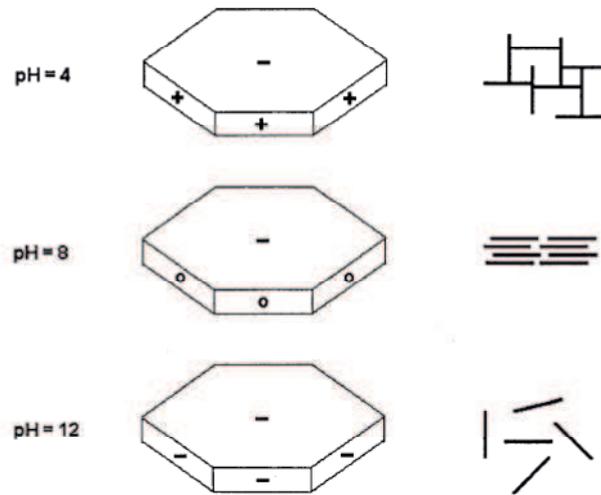
- Origem estérica

Força de repulsão que surge quando sobre as superfícies das partículas, adsorvem-se moléculas orgânicas poliméricas, que ocasionam um impedimento dito estérico. Este impedimento advém de : 1) ocasionada por efeito osmótico, já que se tem uma maior concentração de polímero na região de sobreposição, o que gera a expulsão de líquido existente entre as partículas. Logo, para manutenção do equilíbrio, cria-se uma pressão osmótica para introduzir líquido entre as partículas; 2) uma restrição de volume, oriunda da diminuição das possibilidades de conformação das cadeias poliméricas no pequeno espaço entre as partículas, conforme se aproximam.

A melhoria da preparação de suspensões de argila depende então da introdução de substâncias que eliminem ao máximo as interações atrativas entre as partículas. Essas substâncias são denominadas defloculantes, e estão associadas à desestruturação dos flocos de partículas de argila.

Substâncias ácidas exercem grande poder flocculante nas suspensões de argila, pois o pH ácido favorece a formação de cargas elétricas positivas nas arestas das partículas, o que faz com que elas se aproximem da região plana da partícula vizinha, por atração eletrostática. Assim, forma-se uma interação face-aresta, resultando em uma estrutura do tipo “cartas de baralho”, e a suspensão torna-se um gel rígido com baixo valor de empacotamento (DELAVI, 2011). A estrutura desse gel é frágil e metaestável, ou seja, pode ser destruída por agitação, e volta ao seu estado original quando em repouso. Essas interações podem ser visualizadas na figura 10.

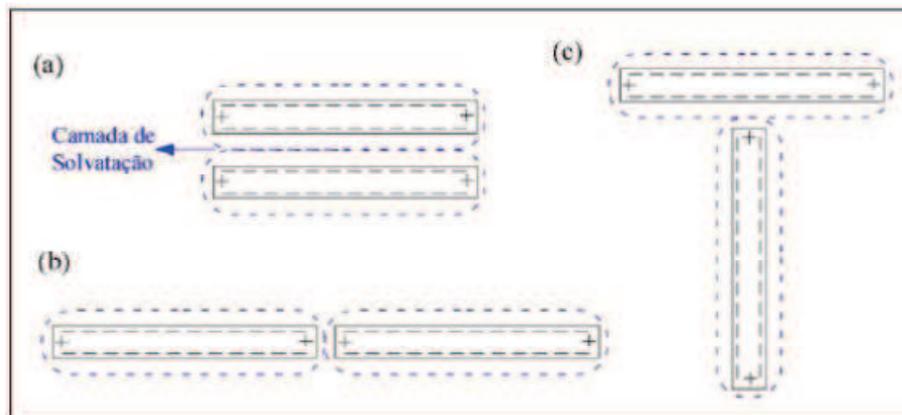
Figura 10 - Tipos de interações formadas por partículas de argila sob diferentes pH.



Fonte: NETO , 1999.

Além da interação do tipo face-aresta, existem ainda segundo Santos (1989) outras duas interações: face-face e aresta-aresta.

Figura 11 - Tipos de interação em solução aquosa de montmorilonita defloculada a) Interação face-face b) Interação aresta-aresta c) Interação face-aresta.



Fonte: SHIROMA, 2012.

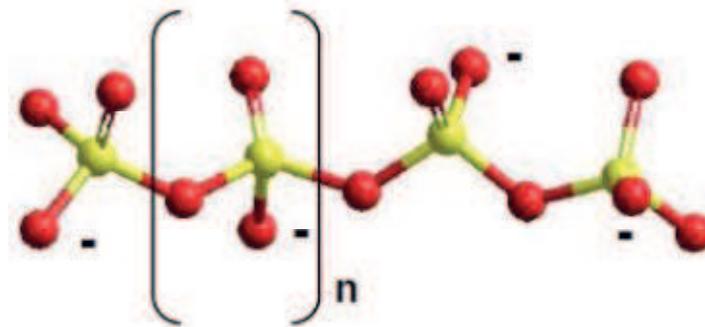
Observando figura 11, nos casos de a) e b), a interação que predominante é entres as duas camadas iônicas difusas, no caso de c) a interação predominante é eletrostática, devido as cargas opostas das camadas difusas (SHIROMA, 2012).

### 3.3. Fosfatos e polifosfatos

Fosfatos podem ser definidos como compostos que contêm ligações P-O. Nos fosfatos normais estão presentes apenas ligações deste tipo, nos fosfatos substituídos alguns oxigênios são trocados por outros átomos ou grupos.

Os polifosfatos são constituídos por unidades básicas de íons ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), a qual apresenta geometria tetraédrica, onde um átomo de fósforo (P) em posição central com valência +5, está circundado por quatro átomos de oxigênio (O), onde um deles forma uma ligação dupla (P = O). Ocorre a polimerização quando grupos ortofosfatos vizinhos formam ligações do tipo P-O-P após eliminação de água entre os grupos hidroxila (CALLIS et al., 1954). Esta estrutura está demonstrada na figura 12.

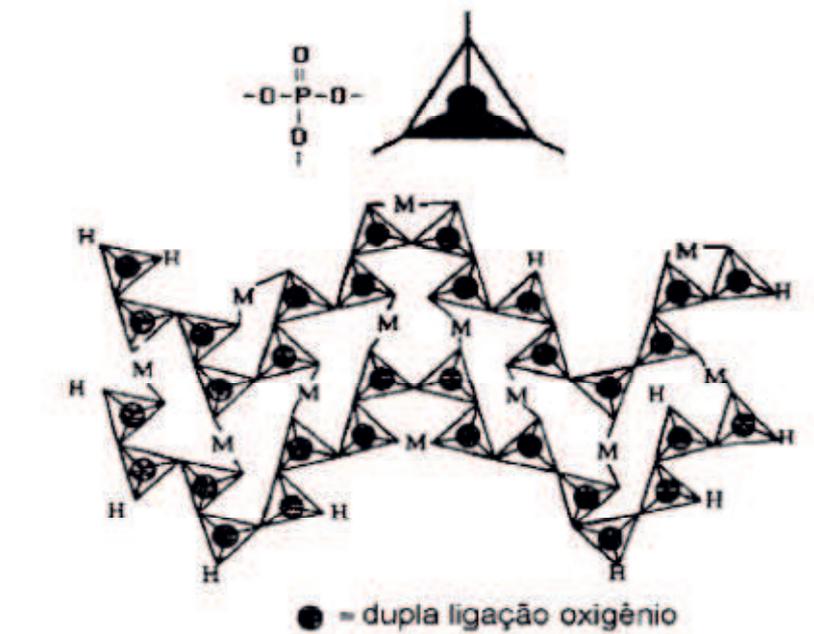
Figura 12 - Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização n, esferas amarelas representam os átomos de fósforo e as vermelhas os átomos de oxigênio.



Fonte: Adaptada de PEREIRA, 2007.

Na estrutura tetraédrica de fosfatos, apenas um oxigênio realiza ligação dupla com o fósforo, restando os outros três átomos de oxigênio disponíveis para formar ligações com outros tetraedros, formando principalmente estruturas planares. A figura 13 é o diagrama mais provável dos tetraedros de fosfatos interconectados por cátions divalentes (MASSON, 1996).

Figura 13 - Arranjo planar de cadeias de polifosfato interligados com cátion divalentes.



Fonte: MASSON, 1996.

Observa-se que há sítios formadores de pontes (“bridging”) e não formadores de pontes (“non-bridging”). Os sítios formadores de ponte realiza a ligação entre dois tetraedros de fosfato, e um não formador de ponte é ocupado por um cátion monovalente presente. Contudo, se houver a presença de um cátion divalente, este ocupará um sítio formador de ponte.

Os fosfatos podem ser classificados de uma maneira geral em ortofosfatos e fosfatos condensados. Os fosfatos que apresentam apenas o íon  $\text{PO}_4^{3-}$  são chamados de ortofosfatos. Os fosfatos condensados são divididos em polifosfatos lineares, metafosfatos (cíclicos) e ultrafosfatos (estrutura em forma de gaiola, placas ou estrutura tridimensionais). Outra classificação, além dessa mais geral dos fosfatos condensados, é a subdivisão dos polifosfatos lineares em grupos: polifosfatos de cadeia curta ( $n < 10$ ), polifosfatos de cadeia intermediária também denominados de oligofosfatos ( $n = 10 - 50$ ), e polifosfatos altamente poliméricos ( $n > 50$ ) (FILHO, 2003). Fosfatos condensados em solução produzem poli-íons estáveis e sofrem pouca degradação por hidrólise, conservando assim suas propriedades poliméricas.

O polifosfato de sódio vítreo é uma mistura desses fosfatos de diferentes tamanhos, denominado como sal de Graham, em homenagem a Thomas Graham que o sintetizou pela primeira vez em 1833. Este sal de fórmula geral  $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ , é obtido pelo resfriamento rápido de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ou a mistura dos dois, fundidos entre 600 e 800°C. Seu grau de

polimerização depende de suas condições de obtenção como tempo, temperatura e pressão de vapor da água. O mesmo é comercialmente vendido como hexametáfosfato de sódio, contudo esse termo é empregado de forma errônea. O hexametáfosfato de sódio é uma cadeia cíclica com seis átomos de fósforo, e seu produto comercial é constituído basicamente de cadeias lineares (é portanto um “polifosfato”), com apenas 3% de fosfatos cíclicos (LIMA, 1995).

A existência de cadeias poliméricas em sistemas com polidispersão de ânions, como no caso de polifosfatos, justifica a formação de géis e vidros. Para polifosfatos com 6 ou mais átomos de fósforo na cadeia, todos exibem propriedades de polieletrólitos. A formação de cristais ocorre quando há predominância de um ou pouca espécies aniônicas e as condições da solução permitem a mobilidade dos íons até os núcleos de crescimento (MASSON, 1996).

### **3.4. Sistema argila - polifosfato**

Este tópico foi baseado no capítulo 4 de CAENN *et al.*, 2011.

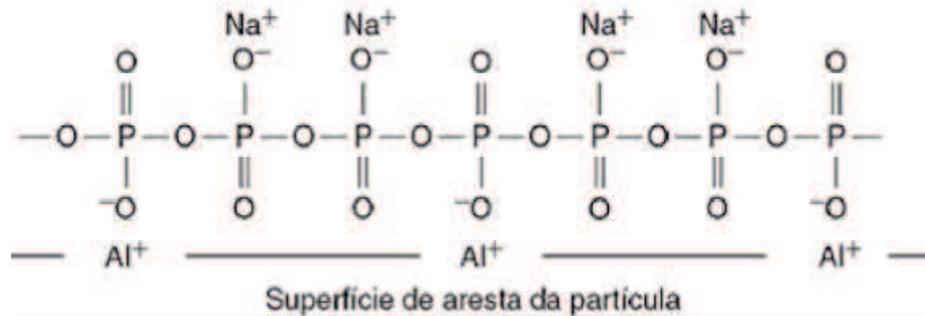
As partículas coloidais de argila permanecem indefinidamente em suspensão, devido ao seu tamanho extremamente pequeno. Somente quando se aglomeram em tamanhos maiores é que terão taxas de sedimentação finitas. Quando dispersas em água, estas não se aglomeram devido a interferência das duplas camadas altamente difusas. Porém, se um eletrólito for adicionado, as duplas camadas podem ser comprimidas, onde se uma quantidade suficiente de eletrólito for adicionada, as partículas podem aproximar-se umas das outras, as forças de atração passam a atuar e as partículas se aglomeram. Este fenômeno é conhecido como floculação.

A mudança de uma suspensão defloculada e uma floculada é muito grande. Anteriormente a floculação, as partículas mais grosseiras (visíveis a olho nu) sedimentam, mas o líquido sobrenadante permanece turvo. A floculação pode ser evitada ou revertida, por meio da adição de sais de sódio como os polifosfatos. Essa ação é conhecida como peptização ou defloculação, e os sais responsáveis por essa ação, como defloculantes.

Segundo van Olphen (1977) não há dúvidas de que os defloculantes sejam adsorvidos nas arestas das argilas, onde as quantidades envolvidas são comparáveis à CTC, porém não há aumento do espaçamento basal, o que seria esperado se fossem adsorvidos na superfície (face). Este mecanismo é denominado de quimissorção, porque a maioria dos defloculantes são conhecidos por formar sais insolúveis ou complexos com metais como alumínio, magnésio e ferro, e estes átomos são susceptíveis a estarem expostos nas arestas do cristal.

Ainda segundo van Olphen (1977), as moléculas de fosfato complexas são orientadas sobre a superfície da aresta da argila, ligando-se com os átomos de alumínio com carga positiva exposta, por mecanismo de simples troca de ânions como mostrado na figura 14.

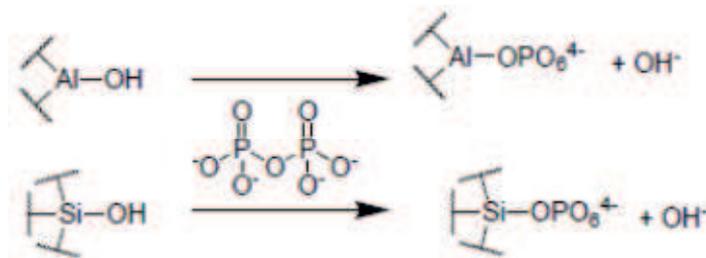
Figura 14 - Representação da adsorção de uma molécula de polifosfato na aresta do cristal de argila por ligação com átomos expostos de alumínio.



Fonte: VAN OLPHEN, 1977.

Ganley (2017) apresenta em seu trabalho o mesmo mecanismo de troca iônica, por meio de reações utilizando pirofosfato como grupamento fosfato. Afirma que a adsorção não pode ocorrer na face, devido às cargas negativas existentes, porém podem ocorrer na aresta por meio de permuta iônica entre íons hidroxila e fosfatos, como demonstrado na reação presente na figura 15.

Figura 15 - Reação de troca iônica entre pirofosfato e arestas de montmorilonita.



Fonte: GANLEY, 2017.

### 3.5. Técnicas de caracterização

#### 3.5.1. Difração de raios-X (DRX)

Dentre a variedade de técnicas de caracterizações existentes, a difratometria de raios-X é a mais utilizada na determinação das fases mineralógicas presente em argilas. Um dos motivos de sua utilização advém da estrutura dos argilominerais, que são ordenados na forma

de planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma grandeza dos curtos comprimento de onda dos raios-X.

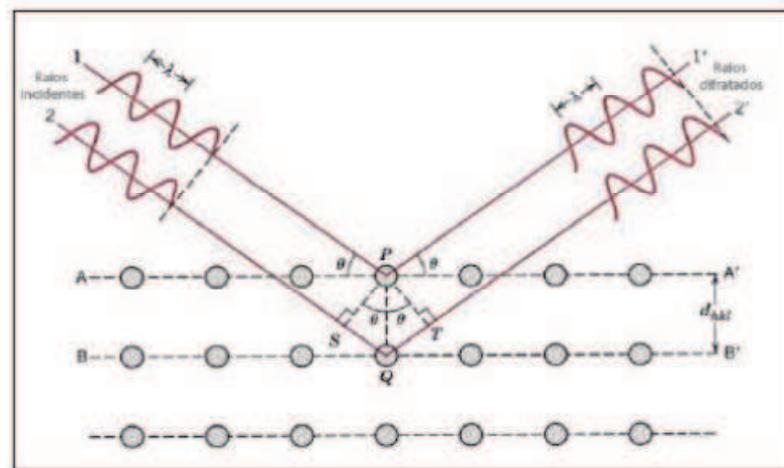
Esta técnica funciona por meio da incidência de um feixe de raios-X em um cristal, onde este feixe reage com os átomos presentes, ocorrendo o fenômeno de difração. A estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional, que desvia os fótons em todas as direções. Ocorrem mínimos de intensidade quando a interferência no espalhamento dos raios-x é destrutiva, e máximos de intensidade quando essa interferência é construtiva (SILVA, 2010).

A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração ( $\theta$ ) e a distância entre os planos característicos que a originaram. Onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $d$  é a distância interplanar do cristal (ALBERS *et al.*, 2002).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

A lei de Bragg estuda a direção dos raios-X quando a incidência dos fótons na superfícies da estrutura cristalina produz interferências construtivas. Para tal, dois feixes paralelos entre si devem incidir sobre dois planos também paralelos, separados por uma distância  $2d\sin\theta$  e a diferença do caminho percorrido ser um número inteiro de comprimento de onda da radiação  $\lambda$ , como ilustrado na figura 16.

Figura 16 - Difração de raios-X em estrutura cristalina.



Fonte: SILVA, 2010.

Os difratogramas gerados podem ser interpretados com base em áreas de pico, padrões internos, padrões externos, largura do pico. Porém, nas amostras em pó o resultado apresenta

um conjunto de reflexões nos quais parâmetros de rede e as intensidades relativas são únicos para cada substância cristalina. Essa propriedade permite identificar uma substância, comparando com o difratograma com o de outra substância já conhecida (difratograma padrão) (OUHADIA e YONGB, 2003).

Dentre os diversos planos que podem ser definidos, o plano cristalográfico (001) é o mais importante para a ciência e tecnologia de argilas e argilominerais, visto que fornece a reflexão basal característica de cada grupo de argilomineral. Montmorilonitas, por exemplo, pertencem ao grupo de argilominerais com distância interplanar basal entre 12 e 15Å. Assim, a técnica de DRX permite uma rápida identificação e classificação experimental dos principais grupos existentes (SANTOS, 1989).

### **3.5.2. Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia de absorção molecular no infravermelho é um método muito utilizado para analisar e determinar as ligações e propriedades químicas de minerais de argila, devido ser uma técnica rápida que fornece boas informações a respeito de ligações de formação do argilomineral estudado. É utilizada a radiação na região do infravermelho que compreende a radiação na faixa com comprimento de onda de  $12800$  a  $10\text{cm}^{-1}$ , ou seja,  $0,78$  a  $100\mu\text{m}$  (BALDUÍNO, 2016).

Os processos de absorção de energia são quantizados e levam as moléculas ao estado excitado. Isso ocorre devido às moléculas absorverem somente frequências (energias) específicas de radiação infravermelha, pois no processo de absorção são absorvidas apenas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula estudada (PAVIA et al., 2001). É obtido então o espectro de vibração, característico da molécula e constituído por uma série de bandas. Essas bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A), e as vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares.

Alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, independentemente da estrutura molecular. Porém como o espectro de infravermelho e as bandas são característicos de uma molécula, as informações são obtidas através da análise do espectro, consulta de tabelas, correlacionando pico a pico entre os espectros de uma substância desconhecida com uma substância padrão (SILVA, 2010).

Atualmente a maioria dos espectrofotômetros utiliza a transformada de Fourier, devido as medidas realizadas apresentarem uma melhor razão sinal ruído, maior rapidez de análise,

dados com conversão digital, isentar uso de monocromador e facilidade na manipulação dos resultados. No espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, a radiação, contendo os comprimentos de onda de interesse, é separada por dois feixes, um fixo e outro móvel. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho.

### **3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a análise e caracterização de diversos materiais sólidos em escala micrométrica ( $\mu\text{m}$ ) e nanométrica (nm). O microscópio de varredura eletrônica é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais, como também análise química elementar da amostra (microsonda acoplada).

Nas análises de MEV a superfície em estudo é irradiada por um feixe fino de elétrons que interagem com a amostra, gerando uma série de radiações como elétrons secundários, elétrons espalhados, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros. Dentre esses, os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais de maior interesse para a formação da imagem. Com relação ao funcionamento do aparelho, à medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os sinais vão se modificando de acordo com as mudanças da superfície. Os sinais dos elétrons secundários proporcionam imagem de topografia com alta resolução, enquanto que os sinais dos elétrons retroespalhados fornecem imagem característica da variação da composição do material. Os sinais de raios-X, característicos para cada elemento, fornecem dados qualitativos e quantitativos da composição elementar da amostra. Essa última técnica é denominada de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) (SILVA, 2010).

## **3.6 Quimiometria**

A quimiometria pode ser definida segundo Ferreira *et al.*, (1999), como uma disciplina química que faz uso de métodos matemáticos e estatísticos afim de planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada, e fornecendo ainda o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos. Existem ferramentas, dentro da quimiometria, voltadas para o melhoramento de experimentos, análise exploratória, calibração multivariada, entre outros.

A quimiometria permite ainda analisar várias propriedades em uma única amostra, extraindo informações de dados multivariados. Um conjunto de dados multivariados é um

conjunto de dados onde cada amostra é retratada por um conjunto de várias variáveis, sejam elas quantitativas ou qualitativas. Segundo Ribeiro (2008), estas variáveis devem ser aleatórias e inter-relacionadas, não permitindo que seus diferentes efeitos sejam interpretados de forma separada. O objetivo desta análise é medir, explicar e prever o grau de relacionamento entre as variáveis estatísticas.

A organização dos dados multivariados por meio de um banco de dados é a melhor técnica para facilitar a visualização de qual técnica aplicar nos dados. Com a análise exploratória é possível montar uma matriz de dados  $D$  formada por  $m \times n$  elementos, onde  $n$  são as medidas de diversas propriedades da amostra  $m$  (FÁVERO *et al.*, 2009).

Para a análise exploratória de dados podem ser aplicadas técnicas de reconhecimento de padrão. Estas buscam identificar, dentro de um banco de informações químicas, algum comportamento comum que torne possível o agrupamento (formação de clusters) de algumas informações, tornando possível a visualização de semelhanças e dissemelhanças dentre as amostras.

Um dos principais métodos utilizados na quimiometria que permite a identificação desses clusters, através de gráficos, é a PCA (*Principal Component Analysis*). A importância desta técnica advém do fato de que, permite a redução da dimensionalidade, redução do número de variáveis por ranqueamento, sobressaltando dadas informações, de que outra forma estariam "perdidas" no conjunto de dados. Assim, a PCA objetiva a redução do número de dimensões do conjunto de dados sem a perda de informações relevantes, obtendo um número menor de novas variáveis (componentes principais) que facilitem a explicação dos dados. Este método baseia-se na transformação das variáveis originais, em novas variáveis não correlacionadas, as componentes principais (*PC – Principal Components*), que são combinações lineares das variáveis originais. Uma redução significativa de informações acontece quando o número de PC é significativamente menor que o número de variáveis iniciais, gerando uma melhor visualização do conjunto de dados por meio das PC (LOPES *et al.*, 2010).

O cálculo utilizado na PCA se baseia na decomposição de uma matriz qualquer em um produto de duas matrizes menores  $T$  e  $P$ , conforme retratado na equação abaixo.

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_d p_d^T + E = TP^T + E \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $T$  é a matriz de *scores* (peso das amostras),  $P$  é a matriz de loadings (peso das variáveis) e  $E$  a matriz dos resíduos que contém a parte da informação que não é explicado pelas PCs.

Na construção da PCA, a primeira componente principal PC1 é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados, ortogonalmente a PC1 é traçada a PC2 que descreve a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante. A quantidade de componentes principais utilizadas no modelo PCA é determinado pela porcentagem de variância explicada (SOUZA e POPPI, 2012).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materias

A bentonita (BSI) utilizada nesse trabalho foi a bentonita sódica industrializada da marca Proquímios-RJ. A mesma foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. Os reagentes utilizados nos procedimentos a seguir estão descritos na tabela 02.

Tabela 2 - Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula química	Fabricante
Ácido Clorídrico	HCl	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de sódio	NaCl	Neon comercial LTDA
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec LTDA
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Synth LTDA
Hexametáfosfato de sódio	$Na(PO_3)_n$	Aldrich Brasil LTDA

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

### 4.2. Caracterizações da argila

As caracterizações da argila foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Ciências Aplicadas (LAPECA) e no Laboratório Tecnológico em Química (LETEQ), localizados na Universidade Estadual da Paraíba.

#### 4.2.1. Inchamento de Foster

O metodologia utilizada baseia-se num método estabelecido por Foster (1953). A determinação do Índice de Inchamento de Foster é realizado por meio da adição de 1 g de amostra de argila uma proveta graduada de 100 mL com água destilada. Essa adição é feita de forma lenta e gradual. Deixa-se em repouso. Após 24 horas de repouso total, o aumento do volume da dispersão é analisado. O índice de inchamento é dado pela leitura direta na escala da proveta com unidade de mL/g de argila

#### 4.2.2. Capacidade de troca catiônica

A CTC foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay (2012)). O método consiste no preparo de uma dispersão de 0,9 g de argila em 50 mL de água destilada, com ajuste de pH~7,0 com solução de HCl 0,01 N. Preparo de uma solução de azul de metileno a 0,1 N. Então, adicionou-se, aos poucos, solução de azul de metileno na dispersão de argila, onde a cada adição agitava-se a suspensão por 5 minutos e com um bastão de vidro pingava uma gota da suspensão em um papel de filtro. Repetiu-se o procedimento até surgimento de auréola azul claro ao redor da gota.

A capacidade de troca catiônica é calculada pela seguinte fórmula:

$$CTC \left[ \frac{\text{meq}}{100\text{g}} \right] = \frac{V[\text{mL}] \times E \left[ \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \right]}{W [\text{g}]} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde V [mL] indica o volume da solução de azul de metileno adicionada até o ponto final e W [g] indica a massa do material seco utilizado (argila), e E indica a concentração de azul de metileno em meq/ml.

#### 4.2.3. Ponto de Carga Zero

Para a análise, parte-se da adição de 20 mg da argila em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob 12 diferentes condições de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) previamente ajustados com uso de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L. A mistura é submetida a agitação em mesa agitadora, com rotação de 155 rpm por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse tempo, as soluções são filtradas e o pH é verificado. O pH<sub>PCZ</sub> corresponde, portanto, à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

### 4.3 Técnicas Intrumentais de Caracterização

#### 4.3.1 Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu, do tipo XRD-6000, operando com radiação de K $\alpha$  de Cobre, numa tensão à 40 KV e corrente de 30 mA, com varredura entre 2 $\theta$  (3°) e 2 $\theta$  (80°). As varreduras foram realizadas usando tempo de contagem de 0,60 segundos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) e no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), ambos situados na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB.

#### **4.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier**

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da amostra de argilas industrializada foram realizadas em espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 series, com varredura de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Na obtenção dos espectros utilizou-se 1% em massa da amostra misturadas a Brometo de Potássio (KBr) para obtenção de pastilhas, que são prensadas e analisadas.

As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) e no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), ambos situados na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) foram feitas em um microscópio World Phenom / Pro-X 800-07334 com aumento de 5000x.

#### **4.4 Preparação das dispersões de argila em polifosfatos (fotosedimentometria)**

O experimento consiste na preparação de amostras com as seguintes porcentagens de argila, adicionadas em 10 ml de solução de Polifosfato de Sódio a 0,05 M:

0,2% ; 0,4% ; 0,6% ; 0,8% ; 1,0% ; 1,2% ; 1,4% ; 1,6% ; 1,8% ; 2,0%

O experimento foi realizado em triplicata, e a leitura das amostras foi realizado de modo aleatório. Foram feitas em quadriplicata algumas amostras para melhor visualização de perfil de sedimentação.

Inicialmente, pesa-se a quantidade de argila desejada, em seguida adiciona-se 10 mL da solução de hexametáfosfato de sódio e agita-se por 10 minutos. A amostra é deixada sob repouso por 24 horas para que possam ser estabelecidas as interações entre a argila e os

polifosfatos. Após esse tempo, a amostra é agitada por 5 minutos antes da leitura em espectrofotômetro. Antes da leitura, também é realizada diluição da amostra para concentração de 0,2% de argila, para evitar interações em amostras mais concentradas que atrapalhem o processo de sedimentação. Realiza-se a leitura.

As absorvâncias das amostras de argila com fosfato foram analisadas em espectrofotômetro PERKINELMER, modelo LAMBDA 750 UV-VIS, região do infravermelho próximo (NIR). O estudo cinético foi registrado no comprimento de onda de 1100nm, com repetições a cada 10s, durante 30 minutos. O comprimento de onda foi definido através de curva de varredura em amostra, onde o ponto de mais baixa transmitância (máxima absorvância) foi utilizado. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Produtos Farmacêuticos CCBS - UEPB.

#### **4.5 Tratamento de dados**

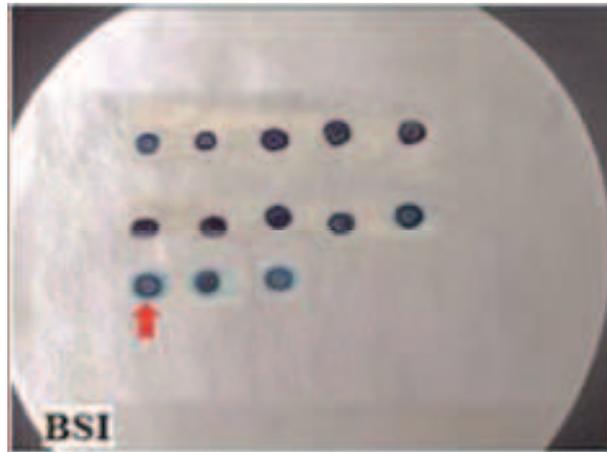
A quimiometria foi utilizada no tratamento de dados, através de aplicação de técnica de reconhecimento padrão, a PCA. Todo o tratamento de dados foi realizado no programa Unscrambler 9.8.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno. O cátion azul de metileno substitui os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  adsorvidos nos argilominerais, acontecendo um processo de adsorção irreversível. Durante o processo, a molécula de azul de metileno dissocia-se na água e forma o cátion azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ ), que pode trocar com os cátions das argilas. Nesta troca, ocorre uma relação preferencial que fixa o cátion azul de metileno à superfície dos argilominerais, onde quando os cátions de azul de metileno forem totalmente trocados, ocorre a saturação (excesso de azul de metileno), e formação de auréola quando a solução é pingada em papel de filtro (ponto de viragem), como segue imagem a seguir obtida experimentalmente.

Figura 17 - Determinação CTC pelo método de adsorção de azul de metileno.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Na imagem pode-se observar o ponto final caracterizado pela formação da auréola azul mais clara, após adição de 8ml de azul de metileno. O resultado obtido foi de 88,9meq/100g de argila, como mostrado na equação abaixo, e está dentro da faixa citada pela literatura, presente em Tabela 1.

$$\text{CTC} \left[ \frac{\text{meq}}{100\text{g}} \right] = \frac{8\text{mL} \times 0,1 \frac{\text{meq}}{\text{ml}}}{0,9\text{g}} \times 100 = 88,9 \text{ meq}/100\text{g} \quad (\text{Equação 4})$$

## 5.2. Inchamento de Foster

Segundo SANTOS (1989) o inchamento é atribuído à hidratação dos cátions interlamelares e também comprova o predomínio da fase esmectita na composição da argila. O índice de Inchamento de Foster para a bentonita sódica industrializada está representado na figura 17. O resultado foi de um valor de 8,0mL/g de argila, considerado um inchamento de médio a alto.

Figura 18 - Inchamento de bentonita sódica industrializada em água.

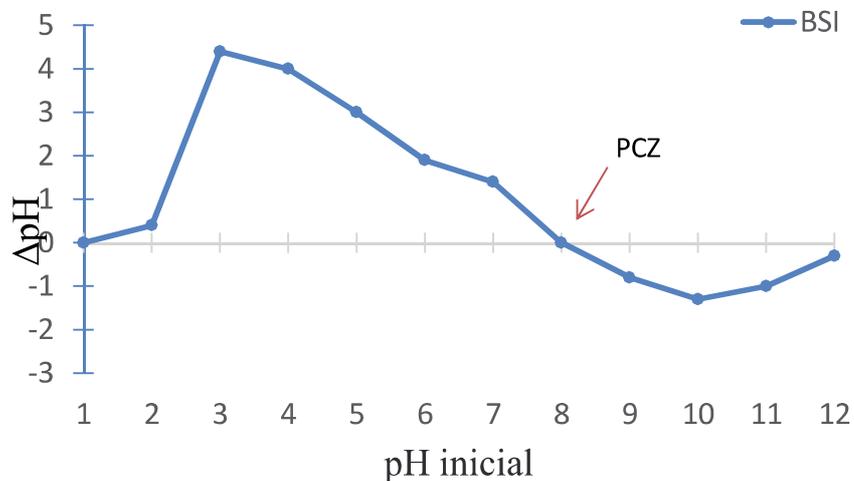


Fonte: PRÓPRIA, 2017.

## 5.3. Ponto de carga zero

A figura 19 mostra o comportamento da argila sob diferentes valores do pH do meio, assim pode ser determinado o ponto de carga zero.

Figura 19 - Gráfico do comportamento da argila BSI sob diferentes valores de pH.



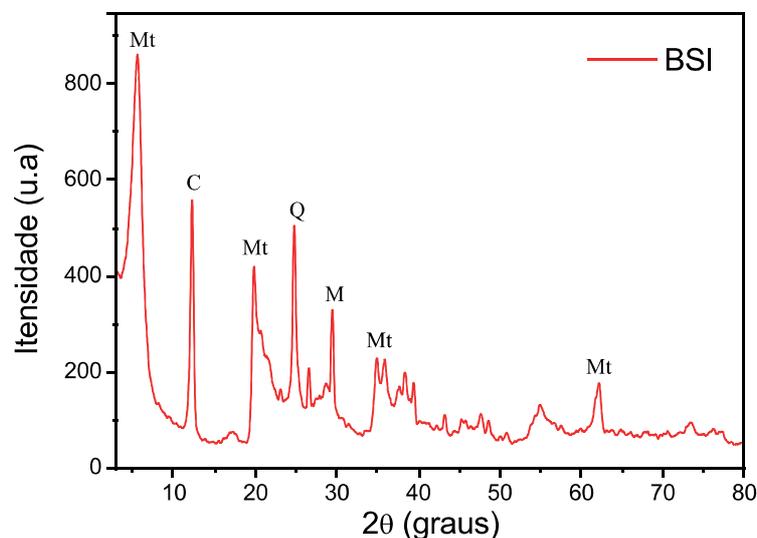
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Analisando o gráfico, obteve-se um valor de  $pH_{PCZ}$  igual a 8,0, que indica o pH no qual o adsorvente apresenta carga nula. Acima ou abaixo deste valor, o adsorvente terá carga negativa ou positiva, respectivamente. Logo, a adsorção de cátions é favorecida quando  $pH > pH_{PCZ}$  e a adsorção de ânions é favorecida em  $pH < pH_{PCZ}$ . Em suma, a determinação do PCZ é fundamental para prever a carga da aresta do adsorvente, pois a carga assumida influencia na adsorção do polímero.

#### 5.4. Difratometria de raios-X

O difratograma da amostra de bentonita sódica industrializada indexado de acordo as fichas JCPDS: 00-060-0318 (montmorilonita); 00.058.2036 (muscovita); 01.070.8055 (quartzo); 78-2110 (caulinita). Segue o DRX:

Figura 20 - Difrátograma de bentonita sódica industrializada (BSI): Mt: montmorilonita; M: muscovita; C: caulinita; Q: quartzo.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

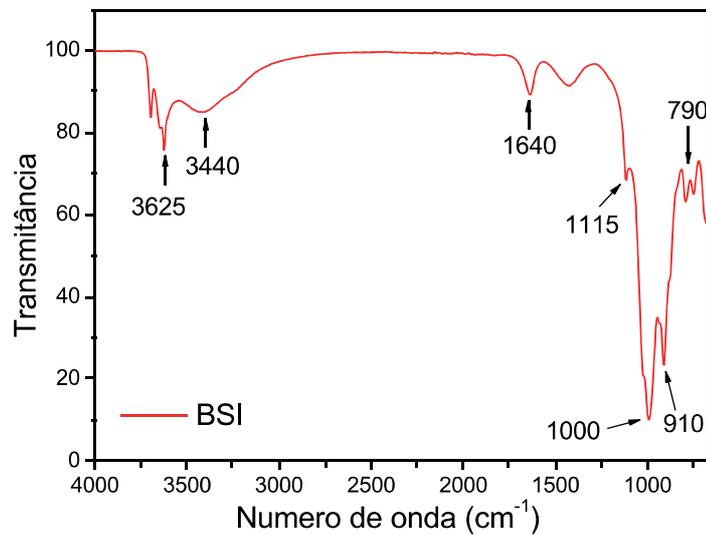
Os picos basais foram indexados por comparação com o banco de dados JCPDS-ICDD. O difratograma apresentou picos elevados do argilo mineral montmorilonita, e como a intensidade dos picos é diretamente proporcional à concentração das espécies, resulta na caracterização da argila como bentonita. A principal reflexão para o argilomineral montmorilonita ocorre em  $2\theta = 5,72^\circ$ , com distância interlamelar de 1,54 nm, e outros com

intensidade menor em  $2\theta = 19,80^\circ$ , em  $2\theta = 34,86^\circ$  e um último em  $2\theta = 62,10^\circ$ . Observa-se também picos de impurezas como quartzo, caulinita e muscovita.

### 5.5. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de FTIR para a bentonita sódica industrializada encontra-se a seguir:

Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho para argila BSI.



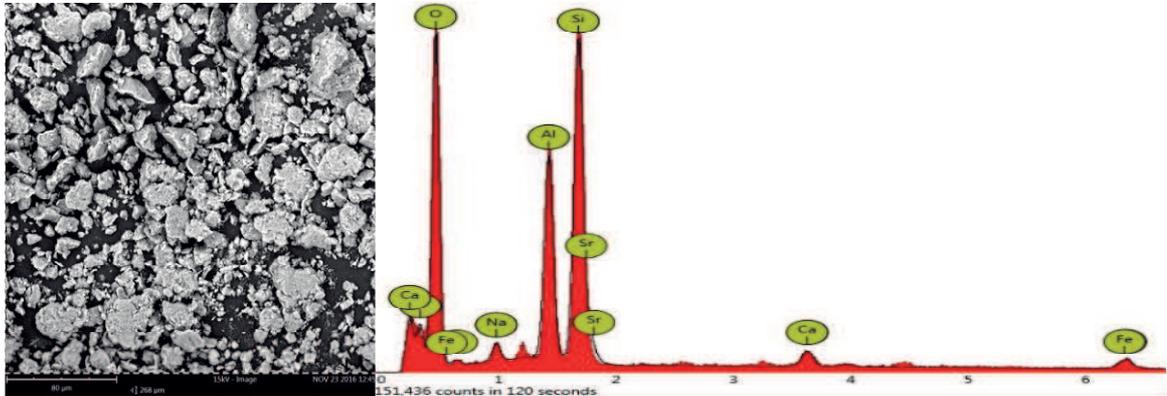
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Nos resultados de espectroscopia de infravermelho apresentados na figura acima, observam-se as seguintes bandas relacionadas à montmorilonita: banda de  $3700\text{-}3625\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento de O-H estruturais da argila ligadas ao  $\text{Al}^{3+}$ ; banda larga de  $3440\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da água de hidratação em minerais argilosos e banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular de água de hidratação; banda de  $1115\text{ cm}^{-1}$  e de  $1000\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração Si-O apical e deformação angular de Si-O; banda de  $910\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação angular da superfície interna  $\text{Al}_2\text{OH}$  e refletem o fato da substituição de Al octaédrico por Mg; e a banda de  $790\text{ cm}^{-1}$  refere-se a presença de quartzo, confirmada pelo DRX (PEREIRA, 2014; BALDUÍNO, 2016).

### 5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A figura 22 mostra a imagem de MEV para argila BSI, com gráfico referente aos elementos constituintes da mesma:

Figura 22 - Imagem de MEV e gráfico com elementos constituintes da BSI.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Determinou-se a composição química utilizando técnica de EDS acoplada ao MEV, os resultados estão presentes na tabela 03.

Tabela 3 - Composição química da BSI por EDS.

Argila	Teores dos elementos (%)								
	O	Si	Al	N	Fe	Na	Sr	Ca	Mg
<b>BSI</b>	58,3	16,5	11,0	5,5	2,6	2,5	2,2	1,4	---

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Analisando a tabela 3 observa-se que na bentonita sódica industrializada há a presença de sódio, o que auxilia no processo de inchamento. Porém, há a presença de quantidade significativa de cálcio, o que prejudica o seu inchamento.

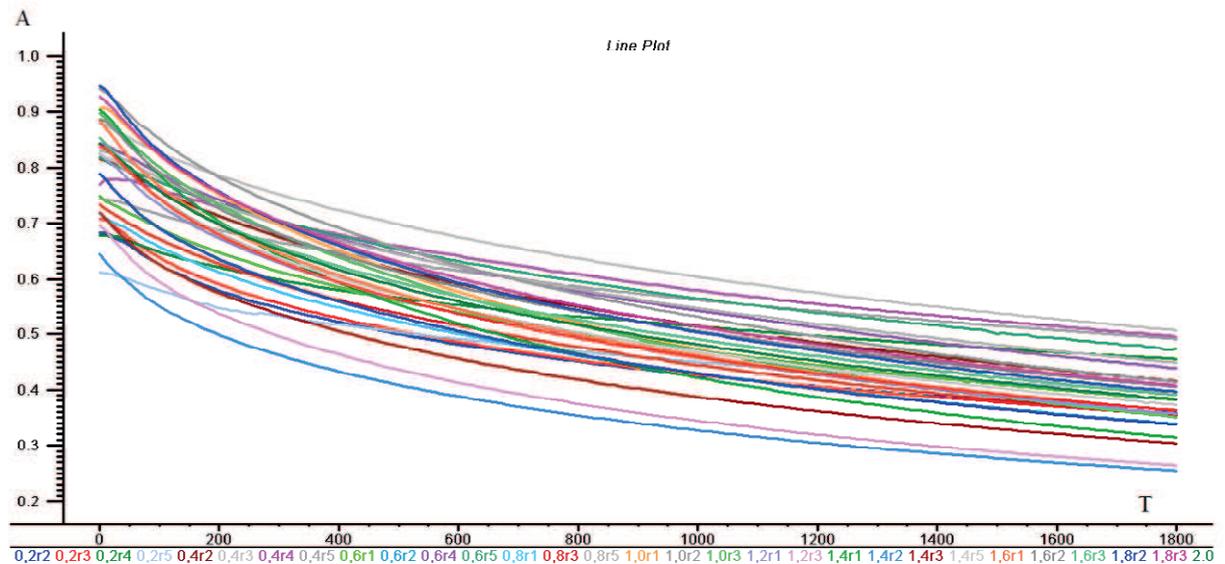
## 5.7. Fotosedimentometria

Partindo-se dos espectros foi gerada uma matriz de 181 colunas por 32 linhas perfazendo um total de 5792 valores. Fazendo uso da quimiometria, foram aplicados três modelos de tratamento de dados, para analisar os resultados obtidos através da PCA (*Principal Component Analysis*).

### 5.7.1. Modelo I

Pelos valores encontrados foi construído um gráfico para o estudo cinético das amostras como mostrado na figura 23.

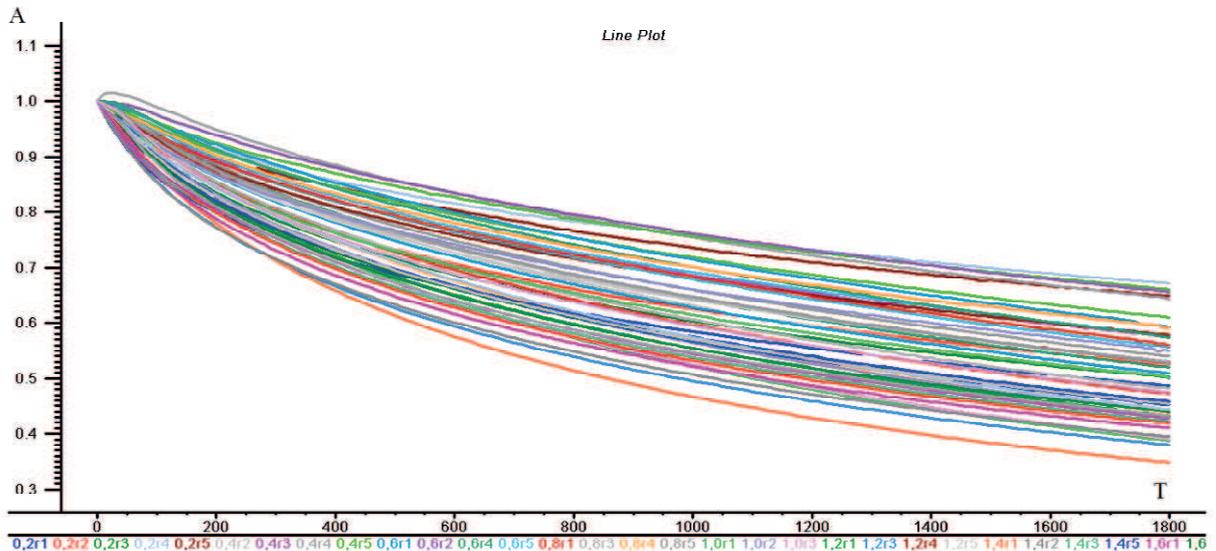
Figura 23 - Estudo cinético da absorbância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Realizou-se a normalização dos dados como pré-tratamento para que todas as leituras das amostras tivessem os mesmos limites de leitura, mantendo o mesmo peso de sua contribuição na elaboração do modelo. Foi feita normalização pela primeira variável 0 segundos. Foram retiradas apenas as amostras anômalas 0,2r1; 0,8r4; 1,8r5; 1,8r4; 1,2r4; 1,2r5 (este foi o modelo mais robusto aplicado pois eliminou o menor número de amostras).

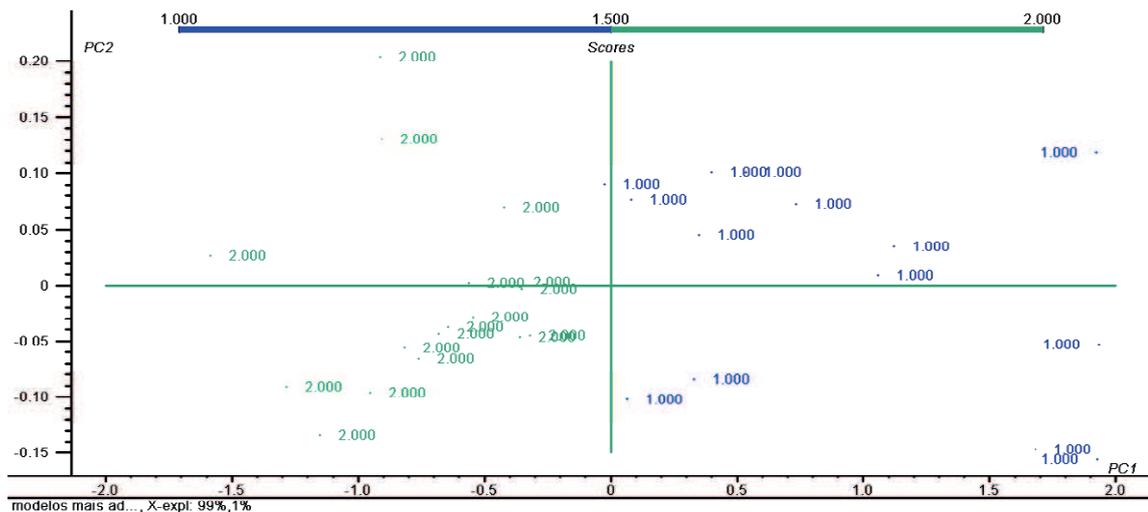
Figura 24 - Estudo cinético da absorbância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo com normalização.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

À partir desses dados foi montado o gráfico de *scores* (peso das amostras) como visto na figura 25. Foi preciso apenas uma PC para separar os dois grupos (99,097% da variância explicada)

Figura 25 - Gráfico de *scores* para modelo I utilizando apenas uma PC.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

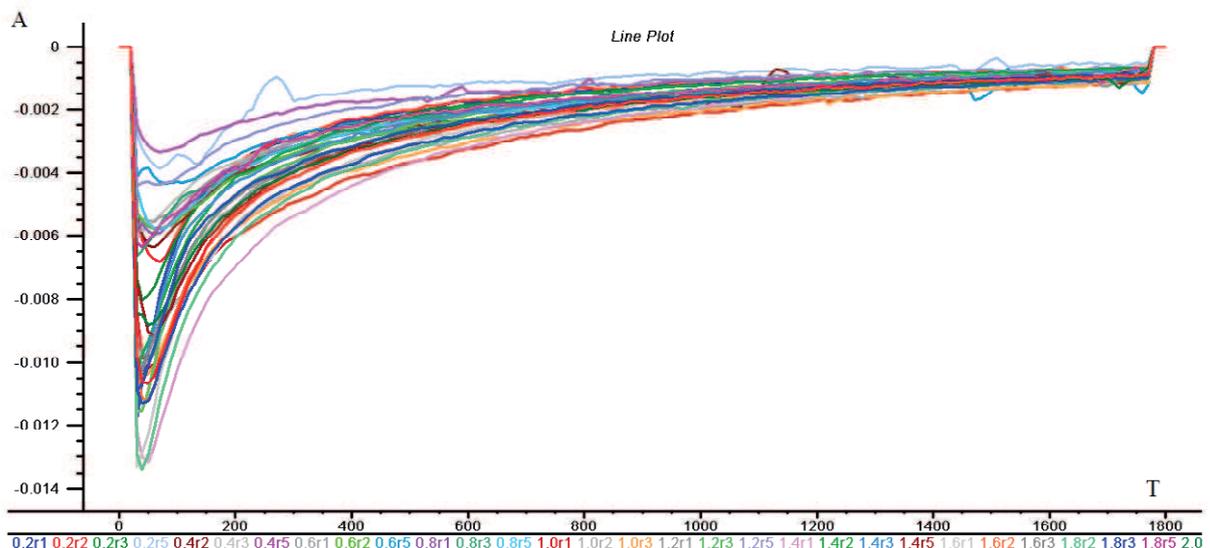
Através do gráfico acima nota-se a divisão entre dois agrupamentos com comportamentos similares, um agrupamento 1,000 que engloba a faixa de concentrações

menores ou iguais a 0,8% de argila, e um agrupamento 2,000 que engloba a faixa de concentrações maiores ou iguais a 1,0% de argila.

### 5.7.2. Modelo II

Foi aplicada uma derivada afim de realçar feições que se destacam na assinatura espectral da banda de absorção. Feita derivada por Savitzky-Golay com janela de 7 pontos, primeira derivada e algoritmo de primeira ordem. Usou-se todas as variáveis. O gráfico obtido está representado na figura 26.

Figura 26 - Estudo cinético da absorbância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo com derivada de Savitzky-Golay.



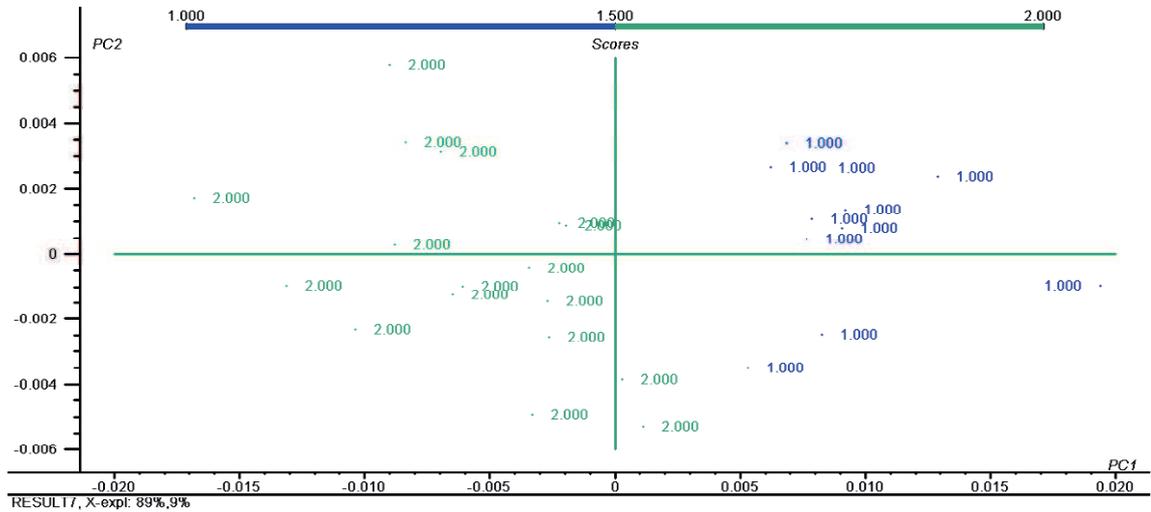
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

O algoritmo Savitzky-Golay baseia-se na realização de um ajuste de regressão linear de mínimos quadrados de um polinômio em torno de cada ponto do espectro para suavizar os dados. A derivada é então a derivada do polinômio ajustado em cada ponto. O algoritmo inclui um fator de suavização que determina quantas variáveis adjacentes serão usadas para estimar a aproximação polinomial do segmento da curva. Esta suavização é a janela de 7 pontos, onde os pontos na janela são, então, utilizados para determinar o valor no ponto central da janela e, assim, o tamanho da janela influencia diretamente o resultado do alisamento (SOUZA e POPPI, 2012).

Na figura 27 apresenta-se a distribuição de scores para as amostras em estudo com a retirada de amostras anômalas (0,2r1; 0,2r5; 1,2r5; 1,8r5). Foi verificando que nas primeiras

componentes principais (PC) ocorreu a formação de agrupamentos: 1,000 (abaixo de 0,8%) e 2,000 (acima de 1,0%). Foram usadas 3 PC's (89,098%, 8,664% e 1,440%, respectivamente de PC1 a PC3).

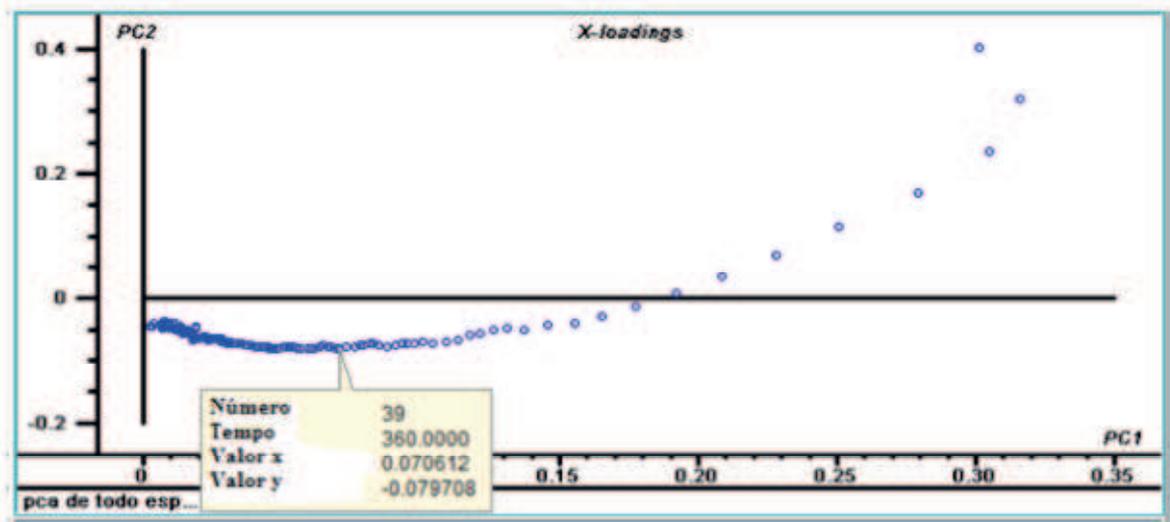
Figura 27 - Gráfico de *scores* para modelo II utilizando 3PC's.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Com relação ao gráfico de loadings, verificou-se que o tempo aproximado de 360 segundos era suficiente para a avaliação do tempo de sedimentação das amostras, ou seja, as primeiras variáveis são as mais importantes para descrição do experimento, após esse valor o perfil tornava-se constante.

Figura 28 - Gráfico de *loadings*.

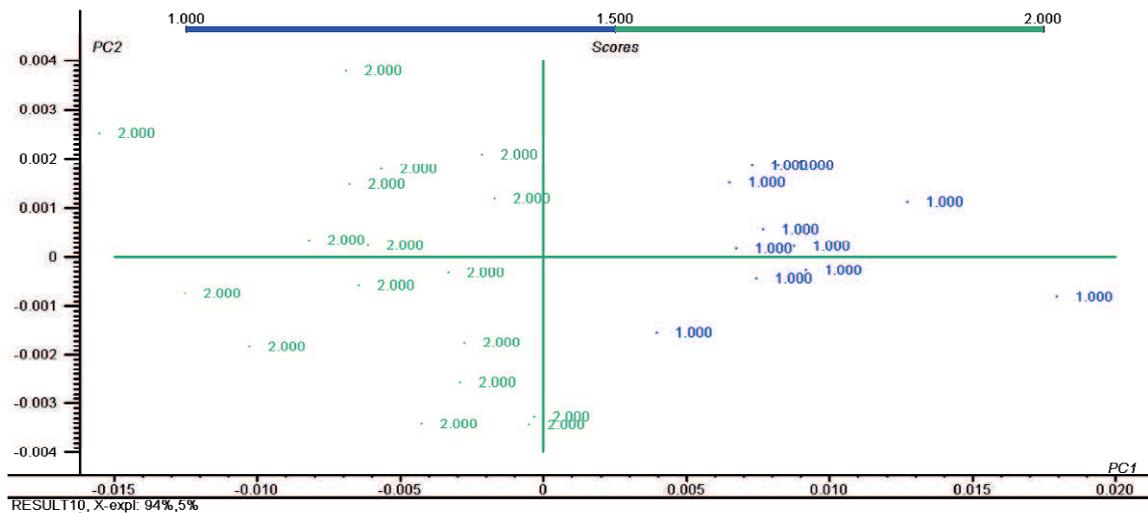


Fonte: PRÓPRIA, 2017.

### 5.7.3. Modelo III

A partir da conclusão obtida pelo modelo II, foi traçado um novo gráfico de scores usando variáveis até 360 segundos.

Figura 29 - Gráfico de scores com variáveis até 360 segundos.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Neste caso, usou o mesmo pré-processamento anterior mas com um número menor de variáveis (até 360 segundos). Ainda é possível visualizar os mesmos dois agrupamentos, porém os dados estão mais próximos uns aos outros. Neste caso, usou uma PC a menos (apenas 2) com 94,023% de variância explicada e 4,925%.

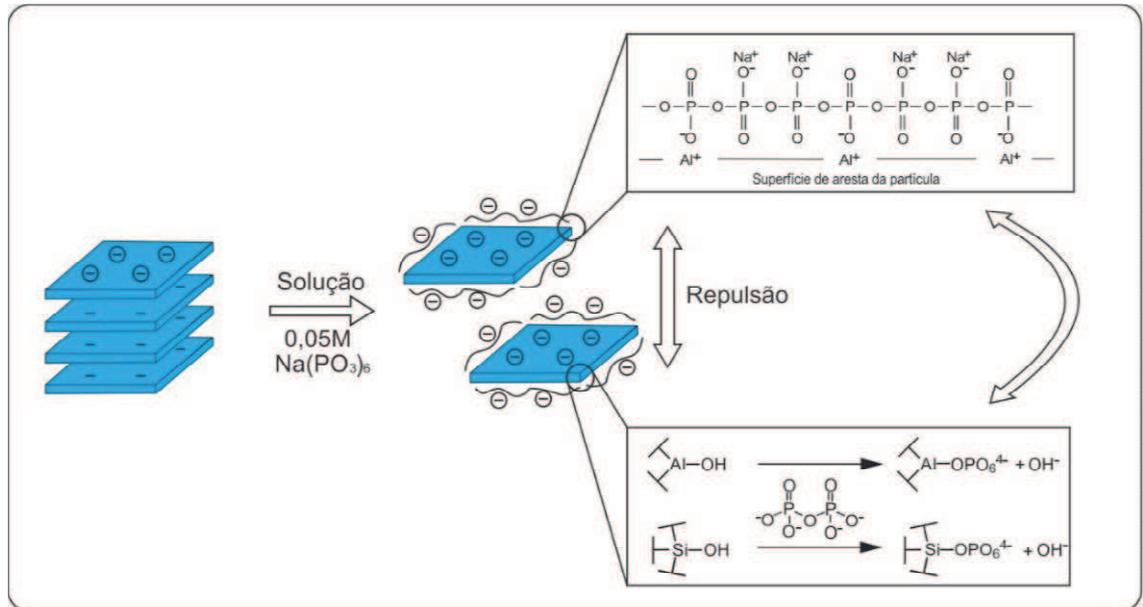
### 5.7.4. Agregados

A formação desses dois agrupamentos, indicam dois comportamentos de sedimentação diferentes, devido à formação de dois agregados distintos. No agrupamento 1,000 que contém as amostras menores ou iguais a 0,8% de argila, observa-se pelo espectro com derivada de Savitzky-Golay, que as amostras desse grupo apresentam inclinações menores e mais suaves se comparadas as do agrupamento 2,000 (amostras maiores ou iguais a 1,0% de argila) que apresentam quedas bruscas e acentuadas na leitura de absorbância.

Logo, conclui-se que as amostras de 0,8% abaixo, apresentaram uma taxa menor de sedimentação, devido a uma maior “estabilidade” ao sistema. Essa estabilidade é gerada

principalmente pela adição de polifosfato, que por quimissorção, adsorve nas arestas das lamelas de argila, por meio de reação de troca iônica com íons hidroxilas presente nas arestas da partícula ( $\text{AlOH}_2$ ). O polifosfato atua como defloculante conforme apresentada na figura 30.

Figura 30 - Interação polifosfato e argila.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

A adsorção das cadeias poliméricas provoca um aumento da densidade de carga negativa global, o que resulta na delaminação das partículas de argila, forte repulsão entre uma lamela e outra por forças de origem estérica e eletrostática, e diminuição do tamanho da partícula. Com a diminuição do tamanho da partícula, há uma menor velocidade de sedimentação, pois de acordo com a lei de Stokes, a velocidade de sedimentação pode ser calculada segundo a equação 5, desconsiderando aglomerações ou interações que venham a ocorrer. Onde o diâmetro da partícula (tamanho) é diretamente proporcional à sua velocidade, ou seja, quanto maior o tamanho da partícula maior sua velocidade de sedimentação, e quanto menor o tamanho da partícula menor será sua velocidade de sedimentação.

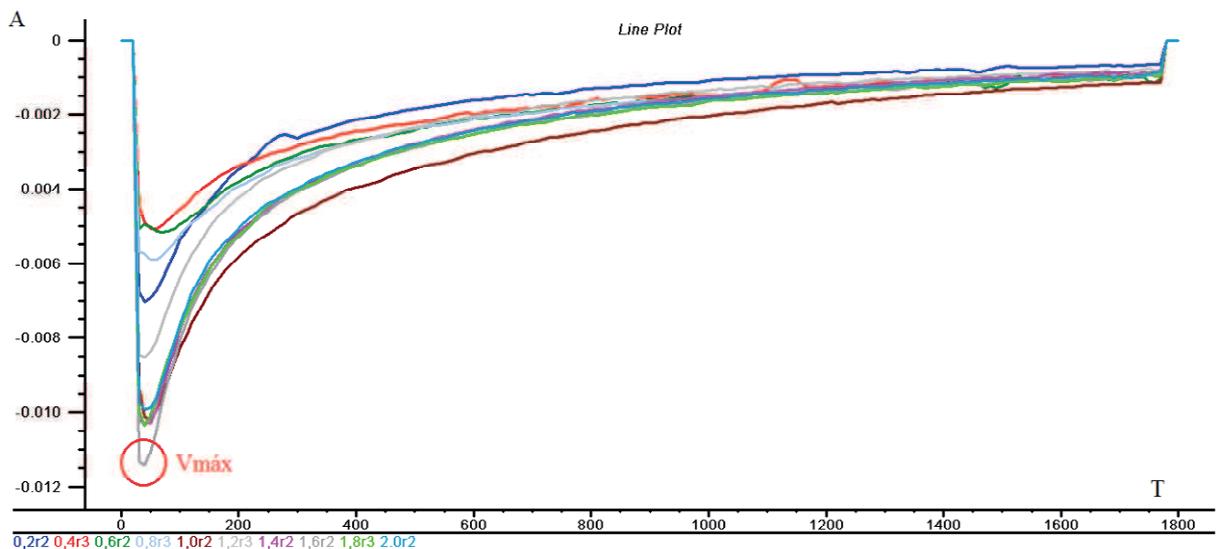
$$V_s = g \times (\rho_p - \rho_w) \times d^2 / 18 \mu \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $V_s$  é a velocidade de sedimentação da partícula (m/s),  $g$  é a aceleração da gravidade ( $9,81\text{m/s}^2$ ),  $\rho_p$  é a densidade da partícula ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho_w$  é a densidade do fluido ( $\text{kg/m}^3$ ),  $d$  é o diâmetro da partícula (m) e  $\mu$  a viscosidade dinâmica ( $\text{kg/m} \times \text{s}$ )

No segundo agrupamento, para concentrações acima de 1,0% de argila, observou-se uma sedimentação mais rápida devido a quantidade de polifosfato utilizada não ter sido suficiente para adsorver em todas as arestas disponíveis. Logo, haverá uma maior quantidade de partículas de argila sem a adsorção do polímero na sua forma original, empacotada, com um tamanho de partícula grande em comparação com as que foram delaminadas pelo polifosfato.

No sentido de confirmar essas observações, foi gerado um novo gráfico, figura 31, baseado no gráfico da figura 26, com os valores médios obtidos para cada amostra.

Figura 31 - Estudo cinético médio da absorvância em comprimento de onda de 1100nm em função do tempo com derivada de Savitzky-Golay.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Considerando a dedução de velocidade (equação 5), observa-se que a partir da lei de Lambert-Beer (equação 6), onde a absorvância é proporcional à concentração das espécies, a derivada da absorvância com o tempo fornecerá a taxa de variação da concentração de partículas no tempo, ou seja, a velocidade de sedimentação das partículas.

$$A = \alpha \times l \times c \quad (\text{Equação 6})$$

Onde  $\alpha$  é a absorptividade molar da substância,  $l$  é a distância que a luz atravessa pelo corpo e  $c$  é a concentração de substância absorvente no meio.

Portanto, o ponto demarcado na figura 31 onde há a mudança do coeficiente angular, indica o valor de velocidade máxima atingida pelas partículas maiores sedimentadas. Segue tabela com valores de absorbância e tempo decorrido para sedimentação neste ponto para cada amostra.

Tabela 4 - Valores de absorbância e tempo para ponto de velocidade máxima de sedimentação.

<b>Concentração de argila (%)</b>	<b>Valor lido módulo (m/s)</b>	<b>Tempo (segundos)</b>
0,2%	$7,016 \times 10^{-3}$	40s
0,4%	$5,072 \times 10^{-3}$	50s
0,6%	$5,157 \times 10^{-3}$	70s
0,8%	$5,895 \times 10^{-3}$	50s
1,0%	$1,018 \times 10^{-2}$	50s
1,2%	$8,515 \times 10^{-3}$	40s
1,4%	$1,029 \times 10^{-2}$	40s
1,6%	$1,142 \times 10^{-2}$	40s
1,8%	$1,035 \times 10^{-2}$	40s
2,0%	$9,925 \times 10^{-3}$	40s

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Analisando os valores obtidos na tabela acima, observa-se a existência de dois comportamentos, um que está na faixa de 0,2% à 0,8%, e outro de 1,0% à 2,0%, com zona de transição entre 0,8% e 1,0%.

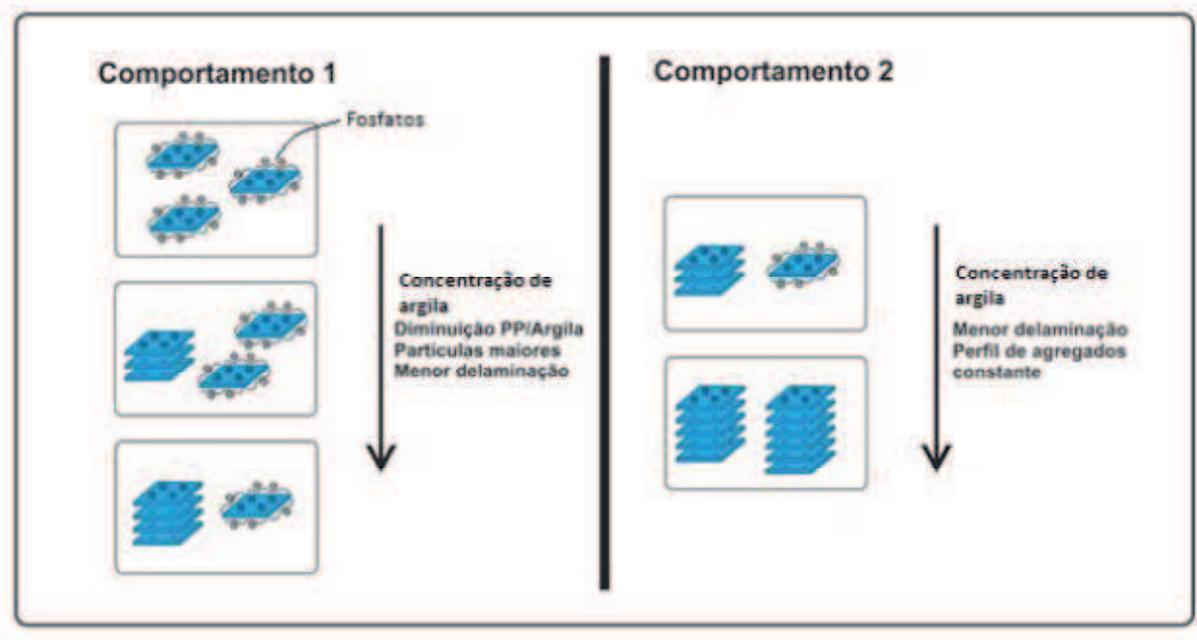
Analisando os valores lidos em módulo, que correspondem à velocidade alcançada pelas partículas, constata-se que para baixas concentrações a velocidade de sedimentação tende a aumentar conforme incrementa-se a quantidade de argila. Atenta-se, porém, para o

valor de 0,2%, um valor tido como anômalo, pois mesmo dentro da faixa das concentrações mais baixas, muito de seu perfil está mais próximo das concentrações mais altas, em relação aos demais pontos. O tempo correlaciona-se aumentando conforme a concentração, pois há a maior existência de partículas grandes, que não foram delaminadas pelo polifosfato, o que resulta em mais tempo para que atinja o valor máximo de sua velocidade, sedimentando todas as partículas maiores inicialmente. Entre 0,8% e 1,0% há a transição para o segundo comportamento.

Analisando ainda os valores lidos em módulo, para o segundo agrupamento, é constatado valores maiores para velocidade, em comparação ao outro agrupamento. Os valores flutuam em torno de um valor médio de  $1,0 \times 10^{-2}$ , com variação que não reflete tendência de mudança de perfil, para tanto não há mudanças no tempo decorrido para que a velocidade de sedimentação alcance valor de máximo.

Em geral, conforme aumenta-se a concentração de argila, diminui-se a relação polifosfato/argila, e conseqüentemente a quantidade de fosfato não é suficiente para delaminar o sistema completamente, o que resulta numa proporção de partículas grandes/partícula pequenas cada vez maior, até um perfil relativamente constante à partir de 1,0%, onde o polifosfato praticamente não influencia o sistema, conforme ilustrado na figura 32.

Figura 32 - Conjunto de agregados por agrupamento.



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

## 6. CONCLUSÃO

A bentonita sódica industrializada utilizada nesse trabalho, foi caracterizada mediante diferentes técnicas com a finalidade de reconhecer a argila trabalhada.

Os ensaios referente ao inchamento resultaram num valor de 8,0 ml/g argila, um valor considerado de médio a alto. Esse grau de expansividade contribui de forma positiva com relação a interação com o polifosfato, pois o afastamento das lamelas provoca uma maior área de interação com os polímeros. Com relação à CTC, um valor de 88,6 meq/100g argila foi obtido, um valor dentro da faixa indicada pela literatura. As quantidades de fosfatos adsorvidas nas arestas das lamelas são comparáveis à CTC. O ponto de carga zero foi obtido em pH 8,0, que indica o ponto isoelétrico da partícula. Nas amostras preparadas, o pH apresentava-se num valor de pH 10, acima do PCZ, o que indica arestas carregadas negativamente, favorável ao processo de quimissorção das cadeias poliméricas por reação de troca iônica.

Observou-se pelos difratogramas de raios-X que na amostra de bentonita há a presença de argilomineral esmectítico (montmorilonita) em grande quantidade, caulinita, muscovita e quartzo. Com relação ao FTIR, os espectros apresentaram bandas espectrais de grupos funcionais características de argilas esmectíticas. Analisando o MEV-EDS, é visto que a bentonita sódica industrializada possui cálcio e sódio, com maior quantidade de sódio. Contudo a mesma é rotulada como bentonita sódica, e presume-se que deveria ser denominada como bentonita policatiônica.

Por meio de metodologia Quimiométrica, foi possível a visualização de dois clusters com relação ao comportamento de sedimentação: um que engloba a faixa menor ou igual a 0,8% de argila, e outro igual ou acima de 1,0%. Verificou-se que conforme a relação polifosfato/argila diminuía, cada vez menos partículas eram delaminadas, incrementando a proporção partículas pequenas/partículas grandes. Os sistemas que apresentaram maiores quantidades de partículas não esfoliadas (grandes), apresentaram velocidade de sedimentação maiores e praticamente constantes, atingindo seu valor máximo nos primeiros momentos do experimento. Em suma, o polifosfato exerce influência sobre o sistema até uma certa faixa de concentrações baixas, com seu valor crítico encontrado entre a zona de transição entre 0,8% a 1,0%, acima de valores de 1,0% praticamente não influenciava no sistema.

Ainda fazendo uso da Quimiometria, foi possível verificar, pelo gráfico de *loadings*, que o tempo de 360s era suficiente para a descrição da principal mudança de comportamento

entre as amostras, a partir daí o perfil tornava-se constante. Logo, o tempo de análise de 30 minutos, poderia ser reduzido para 6 minutos.

Conclui-se que por meio deste trabalho, foi possível um maior estudo sobre as interações entre as bentonitas e polifosfatos, o que serve como um passo para a futura obtenção do fertilizante inteligente (CRF).

## 7. REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**, v. 48, p. 305, 2002.

ASTM International. **Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay**. Designation: C837 – 09. United States, 2012.

BALDUÍNO, A., P., Z., Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético. 2016. 19 – 21 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas à Saúde) Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016.

BARBOSA, E. M. C. Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal. Dissertação (Mestrado).P.70. Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO-PR, 2009.

BARBOSA, R., OLIVEIRA, A. D., MELO T. J. A., Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, pp. 264-268, 2006.

BELARBI, A., ZADJAOU, A., BEKKOUCHE, A., Influence of physical and chemical properties on dispersion degree. *Electron J Geotech Eng* 18, 1727-1738, 2013.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, v.1, **Developments in Clay Science**. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 6ª Edition. Oxford, Elsevier, 2011.

CAGLAR, B., AFSIN, B., TABAK, A., EREN, E., Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 242-248, 2009.

CALLIS, C. F.; VAN MAZER, J. R.; ARVAN, P. G. The inorganic phosphates as polyelectrolytes. *Chemical Reviews*, v. 54, n. 5, p.777-796, 1954.

CAMPOS, L. F. A. Composição de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). P.11. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

CONG, Z.; YAZHEN, S.; CHANGWEN, D.; JIANMIN, Z.; HUOYAN, W.; XIAOQUIN, Q. "Evaluation of Waterborne Coating for Controlled-Release Fertilizer Using Wurster Fluidized Bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 20, pp. 9644–9647, Oct. 2010.

DAVIDSON, D. and GU, F. X.; "Materials for Sustained and Controlled Release of Nutrients and Molecules To Support Plant Growth," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 4, pp. 870–876, Feb. 2012.

DELAVI, D. G. G. Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com características químicas e de superfície. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). P 41-55. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

FARIAS, K, V. – Influência de umectante aniônico na reologia e espessura do reboco de fluidos hidroargiloso. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). P.9-13. Universidade Federal de Campina Grande: Centro de Ciências e Tecnologias, 2005.

FÁVERO, L. P.; BELFIORE, P.; SILVA, F. L.; CHAN, B. L. *Análise de Dados*. Campus - Elsevier, 2009.

FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A., Uso da Difração de Raios-X para controle de processo de organofilização. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 1,1, p. 28-36, 2006.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A.M.;MELGO,M.S.; VOLPE, L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, São Paulo, v. 22, n. 5,s/p, set. 1999;

FILHO, F. A., Preparação e caracterização de coarcevatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio. Tese (Doutorado em Química). P.1.Universidade Estadual Paulista: Instituto de Química de Araraquara, 2003.

FOLEY, J. A., "Global Consequences of Land Use," *Science*, vol. 309, no. 5734, pp. 570–574, Jul. 2005.

FOSTER, M. D. **Geochemical studies of clay minerals: ii-relation between ionic substitution and swelling in iviontmorillonites**. Publication authorized by the Director, U. S. Geological Survey, 1953.

GANLEY, W. J. **Structure and Rheology of Clay Suspensions and Pickering Emulsions.** Dissertation submitted of the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Science. School of Chemistry, april, 2017.

KABIRI, K.; OMIDIAN, H; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; DOROUDIANI, S., "Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review," *Polymer Composites*, vol. 32, no. 2, pp. 277–289, 2011.

LAIRD, D. A., Influence of layer charge on swelling of smectites, *Applied Clay Science*, v. 34, p. 74-87, 2006.

LIMA, E. C. O., Gelificação termorreversível em soluções aquosas de polifosfato de alumínio. Tese ( Doutorado em Química). P.18-20. Universidade Estadual de Campinas: Instituto de Química, 1995.

LIRA, L. M. Avaliação de sistemas nanoparticulados baseados em bentonita sódica purificada como incrementadores de dissolução em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). P.112. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

LIU, L., Permeability and expansibility of sodium bentonite in dilute solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 358, p. 68-78, 2010.

LOPES, R. E. C; SANTOS, P. S; SOARES, F. L. F; PEREIRA, E. F; BRAGA, J. W. B. Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria. SBQ, 2010. Dispon[ível em: <<http://www.s bq.org.br/eneq/xv/resumos/R1108-1.pdf>>. Acessado em: 25 de nov, 2017

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies - Review. **Vibrational Spectroscopy**. V. 31. p. 1-10. 2003.

MENEZES, R. R., ÁVILA JÚNIOR, M. M., SANTANA, L. N. L., NEVES G. A., FERREIRA, H. C.. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica* 54, 152-159, 2008.

MASSON, N. C., Géis, vidros e compósitos de polifosfato de cálcio, de ferro (III) e mistos. Dissertação (Mestrado em Química). P.124. Universidade Federal de Campinas, 1996.

NETO, J. B. R. Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argilas. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). P. 4-27. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

OLIVEIRA, M. M. Obtenção de isotermas de troca iônica de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em vermiculita e suas caracterizações. P. 109. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, 2008.

OUHADIA, V. R. and YONGB, R. N., Impact of clay microstructure and mass adsorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. **Applied Clay Science**, v. 23, p 141-148, 2003.

PAIVA, L. B., and MORALES, A. R.. (2012). Organophilic bentonites based on argentinean and Brazilian bentonites: Part 1: influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(3), 525-536.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3rd ed. Mexico: Thomson Learning, 2001.

PEREIRA, F. de A, R. **Montmorillonita, quitosana e seus compósitos como adsorventes e sistemas de liberação controlada de fármacos**. João Pessoa, PB: UFPB, 2014. Apresentado como Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba.

PEREIRA, J. C. B., Estudo físico-químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição parenteral. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). P.22. Universidade Federal do Pernambuco: Centro de Ciências da Saúde, 2007.

REN, H.; ZHU, M.; HARAGUCHI, K., "Characteristic Swelling–Deswelling of Polymer/Clay Nanocomposite Gels," *Macromolecules*, vol. 44, no. 21, pp. 8516–8526, Nov. 2011.

RIBEIRO, F. S. A. Aplicação de Análise Multivariada na Predição de Perfis Faltantes de Poços no Campo de Namorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Volume 1. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.

SHIROMA, P. H. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e cmc: influência da concentração do NaCl. 2012. 5 – 7 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SHOJI, S. and KANNO, H. “Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emissions,” *Fertilizer Research*, vol. 39, no. 2, pp. 147–152, 1994.

SILVA, L. A. Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: Síntese e caracterização. P. 17-55. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

SPAZIANI, E. C. F. Contribuição ao estudo das interações entre corante aniônico e partículas de argilas em suspensão aquosa. Tese (Doutorado em Química). P.13-17. Universidade de São Paulo, 2013.

TILMAN, D. “Forecasting Agriculturally Driven Global Environmental Change,” *Science*, vol. 292, no. 5515, pp. 281–284, Apr. 2001.

TOMBÁ CZ, Etelka; SZEKERES, Márta. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. Elsevier, 2004.

VAN OLPHEN, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists. 2<sup>a</sup> Edition. Wiley, New York, 1977.

WARSON, H., Modern Superabsorbent Polymer Technology, Edited by F L Buchholz and A T Graham, Wiley-VCH, New York, 2000. PÁGINA?

WOOD, S.; SEBASTIAN, K.; SCHERR, S. J. “Pilot Analysis of Global Ecosystems: Agroecosystems,” International Food Policy Research Institute and World Resources Institute, Washington, D.C., 2000.