



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

RAYSSA JOSSANEA BRASILEIRO MOTTA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE ARGILAS NA PRESENÇA DE
POLIFOSFATOS**

CAMPINA GRANDE

2016

RAYSSA JOSSANEA BRASILEIRO MOTTA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE ARGILAS NA PRESENÇA DE
POLIFOSFATOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de graduação em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

CAMPINA GRANDE – PB

2016

É expressamente proibida 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 da dissertação.

M921e Motta, Rayssa Jossanea Brasileiro.
Estudo da estabilidade coloidal de argilas na presença de polifosfatos [manuscrito] / Rayssa Jossanea Brasileiro Motta. - 2016.
55 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química".

1. Fertilizantes inteligentes. 2. Argila. 3. Vermiculita. 4. Estabilidade coloidal. I. Título.

21. ed. CDD 660

RAYSSA JOSSANEIA BRASILEIRO MOTTA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE ARGILAS NA PRESENÇA DE
POLIFOSFATOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de graduação em Química Industrial.

Aprovada em: 03/08/2016.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof.ª Dra. Vandeci Dias Santos
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Msc. Geovânia Cordeiro de Assis
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

CAMPINA GRANDE – PB

2016

Á Deus, aos meus amados filhos, Bryan
Wesley e Christopher Yan.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ser tão presente em minha vida, guiando-me para o caminho correto e concedendo-me tantas bênçãos, mesmo sem eu as merecer. Agradeço por não ter me deixado desistir, mesmo quando tudo parecia impossível. Toda honra e glória, a ti Senhor.

Aos meus filhos, Bryan Wesley e Christopher Yan, que são as pessoas mais preciosas em minha vida. Eu os amo muito!

A minha tia, Joseluce D. Motta, pelo apoio infinito e por ajudar a realizar um dos meus sonhos.

Ao meu pai, Josemar D. Motta, que sempre acreditou no meu potencial e ensinou-me a ser uma filha guerreira e forte.

A minha mãe, Rossana Brasileiro, e minha avó, Marleide Brasileiro, que embora distantes sempre desejaram um futuro promissor para mim.

A minha amiga, Jailma Cosmo, por toda dedicação e cuidado comigo e com minha família.

A meu orientador, Dr. Rodrigo José de Oliveira, pela orientação e oportunidade por trabalhar em seu grupo de pesquisa ao longo desses anos de graduação. Meu muito obrigado, por acreditar no meu trabalho, mesmo sabendo de todas as minhas limitações.

A minha amiga e colega de classe, Édna Raquel, pela sua amizade, pelas palavras de motivação, pelos seus conselhos, pelo companheirismo na pesquisa e pelo apoio na construção deste Trabalho.

Aos docentes da UEPB que me ajudaram na conquista do conhecimento e que levarei por toda a minha vida.

A minha turma de graduação 2012.1, Gislayne Sabrina, Ana Paula, Elibe Souza, Katharina Sophia, Fernanda Amorim e Joanderson Aníbal que sempre estiveram comigo nas manhãs, tardes, noites e madrugadas de estudos, além dos sábados, domingos e feriados.

A todos do grupo de pesquisa Físico-Química de Materiais que contribuíram e fez os dias mais felizes.

Aos meus amigos (as) que indiretamente colaboraram com este estudo através de incentivos e apoios.

Ao Dr. Euzébio Skovroinski do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pela colaboração nas análises de DRX, foram fundamentais.

Ao Laboratório De Desenvolvimento e Caracterização de Produtos Farmacêuticos (UEPB), pela colaboração nas análises de distribuição de tamanho médio e potencial zeta.

Aos professores que compuseram a banca, Prof. Dra. Vandeci e a Msc. Geovânia Cordeiro de Assis, muito obrigada pelas colocações para melhoria desse trabalho.

RESUMO

No desenvolvimento de fertilizantes com liberação controlada (CRF), ou fertilizantes inteligentes, um dos desafios é a síntese de materiais com ações múltiplas, como liberação de nutrientes, pesticidas, herbicidas e fungicidas. Um dos veículos utilizados em CRFs é o hidrogel e através do uso de argilas como reticulares entre cadeias poliméricas podem-se preparar estes novos materiais. As argilas estudadas neste trabalho foram a vermiculita e a bentonita rosa, ambas encontradas na natureza. Este trabalho tem por objetivo estudar a estabilidade coloidal destas argilas em polifosfatos. A vermiculita foi submetida a dois tipos diferentes de tratamento: com ácido clorídrico ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$) por 10 horas e com carbonato de sódio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) por 16 horas. A bentonita foi lavada com água destilada, tratada com cloreto de sódio e carbonato de sódio ($1,9 \text{ mol. L}^{-1}$) objetivando a eliminação de minerais acessórios e partículas de bentonita não dispersa. As dispersões de vermiculita foram analisadas por espectros de absorção na região UV-Visível. Os ensaios mostraram que o polifosfato tem papel forte no controle e minimização do ordenamento/empilhamento aleatório das partículas de vermiculita. A bentonita rosa foi submetida a ensaio tecnológico, inchamento de Foster, apresentando inchamento médio; como também caracterizada através de difração de raios X, distribuição de tamanho médio de partículas e medida de potencial zeta.

Palavras-chave: Fertilizantes inteligentes. Argila. Vermiculita. Estabilidade coloidal.

ABSTRACT

In the development of controlled release fertilizers (CRF), or smart fertilizer, one of the challenges is the synthesis of materials with multiple actions, such as release of nutrients, pesticides, herbicides and fungicides. A vehicle is used in the CRFs and the hydrogel through the use of clays as reticular between polymer chains can be prepared these new materials. Clays studied in this work were vermiculite and pink bentonite, both found in nature. This work aims to study the colloidal stability of these clays in polyphosphates. The vermiculite was submitted to two different treatments: with hydrochloric acid (2.0 mol l⁻¹) for 10 hours and sodium carbonate (1.0 mol L⁻¹) for 16 hours. Bentonite was washed with distilled water, treated with sodium chloride and sodium carbonate (1.9 mol. L⁻¹) in order to eliminate accessory minerals and bentonite particles unscattered. The vermiculite dispersions were analyzed by absorption spectra in the UV-Visible region. The tests showed that the polyphosphate has a strong role in controlling and minimizing the land / random stacking of the particulate vermiculite. The rose bentonite was subjected to technological testing, Foster swelling, with average swelling; as well as characterized by X-ray diffraction, average particle size distribution and zeta potential measurement.

Keywords: Intelligent fertilizers. Clay. Vermiculite. Colloidal Stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1- Ilustração da estrutura de um filossilicato do tipo 2:1. | 18 |
| Figura 2- Estrutura da Vermiculita. | 20 |
| Figura 3- Estrutura de duas lamelas de Montmorilonita..... | 22 |
| Figura 4 - Microestrutura da Montmorilonita | 22 |
| Figura 5 - Bentonita Rosa em água..... | 25 |
| Figura 6 - Carga superficial para uma partícula de argila em diferentes pHs. | 28 |
| Figura 7 - Tipos de interações entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão. ... | 29 |
| Figura 8 - Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica. | 29 |
| Figura 9- Arranjo planar de polifosfato interligadas por cátions divalentes. | 31 |
| Figura 10 - Difração de raios-X em estrutura cristalina..... | 33 |
| Figura 11 - Energia potencial de interação de duas partículas (repulsão eletrostática). | 41 |
| Figura 12 - Absorbância em 3600s, das amostras: 1) VMT [PO ₄] =0,5; 2) VMT [PO ₄] =1,0; 3) VMT [PO ₄] =2,0; 4) VMT [H ₂ O]; 5) VMT-HCl [PO ₄]=0,5; 6) VMT-HCl [PO ₄]=1,0; 7) VMT-HCl [PO ₄]=2,0; 8) VMT-HCl [H ₂ O]; 9) VMT-Na [PO ₄]=0,5; 10) VMT-Na[PO ₄]=1,0; 11) VMT-Na [PO ₄]=2,0 e 12) VMT-Na [H ₂ O]..... | 43 |
| Figura 13 – Delaminação da argila em água. | 44 |
| Figura 14 - Inchamento da bentonita rosa purificada em água. | 45 |
| Figura 15 – Difratoograma da Bentonita Rosa Natural. | 46 |
| Figura 16 – Difratoograma da Bentonita Rosa purificada em água. | 46 |
| Figura 17 – Bentonita Rosa purificada em água (Segunda fase)..... | 47 |
| Figura 18 – Bentonita rosa tratada com cloreto de sódio..... | 48 |
| Figura 19 – Bentonita rosa tratada com carbonato de sódio. | 48 |
| Figura 20 - Transmitância da bentonita rosa purificada em água no decorrer do tempo variando o pH do meio. | 50 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 GERAL | 16 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 16 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA | 17 |
| 3.1 ARGILAS | 17 |
| 3.1.1 Vermiculita | 19 |
| 3.1.2 Bentonita | 21 |
| 3.1.3 Capacidade de troca catiônica das argilas | 23 |
| 3.1.4 Inchamento da argila | 24 |
| 3.1.5 Propriedades coloidais do sistema argila-água. | 26 |
| 3.1.6 Dupla camada elétrica e potencial zeta | 29 |
| 3.2 FOSFATOS E POLIFOSFATOS..... | 30 |
| 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 32 |
| 3.3.2 Difração de Raios-X | 32 |
| 3.3.3 Espalhamento de luz dinâmico (DLS) | 34 |
| 4. METODOLOGIA | 35 |
| 4.1 VERMICULITA | 35 |
| 4.1.1 Materiais | 35 |
| 4.1.2 Tratamento ácido | 35 |
| 4.1.3 Tratamento sódico | 35 |
| 4.1.4 Preparação de dispersão de vermiculita a 3% m/v | 36 |
| 4.1.5 Análises | 36 |
| 4.2 BENTONITA | 36 |
| 4.2.1 Materiais | 36 |
| 4.2.2 Inchamento de Foster | 37 |
| 4.2.3 Purificação em água destilada | 37 |
| 4.2.4 Tratamento com Cloreto de Sódio | 38 |
| 4.2.5 Tratamento com Carbonato de Sódio | 38 |
| 4.2.6 Análises | 38 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 5.1 VERMICULITA | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.1 Tratamento ácido | 40 |
| 5.1.2 Estabilidade de dispersões de vermiculita | 40 |
| 5.2 BENTONITA | 45 |
| 5.2.1 Inchamento de Foster | 45 |
| 5.2.2 Difração de raios X | 46 |
| 5.2.3 Análise em Espalhamento de luz dinâmico (DLS) | 49 |
| <u>5.2.4 Estudo do pH</u> | <u>49</u> |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 51 |
| 7. PERSPECTIVAS | 52 |
| REFERÊNCIAS | 53 |

1. INTRODUÇÃO

A agricultura mundial enfrenta como maior desafio o aumento da eficiência na produção agrícola com baixo efeito danoso ao meio-ambiente, ou seja, o uso da terra com o mínimo de degradação da mesma. Pastos e plantações correspondem hoje a um dos maiores biomas do planeta, ocupando em torno de 40% da superfície do planeta (ASNER, 2004). As contínuas mudanças nas técnicas de uso da terra tem promovido um aumento pronunciado nas plantações e colheitas, resultado em grande parte da utilização de fertilizantes químicos, pesticidas, processos de mecanização e irrigação (WOOD, 2000). Como reflexo desta situação, nos últimos 40 anos houve um aumento no uso de fertilizantes (TILMAN, 2001) e na área plantada irrigada.

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.

Neste ponto, o desenvolvimento de fertilizantes com liberação controlada (CRF), ou fertilizantes inteligentes, pode atuar diretamente em problemas como lixiviação, reação química, evaporação, dentre outros que reduzem a quantidade de fertilizante disponível para uso pela planta e aumentam a poluição causada pela atividade agrícola. CRFs contém um nutriente numa forma que atrasa sua disponibilidade para uso pela planta, pois possuem uma barreira física que imobiliza o fertilizante no solo protegendo-o da degradação por microorganismos, prevenindo a solubilização e consequente perda. O controle da cinética de liberação do fertilizante permite um ajuste fino da liberação do nutriente de acordo com a necessidade da planta, melhorando o rendimento do processo e diminuindo perdas. Além disso, há a possibilidade de liberação concomitante de micronutrientes que podem atuar de forma sinérgica no aumento da absorção dos fertilizantes minerais.

Shoji e Kanno (1994) consideram que o fertilizante ideal dever 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 (BORSARI, 2013).

Um dos principais desafios no desenvolvimento de novos CRFs é a síntese de materiais com ações múltiplas, como por exemplo, a liberação de micronutrientes juntamente com macronutrientes, não apenas de forma lenta, mas ajustada aos períodos de maior necessidade destes pela planta. Como também, a liberação de pesticidas, herbicidas e fungicidas são características de novos CRFs descritos na literatura (LI, 2008).

Um dos veículos utilizados em CRFs é o hidrogel (SINGH *et al*, 2011). Estes sistemas passam a ter uma segunda função, principalmente em regiões mais áridas, a capacidade de manter a umidade do solo. Na região do semiárido, sistemas baseados em hidrogéis são os ideais, uma vez que há períodos de seca prolongada, prejudicando a saúde das plantações, uma vez que é necessário fazer uso de água com alto teor salino nestas situações.

Uma das principais questões a se levar em conta no momento de se buscar um novo material que atue como CRF é a possibilidade de geração de resíduos deste material no solo, após o processo de fertilização. Neste sentido, novos materiais baseados em argilas são interessantes, uma vez que o subproduto é parte natural da composição dos solos.

Hidrogéis superabsorventes (KABIRI, 2011) também correspondem a uma classe emergente de CRFs, permitindo não só a liberação controlada de químicos, como também a retenção de umidade no solo, sendo esta classe bastante apropriada para solos secos como os do semiárido nordestino. Um sistema ideal seria um hidrogel termorresponsivo superabsorvente com capacidade de liberar nutrientes e umidade para o solo acima de uma temperatura crítica, (25-35 °C), e poderia absorver umidade do ambiente abaixo da temperatura crítica. No semiárido nordestino, temos temperaturas durante o dia acima de 30-40 °C, enquanto que a noite pode baixar até 18-22 °C, a depender da época do ano, e estes materiais termorreversíveis poderiam ter respostas de liberação de nutrientes alinhadas com a necessidade de absorção destes pelas plantas, que segue o perfil de variação de temperatura da região.

O uso de argilas no preparo destes novos materiais para liberação controlada de químicos fornece solução para duas propriedades desejadas: é uma solução verde, uma vez que o resíduo será majoritariamente a própria argila no solo, e aumenta a capacidade de retenção de água no material, aumentando a umidade do solo. Do ponto de vista químico, a inserção de argilas como reticuladores entre cadeias poliméricas leva a melhorias nas propriedades óticas, mecânicas e de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em lugar de reticuladores orgânicos convencionais (REN, 2011).

Estas propriedades são diretamente relacionadas à composição química do sistema, ou seja, o aperfeiçoamento de dada propriedade pode ser obtido através do conhecimento químico puro do sistema. A existência de cargas elétricas nas superfícies das lamelas das argilas aumenta a hidrofiliabilidade dos hidrogéis, além de aumentar as transições de volume estimuladas por temperatura, pH, concentração de sal ou campo elétrico (REN, 2011).

Este trabalho tem como objetivo o estudo das interações entre a argila vermiculita e polifosfatos, como também, o estudo das interações entre a argila bentonita rosa e a água.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar a estabilidade coloidal de argilas na presença de polifosfatos.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar a estabilidade coloidal de vermiculita em polifosfato e em água;
- ✓ Caracterizar a bentonita rosa proveniente da cidade de Pedra Lavrada através de Difração de raios-X;
- ✓ Caracterizar a bentonita rosa purificada em água através de difração de raios X, distribuição de tamanho médio de partículas e potencial zeta;
- ✓ Estudar a interação de dispersões de bentonita em suspensões aquosas em diferentes pHs.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

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).

O termo *argilas* refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (BARBOSA *et al.*, 2006, *apud* GREENE-KELLY, 1964). O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa.

Os silicatos são os minerais mais abundantes da crosta terrestre e são formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros de silício e oxigênio, representados por SiO_4 .

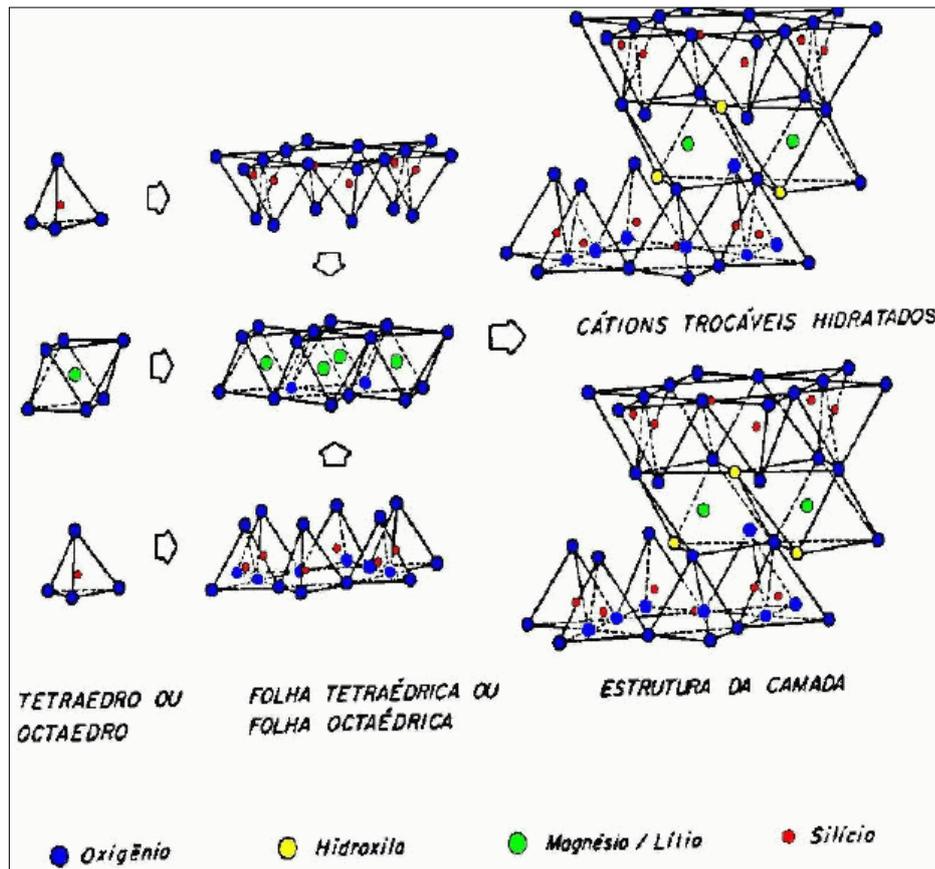
Os silicatos são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas características que fornecem o desempenho da argila para as mais diversas aplicações (MUKHERJEE, 2013) Os silicatos são classificados em: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, filossilicatos, tectossilicatos.

Os filossilicatos, cuja característica principal consiste no fato de serem constituídos por um arranjo bidimensional de camadas, ou lamelas. Essas lamelas são formadas por subcamadas, designadas por folhas, que por sua vez são constituídas por tetraedros e oxigênio (folha tetraédrica), e por octaedros de alumínio (ou magnésio), oxigênio e hidroxilas (folha octaédrica). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por íons oxigênio ou por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica (OLIVEIRA, 2008).

A camada tetraédrica consiste de tetraedros de SiO_4 ordenados de tal maneira que três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos, resultando em um anel hexagonal de tetraedros (dois tetraedros adjacentes compartilham somente um oxigênio) conforme ilustra a Figura 1. Os planos basais são formados por esses três oxigênios compartilhados. Já o quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado

com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar com outros elementos poliedrais (oxigênio apical). Contudo, todos os oxigênios apontam para a mesma direção, formando os planos basal e apical de oxigênios.

Figura 1- Ilustração da estrutura de um filossilicato do tipo 2:1.



Fonte: SPAZIANI, 2013.

Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas. De acordo, com a valência do cátion, existem duas maneiras de preencher os sítios octaédricos conforme ilustra a Figura 1. A primeira é quando um cátion divalente, como o Mg^{2+} , está presente em todas as posições octaédricas, formando a estrutura trioctaedral (para cada três sítios octaedrais, todos estão ocupados por cátions). Cada hidroxila é ligada com três cátions divalentes, garantindo a neutralidade da estrutura. A segunda possibilidade é a presença de cátions trivalentes, como Al, com coordenação octaédrica. Agora somente dois cátions são necessários, formando a estrutura dioctaedral, em que cada hidroxila, é ligada com dois cátions (para cada três posições octaédricas, apenas duas são ocupadas por cátions), para preservar a eletroneutralidade.

Essas camadas podem se combinar umas com as outras de diferentes formas, dando origem a diferentes estruturas. Por exemplo, quando uma folha octaédrica se combina com duas folhas tetraédricas tem-se um mineral 2:1, vermiculita e montmorillonita são exemplos deste tipo de mineral (MUKHERJEE, 2013). Outro mineral muito conhecido é a caulinita, que resulta da combinação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica, sendo, portanto, um argilomineral do tipo 1:1.

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das camadas são mais fracas. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo Van der Waals. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais e variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si. Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas e vice-versa (BARBOSA, 2006).

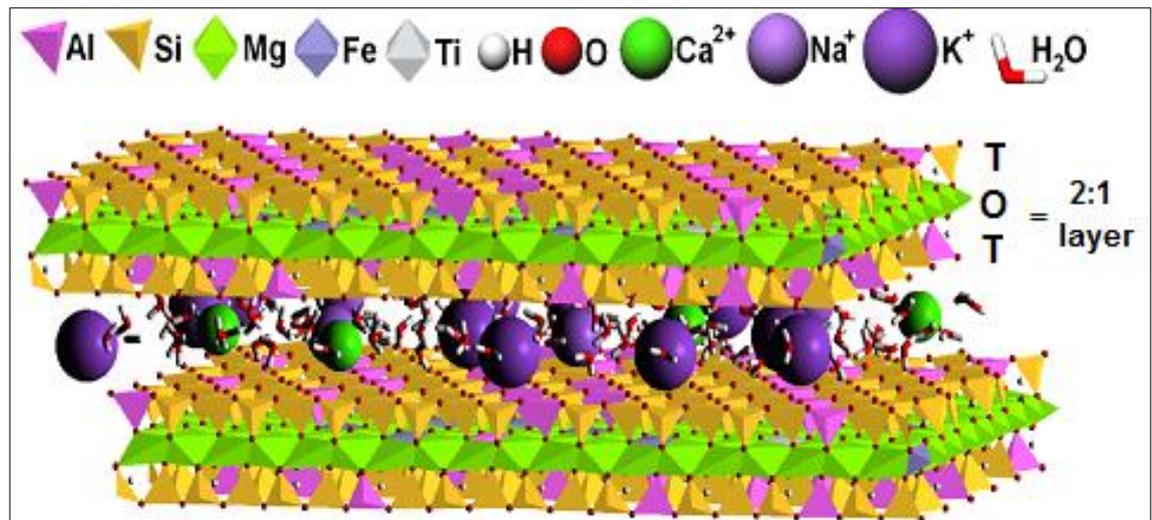
Assim, os sítios cujos átomos que estão ligados por forças de van der Waals num cristal tendem a se orientar em folhas paralelas, de modo a se obter o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, levando ao máximo a força atrativa e a energia de ligação para formar o cristal. Além disso, os cátions estão organizados de forma a manter as lamelas empilhadas.

Além da composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais, outros fatores controlam as propriedades físicas, químicas e tecnológicas das argilas, são: a distribuição do tamanho das suas partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e o teor de componentes orgânicos e as características texturais do material (SILVA, 2010, *apud* TEIXEIRA – NETO e TEIXEIRA – NETO, 2009, BARBOSA et al. 2006, COELHO e SOUZA SANTOS, 2007).

3.1.1 Vermiculita

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar um grupo de materiais micáceos constituídos por dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável. A representação da composição da célula unitária é $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, onde possui os cátions Mg^{2+} ou Ca^{2+} na forma trocável no interior de suas lamelas. Sua estrutura está representada na Figura 2.

Figura 2- Estrutura da Vermiculita.



Fonte: VALÁŠKOVÁ e MARTYNKOVÁ, 2012.

O nome vermiculita vem do latim *vermicularis* e significa pequeno verme. Isso se justifica pelo fato de que, quando aquecido em altas temperaturas, este argilomineral adquire a forma semelhante a um verme (GRIM, 1968).

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de ferro e magnésio, pertence à família dos filossilicatos. Possui uma célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. Sendo duas camadas de tetraédricas de silício (tetra-coordenados) e uma camada octaédrica de alumínio (hexa-coordenado) entre elas. As moléculas de água posicionam-se entre as unidades de grupos moléculas formadas por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica entre elas. Esta água não está submetida a ligações fortes, podendo ser quase ou totalmente retirada por aquecimento moderado (OLIVEIRA, 2008, *apud* UGARTE, 2005).

Vermiculitas foram principalmente formadas por remoção de potássio de biotita, phlogopita ou moscovita e, portanto, vermiculita química a partir dessa perspectiva está intimamente ligada à da mica. A espessura da unidade estrutural (2: 1 e camada espaço interlamelar) é de cerca de 1,4 nm, dependendo da água entre as camadas interlamelar e os cátions intercalares, e possui carga superficial de 0,6 e 0,9 p.f.u.(VALÁŠKOVÁ e MARTYNKOVÁ, 2012).

A identificação de vermiculita trioctaédrica e dioctaédrica baseia-se na posição de reflexão (060) em seus padrões de DRX. Vermiculitas dioctaédrica mostram um espaço interlamelar valor d (060) entre 0,149 e 0,150 nm, enquanto vermiculita trioctaédrica tem D (060) entre 0,151 e 0,153 nm (BAILEY, 1980).

3.1.2 Bentonita

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por “bentonitas”. O nome “bentonita” é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (SANTOS, 1992).

No Brasil é comum o uso dos termos “bentonita” e “bentonítico” para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou à composição mineralógica. Por outro lado, o que é importante industrialmente são as propriedades tecnológicas. Por isso, se argilas esmectíticas, de qualquer origem geológica, apresentarem propriedades tecnológicas iguais ou superiores as de bentonitas naturais, não há objeção em serem chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais aceita de bentonita é que é uma argila composta essencialmente por minerais do grupo da esmectita, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais (naturais) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade (SANTOS, 1992, MENEZES *et al.* 2008)

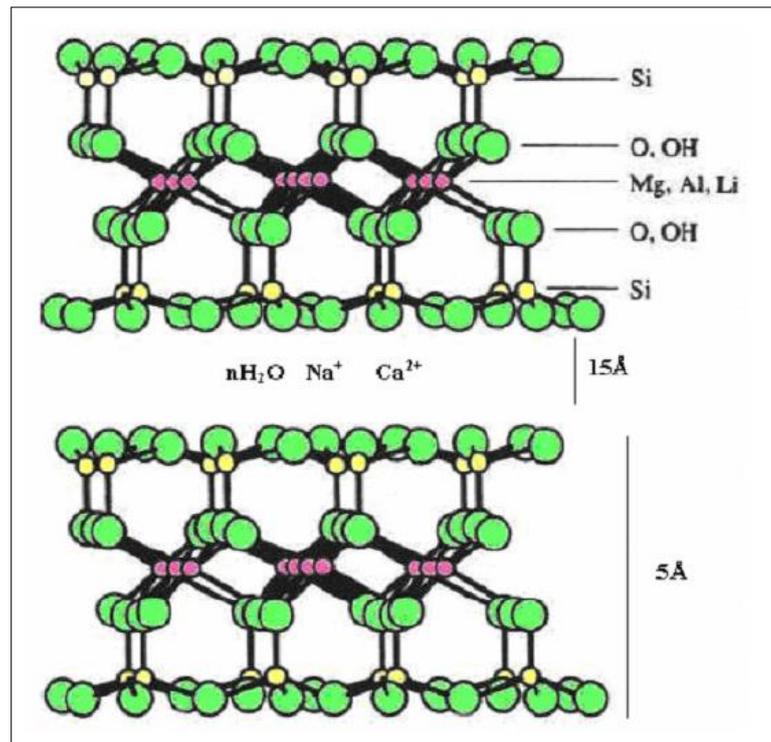
As principais reservas de argilas bentonitas no Brasil encontram-se nos estados de São Paulo, Bahia, Piauí e Paraíba, sendo este último como maior produtor nacional. Os grandes depósitos dessas argilas provem do município de Boa Vista, PB, que atualmente encontra-se em fase exaustão devido à exploração desordenada. Outros novos depósitos foram descobertos nos municípios de Cubati e Pedra Lavrada, ambas na PB.

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou a denominação dos tipos conhecidos localmente, como chocolate, bofe, chocobofe, verde lodo e rosa.

A bentonita apresenta outros componentes como: caulinita, ilita, feldspatos, anfibólios, cristobalita e quartzo. Tais componentes apresentam cores variadas, tais como: branco, cinza, amarelo, marrom, verde e azul (BARBOSA, 2009).

A representação da composição da célula unitária é $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre as várias admitidas, mas apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO, CaO, Na₂O e K₂O. Sua estrutura está representada na Figura 3.

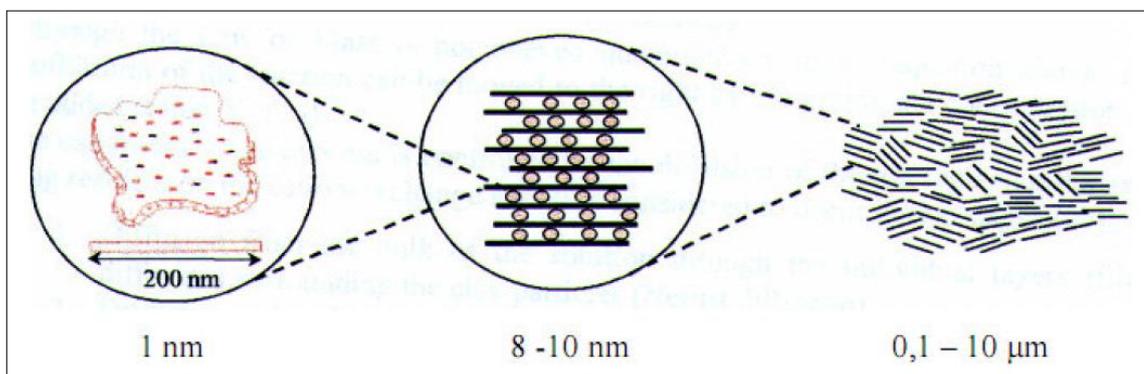
Figura 3- Estrutura de duas lamelas de Montmorilonita



Fonte: BARBOSA, 2009.

Com relação à microestrutura, cada partícula lamelar de bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura, sendo por isso considerada uma material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons lamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis a 0,1 a 10 μm (Figura 4)

Figura 4 - Microestrutura da Montmorilonita



Fonte: Adaptado de LIRA, 2004.

A origem natural, o baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), a resistência a solventes e altas temperaturas e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem às argilas bentoníticas um amplo uso industrial, sendo utilizadas 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).

3.1.3 Capacidade de troca catiônica das argilas

A capacidade de troca catiônica (CTC) é caracterizada por difusão de duplo sentido, segundo a qual cada equivalente de um íon adsorvido pelo argilomineral provoca a libertação de um equivalente de cátion anteriormente fixado (SILVA, 2010). O número desses cátions determina a CTC, geralmente expressa meq/g (miliequivalentes do cátion por grama da argila).

O fluxo de difusão dependente da concentração de íons e da dimensão dos espaços interlamelares presentes na estrutura da argila.

As cargas na superfície das partículas de argilas existem porque alguns íons de alumínio (Al^{3+}) da folha octaédrica podem ser substituídos por outros, geralmente Mg^{2+} e/ou Fe^{2+} , com tamanhos semelhantes ao do alumínio, mas com carga menor. Da mesma forma átomos de silício da folha tetraédrica podem ser substituídas por outros, usualmente por Al^{3+} e como resultado dessas substituições, chamadas isomórficas, as camadas exibem cargas negativas. Para compensar essas cargas negativas existem cátions presentes nas superfícies das lamelas, cujo número está diretamente relacionado com a densidade de carga na argila. Uma característica desses cátions é que eles são trocáveis, podendo ser substituídos por outros eventualmente presentes em uma solução circundante através de reações químicas, sem que haja alteração estrutural no retículo cristalino.

Quando se adiciona uma argila a uma solução, com uma concentração de cátions de troca em excesso, se estabelecem condições para que os cátions presentes em sua composição (Ca^{+2} , Mg^{+2}) sejam trocados pelos cátions da solução (Li^+ , Na^+ , K^+). Desse modo, a concentração de cátions divalentes na solução tende a aumentar, assim como, na superfície da partícula a concentração de cátions monovalente também aumentará. Essa troca ocorrerá até o ponto em que se estabelece o equilíbrio químico. De uma maneira geral, pode-se afirmar que o tipo e a quantidade de cátions adsorvidos a uma partícula e a estrutura do argilomineral

exercem uma grande influência sobre o comportamento da argila como suspensão coloidal, já que a troca desses cátions atua diretamente na alteração do potencial eletrocinético da partícula (DELAVI, 2011).

O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência, e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional a sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material. Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (OLIVEIRA, 2008).

Determinações da CTC de alguns argilominerais foram realizadas pelo método de saturação com o cátion amônio (OLIVEIRA, 2008, *apud* SOUZA, 1975). A vermiculita varia entre 100-150 meq/100g, enquanto a montmorilonita varia entre 80-200 meq/100g. Essas diferenças na CTC devem-se a natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral.

3.1.4 Inchamento da argila

As moléculas de água tem grande afinidade pelo espaço interlamelar das partículas de argila. Na preparação de uma dispersão, as moléculas de água penetram no espaço interlamelar solvatando os cátions trocáveis localizados nas superfícies internas das partículas de argila, causando o inchamento do material e fazendo com que a distância que separa as lamelas aumente continuamente à medida que as moléculas de água vão entrando na região interlamelar.

Após a hidratação os cátions deixam de balancear as cargas negativas presentes nas lamelas da argila gerando repulsão entre elas. Esta repulsão pode se tornar tão grande que as lamelas não estarão mais unidas, causando a dispersão do material.

O grau de inchamento depende também da densidade de carga da argila. Quanto maior a densidade de carga superficial da argila maior a energia de coesão (interação eletrostática entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions existente na região interlamelar) (SPAZIANI, 2013). Isso faz com que a dispersão da argila seja menor e a intercalação de espécies químicas no espaço interlamelar fica mais difícil devido a maior resistência para as

lamelas se separarem para criar espaço suficiente para acomodar as espécies que estão sendo intercaladas.

Em argilas como vermiculita e micas que possuem densidade de carga superior a das montmorilonitas a intercalação é significativamente mais difícil quando comparadas a essas últimas.

As bentonitas que incham, ou expansíveis, estão constituídas pelo argilomineral montmorilonita propriamente dito e cujo cátion geralmente adsorvido é o sódio. Quando expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma monocamada em torno de cada partícula.

No entanto, em um meio aquoso, este tipo de bentonita adsorve continuamente água (podendo atingir até 20 vezes seu volume inicial quando colocada em contato com a água) a menos que fique confinada em um espaço limitado ou a quantidade de água disponível seja insuficiente. A adsorção contínua de água provoca um desfolhamento individualizado das partículas até a completa dispersão na água. (LIU, 2010). Na Figura 5 pode-se observar o inchamento de uma variação de bentonita, bentonita rosa em água.

Figura 5 - Bentonita Rosa em água.



Fonte: Própria, 2016.

Cada forma de inchaço é controlada por um tipo de força e para caracterizar o inchaço de uma argila é necessário conhecer algumas propriedades específicas do material como grau de pureza, área superficial, carga da camada, distribuição das cargas interlamelares, bem como informações sobre o sistema, como quantidade e atividade do solvente em solução ou na atmosfera, temperatura, etc. (LAIRD, 2006). Fatores como as substituições octaédricas de íons Mg^{2+} da argila têm relação positiva com o índice de

inchamento, já a presença de íons de ferro na constituição estrutural do argilomineral esmectítico reduz o inchamento da bentonita. Valores de inchamento inferiores a 2mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8mL/g como inchamento “médio” e acima de 8mL/g como inchamento “alto” (SILVA, 2010, BERGAYA *et al.*, 2006, p.446, *apud* FERREIRA *et al.*, 2008).

As argilas que possuem o Na⁺ como cátion interlamelar predominante apresentam uma maior capacidade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque os íons Na⁺ permitem que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando o espaçamento basal e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras (LIU, 2010).

Essa característica proporciona às bentonitas sódicas um maior interesse no âmbito comercial destacando-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares, para produção de água, como constituinte dos fluidos de perfuração. Já no caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas.

As bentonitas que não incham ou não expansíveis são constituídas também, por argilominerais montmoriloníticos, cujo cátion adsorvido é o cálcio, podendo ter também, isolada ou conjuntamente o magnésio, o hidroxônio, o potássio, o ferro, o alumínio e outros. Quando exposta a umidade atmosférica, estas bentonitas adsorvem, até uma quantidade correspondente de três monocamadas; no entanto, em um meio aquoso, a adsorção de uma maior quantidade de água é reduzida, o inchamento é pequeno e as partículas se sedimentam rapidamente, quando em dispersões aquosas (BARBOSA, 2009).

3.1.5 Propriedades coloidais do sistema argila-água.

Uma suspensão coloidal é uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de 1nm a 1µm , em um meio líquido contínuo (NETO,1999)

As dispersões de argila são classificadas como sistemas coloidais hidrofóbicos, onde a fase sólida dispersa (argilomineral) é insolúvel no líquido dispersante (DELAVI, 2011). Desta maneira, nota-se o aparecimento de descontinuidade de fase e de uma interface sólido-líquido bem definido. Devido ao grau de subdivisão de suas partículas, a fase dispersa se caracteriza por apresentar uma elevada superfície específica. Assim, propriedades de um sistema coloidal são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido (NELSON, 1995).

Segundo Nelson (1995) do ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que um sistema coloidal hidrofóbico não possui estabilidade, e como o sólido disperso é insolúvel no líquido dispersante a separação das fases tende a ser espontânea, através do processo de envelhecimento da suspensão. Em certo momento desse envelhecimento a energia livre do sistema é minimizada pela agregação das partículas, resultando em um processo de agregação.

Em uma suspensão com alta concentração de sólidos, a separação de fases é quase instantânea, onde a fase sólida forma uma estrutura tridimensional retendo a fase líquida no em seu interior.

As partículas de argila apresentam cargas superficiais preferencialmente negativas, possuindo então a capacidade de adsorver cátions presentes no meio. A carga elétrica é originada por:

- (1) dessorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral;
- (2) reações químicas entre a superfície sólida e o meio químico;
- (3) adsorção preferencial de íons presentes no líquido.

Quando as partículas de argila estão muito próximas uma das outras, como em suspensões concentradas, existem forças atrativas sobre o sistema, e as partículas se aglomeram e precipitam. Quando a distância entre as partículas diminui, as forças atrativas deixam de atuar e as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e outras forças eletrostáticas passam a atuar.

Como as partículas de uma suspensão coloidal de argila estão sujeitas a ocorrência de colisões entre si devido ao movimento browniano, a dois tipos de interação simultaneamente: (1) forças de atração de van der Waals, (2) forças de ordem repulsivas (HUNTER, 1994). As forças repulsivas podem ser de dois tipos:

- Forças de ordem eletrostática: devido à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de toda partícula coloidal de argila.

- Forças de origem estérica: quando sobre a superfície de partículas coloidais estão adsorvidas moléculas orgânicas poliméricas, surge um novo tipo de força de repulsão entre as partículas, ocasionada por impedimento dito estérico, devido a dois tipos de contribuição:

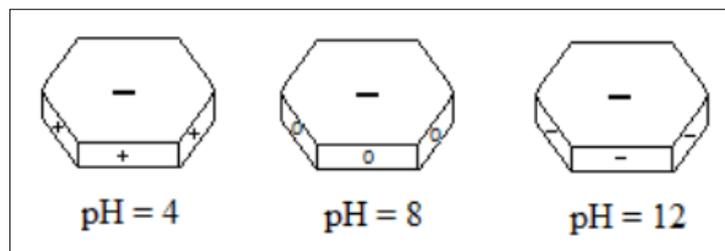
- (1) ocasionado por um efeito osmótico, já que se tem uma maior concentração de polímeros na região de sobreposição e quando as partículas se aproximam devem expulsar o líquido existente entre elas.

(2) Uma restrição de volume, ocasionada pela diminuição das possibilidades de conformação das cadeias poliméricas no espaço restrito entre as partículas à medida que elas se aproximam.

O pH é um fator que influencia notavelmente na carga superficial (TOMBÁ CZ, 2004). Para um pH alcalino (excesso de íons OH^-) a partícula terá carga superficial negativa que será maior com o aumento do pH. Já um pH ácido faz com que a partícula seja carregada positivamente. Porém, quando as duas reações estão em equilíbrio termodinâmico há uma interface de hidróxido do metal, que não possui carga elétrica residual. É nesse valor de pH, definido como “ponto de carga zero” (PCZ), que é onde a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila.

Como uma partícula de argila possui uma morfologia lamelar, têm-se duas regiões com comportamento diferenciado quanto à carga superficial. A face plana da partícula possui carga superficial sempre negativa, proveniente das substituições isomórficas da estrutura do argilomineral. Nessa região, há ligações químicas partidas, impossibilitando reações que levam ao PCZ. Já nas arestas, tem-se uma superfície de aluminossilicato fraturada, onde a carga superficial é fortemente dependente do pH da suspensão, como é mostrado na Figura 6.

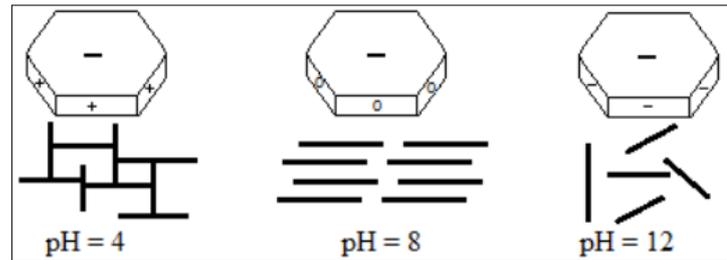
Figura 6 - Carga superficial para uma partícula de argila em diferentes pHs.



Fonte: Adaptada de DELAVI, 2011.

Substâncias ácidas exercem um forte poder flocculante sobre as suspensões de argila, pois o pH ácido favorece a formação de uma carga positiva sobre a aresta da partícula de argila, que por atração puramente eletrostática, tende a se aproximar da região plana da partícula vizinha, mesmo que esteja pouco carregada, formando uma interação face-aresta. Como resultado forma-se uma estrutura tipo “cartas de baralho” (Figura 7) e a suspensão se torna em um gel rígido, com baixo valor de índice de empacotamento, onde o líquido fica retido nos interstícios entre as partículas (NETO, 1999).

Figura 7 - Tipos de interações entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão.

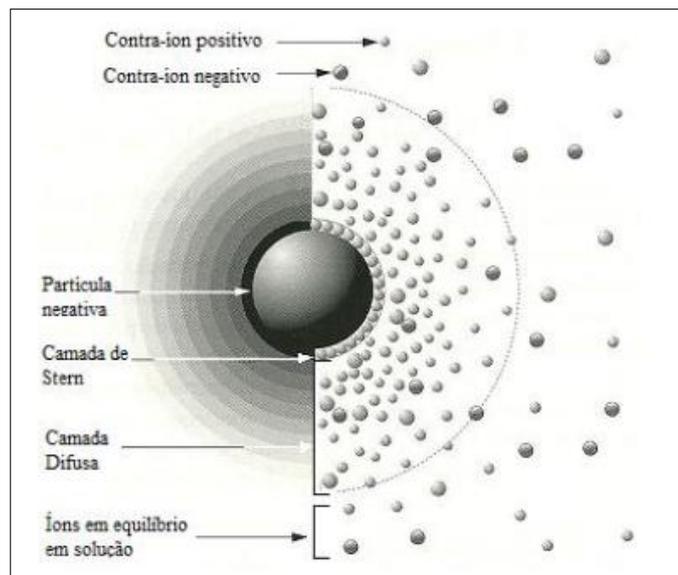


Fonte: Adaptada de DELAVI, 2011.

3.1.6 Dupla camada elétrica e potencial zeta

Em uma suspensão contendo partículas de argilas, os íons e as moléculas polares presentes no líquido que envolve as partículas dos argilominerais tenderão a ter algum tipo de interação com a partícula, devido a sua carga negativa. Esse potencial elétrico na superfície das partículas atrai uma grande quantidade de contra-íons presentes na solução ao seu redor. Um número limitado de contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula. No processo de adsorção, os contra-íons se mantêm rigidamente fixos a partícula, formando a Camada de Stern ao seu redor de acordo com a Figura 8.

Figura 8 - Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptada de DELAVI, 2011.

Devido à limitação espacial na adsorção, esses contra-íons não são capazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula, e apenas reduzem linearmente o potencial elétrico na superfície da partícula (ψ) para o denominado potencial de Stern ($\psi\delta$). O potencial de Stern também atrai contra-íons para a região da partícula, porém estes são fracamente ligados à partícula devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga que já foram adsorvidos na camada de Stern. Assim, a concentração de contra-íons que circunda a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa (SPAZIANI, 2013).

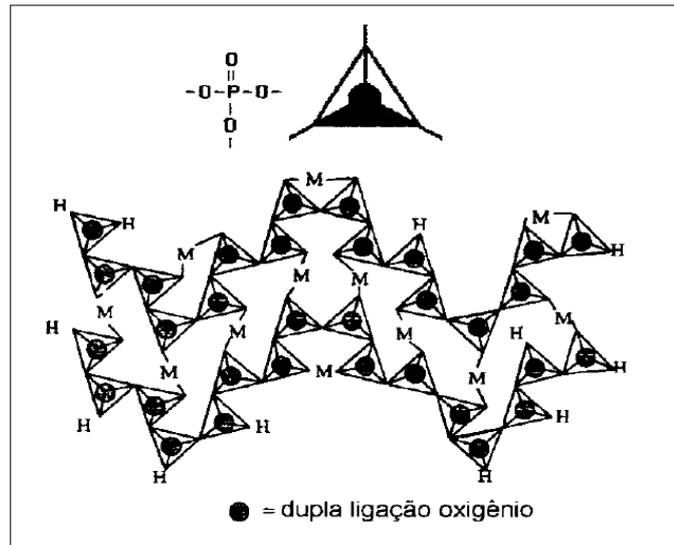
A diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra é chamada de potencial zeta (ζ) e pode ser determinada experimentalmente. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

3.2 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 substituídos por outros átomos ou grupos.

Em um grupo fosfato, o átomo de fósforo liga-se a quatro átomos de oxigênio formando um tetraedro. O átomo de fósforo ocupa a posição central no interior do tetraedro e cada vértice corresponde a posição de um átomo de oxigênio, um deles com uma dupla ligação com o átomo de fósforo (que possui valência +5). Por isso, somente os outros três átomos de oxigênio estão disponíveis para formar ligações entre os demais tetraedros, formando principalmente estruturas planares. A Figura 9 é uma representação mais provável dos tetraedros de fosfatos interconectados por cátions divalentes.

Figura 9- Arranjo planar de polifosfato interligadas por cátions divalentes.



Fonte: MASSON, 1996.

Observa-se que existem dois tipos de sítios nas estruturas de polifosfato: os não formadores de pontes (“non-bridging”) e os formadores de ponte (“bridging”). Um sítio formador de ponte permite a ligação entre dois tetraedros de fosfato. Um sítio não formador de ponte é ocupado por um cátion monovalente presente. Porém se um cátion divalente ou trivalente estiver presente, ocupará um sítio formador de ponte.

Os compostos com estruturas poliméricas constituídas de unidades tetraédricas de fosfato, ligadas entre si através dos átomos de oxigênio são chamados de fosfatos condensados. Os fosfatos condensados são uma classe de polímeros inorgânicos que em solução conservam suas propriedades poliméricas. Essas substâncias produzem poli-íons que são estáveis em solução e sofrem pouca degradação por hidrólise (MASSON, 1996).

Há uma transição contínua nas propriedades físicas de soluções de polifosfatos na passagem de espécies de baixos para altos pesos moleculares. A partir de polifosfatos com seis ou mais átomos de fósforo na cadeia, todos exibem características de polieletrólitos.

A existência de cadeias poliméricas em sistemas com polidispersão de ânions, como no caso dos polifosfatos, pode justificar a formação de vidros e géis. A formação de cristais ocorre quando há predominância de uma ou poucas espécies iônicas e as condições da solução (solvente, temperatura) permitem a mobilidade dos íons até os núcleos do crescimento.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Inchamento de Foster

O teste de Inchamento de Foster foi o primeiro a ser realizado com a bentonita rosa, visto que bons resultados neste ensaio era fator determinante para a obtenção de dispersões estáveis de argila. Caso contrário, uma ativação sódica da argila seria necessária para melhor eficiência do processo.

A determinação do Índice de Inchamento de Foster é feita segundo a descrição do procedimento a seguir: em uma proveta graduada de 100 mL, previamente avolumada com água destilada ou solvente orgânico (para o caso de teste em bentonitas organofílicas) é adicionado 1g de amostra de argila de forma lenta e gradual. Após 24 horas de repouso total, sem que haja qualquer interação mecânica com o sistema, o aumento do volume da dispersão é observado. O índice de inchamento é dado pela leitura direta da escala da proveta, na unidade mL/g de argila.

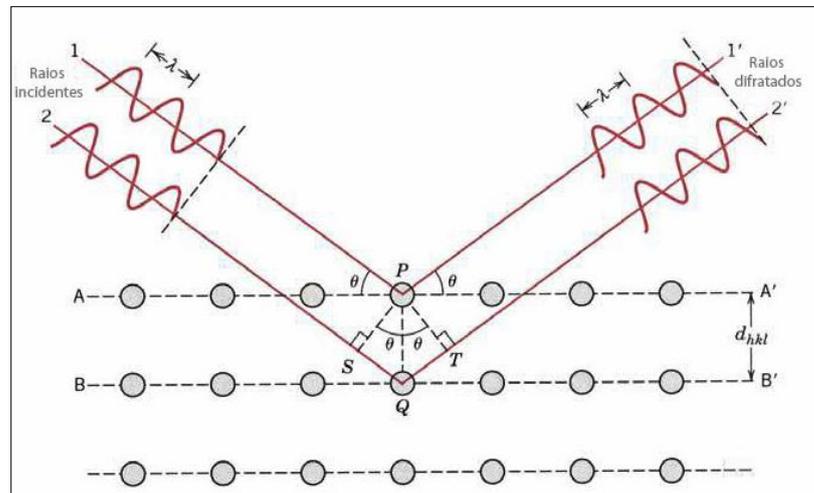
3.3.2 Difração de Raios-X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios-X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizado na determinação das fases mineralógicas presente em argilas. Isto é possível, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. A interferência no espalhamento dos raios-x pode ser destrutiva, que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade.

A lei de Bragg permite estudar a direção das difrações de raios-x, quando a incidência dos fótons na superfície da estrutura cristalina produz interferências construtivas. Para isso, dois feixes de raios-X, 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 λ (Figura 10).

Figura 10 - Difração de raios-X em estrutura cristalina.



Fonte: SILVA, 2010.

Matematicamente, a Lei de Bragg é representada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Em que, n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração (ALBERS *et al.*, 2002).

Os difratogramas gerados podem ser interpretados com base em padrões internos, padrões externos, largura do pico, etc., mas nas amostras em pó o resultado apresenta um conjunto de reflexões nos quais parâmetros de rede e as intensidades relativas são únicas para cada substância cristalina. Essa propriedade permite identificar uma substância, comparando com o difratograma com o de outra substância 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.

3.3.3 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico é aplicado na caracterização de partículas, emulsões e moléculas que foram dispersas ou dissolvidas em um líquido. O movimento browniano das partículas ou moléculas em suspensão faz com que a luz laser seja espalhada com intensidades diferentes. A análise dessas flutuações de intensidade resulta na velocidade do movimento browniano e assim, o tamanho de partícula usando a relação Stokes-Einstein.

4. METODOLOGIA

4.1 VERMICULITA

4.1.1 Materiais

A vermiculita (VMT) utilizada neste trabalho foi adquirida da Sigma-Aldrich, submetida a um tempo 5 minutos de moagem em almofariz Retsch R200.

Os reagentes utilizados nos procedimentos adiante estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1- Reagentes utilizados.

| REAGENTES | FÓRMULA QUÍMICA | PUREZA (%) | FABRICANTE |
|----------------------|-----------------------------------|------------|------------|
| Ácido clorídrico | HCl | 36,5-38% | |
| Carbonato de sódio | Na ₂ CO ₃ | P.A. | Vetec |
| Etanol | C ₂ H ₆ O | 95% | |
| Polifosfato de sódio | Na(PO ₃) _n | P.A. | Aldrich |

4.1.2 Tratamento ácido

Num becker contendo 200 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,0 mol.L⁻¹ foram adicionados 6,25 g de vermiculita. A solução resultante foi agitada por 10 horas. Em seguida, a vermiculita foi separada por filtração e lavada exaustivamente com água destilada até que o filtrado tenha um valor de pH 7,0. Após a lavagem, o material sólido obtido (VMT-HCl) foi seco a 300°C durante uma noite. Decorrido este tempo, foi realizada a moagem e obteve-se um pó mais claro que a utilizada no início. Este tratamento tem como finalidade remover os cátions permutáveis por prótons e consequentemente promover a delaminação da vermiculita.

4.1.3 Tratamento sódico

Num becker contendo 20 g de vermiculita foram adicionados 100 mL de carbonato de sódio (Na₂CO₃) 1,0 mol.L⁻¹ e deixou em repouso por 16 horas. Após este tempo, a solução foi

transferida para o Funil de Buchner e iniciou a filtração a vácuo. O filtrado não foi claro, então foi filtrado novamente através do solo. A vermiculita foi lavada cuidadosamente quatro vezes com 10 mL de carbonato de sódio permitindo que além de filtrar a argila não ficasse seca. Foi aplicada uma sucção somente quando necessário garantindo assim uma filtragem lenta. A vermiculita foi lavada com oito adições de etanol a 95% para remover o excesso de solução saturada. Em seguida, o filtrado (VMT-Na) foi seco e armazenado.

4.1.4 Preparação de dispersão de vermiculita a 3% m/v

Foram pesados 1,0 g de vermiculita triturada, 1,0 g de vermiculita tratada quimicamente com HCl, 1,0 g de vermiculita tratada com carbonato de sódio. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de polifosfato de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a cada amostra pesada. A solução foi homogeneizada e deixada em repouso por 24 horas. Decorrido este tempo, cada amostra foi triturada em um almofariz por 5 minutos até obter uma lama. Em seguida, a lama foi dispersa em água destilada até obter uma dispersão 3% m/v. O mesmo procedimento foi repetido para polifosfato de sódio em concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.1.5 Análises

Dispersões aquosas de vermiculita natural (sem tratamento), da tratada com ácido clorídrico e da tratada com carbonato de sódio foram analisadas em um espectrofotômetro, da marca SHIMADZU, modelo UV-1800. Os espectros de absorção na região UV-Visível foram registrados na região de 595 a 605 nm, com repetições a cada 120 segundos durante uma hora.

4.2 BENTONITA

4.2.1 Materiais

Foi utilizada uma amostra de bentonita proveniente da cidade de Pedra Lavrada, PB, denominada localmente variedade bentonita rosa.

Os reagentes utilizados nos procedimentos adiante estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2- Reagentes utilizados.

| REAGENTES | FÓRMULA QUÍMICA | PUREZA (%) | FABRICANTE |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------|------------|
| Cloreto de sódio | NaCl | P.A. | Cinética |
| Carbonato de sódio | Na ₂ CO ₃ | P.A. | Vetec |
| Polifosfato de sódio | Na(PO ₃) _n | P.A. | Aldrich |

4.2.2 Inchamento de Foster

Em uma proveta graduada de 100 mL, previamente avolumada com água destilada ou solvente orgânico foi adicionado 1,0 g de bentonita rosa (seca em estufa) de forma lenta e gradual. Após 24 horas de repouso total, sem que haja qualquer interação mecânica com o sistema, o aumento do volume da dispersão é observado. O índice de inchamento é dado pela leitura direta da escala da proveta, na unidade mL/g de argila.

4.2.3 Purificação em água destilada

A bentonita rosa foi desaglomerada e em seguida dispersa em água destilada até obter uma concentração de 20% em massa de sólidos, agitada por cerca de 60 minutos em agitadores magnéticos e deixada em repouso por 24 horas. Após o repouso, a dispersão foi novamente agitada por 1 minuto e deixada em repouso por mais 24 horas. Esse processo foi repetido por mais quatro vezes. No sexto dia, após a agitação, a dispersão foi transferida para uma proveta e deixada em repouso por mais 24 horas. Decorrido esse tempo, foi retirado da proveta o volume correspondente aos 2/3 superiores do volume total. A dispersão correspondente a esse volume dos 2/3 foi seca em estufa a 80°C. Considerando que o 1/3 restante do volume ainda possuía bentonita de interesse, foi adicionada água destilada até obter a concentração m/v inicial. Em seguida, agitada e deixada em repouso por mais 24 horas. Foram retirados os 2/3 superiores do volume total e colocada para secar a 80°C, correspondendo a uma segunda fase da purificação. Esta sistemática consiste no processo de purificação da argila natural, objetivando a eliminação de minerais acessórios e partículas de argilas não dispersas.

4.2.4 Tratamento com Cloreto de Sódio

Após o tratamento em água destilada foi produzida uma dispersão de argila na concentração de 20% em massa de sólidos em cloreto de sódio (NaCl) que foi submetida à agitação constante e vigorosa por 10 minutos e deixada em repouso por 24 horas. Esse procedimento foi repetido por cinco vezes. Em seguida, a bentonita foi lavada exaustivamente para retirada dos cloretos e seca em estufa a 80°C. Essa sistemática consiste no processo de purificação da argila natural, objetivando a eliminação de minerais acessórios indesejáveis e partículas de bentonita não dispersas assim como induzir a troca catiônica por cátions Na⁺ e assim transformá-la em bentonita sódica.

4.2.5 Tratamento com Carbonato de Sódio

A bentonita foi inicialmente desaglomerada e tratada com carbonato de sódio (Na₂CO₃) de concentração de 1,9 mol.L⁻¹. Foi produzida uma dispersão de argila na concentração de 20% em massa de sólidos que foi submetida à agitação constante e vigorosa por 24 horas. Em seguida, a dispersão foi deixada em repouso por 1 hora. Após o repouso, é coletado do recipiente o volume correspondente aos 2/3 superiores. Em seguida, foram adicionados mais 100 mL de carbonato de sódio aos 1/3 do volume que ficou no Becker e repetiu o processo de tratamento por mais três vezes. Essa sistemática consiste no processo de purificação da argila natural, objetivando a eliminação de minerais acessórios indesejáveis e partículas de bentonita não dispersas assim como induzir a troca catiônica por cátions Na⁺ e assim transformá-la em bentonita sódica. A dispersão coletada após o período de sedimentação foi centrifugada por 4 minutos, descartando o sobrenadante, adicionando água destilada, agitando e centrifugando. Este processo foi repetido por mais quatro vezes para retirada de carbonato de sódio em excesso. A dispersão de bentonita tratada com carbonato de sódio e a parte correspondente aos 1/3 inferiores (rejeito) foram seca em estufa a 80° C, trituradas e caracterizadas através de difração de raios X.

4.2.6 Análises

Os ensaios de inchamento de Foster da bentonita rosa natural e das amostras de bentonita rosa purificada em água foram realizados no Laboratório de Pesquisas Ciências Aplicadas (LAPECA).

As medidas de DRX da bentonita rosa natural, purificada, tratada com carbonato de sódio e com cloreto de sódio foram realizadas em um Difratorômetro Miniflex 300 da RIGAKU com radiação $K\alpha$ do Cu, potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2θ entre 3 e 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° s^{-1} . As análises foram realizadas no laboratório pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

A distribuição de tamanho médio de partículas e medida de potencial zeta da argila purificada em água foi determinada através de espalhamento de luz dinâmico (DLS) no Laboratório De Desenvolvimento e Caracterização de Produtos Farmacêuticos (UEPB).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VERMICULITA

5.1.1 Tratamento ácido

Neste trabalho foi utilizado o tratamento com ácido clorídrico para delaminação da vermiculita. Estudos revelam que uma forte concentração ou um tempo muito longo de contato (maior que 12 horas) com o ácido podem causar a destruição da estrutura da célula unitária da vermiculita (XU, 2002). O ataque ácido durante 10 horas não provoca a destruição da célula unitária da vermiculita, não alterando significativamente o teor de Si e que ocorre a lixiviação dos cátions octaédricos indicado pela diminuição do teor de Mg, Al e Fe. Isto indica que os cátions interlamelares permutáveis podem ser removidos e que a vermiculita foi provavelmente delaminada e que sua estrutura cristalina poderá permanecer intacta (STEUDEL *et al*, 2009).

A diminuição de massa e as mudanças de cor indicam a dissolução parcial das folhas octaédricas, sugerindo que as partículas da vermiculita foram quase completamente divididas por ativação ácida.

5.1.2 Estabilidade de dispersões de vermiculita

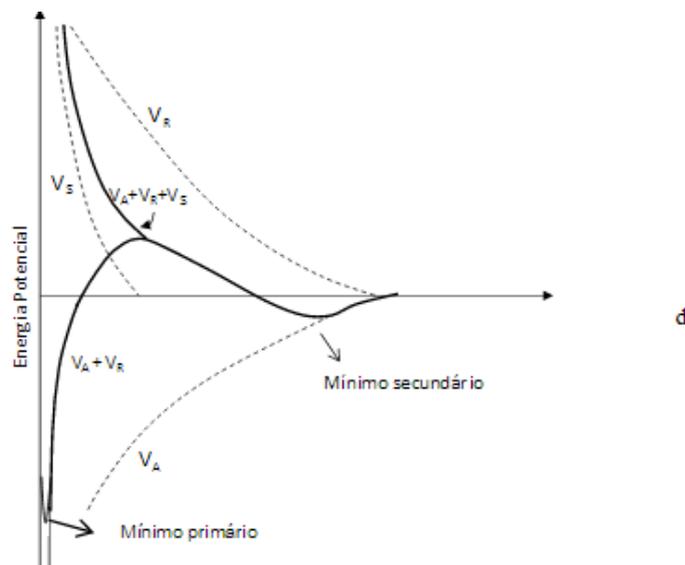
A estabilidade de uma suspensão é mantida quando existe uma barreira energética que impede a aglomeração de suas partículas. Em uma suspensão estável há uma distribuição aleatória de partículas no interior de sua fase líquida. Se essas partículas atuam individualmente, a suspensão é dita como defloculada. Por outro lado, se as partículas tendem a formar aglomerados, a fase sólida deve ser tratada como um todo, já que suas partículas formam uma estrutura tridimensional e/ou uma fase independente, então a suspensão é definida como floculada.

Uma suspensão é estável termodinamicamente quando o valor da energia potencial de interação entre as partículas, V_T , é negativo. V_T 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 ao redor 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 Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek, a assim chamada teoria DLVO (HOTZA, 1997).

De acordo com a teoria DLVO, o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido é governado pela soma das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema. A Figura 10 mostra a interação de duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática. À medida que as partículas se aproximam, é atingido 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, ou seja, não há floculação. No entanto, se a barreira de energia, V_{\max} for vencida as partículas podem atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que significa na prática o fenômeno da floculação (DELAVI, 2011). Deste modo, a barreira de energia deve ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário. Fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são o valor do potencial zeta, a concentração de íons na solução e o tamanho de partícula.

Figura 11 - Energia potencial de interação de duas partículas (repulsão eletrostática).



Fonte: Adaptada de DELAVI, 2011.

O estudo das interações das dispersões de vermiculita natural, vermiculita tratada com ácido clorídrico e tratada com carbonato de sódio foi através de espectros de absorção na região UV-Visível.

A lei de absorção, também conhecida como **lei de Beer-Lambert** ou somente como **lei de Beer**, nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção, conforme está descrito na equação 2:

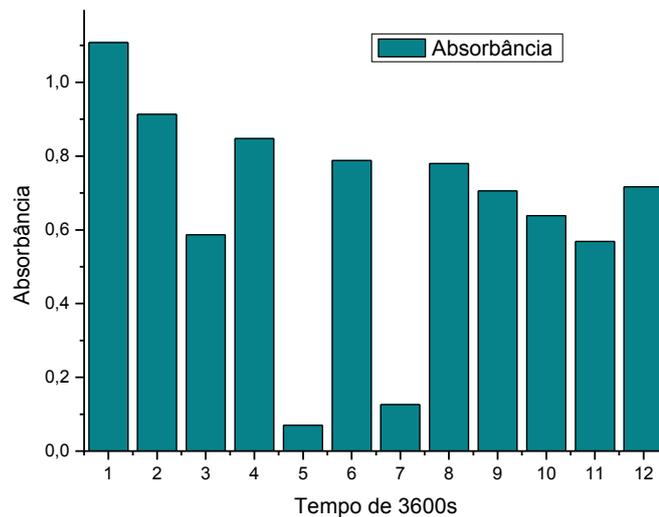
$$A = abc \quad (2)$$

Onde A é a absorbância, a é a absortividade, b o caminho óptico do meio absorvente e c a concentração da espécie absorvente.

À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação (SKOOG, 2006). Consequentemente, uma maior concentração de centros absorventes, mais partículas estarão dispersas.

Os valores da absorbância, registrados na região de 595 a 605 nm, no tempo de 3600s para as amostras estão descritas na Figura 12.

Figura 12 - Absorbância em 3600s, das amostras: 1) VMT $[\text{PO}_4] = 0,5$; 2) VMT $[\text{PO}_4] = 1,0$; 3) VMT $[\text{PO}_4] = 2,0$; 4) VMT $[\text{H}_2\text{O}]$; 5) VMT-HCl $[\text{PO}_4] = 0,5$; 6) VMT-HCl $[\text{PO}_4] = 1,0$; 7) VMT-HCl $[\text{PO}_4] = 2,0$; 8) VMT-HCl $[\text{H}_2\text{O}]$; 9) VMT-Na $[\text{PO}_4] = 0,5$; 10) VMT-Na $[\text{PO}_4] = 1,0$; 11) VMT-Na $[\text{PO}_4] = 2,0$ e 12) VMT-Na $[\text{H}_2\text{O}]$.



Fonte: Própria, 2015.

Os dados da Figura 12 mostram que a dispersão com uma maior estabilidade para a vermiculita natural é quando tratada com polifosfato de sódio numa concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Estudos mostram (TOMBÁ CZ, 2004) que em concentrações baixas de eletrólitos, as forças de van der Waals causam a força entre duas superfícies serem atrativas em separações curtas.

Os íons Na^+ , por serem grandes com pequenas cargas e muito hidratáveis, se mantêm fracamente adsorvidos à superfície da argila, formando uma dupla camada muito espessa. Deste modo as forças repulsivas têm um campo de atuação bastante amplo e se manifestam a uma distância onde as forças de atração são desprezíveis. Além disso, em dispersões de argila em polifosfato de sódio verifica-se o aumento de pH, favorecendo a formação de cargas negativas nas arestas das partículas, auxiliando ainda mais a defloculação do sistema. A adição em excesso, ocasiona um forte aumento na concentração de íons Na^+ em torno da partícula, e a carga negativa existente em sua superfície se manifesta de modo menos pronunciado, com isso a suspensão pode passar a um estado de leve flocculação, devido ao excesso desses íons.

Para a vermiculita tratada com HCl dispersa em diferentes concentrações de polifosfato de sódio (Figura 12) tem-se uma maior estabilidade quando a vermiculita é imersa em solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio.

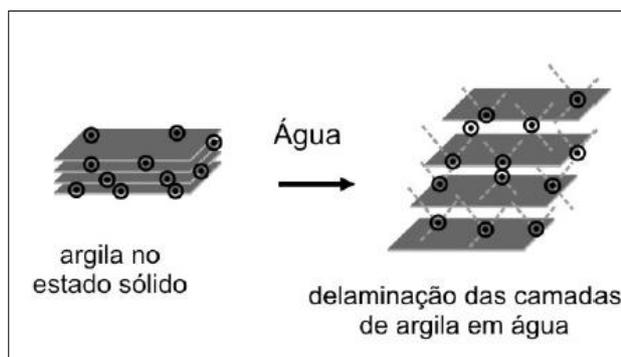
Em pH ácido, dispersões de argila em polifosfato de sódio, pode promover a hidrólise do polifosfato e gerar mais fosfatos livres. O fosfato livre pode adsorver na aresta, diminuindo a repulsão entre arestas. Na concentração menor de polifosfato de sódio ($0,5 \text{ mol. L}^{-1}$), a baixa absorvância pode ser explicada devido ao polifosfato estar atuando apenas como eletrólito, há uma diminuição da dupla camada elétrica, ocorrendo provavelmente um efeito de passivação de carga positiva não estequiométrica.

Na concentração maior de polifosfato de sódio ($2,0 \text{ mol. L}^{-1}$), o meio ácido da argila pode hidrolisar uma pequena quantidade de polifosfato, havendo assim um excesso de polifosfato, e isso pode favorecer o empilhamento das lamelas.

Para concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio, a estabilidade é provavelmente devido à adição do cátion Na^+ da suspensão, ocorre à troca catiônica (mecanismo de estabilização eletrostática), o sódio fica adsorvido na superfície da partícula no lugar dos cátions divalentes, cálcio e magnésio, a carga da partícula deixa de ser anulada provocando a repulsão entre a mesma e consequente defloculação. Além desta troca catiônica com os cátions divalentes a parte aniônica, silicato de sódio, sequestra cátions divalentes do meio e precipita, favorecendo ainda mais a defloculação do sistema.

A vermiculita tratada com HCl quando dispersa em água destilada também apresenta uma elevada absorvância (Figura 12). Os cátions bivalentes trocáveis da estrutura da vermiculita migram para o meio líquido, devido a uma diferença de concentração e assim promove a separação, delaminação, das camadas de argila em água, conforme está esquematizado na Figura 12.

Figura 13 – Delaminação da argila em água.



Fonte: SILVA, 2010.

Para a vermiculita tratada com carbonato de sódio dispersa em diferentes concentrações de polifosfato de sódio (Figura 12), tem-se uma maior estabilidade quando a vermiculita é imersa em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio. A troca iônica ocorreu no tratamento sódico então quando se dispersa essa vermiculita tratada em solução de polifosfato de sódio, saturasse essa argila numa concentração baixa de polifosfato e as partículas permanecem dispersas através de interações repulsivas entre a carga superficial da argila e o ânion polifosfato. À medida que aumenta a concentração de polifosfato, o aumento da força iônica promove a compressão da dupla camada elétrica das partículas de argila, e a repulsão é diminuída. Com isto elas podem se aproximar até distâncias que as forças de atração se manifestem, favorecendo a associação de partículas e então uma menor absorvância.

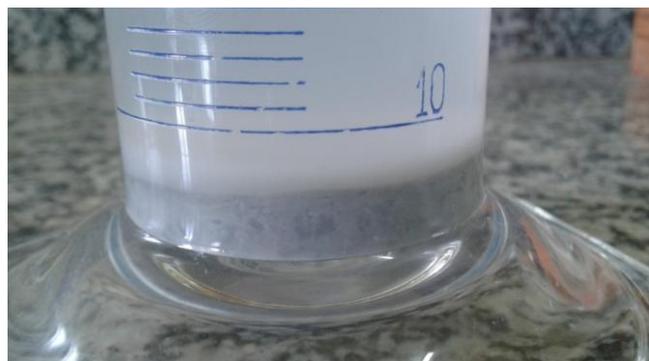
Em água destilada, a vermiculita tratada com carbonato de sódio, tem-se a segunda melhor dispersão, a água ajuda a expandir as lamelas devido à presença dos cátions trocados na primeira etapa de preparação da vermiculita, promovendo o inchaço natural da vermiculita.

5.2 BENTONITA

5.2.1 Inchamento de Foster

Segundo SOUZA SANTOS (1989) o inchamento é atribuído à hidratação dos cátions interlamelares e comprova o predomínio da fase esmectita na composição da argila. O Índice de Inchamento de Foster para a bentonita rosa natural purificada em água está ilustrado na Figura 13. O resultado apresentado foi de $6,0 \text{ mL/g}$ de argila – valor considerado como inchamento médio. A bentonita rosa natural não apresentou inchamento.

Figura 14 - Inchamento da bentonita rosa purificada em água.

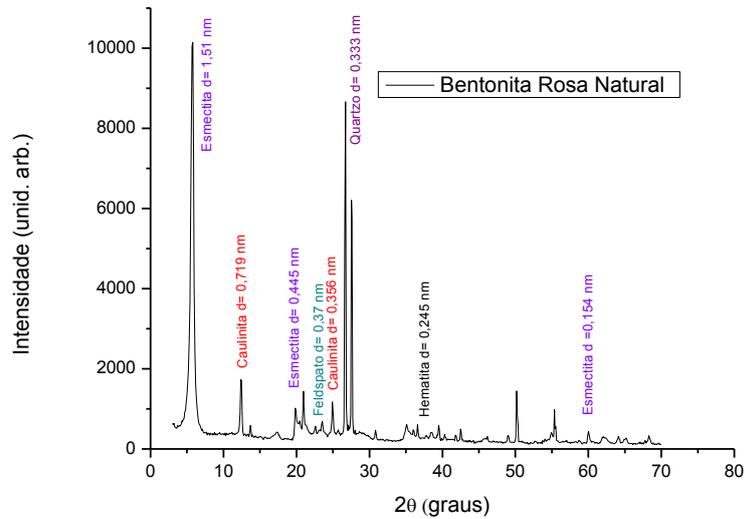


Fonte: Própria, 2016.

5.2.2 Difração de raios X

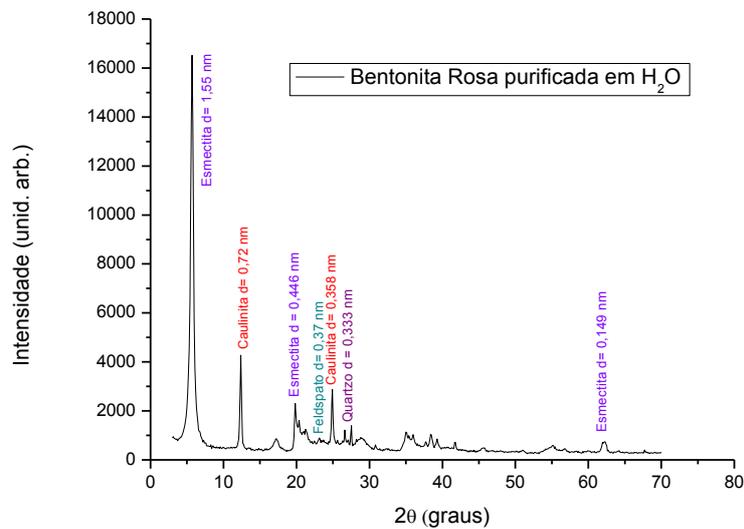
Os difratogramas da bentonita rosa natural, bentonita rosa purificada em água e o da segunda fase da purificação em água (conforme descrito na metodologia) são apresentados nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente.

Figura 15 – Difratograma da Bentonita Rosa Natural.



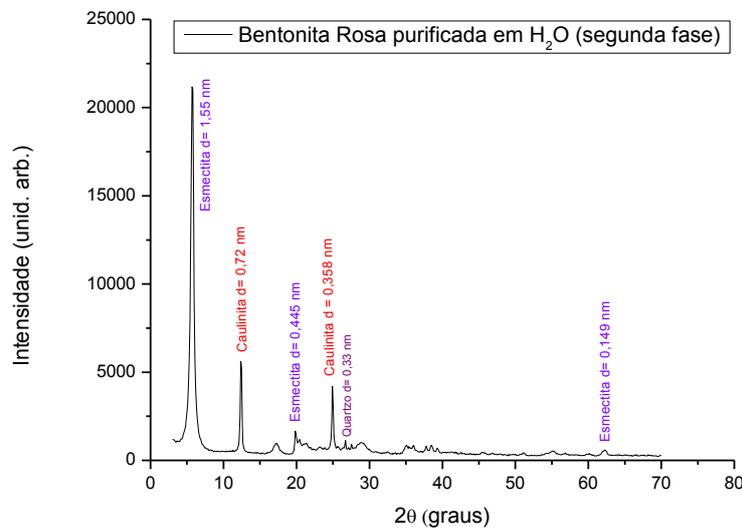
Fonte: Própria, 2016.

Figura 16 – Difratograma da Bentonita Rosa purificada em água.



Fonte: Própria, 2016.

Figura 17 – Bentonita Rosa purificada em água (Segunda fase).



Fonte: Própria, 2016.

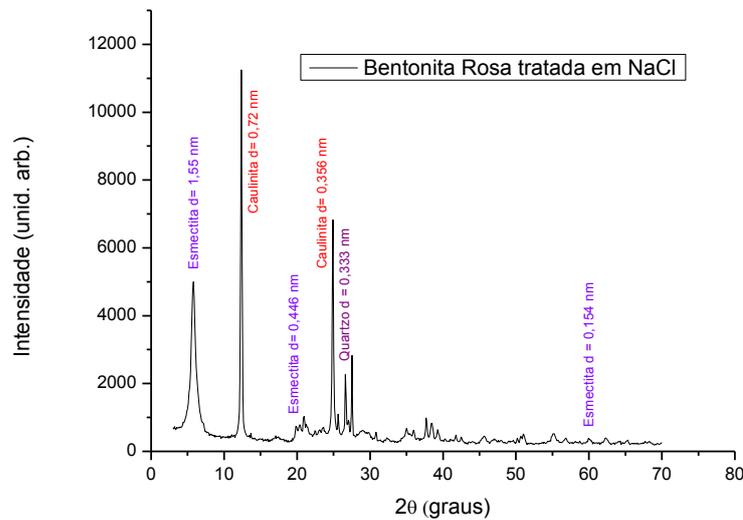
Os picos basais foram indexados por comparação com o banco de dados JCPDS-ICDD. O espaçamento basal da esmectita ($d_{001} \sim 15 \text{ \AA}$ e $d_{100} \sim 45 \text{ \AA}$), observado em todas as amostras, sugere a predominância de esmectita assim como traços de caulinita ($d_{001} \sim 7,2 \text{ \AA}$). A identificação dos minerais não argilosos foi feita devido à presença dos espaçamentos basais, quartzo- α ($d \sim 3,3 \text{ \AA}$ e $4,25 \text{ \AA}$), feldspato ($d \sim 3,7 \text{ \AA}$), hematita ($d \sim 2,51 \text{ \AA}$).

O difratograma da bentonita rosa natural, Figura 15, indica minerais de argila, tais como esmectita (JCPDS 02-0008) devido $d_{001} \sim 15 \text{ \AA}$, além de um pico em torno $4,45 \text{ \AA}$, do pico em $1,49 \text{ \AA}$, referente à reflexão 060, indica ser uma esmectita do tipo montmorilonita. Foram observados caulinita (JCPDS 78-2110) $d_{001} \sim 7,2 \text{ \AA}$, quartzo (JCPDS 85-0798) $d_{011} \sim 3,33 \text{ \AA}$, feldspato ($d \sim 3,7 \text{ \AA}$) e hematita ($d \sim 2,45 \text{ \AA}$).

A bentonita purificada em água (Figura 16) (material correspondente à retirada dos primeiros 2/3 superiores do volume total) e a bentonita purificada em água segunda fase (Figura 17) apresentam argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo como fases cristalinas.

O difratograma da bentonita rosa tratada com cloreto de sódio, Figura 18, indica argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo como fases cristalinas.

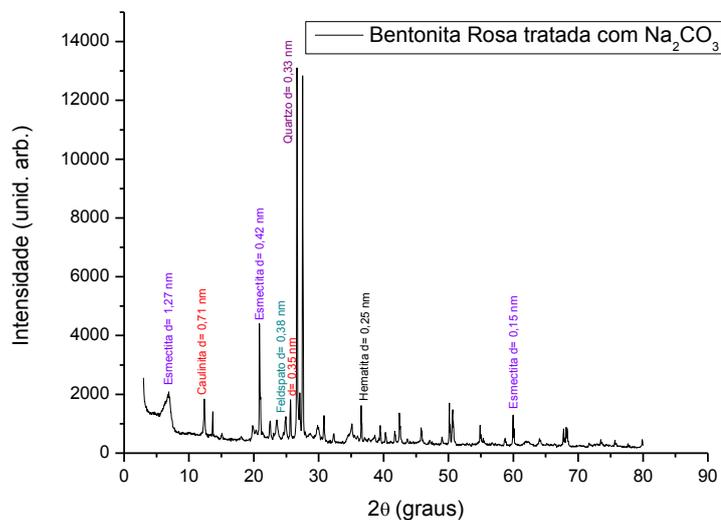
Figura 18 – Bentonita rosa tratada com cloreto de sódio.



Fonte: Própria, 2016.

O difratograma da bentonita rosa tratada com carbonato de sódio, Figura 19, indica minerais de argila, tais como esmectita (JCPDS 02-0008) devido $d_{001} \sim 15 \text{ \AA}$, além de um pico em torno $4,45 \text{ \AA}$, do pico em $1,49 \text{ \AA}$, referente à reflexão 060, indica ser uma esmectita do tipo montmorilonita. Foram observados caulinita (JCPDS 78-2110) $d_{001} \sim 7,2 \text{ \AA}$, quartzo (JCPDS 85- 0798) $d_{011} \sim 3,33 \text{ \AA}$, feldspato ($d \sim 3,7 \text{ \AA}$) e hematita ($d \sim 2,45 \text{ \AA}$)

Figura 19 – Bentonita rosa tratada com carbonato de sódio.



Fonte: Própria, 2016.

5.2.3 Análise em Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A Tabela 1 apresenta a distribuição de tamanho de partículas da bentonita rosa natural. As partículas apresentam diâmetro médio de 0,21 μm , sendo que 10% possuem diâmetro menor do que 0,586 μm , 50% encontram-se abaixo de 2,386 μm e 90% têm diâmetro menor do que 4,650 μm .

Tabela 2 – Distribuição do tamanho de partículas para bentonita rosa.

| Percentiles | |
|-------------|----------|
| %Tile | Size(nm) |
| 10,00 | 586,0 |
| 20,00 | 797,0 |
| 30,00 | 989,0 |
| 40,00 | 1946 |
| 50,00 | 2386 |
| 60,00 | 2572 |
| 70,00 | 2798 |
| 80,00 | 3370 |
| 90,00 | 4650 |
| 95,00 | 5460 |

Fonte: Própria, 2016.

O potencial Zeta medido para as partículas de bentonita rosa natural foi de -30,4 mv indica que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas negativamente se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação e isso vem a favorecer a adsorção de cátions.

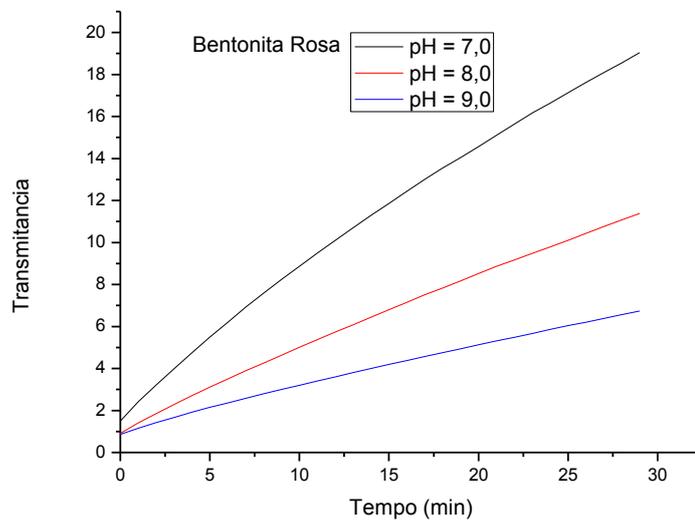
5.2.4 Estudo do pH

Estudos mostram que o pH é um fator que influencia notavelmente na carga superficial das partículas de argila. Se o pH do meio for maior que o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ} da aresta), então a dupla camada elétrica é negativa. Esta situação ocorre quando há excesso de OH^- , ou seja, pH alcalino, e nas arestas (TOMBÁ CZ, 2004) ocorrem as seguintes reações:



Os dados obtidos na Figura 20 estão de acordo com a literatura, o pH do ponto de carga zero da aresta (pH_{PCZ} da aresta) é em torno de oito, então em pH sete, as dispersões possuem uma transmitância maior, isto é, menos partículas dispersas em solução. Em pH nove, a transmitância diminui, indicando que há mais partículas dispersas, como a interação é eletrostática e as partículas possuem cargas elétricas iguais, tem-se o efeito repulsivo que impedem que estas entrem em contato.

Figura 20 - Transmitância da bentonita rosa purificada em água no decorrer do tempo variando o pH do meio.



Fonte: Própria, 2016.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As argilas estudadas foram submetidas a diferentes tipos de tratamentos com o objetivo de obter as melhores dispersões coloidais e assim produzir os hidrogéis em etapas futuras.

A estabilidade das dispersões de vermiculita foi estudada com medidas de absorvância em presença de polifosfato de sódio e água. A dispersão de vermiculita natural é mais estável quando tratada com polifosfato de sódio numa concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para a vermiculita tratada com HCl dispersa em diferentes concentrações de polifosfato de sódio a maior estabilidade é para vermiculita imersa em solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio.

Para a vermiculita tratada com carbonato de sódio dispersa em diferentes concentrações de polifosfato de sódio a maior estabilidade é para vermiculita imersa em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio. E à medida que aumenta a concentração de polifosfato de sódio há um ordenamento as lamelas da VMT gerando assim uma precipitação.

Então, o polifosfato tem papel forte no controle e minimização do ordenamento/empilhamento aleatório das partículas de argila.

Os ensaios iniciais realizados com a bentonita rosa de Pedra Lavrada permitiram concluir que esta argila possui capacidade de inchamento médio.

Os difratogramas das amostras de bentonita mostraram que há argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo como fases cristalinas.

O valor do potencial zeta para a bentonita rosa purificada em água sugere que se obtenham dispersões mais estáveis. Estas dispersões em diferentes pH e em uma solução de NaCl apresentaram o comportamento esperado como relatado na literatura.

7. PERSPECTIVAS

Para as argilas estudadas:

- ✓ Caracterizar química e estruturalmente através de Espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS) e por Difração de Raios X;
- ✓ Realizar ensaios tecnológicos, como inchamento (para vermiculita) e capacidade de troca catiônica;
- ✓ Estudar a estabilidade coloidal de bentonita na presença de polifosfato;
- ✓ Adotar a metodologia que foi aplicada neste trabalho nos estudos na área de reologia de argilas;
- ✓ Obter fases gel dos sistemas bentonita/polifosfato;
- ✓ Avaliar capacidade de liberação de fosfato em solução aquosa.

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.

A. Singh, D. J. Sarkar, A. K. Singh, R. Parsad, A. Kumar, and B. S. Parmar, “Studies on novel nanosuperabsorbent composites: Swelling behavior in different environments and effect on water absorption and retention properties of sandy loam soil and soil-less medium,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, no. 3, pp. 1448–1458, 2011.

BAILEY, SW; Structures of Layer Silicates. In: Brindley GW, Brown G, editors. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Monograph 5, Mineralogical Society, London, p. 1-12, 1980.

BARBOSA, E. M. C. Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal. P. 70. Dissertação (Mestrado). 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, p. 264-268, 2006.

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

BORSARI, F. Fertilizantes inteligentes: As novas tecnologias permitem o consumo dos nutrientes pelas plantas de forma gradativa, lenta e controlada. *Agro-DBO*. 20. jun.2013.

COELHO, A. C., SOUZA SANTOS, P., Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v. 30, n. 1, 2007.

DELAVI, G. G. D. Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com características químicas e de superfície, 2011.

FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., MARTINS, A. B., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., Análise de influência do tratamento de purificação no comportamento do inchamento de argilas em meios não aquosos. *Cerâmica*, v. 54, p. 77-78, 2008.

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

G. P. Asner, A. J. Elmore, L. P. Olander, R. E. Martin, and A. T. Harris, "GRAZING SYSTEMS, ECOSYSTEM RESPONSES, AND GLOBAL CHANGE," *Annual Review of Environment and Resources*, vol. 29, no. 1, pp. 261–299, Nov. 2004.

GRENNÉ-KELLY, R., The specific surface areas of montmorillonites. *Clay Minerals. Bull.*, v. 5, p. 392, 1964.

GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. 2. Ed. New York: McGraw-Hill. P.596, 1968.

HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. *Cerâmica*. v. 43, n. 7, p.157 –164, 1997.

HUNTER, R. J. *Introduction to modern colloid science*. New York: Oxford Science Publications, 1994.

J. XU, Y. Z. MENG, R. K. Y. LI, Y. XU, A. V. RAJULU. Preparation and Properties of Poly(vinylalcohol)–Vermiculite Nanocomposites. 2002.

K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, and S. Doroudiani, "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.

LI, J., Y. Li, and H. Dong, "Controlled Release of Herbicide Acetochlor from Clay/Carboxymethylcellulose Gel Formulations," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 4, pp. 1336–1342, Feb. 2008.

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. Rio de Janeiro, 2004, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

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.

MASSON, Nancy Cristina. Géis, vidros e compósitos de polifosfato de cálcio, de ferro (III) e mistos. Dissertação (Mestrado). P.124. Universidade Federal de Campinas, 1996.

MARTIN RT, Bailey SW, Eberl DD, Fanning DS, Guggenheim S, Kodama H, Pevear DR, Srodon J, Wicks FJ (1991) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised Classification of Clay Materials. *Clays clay miner.* 39: 333-335.

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.

MUKHERJEE, Swapna. *The Science Of Clays. Applications in Industry, Engineering and Environment.* India: Springer., 2013.

NELSON, R. D. *Handbook of powder technology: Dispersing powders in liquids.* v. 7. Amsterdam: Elsevier, 1995.

NETO, J. B. R. Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argilas. 1999. 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

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

OUHADIA, V. R., 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.

PEREIRA, P. M., LEMOS, V. P., RODRIGUES, E., FAIAL, K. C. F. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia. *Cerâmica* **59**, 2013.170-180.

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

SANTOS, P. de S.; *Tecnologia de Argilas*, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo (1992) 35.

SHOJI, S.; 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. 2010. P. 76. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SKOOG, A. D., WEST, D.M., HOLLER, F. J., CROUCH, R. S., Fundamentos de Química Analítica, Thonson, Learning, 2006. Tradução da 8ª ed. Norte Americana.

S. L. Pimm and P. Raven, “Extinction by numbers,” *Nature*, vol. 403, no. 6772, pp. 843–845, 2000.

SOUZA, P. S.; Tecnologia das Argilas, Ed. Da USP/ Edgard Blucher Ltda: São Paulo,1, 1975.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, v.1, 2^a ed., Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1989.

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

STEUDEL, A., BATENBURG, L.F., FISCHER, H.R., WEIDLER P.G., EMMERICH, K. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science* 44 (2009) 105–115.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A., Modificação química de argila: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 809-811, 2009.

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.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; Vermiculita, CETEM 2005, cap. 32, 680.

VALÁŠKOVÁ , Marta; MARTYNKOVÁ, Grażyna Simha .Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. Czech Republic, 2012.

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