



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

ÉDNA RAQUEL CLARINDO COSTA

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE INTERFACES ARGILAS-POLIFOSFATO

**CAMPINA GRANDE- PB
2016**

ÉDNA RAQUEL CLARINDO COSTA

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE INTERFACES ARGILAS-POLIFOSFATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Graduação em Química Industrial.

Área de concentração: QUÍMICA DO ESTADO CONDENSADO.

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.

C837e Costa, Édna Raquel Clarindo.
Estudo da interação entre interfaces argilas-polifosfato
[manuscrito] / Édna Raquel Clarindo Costa. - 2017.
66 p. : il. color.

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".

1. Fertilizantes inteligentes. 2. Argilas. 3. Estabilidade coloidal. I. Título.

21. ed. CDD 660

ÉDNA RAQUEL CLARINDO COSTA

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE INTERFACES ARGILAS-POLIFOSFATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Graduação em Química Industrial.

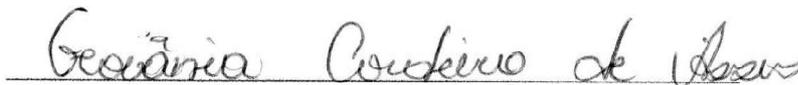
Área de concentração: QUÍMICA DO ESTADO CONDENSADO.

Aprovada em: 07/09/2017.

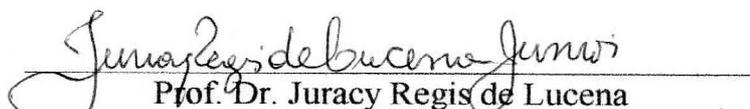
BANCA EXAMINADORA



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



MSc. Geovânia Cordeiro de Assis
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)



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

*Dedico este trabalho a Deus por toda força
e aos meus pais, Ivaneide e Gilberto,
por todo amor e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus, Todo Poderoso, por toda força que me fez chegar até aqui, por não me deixar desistir em meio a tantas dificuldades. Sou imensamente grata por toda proteção e livramento do Senhor com interseção da Virgem Maria. Graças e Louvores sejam dados a Ti, Senhor!

Em especial, aos meus queridos pais Ivaneide e Gilberto, por todo carinho, paciência e fortalecimento, por serem minha base e por acreditarem sempre que eu seria capaz. Amo-os muito!

Ao meu querido irmão Edson, minha cunhada Mayara e a João Paulo pelo carinho e compreensão quem sempre têm comigo.

Ao meu sobrinho amado Vinícius por ser essa luz e me mostrar por diversas vezes o sentido mais simples do que é ser forte.

A meu orientador, Dr. Rodrigo José de Oliveira, por toda oportunidade, apoio e orientação durante o período de pesquisa e na construção deste trabalho. Meu muito obrigada por todos seus ensinamentos!

A minha amiga e colega de classe, Rayssa Motta, por todo companheirismo, por sua amizade, seus conselhos, pelo apoio na construção deste trabalho e, principalmente, por não me deixar desistir. Agradeço muito!

Aos docentes da UEPB por todo conhecimento fornecido que levarei por toda a minha vida.

A minha turma de graduação 2012.1, Ana Paula, Elibe Souza, Fernanda Amorim, Gislayne Sabrina, Joanderson Aníbal e Katharina Sophia, pelo companheirismo durante o período de graduação, dentro e fora das salas.

Aos meus demais familiares e amigos (as) pelo incentivo e por todas as palavras de apoio e conforto.

A todos do grupo de pesquisa Físico-Química de Materiais pela companhia dentro do laboratório.

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.

Ao Prof. Dr. Juracy e a Msc. Geovânia Cordeiro de Assis, que compuseram a banca, 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 são a bentonita do tipo branca e a vermiculita, ambas encontradas na natureza. Este trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade coloidal de argilas na presença de polifosfatos, através da compreensão dos mecanismos de interação existentes. A bentonita foi submetida a tratamentos com água destilada e cloreto de sódio para redução de impurezas; ao ensaio tecnológico, Inchamento de Foster e caracterizada através de difratometria de raios-X, distribuição de tamanho médio de partículas e medida de potencial zeta. A vermiculita foi submetida a dois tratamentos diferentes, aquecimento a 900 °C e tratamento com carbonato de sódio, objetivando a esfoliação e sodificação da argila, respectivamente; também foi caracterizada através de difratometria de raios-X. Ambas as argilas foram dispersas em água destilada com a presença de polifosfato de sódio atuando como eletrólito modificando a força iônica do meio. As dispersões foram analisadas através de medidas da quantificação do espalhamento de luz causado pelas partículas, utilizando espectroscopia de absorção no UV-Vis. A estabilidade coloidal das dispersões é influenciada diretamente pela concentração de eletrólitos presentes. Uma força iônica baixa garante uma melhor estabilidade das mesmas, enquanto uma força iônica mais alta causa contração da dupla camada elétrica e conseqüente floculação das partículas.

Palavras-Chave: Fertilizantes inteligentes. Argilas. Estabilidade coloidal.

ABSTRACT

In the development of controlled release fertilizer (CRF), intelligent fertilizers, one of the challenges is a matter of materials with multiple actions, such as release of nutrients, pesticides, herbicides and fungicides. One of the vehicles used in CRFs is the hydrogel and the use of clays as reticular between polymer chains can prepare these new materials. As clays studied are a white bentonite and a vermiculite, both found in nature. This work aims to study the colloidal stability of clays in the presence of polyphosphates, through the understanding of existing interaction mechanisms. The bentonite was treated with distilled water and sodium chloride to reduce impurities; To the technological essay, Foster's swell, and characterized by X-ray diffraction, mean particle size distribution and zeta potential measurement. The vermiculite was submitted to two different treatments, at 900 ° C and treatment with sodium carbonate, aiming an exfoliation and sodification of the clay, respectively; It was also characterized by X-ray diffraction. Both as clays were dispersed in distilled water with a presence of sodium polyphosphate acting as electrolyte modifying an ionic strength of the medium. As dispersions were analyzed by measurements of the scattering of light caused by particles using UV-Vis absorption spectroscopy. The colloidal stability of the dispersions is influenced by the concentration of electrolytes present. A low forced force guarantees a better stability of the same, a strong and high force causes contraction of the electrical layer and consequence of the flocculation of the particles.

Keywords: Smart fertilizers. Clays. Colloidal stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1.	15
Figura 2 – Representação das folhas Tetraédricas a) e Octaédricas b) e dos arranjos de filossilicatos do tipo 1:1 (T-O) e 2:2 (T-O-T).	16
Figura 3 – Estrutura de duas lamelas de montmorilonita.	19
Figura 4 – Modelo da estrutura da vermiculita.	21
Figura 5 – Imagens de amostras de vermiculita (Santa Luzia, PB): (a) vermiculita natural; (b) vermiculita expandida.	23
Figura 6 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.	27
Figura 7 – Possíveis arranjos de partículas de suspensões argilomineral- água (A) Disperso-defloculado; (B) Disperso-floculado; (C) Agregado-defloculado e (D) Agregado-floculado.	28
Figura 8 – Tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita a) Interação face-face (FF); b) Aresta-aresta (EE) e c) Face-aresta (FE).	30
Figura 9 – Estrutura “ <i>House of Cards</i> ”.	31
Figura 10 – Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH.	32
Figura 11 – Tipos de interação entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão.	32
Figura 12 – Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica.	33
Figura 13 – Energia potencial de interação de duas partículas (repulsão eletrostática).	34
Figura 14 – Arranjo planar de polifosfato interligadas por cátions divalentes.	36
Figura 15 – Representação de uma sequência de cadeia de polifosfato segundo o modelo de bastões: n representa o número de unidades de ortofosfato do interior da cadeia, que pode ser variável dependendo do grau de polimerização. Nessa representação n é igual a 5.	37
Figura 16 – Difração de raios-X em estrutura cristalina.	40
Figura 17 – Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução.	42
Figura 18 – Padrões de DRX da bentonita natural.	49
Figura 19 – Padrões de DRX da bentonita tratada em água.	50
Figura 20 – Padrões de DRX da bentonita sódica.	50
Figura 21 – Inchamento da bentonita sódica (A) e inchamento da bentonita tratada em água (B).	51
Figura 22 – Curva de ln (transmitância) <i>versus</i> tempo de dispersões aquosas de bentonita (1% m/v) tratada em água com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.	54
Figura 23 – Curva de ln (transmitância) <i>versus</i> tempo de dispersões aquosas de bentonita (1% m/v) em cloreto de sódio com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.	54
Figura 24 – Padrões de DRX da vermiculita natural.	56
Figura 25 – Padrões de DRX da vermiculita aquecida a 900°C.	57
Figura 26 – Transmitância de dispersões de vermiculita natural em diferentes concentrações de polifosfato de sódio no decorrer do tempo.	58
Figura 27 – Transmitância de dispersões de vermiculita aquecida a 900 °C em diferentes concentrações de polifosfato de sódio no decorrer do tempo.	58
Figura 28 – Transmitância de dispersões de vermiculita sódica em diferentes concentrações de polifosfato de sódio no decorrer do tempo.	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 GERAL	13
2.2 ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1 ARGILAS.....	14
3.1.1 Bentonita	17
3.1.2 Vermiculita	20
3.1.2.1 Vermiculita expandida.....	22
3.1.3 Capacidade de troca catiônica das argilas (CTC)	23
3.1.4 Capacidade de inchamento	25
3.1.5 Propriedades coloidais do sistema argila-água	27
3.1.6 Interações entre partículas de argilas	30
3.1.7 Dupla camada elétrica e potencial zeta	32
3.2 FOSFATOS E POLIFOSFATOS.....	35
3.3 MATERIAIS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	37
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
3.4.1 Difractometria de Raios-X	39
3.4.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	41
3.4.3 Espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível	41
4 METODOLOGIA	44
4.1 BENTONITA	44
4.1.1 Materiais	44
4.1.2 Tratamento em água destilada	44
4.1.3 Tratamento com Cloreto de Sódio	45
4.1.4 Inchamento de Foster	45
4.1.5 Preparação das dispersões de bentonita a 1% m/v em água destilada	45
4.1.6 Preparação das dispersões de bentonita a 1% m/v em cloreto de sódio	46
4.1.7 Análises	46
4.2 VERMICULITA.....	46
4.2.1 Materiais	46
4.2.2 Tratamento térmico	47
4.2.3 Tratamento sódico	47
4.2.4 Preparação de dispersão de vermiculita a 3% m/v	47
4.2.5 Análises	48

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 BENTONITA	49
5.1.1 Análise Mineralógica por Difractometria de Raios-X	49
5.1.2 Inchamento de Foster	51
5.1.3 Análise em Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	52
5.1.4 Análise da estabilidade coloidal de dispersões aquosas de bentonita	53
5.2 VERMICULITA.....	56
5.2.1 Análise Mineralógica por Difractometria de Raios-X	56
5.2.2 Análise da estabilidade coloidal de dispersões aquosas de vermiculita.....	57
6 CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS	61

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. 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 *et. al.*, 2000). Como reflexo desta situação, nos últimos 40 anos houve um aumento no uso de fertilizantes (TILMAN, 2001) e na área plantada irrigada.

Fazer com que a quantidade de nutrientes disponíveis no solo por intermédio dos fertilizantes seja absorvida pelas plantas dentro de um determinado período de tempo, diminuir suas perdas por lixiviação, volatilização e adsorção, tem sido uma preocupação há décadas de técnicos e pesquisadores da cadeia de fertilizantes (BORSARI, 2013).

Neste ponto, o desenvolvimento de fertilizantes com liberação controlada (CRF), ou fertilizantes inteligentes, pode diminuir as perdas destes nutrientes consideravelmente, uma vez que sua cinética de liberação no solo pode ser ajustada à cinética de consumo pela planta.

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 *et. al.*, 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 e/ou retentor de umidade de solo 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.

Segundo REN *et. al.*, (2011), 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.

A existência de cargas elétricas nas superfícies das lamelas das argilas aumenta a hidrofilicidade dos hidrogéis, além de aumentar as transições de volume estimuladas por temperatura, pH, concentração de sal ou campo elétrico (REN *et. al.*, 2011).

No presente trabalho, investigou-se a estabilidade coloidal de argilas em meio aquoso modificando a força iônica da dispersão coloidal com adição de polifosfato de sódio e cloreto de sódio. O estudo experimental foi realizado a partir de medidas de transmitância das dispersões versus tempo.

Complementou-se o trabalho com a caracterização das argilas através de difratometria de raio-X, inchamento de Foster e distribuição do tamanho de partículas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar a estabilidade coloidal de argilas na presença de polifosfatos, através da compreensão dos mecanismos de interação existentes.

2.2 ESPECÍFICOS

- Estudar as características mineralógicas da Bentonita e Vermiculita;
- Estudar o efeito de tratamento químico/térmico nas características mineralógicas da Bentonita e Vermiculita;
- Avaliar a estabilidade coloidal do sistema Vermiculita – Polifosfato;
- Avaliar a estabilidade coloidal do sistema Bentonita – Polifosfato.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ARGILAS

Argilas são definidas como materiais de ocorrência natural, de textura terrosa e granulação fina que apresentam plasticidade variável quando misturadas com água. Surgem do intemperismo, da ação hidrotermal ou da deposição como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Para o mineralogista, argila designa um mineral ou mistura de minerais em que predominam os chamados argilominerais. Estes são silicatos hidroxilados hidratados de alumínio e/ou magnésio. As argilas ainda podem conter outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, calcita, feldspato, dolomita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos (FERREIRA; SILVA; DUARTE, 2014; OLIVEIRA, 2008).

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 . Três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos. Esses três oxigênios compartilhados ficam no mesmo plano, sendo referidos como basais. O quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar-se a outros elementos, sendo chamados de oxigênio apical. Contudo, todos os oxigênios apontam para a mesma direção, formando os planos basal e apical de oxigênios. Dependendo dessa amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode ser constituída de tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, os silicatos podem ser classificados em 6 classes distintas, como mostra a Tabela 1, conforme o arranjo dos tetraedros (OLIVEIRA, 2008).

Tabela 1 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 .

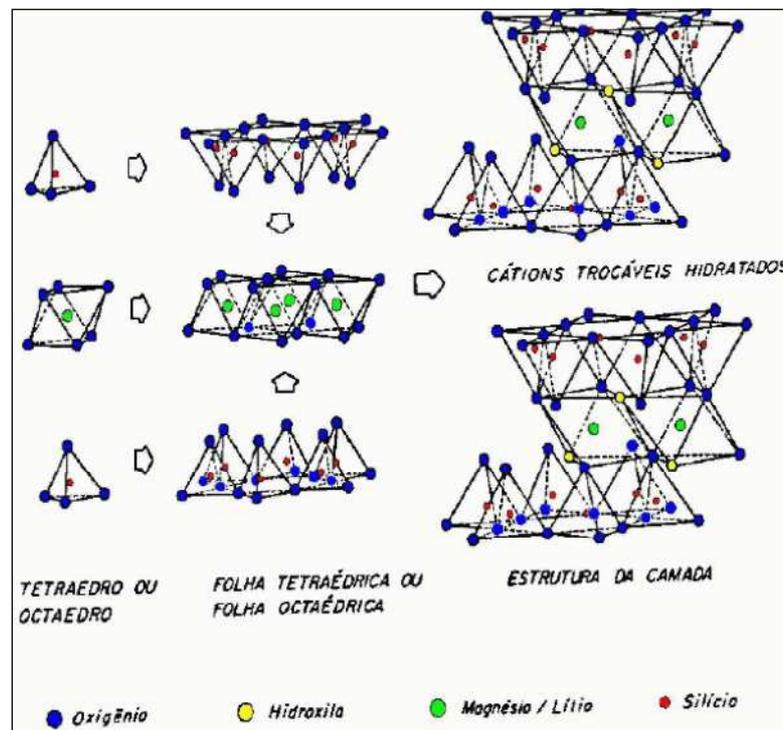
Classe	Arranjos dos tetraedros (SiO_4)
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Fonte: OLIVEIRA, 2008.

Os filossilicatos possuem como característica principal o 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 de silício e oxigênio (folha tetraédrica), e por octaedros de alumínio (ou magnésio), oxigênio e hidroxilas (folha octaédrica) (SPAZIANI, 2013). 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 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 (OLIVEIRA, 2008).

Figura 1– Ilustração da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1.



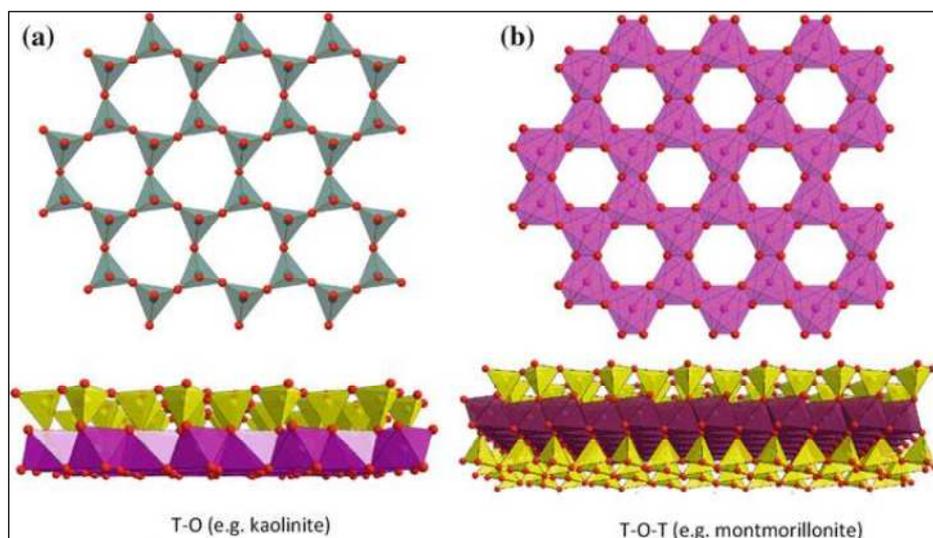
Fonte: SPAZIANI, 2013.

Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas conforme ilustra a Figura 1. De acordo com a valência do cátion, existem duas maneiras de preencher os sítios octaédricos. 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^{3+} , com coordenação octaédrica. Nesse caso, 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 (OLIVEIRA, 2008).

As folhas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais folhas) de varias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. 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. 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. A representação dos arranjos dos filossilicatos do tipo 1:1 e 2:1 é apresentada na Figura 2 (MUKHERJEE, 2013; OLIVEIRA, 2008; SPAZIANI, 2013).

Figura 2– Representação das folhas Tetraédricas a) e Octaédricas b) e dos arranjos de filossilicatos do tipo 1:1 (T-O) e 2:2 (T-O-T).



Fonte: BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012.

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 (OLIVEIRA, 2008).

As forças de Van der Waals 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, 2009). Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais (OLIVEIRA, 2008).

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 (BARBOSA, 2009).

Segundo Oliveira (2008), não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Além da composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais, outros fatores controlam as propriedades físicas, químicas e tecnológicas das argilas, como: 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.

3.1.1 Bentonita

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetctítico) e impurezas minerais (quartzo, caulinita, etc) e orgânicas (ácidos húmicos), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (SILVA *et al.*, 2013; ROSS; SHANNON, 1926, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008).

O termo *Bentonita* foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Estado de Wyoming –EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (DARLEY; GRAY, 1988, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008).

No Brasil é comum o uso dos termos “bentonita” e “bentonítico” para materiais argilosos esmetctíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou à

composição mineralógica. Por outro lado, o 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 das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais (naturais) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade (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, Sossego e Pedra Lavrada, todas situadas na PB. O beneficiamento é feito nos municípios de Boa Vista, Campina Grande, Pocinhos e Soledade.

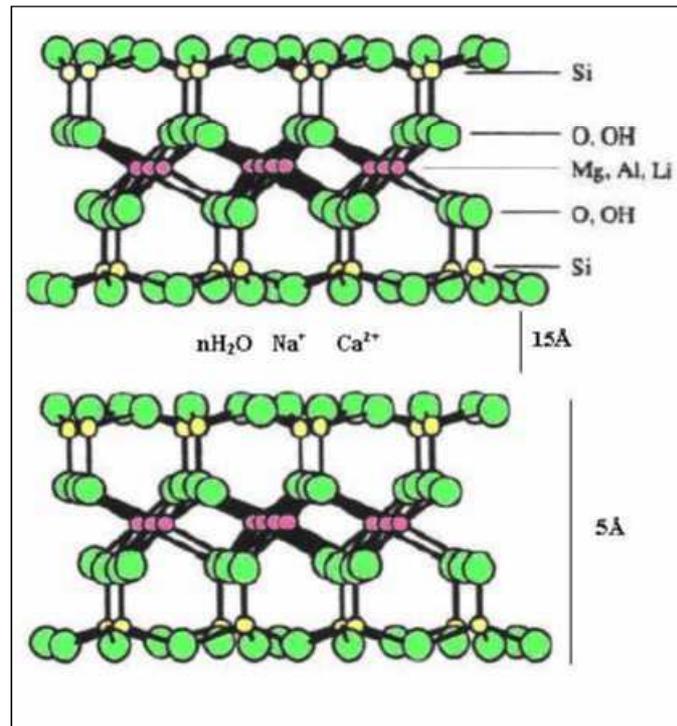
Os depósitos de argilas de Boa Vista – PB estão localizados em minas denominadas de Lages, Bravo, Juá e Canudos, e as argilas naturais são identificadas de acordo com suas cores características: verde azeitona como verde-lodo, vermelha arroxeadada como chocolate e creme como bofe. É observada uma grande variedade de cores, com argilas de tonalidades rósea, verde, vermelha, creme, amarela, cinza e chocolate. Normalmente, ocorre interestratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caulinita) (BARBOSA, 2009; DANTAS *et al.*, 1984, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008).

Segundo os dados fornecidos pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), do total produzido de bentonita bruta no ano de 2013, foi informada pelas empresas a destinação de 100%. A distribuição foi a seguinte: beneficiamento da bentonita bruta (60,1%), fundição (14,8%), extração de petróleo/gás e outros minerais (13,4%), graxas e lubrificantes (7,4%), refratários (2,5%), construção civis (1,0%) e cosméticos (0,8%). O estado da Paraíba foi o principal destino do mineral bruto (79,3%), além dos estados de São Paulo (12,5%), Minas Gerais (4,6%), Rio Grande do Sul (1,7%) e Santa Catarina (1,4%).

Montmorilonita (também denominada de esmectita) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}-(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de

oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada. A Figura 3 apresenta a estrutura de duas lamelas de montmorilonita (PAIVA *et al.*, 2007, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008).

Figura 3 – Estrutura de duas lamelas de montmorilonita.



Fonte: ARSHAK *et al.*, 2004, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008.

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 (PAIVA *et al.*, 2007, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008). O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (SILVA; FERREIRA, 2008).

A origem natural, o baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), alto poder de inchamento (até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å), alta área de superfície (até 800 m²/g), alto poder de adsorção, capacidade de troca catiônica - CTC (na faixa de 60 a 170 meq/100g), tixotropia, 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 pelletização de minérios de ferro e manganês, como dessecante, impermeabilizante de barragens, etc (MELO; COSTA; PASKOCIMAS, 2010; MENEZES *et al.*, 2008; SMITH *et al.*, 1990, *apud* SILVA, 2010).

3.1.2 Vermiculita

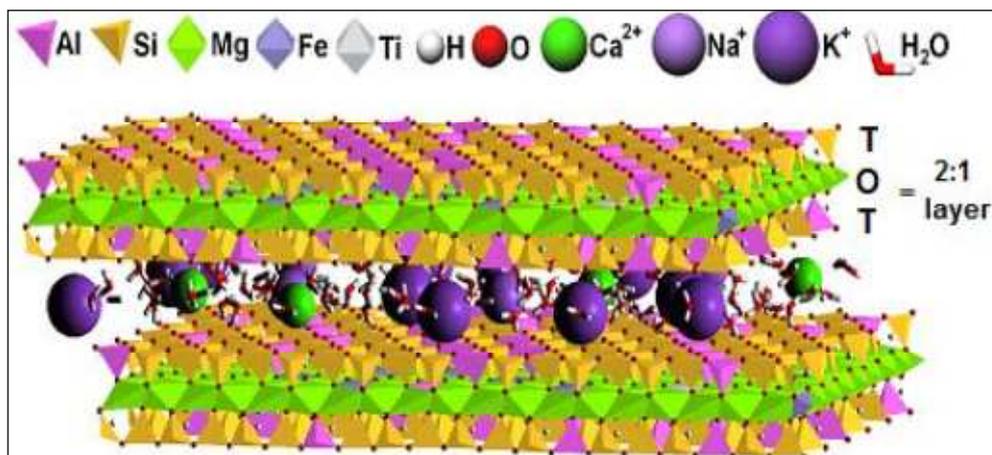
A vermiculita, (Mg, Fe)₃[(Si, Al)₄O₁₀][OH]₂4H₂O, um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos. O seu nome é derivado do latim *vermiculus*, que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material se expande sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante aos vermes (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

Segundo os dados fornecidos pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial. No ano de 2013, os Estados de Goiás (85,5%), Pernambuco (4,2%), Paraíba (7,8%) e Bahia (2,5%) foram responsáveis pela produção de 68.014 toneladas de vermiculita beneficiada.

A vermiculita, particularmente, é um mineral hidratado, que pode resultar da alteração de uma mica, mais comumente a biotita. Os minerais comumente associados à vermiculita são: a biotita, hidrobiotita, piroxenita, apatita, anfibólio, sienito, serpentinito, flogopita, diopsídio, clorita, amianto, talco e minerais argilosos. Quimicamente, a sua composição é rica em óxidos. Suas características físicas são as mesmas das micas, no que se refere à clivagem típica, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém sem elasticidade. Suas cores variam do bronze ao amarelo-amarronzado, com brilho perolado típico (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas. Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si^{4+} e Al^{3+} , eventualmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos, e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} , eventualmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma trioctaédrica) ou somente dois terços delas podem estar preenchidos (formas dioctaédricas). O modelo da estrutura da vermiculita é apresentado na Figura 4 (AGUIAR; NOVAES, 2002; MUÑOZ; CASTELLÓ, 2003).

Figura 4 – Modelo da estrutura da vermiculita.



Fonte: VALÁŠKOVÁ; MARTYNKOVÁ, 2012.

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

O valor comercial da vermiculita está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo seu elevado índice de expansão. Essas moléculas de água, quando aquecidas de forma rápida, a temperaturas elevadas, transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral. Esse processo, chamado de expansão térmica, confere ao produto final múltiplas aplicações industriais. Na forma expandida, a vermiculita é quimicamente ativa,

biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa), fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 150 meq/100 g. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

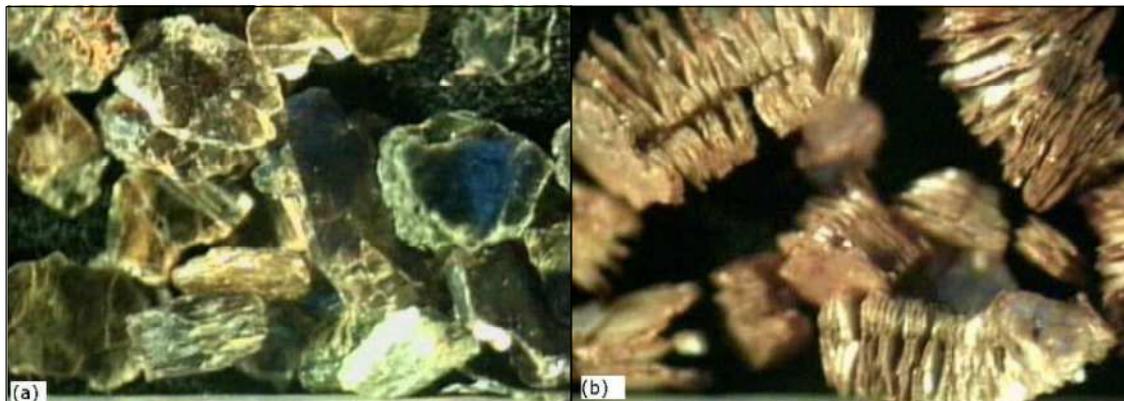
3.1.2.1 Vermiculita expandida

As vermiculitas podem ser “esfoliadas” ou expandidas por tratamento térmico e métodos químicos. O teor de água, o tipo de cátions intercalares e as interstratificações da vermiculita são fatores que influenciam muito na sua esfoliação (MARCOS *et al.*, 2009).

Segundo Marcos *et al.* (2009), o estado de hidratação da vermiculita é definido pelo número de camadas de água no espaço interlamelar, tais como zero, um e dois estados de hidratação da camada de água (0, 1 e 2-WLHS, respectivamente) (WLHS = Estado da hidratação da camada de água).

A vermiculita quando aquecida lentamente, desidrata-se ocasionando a contração da sua estrutura. Mas, estudos mostram que ela possui uma particularidade, quando aquecida de forma rápida, entre 800-1000 °C a água presente entre as lamelas se transforma rapidamente em vapor e a pressão gerada faz com que as lamelas se expandam em ângulos retos, proporcionando um aprisionamento de ar entre as palhetas e um aumento de volume de cerca de 10 a 20 vezes, podendo atingir 30 vezes. O objetivo do processo consiste em remover a água estrutural associada ao mineral, no menor intervalo de tempo possível, com o melhor rendimento do processo. Esse fenômeno é chamado de esfoliação ou expansão, fazendo com que a vermiculita aquecida tenha baixa densidade, valores elevados de área superficial específica, porosidade, carga superficial (negativa) e elevada capacidade de troca catiônica. Além de conferir aos produtos resistência ao fogo, propriedades isolantes térmicas e acústicas, adesão, resistência à formação de rachaduras e enrugamentos, esterilidade e também elevada absorção de líquidos, devido à sua porosidade também elevada. As Figuras 5 (a) e (b) são imagens de vermiculita natural e expandida, respectivamente (FRANÇA; LUZ, 2002; UGARTE, 2005b; UGARTE, 2006).

Figura 5– Imagens de amostras de vermiculita (Santa Luzia, PB): (a) vermiculita natural; (b) vermiculita expandida.



Fonte: UGARTE, 2008.

A retirada da água até 150 °C é reversível e não causa esfoliação, podendo ser reabsorvida a partir da umidade do meio ambiente sem prejudicar suas propriedades piroexpansíveis. A água intercamada, que é removida em torno de 260 °C, é a responsável pela esfoliação da vermiculita. A água proveniente dos grupos hidroxilas é removida a partir de 800°C de forma irreversível, o que contribui para alterações físicas e mecânicas da vermiculita esfoliada (SANTOS, 1975, *apud* ARAUJO, 2009; UGARTE, 2005b).

Se a vermiculita passa por um aquecimento gradual até cerca de 300 °C e depois é submetida repentinamente, a alta temperatura, ela não exibe mais a propriedade de expandir-se macroscopicamente. Isto ocorre porque as moléculas de água, que deveriam se transformar em vapor e pressionar as lamelas do mineral foram retiradas do espaço intercamada pelo aquecimento gradual (BARSHAD, 1948, *apud* ARAUJO, 2009).

Segundo Ugarte (2008), vermiculita pura expande até 30 ou 40 vezes o seu volume original, no entanto a vermiculita comercializada na forma natural expande, em média, de 8 a 12 vezes. É possível que fatores ligados a esta ocorrência sejam impurezas, assim como as características físico-químicas, principalmente a quantidade de moléculas de água livre ligadas à estrutura cristalina. A densidade aparente da vermiculita é reduzida de 640-960 kg/m³ para 56-192 kg/m³, quando se obtém um produto expandido com 90% em volume de ar aprisionado. A forma expandida ou esfoliada representa sua principal aplicação industrial.

3.1.3 Capacidade de troca catiônica das argilas (CTC)

Os minerais sofrem várias modificações estruturais durante o processo de intemperismo que provocam o aparecimento de cargas negativas em suas superfícies. Essas

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 (OLIVEIRA, 2008; SPAZIANI, 2013).

Para compensar essas cargas negativas, os argilominerais possuem íons fixados em sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina, cujo número está diretamente relacionado com a densidade de carga na argila, que podem ser trocados por outros íons presentes em uma solução circundante através de reações químicas, sem que haja qualquer alteração estrutural no retículo cristalino. Essa característica é denominada capacidade de troca catiônica e é caracterizada por uma difusão de duplo sentido, segundo o qual cada equivalente de um íon adsorvido pelo argilomineral provoca a liberação de um equivalente de cátion anteriormente fixado (CAGLAR *et al.*, 2009; SILVA, 2010).

A facilidade dessa reação depende do tipo do cátion, do seu estado de hidratação, de sua dimensão, da sua carga e da composição química/mineralógica da argila. 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 (DELAVI, 2011; OLIVEIRA, 2008).

No caso de cátions monovalentes, a seletividade segue a seguinte sequência: $\text{H}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Para cátions bivalentes a sequência é a seguinte: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (OLIVEIRA, 2008).

Naturalmente, os cátions presentes em solução (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) são hidratados, quando eles se aproximam da superfície de carga oposta da partícula, eles removem a atmosfera de hidratação. Quanto maior o raio de hidratação de um cátion, maior o número de moléculas de água que o circunda, e com isso, maior o impedimento para que este seja adsorvido (DELAVI, 2011).

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. A troca catiônica ocorre por difusão, sendo o fluxo de difusão dependente da concentração de íons e da dimensão dos espaços interlamelares presentes na estrutura da argila (DELAVI, 2011).

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).

A presença dos cátions de sódio no meio interlamelar também costuma favorecer o processo de troca catiônica, pois trata-se de um íon com menor número de oxidação e, com isso, menor força de ligação e maior poder de hidratação (SOUZA SANTOS, 1989, *apud* SILVA, 2010).

A CTC é geralmente expressa em meq/100 g (miliequivalentes do cátion por gramas de argila) (SPAZIANI, 2013). 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 (OLIVEIRA, 2008).

3.1.4 Capacidade de inchamento

As moléculas de água tem grande afinidade pelo espaço interlamelar das partículas de argila. Quando a argila é colocada em uma atmosfera úmida, as moléculas de água tendem a penetrar nos espaços interlamelares, fazendo com as lamelas se afastem umas das outras, criando espaços para essas moléculas se acomodarem (SPAZIANI, 2013).

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 (SPAZIANI, 2013).

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). 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 (SPAZIANI, 2013).

Em argilas como vermiculita e mica que possuem densidade de carga superior a das montmorilonitas a intercalação é significativamente mais difícil quando comparadas a essas últimas (SPAZIANI, 2013).

Cada forma de inchaço é controlada por um tipo de força e para caracterizar o inchamento 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 2 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5 mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8 mL/g como inchamento “alto” (BERGAYA *et al.*, 2006).

As bentonitas podem ser classificadas em bentonitas que incham (expansíveis) e as que não incham (não expansíveis). Ambas são constituídas pelo argilomineral montmorilonita, diferindo-se nos cátions trocáveis.

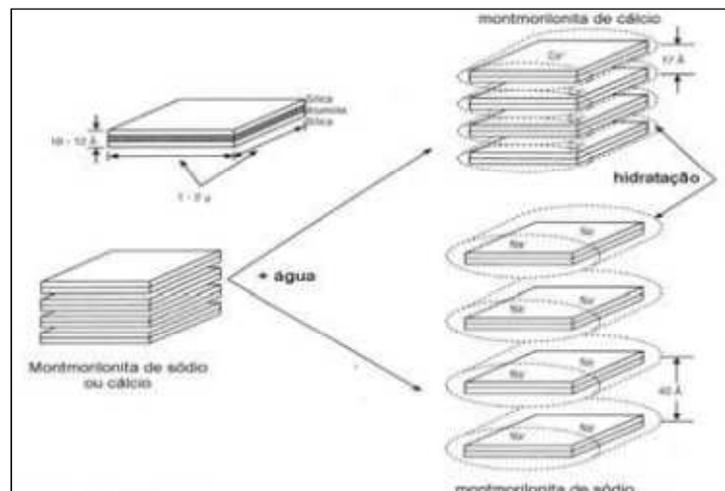
As bentonitas que incham cujo cátion geralmente adsorvido é o sódio, quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas o correspondente a uma monocamada em torno de cada partícula. No entanto, em um meio aquoso, este tipo de bentonita adsorve continuamente água (podendo atingir até 20 vezes seu volume inicial) a menos que fique confinada em um espaço limitado ou a quantidade de água disponível seja insuficiente. Isto deve-se ao fato de que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Essa adsorção contínua de água provoca um desfolhamento individualizado das partículas até a completa dispersão na água (LIU, 2010; SILVA, 2010; SILVA; FERREIRA, 2008).

Essa capacidade de inchamento 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 (SILVA, 2010).

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, as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa, o inchamento é pequeno e as partículas se sedimentam rapidamente (BARBOSA, 2009).

A diferença entre bentonita sódica e cálcica está representada na Figura 6.

Figura 6 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.



Fonte: LUMMUS, 1986, *apud* SILVA; FERREIRA, 2008.

3.1.5 Propriedades coloidais do sistema argila-água

Pode-se definir suspensão coloidal como sendo uma dispersão de uma fase sólida, constituída de partículas com dimensões no intervalo de 1 nm a 1 μm , em um meio líquido contínuo (NETO, 1999). As partículas formam uma dispersão coloidal estável, ou é coagulada (desestabilizada por sais), floculada (desestabilizada por polímeros) ou espessada formando um gel (ABEND; LAGALY, 2000).

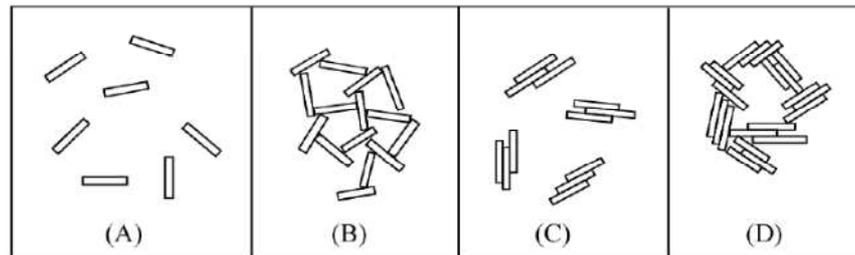
Os sistemas coloidais cerâmicos são definidos como hidrofóbicos, ou seja, são sistemas bifásicos onde a fase sólida dispersa (argilomineral) é insolúvel no líquido dispersante (água). Desta maneira, nota-se o aparecimento de descontinuidade de fase e de uma interface sólido-líquido bem definida. Devido ao grau de subdivisão de suas partículas, a fase dispersa se caracteriza por apresentar uma elevada superfície específica. Assim, pode-se

dizer que as propriedades de um sistema coloidal como um todo são governadas pelos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido, ou seja, por propriedades de superfície (DELAVI, 2011).

A estabilidade de uma suspensão é mantida quando se instaura a 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 (DELAVI, 2011).

As partículas de argilominerais podem existir em quatro diferentes estados: disperso-defloculado, disperso-floculado, agregado-defloculado e agregado-floculado, conforme a Figura 7 (SHIROMA, 2012).

Figura 7 – Possíveis arranjos de partículas de suspensões argilomineral- água (A) Disperso-defloculado; (B) Disperso-floculado; (C) Agregado-defloculado e (D) Agregado-floculado.



Fonte: Adaptado de SHIROMA, 2012.

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 de partículas retendo a fase líquida no seu interior (DELAVI, 2011).

Segundo Delavi (2011), 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) desorção 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.

Segundo Hunter (1994), como as partículas de uma suspensão coloidal de argila estão sujeitas a ocorrência de colisões entre si devido ao movimento browniano, as partículas estão sujeitas a dois tipos de interação simultaneamente: (1) forças de atração de Van der Waals, (2) forças de ordem repulsivas. Em oposição às forças atrativas, se manifestam as forças repulsivas, que podem ser de dois tipos:

- Forças de ordem eletrostática: devido à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de toda partícula coloidal de argila. A presença da dupla camada iônica em torno das partículas impede que estas entrem em contato, devido ao efeito repulsivo que se gera quando da sobreposição da parte difusa de suas duplas camadas, que possuem carga elétrica de mesmo sinal.
- 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 tem-se 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.

Dispersões coloidais de bentonita são obtidas apenas na presença de quantidades suficiente de íons de sódio, pelo menos, quantidades correspondentes à capacidade de troca catiônica. Dispersão ótima é atingida quando todo cálcio (e outros íons metálicos di- e trivalente) são removidos. Isso não requer apenas de troca de cátions, mas também a decomposição e a separação de minerais misturados, em particular carbonatos e óxidos de ferro, materiais de cimentação como sílica e substâncias húmicas. Carbonatos são decompostos por ácidos, óxidos de ferro são reduzidos com ditionito e dissolvido por complexação com íons citrato. Minerais como fosfatos, sulfatos e silicatos, que atuam como uma fonte de íons de cálcio, devem ser separados por fracionamento (ABEND; LAGALY, 2000).

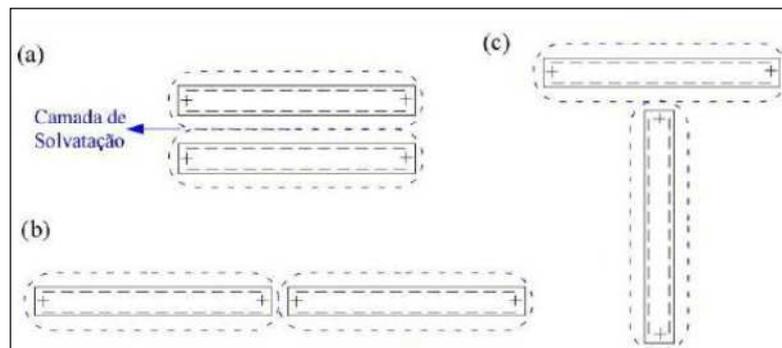
3.1.6 Interações entre partículas de argilas

De acordo com Souza Santos (2002), as partículas de esmectitas possuem um caráter bipolar, com cargas negativas localizadas no plano de maior dimensão (face) e cargas positivas na região de menor dimensão (aresta). Ainda segundo o autor, existem três formas de interação entre duas partículas coloidais de argilominerais:

- Interação entre as faces maiores (*face-to-face* – FF);
- Interação entre as faces menores (*edge-to-edge*– EE);
- Interação face maior – face menor (*face-to-edge* – FE ou EF).

Nos casos a) e b), a interação predominante é entre as duas camadas iônicas difusas; no caso de c), a interação é predominantemente eletrostática devido as camadas difusas possuírem cargas opostas. Os três tipos de interações estão esquematizados na Figura 8. Van Olphen (1963) destaca ainda que as forças de Van der Waals que mantêm as interações possuem diferentes energias para os três casos, uma vez que a diferença geométrica deve ser considerada na somatória de todos os pares de átomos que compõem as placas.

Figura 8 – Tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita a) Interação face-face (FF); b) Aresta-aresta (EE) e c) Face-aresta (FE).



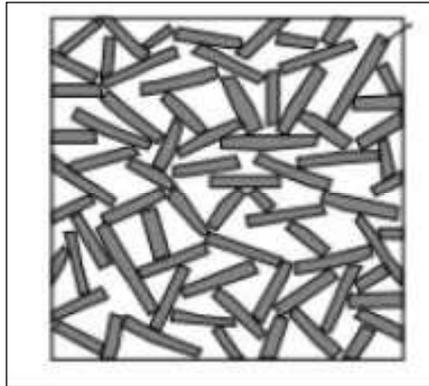
Fonte: Adaptado SOUZA SANTOS, 2002.

Segundo Van Olphen (1963) e Souza Santos (2002), no caso de as partículas serem muito anisométricas (placas largas e fibras longas e finas) como em dispersões diluídas de argila do tipo montmorilonita sódica (1 a 3% em massa), estas podem flocular em associações EE e EF dentro de todo o volume da suspensão, promovendo o fenômeno de gelificação que prende todo o líquido nos vazios.

A estrutura do gel se assemelha a uma casa feita com cartas de baralho (*house of cards*), representado na Figura9, sendo uma estrutura frágil, com baixo valor de índice de

empacotamento e metaestável, que pode ser destruída por agitação e que volta ao seu estado original quando o sistema é deixado em repouso – trata-se de uma transformação isotérmica sol-gel reversível. Vários autores associam essa transformação à tixotropia (NETO, 1999; VAN OLPHEN, 1963).

Figura 9 – Estrutura “*House of Cards*”.



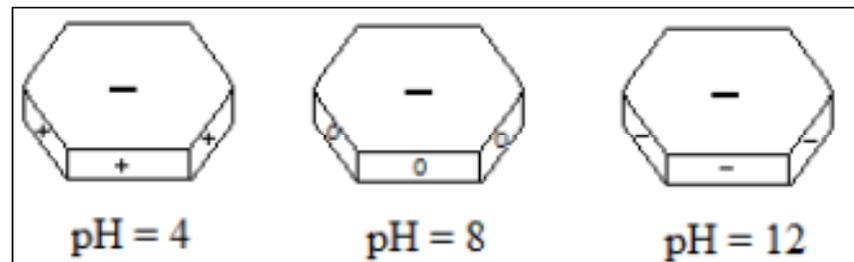
Fonte: NELSON, 2011.

Segundo Van Olphen (1963), podem ocorrer casos em que se formam associações FF simultaneamente às duas citadas acima. A associação FF origina flocos maiores e de maior espessura, enquanto a FE e EE geram uma estrutura tridimensional e volumosa de *house of cards*, onde o líquido fica retido nos interstícios entre as partículas. Apesar de os três tipos de associação gerarem modos de floculação, somente FE e EE originam flocos propriamente ditos. As partículas na associação FF se agregam, mas não chegam a formar flocos.

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. Já nas arestas, tem-se uma superfície de aluminossilicato fraturada, onde a carga superficial é fortemente dependente do pH da suspensão (DELAVI, 2011; TOMBÁ CZ; SZEKERES, 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 as arestas da partícula sejam carregadas 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 é mostrado na Figura 10 (DELAVI, 2011).

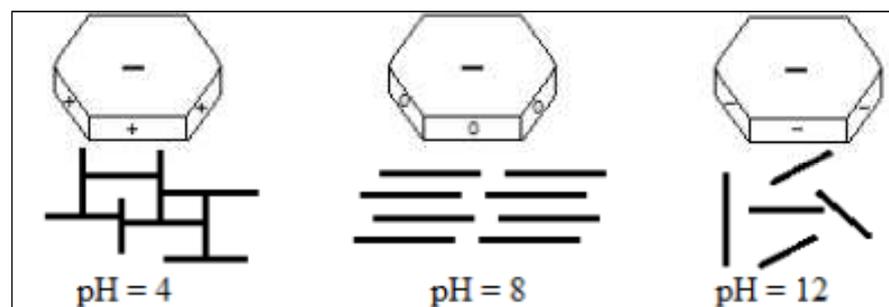
Figura 10 – Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH.



Fonte: 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 a estrutura *house of cards*, conforme mostra a Figura 11 (NETO, 1999).

Figura 11 – Tipos de interação entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão.

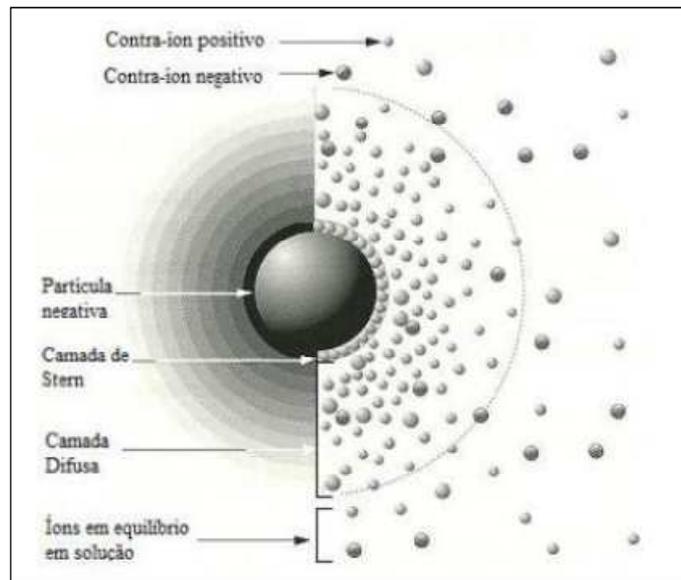


Fonte: DELAVI, 2011.

3.1.7 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 12 (DELAVI, 2011).

Figura 12 – Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptada 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_0) para o denominado potencial de Stern (ψ_δ). 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 Gouy-Chapman (DELAVI, 2011).

Uma observação citada por Van Olphen (1963) é que a camada difusa não somente é constituída de um excesso de íons de sinal oposto, mas há simultaneamente uma deficiência de íons de mesmo sinal nas vizinhanças da superfície eletrostaticamente repelidos pelas partículas. Na Figura 12, é esquematicamente representada a distribuição de íons positivos e negativos nas proximidades de uma superfície carregada negativamente.

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 (SPAZIANI, 2013).

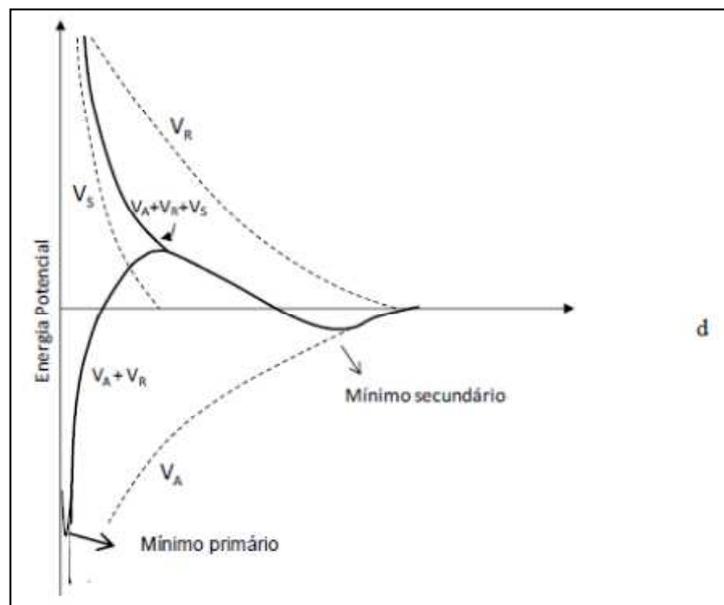
Uma suspensão é estável termodinamicamente quando o valor da energia potencial de interação entre as partículas, V_T , é negativo. V_T é a resultante da soma da energia de atração,

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 13 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. 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 (HOTZA, 1997).

Figura 13 – Energia potencial de interação de duas partículas (repulsão eletrostática).



Fonte: Adaptada DELAVI, 2011.

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 (MASSON, 1996).

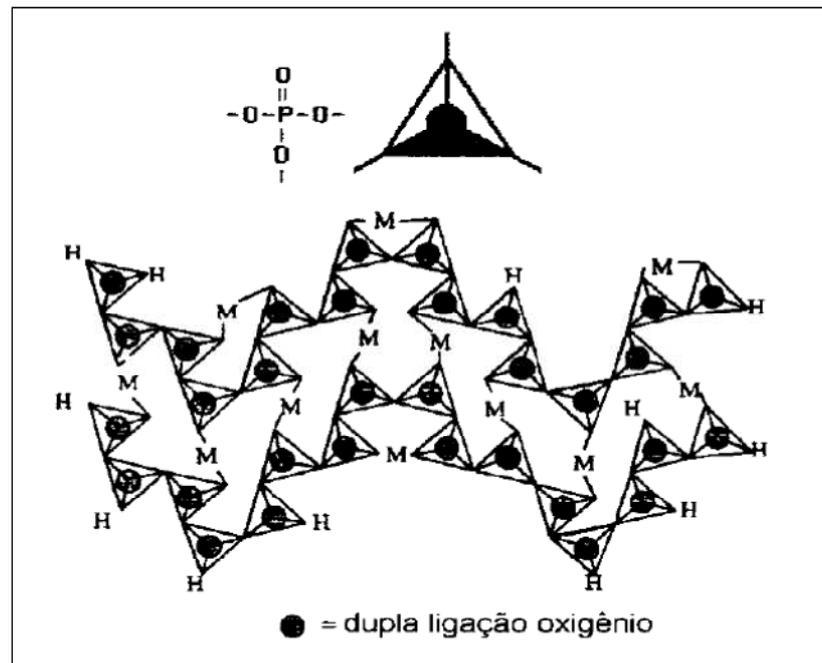
Segundo Galembeck *et al.* (1996), *apud* Masson (1996), entre os compostos inorgânicos comuns e de fácil obtenção, as propriedades dos fosfatos são únicas. São encontrados em grande quantidade na natureza, tanto na forma de minerais como na de biomateriais. Fosfatos são excelentes fontes de materiais inorgânicos em função de algumas características pouco comuns como, por exemplo:

- a) Existem na forma de monômeros, oligômeros e polímeros de cadeias abertas ou fechadas;
- b) Formam uma variedade de sólidos cristalinos, de sólidos vítreos resistentes à cristalização e de géis;
- c) São constituintes de organismos vivos, sendo desprovidos de toxicidade intrínseca;
- d) Seu descarte pode ser feito com pequenas restrições no próprio solo, exceto no caso de fosfatos de metais pesados, e
- e) São de fácil reciclagem devido à sua utilidade como fertilizantes.

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 à 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 14 é uma representação mais provável dos tetraedros de fosfatos interconectados por cátions divalentes (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 (MASSON, 1996).

Figura 14 – Arranjo planar de polifosfato interligadas por cátions divalentes.



Fonte: Adaptada de MASSON, 1996.

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 constituem uma classe de polímeros (destacando-se alguns oligômeros) inorgânicos que em solução conservam suas propriedades poliméricas. Em soluções aquosas essas substâncias apresentam-se como poli-íons estáveis cuja velocidade de hidrólise é baixa, comparável à degradação solvolítica de muitos polímeros orgânicos (LIMA *et al.*, 2010).

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 (MASSON, 1996).

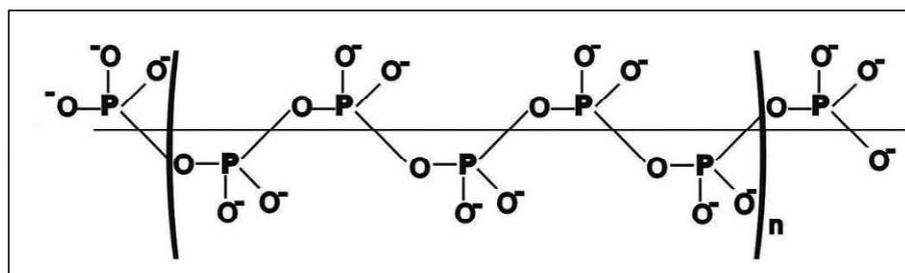
Ainda segundo Masson (1996), a existência de cadeias poliméricas em sistemas com polidispersão de ânions, como no caso dos polifosfatos, pode justificar a formação de vidros e géis. A formação de cristais ocorre quando há predominância de uma ou poucas espécies iônicas e as condições da solução (solvente, temperatura) permitem a mobilidade dos íons até os núcleos do crescimento.

O polifosfato de sódio vítreo, uma mistura de cadeias lineares de diferentes tamanhos, é conhecido como sal de Graham, em homenagem a Thomas Graham, que o sintetizou pela primeira vez em 1833. Essa substância é obtida pelo resfriamento rápido de NaH_2PO_4 ,

Na_2HPO_4 ou uma mistura dos dois, fundidos entre 600 e 800 °C, e possui a fórmula geral $\text{Na}_n+2\text{P}_n \text{O}_{3n+1}$. O grau de polimerização, n (número médio de átomos de fósforo por cadeia), é usado na caracterização deste vidro. O grau de polimerização do polifosfato de sódio depende das suas condições de obtenção: tempo e temperatura de aquecimento, além da pressão de vapor da água durante a fusão. Produtos comerciais apresentam comumente grau de polimerização entre 5 e 25, porém pode-se obter sais em laboratório com até 300 átomos de fósforo por cadeia. O produto comercial vendido por fornecedores nacionais (Synth, Nuclear) é conhecido como hexametáfosfato de sódio vítreo, porém esse termo é empregado incorretamente. O nome hexametáfosfato de sódio se aplica a uma cadeia cíclica com seis átomos de fósforo, mas o produto comercial consiste principalmente de cadeias lineares, contendo também fosfatos cíclicos, pirofosfato e ortofosfato, que somam menos de 3% da massa total (LIMA *et al.*, 2010).

Estudo realizado no início da década de 50 com soluções aquosas do sal de Graham por medidas de viscosidade intrínseca, espalhamento de luz e ultracentrifugação permitiu concluir que as soluções aquosas do sal são constituídas de poliânions lineares. A Figura 15 representa o modelo de bastões, omitindo a representação dos íons sódio presentes na solução (LIMA *et al.*, 2010).

Figura 15 – Representação de uma sequência de cadeia de polifosfato segundo o modelo de bastões: n representa o número de unidades de ortofosfato do interior da cadeia, que pode ser variável dependendo do grau de polimerização. Nessa representação n é igual a 5.



Fonte: Adaptada de LIMA *et al.*, 2010.

3.3 MATERIAIS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Fazer com que a quantidade de nutrientes disponíveis no solo por intermédio dos fertilizantes seja absorvida pelas plantas dentro de um determinado período de tempo, diminuir suas perdas por lixiviação, volatilização e adsorção, tem sido uma preocupação há décadas de técnicos e pesquisadores da cadeia de fertilizantes (BORSARI, 2013).

Tecnologias promissoras na efetividade nutricional vegetal estão sendo produzidas dentro do conceito dos “fertilizantes inteligentes”, permitindo uma liberação lenta e ou controlada. O termo fertilizante de liberação controlada (*Controlled Release Fertilizer* - CRF) é aplicado quando os fatores que dominam a taxa, o padrão e a duração da liberação são bem conhecidos no tempo. O termo fertilizante de liberação lenta (*Slow Release Fertilizer* - SRF) é aplicado onde o padrão de liberação é dependente do solo e das condições climáticas, não podendo ser previsto no tempo (BORSARI, 2013).

Fertilizantes de liberação controlada melhoram a absorção de nutrientes pelas plantas através da sincronização de liberação (de preferência sigmoidal) de elementos essenciais e reduzem significativamente as eventuais perdas, particularmente do nitrato por lixiviação e perdas por volatilização de amônia. Isso reduz substancialmente o risco de poluição ambiental (BORSARI, 2013).

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 e/ou retentor de umidade de solo 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.

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 *et. al.*, 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. Em geral, estes hidrogéis são formados pela polimerização de

polímeros não-iônicos, como o PNIPAM, na presença de argila exfoliada em meio aquoso (HARAGUCHI *et al.*, 2005).

A existência de cargas elétricas nas superfícies das lamelas das argilas aumenta a hidrofilicidade dos hidrogéis, além de aumentar as transições de volume estimuladas por temperatura, pH, concentração de sal ou campo (REN *et al.*, 2011). Estas cargas, em geral, são fornecidas pelas lamelas da argila, mas também é possível obter hidrogéis polieletrólitos utilizando polímeros iônicos juntamente com argilas exfoliadas, gerando hidrogéis com até 99 % em massa de água, como no caso da interação entre montmorilonita e polietilenoimina. Estes são chamados hidrogéis anfotéricos (LVOV *et al.*, 1996).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

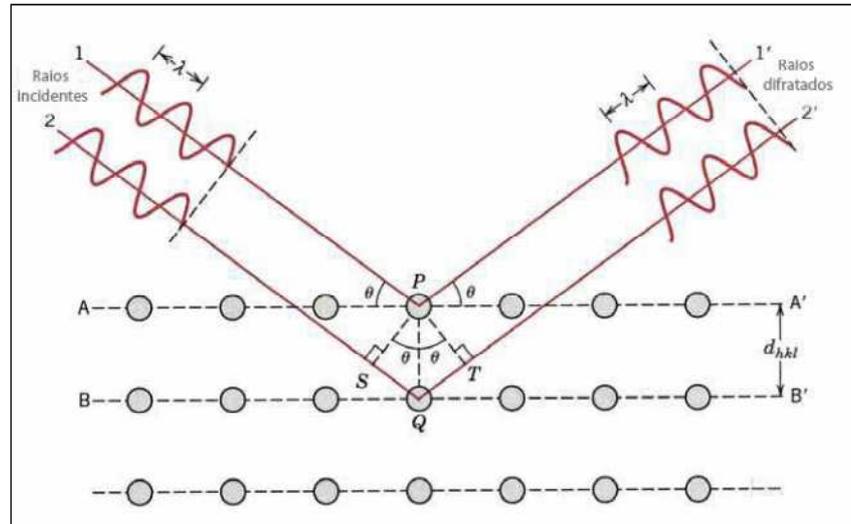
3.4.1 Difractometria de Raios-X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difratometria 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 (ALBERS *et al.*, 2002).

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 (ALBERS *et al.*, 2002; SILVA, 2010).

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 16) (SILVA, 2010).

Figura 16 – 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; 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. Assim, a técnica de DRX permite uma rápida identificação e classificação experimental dos principais grupos existentes (SOUZA SANTOS, 1989, *apud* SILVA, 2010).

Características como a rapidez e a não destruição das amostras tornam a difração de raios-X uma técnica versátil na caracterização de outros diversos materiais, limitando-se apenas quanto a materiais pouco ou não-cristalinos (ALBERS *et al.*, 2002).

3.4.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS), às vezes chamado de espalhamento de luz quase elástico (QELS), é uma técnica não invasiva e bem estabelecida de medição do tamanho e da distribuição do tamanho de moléculas e partículas, normalmente na região dos submicrométricos e com a tecnologia mais recente, menores do que 1 nm (MALVERN, 2016).

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 (MALVERN, 2016).

A análise do tamanho de partícula tem papel importante na caracterização de uma argila, visto que tem relação direta com a composição mineralógica, fator variável de acordo com as condições e períodos de formação do material; já nas aplicações tecnológicas os testes de distribuição do tamanho de partículas realizados nos sedimentos argilosos possibilitam uma homogeneização do material que acarreta em melhor qualidade e valor agregado do produto final (SILVA, 2010).

A fração argila está associada às partículas com tamanho inferior a 2 μm , tamanho característico dos argilominerais, sendo a fração com maior tamanho de partículas, geralmente, formada por componentes denominados impurezas, como quartzo (areias e siltes), feldspatos, carbonatos e matéria orgânica (VIEIRA *et al.*, 2005, *apud* SILVA, 2010).

3.4.3 Espectrometria de absorção eletrônica na região do UV-visível

Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Podemos classificar os métodos espectroscópicos de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios g, os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelha (IV), microondas e radiofrequência (RF) (SKOOG, 2006).

Os tipos de interação mais interessantes em espectroscopia envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas. Outros tipos de interações, como a

reflexão, refração, espalhamento elástico, interferência e difração, são frequentemente mais relacionados com alterações das propriedades globais dos materiais do que com os níveis energéticos de moléculas ou átomos específicos (SKOOG, 2006).

Quando a amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer. Por exemplo, a radiação pode ser espalhada ou refletida. O que é importante para nós é que uma parte da radiação incidente pode ser absorvida e promover algumas das espécies do analito para um estado excitado (SKOOG, 2006).

Na espectroscopia de absorção, medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra.

Uma maneira prática de se avaliar a quantidade de partículas dispersas é através da quantificação do espalhamento de luz causado por estas partículas, utilizando espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Na Figura 17 está esquematizada a atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.

Figura 17 – Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução.



Fonte: Adaptada SKOOG, 2006.

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 absorvância, a é 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.

As dispersões coloidais normalmente não possuem tendência à separação de fases, no entanto, com o tempo, pode ocorrer a aglomeração das partículas e, consequentemente, sedimentação. Vários fatores influenciam a estabilidade das dispersões coloidais como, por exemplo, a adsorção de moléculas ativas à superfície das partículas e a presença de tensoativos adsorvidos. Uma forma de avaliação da estabilidade das dispersões de argila é com base na variação de transmitância das dispersões em um intervalo de tempo. Uma maior variação de transmitância indica uma maior rapidez de sedimentação das partículas, com base na quantidade de centros absorventes da dispersão analisada.

4 METODOLOGIA

4.1 BENTONITA

4.1.1 Materiais

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

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

Fonte: Própria, 2016.

4.1.2 Tratamento em água destilada

A bentonita 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 lavagem da argila natural, objetivando a eliminação de minerais acessórios e partículas de argilas não dispersas.

4.1.3 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 $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (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 troca catiônica, substituindo os cátions do espaço interlamelar por cátions Na^{+} e assim transformá-la em bentonita sódica.

4.1.4 Inchamento de Foster

Em uma proveta graduada de 100 mL, previamente avolumada com água destilada foi adicionado 1,0 g de bentonita tratada em água destilada 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. O procedimento foi repetido para a bentonita sódica.

4.1.5 Preparação das dispersões de bentonita a 1% m/v em água destilada

Foram pesados 0,05 g de amostras de bentonita tratada em água destilada e dispersas em 4,0 mL de água destilada que foi submetida à agitação vigorosa por 10 minutos e deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o pH da dispersão foi ajustado para em torno de 5,5 e submetido a agitação por 10 minutos. Logo após, foi adicionado 1,0 mL de uma solução de polifosfato de sódio com concentração correspondente a 10% m/v da dispersão. A dispersão foi então submetida à agitação por 30 minutos e deixada em repouso por 24 horas. Esse procedimento foi repetido para concentrações de polifosfato de sódio correspondentes a 5%; 3%; 1%; 0,5% e 0,1% m/v da dispersão.

A mesma metodologia foi adotada para sistemas com ausência de polifosfato de sódio e assim avaliar a interação do mesmo com as interfaces da argila.

4.1.6 Preparação das dispersões de bentonita a 1% m/v em cloreto de sódio

A bentonita foi dispersa em uma solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e seguiu a metodologia descrita para a preparação das dispersões de bentonita a 1% m/v em água destilada.

As soluções de polifosfato de sódio foram preparadas em soluções de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e foram adotadas as mesmas concentrações da preparação anterior.

4.1.7 Análises

As medidas de DRX da bentonita natural, tratada em água destilada, tratada 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 30° , 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 tratada em água foi determinada através de espalhamento de luz dinâmico (DLS) em um Nanotrak Wave da marca Microtrac. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Produtos Farmacêuticos (UEPB).

A análise da estabilidade coloidal das dispersões aquosas de bentonita com diferentes concentrações de polifosfatos de sódio foi realizada através de medidas de transmitância 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. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA).

4.2 VERMICULITA

4.2.1 Materiais

A vermiculita (VMT) utilizada neste trabalho foi adquirida da Sigma-Aldrich, submetida a um tempo 5 minutos de moagem em almofariz Retsch R 200 no laboratório pertencente ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA).

Os reagentes utilizados nos procedimentos adiante estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes utilizados.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	P.A.	Vetec
Etanol	C ₂ H ₆ O	95%	Neon
Polifosfato de sódio	Na(PO ₃) _n	P.A.	Aldrich

Fonte: Própria, 2016.

4.2.2 Tratamento térmico

Amostras de vermiculita na forma de pó foram precisamente pesadas, posteriormente foram aquecidas abruptamente em um forno de mufla a 900 °C durante cinco minutos. Dois minutos foram ajustados para que a temperatura atinja o equilíbrio e três minutos enquanto o tempo de espera.

4.2.3 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.

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

Foram pesados 1,0 g de vermiculita em pó, 1,0 g de vermiculita tratada termicamente a 900°C, 1,0 g de vermiculita tratada com carbonato de sódio. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de polifosfato de sódio 0,5 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 $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.5 Análises

As medidas de DRX da vermiculita natural na forma de pó (VMT) e tratada termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (VMT-900) 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 40° , 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 análise da estabilidade coloidal das dispersões aquosas de vermiculita natural, da tratada a 900°C e da tratada com carbonato de sódio foram realizadas através de medidas de transmitância 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. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA).

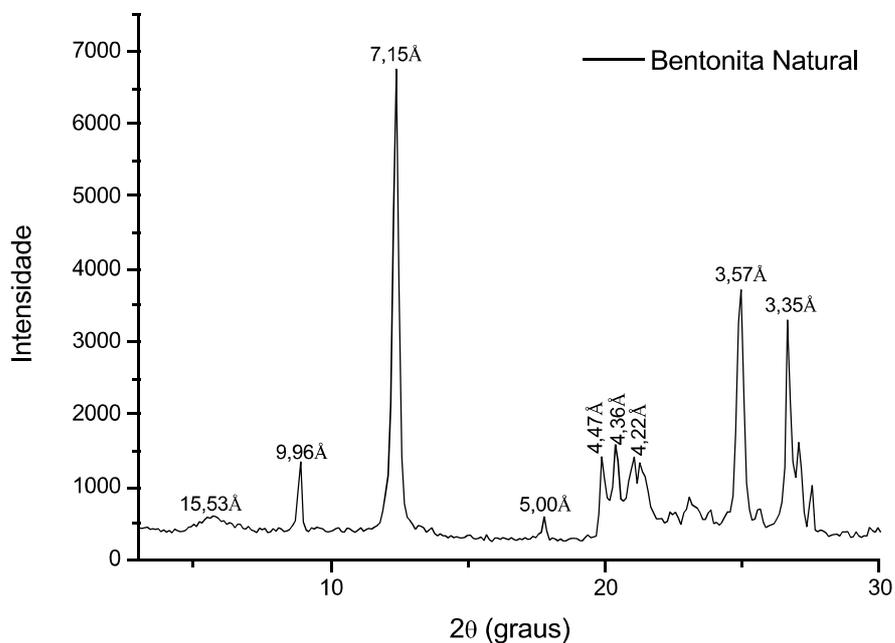
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 BENTONITA

5.1.1 Análise Mineralógica por Difratometria de Raios-X

Os padrões de DRX da bentonita natural são apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Padrões de DRX da bentonita natural.



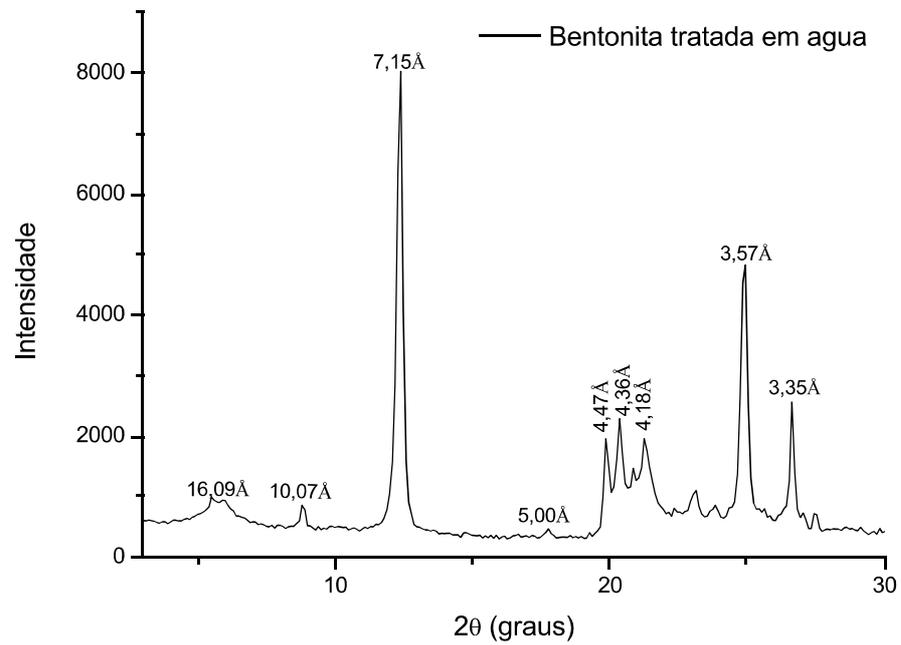
Fonte: Própria, 2016.

Os padrões de DRX da bentonita natural indicaram a presença do argilomineral montmorilonita. A distância interplanar basal (d_{001}) de 15,53 Å indica o espaçamento sensível à hidratação entre camadas. O espaçamento d de 9,96 Å é característico da montmorilonita desidratada (VELDE, 1992). O espaçamento d de 5,00 Å também é característico desse argilomineral.

Também foi observado nos padrões de DRX da bentonita natural apresentados na Figura 18 o argilomineral caulinita, caracterizado pela distância interplanar de 7,15 Å e pico secundário 3,57 Å, e o mineral quartzo caracterizado pelas distâncias de 4,22 Å e 3,35 Å.

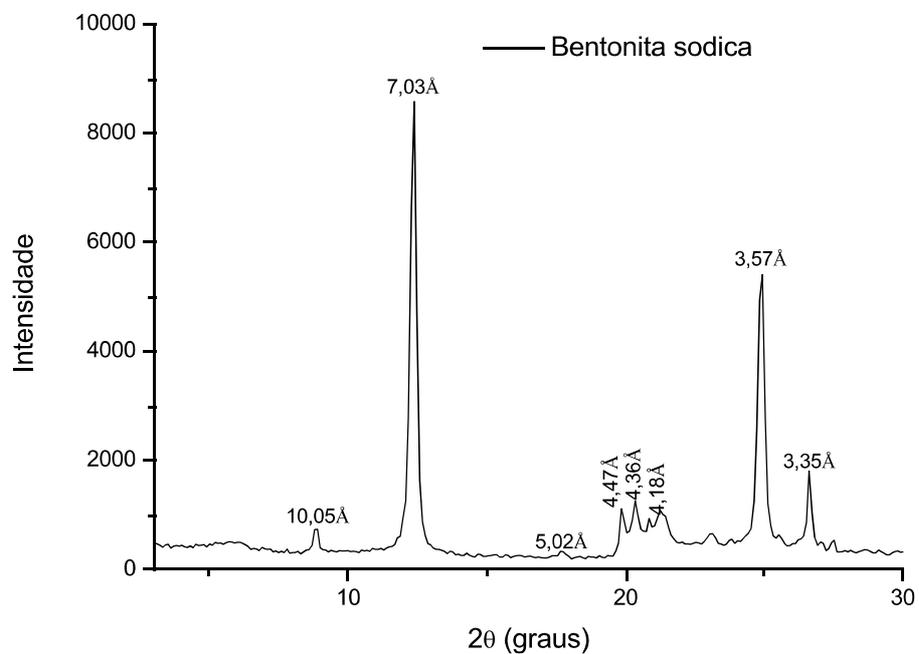
Os padrões de DRX da bentonita tratada em água e com cloreto de sódio são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 – Padrões de DRX da bentonita tratada em água.



Fonte: Própria, 2016.

Figura 20 – Padrões de DRX da bentonita sódica.



Fonte: Própria, 2016.

Nos padrões de DRX da bentonita tratada em água (Figura 19) observa-se que o espaçamento basal d referente à fase desidratada sofre uma diminuição na intensidade relativa

em relação à fase hidratada, aumentando o espaçamento d característico da fase hidratada (16,09 Å) deslocando-o para esquerda e promovendo o alargamento dessa reflexão.

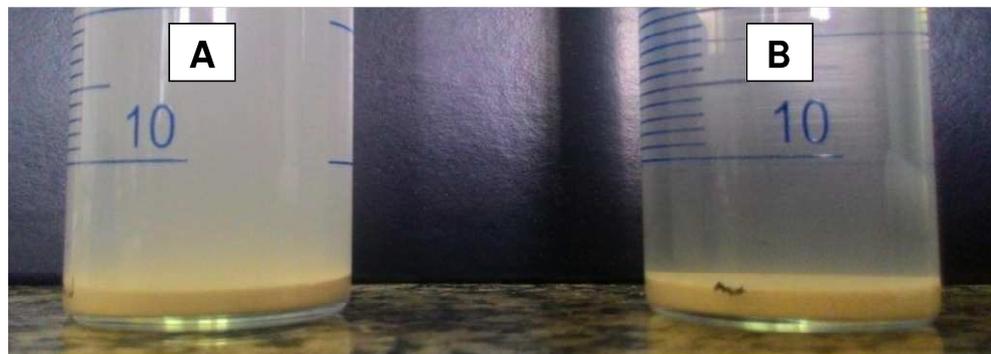
O espaçamento da fase hidratada quase desaparece após o tratamento com cloreto de sódio indicando que a estrutura de empacotamento das lamelas está desordenada (esfoliada), conforme mostrado na Figura 20.

O tratamento com água e com cloreto de sódio não foi suficiente para separar o argilomineral de interesse (montmorilonita) das impurezas. É eficaz na remoção de parte do quartzo, visto que houve uma diminuição na intensidade relativa do mesmo ($d = 3,57$ Å) em relação à caulinita ($d = 7,15$ Å) após os dois tratamentos.

5.1.2 Inchamento de Foster

Segundo Souza Santos (1989) o inchamento é atribuído à hidratação dos cátions interlamelares e comprova o predomínio da fase montmorilonita na composição da argila. O Índice de Inchamento de Foster para a bentonita tratada em água e para bentonita sódica está ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Inchamento da bentonita sódica (A) e inchamento da bentonita tratada em água (B).



Fonte: Própria, 2017.

O resultado apresentado para ambas às amostras foi de 2,0 mL/g de argila. Segundo BERGAYA *et al.* (2006), este valor é considerado como “não inchamento” devido a forte presença da caulinita na composição da argila em estudo.

A caulinita é um filossilicato formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros (Al_2OH_6), ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio comum, dando uma estrutura fortemente polar. Na estrutura os átomos de alumínio estão posicionados nos centros

dos octaedros e, nos vértices, estão posicionados os grupamentos hidroxila. Somente 2/3 dos octaedros são ocupados e os octaedros são ligados pelas arestas. Na estrutura da sílica, os átomos de silício estão posicionados nos centros dos tetraedros, nos quais os vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Devido à forma com que os tetraedros são coordenados uns aos outros, cria-se um “buraco” na lamela que expõe a hidroxila interna para eventuais reações. Os íons de alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas para neutralizar as cargas residuais dos silicatos, deste modo, praticamente não ocorrem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, sendo eletricamente neutra (DELAVI, 2011). Não é usual referir-se ao grupo da caulinita como sendo um grupo que apresenta “basal expansível” (COELHO *et al.*, 2007).

5.1.3 Análise em Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A Tabela 4 apresenta a distribuição de tamanho de partículas da bentonita natural. As partículas apresentam diâmetro médio de 1,436 μm , sendo que 10% possuem diâmetro menor do que 0,400 μm , 50% encontram-se abaixo de 0,974 μm e 80% têm diâmetro menor do que 1,620 μm .

Tabela 4 – Distribuição do tamanho de partículas para bentonita natural.

% Título	Tamanho (nm)
10,00	400,0
20,00	531,0
30,00	723,0
40,00	863,0
50,00	974,0
60,00	1099
70,00	1286
80,00	1620
90,00	3750
95,00	5130

Fonte: Própria, 2016.

O potencial Zeta medido para as partículas de bentonita natural foi de -25,4 mV indicando que a suspensão é coloidalmente instável, pois as partículas tendem à agregação, deixando menor turbidez na fase líquida.

5.1.4 Análise da estabilidade coloidal de dispersões aquosas de bentonita

O comportamento coloidal de dispersões de montmorilonita é influenciado simultaneamente pelo pH e conteúdo de eletrólitos em meio aquoso. O pH do meio aquoso têm dois papéis específicos: um é o aumento da afinidade de íons H^+ para neutralizar as cargas permanentes negativas dominantes da dupla camada elétrica sobre as faces, e a outra é fornecer espécies químicas (H^+ e OH^-) às arestas em que a dependência do pH forma uma dupla camada elétrica oculta (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

Embora a carga global de partícula seja sempre negativa, carga positiva e negativa em partes da superfície de argilas podem existir simultaneamente em condições ácidas ($pH < pH_{pcz,aresta}$). As cargas positivas podem desenvolver-se apenas sobre os sítios Al-OH nos locais de aresta em pH ácido, no entanto, as interações entre E-F não ocorre em baixa força iônica por causa do campo eletrostático negativo que emana da superfície das partículas cobrindo a dupla camada elétrica positiva das arestas resultando em interações F-F que ocorre entre as duas camadas iônicas difusas. Naturalmente as camadas não podem se tocar devido à camada de água de solvatação e os cátions superficiais (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

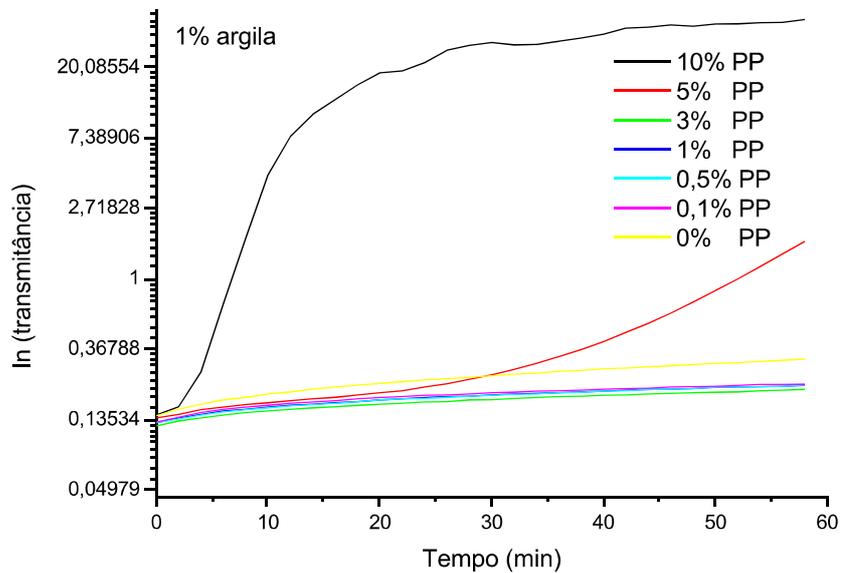
O desenvolvimento das cargas da aresta resulta das seguintes reações químicas:



Em princípio, as arestas carregadas positivamente podem interagir com superfícies negativas abaixo do $pH \sim 6,5$, no entanto, a interação aresta-face (E-F) não ocorre com força iônica baixa por causa do spillover do campo eletrostático negativo que emana a partir da face da lamela de montmorilonita (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004). Assim, foram utilizados o polifosfato de sódio e o cloreto de sódio para atuarem como eletrólitos, modificando a força iônica do meio.

A análise da estabilidade coloidal das dispersões aquosas de bentonita tratada em água com diferentes concentrações de polifosfato de sódio é apresentada na Figura 22, através da curva de \ln (transmitância) *versus* tempo.

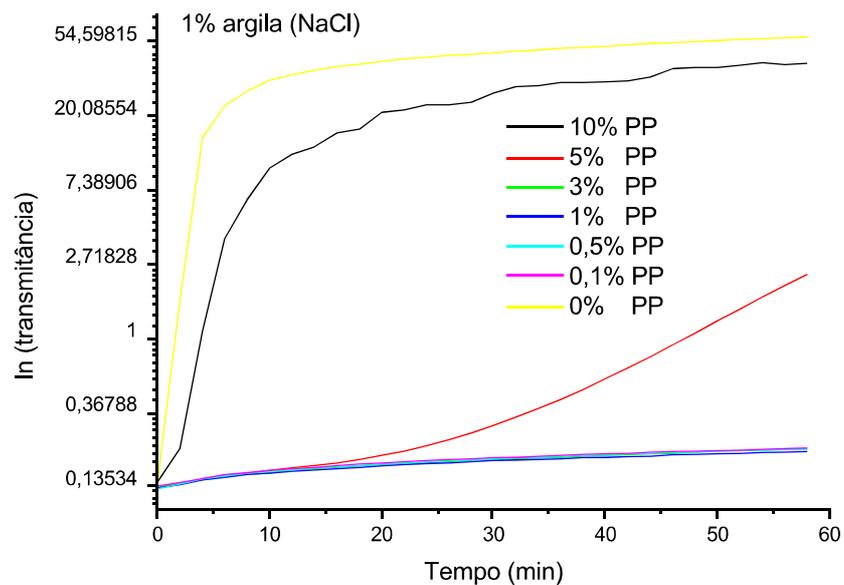
Figura 22 – Curva de \ln (transmitância) *versus* tempo de dispersões aquosas de bentonita (1% m/v) tratada em água com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.



Fonte: Própria, 2016.

A análise da estabilidade coloidal das dispersões aquosas de bentonita em cloreto de sódio com diferentes concentrações de polifosfato de sódio é apresentada na Figura 23, através da curva de \ln (transmitância) *versus* tempo.

Figura 23 – Curva de \ln (transmitância) *versus* tempo de dispersões aquosas de bentonita (1% m/v) em cloreto de sódio com diferentes concentrações de polifosfato de sódio.



Fonte: Própria, 2016.

Partículas altamente carregadas formam suspensão estável em baixa força iônica (TOMBÁCZ; SZEKERES, 2004). Esse comportamento foi observado para os sistemas com concentrações de polifosfato de sódio até 3% m/v, na ausência e presença do cloreto de sódio.

Com uma força iônica mais baixa, a geração de cargas positivas nas arestas das lamelas de bentonita poderia compensar em grande parte a carga negativa da superfície quando o pH da suspensão diminui. No entanto, a contribuição dessas cargas da aresta para a carga superficial total pode não ser suficiente para atingir um valor positivo. A dupla camada negativa que se estende do plano basal das superfícies é derramada sobre a região das arestas cobrindo a dupla camada positiva. Assim, a interação é repulsiva do tipo F-F (BAIK; LEE, 2010).

Com o aumento da concentração de polifosfato de sódio para 5% m/v, as dispersões de bentonita começam a apresentar uma maior variação de transmitância. Esse comportamento é evidenciado nas dispersões com concentrações de polifosfato de sódio de 10% m/v.

Um aumento da força iônica devido à elevada concentração de polifosfato de sódio nas dispersões pode causar uma contração da camada dupla elétrica, diminuição do potencial de superfície (e potencial zeta), assim as forças de Van der Waals vence o poder repulsivo entre duas superfícies das lamelas e, finalmente, ocorre à floculação das lamelas, o que concorda com a teoria de camada dupla elétrica (edl) (BAIK; LEE, 2010).

Para a dispersão de bentonita em cloreto de sódio com 0% de polifosfato de sódio a sedimentação ocorre rapidamente indicada pela variação da transmitância (Figura 23). Segundo Delavi (2011), adição em excesso de eletrólito 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 passa ao estado de floculação, devido ao excesso desses íons. Assim, a defloculação possui um ponto máximo que, quando ultrapassado, torna a suspensão novamente instável.

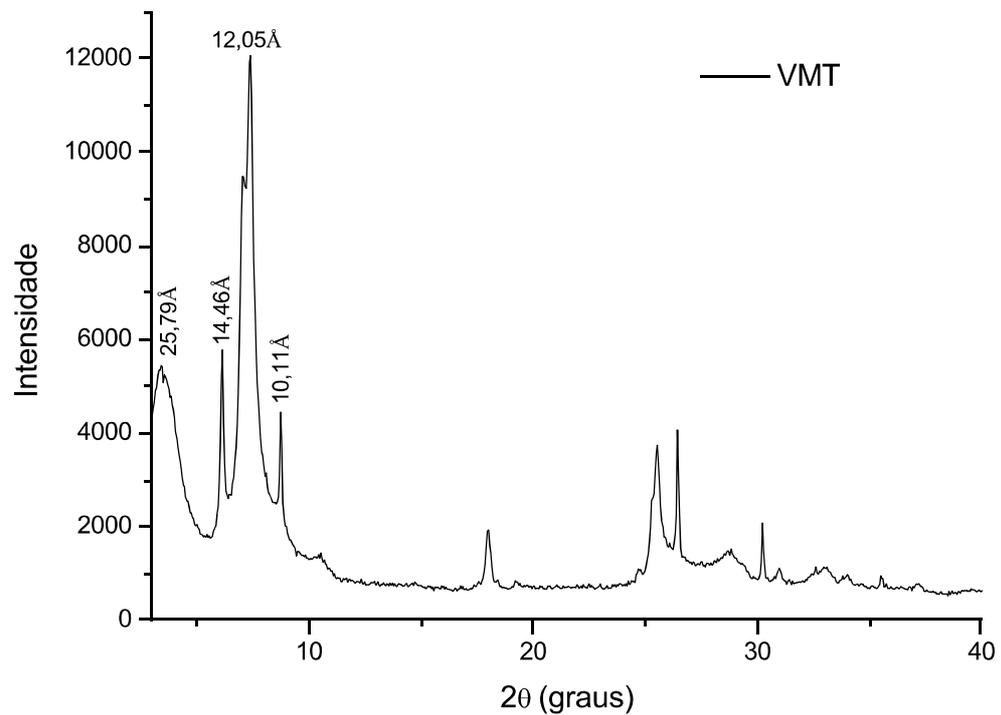
A dispersão de bentonita em cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (0% PP) tem um efeito de força iônica muito próximo a de uma dispersão com 10% m/v de polifosfato de sódio. Como observado na Figura 23, a transmitância dessas dispersões varia muito rapidamente.

5.2 VERMICULITA

5.2.1 Análise Mineralógica por Difratomia de Raios-X

Os padrões de raios-X obtidos para a vermiculita natural (VMT) são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Padrões de DRX da vermiculita natural.



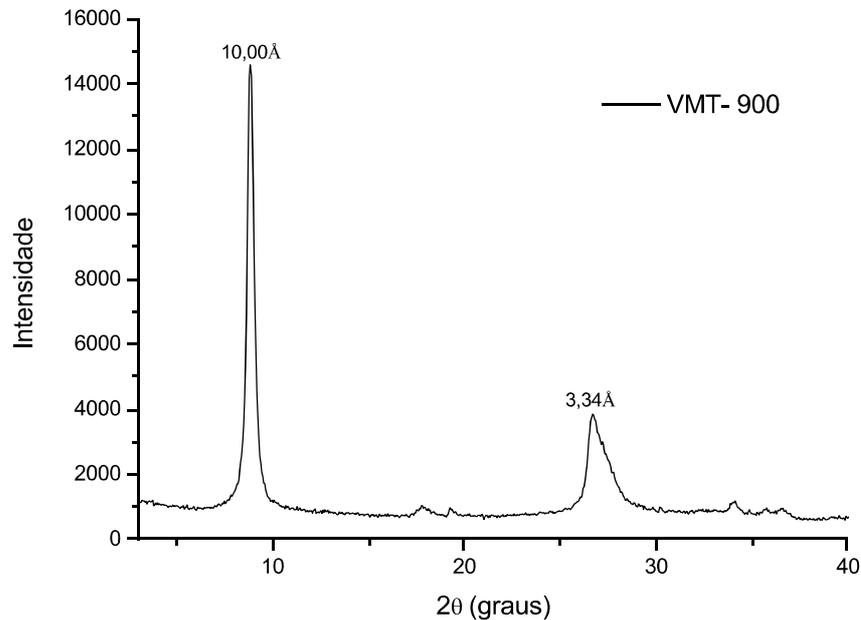
Fonte: Própria, 2016.

Os padrões de DRX da amostra natural (VMT) indicaram a coexistência da fase 2-WLHS ($d = 14,46 \text{ \AA}$) (plano basal di-hidratado) com uma fase desidratada 1/0- WLHS ($d = 10,11 \text{ \AA}$) e interestratificada com $d = 12,05 \text{ \AA}$, como as principais reflexões.

O plano cristalográfico com distância d de $25,79 \text{ \AA}$ presente nos padrões de DRX pode ser devido à existência de uma superestrutura, formada por interestratificação regular 1:1, durante e após o colapso da camada de vermiculita um-um/zero (MARCOS; RODRÍGUEZ, 2014).

Os padrões de raios-X obtidos para as amostras aquecidas abruptamente a 900°C (VMT - 900) são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Padrões de DRX da vermiculita aquecida a 900°C.



Fonte: Própria, 2016.

É possível observar nos padrões de DRX (Figura 25) que após o aquecimento da vermiculita as reflexões correspondentes à fase di-hidratada ($d = 14,46 \text{ \AA}$) e as fases interstratificadas ($d = 12,05 \text{ \AA}$ e $d = 25,79 \text{ \AA}$) desaparecem, restando o pico correspondente a fase desidratada ($d = 10,00 \text{ \AA}$) com intensidade de reflexão mais elevada.

A amostra aquecida abruptamente a 900°C durante 5 minutos mostrou que a maior reflexão com $d = 10,00 \text{ \AA}$ (Figura 24) pode ser interpretada como uma fase cristalina micácea, do tipo muscovita (cartão JCPDS nº 7-0025), pois em 2θ na faixa 20 - 30° o reflexo mais intenso ocorre em $d = 3,3 \text{ \AA}$, típico de muscovita (MARCOS *et al.*, 2009).

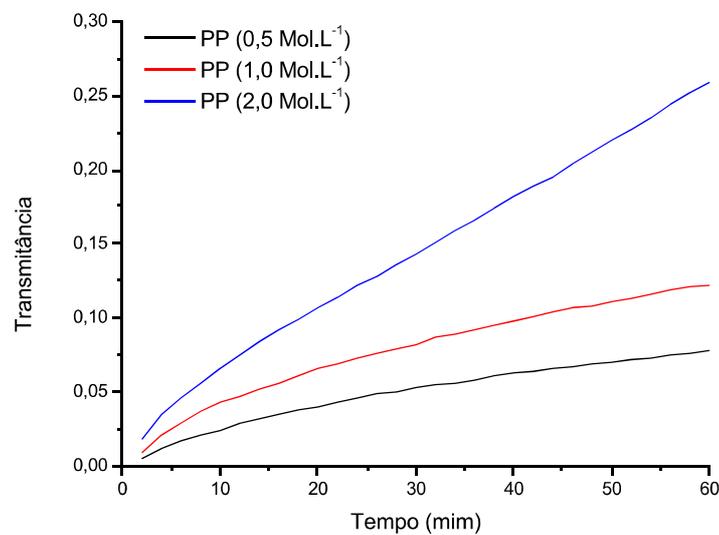
5.2.2 Análise da estabilidade coloidal de dispersões aquosas de vermiculita

Dispersões de vermiculita podem ser preparadas por tratamento do cristal com uma solução contendo um cátion, US Pat. No. 4,655,842 revela que esse cátion pode difundir-se entre as intercadas da estrutura mineral da argila e causar inchaço bruto numa direção perpendicular ao plano principal de clivagem da camada durante a imersão em água. Acredita-se que o inchaço da vermiculita ocorra como resultado da troca do cátion da solução de tratamento para os cátions permutáveis da vermiculita. Esta troca catiônica enfraquece as forças de ligação entre as lamelas de vermiculita, e, assim, permite que o inchaço ocorra na presença de água. Com o enfraquecimento das forças de ligação e o aumento de volume da

vermiculita, as lamelas podem ser delaminadas sob condições de intenso cisalhamento e formar uma suspensão aquosa das lamelas.

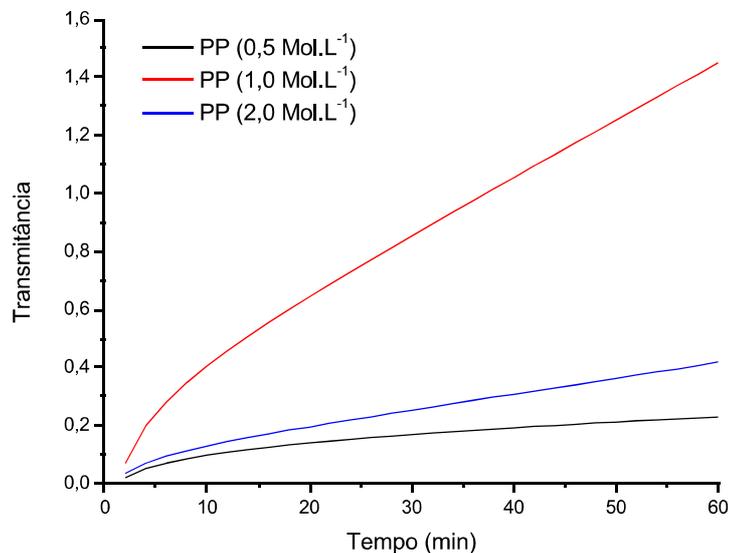
As análises da estabilidade coloidal das dispersões aquosas de vermiculita natural, aquecida a 900 °C e sódica em diferentes concentrações de polifosfato de sódio são apresentadas na Figura 26, 27 e 28, respectivamente, através da curva de transmitância *versus* tempo.

Figura 26 – Transmitância de dispersões de vermiculita natural em diferentes concentrações de polifosfato de sódio no decorrer do tempo.



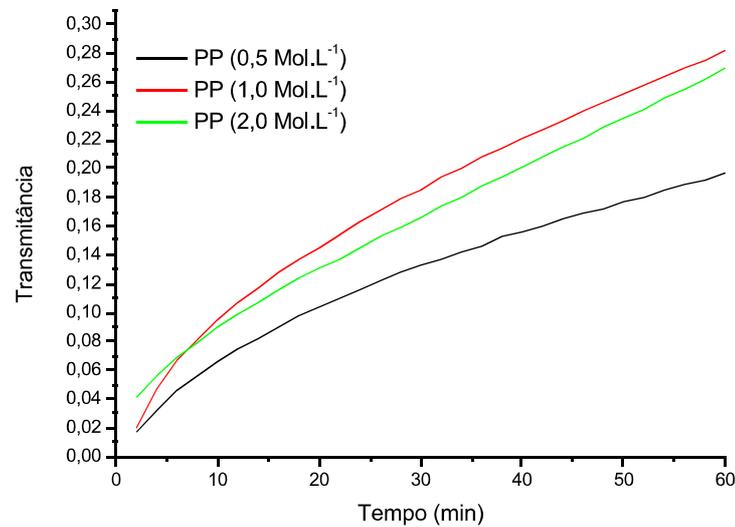
Fonte: Própria, 2015.

Figura 27 – Transmitância de dispersões de vermiculita aquecida a 900 °C em diferentes concentrações de polifosfato de sódio no decorrer do tempo.



Fonte: Própria, 2015.

Figura 28 – Transmitância de dispersões de vermiculita sódica em diferentes concentrações de polifosfato de sódio no decorrer do tempo.



Fonte: Própria, 2015.

O polifosfato de sódio atua como eletrólito, modificando a força iônica do meio. Para todas as dispersões de vermiculitas analisadas tem-se que, em menores concentrações de polifosfato de sódio ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), a variação de transmitância é menor indicando uma maior estabilidade do sistema. As partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há floculação.

O aumento da força iônica em consequência da elevada concentração de polifosfato de sódio, acarreta a aproximação das partículas devido à compressão da dupla camada elétrica. Segundo Tateyama *et. al.* (1997), a força de Van der Waals vence o poder repulsivo entre as duas superfícies das lamelas e faz com que as superfícies caiam em um mínimo primário, levando ao empilhamento dessas lamelas e consequente floculação das partículas. Este é de fato o resultado esperado com base na teoria de DLVO.

6 CONCLUSÃO

Os padrões de DRX da bentonita indicaram a presença do argilomineral montmorilonita e caulinita, como também do mineral quartzo.

Com a análise de DRX também foi possível perceber que o tratamento com água e com cloreto de sódio não foi suficiente para separar o argilomineral de interesse (montmorilonita) das impurezas, sendo eficaz na remoção de parte do quartzo.

A bentonita em estudo é caracterizada por não apresentar inchamento, mesmo com o tratamento com cloreto de sódio. Este comportamento é justificado pela forte presença da caulinita.

O valor do potencial zeta para a bentonita natural sugere que se obtenham dispersões instáveis.

A vermiculita quando submetida ao aquecimento a 900 °C sofreu mudanças com a formação de uma nova fase ($d = 10,00 \text{ \AA}$, provavelmente muscovita) através das fases interestratificadas.

A estabilidade das dispersões é influenciada diretamente pela concentração de eletrólitos presentes. Uma força iônica baixa garante uma melhor estabilidade das mesmas, enquanto o aumento da força iônica reduz a espessura da dupla camada difusa, promovendo a floculação e conseqüente sedimentação das partículas.

REFERÊNCIAS

ABEND, S.; LAGALY, G. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. **Applied Clay Science**. Kiel, 2000.p. 201-227.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, p.34-37, jan. 2002.

AGUIAR, M. R. M. P. e NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, vol. 25, no. 6B, p. 1145-1154, 2002.

BARBOSA, Elisangela Muncinelli Caldas. **Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO-PR), Guarapuava, 2009.

BAIK, Min Hoon; LEE, SeungYeop. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**. p. 837-841. fev. 2010.

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, 1980.p. 1-12.

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

BERGAYA, Faïza; JABER, Maguy; LAMBERT, Jean-françois. Clays and Clay Minerals as Layered Nanofillers for (Bio) Polymers. In: AVÉROUS, L.; POLLET, E.. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. London: Springer-verlag, 2012. Cap. 3. p. 41-75.

BORSARI, Franco. Fertilizantes inteligentes: As novas tecnologias permitem o consumo dos nutrientes pelas plantas de forma gradativa, lenta e controlada. **Agro DBO**, p.54-57, jun. 2013.

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.

Chia-chih Ou; Julie C. Yang. **Vermiculite dispersions and method of preparing same.**US n° US 4,655,842, 4 abr. 1987.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pécio de Souza; SANTOS, Helena de Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p.1282-1294, 2007.

DELAVI, Deyse Gonzaga Gomes. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície.** 2011. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Bentonita sumário mineral 2014.** Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/bentonita-sumario-mineral-2014>. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Vermiculita sumário mineral 2014.** Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/vermiculita-sumario-mineral-2014>. Acesso em: 17 de novembro de 2016.

FERREIRA, Angela de Mello; SILVA, Gabriela Cordeiro; DUARTE, Hélio A.. Materiais Funcionais para a Proteção Ambiental. **Química Nova na Escola**, Belo Horizonte, v. 8, p.30-38, maio 2014.

FRANÇA, S. C. A. e LUZ, A.B. **Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo.** In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife, p. 547-553, 2002.

HARAGUCHI, K.; LI, H.; MATSUDA, K.; TAKEHISA, T.; ELLIOTT, E. “Mechanism of Forming Organic/Inorganic Network Structures during In-situ Free-Radical Polymerization in PNIPA–Clay Nanocomposite Hydrogels,” **Macromolecules**, vol. 38, no. 8, pp. 3482–3490, Apr. 2005.

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

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

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

LI, J.; LI, Y. ; DONG, H., Controlled Release of Herbicide Acetochlor from Clay/ Carboxymethylcellulose Gel Formulations, **J. Agric. FoodChem.**, vol. 56, no. 4, p. 1336–1342, Feb. 2008.

LIMA, Emília Celma de Oliveira; ALCANTARA, Glaucia Braz; DAMASCENO, Fernando Cruvinel. Fracionamento de polifosfato de sódio e caracterização por rnmn de 31p: um experimento para aulas de físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p.1991-1995, 2010.

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.

LVOV, Y.; ARIGA, K.; ICHINOSE, I.; KUNITAKE, T. “Formation of ultrathin multilayer and hydrated gel from montmorillonite and linear polycations,” **Langmuir**, vol. 12, no. 12, pp. 3038–3044, 1996.

MALVERN. **Espalhamento de luz dinâmico (DLS)**. Disponível em: <<http://www.malvern.com/br/products/technology/dynamic-light-scattering/#>>. Acesso em: 11 dez. 2016.

MARCOS, C.; ARANGO, Y.C.; RODRIGUEZ, I..X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Applied Clay Science**, 2009. p. 368-378.

MARCOS, C., RODRÍGUEZ, I., 2014. Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves. **Applied Clay Science** 87, 2014. p.219–227.

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

MELO, G. N.; COSTA, T. C. C.; PASKOCIMAS, C. A.. **Caracterização e processo de purificação de argila montmorilonítica da cidade de Parelhas/RN**. In: Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais - CBECIMAT, 19., 2010, Campos do Jordão, 2010. p. 1821 - 1828.

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, 2008. p.152-159.

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

MUÑOZ, L.S.; CASTELLÓ, J.B.C. **Materias Primas y Aditivos Cerámicos**, Enciclopedia Cerámica, vol. 2, 1a Ed. Editora Faenza Ibérica S.I., 2003.

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, Michelle Menezes de. **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**. 2008. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 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.

REN, Huai-yin; ZHU, Meifang; HARAGUCHI, Kazutoshi. Characteristic Swelling–Deswelling of Polymer/Clay Nanocomposite Gels. **Macromolecules**, v. 44, n. 21, p.8516-8526, 4 out. 2011. American Chemical Society (ACS).

SHIROMA, Priscila Hiromi. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas e bentonita e CMC: Influencia da concentração do NaCl**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

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.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C.. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2008, v. 3.2, p.26-35, ISSN 1809-8797.

SILVA, Laura Abreu da. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de moçambique: síntese e caracterização**. 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SILVA, Eduardo M. *et al.* Influência da Concentração e Purificação da Argila na Estrutura e Permeação ao Vapor de Água de Nanocompósitos PEBDL/Bentonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 23, p.108-114, dez. 2013.

SINGH, A.; SARKAR, D. J.; SINGH, A. K.; PARSAD, R.; KUMAR, A.; PARMAR, B. S. "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.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Editora Edgard Blücher – 2ª edição – São Paulo, 2002.

SPAZIANI, Eliana C. F.. **Contribuição ao estudo das interações entre corante catiônico e partículas de argilas em suspensão aquosa**. 2013. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

TATEYAMA, Hiroshi et al. X-ray diffraction and rheology study of highly ordered clay platelet alignment in aqueous solutions of sodium tripolyphosphate. **Langmuir**, v. 13, n. 9, p.2440-2446, mar. 1997.

TILMAN, D., Forecasting Agriculturally Driven Global Environmental Change, **Science**, vol. 292, no. 5515, p. 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. **Applied Clay Science** 27, 2004. p. 75-94.

UGARTE, José Fernandes de Oliveira; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. Vermiculita. In: CETEM. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2008. Cap. 38. p. 865-887.

UGARTE, J. F. de O.; MONTE, M. B. de M. **Estudo da vermiculita como adsorvente de óleo e cobre em solução**. CETEM/MCT. CT2005-093-00. Rio de Janeiro, dez. 2005b.

UGARTE, J. F. de O.; MONTE, M. B. de M. **Estudo da vermiculita como adsorvente de óleo e metal pesado.** CETEM/MCT. CT2006-029-00. Rio de Janeiro, abr. 2006.

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

VAN OLPHEN, H. **Clay colloid chemistry for clay technologists, geologist, and soil scientists** – Interscience Publishers – New York / London, 1963.

VELDE, B.. **Introduction to Clay Minerals:** Chemistry, origins, uses and environmental significance. França: Springer-science+business Media, B.v., 1992.

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.