



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

**PEDRO HENRIQUE LUNA NASCIMENTO**

**EFEITO DAS INTERAÇÕES ENTRE POLIFOSFATO DE CADEIA LONGA E  
BENTONITA ROSA DE PEDRA LAVRADA-PB NA ESTABILIDADE COLOIDAL  
DE DISPERSÕES AQUOSAS**

**CAMPINA GRANDE  
2018**

**PEDRO HENRIQUE LUNA NASCIMENTO**

**EFEITO DAS INTERAÇÕES ENTRE POLIFOSFATO DE CADEIA LONGA E  
BENTONITA ROSA DE PEDRA LAVRADA-PB NA ESTABILIDADE COLOIDAL  
DE DISPERSÕES AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de graduado em Licenciatura Plena em Química.

**Área de concentração:** Físico-Química

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

**Co-Orientadora:** Me. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta

**CAMPINA GRANDE  
2018**

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

N244e Nascimento, Pedro Henrique Luna.  
Efeito das interações entre polifosfato de cadeia longa e bentonita Rosa de Pedra Lavrada - PB na estabilidade coloidal de dispersões aquosas [manuscrito] / Pedro Henrique Luna Nascimento. - 2018.  
74 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.  
"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT."  
"Coorientação: Profa. Ma. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta, Departamento de Química - CCT."  
1. Fertilizante inteligente. 2. Hidrogel. 3. Argila rosa. 4. Polifosfato. I. Título  
21. ed. CDD 660

PEDRO HENRIQUE LUNA NASCIMENTO

**EFEITO DAS INTERAÇÕES ENTRE POLIFOSFATO DE CADEIA LONGA E  
BENTONITA ROSA DE PEDRA LAVRADA-PB NA ESTABILIDADE COLOIDAL  
DE DISPERSÕES AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Departamento de Química da Universidade  
Estadual da Paraíba como requisito parcial à  
obtenção do título de graduado em Licenciatura  
Plena em Química.

Aprovado em: 19/11/2018

**BANCA EXAMINADORA**



Dr. Rodrigo José de Oliveira (Orientador)  
(Departamento de Química - UEPB)



Dr. Juracy Régis de Lucena Junior (Examinador)  
(Departamento de Química - UEPB)



Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Examinadora)  
(Departamento de Química - UEPB)

*Dedico este trabalho de conclusão de curso à minha tia Jacqueline e à minha avó Terezinha por todo amor, carinho e amparo familiar que a mim foi dado desde o início desta luta.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por está ao meu lado em todos os momentos desta minha vida acadêmica, me dando forças, ânimo e coragem para vencer cada etapa.

À minha tia-mãe Jacqueline Luna e minha avó-mãe Terezinha de Jesus por todo amor, carinho, atenção, suporte emocional e conselhos dados durante toda esta minha trajetória acadêmica e por sempre acreditarem em mim. Amo muito vocês.

Aos meus pais, Jusçara Luna e Josinaldo do Nascimento por todo o apoio e amor que sentem por mim, mesmo com todas as dificuldades, sempre me ajudaram como puderam a concluir este curso.

Aos que restaram da minha turma (2014.1): Caroline Lins e Welida Tamires, por todo o companheirismo, amizade, intimidade, força, paciência e conselhos ao longo da graduação. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui. Obrigado por terem se tornado amigas íntimas. Rénally Marraly, João Guilherme e João Neto, pelo companheirismo, amizade e momentos de muitas risadas e aprendizados durante a graduação.

Ao meu orientador, Dr. Rodrigo José de Oliveira, por ter me aceito em seu grupo de pesquisa e confiado no meu trabalho durante 1 ano e alguns meses de pesquisa.

À Me. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta, por todo o suporte de conhecimento, experiência, aprendizado e lições a mim transmitido durante meu período de atuação na Iniciação Científica, originando este Trabalho de Conclusão de Curso. Sua amizade é preciosa. Obrigado por tudo.

Ao grupo de pesquisa Físico-Química de Materiais – FQM, em especial à Gutemberg Barbosa, Ana Zélia, Vitor Dantas e Francisco Welio que contribuíram e fizeram os dias mais felizes e descontraídos.

Ao Dr. Juracy Regis de Lucena Junior, por ter aceito compor a banca examinadora deste trabalho e por ser um exemplo de professor e profissional para mim.

À Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, por ter aceito compor a banca examinadora desta pesquisa.

Aos docentes que me formaram durante a graduação na UEPB, em especial, Juracy Regis, Thiago Pereira, Janaína Oliveira, Gilberlandio Nunes, Givanildo Farias, Kaline Moraes, Rodrigo de Oliveira, Conceição Machado, Márcia Izabel, Vandeci Dias, Dauci Pinheiro, Simone Simões, Géssika Carvalho, Tatiana Vasconcelos, Sara Regina e José Farias (*in memoriam*).

Ao Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO) da Escola de Enfermagem e Farmácia (EENFAR) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) pelas análises de EDX das amostras, feitas pela MSc. Rayssa.

Ao Prof. Dr. Romualdo Menezes, da UAEMa – UFCG, pelas análises de DRX das amostras.

Ao Me. Kleilton Oliveira, do Laboratório CERTBIO – UFCG, pelas análises de DLS e Potencial Zeta das amostras.

Aos colegas do laboratório LAPECA, Iranilma Maciel, Cleber Torres, Jessica Alves, Fernanda Abrantes e Diego Eduardo por fazerem meus dias mais felizes, pelo incentivo e apoio durante minha pesquisa.

Aos técnicos do almoxarifado da UEPB pela disposição em sempre ajudar.

Às minhas amigas(os) e primas(os) íntimos, Emília Luna, Shelyda Martins, Analice da Conceição, Ana Carolina, Edimar Gonçalves, Juliana Carolina e D Josef Wytemalhos, que desde o início da minha vida acadêmica me deram apoio incondicional, com todo amor e carinho que sentem por mim.

A todos os meus amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito desta minha pesquisa, com incentivo e apoio.

*“Sou das que admitem que há na Ciência uma elevada beleza. Um cientista no seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança frente a fenômenos naturais que a impressionam como o faziam os contos de fadas. Não devemos ser levados a crer que o progresso científico se reduz a mecanismos, máquinas, engrenagens – que, aliás, também têm, a sua beleza própria. Não creio que no nosso mundo o espírito científico se arrisque a desaparecer. Se, em meu redor, alguma coisa vejo de vital, é precisamente esse espírito de aventura, irredutível e semelhante à curiosidade...”*

***Discurso de Marie Curie no debate “Futuro da Cultura” (Madri, 1933)***

## RESUMO

Atualmente, a agricultura mundial vem aperfeiçoando novas tecnologias desenvolvidas para serem aplicadas com o intuito de superar desafios vigentes como a demanda de alimentos em detrimento ao crescimento exponencial da população. Em convergência com esta problemática, no desenvolvimento de fertilizantes com liberação controlada (CRF), ou mais conhecidos como 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 CRF's é o hidrogel. Ele é adicionado no solo com o intuito de otimizar a disponibilidade de água, reduzir as perdas por percolação e lixiviação de nutrientes, além de melhorar a aeração e drenagem no solo, acelerando o desenvolvimento de crescimento das plantas de forma controlada. Este material pode ser sintetizado usando-se de argilas como reticuladores entre cadeias poliméricas. Desse modo, a argila Bentonita Rosa oriunda de Pedra Lavrada-PB foi estudada nesta pesquisa. O presente trabalho objetiva avaliar o papel estabilizante e/ou desestabilizante de polifosfato de cadeia longa (PPLC) em dispersões coloidais da argila citada com o intuito de obter novos hidrogéis que possam ser utilizados futuramente como CRF's. A argila rosa foi previamente tratada com carbonato de sódio para eliminação de impurezas e foi caracterizada através de ensaios de Fluorescência de Raios X (EDX), Difractometria de Raios X, Inchamento de Foster, Índice de Azul de Metileno e Ponto de Carga Zero. Os resultados apontam que a argila apresentou teores de Mg, Ca e K, possuem argilomineral esmectítico, caulinita, quartzo e outras fases minerais. Comparado a argila natural, o tratamento realizado favoreceu para um alto inchamento, alto índice de azul de metileno e aumento no ponto de carga zero da argila. O estudo destas dispersões foi realizado com a argila após tratamento com o carbonato. O estudo do papel estabilizante/desestabilizante dos polifosfatos iniciou com observações visuais do sistema argila-polifosfatos. A concentração de polifosfato é importante na estabilidade coloidal das dispersões de argila. Em menores concentrações de polifosfato, este exerce papel estabilizante, enquanto, em maiores concentrações, desestabiliza as dispersões promovendo a separação de fases. Os resultados de espalhamento de luz dinâmico, potencial zeta e mobilidade mostraram que em  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  PPLC, este atua estabilizando as dispersões coloidais e, em paralelo, promove interações ponte entre partículas de argila, e o reflexo dessas interações são partículas de tamanho micrométrico e com carga altamente negativa. Nas dispersões onde há interações ponte, a força iônica altera o comprimento de persistência da ponte, e, conseqüentemente, o tamanho do agregado formado. O sistema argila rosa sódica com concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  PPLC apresentou as melhores condições para desenvolver um material com potencial para atuar como fertilizante inteligente.

**Palavras-Chave:** Fertilizante Inteligente. Hidrogel. Argila Rosa. Polifosfato. Estabilidade Coloidal.

## ABSTRACT

Nowadays, global agriculture has been perfecting new technologies developed to be applied in order to overcome current challenges such as the demand for food in detriment to the exponential growth of the population. In convergence with this problem, in the development of controlled release fertilizers (CRF), or better known as intelligent fertilizers, one of the challenges is the synthesis of materials with multiple actions, such as release of nutrients, pesticides, herbicides and fungicides. One of the vehicles used in CRF's is the hydrogel. It is added to soil in order to optimize water availability, reduce percolation losses and nutrient leaching, and improve aeration and soil drainage, accelerating the development of controlled plant growth. This material can be synthesized using clays as crosslinkers between polymer chains. Thus, the Bentonite Rose clay from Pedra Lavrada-PB was studied in this research. The present work aims to evaluate the stabilizing and / or destabilizing role of long chain polyphosphate (PPLC) in colloidal dispersions of the aforementioned clay in order to obtain new hydrogels that can be used in the future as CRF's. The pink clay was previously treated with sodium carbonate to remove impurities and was characterized by X ray Fluorescence (EDX), X ray Diffraction, Foster Swelling, Methylene Blue Index and Zero Load Point tests. The results indicate that the clay presented Mg, Ca and K content, have smectite clay, kaolinite, quartz and other mineral phases. Compared to natural clay, the treatment performed favored a high swelling, high methylene blue index and increase in the zero load point of the clay. The study of these dispersions was performed with the clay after treatment with the carbonate. The study of the stabilizing / destabilizing role of polyphosphates started with visual observations of the clay-polyphosphate system. The concentration of polyphosphate is important in the colloidal stability of the clay dispersions. At lower concentrations of polyphosphate, it exerts stabilizing role, while at higher concentrations destabilizes the dispersions promoting the separation of phases. The results of dynamic light scattering, zeta potential and mobility showed that in  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  PPLC, this acts to stabilize the colloidal dispersions and, in parallel, promotes bridging interactions between clay particles, and reflecting these interactions are particles of micrometric size and with highly negative charge. In dispersions where there are bridge interactions, the ionic strength changes the bridge's persistence length, and hence the size of the aggregate formed. The pink clay system with a concentration of  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  PPLC presented the best conditions to develop a material with potential to act as an intelligent fertilizer.

**KEYWORDS:** Smart Fertilizer. Hydrogel. Pink Clay. Polyphosphate. Colloidal Stability.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1</b> - Classificação dos filossilicatos hidratados planares.....   | 21 |
| <b>Tabela 2</b> - Reagentes utilizados na pesquisa.....   | 48 |
| <b>Tabela 3</b> - Composição química (%) das argilas em estudo.....   | 54 |
| <b>Tabela 4</b> - Resultado do Inchamento de Foster.....  | 56 |
| <b>Tabela 5</b> - Índice de Azul de Metileno (MBI) das argilas.....   | 58 |
| <b>Tabela 6</b> - Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de ARS, 1% (m/v), em diferentes concentrações de PPLC..... | 63 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Estrutura (a) tetraedro; (b) camada tetraédrica; (c) octaedro; (d) camada octaédrica .....                                      | 19 |
| <b>Figura 2</b> - Representação das folhas tetraédricas (a) e octaédricas (b) nos arranjos de filossilicatos do tipo 1:1 (T-O) e 2:1 (T-O-T)..... | 20 |
| <b>Figura 3</b> - Estrutura da montmorilonita.....  | 23 |
| <b>Figura 4</b> - Diferentes tipos de água associada às argilas.....  | 23 |
| <b>Figura 5</b> - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.....   | 29 |
| <b>Figura 6</b> - Delaminação de cristais de montmorilonita alcalinas em dispersões aquosas.....  | 29 |
| <b>Figura 7</b> - Desenvolvimento de cargas nas arestas.....  | 30 |
| <b>Figura 8</b> - Forças de London entre átomos em duas partículas coloidais adjacentes.....  | 33 |
| <b>Figura 9</b> - Dupla camada elétrica de uma partícula de suspensão coloidal carregada negativamente.....                                       | 35 |
| <b>Figura 10</b> - A sobreposição de camadas duplas elétricas em partículas adjacentes.....   | 36 |
| <b>Figura 11</b> - Curva de energia-distância para sistemas eletrostaticamente estabilizados.....   | 38 |
| <b>Figura 12</b> - Interação estérica entre duas partículas revestidas com uma camada de material adsorvente.....                                 | 39 |
| <b>Figura 13</b> - Interações ponte entre partículas.....   | 40 |
| <b>Figura 14</b> - Diferentes interações entre partículas de argilas.....   | 41 |
| <b>Figura 15</b> - Reações de troca iônica entre cadeias de pirofosfato e íons hidroxila das lamelas de montmorilonita.....                       | 44 |
| <b>Figura 16</b> - Representação do pirofosfato.....  | 45 |
| <b>Figura 17</b> - Polifosfatos lineares.....   | 45 |
| <b>Figura 18</b> - Comprimento da ligação P-O em Å (angström).....  | 47 |
| <b>Figura 19</b> - Argila rosa (a) e (b).....   | 48 |
| <b>Figura 20</b> - Ensaio de adsorção de azul de metileno (BMI).....  | 50 |
| <b>Figura 21</b> - Difratoograma da argila rosa natural e rosa tratada com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....                                  | 55 |
| <b>Figura 22</b> - Inchamento da argila: (a) rosa natural; (b) rosa tratada com carbonato de sódio.....   | 56 |
| <b>Figura 23</b> - Índice de Azul de Metileno (MBI) das argilas: (a) rosa natural; (b) rosa sódica.....   | 57 |
| <b>Figura 24</b> - Curvas de PZC's para as argilas rosa natural e rosa sódica.....  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 25</b> - ARS, 1% (m/v), dispersa em PPLC. Da esquerda para a direita: ARS-H <sub>2</sub> O, 1,0×10 <sup>-3</sup> ; 1,0×10 <sup>-2</sup> ; 1,0×10 <sup>-1</sup> ; 3,0×10 <sup>-1</sup> ; 5,0×10 <sup>-1</sup> ; 1,0 e 3,0 mol.L <sup>-1</sup> PPLC, nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.....  | 60 |
| <b>Figura 26</b> - ARS, 1% (m/v), dispersa em NaCl. Da esquerda para a direita: ARS-H <sub>2</sub> O, 1,0×10 <sup>-3</sup> ; 1,0×10 <sup>-2</sup> ; 1,0×10 <sup>-1</sup> ; 3,0×10 <sup>-1</sup> ; 5,0×10 <sup>-1</sup> ; 1,0 e 3,0 mol.L <sup>-1</sup> NaCl, nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.....  | 61 |
| <b>Figura 27</b> - ARS, 1% (m/V), dispersa em PPLC com força iônica de 1,0×10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H <sub>2</sub> O, 1,0×10 <sup>-3</sup> ; 1,0×10 <sup>-2</sup> ; 1,0×10 <sup>-1</sup> ; 3,0×10 <sup>-1</sup> ; 5,0×10 <sup>-1</sup> ; 1,0 e 3,0 mol.L <sup>-1</sup> PPLC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente..... | 61 |
| <b>Figura 28</b> - ARS, 1% (m/V), dispersa em PPLC com força iônica de 1,0×10 <sup>-1</sup> mol.L <sup>-1</sup> NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H <sub>2</sub> O, 1,0×10 <sup>-3</sup> ; 1,0×10 <sup>-2</sup> ; 1,0×10 <sup>-1</sup> ; 3,0×10 <sup>-1</sup> ; 5,0×10 <sup>-1</sup> ; 1,0 e 3,0 mol.L <sup>-1</sup> PPLC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente..... | 62 |
| <b>Figura 29</b> - Redução da espessura da dupla camada iônica difusa devido a adição de sal.....   | 62 |
| <b>Figura 30</b> - Dimensões de uma partícula de montmorilonita.....  | 64 |

## **LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS**

**BMI** - Índice de Azul de Metileno

**CTC** - Capacidade de Troca Catiônica

**DLS** - Espalhamento de Luz Dinâmico

**DRX** - Difractometria de Raios-X

**EDX** - Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

**PPLC** - Polifosfato de Cadeia Longa

**PZC** - Ponto de Carga Zero

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>15</b> |
| <b>2 OBJETIVOS.....</b>  | <b>17</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....  | 17        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                     | 17        |
| <b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                | <b>18</b> |
| 3.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS.....                                  | 18        |
| 3.2 ESMECTITAS.....  | 22        |
| <b>3.2.1 Bentonita.....</b>  | <b>24</b> |
| 3.3 PROPRIEDADES DOS ARGILOMINERAIS.....                           | 25        |
| <b>3.3.1 Capacidade de Troca Iônica.....</b>                       | <b>26</b> |
| <b>3.3.2 Inchamento.....</b>                                       | <b>28</b> |
| <b>3.3.3 Desenvolvimento de Cargas de Superfície e Aresta.....</b> | <b>30</b> |
| <b>3.3.4 Ponto de Carga Zero e Ponto Isoelétrico.....</b>          | <b>31</b> |
| 3.4 SISTEMAS COLOIDAIIS.....                                       | 31        |
| <b>3.4.1 Estabilidade Coloidal.....</b>                            | <b>32</b> |
| 3.4.1.1 Energia Potencial.....                                     | 32        |
| 3.4.1.2 Forças Atrativas.....                                      | 33        |
| 3.4.1.3 Forças Repulsivas.....                                     | 34        |
| 3.4.1.4 Critérios para Estabilidade.....                           | 36        |
| <b>3.4.2 Teoria DLVO.....</b>                                      | <b>37</b> |
| <b>3.4.3 Estabilização Estérica.....</b>                           | <b>39</b> |
| <b>3.4.4 Interação Ponte.....</b>                                  | <b>40</b> |
| 3.5 INTERAÇÕES.....  | 41        |
| <b>3.5.1 Argila - Argila.....</b>                                  | <b>41</b> |
| <b>3.5.2 Argila – Polieletrólito.....</b>                          | <b>42</b> |
| 3.6 FOSFATOS E POLIFOSFATOS.....                                   | 44        |
| <b>4 METODOLOGIA.....</b>  | <b>48</b> |
| 4.1 MATERIAIS.....   | 48        |
| 4.2 MÉTODOS.....   | 49        |
| <b>4.2.1 Ativação alcalina da argila.....</b>                      | <b>49</b> |
| <b>4.2.2 Inchamento de Foster.....</b>                             | <b>49</b> |
| <b>4.2.3 Índice de Azul de Metileno (MBI).....</b>                 | <b>49</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.4 Ponto de Carga Zero (PZC).....   | 51        |
| 4.3 ANÁLISE DA ESTABILIDADE COLOIDAL.....  | 52        |
| 4.3.1 Determinação do tamanho da cadeia de polifosfato.....  | 52        |
| 4.3.2 Preparação das dispersões da argila em polifosfato de cadeia longa.....                                    | 52        |
| 4.3.3 Efeito da força iônica sobre os sistemas argila-PPLC.....  | 52        |
| 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....  | 53        |
| 4.4.1 Análise química da argila por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)..... | 53        |
| 4.4.2 Difratometria de Raios X.....  | 53        |
| 4.4.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), Potencial Zeta e Mobilidade.....                                       | 53        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>54</b> |
| 5.1 ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX).....   | 54        |
| 5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....  | 55        |
| 5.3 INCHAMENTO DE FOSTER.....  | 56        |
| 5.4 ÍNDICE DE AZUL DE METILENO (MBI).....  | 57        |
| 5.5 PONTO DE CARGA ZERO (PZC).....   | 58        |
| 5.6 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA CADEIA DE POLIFOSFATO.....  | 59        |
| 5.7 OBSERVAÇÕES VISUAIS DO SISTEMA ARGILA-PPLC.....  | 59        |
| 5.7.1 Argila Rosa Sódica (ARS) – PPLC e Argila Rosa Sódica (ARS) - NaCl.....                                     | 60        |
| 5.7.2 Efeito da força iônica sobre as dispersões ARS-PPLC.....   | 61        |
| 5.8 ANÁLISE EM ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS), POTENCIAL ZETA E MOBILIDADE.....                              | 63        |
| <b>6 CONCLUSÃO.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>68</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A agricultura mundial enfrenta avanços na produção agrícola no sentido de minimizar os efeitos danosos 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 têm promovido um aumento pronunciado nas plantações e colheitas, resultado em grande parte da utilização de fertilizantes químicos, pesticidas, processos de mecanização e irrigação (WOOD; SEBASTIAN; SCHERR, 2000). Desde a década de 1960 houve um aumento significativo no uso de fertilizantes e na área plantada irrigada (TILMAN, 2001).

Pesquisadores da cadeia de fertilizantes realizam estudos com intuito de desenvolver tecnologias promissoras na efetividade nutricional vegetal, ou seja, 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 (BORSARI, 2013).

Neste ponto, o desenvolvimento de “fertilizantes inteligentes”, também denominados de fertilizantes de liberação controlada (CRF’s, do inglês: controlled – release fertilizers), pode diminuir as perdas de nutrientes consideravelmente e aumentar a eficiência destes pela planta, uma vez que sua cinética de liberação no solo pode ser ajustada à cinética de consumo pela planta (BORSARI, 2013).

Um dos principais desafios no desenvolvimento de CRF’s 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 CRF’s descritos na literatura (LI; LI; DONG, 2008).

Um dos veículos utilizados em CRF’s 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, sendo 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, o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais baseados em argilas são viáveis. O uso de argilas no preparo destes novos materiais fornece solução para dois pontos desejados: é

solução verde, uma vez que o subproduto é 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 conduz a melhorias nas propriedades óticas, mecânicas e de intumescimento dos hidrogéis nanocompósitos em lugar de reticuladores orgânicos convencionais.

Cadeias poliméricas de polifosfato podem interagir com as partículas de argila em suspensões coloidais (LAGALY, 2005) e estas cadeias podem gerar, como resultado da hidrólise, grupos fosfatos (KULAKOVSKAYA; VAGABOV; KULAEV, 2012). Estes, quando liberados no solo podem ser absorvidos pelas raízes das plantas na forma de nutrientes.

Portanto, a presente pesquisa buscou estudar o papel do polifosfato de cadeia longa, sintetizado a 900°C, em dispersões coloidais de argila bentonita rosa da cidade de Pedra Lavrada/PB com o intuito de obter novos hidrogéis que possam ser utilizados futuramente como fertilizantes inteligentes.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

- Estudar o efeito da presença de polifosfato de cadeia longa em dispersões de argila natural rosa de Pedra Lavrada/PB.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar tecnologicamente a argila rosa;
- observar visualmente as dispersões da argila rosa em função da concentração de polifosfato de cadeia longa (PPLC) na estabilidade coloidal;
- verificar a influência da força iônica do meio na estabilidade coloidal;
- identificar o papel do polifosfato como agente estabilizante e/ou desestabilizante.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Visando melhorar a compreensão dos estudos propostos pela pesquisa, estruturamos a fundamentação com base nos seguintes pontos: argilas, argilominerais e propriedades dos sistemas coloidais.

#### 3.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Geologicamente, as argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, quer de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (SOUZA SANTOS, 1989). O termo argila é usado para os materiais que são resultado do intemperismo, da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Mesmo sem uma definição padrão, o termo “argilas” é aceito por geólogos, agrônomos, engenheiros e outros, e geralmente é compreendida por todos que as usam (MURRAY, 2006).

A denominação argila apresenta significados diversos nos diferentes ramos científicos e tecnológicos, porém o conceito clássico que reúne aceitação geral é o que define as argilas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que quando umedecidos com água apresentam certa plasticidade, mas endurece após secagem e queima (GUGGENHEIM; MATIN, 1995).

De modo geral, as “argilas” são materiais geológicos finamente divididos onde a chamada “fração argila” ou “fração argilosa”, associada à partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , é geralmente constituída de único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, minerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, mica, aluminita, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas amorfas de raios-X. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa. Tais componentes apresentam cores variadas, tais como: branco, cinza, amarelo, marrom, verde e azul (SOUZA SANTOS, 1989; PEREIRA et al., 2014).

Os minerais que não conferem plasticidade à argila e às fases não cristalinas (independentemente de conferirem plasticidade ou não) são chamados "minerais associados" ou "fases associadas", respectivamente (GUGGENHEIM; MATIN, 1995).

As argilas naturais são altamente heterogêneas em composição, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração, observando-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazimentos muito

próximos, em virtude de duas características e particularidades geológicas (MENEZES et al., 2009).

Esses fatores particulares em cada argila e as diferentes propriedades tornam complexas as suas classificações, levando especialmente ao conceito de que não existem duas argilas idênticas (SOUZA SANTOS, 1989).

Os argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, são muitas vezes chamados “*silicatos em camadas*” (“*layer silicates*”) e “*filossilicatos*”. Geralmente cristalinos, quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros de estrutura cristalina em camadas (SCHWANKE; PERGHER, 2013).

Os silicatos são a maior classe de minerais naturais (cerca de 30% de todos os minerais conhecidos) compondo a crosta ou a litosfera da Terra (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012), são formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo o grupo aniônico  $\text{SiO}_4^{4-}$  consistindo de um cátion  $\text{Si}^{+4}$  cercado por quatro ânions  $\text{O}^{2-}$ . Se os centros dos quatros  $\text{O}^{2-}$  são unidos por linhas imaginárias, um tetraedro é obtido com o  $\text{Si}^{+4}$  situado no centro. Cada tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  possui uma carga desequilibrada de -4, que pode ser neutralizado por vinculação com cátions (trivalentes, bivalentes ou monovalentes) ou por ligação de dois ou mais tetraedros que podem ser ligados entre si pelos seus oxigênios apicais. Diferentes arranjos de ligação de oxigênios apicais dão origem a diferentes subclasses de silicatos: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos de cadeias simples e dupla, filossilicatos e tectossilicatos (MUKHERJEE, 2013).

Os filossilicatos possuem como característica principal o fato de serem constituídos por um arranjo bidimensional de camadas. Essas camadas são formadas por subcamadas, designadas por folhas: folha tetraédrica (T), tetracoordenadas, e folha octaédrica (O), hexacoordenadas, conforme mostra a Figura 1 (SPAZIANI, 2013).

**Figura 1** - Estrutura (a) tetraedro; (b) camada tetraédrica; (c) octaedro; (d) camada octaédrica



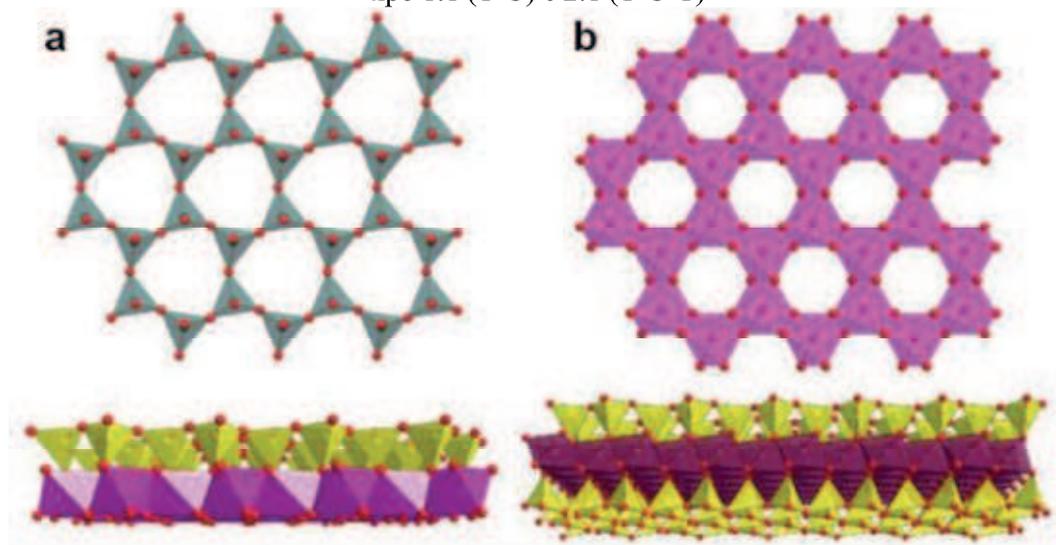
Fonte: COGO, 2011

Na folha tetraédrica, cada tetraedro consiste de um cátion, T, coordenado por quatro átomos de oxigênio e são ligados a tetraedros adjacentes pelos oxigênios basais. Enquanto na folha octaédrica, as conexões entre octaedros, M, são feitas por meio do compartilhamento de arestas. Os cátions tetraédricos comuns são  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto os cátions octaédricos são, geralmente,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , mas outros cátions, como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  foram identificados (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

As folhas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais folhas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989).

Quando uma folha tetraédrica é ligada a uma folha octaédrica (T-O) tem-se um silicato de camada 1:1, enquanto uma folha octaédrica se combina com duas folhas tetraédricas (T-O-T) tem-se um mineral 2:1 (LAGALY, 2005), Figura 2a e 2b. A caulinita é o tipo mais comum e abundante do tipo 1:1, enquanto a montmorilonita figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes do tipo 2:1 (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012).

**Figura 2** - Representação das folhas tetraédricas (a) e octaédricas (b) nos arranjos de filossilicatos do tipo 1:1 (T-O) e 2:1 (T-O-T)



Fonte: BERGAYA, JABER e LAMBERT, 2012

Os filossilicatos são subdivididos em função de propriedades estruturais tais como: (1) distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) que é cerca de 7 Å nos minerais 1:1, de 10 Å nos minerais 2:1 na forma anidra e de 14 Å nos minerais na forma hidratada; (2) o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária, todas as posições podem ser preenchidas (formas trioctaédricas: saponita e hectorita) ou somente duas das três posições (formas dioctaédrica: montmorilonita, beidelita e nontronita); (3) possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as da água, glicerol ou etilenoglicol, aumentando a distância interplanar basal do argilomineral; (4) o tipo de arranjo ao longo dos eixos

cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo (GUGGENHEIM et al., 2006).

**Tabela 1** - Classificação dos filossilicatos hidratados planares

| Material intercalar <sup>a</sup>                            | Grupo                | Caráter Octaédrico <sup>b</sup> | Espécies  |
|---|----------------------|---------------------------------|---|
| <i>1:1 Argilominerais</i>                                   |                      |                                 |   |
| Nenhum ou apenas H <sub>2</sub> O, $\zeta \sim 0$           | Serpentina-caulinita | Tri                             | Amesita, bertierina, brindleyita, cronstedtita, kellyita, lizardita, Nepouita |
|   |                      | Di                              | Dickita, halloysita (planar), caulinita, nacrita                              |
|   |                      | Di-Tri                          | Odinita   |
| <i>2:1 Argilas minerais</i>                                 |                      |                                 |   |
| Nenhum, $\zeta \sim 0$                                      | Talco-pirofilita     | Tri                             | Kerolita, pimelita, talco, willemsita   |
|   |                      | Di                              | Ferripirofilita, pirofilita   |
| Cátions permutáveis hidratados, $\zeta \sim 0,2 - 0,6$      | Esmectita            | Tri                             | Hectorita, saponita, sauconita, stevensita, swinefordita                      |
|   |                      | Di                              | Beidelita, montmorilonita, nontronita, volkonskoita                           |
| Cátions permutáveis hidratados, $\zeta \sim 0,2 - 0,6$      | Vermiculita          | Tri                             | Vermiculita trioctaédrica   |
|   |                      | Di                              | Vermiculita dioctaédrica  |
| Cátions monovalentes não-hidratados, $\zeta \sim 0,6 - 1,0$ | Mica pura (flexível) | Tri                             | Biotita, lepidolita, flogopita, etc.  |
|   |                      | Di                              | Celadonita, ilita, glauconita, muscovita, paragonita, etc.                    |
| Cátions divalentes não-hidratados, $\zeta \sim 1,8 - 2,0$   | Mica frágil          | Tri                             | Anandita, bityita, clintonita, Kinoshitalita                                  |
|   |                      | Di                              | Margarita   |
| Folhas de hidróxidos, $\zeta$ variável                      | Clorita              | Tri                             | Baileycloro, chamosita, clinocloro, nimita, pennantita                        |
|   |                      | Di                              | Donbassita  |
|   |                      | Di-Tri                          | Cookeita, sudoita   |
| <i>Regularmente interstratificado 2:1 argilas minerais</i>  |                      |                                 |   |
| $\zeta$ variável  |                      | Tri                             | Alietita, corrensita, hidrobiotita, Kulkeita                                  |
|   |                      | Di                              | Rectorita, tosudita.  |

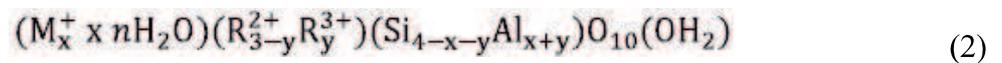
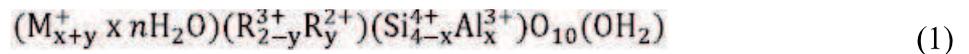
<sup>a</sup>  $\zeta$  = carga líquida na camada por unidade de fórmula, dada como um número positivo;

<sup>b</sup> tri = trioctaédrica, di = dioctaédrica;

Fonte: Adaptado de GUGGENHEIM et al., 2006

### 3.2 ESMECTITAS

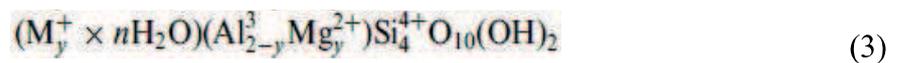
Esmectitas são filossilicatos 2:1 com uma carga de camada total (negativa) entre 0,2 e 0,6 por meia unidade de célula. Com exceção da carga de camada e hidratação dos cátions entre camadas, sua estrutura é semelhante à de outros filossilicatos 2:1 (LAGALY, 2006). A folha octaédrica pode ser predominantemente ocupada por cátions trivalentes (esmetita dioctaédricas) ou cátions divalentes (esmetitas trioctaédricas) A fórmula geral para esmetitas dioctaédricas e trioctaédricas são dadas pelas equações 1 e 2, respectivamente:



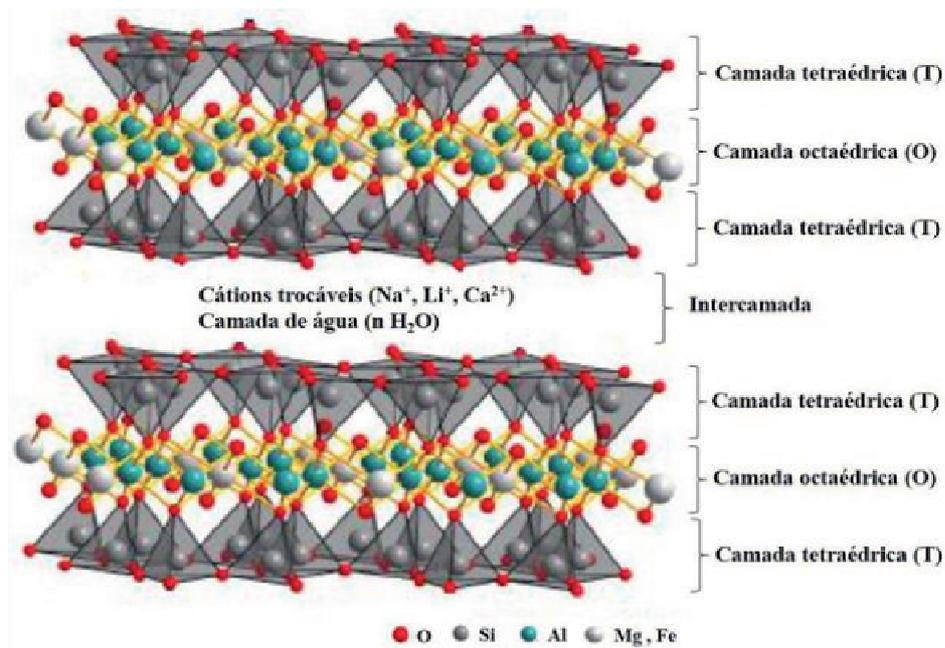
Onde x e y indicam a carga de camada resultante de substituições em tetraédricos e sítios octaédricos, respectivamente;  $R^{2+}$  e  $R^{3+}$  referem-se a um cátion octaédrico divalente ou trivalente genérico respectivamente;  $M^+$  refere-se a um cátion intercalar monovalente genérico (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Uma ampla gama de cátions pode ocupar posições tetraédricas, octaédricas e interlamelar. Comumente,  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  são encontrados em sítios tetraédricos. Substituição de  $R^{3+}$  para  $Si^{4+}$  em locais tetraédricos cria um excesso de carga negativa nos três oxigênios basais e oxigênio apical, afetando a carga total da camada 2:1, bem como a carga negativa local da camada.  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Li^+$  geralmente ocupam sítios octaédricos (MURRAY, 2006).

Segundo Guggenheim et al. (2006), as esmetitas dioctaédricas são beidelita, montmorilonita, nontronita, volkonskoita; as trioctaédricas são hectorita, saponita, sauconita, stevensita e swinefordita. Uma esmetita dioctaédrica bastante importante é a montmorilonita, Figura 3. De acordo com os autores Brigatti, Galan e Theng (2006), a montmorilonita possui a seguinte equação geral:



**Figura 3 - Estrutura da montmorilonita**

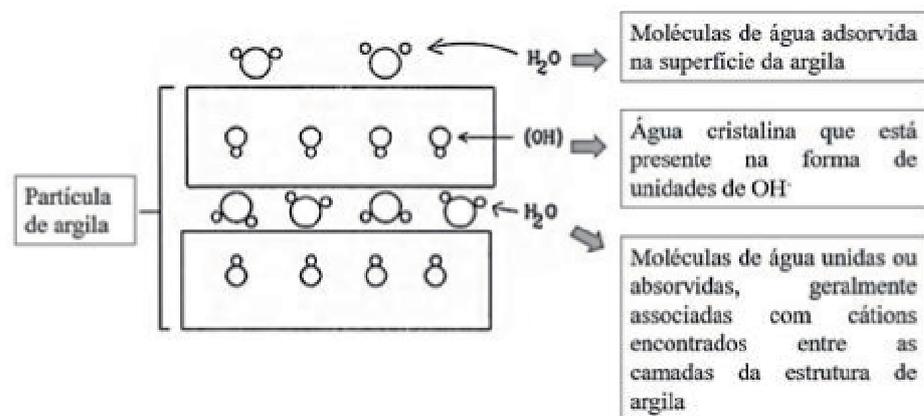


Fonte: Adaptado de COGO, 2011

As esmectitas contêm água em várias formas. Existe água nos espaços interlamelares, adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais, na forma de oxidrilas ou hidroxilas (grupos  $\text{OH}^-$ ), e na estrutura cristalina dessas partículas (GRIM; GUVEN, 1978).

Normalmente, três modos de hidratação, Figura 4, (reconhecidos como dependentes do pH) são distinguidos: (1) hidratação intercalar (de superfícies internas) de partículas; (2) hidratação contínua relativa a uma adsorção ilimitada de água nas superfícies internas e externas; e (3) condensação capilar de água livre em microporos (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

**Figura 4 - Diferentes tipos de água associada às argilas**



Fonte: Adaptado de VELDE, 1992

A natureza da água adsorvida e os fatores que influem na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são os fatores fundamentais que determinam certas propriedades dos sistemas argila + água tais como: plasticidade, viscosidade, tixotropia, poder ligante e a resistência mecânica no estado úmido (SOUZA SANTOS, 1989).

Características importantes das esmectitas são: argila de camada 2:1; cor variável, geralmente bronzeada ou cinza esverdeada; possíveis substituições de rede; alta carga de camada; capacidade de troca de cátions média a alta; tamanho de partícula muito fino; alta área de superfície; alta capacidade de sorção; alta viscosidade; tixotropia; muito baixa permeabilidade; capacidade de dilatação média a alta; força de compressão verde e seca alta; alta plasticidade (MURRAY, 2006).

O uso tecnológico das esmectitas está relacionado com a ocupação dos espaços interlamelares no balanço de cargas, que ocorre juntamente aos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , comumente hidratados (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). As três variedades de esmectitas que são mais utilizadas industrialmente são montmorilonita sódica, montmorilonita cálcica e hectorita, e o uso tecnológico destas estão relacionados a reações que ocorrem no espaço intercalar (MURRAY, 2006).

### **3.2.1 Bentonita**

Bentonita é o nome comercial dado às argilas constituídas predominantemente pelo argilominerais esmectíticos, cujas propriedades físico-químicas e tecnológicas são estabelecidas por este argilomineral (MENEZES et al., 2008).

O nome bentonita, sugerido em 1898 por Knight para uma argila peculiar com propriedades de sabão, teve origem na primeira reserva conhecida desta argila, localizada em Fort Benton no Estado de Wyoming, nos Estados Unidos da América. Uma definição utilizada inicialmente para bentonita é de rocha composta essencialmente de um argilomineral formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material ígneo vítreo, geralmente um tufo ou uma cinza vulcânica (GRIM; GUVEN, 1978).

A semelhança entre os reticulados cristalinos de diferentes argilominerais esmectíticos e a falta de relação entre a origem da argila e as características que esta irá apresentar, não se tem evidências de que as propriedades tecnológicas das bentonitas sejam dependentes de sua origem. Portanto, se uma dada argila possuir especificações tecnológicas iguais ou superiores às requeridas para bentonitas naturais de uso industrial, não há objeção de serem chamadas igualmente de bentonitas, independentemente de onde seja obtida ou de sua formação (MENEZES et al., 2008).

A origem natural, o baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), a resistência a solventes e a altas temperaturas e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem as bentonitas um amplo uso industrial. As bentonitas são mais frequentemente utilizadas como componente tixotrópico de fluidos de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos e na pelletização de minérios de ferro e manganês, mas podem ser empregadas em um grande e diversificado número de aplicações industriais (SOUZA SANTOS, 1989).

As principais reservas de argilas bentonitas no Brasil encontram-se nos estados de São Paulo, Bahia, Piauí e Paraíba. Os grandes depósitos dessas argilas provêm do município de Boa Vista-PB, que atualmente encontra-se em fase de exaustão devido à exploração desordenada (MENEZES et al. 2008). Novos depósitos de bentonita foram descobertos nos municípios de Cubati, Sossego e Pedra Lavrada, todos situadas na PB, criando uma grande expectativa pela possibilidade das novas reservas para produção industrial (MENEZES et al., 2009; PEREIRA et al., 2014; SILVA et al., 2013).

A bentonita é denominada cálcica quando ocorre a adsorção majoritária de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Analogamente, se o cátion predominante é o  $\text{Na}^+$ , a bentonita é classificada como sódica. Quando se dá a presença equilibrada de dois ou mais cátions interplanares, a bentonita é classificada como intermediária ou policatiônica (não sendo comum a existência de argilas magnesianas). Bentonitas policatiônicas e cálcicas são os únicos tipos encontrados no Brasil (AMORIM et al., 2006). A única esmectita brasileira que continha grande quantidade de sódio como cátion trocável era a de Boa Vista, PB (PEREIRA et al., 2014).

### 3.3 PROPRIEDADES DOS ARGILOMINERAIS

As principais características atribuídas aos argilominerais montmoriloníticos são: serem formados por partículas de tamanho coloidal; apresentar alto grau de desordem no empacotamento das camadas; elevada área superficial específica; exibir lamelas de carga moderada; ter alta capacidade de troca de cátions, independente do pH do meio; ter baixa capacidade de troca de ânions, dependente do pH do meio; exibir uma separação de camadas variável quanto à umidade e predomínio do cátion interlamelar; aptidão de alguns grupos ( $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  trocáveis); apresentar uma elevada expansibilidade entre as camadas quando em meio aquoso, podendo, sob ótimas condições, proporcionar a dissociação completa de suas partículas (delaminação); apresentar o poder de intercalar substâncias externas, tais como macromoléculas orgânicas e cátions metálicos de interesse (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Todas as propriedades listadas anteriormente são dependentes de fatores como a constituição química, mineralógica e estrutural do argilomineral (MURRAY, 2006). As propriedades físicas e químicas das argilas estão diretamente relacionadas com suas propriedades (SCHWANKE; PERGHER, 2013). Algumas das propriedades de esmectitas serão discutidas a seguir.

### **3.3.1 Capacidade de Troca Iônica**

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, tem íons adsorvidos na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos. Essa capacidade de troca torna-se uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem nas propriedades físico-químicas e tecnológicas (SOUZA SANTOS, 1989).

A troca de cátions do argilomineral pelos cátions de uma solução possui as seguintes características: reversibilidade, controle pela difusão (etapa limitante), estequiometria e seletividade entre os cátions (na maior parte das vezes) (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Moléculas orgânicas catiônicas (por exemplo, aminas alifáticas e aromáticas, piridinas, azul de metileno) podem substituir os cátions inorgânicos permutáveis no espaço intercalar, enquanto as moléculas orgânicas polares não iônicas podem substituir a água adsorvida nas superfícies externas e no espaço intercalar. Como resultado, a superfície das partículas de esmectita torna-se hidrofóbica, perdendo a sua tendência de se ligar a água (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). A capacidade de troca catiônica (CTC) mede duas das propriedades fundamentais de argilas: a área e a carga superficial (VELDE, 1992).

Em condições precisamente definidas (particularmente pH), essa capacidade de troca de cátions de um argilomineral é uma medida do número total de taxas negativas presentes, resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina (devido às dimensões e a configuração geométrica) e por ligações químicas protonadas/desprotonadas ao longo das arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas (SCHWANKE; PERGHER, 2013).

Os íons trocáveis são mantidos geralmente em torno das arestas laterais das partículas. Em alguns casos, particularmente na montmorilonita e vermiculita, cerca de 80% dos íons trocáveis são mantidos nos próprios planos basais, enquanto que os demais se concentram nas arestas das partículas (GRIM; GUVEN, 1978).

Os cátions não são trocados com a mesma energia e nem estão ligados à estrutura cristalina pela mesma força em todos os argilominerais. A facilidade de troca varia com o tipo e concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e sua hidratação, como a natureza do ânion e ainda outros fatores. Na montmorilonita, a capacidade de troca catiônica é devida, principalmente, às substituições isomórficas da folha tetraédrica; na caulinita é devida principalmente a ligações quebradas; no caso das ilitas e cloritas, a capacidade de troca de cátions é devida a ligações partidas e a troca de íons  $K^+$  nas arestas das ilitas ou de íons  $Mg^{2+}$  na superfície das cloritas. Essas trocas podem ocorrer na natureza (SOUZA SANTOS, 1989).

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 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). Com isto, as bentonitas sódicas proporcionam uma maior capacidade de troca iônica, uma vez que o sódio apresenta ligações mais fracas do que o cálcio e o magnésio, o que representa maior ocorrência de intercâmbio entre os cátions (ROSÁRIO, 2010).

Sobre a permuta aniônica, os argilominerais se apresentam instáveis no curso dessas reações químicas. A troca de ânions pode ser o resultado de ligações rompidas nas arestas das partículas do argilomineral e também devido a substituição de hidroxilas. Alguns ânions tais como o fosfato e sulfato, parecem ter tendência particularmente forte para reagir com alguns argilominerais, devido a um ajustamento geométrico favorável da sua estrutura com as unidades silicato da estrutura cristalina dos argilominerais. A caulinita pode fixar fosfato numa forma quase irreversível, o que é de grande importância para a fertilidade dos solos (SOUZA SANTOS, 1989).

Os valores da CTC são expressos em centimol de carga positiva por quilograma de mineral de argilomineral seco ( $cmol(+)/kg$ ) que é numericamente igual à unidade tradicional de miliequivalentes do cátion por 100g de argila ( $meq/100g$ ) e pode ser determinado por vários métodos (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

A montmorilonita de sódio e a hectorita possuem alta capacidade de troca de cátions, geralmente variando entre 80 e 130  $meq/100g$ . A montmorilonita de cálcio, por outro lado, tem uma capacidade de troca de cátions que normalmente varia entre 40 e 70  $meq/100g$  (MURRAY, 2006).

### 3.3.2 Inchamento

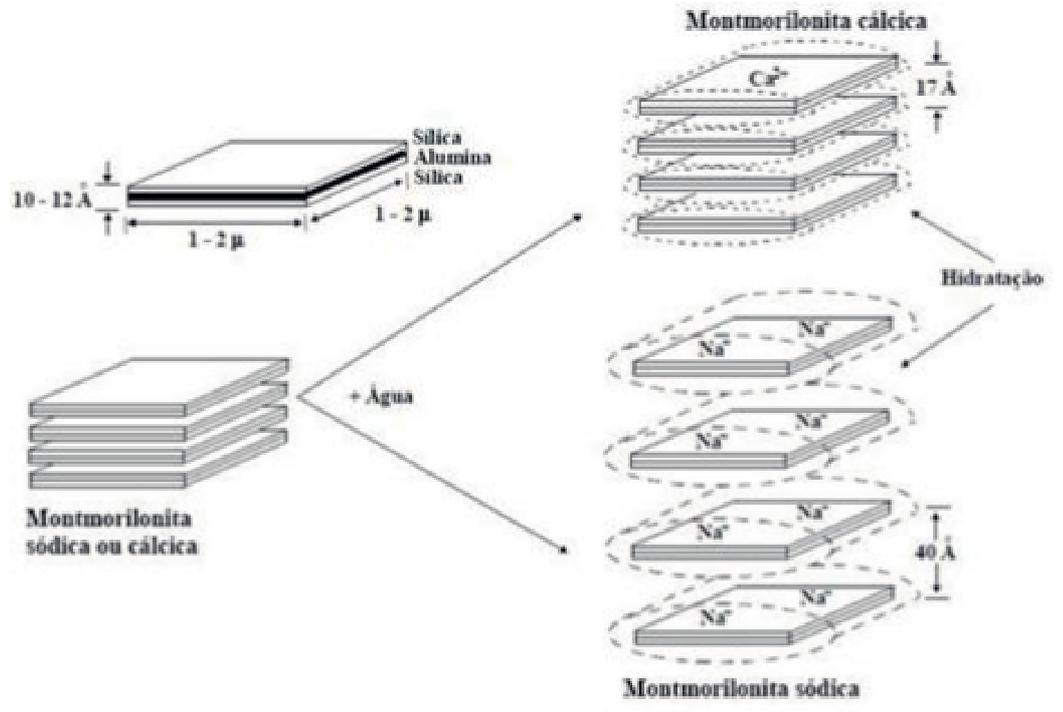
Outra propriedade característica das argilas é o inchamento (*swelling*), que se deve a intercalação de água nos espaços interlamelares, solvatando os cátions trocáveis que estão localizados entre as camadas. Após a solvatação, os cátions deixam de balancear as cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas. Assim, as camadas da argila ficam carregadas negativamente, gerando repulsão mútua entre as lamelas, fazendo com que a argila se disperse no meio aquoso (SOUZA SANTOS, 1989).

O inchamento, a expansão, também ocorre quando os cátions intercalares pequenos são substituídos por cátions orgânicos maiores ou por cátions hidroxil-metal poliméricos maiores. Cada forma de expansão é controlada por um tipo de força e para caracterizar a expansão 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 atmosfera de equilíbrio, temperatura, etc. (LAIRD, 2006).

As bentonitas que incham, ou expansíveis, cujo cátion predominantemente 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. Enquanto que as bentonitas que não incham, ou não expansíveis, são constituídas também por argilominerais esmectíticos, cujo cátion predominantemente adsorvido é o cálcio, podendo ter também, isolado 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 (AMORIM et al., 2006).

A diferença entre bentonita sódica e cálcica está representada na Figura 5.

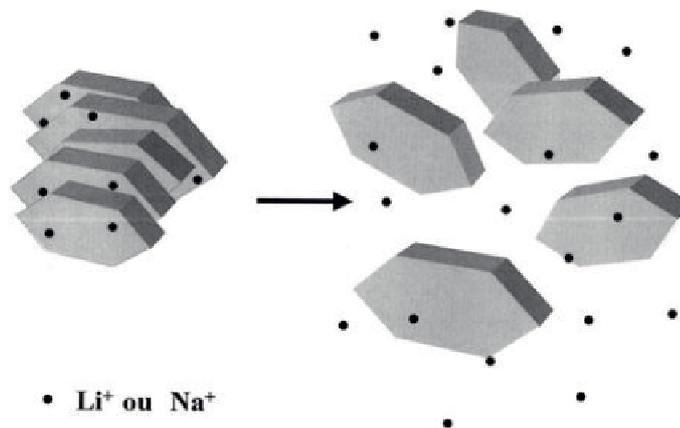
**Figura 5** - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica



Fonte: Adaptado de AMORIM, 2006

Esta adsorção de água, quando continuada, em bentonitas expansíveis, pode distanciar as camadas estruturais a tal ponto que as interações eletrostáticas sejam demasiadamente fracas, causando o desfolhamento (delaminação), Figura 6, individualizado das partículas de argila. Deste modo, cada unidade estrutural pode se dispersar no meio líquido como partículas de dimensões coloidais, superfícies carregadas negativamente e balanceadas pela fixação de cátions de sódio (SOUZA SANTOS, 1989).

**Figura 6** - Delaminação de cristais de montmorilonita alcalinas em dispersões aquosas



Fonte: LAGALY e ZIESMER, 2003

### 3.3.3 Desenvolvimento de Cargas de Superfície e Aresta

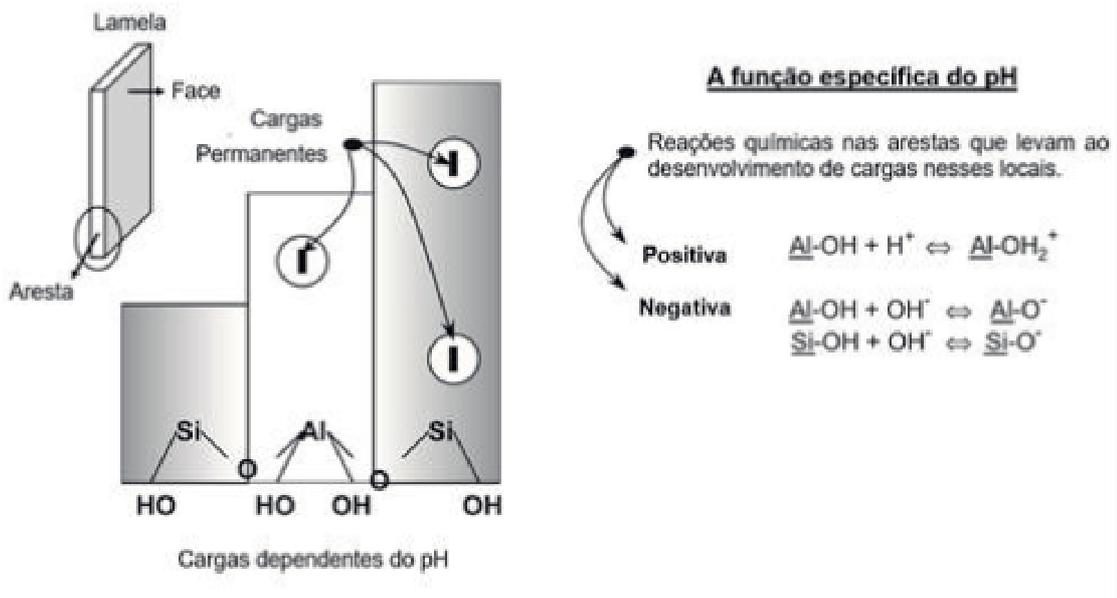
Na fórmula geral para argilominerais 2:1, a carga média das camadas de silicato é indicada por  $(x + y)$  por unidade de fórmula. A célula unitária da rede mineral de argila contém duas unidades de fórmula  $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$  e tem as dimensões  $a$  e  $b$  no plano da camada (LAGALY, 2006). A densidade de carga superficial ( $\sigma_0$ ), expressa em  $\text{C.m}^{-2}$ , é dada por:

$$\sigma_0 = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}(x + y)}{a b} \quad (4)$$

onde  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  é a carga elementar de um elétron.

A principal contribuição para a carga superficial de partículas de montmorilonita é a carga negativa permanente nos planos basais devido as substituições isomórficas. A carga negativa associada a substituição de cátions da folha tetraédrica (exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$ ) resulta numa distribuição localizada, enquanto que a carga negativa muito mais difusa provém da substituição catiônica na folha octaédrica (por exemplo,  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ). O excesso de carga negativa é compensado pela troca de cátions na parte difusa da dupla camada elétrica (edl) nas faces. Sítios polares adicionais, principalmente octaédrico  $\text{Al-OH}$  e tetraédrico  $\text{Si-OH}$  são situados nas bordas quebradas (arestas). Estes sítios anfotéricos são condicionalmente carregados e as cargas (positivas ou negativas) podem desenvolver-se nas arestas por transferência direta de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  em fases aquosas em função do pH (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004), como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Desenvolvimento de cargas nas arestas



Fonte: Adaptado de TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004

### 3.3.4 Ponto de Carga Zero e Ponto Isoelétrico

A superfície das arestas de argilominerais pode ser caracterizada por um "ponto de carga zero", PZC (ou "ponto de carga zero líquido protônico"), do inglês *Point of Zero Charge*. Este é o valor de pH pelo qual o número de grupos carregados positivamente é exatamente igual ao número de grupos carregados negativamente, e pode ser medido por simples titulação protônica (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012) e/ou método de adição de pó (CRISTIANO et al., 2011).

O PZC é muitas vezes confundido com o ponto isoelétrico (IEP), do inglês *Isoelectric Point*, que é obtido a partir da medição de mobilidade eletroforética. O IEP é definido como o pH ao qual uma partícula não irá migrar em um campo elétrico aplicado. A migração eletroforética depende da carga geral da partícula (mais algumas camadas de água "solidárias"), um determinado mineral de argila pode não ter um IEP (porque a partícula sempre manterá uma carga líquida negativa devido a uma forte substituição isomórfica), enquanto suas bordas possuem um PZC perfeitamente bem definido (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012).

## 3.4 SISTEMAS COLOIDAIS

A definição simples de uma dispersão coloidal é que é um sistema de duas fases, onde uma fase (a fase dispersa  $\beta$ ) é dispersa na segunda fase (a fase contínua  $\alpha$ ). As partículas, as gotículas ou as bolhas da fase dispersa podem ser esféricas (diâmetro  $d$ ). Por outro lado, partículas sólidas também podem ser cubos, placas, hastes, etc. onde pelo menos uma dimensão das partículas (isto é,  $d$  para esferas) está geralmente na faixa de 1 nm a 10  $\mu$ m. Em muitos casos práticos, pode haver mais do que uma fase dispersa, e qualquer uma das fases (dispersas ou contínuas) pode ser multicomponente (por exemplo, em uma fase aquosa, pode haver eletrólitos, tensoativos, polímeros e outras espécies moleculares presentes) (VINCENT, 2005).

As dispersões finamente subdivididas de duas fases não se formam espontaneamente quando as duas fases são reunidas. Os processos espontâneos ocorrem na direção de diminuir a energia livre de Gibbs. Portanto, a separação de um sistema disperso de duas fases ou de duas camadas distintas é uma mudança na direção da redução da energia livre de Gibbs (EVERETT, 1988).

O processo grosseiro de uma dispersão termodinamicamente instável é chamado de coalescência ou agregação. Coalescência é um processo pelo qual duas (ou mais) partículas

pequenas se fundem para formar uma única partícula grande. Todas as evidências das partículas menores são apagadas, apenas a nova partícula maior permanece. A característica central da coalescência é o fato de que a área de superfície total é reduzida. A agregação (o termo coagulação também é usado para descrever este processo) é o processo pelo qual pequenas partículas se aglutinam (um agregado), mas não se fundem em uma nova partícula. Em agregação, não há redução de superfície, embora certos locais de superfície possam ser bloqueados nos pontos em que há o menor toque de partículas. Na agregação, no entanto, as pequenas partículas retêm sua identidade; apenas sua independência cinética está perdida. O agregado move-se como uma única unidade. Da mesma forma, os clusters que formam os produtos do processo podem ser chamados agregados (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

A agregação é às vezes referida como floculação ou coagulação, mas para suspensões esses termos são frequentemente tomados para representar dois tipos diferentes de agregação (SCHRAMM, 1996).

Um colóide que é estável contra coalescência ou agregação é chamado cineticamente estável. O uso clássico do termo "estabilidade coloidal" representa assim a cinética da estabilidade. Nesse sentido, a palavra estabilidade descreve até que ponto as partículas pequenas permanecem uniformemente distribuídas ao longo da amostra (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

### 3.4.1 Estabilidade Coloidal

#### 3.4.1.1 Energia Potencial

A estabilidade coloidal é controlada pela energia potencial total interpartículas ( $V_T$ ) que pode ser descrita como:

$$V_T = V_A + V_R + V_{estérica} + V_{estrutural} \quad (5)$$

Onde  $V_A$  é a energia potencial atrativa devido às interações de van der Waals de longa distância entre partículas,  $V_R$  é a energia potencial repulsiva resultante da interação eletrostática entre partículas carregadas,  $V_{estérica}$  é a energia potencial repulsiva resultante da interação estérica entre as superfícies de partículas revestidas com uma espécie de macromolécula adsorvida, e  $V_{estrutural}$  é a energia potencial relacionado à presença de espécies não adsorvidas em solução que podem modificar a estabilidade da suspensão (LEITE; RIBEIRO, 2012).

Esse cálculo é normalmente feito para duas partículas isoladas, isto é, em uma diluição infinita. Em um sistema concentrado (uma fase condensada), as interações de múltiplas

partículas devem ser consideradas, e então refere-se ao potencial de força média. No entanto, se obtém uma estimativa adequada do potencial total em um sistema concentrado simplesmente pela soma da interação dos vizinhos mais próximos (EASTMAN, 2005).

Os dois primeiros termos da Equação 5 constituem a base da teoria DLVO desenvolvido por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek para a estabilidade de colóides (VINCENT, 2005).

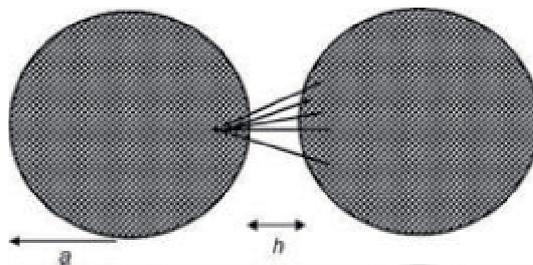
#### 3.4.1.2 Forças Atrativas

Para um sistema de um componente, átomos individuais ou moléculas se atraem a distâncias curtas devido às forças de van der Waals (TADROS, 2007). As forças atrativas  $V_A$ , da Equação 5, resultam de três ou mais termos aditivos: a força Keeson (dipolo-dipolo), a Força Debye (dipolo-dipolo induzido), a força de interação de dipolo-carga e força de dispersão de London (LD) (dipolo induzido-dipolo induzido) (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997; LEITE; RIBEIRO, 2012).

A interação de London (dispersão) surge de flutuações de carga dentro de um átomo ou molécula associado ao movimento de seus elétrons (EASTMAN, 2005).

Para distâncias de separação não muito grandes entre átomos ou moléculas, a energia atrativa é de curto alcance na natureza e é inversamente proporcional a sexta potência da distância interatômica (TADROS, 2007). Essa interação é não-direcional, de modo que, quando grandes conjuntos de átomos são considerados, diferentes orientações dipolares não se cancelam. A interação de um átomo de uma partícula é somada com cada átomo da partícula adjacente. Essa interação é então somada a todos os átomos da primeira partícula. O resultado é uma interação de longo alcance muito maior do que a interação entre dois átomos isolados (EASTMAN, 2005), conforme mostra a Figura 8.

**Figura 8** - Forças de London entre átomos em duas partículas coloidais adjacentes



Fonte: EASTMAN, 2005

A energia potencial atrativa  $V_A$  é diretamente proporcional ao raio da partícula ( $a$ ), uma constante de material - a constante de Hamaker ( $A$ ) - e é inversamente proporcional à distância de separação ( $h$ ):

$$V_A = -\frac{A}{12} \frac{1}{x} \frac{1}{x+2} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \quad (6)$$

Sendo,

$$x = \frac{h}{2a} \quad (7)$$

Quando a separação entre partículas é pequena ( $h \ll 2a$ ), a equação reduz a uma forma simples:

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (8)$$

A constante de Hamaker é uma função tanto da polaridade eletrônica quanto da densidade do material (SCHRAMM, 1996). Quando as partículas são imersas em um meio, a atração entre as partículas é enfraquecida, pois há uma atração com o meio também. A constante combinada ou composta de Hamaker ( $A$ ) pode ser estimada como a média geométrica da partícula ( $A_{particula}$ ) e do meio ( $A_{meio}$ ) em relação aos seus valores em vácuo (EASTMAN, 2005), e é isso que deve ser usado no cálculo do potencial atrativo:

$$A = \sqrt{A_{particula} \cdot A_{Meio}} \quad (9)$$

### 3.4.1.3 Forças Repulsivas

O termo repulsivo  $V_R$ , da equação 5, tem dependência exponencial com a distância. A força dessa interação depende do potencial de superfície induzido pela interação entre a partícula e o meio. Para partículas esféricas de tamanho similar (raio  $a$ ), a interação  $V_R$ , considerando potencial constante, é dada por:

$$V_R = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0\Psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (10)$$

Onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\Psi_0$  é o potencial de superfície e  $(1/\kappa)$  é o comprimento de Debye-Hückel.  $\kappa$  é dado por:

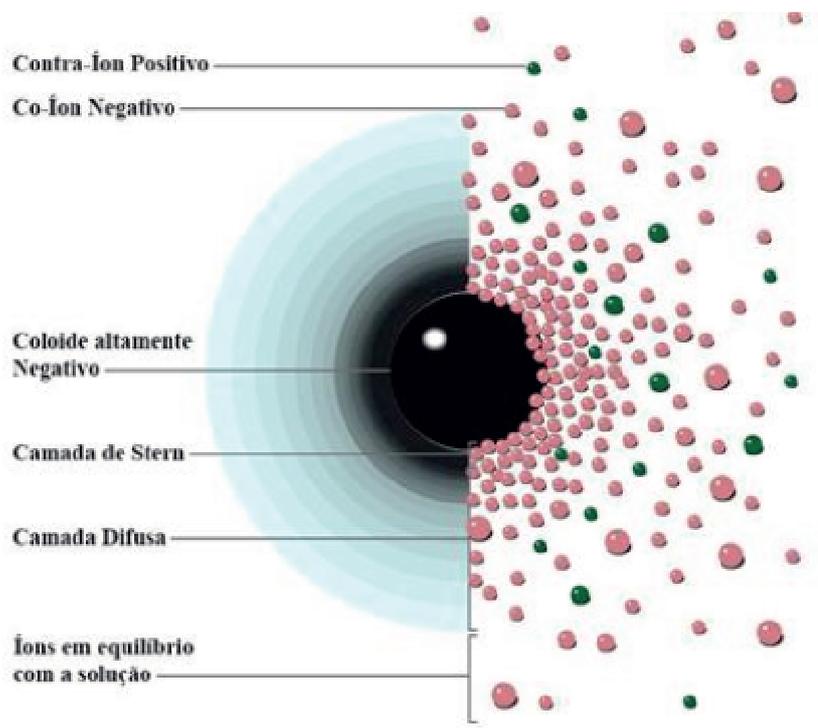
$$\kappa = \left[ \frac{F^2 \sum N_i Z_i^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right]^{1/2} \quad (11)$$

sendo  $N_i$  e  $Z_i$  a densidade de número e valência do contra-íon  $i$ ,  $K$  a constante de Boltzmann e  $F$  a constante de Faraday (LEITE; RIBEIRO, 2012).

A repulsão elétrica é um importante mecanismo de estabilização para partículas dispersas em soluções aquosas ou líquidos de polaridade moderada (EASTMAN, 2005).

Vários processos podem ser visualizados para explicar partículas em suspensão, tais como a dissociação de grupos de superfície (por exemplo, OH, COOH, SO<sub>4</sub>Na) e adsorção de certas espécies iônicas (tais como agentes tensoativos). Em todos os casos, a separação da carga ocorre com alguns dos íons adsorvidos na superfície formando uma carga superficial que é compensada com a distribuição desigual dos contra e dos co-íons. Isso constitui a base da dupla camada difusa devido a Gouy e Chapman, que foi posteriormente modificado por Stern, que introduziu o conceito de contra íons adsorvidos na primeira camada fixa (o plano Stern) (TADROS, 2007), Figura 9.

**Figura 9** - Dupla camada elétrica de uma partícula de suspensão coloidal carregada negativamente



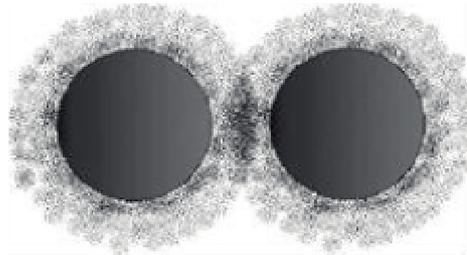
Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 1996

A parte difusa da dupla camada elétrica se estende em solução sobre as distâncias caracterizadas pelo comprimento de Debye ( $1/\kappa$ ). Na prática, o potencial experimental,  $\zeta$ , é usado como uma medida do potencial elétrico na camada. A taxa de decaimento deste potencial é governada pelo comprimento de Debye e é comumente referida como a espessura

de dupla camada. Isso define a extensão em que a atmosfera iônica, que é diferente do meio iônico, se estende da superfície da partícula (EASTMAN, 2005).

Quando duas partículas se aproximam, as atmosferas iônicas se sobrepõem, Figura 10, e a concentração de íons entre as partículas é aumentada devido às contribuições de íons de cada partícula. A diferença na concentração de íons no ponto intermediário e no volume resulta em uma pressão osmótica desequilibrada, que opera para forçar as partículas a se separarem (ZHOU, 2011).

**Figura 10** - A sobreposição de camadas duplas elétricas em partículas adjacentes



Fonte: EASTMAN, 2005

#### 3.4.1.4 Critérios para Estabilidade

A concentração eletrolítica e a valência dos contra-íons são de fato de grande importância na determinação da estabilidade de colóides carregados. O parâmetro ( $1/\kappa$ ) aumenta com a diminuição da concentração eletrolítica e decresce com a valência dos íons. Por exemplo, para o eletrólito 1:1, KCl, a espessura de camada dupla é de 100 nm em  $10^{-5}$ , 10 nm em  $10^{-3}$  e 1 nm em  $10^{-1}$  mol.dm<sup>-3</sup> (TADROS, 2007).

Os contra-íons são os íons dominantes nas camadas de Stern e difusa, e, portanto, a estabilidade é mais sensível ao tipo de contra-íon do que o tipo co-íon (EASTMAN, 2005).

A carga superficial de uma partícula dispersa em uma dispersão coloidal pode ser determinada por uma medição do potencial zeta,  $\zeta$ , ou seja, o potencial onde os íons estão menos firmemente ligados à superfície da partícula (camada difusa). Tomando o potencial de superfície igual ao potencial zeta, análises diretas de  $V_R$  podem ser obtidas analisando  $\zeta$ . A magnitude de  $\zeta$  pode ser tomada como parâmetro para avaliar estabilidade coloidal. Por via de regra, partículas com  $\zeta \geq \pm 30$  mV ou mais negativo pode ser considerado estável (LEITE; RIBEIRO, 2012) enquanto  $\zeta$  entre +5 e -5 mV pode ser considerado instável (SCHRAMM, 1996).

As contribuições atrativas e repulsivas também são proporcionais ao raio da partícula. Em tamanhos pequenos, o valor do potencial total,  $V_T$ , é diretamente proporcional ao tamanho da partícula. Entretanto, em tamanhos grandes,  $V_T$  tem uma variação mais complicada (EASTMAN, 2005).

### 3.4.2 Teoria DLVO

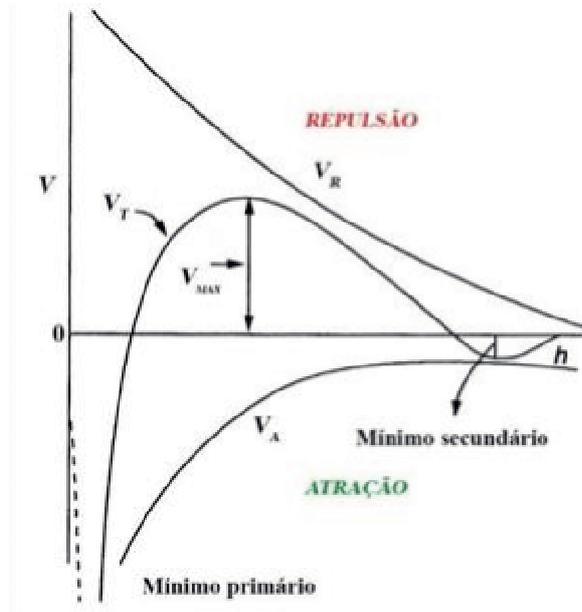
Derjaguin e Landau e, independentemente, Verwey e Overbeek desenvolveram uma teoria quantitativa para a estabilidade de colóides conhecida como a teoria DLVO. Foi desenvolvida na tentativa de explicar a observação de que colóides coagulam rapidamente em altas concentrações de eletrólitos, lentamente a baixas concentrações e, com uma faixa de concentração de eletrólitos muito estreita, ocorre a transição de um para o outro. O último define a concentração crítica de coagulação (CCC) (SCHRAMM, 1996).

A teoria DLVO foi desenvolvida por vários casos especiais, incluindo a interação entre duas esferas (TREFALT; BEHRENS; BORKOVEC, 2016).

Os cálculos da teoria DLVO para as mudanças de energia que ocorrem quando duas partículas se aproximam envolve estimar a energia potencial de atração (forças de dispersão) *versus* distância interpartícula e energia potencial de repulsão (forças eletrostáticas) *versus* distância. Essas estimativas,  $V_A$  e  $V_R$ , são então adicionadas para produzir a interação energia potencial total  $V_T$  (VINCENT, 2005).

Uma representação esquemática da variação do potencial total,  $V_T$ , potencial repulsivo,  $V_R$ , e potencial atrativo,  $V_A$ , com  $h$  é mostrada na Figura 11.

**Figura 11** - Curva de energia-distância para sistemas eletrostaticamente estabilizados



Fonte: Adaptado de TADROS, 2007

De acordo com a Figura 11,  $V_R$  diminui exponencialmente com o aumento da distância de separação, aproximando-se de zero quando  $h$  aumenta. Enquanto  $V_A$  diminui inversamente com o aumento da distância de separação. A curva  $V_T$ - $h$  mostra dois mínimos e um máximo: um mínimo raso, em grandes distâncias  $h$ , que é referido como o mínimo secundário, um mínimo profundo, a curta distância, que é referido como mínimo primário e uma energia máximo a distâncias intermediárias,  $V_{m\acute{a}x}$  (às vezes referido como a barreira de energia). O valor de  $V_{m\acute{a}x}$  depende do potencial de superfície (Stern ou Zeta) e concentração de eletrólitos e valência (TADROS, 2007).

A condição para a estabilidade coloidal é ter uma energia máxima (barreira) que seja muito maior do que a energia térmica das partículas (que é da ordem de  $kT$ ). Em geral, requer  $G_{m\acute{a}x} > 25kT$ , isto é conseguido em alto potencial zeta e baixa concentração de eletrólito. Ao aumentar a concentração de eletrólitos,  $V_{m\acute{a}x}$  diminui gradualmente e eventualmente desaparece a uma concentração crítica de eletrólito. Em qualquer concentração de eletrólito, a  $V_{m\acute{a}x}$  diminui com o aumento da valência do eletrólito. Isso explica a fraca estabilidade na presença de íons multivalentes (TADROS, 2007).

Para que as partículas sofram floculação (coagulação) no mínimo primário, elas precisam superar a barreira de energia. Quanto maior o valor desta barreira, menor é a probabilidade de floculação, isto é, a taxa de floculação será lenta. Assim, pode-se considerar o processo de floculação como uma taxa e quando essa taxa é baixa o suficiente, os sistemas podem permanecer estáveis por meses ou anos (dependendo da magnitude da barreira de

energia). Esta taxa aumenta com a redução da barreira de energia e, finalmente (na ausência de qualquer barreira), torna-se muito rápido (TADROS, 2007).

Uma característica importante da curva energia-distância na Figura 11 é a presença de um mínimo secundário em longas distâncias de separação. Este mínimo pode tornar-se suficientemente profundo (dependendo da concentração de eletrólito, tamanho e forma da partícula e constante de Hamaker). Nessas condições, o sistema fica fracamente floculado, de natureza reversível, e pode ocorrer alguma defloculação sob condições de cisalhamento. Este processo de floculação fraca reversível pode produzir "géis" (TADROS, 2007).

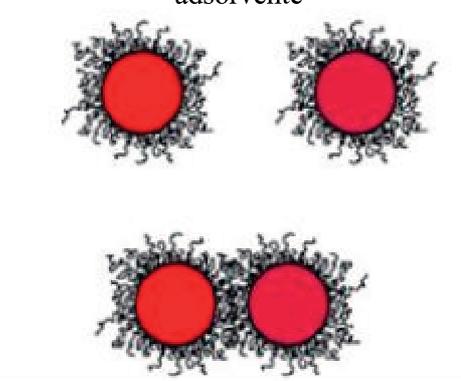
Existem desvios da teoria DLVO que aparecem em pequenas distâncias de separação: a primeira é uma força repulsiva de curto alcance que ocorre em sistemas aquosos e pode ser devida a uma influência das superfícies das partículas na ligação de hidrogênio em moléculas de água próximas e o segundo é uma forte força repulsiva de curto alcance devido à sobreposição de nuvens eletrônicas atômicas, chamada repulsão de Born (SCHRAMM, 1996).

Em sistemas não aquosos, outros métodos de estabilização geralmente têm que ser empregados (ZHOU, 2011).

### 3.4.3 Estabilização Estérica

A estabilização estérica é conseguida através da adsorção, ou enxerto químico, de uma camada de polímero na superfície da partícula. As cadeias de polímero enxertadas podem ser visualizadas como uma camada "peluda", com moléculas presas por uma extremidade à superfície da partícula, com o restante saindo para a solução, produzindo várias "caudas" (ZHOU, 2011; TADROS, 2007), Figura 12.

**Figura 12** - Interação estérica entre duas partículas revestidas com uma camada de material adsorvente



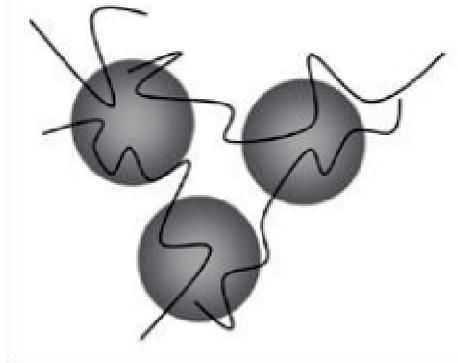
Fonte: ZHOU, 2011

Quando duas partículas se aproximam uma da outra, as cadeias poliméricas se tocarão assim que a distância da superfície da partícula se tornar menor do que o dobro da espessura da camada. Quando ocorre essa aproximação, as cadeias poliméricas podem se sobrepor ou serem comprimidas a partir da sua configuração de equilíbrio, que é entropicamente desfavorável para os polímeros, causando assim uma interação repulsiva. Ambos os efeitos repulsivos podem impedir que as partículas se aproximem o suficiente para que a força de van der Waals cause agregação (ZHOU, 2011).

#### 3.4.4 Interação Ponte

A interação ponte ocorre quando polímeros adsorventes induzem a atração de partículas pela adsorção de duas partículas ao mesmo tempo (VAN DUIJNEVELDT, 2005). O princípio de interações de ponte está ilustrado na Figura 13.

**Figura 13** - Interações ponte entre partículas



Fonte: ZHOU, 2011

Quando polímeros adsorventes têm uma baixa cobertura de superfície na superfície das partículas, eles podem se unir à superfície de mais de uma partícula ao mesmo tempo e poderá ocorrer floculação (EVERETT, 1988). Essa floculação irreversível de ponte é frequentemente aplicada na clarificação de bebidas como cerveja e vinho e, também, no processamento de minerais (ZHOU, 2011). Na purificação de água, a adição de ppm de poliacrilamida de alta massa molar leva à floculação das partículas remanescentes na água (EVERETT, 1988).

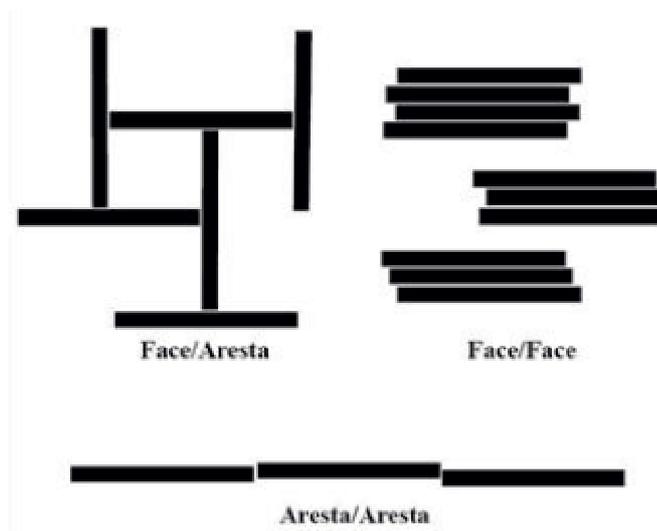
A ação de ponte provoca a formação de flocos porosos. A formação de tais flocos tem um efeito dramático sobre as taxas de sedimentação, os volumes de sedimentos e facilidade de filtração (SCHRAMM, 1996).

### 3.5 INTERAÇÕES

#### 3.5.1 Argila - Argila

A heterogeneidade de cargas superficiais governa as interações de partículas em suspensões de argilas. Esta distribuição de carga heterogênea leva a três conformações prováveis: face - face (FF), aresta - aresta (AA) e face - aresta (FA), conforme mostra a Figura 14. A configuração face - aresta (FA) também é denominada “casa de cartas” (“house of cards”), a configuração aresta - aresta (AA) leva a formação de estruturas tipo bandas (MICHOT et al. 2013). As diferentes conformações resultam em propriedades e aplicações particulares das suspensões de argila (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

**Figura 14** - Diferentes interações entre partículas de argilas



Fonte: Adaptado de Ganley, 2017

O pH e indiferentes eletrólitos influenciam simultaneamente o comportamento coloidal das suspensões de montmorilonita e nenhum deles não pode ser interpretado sozinho (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

Quando o pH de suspensões de montmorilonita está acima do  $pH_{PZC}$  das arestas, as arestas desenvolvem cargas negativas, similarmente ao sinal das cargas permanentes nas faces, conseqüentemente esta suspensão é coloidalmente estável, visto que a interação entre as partículas é repulsiva, devido as interações face (-) / face (-). Se o pH de suspensões de montmorilonita estiver abaixo do  $pH_{PZC}$  das arestas, as arestas estão carregadas positivamente e ocorre interações arestas (+) / face (-) (LAGALY, 2006).

Quando a concentração de partículas é suficientemente alta ( $\geq 1\%$  massa/massa) para dispersões de montmorilonita -  $\text{Na}^+$ , as camadas iônicas difusas ao redor das camadas de silicatos ou partículas, restringem o movimento translacional e rotacional dessas unidades. Como resultado, a viscosidade aumenta. Ocorre que a atração entre face (-) / aresta (-) depende do ângulo da espessura entre duas partículas e este potencial é muito pequeno para montmorilonita delaminada, porque as camadas são apenas de 1 nm de espessura. Portanto, a forte repulsão entre as faces interrompem os contatos com as arestas e ocorre coagulação face (-) / face (-). Montmorilonita acima de 3,0 – 3,5 % (massa/massa) apresenta orientação paralela e apresenta-se como um gel, gel repulsivo. A adição de sal reduz a espessura da camada iônica difusa, aumenta a liberdade de translação e rotação das partículas e conseqüentemente reduz a viscosidade, portanto, o gel se transforma em sol (LAGALY, 2005).

Em baixas concentrações de partículas a interação entre arestas (+) / face (-) torna-se forte o suficiente apenas para uma orientação quase perpendicular das duas partículas (LAGALY, 2006).

### **3.5.2 Argila – Polieletrólito**

A presença de macromoléculas ou nanopartículas em solução aquosa pode alterar significativamente o perfil de interação entre duas superfícies (GONG; WANG; NGAI, 2014). Os polieletrólitos, ou polímeros solúveis em água com grupos ionizáveis (WILKINSON et al., 2017), podem adsorver as partículas das suspensões coloidais ou podem estar livres em solução. Independente da forma que tornem, sua presença tem um efeito importante na estabilidade coloidal (VAN DUIJNEVELDT, 2005).

Os polímeros podem afetar as interações entre partículas coloidais por diversos mecanismos: estabilização estérica, interações por depleção e interações tipo ponte (VAN DUIJNEVELDT, 2005). Vários processos são iniciados no momento da adição de uma solução polimérica a uma suspensão de partículas, geralmente sob condições de agitação: mistura de polímero em toda a suspensão; adsorção do polímero para dar um grau de desestabilização (ou para neutralização da carga ou oportunidade para conexão “ponte” entre partículas); rearranjo dos polímeros adsorvidos de um estado inicialmente estendido para uma conformação mais plana; colisões entre partículas desestabilizadas para gerar agregados e quebra dos agregados sob a influência de cisalhamento aplicado. Tais processos ocorrem em taxas diferentes e não ocorrem sequencialmente, mas, em grande medida, concorrentemente (GREGORY, 1991).

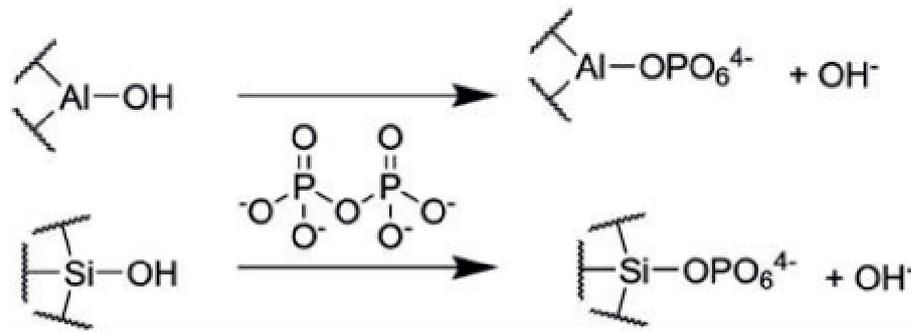
A adição de ânions multivalentes, particularmente oligofosfatos e polifosfatos, e poliânions, como o poliácrlato, são capazes de alterar a carga de arestas de partículas de argila, e por apresentarem essa particularidade, têm sido frequentemente empregados na estabilização de dispersões de argila, atuando como agentes de defloculação (LAGALY, 2006; GOH; LEONG; LEHANE, 2010).

Ânions polifosfatos são estudados há décadas e fazem parte da classe mais importante e eficiente de defloculantes em aplicações práticas, por exemplo, massas cerâmicas contendo cerca de 70% em massa de caulim, podem tornar-se suficientemente fluidas após adição de pirofosfato de sódio tetrabásico em pH=8 (LAGALY, 2005). Penner e Lagaly (2001) observaram uma diminuição na viscosidade de suspensão de caulins por adição de fosfato. Rolfe, Miller e McQueen (1960) investigaram características de dispersões aquosas de argilas (montmorilonita, caulinita e ilita) com fosfatos dispersantes, entre eles: tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) pirofosfato de sódio tetrabásico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ) e hexametafosfato de sódio ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub>.

A influência de certos fosfatos é extremamente forte na coagulação crítica em suspensões de argilas (PENNER; LAGALY, 2001). Em altas concentrações de montmorilonita ocorre redução na concentração de coagulação crítica com hidrogenofosfatos de sódio. O fosfato de sódio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) quando comparado com hidrogenofosfatos de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) e difosfato de sódio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) apresenta um efeito de defloculação (liquefação) menor (LAGALY, 2006).

Os ânions fosfato são adsorvidos, pelo menos parcialmente irreversivelmente, nas arestas das camadas de argilas devido a troca iônica com os grupos hidroxila estruturais presentes, Figura 15, logo há um aumento de densidade de carga negativa, as interações eletrostáticas repulsivas aumentam entre as partículas e tem-se uma suspensão estável. Como a força eletrostática repulsiva é fortemente dependente do potencial de superfície, um pequeno aumento da densidade de carga de aresta pela adsorção de fosfato pode aumentar a força repulsiva e o valor da coagulação crítica  $C_K$  (LAGALY, 2005).

**Figura 15** - Reações de troca iônica entre cadeias de pirofosfato e íons hidroxila das lamelas de montmorilonita



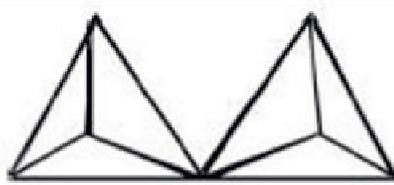
Fonte: GANLEY, 2017

### 3.6 FOSFATOS E POLIFOSFATOS

Os fosfatos são definidos como compostos que contêm ligações P-O. No geral, o termo "fosfato" refere-se a compostos em que os átomos de P estão rodeados tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio. No início do século XIX, observações de que o ácido fosfórico e seus sais podiam ser transformados em várias formas levaram Graham à sua classificação histórica de fosfatos em três tipos: ortofosfatos, pirofosfatos e metafosfatos (CORBRIDGE, 2013).

Os ortofosfatos são compostos contendo íons discretos. Os pirofosfatos e metafosfatos são agora conhecidos como fosfatos condensados, que são formados por condensação repetida (polimerização) de unidades tetraédricas  $[\text{PO}_4]$ . Isso resulta em cadeias de tetraedros, cada um compartilhando o átomo de O em um ou dois cantos do tetraedro  $[\text{PO}_4]$  (RASHCHI; FINCH, 2000). Os tetraedros  $\text{PO}_4$  em fosfatos condensados nunca se ligam por compartilhamento mútuo de bordas ou faces, mas cada tetraedro pode compartilhar até um máximo de três dos seus cantos com tetraedros separados semelhantes. Deste modo, cadeias unidimensionais, ou redes bidimensionais ou tridimensionais podem ser construídas, bem como anéis finitos e gaiolas (CORBRIDGE, 2013).

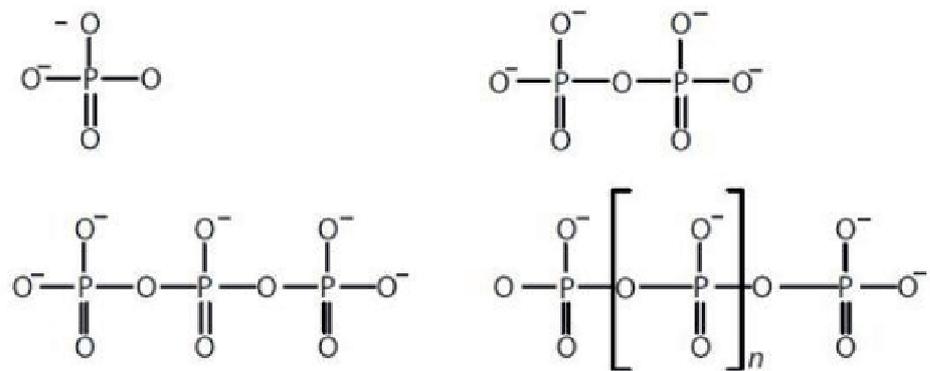
O fosfato condensado mais simples é o ânion pirofosfato (difosfato), que é formado pela condensação de dois ânions ortofosfatos. Nesse processo, duas cargas negativas são perdidas e o novo ânion é  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Em estudos estruturais, este arranjo é algumas vezes representado como dois tetraedros compartilhando um oxigênio, Figura 16 (CORBRIDGE, 2013).

**Figura 16** - Representação do pirofosfato

Fonte: CORBRIDGE, 2013

Os fosfatos condensados podem ser divididos em três grupos principais: polifosfatos lineares (cadeias), ciclofosfatos (metafosfatos – anéis) e ultrafosfatos (gaiolas, folhas e estruturas tridimensionais) (RASHCHI; FINCH, 2000).

Os polifosfatos lineares,  $P_nO_{3n+1}^{n+2-}$ , são sais dos ácidos polifosfóricos lineares. Muitos polifosfatos são agora conhecidos, embora os sais alcalinos e alcalino-terrosos tenham sido os mais estudados e atualmente encontrem a maioria das aplicações (RASHCHI; FINCH, 2000). A Figura 17 mostra alguns polifosfatos lineares.

**Figura 17** - Polifosfatos lineares

Fonte: CORBRIDGE, 2013

Segundo Corbridge (2013), os polifosfatos se encontram em três grupos:

- 1) Os membros inferiores a série,  $n < 10$  (polifosfatos de cadeia curta);
- 2) Variedades de comprimentos de cadeia intermediária,  $n = 10 - 50$  (oligofosfatos);
- 3) Fosfatos altamente poliméricos,  $n > 50$  (polifosfatos de cadeia longa).

Os membros inferiores da série,  $n < 10$ , e as variedades mais altamente poliméricas,  $n > 50$ , que se aproximam da composição de ciclofosfato formam sais bem cristalizados. Por outro lado, oligofosfatos podem geralmente ser obtidos apenas como misturas em vidros (CINI; BALL, 2014).

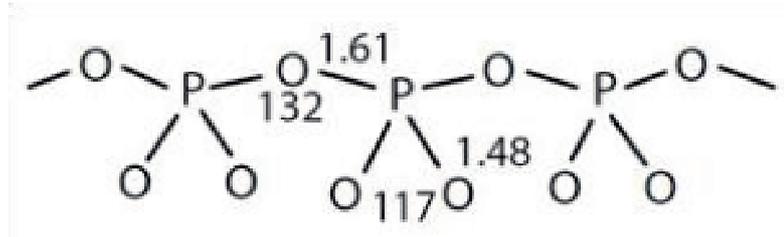
Os polifosfatos de cadeia longa são geralmente denominados de polifosfatos quando contêm mais de 50 tetraedros, embora o valor médio de  $n$  geralmente esteja na faixa de 500 a 10000 na maioria dos sais desse tipo. Suas cadeias são tão longas e semelhantes em suas propriedades que essas variedades são, para todos para fins práticos, compostos puros, em vez de misturas (CORBRIDGE, 2013).

Os polifosfatos de cadeia longa causaram confusão no passado, uma vez que eram originalmente chamados de metafosfatos, um nome usado para compostos em forma de anel. Quando o número de unidades no polímero  $n$  se torna muito grande, a fórmula de um polifosfato de cadeia  $[(\text{PO}_3)_{n-1}\text{PO}_4]^{(n+2)-}$  torna-se indistinguível de um verdadeiro metafosfato, que é um composto de anel com uma  $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ . Os compostos de cadeia longa são às vezes chamados de metafosfatos lineares (RASCHI; FINCH, 2000).

O polifosfato de sódio vítreo, conhecido como sal de Graham, é o mais conhecido dos polifosfatos de cadeia longa. Graham em 1833 obteve um fosfato vítreo ao fundir  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  por várias horas, seguido de resfriamento rápido (KULAKOVSKAYA; VAGABOV; KULAEV, 2012). O grau de polimerização,  $n$ , 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 (CINI; BALL, 2014). Na indústria, é incorretamente chamado hexametafosfato de sódio, pois não contém seis unidades  $\text{PO}_3$ , mas é um polímero de alta massa molar  $(\text{NaPO}_3)_n$ , que geralmente tem um massa molar médio de 12000-18000 e até 200 unidades  $\text{PO}_3$  na cadeia. Embora composta principalmente de longas cadeias, contém até 10% de ciclofosfatos (metafosfatos cíclicos) e um pouco de material reticulado (RASCHI; FINCH, 2000).

Nas cadeias de polifosfato, há considerável flexibilidade rotacional sobre as ligações P-O-P e isso permite que os tetraedros adjacentes adotem várias orientações alternativas. Isto é particularmente importante no caso dos sais de cadeia longa. Estas configurações de estado sólido são determinadas pelos requisitos de coordenação de cátions. A configuração da cadeia é influenciada pela temperatura (CORBRIDGE, 2013). Os comprimentos de ligação permanecem relativamente constantes perto dos valores médios indicados na Figura 18. Cini e Ball (2014) mostram que o comprimento da ligação P-O em polifosfatos lineares é igual a  $1,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , o que resulta em uma densidade de carga linear muito alta quando o valor do pH é alto o suficiente.

**Figura 18** - Comprimento da ligação P-O em Å (angström)



Fonte: CORBRIDGE, 2013

Os polifosfatos lineares são razoavelmente estáveis em soluções neutras ou alcalinas, à temperatura ambiente. Sua hidrólise é fortemente catalisada por ácido, no entanto, e, como todos os fosfatos condensados, eles podem eventualmente ser convertidos em ortofosfatos por ebulição. Os principais fatores que influenciam a taxa de hidrólise de uma solução de fosfato condensado em solução são: o número de oxigênios compartilhados pelos tetraedros  $\text{PO}_4$  na estrutura, a temperatura, pH, concentração, presença de cátions estranhos, e em biosistemas, as enzimas que podem estar presentes (RASCHI; FINCH, 2000).

Há uma transição contínua nas propriedades físicas de soluções de polifosfatos ao passar de espécies de baixo a alto peso molecular. Além dos poucos membros iniciais da série, todos eles exibem propriedades típicas de polieletrólitos. O comportamento coloidal não é exibido pelos polifosfatos, no entanto, até que os comprimentos médios da cadeia sejam da ordem de centenas (CORBRIDGE, 2013).

## 4 METODOLOGIA

Nesta etapa, são apresentadas informações sobre os materiais utilizados para tratamento da argila e polifosfato, as técnicas analíticas aplicadas para caracterizá-las e os procedimentos para o estudo de suas dispersões coloidais.

### 4.1 MATERIAIS

Nesta pesquisa foi utilizada uma argila natural bruta, proveniente da cidade de Pedra Lavrada/PB, denominada variedade bentonita rosa, figura 19a e 19b.

**Figura 19** - Argila rosa (a) e (b)



Fonte: Própria, 2018

Foi utilizado um polifosfato de cadeia longa (PPLC) sintetizado a 900°C no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Toledo, fornecido pelo professor Dr. Ricardo Schneider.

Os demais reagentes utilizados no desenvolvimento desta pesquisa estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Reagentes utilizados na pesquisa

| REAGENTES                | FÓRMULA QUÍMICA  | FABRICANTE                          |
|--------------------------|--|-------------------------------------|
| Carbonato de Sódio, P.A. | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                      | Neon Comercial Ltda                 |
| Cloreto de Sódio, P.A.   | NaCl   | Neon Comercial Ltda                 |
| Azul de Metileno, P.A.   | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> SN <sub>3</sub> Cl.3H <sub>2</sub> O | Synth Ltda                          |
| Ácido Clorídrico, P.A.   | HCl  | Dinâmica/Química Contemporânea Ltda |
| Hidróxido de Sódio, P.A. | NaOH   | Vetec Ltda                          |

Fonte: Própria, 2018

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Ativação alcalina da argila

A argila natural rosa foi desaglomerada e tamisada em malha ABNT n° 200, em seguida dispersada em solução de carbonato de sódio  $1,9 \text{ mol.L}^{-1}$  até obter uma concentração de 20% (m/v), agitada por cerca de 60 minutos em agitadores magnéticos (FERREIRA et al., 2008) e deixada em repouso por 24 horas. Após este período, 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, com auxílio de uma pipeta, o volume correspondente aos 2/3 superiores do volume total da dispersão. A dispersão correspondente a esse volume dos 2/3 foi centrifugada a 3000 rpm e lavada com água destilada até pH constante. O precipitado obtido foi seco em estufa de secagem à aproximadamente  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. O pó obtido foi tamisado em malha ABNT n° 200 e armazenado para ser protegido da umidade.

Esta sistemática consiste no processo de ativação sódica, promovendo a troca dos cátions interlamelares da argila por íons sódio, aumentando o seu poder de troca catiônica como também ajudando na redução do teor de sílica, dos carbonatos e de outros minerais associados indesejáveis que possam estar presentes na argila, delaminando e uniformizando, tornando evidente a fração de esmectita.

### 4.2.2 Inchamento de Foster

O inchamento de Foster da argila analisada foi baseado na metodologia desenvolvida por Foster (1953): em uma proveta graduada, previamente avolumada com 100 mL de água destilada, foi adicionado 1,0 g de argila sódica de forma lenta e gradual. Após 24 horas de repouso total, sem que haja qualquer interação mecânica com o sistema, o aumento do volume da dispersão é observado. O índice de inchamento é dado pela leitura direta da escala da proveta, na unidade mL/g de argila.

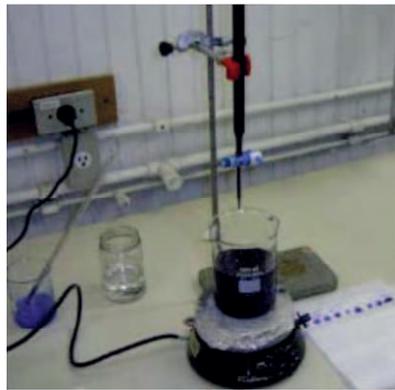
### 4.2.3 Índice de Azul de Metileno (MBI)

Ensaio realizado com argilas e corante catiônico, como o azul de metileno, indicam que existe uma relação linear entre o índice de azul de metileno (MBI), do inglês *Methylene Blue Index*, e as propriedades fundamentais da argila, como capacidade de troca de cátions

(ASTM C837 - 09, 2012). Portanto, as estimativas da capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas foram realizadas segundo o método de adsorção com azul de metileno baseado na norma ASTM C837 - 09 do *Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay* (2012), em que o índice de azul de metileno (MBI) é calculado a partir do volume de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa, até a obtenção visual do ponto de saturação.

Esse método é bastante utilizado para estimar a capacidade de troca catiônica e da superfície específica para argilas por ser rápido, simples, de baixo custo e apresentar boa reprodutibilidade. É baseado na rápida adsorção dos cátions de azul de metileno em materiais com superfície negativa quando em solução aquosa, conforme a Figura 20. A precisão deste método segundo a norma ASTM C837– 09 calculada é de  $\pm 0,25$  meq/100 g de argila.

**Figura 20** - Ensaio de adsorção de azul de metileno (BMI)



Fonte: Silva, 2010

O mecanismo de troca neste caso é irreversível e desacelera à medida que os sítios de troca vão sendo preenchidos pelos novos cátions. A realização do ensaio segue as seguintes etapas:

- Preparo de uma dispersão de 0,5 g de argila em 75 mL de água destilada (não ocorre correção do pH da dispersão);
- preparo de uma solução de azul de metileno  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>;
- a dispersão é mantida em agitação e é feita a adição de 2 mL da solução de azul de metileno em intervalos de 2 minutos;
- antes de cada adição com azul de metileno, uma pequena alíquota da mistura é retirada e disposta sobre um papel-filtro qualitativo, onde se encontra o registro do volume correspondente;

- o procedimento foi repetido até o surgimento de uma auréola azul clara ao redor da gota, de contorno bem definido e diâmetro constante em pelo menos três medidas consecutivas, caracterizando que o ponto final foi atingido.

O índice de azul de metileno da amostra é calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{MBI [meq/100g]} = \frac{E \cdot V}{m} \times 100 \quad (12)$$

Onde,

MBI [meq/100g] = Índice de azul de metileno;

E [meq/mL] = concentração de azul de metileno;

V [mL] = volume da solução de azul de metileno adicionada até o ponto final;

m [g] = massa da argila utilizada.

#### 4.2.4 Ponto de Carga Zero (PZC)

As determinações do ponto de carga zero (PZC) das argilas foram baseadas na metodologia desenvolvida por Cristiano et al. (2011), segundo a técnica de adição de pó.

A técnica consiste da adição de quantidades idênticas de argila a um conjunto de soluções de mesma força iônica em diferentes valores de pH. A adição de argila muda o pH da solução. Os valores de pH's finais são medidos 24 horas (sob agitação) após a adição do sólido. O pH final menos o pH inicial ( $\Delta\text{pH}$ ) é plotado graficamente versus pH inicial. O PZC ocorre no ponto em que o  $\Delta\text{pH} = 0$ .

Um conjunto de nove soluções  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto de sódio (NaCl) foi ajustado para pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Os pH's das soluções foram ajustados com ácido clorídrico ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Foi adicionado 0,05g de argila em 10mL de cada solução de cloreto de sódio. Em seguida, cada solução foi agitada por 24 horas e o pH final foi medido. Os valores obtidos foram plotados e o PZC foi determinado.

O processo de ativação sódica da argila rosa, o Inchamento de Foster, a determinação do Índice de Azul de Metileno e o Ponto de Carga Zero foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais - LAPECA da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

### 4.3 ANÁLISE DA ESTABILIDADE COLOIDAL

#### 4.3.1 Determinação do tamanho da cadeia de polifosfato

Para determinar o tamanho da cadeia do polifosfato de sódio utilizado, foi seguida a metodologia descrita por Momeni e Filiaggi (2013). Trata-se, portanto, de uma titulação no qual 0,1 g do polímero foi dissolvido, na forma de pó, em 10 mL de água destilada. Essa dispersão foi então titulada com uma solução de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH até o pH da suspensão se apresentar entre dois pontos de inflexão: pH = 4,5 e pH = 9,0. O grau de polimerização (D<sub>p</sub>) foi determinado pela equação abaixo:

$$D_p = \frac{20 \times \text{massa g de polifosfato dissolvido em solução}}{V(\text{mL}) \text{ de } 1,0 \text{ mol/L NaOH necessária entre dois pontos de inflexão}} \quad (13)$$

#### 4.3.2 Preparação das dispersões da argila em polifosfato de cadeia longa

A argila tratada foi dispersa em soluções de diferentes concentrações de polifosfato de sódio de cadeia longa (1,0×10<sup>-3</sup>, 1,0×10<sup>-2</sup>, 1,0×10<sup>-1</sup>; 3,0×10<sup>-1</sup>; 5,0×10<sup>-1</sup> e 1,0 mol.L<sup>-1</sup>) até obter suspensões em concentração de 1% (m/v). Em seguida, as dispersões foram agitadas em agitadores magnéticos por 10 minutos e deixada em repouso. Para as observações visuais, o tempo inicial, t<sub>w</sub> = 0, foi definido como o momento em que o processo de agitação foi finalizado. As observações da interação entre argila-PPLC foram feitas nos tempos de 30 minutos e 24 horas.

A mesma metodologia foi adotada para preparo das dispersões da argila em cloreto de sódio e na ausência de polieletrólito.

#### 4.3.3 Efeito da força iônica sobre os sistemas argila-PPLC

Depois de preparadas as dispersões em polifosfato, descrito anteriormente, e decorrido o tempo de 24 horas, foi adicionado, sob agitação, o volume de NaCl necessário para gerar a força iônica de 1,0×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. As observações da interação entre argila-PPLC foram feitas nos tempos de 30 minutos e 24 horas.

Foi utilizada a mesma metodologia para gerar a força iônica de 1,0×10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> de NaCl.

## 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.4.1 Análise química da argila por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A composição química da argila rosa, natural e tratada com carbonato de sódio, foram determinadas através da técnica de detecção de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva. O ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu (EDX 7000), sendo determinada a composição química semi-quantitativa das amostras.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TECNANO) da Escola de Enfermagem e Farmácia (ESENFAR) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

### 4.4.2 Difratometria de Raios X

As medidas de DRX da argila rosa, natural e tratada com carbonato de sódio, foram realizadas em um Difrátômetro XRD 6000 Shimadzu com radiação  $K\alpha$  do Cu, potência de 2 kVA, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2 $\theta$  entre 5 e 40°, com um passo de 0,0154° e velocidade de 8° s<sup>-1</sup>.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais - LTM da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Os difratogramas obtidos foram indexados através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data*).

### 4.4.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), Potencial Zeta e Mobilidade

Para preparação das amostras para análise de tamanho de partículas, potencial zeta e mobilidade da argila rosa tratada quando dispersa em PPLC seguiu a metodologia descrita na seção 4.2.6. Em seguida, as dispersões foram agitadas em agitadores magnéticos e aplicou diluição para 0,1% (m/v).

As medidas foram realizadas em equipamento da *Brookhaven Instruments* no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados a seguir os resultados dos ensaios e das técnicas analíticas aplicadas para o estudo da estabilidade coloidal da argila rosa em polifosfato de cadeia longa (PPLC).

### 5.1 ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A Tabela 3 apresenta a composição química semi-quantitativa da argila rosa: natural e tratada com carbonato de sódio.

Tabela 3 - Composição química (%) das argilas em estudo

| <b>Argilas</b>      | <b>Si</b>     | <b>Al</b>     | <b>K</b>     | <b>Fe</b>    | <b>Mg</b>    | <b>Ca</b>    | <b>Ba</b>    | <b>Ti</b>    | <b>Mn</b>    | <b>Outros Óxidos</b> |
|---------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|
| <b>Rosa Natural</b> | <b>63,696</b> | <b>20,737</b> | <b>7,685</b> | <b>2,216</b> | <b>2,082</b> | <b>1,459</b> | <b>0,738</b> | <b>0,372</b> | <b>0,299</b> | <b>0,717</b>         |
| <b>Rosa Sódica</b>  | <b>63,467</b> | <b>20,285</b> | <b>8,067</b> | <b>2,263</b> | <b>2,124</b> | <b>1,579</b> | <b>0,797</b> | <b>0,378</b> | <b>0,312</b> | <b>0,727</b>         |

Fonte: Própria, 2018

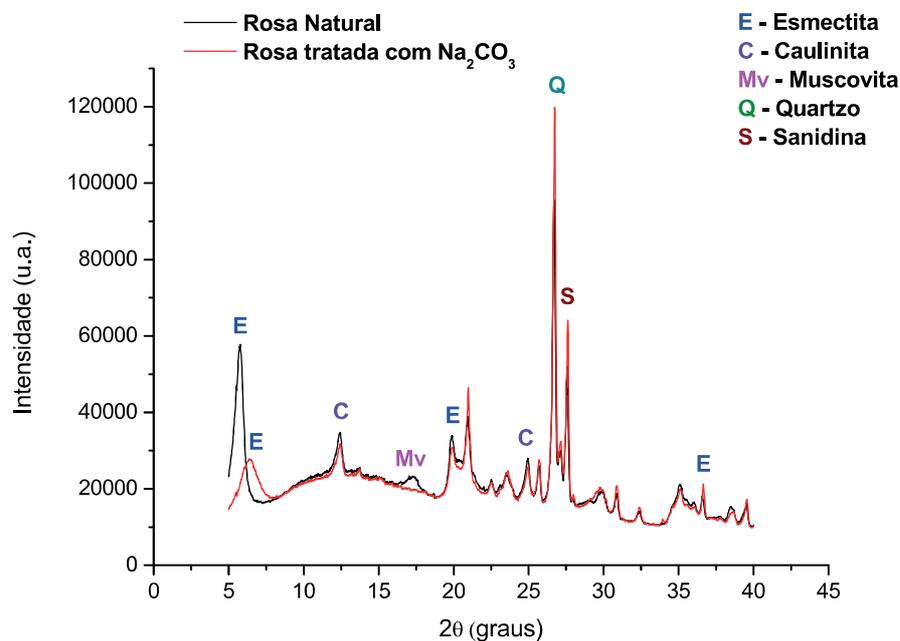
Verifica-se que a argila rosa natural apresenta um sutil aumento nos teores de Si (63,696%) e Al (20,737%) quando comparados a argila rosa sódica. A presença de sílica e alumina pode ser oriunda da camada tetraédrica e octaédrica dos argilominerais esmectíticos e caulinitas, como também dos minerais acessórios, como quartzo e feldspato (SOUZA SANTOS, 1989). O teor de potássio aumentou após tratamento (de 7,685 para 8,067%). O aumento de 2,216% no teor de Fe da argila rosa natural para 2,263% na argila rosa tratada deve-se provavelmente ao tratamento com carbonato de sódio. A presença de Fe nas amostras contribui para o abaixamento da temperatura de desidroxilação, diminuindo a estabilidade térmica do material (LEITE et al., 2000). Para os valores de Fe pode ser decorrente da camada octaédrica da esmectita ou de minerais acessórios na forma de hematita (MENEZES et al., 2009). Os teores de magnésio e cálcio, após o tratamento, aumentaram pouco, porém esses valores ainda são elevados (de 2,082 para 2,124%; de 1,459 para 1,579%, respectivamente), enquanto os teores de óxidos de manganês e titânio se mantiveram baixos. A presença de Fe, Mg e outros pode ser decorrente de substituições isomórficas da camada octaédrica da esmectita (MENEZES et al., 2009).

Pesquisas com argilas do estado da Paraíba-PB demonstraram a presença destes minerais em quantidades consideráveis (LEITE et al., 2000; MENEZES et al., 2008; MENEZES et al., 2009; TONNESEN et al., 2012; PEREIRA, 2014).

## 5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 21 apresenta o resultado de difração de raios X para a identificação das fases mineralógicas presentes na argila rosa natural e rosa tratada com carbonato de sódio.

**Figura 21** - Difratoograma da argila rosa natural e rosa tratada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Fonte: Própria, 2018

De acordo com a Figura 21, a argila rosa natural possui distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) de 15,16 Å ( $2\theta = 5,8263^\circ$ ), característico de argilominerais esmectíticos (JCPDS 00-060-0318), indicando sensibilidade à hidratação entre camadas (BROWN, 1961). Apresenta também outras distâncias interplanares característica de esmectita, 4,43 Å e 2,49 Å (JCPDS 00-060-0318). Além do argilomineral esmectita, apresenta outras fases minerais: caulinita, caracterizada por distâncias interplanares de 7,5 Å e 3,57 Å (JCPDS 14-0164); muscovita, caracterizada por 5,1 Å (JCPDS 25-0649); quartzo, caracterizado por 3,34 Å (JCPDS 01-070-8055) e sanidina, caracterizado por 3,23 Å (JCPDS 10-0357).

A argila rosa tratada com carbonato de sódio apresenta as mesmas fases minerais que a argila rosa natural. Porém, a distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) referente a esmectita apresentou menor intensidade e valor de 13,8 Å ( $2\theta = 6,4030^\circ$ ). A reflexão correspondente a fase

mineral muscovita,  $(K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ , desapareceu após tratamento, o que indica que o tratamento com carbonato de sódio removeu uma quantidade significativa desses elementos. Conseqüentemente, algumas fases minerais como quartzo ( $SiO_2$ ) e sanidina,  $(Na,K)(Si_3Al)O_8$  tiveram suas intensidades aumentadas.

Com a aplicação da Lei de Bragg, verifica-se que um aumento da distância interplanar está associado a menores valores de  $2\theta$  (graus), portanto, era de se esperar que o tratamento da argila rosa aumentasse a distância interplanar e não foi o observado no difratograma desta. Esse comportamento pode ser explicado a partir do estudo desenvolvido por Slade, Quirk e Norrish (1991). Segundo os autores, a transição de uma distância interplanar maior para uma menor está associada à diminuição das camadas de água no espaço interlamelar e quando a densidade de carga da camada tetraédrica for bem menor em relação a densidade de carga total da partícula.

### 5.3 INCHAMENTO DE FOSTER

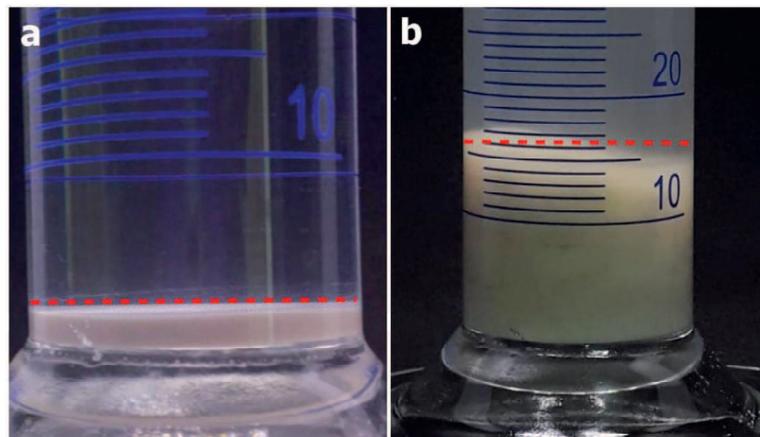
Os valores obtidos para o Índice de Inchamento de Foster para a argila rosa, natural e tratada com carbonato de sódio, estão descritos na Tabela 4 e ilustrado na Figura 22 abaixo:

**Tabela 4** - Resultado do Inchamento de Foster

| ARGILAS      | RESULTADOS (mL.g <sup>-1</sup> ) | TIPO DE INCHAMENTO |
|--------------|----------------------------------|--------------------|
| Rosa natural | 2                                | Não inchamento     |
| Rosa sódica  | 16                               | Inchamento alto    |

Fonte: Própria, 2018

**Figura 22** - Inchamento da argila: (a) rosa natural; (b) rosa tratada com carbonato de sódio



Fonte: Própria, 2018

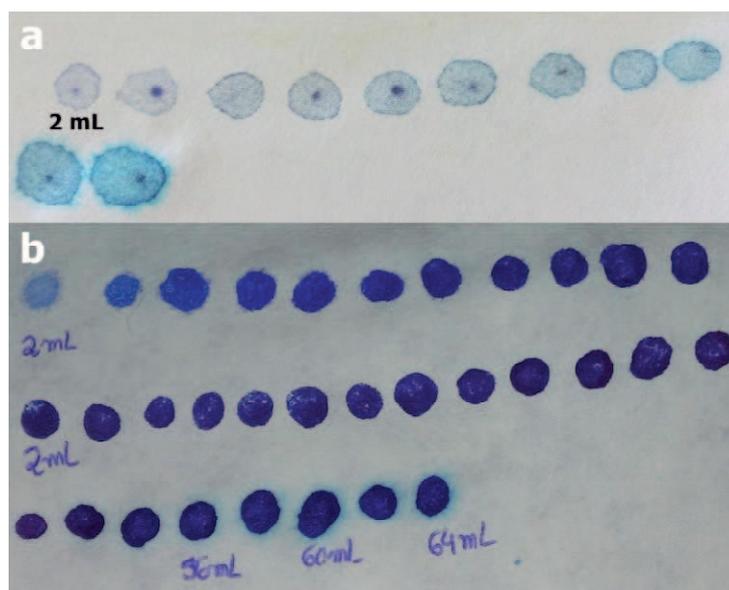
De acordo com os valores de referência proposto por Viana et al., (2002) a argila rosa natural bruta não apresentou inchamento e após ativação sódica, inchamento alto. A argila rosa sódica apresentou inchamento 8 vezes superior a argila rosa natural. Os resultados apontam para uma substituição catiônica satisfatória para a argila rosa tratada com o aumento do teor sódico da argila, o que acarreta em um maior poder de hidratação dos cátions interlamelares e, conseqüentemente, num maior afastamento das lamelas e maior inchamento. Este resultado corrobora com o trabalho de Rosário (2010), no qual uma bentonita natural proveniente de Quatro Barras-PR, também ativada com carbonato de sódio, apresentou inchamento de 13 mL. g<sup>-1</sup> e valor maior que a bentonita natural.

Segundo Souza Santos (1989), o inchamento é atribuído à hidratação dos cátions interlamelares e comprova o predomínio da fase esmectita na composição da argila.

#### 5.4 ÍNDICE DE AZUL DE METILENO (MBI)

O resultado do método de adsorção com azul de metileno é ilustrado na Figura 23. As argilas (rosa natural e rosa sódica) apresentaram diferentes índices de Azul de Metileno (MBI), conseqüentemente, diferentes capacidades de trocas catiônicas. De acordo com a Figura 23a e 23b, a visualização de uma auréola azul claro indica que o ponto de saturação da argila foi atingido, ou seja, todos os seus sítios de troca foram preenchidos pelos cátions do azul de metileno.

**Figura 23** - Índice de Azul de Metileno (MBI) das argilas: (a) rosa natural; (b) rosa sódica



Fonte: Própria, 2018

O primeiro indicativo de que a argila começou a saturar, uma auréola azul claro ainda não bem definida, foi tomado como o primeiro volume de azul de metileno e o surgimento da auréola azul claro definida, como o segundo volume a ser aplicado na equação 12. Os índices de azul de metileno, em meq/100g de argila, são mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Índice de Azul de Metileno (MBI) das argilas

| <b>ARGILAS</b> | <b>MBI (meq/100g)</b> |
|----------------|-----------------------|
| Rosa natural   | entre 32 e 40         |
| Rosa sódica    | entre 108 e 112       |

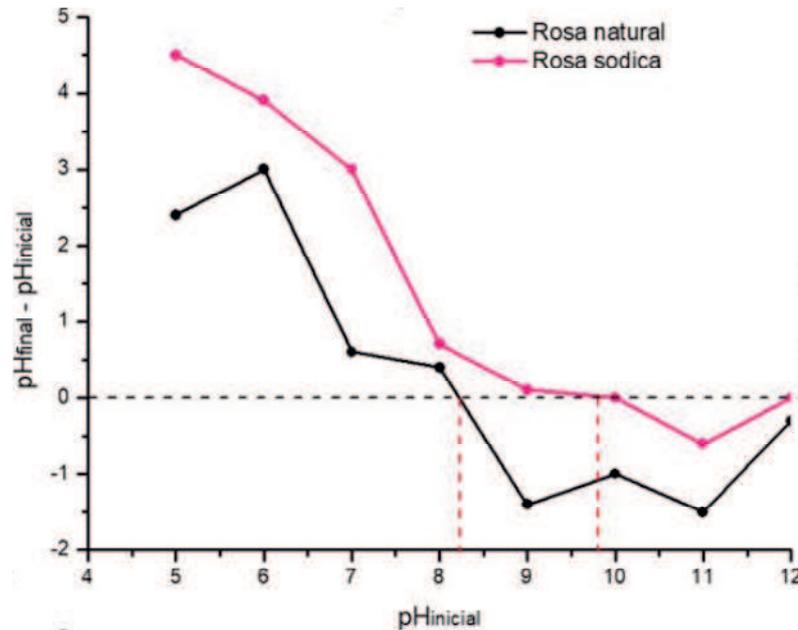
Fonte: Própria, 2018

A argila rosa natural, de acordo com a Tabela 5, apresentaram menor MBI em comparação com sua versão tratada. Após tratamento, o valor da MBI aumentou significativamente, confirmando que a troca dos cátions ocorreu de acordo com o esperado e que o objetivo de aumentar o teor de Na<sup>+</sup> na argila foi alcançado. Rosário (2010) apresentou uma CTC de 100 meq/100g para uma argila ativada com carbonato de sódio, valor maior que a bentonita natural. Os resultados obtidos do índice de azul de metileno para a argila em estudo corroboram com os valores de CTC para montmorilonita apresentados na literatura (MURRAY, 2006).

### 5.5 PONTO DE CARGA ZERO (PZC)

O pH da rosa natural e da rosa sódica são 6,7 e 10,5, respectivamente. Visando avaliar os pH's apresentados com os PZC's das arestas das argilas foi possível fazer um comparativo para saber a carga predominante nas arestas destas argilas.

Utilizando o método de adição de pó, os valores PZC foram determinados como sendo 8,2 e 9,8 para rosa natural e rosa sódica, respectivamente, conforme apresentado na Figura 24. De acordo com o procedimento descrito na metodologia, os valores dos pH's finais foram medidos 24 horas após adição de argila.

**Figura 24** - Curvas de PZC's para as argilas rosa natural e rosa sódica

Fonte: Própria, 2018

Tombácz e Szekeres (2004) reportam que cargas podem desenvolver-se nas bordas por transferência direta de  $H^+$  ou  $OH^-$  em fase aquosa em função do pH. Se o pH estiver abaixo  $pH_{PZC,ARESTA}$ , cargas positivas podem se desenvolver e se  $pH_{PZC,ARESTA}$  for menor que pH, é observado o surgimento de cargas negativas, conforme ilustrado na Figura 7. Portanto, a adsorção de ânions e cátions é favorecida quando  $pH < pH_{PZC,ARESTA}$  e  $pH_{PZC,ARESTA} < pH$ , respectivamente. Dispersões aquosas de argila rosa sódica apresenta pH igual a 10,5. Logo, as partículas apresentam cargas negativas nas faces e nas arestas.

## 5.6 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA CADEIA DE POLIFOSFATO

De acordo com a metodologia proposta por Momeni e Filiaggi (2013), através de uma simples titulação, o resultado obtido para o grau de polimerização do PPLC foi de 200 unidades de fosfato interligadas formando a cadeia e caracterizando este polifosfato como estrutura de cadeia longa.

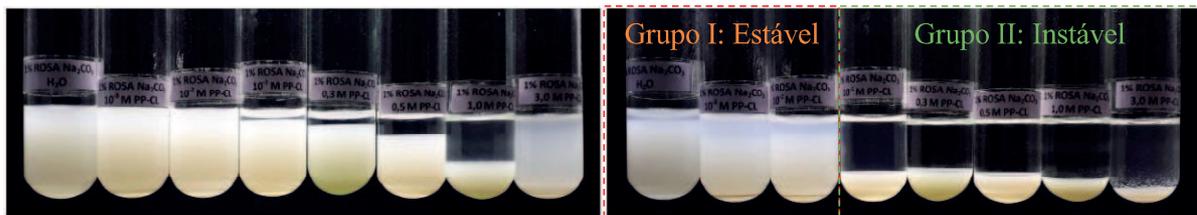
## 5.7 OBSERVAÇÕES VISUAIS DO SISTEMA ARGILA-PPLC

O estudo das interações da argila rosa com o polifosfato de cadeia longa (PPLC) sintetizado a  $900^{\circ}C$  foi feito com argila após tratamento.

### 5.7.1 Argila Rosa Sódica (ARS) – PPLC e Argila Rosa Sódica (ARS) - NaCl

A Figura 26 mostra o comportamento da argila rosa sódica, 1% (m/v), quando dispersa em soluções de PPLC-Na em diferentes concentrações, em dois tempos de estudo: 30 minutos e 24 horas, respectivamente.

**Figura 25** - ARS, 1% (m/v), dispersa em PPLC. Da esquerda para a direita: ARS-H<sub>2</sub>O,  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $3,0 \times 10^{-1}$ ;  $5,0 \times 10^{-1}$ ; 1,0 e 3,0 mol.L<sup>-1</sup> PPLC, nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente



Fonte: Própria, 2018

Analisando a Figura 26, observa-se que o PPLC promoveu separação de fase a partir da concentração de  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, já no tempo de 30 minutos. Após 24 horas, o precipitado na concentração de  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> é denso e o sobrenadante se apresenta bem límpido.

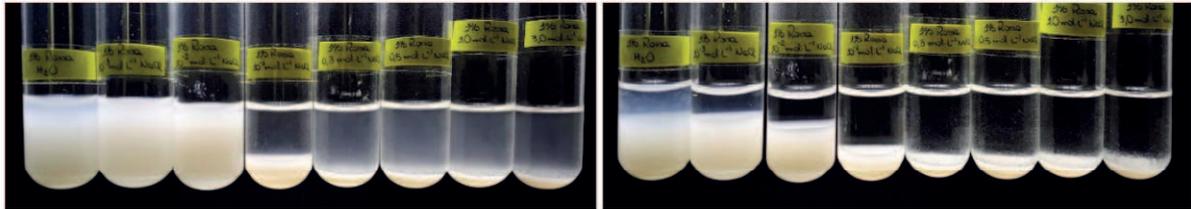
Nesse cenário, verifica-se que a depender da concentração de polifosfato no meio, as dispersões de ARS podem ser divididas em dois grupos bem visíveis: Grupo I, estável e não há separação de fases e grupo II, instável e há separação de fases.

O Grupo I abrange a dispersão aquosa de ARS e as dispersões com baixas concentrações de polieletrólito,  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de PPLC. Nesse grupo, o polifosfato exerce papel de estabilizante coloidal, como é relatado na literatura (LAGALY, 2006). Lagaly e Ziesmer (2003) relatam que o polifosfato possui essa propriedade devido a dois fatores: os ânions fosfato são adsorvidos, pelo menos parcialmente irreversivelmente (CHURCHMAN et al., 2006), nas arestas das camadas de argilas devido a troca iônica com os grupos hidroxila estruturais presentes, logo há um aumento de densidade de carga negativa e consequentemente as interações eletrostáticas repulsivas aumentam entre as partículas e o valor de  $C_K$  (coagulação crítica), dando origem a uma suspensão estável; e o segundo efeito é devido a transição da coagulação aresta(-) / face(-) para face(-) / face(-). A adsorção de polieletrólito no Grupo II resulta na formação de agregados coagulados e/ou floculação, e abrange as dispersões com concentração acima de  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> de PPLC.

A Figura 27 mostra o comportamento da argila rosa sódica, 1% (m/v), quando dispersa em soluções de NaCl em diferentes concentrações, em dois tempos de estudo: 30 minutos e 24 horas. Esta comparação é importante para demonstrar que a presença de polieletrólitos em

dispersões coloidais de argila tem um efeito importante na estabilidade coloidal (VAN DUJNEVELDT, 2005).

**Figura 26** - ARS, 1% (m/v), dispersa em NaCl. Da esquerda para a direita: ARS-H<sub>2</sub>O,  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $3,0 \times 10^{-1}$ ;  $5,0 \times 10^{-1}$ ; 1,0 e 3,0 mol.L<sup>-1</sup> NaCl, nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente



Fonte: Própria, 2018

A Figura 27, mostra ARS dispersa em cloreto de sódio (NaCl) nas mesmas concentrações de polifosfatos nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente. Em 30 minutos, ocorre separação de fase a partir de  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, porém, com 24 horas, todas as dispersões apresentam separação de fases, portanto, o efeito do polifosfato nas dispersões ARS não se deve ao efeito da força iônica, como é o caso das dispersões em NaCl. Dispersões de montmorilonita (Wyoming), 1% (m/m), foram coaguladas por 20 mmol de cloreto de sódio em pH ~ 6,5 (LAGALY; ZIESMER, 2003).

### 5.7.2 Efeito da força iônica sobre as dispersões ARS-PPLC

A força iônica de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de NaCl foi gerada em dispersões ARS com PPLC, como mostra a Figura 10. As dispersões de ARS em PPLC no tempo de 30 minutos se apresentam totalmente dispersas, enquanto no tempo de 24 horas, as mesmas apresentam separação de fase. A adição de sal nessas dispersões reduz a dupla camada iônica das partículas de argila e ocorre coagulação devido as interações aresta-face (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004).

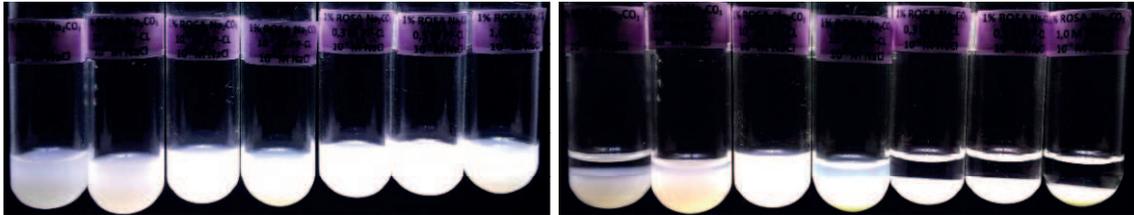
**Figura 27** - ARS, 1% (m/V), dispersa em PPLC com força iônica de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H<sub>2</sub>O,  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $3,0 \times 10^{-1}$ ;  $5,0 \times 10^{-1}$ ; 1,0 e 3,0 mol.L<sup>-1</sup> PPLC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente



Fonte: Própria, 2018

A figura 29 ilustra as dispersões de ARS-PPLC com concentrações mais altas de sal,  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl.

**Figura 28** - ARS, 1% (m/V), dispersa em PPLC com força iônica de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl. Da esquerda para direita: ARS- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $3,0 \times 10^{-1}$ ;  $5,0 \times 10^{-1}$ ; 1,0 e  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$  PPLC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente



Fonte: Própria, 2018

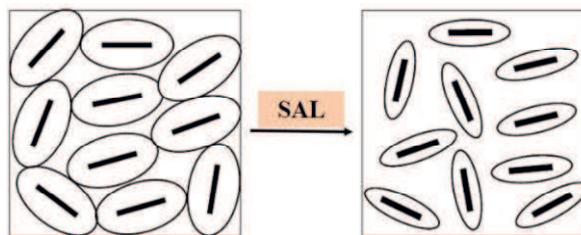
Para este sistema, não foi preparada a dispersão de  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , devido a questão da viscosidade está interferindo diretamente na estabilidade coloidal.

Verifica-se que no tempo de 30 minutos não ocorre separação de fase. Após 24 horas, no entanto, ocorreu separação de fase em quase todas as dispersões, com exceção de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Na dispersão de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  é observado a atuação do polifosfato como agente estabilizante e desestabilizante.

Na presença de uma força iônica de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl na dispersão aquosa da ARS, foi possível promover separação de fase após 24 horas sem sofrer qualquer agitação.

A adição de sal faz com que ocorra sobreposição da dupla camada iônica, as partículas passam a ter maior liberdade de translação e rotação, conforme está bem ilustrado na Figura 30, e as partículas coagulam devido as interações face (-) / face (-).

**Figura 29** - Redução da espessura da dupla camada iônica difusa devido a adição de sal



Fonte: Adaptado de LAGALY (2005)

## 5.8 ANÁLISE EM ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS), POTENCIAL ZETA E MOBILIDADE

A Tabela 5 apresenta os tamanhos médios das partículas, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de argilas rosa sódica, ARS, em diferentes concentrações de PPLC no tempo de 24 horas.

**Tabela 6** - Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de ARS, 1% (m/v), em diferentes concentrações de PPLC

| ARS –<br>PPLC<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | TAMANHO EFETIVO (nm) |                   |        | POTENCIAL ZETA | MOBILIDADE (μ/s) |
|---|----------------------|-------------------|--------|----------------|------------------|
|   | P1*                  | P2*               | ±P.D.* | (mV) ± D.V.*   | (V/cm) ± D.V.*   |
| <b>0</b>                                | 342<br>(100%)        | 64,9<br>(31,77%)  | 0,351  | -39,67 ± 0,59  | -3,10 ± 0,05     |
| <b>1,0x10<sup>-3</sup></b>              | 228<br>(100%)        | 51,8<br>(43,09%)  | 0,397  | -42,47 ± 2,13  | -3,32 ± 0,17     |
| <b>1,0x10<sup>-2</sup></b>              | 186<br>(100%)        | 1480<br>(24,17%)  | 0,263  | -48,98 ± 4,97  | -3,83 ± 0,39     |
| <b>1,0x10<sup>-1</sup></b>              | 320<br>(100%)        | 69,20<br>(25,11%) | 0,374  | -58,54 ± 2,73  | -4,57 ± 0,21     |
| <b>3,0x10<sup>-1</sup></b>              | 403<br>(100%)        | 63<br>(17,50%)    | 0,394  | -62,59 ± 1,06  | -4,89 ± 0,08     |
| <b>5,0x10<sup>-1</sup></b>              | 678<br>(100%)        | 61,3<br>(33,18%)  | 0,441  | -61,57 ± 2,57  | -4,81 ± 0,20     |
| <b>1,0</b>                              | 460<br>(100%)        | -                 | 0,178  | -52,22 ± 2,43  | -4,08 ± 0,19     |
| <b>3,0</b>                              | 452<br>(100%)        | -                 | 0,252  | -39,63 ± 1,43  | -3,10 ± 0,11     |

P1\* – População 1, com maior intensidade relativa de espalhamento da luz (%);

P2\* – População 2, com menor intensidade relativa (%) à P1;

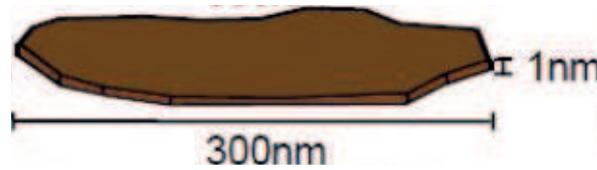
P.D.\* - polidispersividade;

D.P.\* - desvio padrão.

Fonte: Própria, 2018

A dispersão aquosa de argila rosa sódica, 1% (m/v), apresentou duas populações: primeira população, de maior tamanho e em maior número, 342 nm (100%); segunda população, de menor tamanho e em menor número, 64,9 nm (31,77%). O tamanho de 342 nm está de acordo com os valores encontrados para partículas de argila montmorilonita quando dispersas em água (GANLEY, 2017). Este trabalho mostra que partículas de montmorilonita possui forma de placas com diâmetros variando de 1 a 1000 nm e espessura em torno de 1 nm, Figura 31.

**Figura 30** - Dimensões de uma partícula de montmorilonita



Fonte: GANLEY, 2017

De acordo com a Tabela 6, na região estável, Grupo I, a medida que aumenta a concentração de polieletrólito, PPLC, menor o tamanho das partículas que compõem a população predominante, P1. Essa diminuição é resultado da adsorção do PPLC nas arestas das camadas de argila, logo PPLC no Grupo I apresenta o comportamento típico do polifosfato, de estabilizar coloidalmente dispersões de argila, como já é bem relatado na literatura.

Ao adicionar  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> PPLC, aumentou consideravelmente a quantidade de partículas da população P2. Na dispersão aquosa, P2 possui partículas com tamanho de 64,9 nm e corresponde a 31,77% desta população, enquanto que em  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> PPLC as partículas possuem um tamanho menor, 51,8 nm, mas com percentual de população maior, 43,09. Considerando a polidispersividade ambas as dispersões possuem o mesmo tamanho de partículas.

Alguns trabalhos demonstram que polieletrólitos, dependendo da concentração, pode atuar como agentes de floculação, como foi observado no estudo de Warkentin e Miller (1957). Eles relatam que é possível uma interação atrativa entre argila montmorilonita e um polieletrólito, o ácido poliacrílico. Eles observaram que a adição de eletrólito diminui a dupla camada elétrica e conseqüentemente a repulsão entre as partículas e se o polieletrólito estiver em baixa concentração, este pode atuar como conexão do tipo ponte. No caso específico de polifosfatos, essa ação, como agente de percolação é pouco relatada na literatura. Tateyama et al. (1997) demonstrou por difratometria de raios X que tripolifosfatos - espécies formadas por 3 unidades de fosfatos ligados entre si - podem induzir alinhamento de lamelas de argila em dispersão aquosa, através da adsorção entre arestas vizinhas, mantendo-as empilhadas. Penner e Lagaly (2001) mostraram que a adição de fosfatos a dispersões de bentonitas, sob certas condições, apresentaram um aumento na viscosidade. E alguns polifosfatos contendo pastas de caulim podem formar géis em poucas horas, se não forem perturbados (JEPSON, 1984).

Os valores obtidos de potencial zeta para as dispersões, aquosa e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> PPLC, são menores que -30 mV, indicando que as partículas coloidais são bastante estáveis. A medida que o potencial zeta aumenta, a mobilidade das partículas também aumenta. Baik e

Lee (2010) relata que a adição de polieletrólito em baixa concentração aumenta o valor de potencial zeta em módulo e, conseqüentemente suspensões mais estáveis são obtidas.

Em  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> PPLC, há uma situação em que o polifosfato começa a induzir a formação de ponte. A população predominante, P1, diminuiu de tamanho e em paralelo, a população minoritária, P2, começa a aumentar de tamanho, 1480 nm (24,17%), devido a adição de PPLC.

Em um estudo recente sobre estabilidade de dispersões aquosas de polifosfato, com tamanho de cadeia de 20 unidades de fosfatos, e Bentonita Rosa, MOTTA (2018) demonstrou que ocorre formação de ponte em concentrações baixas de polifosfato ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>). Para comprovar tal resultado, foi observado o DLS da amostra citada, apenas com polieletrólitos, com a mesma amostra na presença de força iônica (NaCl). O efeito da adição de sal, neste caso, tem a função de: a força iônica diminui o comprimento de persistência das cadeias de polifosfato, ou seja, faz com que as cadeias comecem a se contraírem e a se enovelarem (PACKTER, 1957; WILKINSON et al., 2017).

A partir de  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> PPLC, visualmente todas as dispersões apresentam separação de fase, Figura 26. A população predominante, P1, em  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> PPLC apresentou tamanho de 320 nm, enquanto a população minoritária, P2, apresentou tamanho de 69,2 nm (25,11%). Esta dispersão possui tamanho similar ao da dispersão aquosa, mas apresenta valores de potencial zeta e mobilidade muito maiores que a dispersão livre de polieletrólito, visto que a adição de polieletrólito aumenta a densidade de carga negativa da dispersão. Embora o potencial zeta de  $-58,54 \text{ mV} \pm 2,73$  não seja capaz de estabilizar a dispersão, a separação de fase ocorre. Todas as dispersões do Grupo II apresentaram valores de potencial zeta elevados, com exceção da dispersão 3,0 mol.L<sup>-1</sup> que possui valor de potencial zeta comparado ao da dispersão livre de eletrólito.

No Grupo II, ao aumentar a concentração de PPLC até  $5,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, as partículas que compõem P1 aumentaram de tamanho à medida em que as partículas de P2 não variaram de tamanho. As dispersões com 1,0 e 3,0 mol.L<sup>-1</sup> de PPLC possuem somente uma população, 460 e 452 nm, respectivamente. Este resultado é oriundo da viscosidade do polifosfato devido à sua alta concentração no meio.

## 6 CONCLUSÃO

A argila rosa apresenta teores de Ca, Mg e K. Os teores significativos de Ca evidenciam a origem geológica policatiônica das argilas. A argila em estudo é constituída pelo argilomineral esmectítico, caulinita, quartzo e outras fases minerais.

Após tratamento, a argila rosa apresentou inchamento alto ( $16 \text{ mL.g}^{-1}$ ), alta capacidade de troca catiônica (entre 108 e 112), obtida através da relação existente com o método de BMI (Índice de Azul de Metileno), indicando que os tratamentos aplicados foram eficientes.

O ponto de carga zero para a argila tratada é maior que a argila sem tratamento. Dispersões aquosas de argila rosa sódica apresenta pH igual a 10,5, indicando que as partículas estão carregadas negativamente tanto na face quanto nas arestas. Logo, as interações das cadeias de polifosfatos com as partículas de argila foram por meio de troca iônica com grupos hidroxilas estruturais presentes nas arestas da argila.

As observações visuais do sistema argila – polieletrólito mostram que a presença de polieletrólitos em dispersões coloidais de argila tem um efeito importante na estabilidade coloidal. Dependendo da concentração do PPLC, as dispersões de ARS são divididas em dois grupos: Grupo I, estável, onde não há separação de fases, e Grupo II, instável e com separação de fases.

A estabilidade gerada nas dispersões de baixa concentração de polieletrólito origina populações de dois tamanhos de partículas. Uma população predominante e de maior tamanho que tem seu tamanho diminuído à medida que aumenta a concentração de polieletrólito, o que evidencia o papel estabilizante do polifosfato; e há uma segunda população de partículas, de tamanho menor, que tem seu tamanho aumentado à medida que aumenta concentração de polieletrólito. Esse aumento do tamanho da partícula é devido as conexões do tipo ponte, ou seja, as cadeias de polifosfato atuam como uma ponte entre uma partícula e outra de argila.

Diante da avaliação do papel estabilizante e/ou desestabilizante dos polifosfatos na argila em estudo e a possibilidade de obter um material que atue como hidrogel para ser aplicado como fertilizante inteligente, é recomendável a utilização da argila rosa sódica com PPLC na concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A partir do estudo de uma argila natural da região nordeste, argila bentonita rosa, com polifosfato de cadeia longa sintetizado a  $900^\circ\text{C}$ , foi possível observar resultados significativos para o futuro desenvolvimento de hidrogéis para serem aplicados na agricultura de forma sustentável e que não prejudique o meio ambiente e o solo.

Portanto, mesmo necessitando de ativação alcalina para as análises que foram realizadas, verifica-se que a argila rosa é uma matéria-prima natural e pode agregar valor à argila da região de Pedra Lavrada, no estado da Paraíba-PB.

## REFERÊNCIAS

AMORIM, L. V. et al. Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, p. 30-40, 2006.

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

BAIK, M. H.; LEE, S. Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 837-841, 2010.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. Clays and Clay Minerals as Layered Nanofillers for (Bio)Polymers. In: AVÉROUS, L.; POLLET, E. Environmental Silicate Nano-Biocomposites, **Green Energy and Technology**. [S.l.]: Springer-Verlag, 2012. cap. 3, p. 41-75.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2006. cap. 1, p. 1-18.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2006.

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

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2006. cap. 2, p. 19-86.

BROWN, G. **The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals**. London: Mineralogical Society, v. 2, 1961.

CHURCHMAN, G. J.; GATES, W. P.; THENG, B. K. G.; YUAN, G. Clays and clay minerals for pollution control. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook and Clay Science**. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2006, cap. 11.1, p. 625-675.

CINI, N.; BALL, V. Polyphosphates as inorganic polyelectrolytes interacting with oppositely charged ions, polymers and deposited on surfaces: fundamentals and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 84-97, 2014.

COGO, J. M. **Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo**. 2011. 99 f. (Mestrado em Geociências) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

CORBRIDGE, D. E. C. Oxyphosphorus Compounds. In: CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and technology**. 6<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2013. cap. 5, p. 177-325.

CRISTIANO, E. et al. A comparison of point of zero charge measurement methodology. **Clays and Clay Minerals**, v. 59, p. 107–115, 2011.

DELAVI, D. G. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. 2011. 126 f. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

DRITS, V. A.; BESSON, G.; MULLER, F. An improved model for structural transformations of heat treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 718-731, 1995.

EASTMAN, J. Colloid Stability. In: COSGROVE, T. **Colloid Science: Principles, Methods and Applications**. [S.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2005, cap. 03, p. 36-49.

EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**. 1. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 1988. 260 p.

FERREIRA, H. S. et al. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**. [S.l.], p. 77-85, 2008.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals II- relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey**, p. 994-1006, 1953.

GANLEY, W. J. **Structure and Rheology of Clay Suspensions and Pickering Emulsions**. 2017. 171 f. Tese (Doutorado) - Faculty Of Science - School Of Chemistry, University Of Bristol, Inglaterra, 2017.

GOH, R.; LEONG, Y.; LEHANE, B.. Bentonite slurries-zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behaviour. **Rheology Acta**, v. 50, p. 29-38, 2010.

GONG, X.; WANG, Z.; NGAI, T. Direct measurements of particle–surface interactions in aqueous solutions with total internal reflection microscopy. **Chemical Communications**, v. 50, p. 6556-6570, 2014.

GREGORY, J. Effect of dosing and mixing conditions on flocculation by polymers. In: WILLIAMS, R. A.; JAEGER, N. C. **Advances in Measurement and Control of Colloidal Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1991. p. 3-17.

GRIM, R. E.; GUVEN, N. **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**. [S.l.]: Elsevier, 1978. 267 p.

GUGGENHEIM, et al. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, p. 761–772, 2006.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 255-256, 1995.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. Third Edition, Revised and Expanded. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997.

JEPSON, W. B. Kaolins: their properties and uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 311, p. 411-432, 1984.

KULAKOVSKAYA, T. V.; VAGABOV, V. M.; KULAEV, I. S. Inorganic polyphosphate in industry, agriculture and medicine: Modern state and outlook. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 1-10, 2012.

LAGALY, G. From Clay Mineral Crystals to Colloidal Clay Mineral Dispersions. In: \_\_\_\_\_ . **Coagulation and Flocculation, Second Edition**. [S.l.]: [s.n.], 2005. p. 519-600.

LAGALY, G. Colloid Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 2006. cap. 5, p. 141-245.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid Chemistry of Clay Minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 105-128, 2003.

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

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, R. A. S. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 297-302, 2000.

LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. Basic Principles: Thermodynamics and Colloidal Chemistry. In: \_\_\_\_\_ . **Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals**. [S.l.]: Springer Briefs in Materials , 2012. cap. 02, p. 7-17.

LI, J.; LI, Y.; DONG, H. Controlled Release of Herbicide Acetochlor from Clay/Carboxymethylcellulose Gel Formulations, **J. Agric. Food Chem.**, v. 56, p. 1336-1342, 2008.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances In Colloid And Interface Science**, v. 82, p. 43-92, 1999.

MENEZES, R. R. et al. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v. 54, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MICHOT, L. J. et al. Coagulation of Na-Montmorillonite by Inorganic Cations at Neutral pH. A Combined Transmission X-ray Microscopy, Small Angle and Wide Angle X-ray Scattering Study. **Langmuir**, v. 29, p. 3500–3510, 2013.

MOMENI, A.; FILIAGGI, M. J. Synthesis and characterization of different chain length sodium polyphosphates. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Editora Elsevier, v. 382, p. 11-17, 2013.

MOTTA, R. J. B. **Avaliação do papel estabilizante/desestabilizante de polifosfatos em dispersões coloidais de argilas.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia: Campina Grande, Paraíba, 2018. 118p.

MUKHERJEE, S. **The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment.** [S.l.]: Springer, 2013.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite sepiolite, and common clays.** [s.l.]: Elsevier Science, 2006. 188 p.

PACKTER, A. **Interaction of montmorillonite clays with polyelectrolyte.** Soil Science, v. 83, n.5, p 335 – 343, 1957.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods.** [S.l.]: Springer, 2006. 995 p.

PENNER, D.; LAGALY, G. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. **Applied Clay Science.** v. 19, p. 131-142, 2001.

PEREIRA, I. D. S. et al. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas. **Cerâmica,** v. 60, p. 223-230, 2014.

RASHCHI, F.; FINCH, J. A.. Polyphosphates: a review. Their chemistry and application with particular reference to mineral processing. **Minerals Engineering,** v. 13, p. 1019-1035, 2000.

ROLFE, B. N.; MILLER, R. F.; MCQUEEN, I. S. Dispersion Characteristics of Montmorillonite, Kaolinite, and Hike Clays in Waters of Varying Quality, and Their Control with Phosphate Dispersants. **Geological Survey Professional Paper,** Washington, p. 229-273, 1960.

ROSÁRIO, J. A. **Obtenção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata.** 2010. 117 f. (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SCHRAMM, L. L. Suspensions: Basic Principles. In: \_\_\_\_\_. **Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry.** [S.l.]: American Chemical Society, 1996. cap. 1, p. 3-44.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Porous heterostructured clays – recent advances and challenges - revisão. **Cerâmica**, v. 59, p. 576-587, 2013.

SILVA, I. A. et al. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. **REM: R. Esc. Minas**, v. 66, p. 485-491, 2013.

SINGH, A. et al. 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**, v. 120, n. 3, p. 1448- 1458, 2011.

SLADE, P. G.; QUIRK, J. P.; NORRISH, K. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 3, p. 234-238, 1991.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª edição. ed. [S.l.]: Edgar Blucher Ltda, v. 1, 1989.

SPAZIANI, E. C. F. **Contribuição ao estudo do processo de obtenção entre corante catiônico e partículas de argilas em suspensão aquosa**. 2013. 93 f. (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade São Paulo, São Carlos, 2013.

TADROS, T. F. General Principles of Colloid Stability and the Role of Surface Forces. In: \_\_\_\_\_ . **Colloid Stability: The Role of Surface Forces, Part I**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 01, 2007. cap. 01, p. 1-22.

TATEYAMA, H. et al. X-ray Diffraction and Rheology Study of Highly Ordered Clay Platelet Alignment in Aqueous Solutions of Sodium Tripolyphosphate. **Langmuir**, v. 13, p. 2440-2446, 1997.

TAWARI, S. L.; KOCH, D. L.; COHEN, C. Electrical Double-Layer Effects on the Brownian Diffusivity and Aggregation Rate of Laponite Clay Particles. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 240, p. 54-66, 2001.

TILMAN, D. et al. Forecasting Agriculturally Driven Global Environmental Change, **Science**, v. 292, n. 5515, p. 281–284, 2001.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 75-94, 2004.

TREFALT, G.; BEHRENS, S. H.; BORKOVEC, M. Charge regulation in the electrical double layer: Ion adsorption and surface interactions. **Langmuir**, v. 32, p. 380-400, 2016.

VAN DUIJNEVELDT, J. Effect of Polymers on Colloid Stability. In: COSGROVE, T. **Colloid Science Principles, Methods and Applications**. Bristol: Blackwell Publishing Ltd, 2005. cap. 8, p. 143-158.

VELDE, B. **Introduction to Clay Minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance**. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Chapman & Hall, 1992. 205 p.

VIANNA, M. M. G. R. et al. **Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos**. In: ANAIS DO 46º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (CD-ROM). São Paulo: [s.n.]. 2002. p. 1860-1871.

VINCENT, B. Introduction to Colloidal Dispersions. In: COSGROVE, **Colloid Science: Principles, Methods and Applications**. [S.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2005. cap. 1, p. 1-13.

WARKENTIN, B. P.; MILLER, R. D. **Conditions affecting formation of the montmorillonite – polyacrylic acid bond**. Cornell University, p. 14-18, 1957.

WILKINSON, N. et al. Ionic strength dependence of aggregate size and morphology on polymerclay flocculation. **Colloids And Surfaces A**, v. 529, p. 1037-1046, 2017.

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. 95 p.

ZHOU, J. **Phase Separation in Colloid-Polymer Mixtures**. 2011. 118 f. (Doctor of Philosophy) - Faculty of Science, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, 2011.