



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

RAYSSA JOSSANEA BRASILEIRO MOTTA

**AVALIAÇÃO DO PAPEL ESTABILIZANTE/DESESTABILIZANTE DE
POLIFOSFATOS EM DISPERSÕES COLOIDAIAS DE ARGILAS**

**CAMPINA GRANDE-PB
2018**

RAYSSA JOSSANEA BRASILEIRO MOTTA

**AVALIAÇÃO DO PAPEL ESTABILIZANTE/DESESTABILIZANTE DE
POLIFOSFATOS EM DISPERSÕES COLOIDAIS DE ARGILAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira.

CAMPINA GRANDE-PB

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.

M921a Motta, Rayssa Jossanea Brasileiro.
Avaliação do papel estabilizante/desestabilizante de polifosfatos em dispersões coloidais de argilas [manuscrito] / Rayssa Jossanea Brasileiro Motta. - 2018.
118 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT."
1. Fertilizante inteligente. 2. Argila rosa. 3. Estabilidade coloidal. 4. Esmectitas. I. Título
21. ed. CDD660

RAYSSA JOSSANEA BRASILEIRO MOTTA

**AVALIAÇÃO DO PAPEL ESTABILIZANTE/DEESTABILIZANTE DE
POLIFOSFATOS EM DISPERSÕES COLOIDAIIS DE ARGILAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 19/07/2018.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof.ª. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dedico este trabalho à Deus por toda força,
e aos meus filhos, Bryan Wesley e Christopher Yan.

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus filhos, Bryan Wesley e Christopher Yan, que são as pessoas mais preciosas em minha vida.

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

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

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

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

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

Aos professores que compuseram a banca da Qualificação, Prof. Dr. Juracy Régis e Prof. Dr. Romualdo Menezes, suas contribuições foram de extrema importância para o resultado final.

Aos examinadores, Prof^ª Dra. Meiry Gláucia e Prof Dr. Fernando Fernandes, por terem aceitado avaliar este trabalho.

À Prof^ª. Dra. Rosângela de Carvalho Balaban do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte por permitir acesso e realizações das medidas reológicas no Laboratório de Pesquisa em Petróleo – LAPET, e, em especial, a mestranda Bruna Luiza Batista, pela disponibilidade e toda a atenção. Meu muito obrigada.

Ao Prof. Dr. Romualdo Menezes, da UAEMa-UFCG, ao MSc. Kleilton Oliveira, do laboratório CERTBIO – UFCG, ao doutorando José Yago, do laboratório BSTR – UFPE, pela colaboração nas análises das amostras, foram fundamentais.

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

Aos técnicos do almoxarifado do departamento de química da UEPB e a David Severo por estarem dispostos a ajudar.

Ao meu companheiro, Rodolfo Porto, pelo apoio infinito, sua ajuda foi essencial. Meu muito obrigada.

Ao grupo de pesquisa Físico-Química de Materiais - FQM, em especial, Pedro Henrique, Gutemberg, Francisco, Vitor e Ana Zélia que contribuíram e fizeram os dias mais felizes.

Aos colegas de laboratório - LAPECA, e aos meus amigos (as) que indiretamente colaboraram com este estudo através de incentivos e apoios.

“Não há impasse quando se está imbuído de desafio. Não se anda porque existe um caminho; por andar é que se abre o caminho.”

Daisaku Ieda

RESUMO

No desenvolvimento de fertilizantes com liberação controlada (CRF), ou fertilizantes inteligentes, um dos desafios é a síntese de materiais com ações múltiplas, como liberação de nutrientes, pesticidas, herbicidas e fungicidas. Um dos veículos utilizados em CRF's é o hidrogel e, através do uso de argilas como reticuladores entre cadeias poliméricas este material, pode ser sintetizado. Três amostras de argilas diferentes foram estudadas: uma natural bruta, proveniente da cidade de Pedra Lavrada - PB, denominada localmente variedade bentonita rosa; uma argila natural industrializada, bentonita enogel standar; uma argila sintética, Laponita RD (LRD). O presente trabalho tem como objetivo avaliar o papel estabilizante e/ou desestabilizante de polifosfatos em dispersões coloidais de argilas com intuito de obter novos hidrogéis que possam ser utilizados futuramente como CRF's. As argilas, rosa e enogel, foram previamente tratadas. A argila rosa foi tratada com carbonato de sódio e a argila enogel foi lavada com água destilada para remoção de impurezas. Ambas as argilas foram caracterizadas através de ensaios de fluorescência de raios X, difratometria de raios X, Inchamento de Foster, índice de azul metileno e ponto de carga zero. Apresentaram teores de MgO, CaO e K₂O, possuem argilomineral esmectítico, caulinita, quartzo e outras fases minerais. As argilas tratadas apresentaram inchamento alto, alto índice de azul de metileno quando comparadas com as argilas sem tratamento. Diante dos resultados obtidos, o estudo das interações das argilas, rosa e enogel, com polifosfato de cadeia curta (PPSC) e polifosfato de cadeia longa (PPLC) foram feitas com as argilas após tratamento. O estudo do papel estabilizante/desestabilizante dos polifosfatos iniciou com observações visuais do sistema argila-polifosfatos. A concentração de polifosfato (PP) é importante na estabilidade coloidal das dispersões de argila. Em menores concentrações de PP, 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 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PP, 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. Observações visuais e medidas reológicas de LRD com PP mostraram que a adição de polifosfato, o tamanho da cadeia e a concentração de argila alteram a resposta elástica das dispersões de LRD. Ao aumentar o tamanho da cadeia de polifosfato é possível modificar a viscosidade das dispersões, alterando o estado final destas. O efeito do tamanho da cadeia foi evidente nas dispersões com 2% (m/v) LRD devido a formação de um estado aprisionado, vidro de Wigner, cujas interações predominantes são repulsivas. O sistema argila rosa sódica com concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PP apresentou as melhores condições para desenvolver um material com potencial para atuar como fertilizante inteligente.

Palavras-Chave: Fertilizante inteligente. Argila rosa. Estabilidade coloidal. Esmectitas.

ABSTRACT

In the development of controlled release fertilizer (CRF) or intelligent fertilizers, one of the challenges is the synthesis of multi-stock materials, such as release of nutrients, pesticides, herbicides and fungicides. One of the vehicles used in CRF's is the hydrogel and, through the use of clays as crosslinkers between polymer chains, this material can be synthesized. Three samples of different clays were studied: a crude natural, from the city of Pedra Lavrada - PB, denominated locally bentonite variety pink; an industrialized natural clay, standard bentonite enogel; a synthetic clay, Laponite RD (LRD). The present work aims to evaluate the stabilizing and / or destabilizing role of polyphosphates in colloidal dispersions of clays in order to obtain new hydrogels that can be used in the future as CRF's. The clays, pink and enogel, were previously treated. The pink clay was treated with sodium carbonate and the enogel clay was washed with distilled water to remove impurities. Both clays were characterized by X-ray fluorescence assays, X-ray diffraction, Foster swelling, methylene blue index and zero load point. They presented MgO, CaO and K₂O contents, possess smectite clay, kaolinite, quartz and other mineral phases. The treated clays showed high swelling, high methylene blue index when compared to untreated clays. Based on the results obtained, the interaction of the clays, pink and enogel, with short chain polyphosphate (PPSC) and long chain polyphosphate (PPLC) were done with the clays after treatment. The study of the stabilizing / destabilizing role of polyphosphates started with visual observations of the clay-polyphosphate system. The concentration of polyphosphate (PP) is important in the colloidal stability of the clay dispersions. At lower concentrations of PP, it exerts stabilizing role, while, in higher concentrations, it destabilizes the dispersions promoting the separation of phases. The results of dynamic light scattering, zeta potential and mobility showed that in $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PP, it acts to stabilize the colloidal dispersions, and, in parallel, promotes bridging interactions between clay particles, and the reflection of 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. Visual observations and rheological measurements of LRD with PP showed that addition of polyphosphate, chain size and clay concentration alter the elastic response of LRD dispersions. By increasing the size of the polyphosphate chain it is possible to modify the viscosity of the dispersions by changing the final state of these dispersions. The effect of chain size was evident in dispersions with 2% (m / v) LRD due to the formation of a trapped state, Wigner glass, whose predominant interactions are repulsive. The system rose pink clay with a concentration of $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PP presented the best conditions to develop a material with potential to act as an intelligent fertilizer.

Keywords: Smart fertilizer. Pink clay. Colloidal stability. Smectites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3-1 Estrutura (a) tetraédrica; (b) camada tetraédrica; (c) octaedro e (d) camada octaédrica.....	25
Figura 3-2 Representação das folhas tetraédricas (a) e octaédricas (b) nos arranjos de filossilicatos do tipo 1:1 (T-O) e 2:1 (T-O-T).	25
Figura 3-3 Estrutura da montmorilonita.	28
Figura 3-4 Diferentes tipos de água associada a argilas.	29
Figura 3-5 Partícula primária de Laponita.....	31
Figura 3-6 Distribuição de carga em partículas de Laponita.....	32
Figura 3-7 Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.....	36
Figura 3-8 Delaminação de cristais de montmorilonita alcalinas em dispersões aquosas.	36
Figura 3-9 Desenvolvimento de cargas nas arestas.	37
Figura 3-10 Forças de London entre átomos em duas partículas coloidais adjacentes.	40
Figura 3-11 Dupla camada elétrica de uma partícula de suspensão coloidal carregada negativamente.	42
Figura 3-12 A sobreposição de camadas duplas elétricas em partículas adjacentes.	43
Figura 3-13 Curva de energia-distância para sistemas eletrostaticamente estabilizados.	44
Figura 3-14 Interação estérica entre duas partículas revestidas com uma camada de material adsorvente.	46
Figura 3-15 Interações ponte entre partículas.	47
Figura 3-16 Diferentes interações entre partículas de argilas.	48
Figura 3-17 Reações de troca iônica entre cadeias de pirofosfato e íons hidroxila das lamelas de montmorilonita.....	50
Figura 3-18 Estrutura "casa de cartas" em Laponita.	51
Figura 3-19 Representação do pirofosfato.	53
Figura 3-20 Polifosfatos lineares.....	54
Figura 3-21 Comprimento da ligação P – O.....	55
Figura 4-1 Argila rosa (a) e (b).....	58
Figura 4-2 Bentonita enogel estandar.....	59
Figura 4-3 Fluxograma do processo de ativação alcalina da argila rosa natural.....	60
Figura 4-4 Fluxograma do processo de lavagem da argila enogel.	61
Figura 4-5 Ensaio de CTC com adsorção de azul de metileno.....	62
Figura 4-6 Fluxograma da preparação das dispersões de argilas em polifosfato de sódio.....	64

Figura 4-7 Fluxograma da preparação das dispersões de argilas diluídas.....	66
Figura 5-1 Difratoograma da argila rosa natural e rosa tratada com Na ₂ CO ₃	70
Figura 5-2 Difratoograma da argila enogel sem tratamento e lavada.	71
Figura 5-3 Inchamento das argilas: (a) rosa natural; (b) rosa sódica; (c) enogel (sem tratamento) e (d) enogel lavada.	73
Figura 5-4 Índice de azul de metileno (MBI) das argilas: (a) rosa natural; (b) rosa sódica; (c) enogel sem tratamento e (d) enogel lavada.	74
Figura 5-5 Curvas PCZ's para as argilas rosa natural e rosa sódica.	75
Figura 5-6 Curvas PCZ's para as argilas enogel sem tratamento e enogel lavada.	76
Figura 5-7 ARS, 1% (m/V) dispersa: (a) e (d) em PPSC. Da esquerda para direita: ARS-H ₂ O, 1,0 × 10 ⁻³ ; 1,0 × 10 ⁻² ; 1,0 × 10 ⁻¹ ; 3,0 × 10 ⁻¹ ; 5,0 × 10 ⁻¹ ; 1,0 e 3,0 mol.L ⁻¹ PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (b) e (e) em PPLC nas mesmas concentrações de PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (c) e (f) em NaCl nas mesmas concentrações de polifosfatos nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.....	77
Figura 5-8 ARS, 3% (m/V) dispersa: (a) e (b) em PPSC. Da esquerda para direita: ARS-H ₂ O, 1,0 × 10 ⁻³ ; 1,0 × 10 ⁻² ; 1,0 × 10 ⁻¹ ; 3,0 × 10 ⁻¹ ; 5,0 × 10 ⁻¹ ; 1,0 e 3,0 mol.L ⁻¹ PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.....	79
Figura 5-9 Efeito do aumento da concentração de partículas.....	79
Figura 5-10 ARS, 1% (m/V) dispersa: (a) e (c) em PPSC com força iônica de 1,0 × 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H ₂ O, 1,0 × 10 ⁻³ ; 1,0 × 10 ⁻² ; 1,0 × 10 ⁻¹ ; 3,0 × 10 ⁻¹ ; 5,0 × 10 ⁻¹ ; 1,0 e 3,0 mol.L ⁻¹ PPSC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (b) e (d) em PPLC nas mesmas concentrações de PPSC e força iônica no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.....	80
Figura 5-11 ARS, 1% (m/V) dispersa: (a) e (b) em PPSC com força iônica de 1,0 × 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H ₂ O, 1,0 × 10 ⁻³ ; 1,0 × 10 ⁻² ; 1,0 × 10 ⁻¹ ; 3,0 × 10 ⁻¹ ; 5,0 × 10 ⁻¹ ; 1,0 e 3,0 mol.L ⁻¹ PPSC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente...	80
Figura 5-12 Redução da espessura da dupla camada iônica difusa devido a adição de sal.....	80
Figura 5-13 AEL, 1% (m/v), dispersa: (a) e (d) em PPSC. Da esquerda para direita: AEL-H ₂ O, 1,0 × 10 ⁻³ ; 1,0 × 10 ⁻² ; 1,0 × 10 ⁻¹ ; 3,0 × 10 ⁻¹ ; 5,0 × 10 ⁻¹ ; 1,0 e 3,0 mol.L ⁻¹ PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (b) e (e) em PPLC nas mesmas concentrações de PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (c) e (f) em NaCl nas mesmas concentrações de polifosfatos nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.	81
Figura 5-14 Dimensões de uma partícula de montmorilonita.	83

Figura 5-15 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro das dispersões aquosa de ARS e $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ PPSC.....	84
Figura 5-16 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro das dispersões aquosa de ARS e $5,0 \times 10^{-1}$ mol.L ⁻¹ PPSC.....	85
Figura 5-17 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro de dispersões de ARS com PPLC.....	86
Figura 5-18 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro de dispersões de ARS – PPSC com força iônica de $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ NaCl.	89
Figura 5-19 Curva TG e curva DTA de ARS1.....	91
Figura 5-20 Curva TG e curva DTA de ARS2.....	92
Figura 5-21 Curva TG e curva DTA de ARS3.....	92
Figura 5-22 LRD suspensa nas soluções em estudo no tempo $36 \leq t_w \leq 48$ horas. Da esquerda para direita: (a) $C_w = 1,0\%$, LRD1, LRD1-PPSC, LRD1-PPLC, LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L ⁻¹), LRD suspensa em cloreto de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L ⁻¹); (b) $C_w = 2,0\%$, LRD2, LRD2-PPSC, LRD2-PPLC, LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L ⁻¹), LRD suspensa em cloreto de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L ⁻¹).....	94
Figura 5-23 Suspensões de LRD: (a) LRD1; (b) LRD1-PPSC; (c) LRD1-PPLC; (d) LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L ⁻¹); (e) LRD2; (f) LRD2-PPSC; (g) LRD2-PPLC; (h) LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1}$ mol.L ⁻¹). Fotos tiradas logo após o abaixamento dos tubos de ensaio.	95
Figura 5-24 Diagrama de estados.....	96
Figura 5-25 Diagrama de fase revisado.....	96
Figura 5-26 Diagrama de fases de suspensões diluídas de Laponita, concentração versus tempo de espera	97
Figura 5-27 Dispersão LRD2-PPLC	98
Figura 5-28 Experimento de diluição em LRD2-PPLC. (a) estado aprisionado, $36 \leq t_w \leq 48$ h; (b) Uma solução colorida é preparada com Rodamina B em uma concentração de 10^{-4} mol.L ⁻¹ com o mesmo volume que a amostra; (c) Após 72 horas da adição do líquido com Rodamina B, a amostra já havia fluidizado; (d) Finalmente, toda a amostra é líquida.	100
Figura 5-29 LRD3-PPCL. (a) estado aprisionado, $36 \leq t_w \leq 48$ h; (b) Uma solução colorida é preparada com Rodamina B em uma concentração de 10^{-4} mol.L ⁻¹ com o mesmo volume que a amostra; (c) Após 72 horas da adição do líquido com Rodamina B, a amostra já havia fluidizado.....	101

Figura 5-30 LRD suspensa em de cloreto de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) $C_W = 1,0\%$; (b) $C_W = 2,0\%$	102
Figura 5-31 LRD, $C_W = 1,0\%$, suspensa em soluções de polifosfato de sódio com diferentes tamanhos de cadeia.	103
Figura 5-32 Medidas reológicas LRD, $C_W = 2,0\%$, com diferentes tamanhos de cadeias de polifosfato de sódio.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 Classificação dos filossilicatos hidratados planares.	26
Tabela 4-1 Reagentes utilizados.	59
Tabela 5-1 Composição química das argilas estudadas (% massa).	69
Tabela 5-2 Resultado do Inchamento de Foster.	72
Tabela 5-3 Índice de azul de metileno (MBI) das argilas.	74
Tabela 5-4 Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de ARS, 1% (m/v), em diferentes concentrações e tamanhos de cadeia de polifosfato.	82
Tabela 5-5 Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de ARS, 1% (m/v), em diferentes concentrações e tamanhos de cadeia de polifosfato com força iônica.	88
Tabela 5-6 Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de argila enogel lavada, 1% (m/v) em diferentes concentrações de PPSC.	90

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	ARGILAS E ARGILOMINERAIS	23
3.2	ESMECTITAS	27
3.2.1	Bentonita	29
3.2.2	Laponita	31
3.3	PROPRIEDADES DOS ARGILOMINERAIS	32
3.3.1	Capacidade de troca iônica	33
3.3.2	Inchamento	35
3.3.3	Desenvolvimento de cargas de superfície e aresta	37
3.3.4	Ponto de carga zero e ponto isoelétrico	38
3.4	SISTEMAS COLOIDAIS.....	38
3.4.1	Estabilidade coloidal	39
3.4.2	Teoria DLVO	44
3.4.3	Estabilização estérica	46
3.4.4	Interação ponte	46
3.5	INTERAÇÕES.....	47
3.5.1	Argila - Argila	47
3.5.2	Argila - Polielérolito	49
3.5.3	Laponita - Laponita e Laponita - Polieletrólito	50
3.6	FOSFATOS E POLIFOSFATOS	52
3.7	REOLOGIA	56
4	METODOLOGIA	58
4.1	MATERIAIS.....	58
4.2	MÉTODOS	59

4.2.1	Ativação alcalina da argila natural rosa	59
4.2.2	Processo de lavagem da argila enogel	60
4.2.3	Inchamento de Foster	61
4.2.4	Índice de azul de metileno	61
4.2.5	Ponto de carga zero (PCZ)	63
4.3	ANÁLISE DA ESTABILIDADE COLOIDAL	63
4.3.1	Determinação do tamanho da cadeia de polifosfato	63
4.3.2	Preparação das dispersões de argilas em polifosfato de sódio	64
4.3.3	Efeito da força iônica sobre os sistemas argila-polifosfato	64
4.3.4	Suspensões de Laponita RD	65
4.4	ANÁLISES	65
4.4.1	Análise química por fluorescência de Raios X (EDX)	65
4.4.2	Difratometria de Raios X (DRX)	66
4.4.3	Espalhamento de luz dinâmico (DLS), potencial zeta e mobilidade	66
4.4.4	Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial	67
4.4.5	Medidas reológicas	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	ARGILA ROSA SÓDICA E ENOGEL LAVADA	69
5.1.1	Análise química por fluorescência de raios X	69
5.1.2	Difração de raios X	70
5.1.3	Inchamento de Foster	72
5.1.4	Índice de azul de metileno	73
5.1.5	Ponto de carga zero (PCZ)	75
5.2	OBSERVAÇÕES VISUAIS DO SISTEMA ARGILA – POLIFOSFATOS	76
5.2.1	Determinação do tamanho da cadeia de polifosfato	76
5.2.2	Argila rosa sódica (ARS)	77
5.2.3	Efeito da força iônica sobre as dispersões ARS-polifosfato	79
5.2.4	Argila enogel lavada (AEL)	81

5.3	ANÁLISE EM ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS), POTENCIAL ZETA E MOBILIDADE	82
5.3.1	Argila rosa sódica (ARS)	82
5.3.2	Efeito da força iônica sobre as dispersões ARS-polifosfato	87
5.3.3	Argila enogel lavada (AEL)	89
5.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	91
5.5	OBSERVAÇÕES VISUAIS DO SISTEMA LAPONITA RD - POLIFOSFATOS .	93
5.5.1	Envelhecimento de suspensões de Laponita RD	93
5.6	REOLOGIA DE SUSPENSÕES DE LAPONITA RD	102
6	CONCLUSÃO	108
	REFERÊNCIAS	110

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A agricultura mundial enfrenta como maior desafio o aumento da eficiência na produção agrícola com baixo efeito danoso ao meio ambiente, ou seja, o uso da terra com o mínimo de degradação da mesma. As contínuas mudanças nas técnicas de uso da terra 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 e estudiosos 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 interessantes. 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, o presente trabalho estudou o papel estabilizante/desestabilizante de polifosfatos em dispersões coloidais de argilas com intuito de obter novos hidrogéis que possam ser utilizados futuramente como fertilizantes inteligentes.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a estabilidade de dispersões coloidais de três argilas diferentes em soluções de polifosfatos de sódio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente as argilas rosa e enogel;
- observar visualmente as dispersões de argilas em função da concentração e tamanho da cadeia de polifosfato;
- verificar a influência do tamanho da cadeia polifosfato e da força iônica do meio na estabilidade coloidal;
- estudar as propriedades viscoelásticas das suspensões de Laponita RD como função da concentração da mesma em soluções de polifosfato de sódio com diferentes tamanhos de cadeias;
- identificar o papel do polifosfato como agente estabilizante e/ou desestabilizante coloidal.

CAPÍTULO 3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para favorecer a leitura e interpretação deste trabalho são apresentados, de forma geral, os fundamentos teóricos das argilas, argilominerais e propriedades físico-químicas 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 compreendido 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 a partículas com tamanho inferior a 2 μm , é geralmente constituída de único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, minerais (calcita, dolomita, gibsita, quartzo, mica, aluminita, pirita, hematita e outros), 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 suas características e particularidades geológicas (MENEZES et al., 2009).

Esses fatores particulares em cada argila e as diferentes propriedades tornam complexa a classificação das mesmas, levando especialmente ao conceito de que não existem duas argilas iguais (SOUZA SANTOS, 1989).

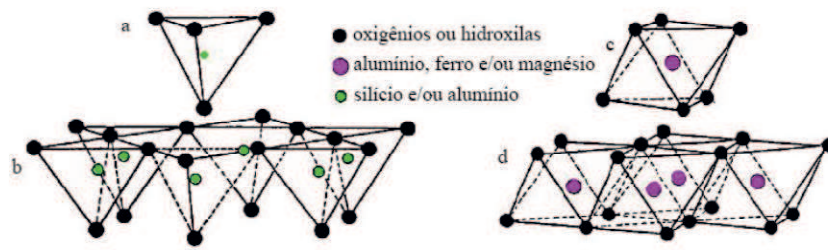
Os argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, são muitas vezes chamados “*silicatos em camadas*” (“*layer silicates*”) e “*filossilicatos*”. Geralmente cristalinos, quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como magnésio, 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 SiO_4^{-4} consistindo de um cátion Si^{+4} cercado por quatro ânions O^{-2} . Se os centros dos quatro O^{-2} são unidos por linhas imaginárias, um tetraedro é obtido com o Si^{+4} situado no centro. Cada tetraedro 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 3-1 (SPAZIANI, 2013).

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 Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , enquanto os cátions octaédricos são, geralmente, Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , mas outros cátions, como Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} foram identificados (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Figura 3-1 Estrutura (a) tetraédrica; (b) camada tetraédrica; (c) octaedro e (d) camada octaédrica.

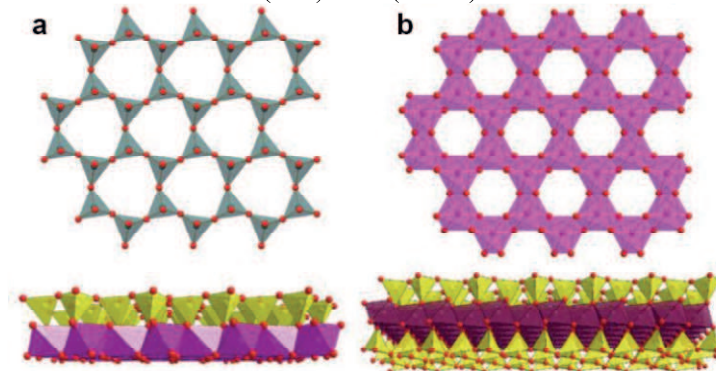


Fonte: COGO, 2011.

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 3-2. A caulinita é o tipo mais comum e abundante com do tipo 1:1, enquanto a montmorilonita figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes do tipo 2:1 (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012).

Figura 3-2 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; LAMBERT, 2012.

Os filossilicatos são subdivididos em função de propriedades estruturais tais como: i) 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; ii) o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária, todas as posições podem ser preenchidas (formas trioctaédrica: saponita e hectorita) ou somente duas das três posições (formas dioctaédrica: montmorilonita, beidelita e nontronita); iii) 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; iv) o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo (GUGGENHEIM et al., 2006).

A Tabela 3-1 apresenta os principais grupos de argilominerais de estrutura lamelar com alguns exemplos de argilominerais pertencentes aos mesmos.

Tabela 3-1 Classificação dos flossilicatos hidratados planares.

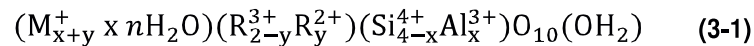
Material Intercalar ^a	Grupo	Caráter Octaédrico ^b	Espécies
<i>1:1 Argilominerais</i>			
Nenhum ou apenas H ₂ O, $\zeta \sim 0$	Serpentina-caulinita	Tri	Amesita, bertierina, brindleyita, cronstedtita, kellyita, lizardita, nepouita
		Di	Dickita, halloysita (planar), caulinita, nacrita
		Di-Tri	Odinita
<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, illita, 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, ζ variável	Clorita	Tri	Baileycloro, chamosita, clinocloro, nimita, pennantita
		Di	Donbassita
		Di-Tri	Cookeita, sudoita
<i>Regularmente interstratificado 2:1 argilas minerais</i>			
ζ variável		Tri	Alietita, corrensita, hidrobiotita, kulkeita
		Di	Rectorita, tosudita.

^a ζ = carga líquida na camada por unidade de fórmula, dada como um número positivo;

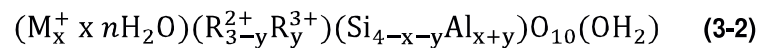
^b tri = trioctaédrica, di = dioctaédrica

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 é dada pela equação 3-1 e 3-2, respectivamente:



e



onde x e y indicam a carga de camada resultante de substituições em tetraédrico 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 (números equivalentes de cations de valência diferente podem ser indicados por M_{x+y}^{n+}) (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, swinefordita. Uma esmetita dioctaédrica bastante importante é a montmorilonita, Figura 3-3. De acordo com os autores Brigatti, Galan e Theng (2006), a montmorilonita possui a seguinte equação geral:

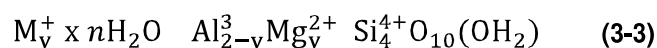
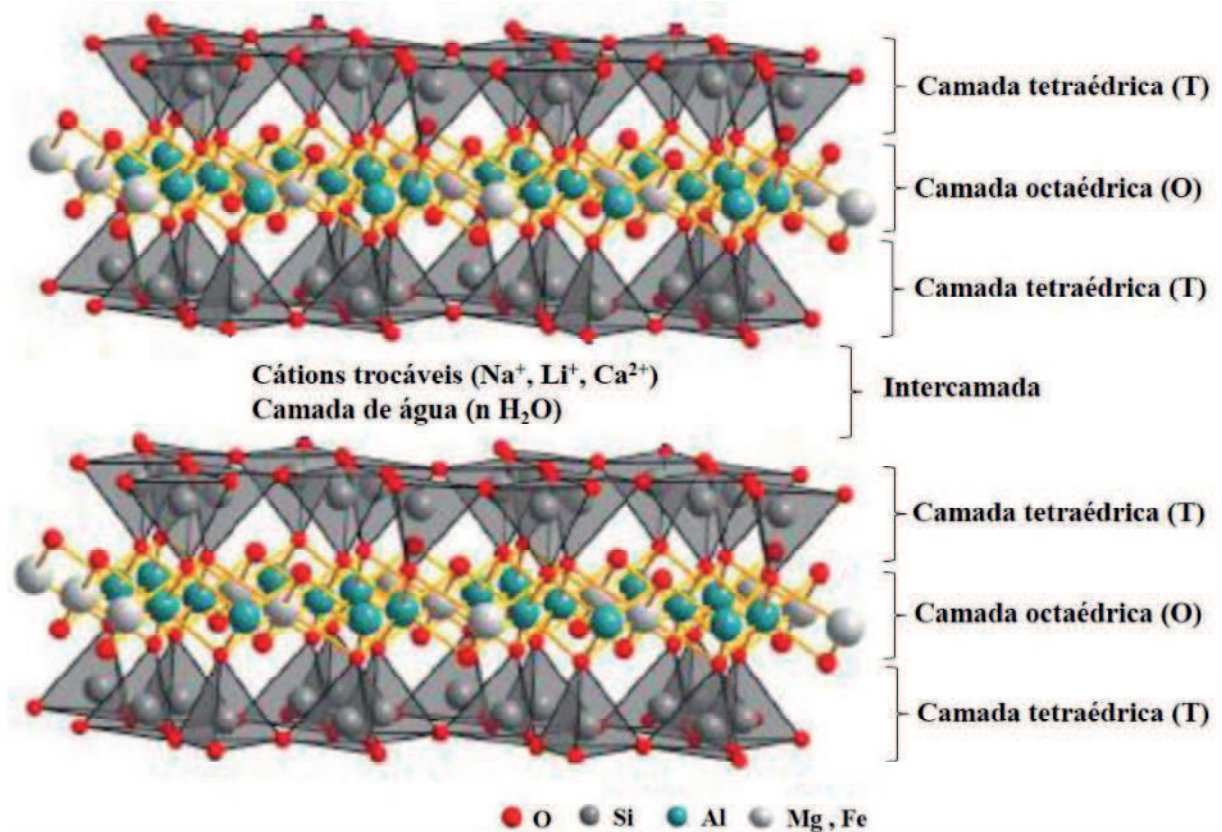


Figura 3-3 Estrutura da montmorilonita.



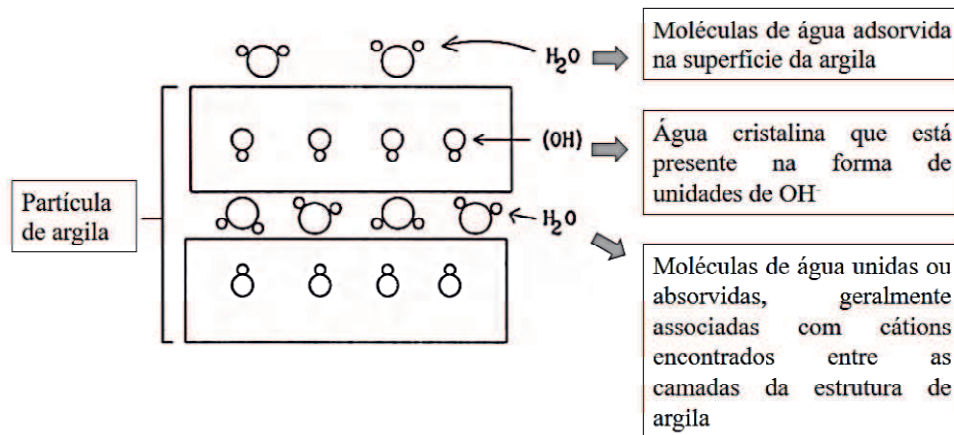
Fonte: Adaptado de COGO, 2011.

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

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

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).

Figura 3-4 Diferentes tipos de água associada a argilas.



Fonte: Adaptado de VELDE, 1992.

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 Na⁺, Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺, 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, Estados Unidos. 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 pelotização de minérios de ferro e manganês, mas podem ser empregadas em um grande e diversificado número de aplicações industriais (SOUZA SANTOS, 1989).

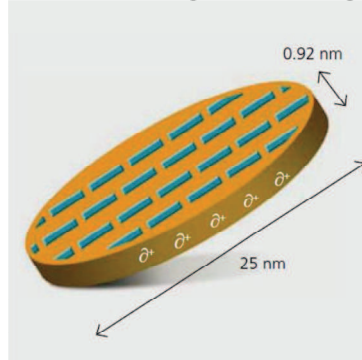
As principais reservas de argilas bentonitas no Brasil encontram-se nos estados de São Paulo, Bahia, Piauí e Paraíba. Os grandes depósitos dessas argilas provem do município de Boa Vista, PB, que atualmente encontra-se em fase exaustão devido à exploração desordenada (MENEZES et al. 2008). Novos depósitos 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 Ca^{2+} . Analogamente, se o cátion predominante é o 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).

3.2.2 Laponita

A Laponita é um coloide de silicato de camadas cristalinas sintéticas com estrutura e composição semelhantes à hectorita da argila esmectita natural (CUMMINS, 2007), são cristais rígidos em forma de disco, cujo cristal corresponde cerca de 1500 células unitárias (ZULIAN et al., 2014) de fórmula empírica $\text{Na}^{+}_{0.7} [(\text{Si}_{8}\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_{4}]^{-0.7}$, com dimensões de 25-30 nm de diâmetro e 0,92 nm de espessura (MOURCHID et al., 1995), letra (a) - Figura 3-5, densidade aparente de $2,65 \times 10^3 \text{ kg. m}^{-3}$ (LAPASIN et al., 2017) e razão de aspecto 1:25 (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Figura 3-5 Partícula primária de Laponita.



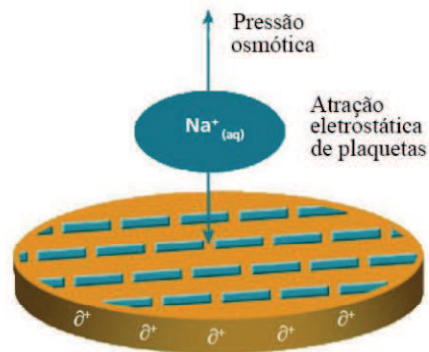
Fonte: BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014.

A Laponita quando comparada a outros tipos de argilas naturais, como bentonita (75 nm de diâmetro e 1 nm de espessura), ilita (300 nm de diâmetro e 10nm de espessura) e caulinita (1000 nm de diâmetro e 100 nm de espessura), o tamanho é bem menor (ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014).

A Laponita é atualmente utilizada como modulador de reologia em diversas aplicações tecnológicas, como revestimentos de superfícies, esmaltes cerâmicos, tintas, produtos para cuidados domiciliares e de cuidados pessoais, além de agente formador de filmes (LAPASIN et al., 2017).

Cada disco de Laponita é composto por uma folha octaédrica de magnésio que se encontra entre duas folhas tetraédricas de sílica. A substituição isomórfica do magnésio bivalente pelo lítio monovalente leva a uma carga negativa líquida que é balanceada pela carga positiva dos íons sódio que residem no espaço interlamelar. Quando dispersa em meio aquoso, os íons de sódio são liberados, fazendo com que a argila seja esfoliada e sua superfície fique fortemente carregada negativamente em ambos os lados (ZULIAN et al., 2014; LAPASIN et al., 2017), Figura 3-6.

Figura 3-6 Distribuição de carga em partículas de Laponita.



Fonte: BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014.

A borda do disco é composta por óxidos hidratados, tais como Si-OH e Mg-OH, sendo este último predominante em $\text{pH} < 11$ (SHAHIN; JOSHI, 2010). A borda possui carga menos negativa ou positiva, dependendo pH , que controla a ionização e protonação de grupos hidroxila localizados nas bordas das partículas de Laponita. Uma carga positiva é favorecida em $\text{pH} < 9$, enquanto as bordas são negativamente carregadas em $\text{pH} > 9$ (TAWARI; KOCH; COHEN, 2001).

A carga negativa global de um único disco Laponita é de aproximadamente 700 cargas de elétrons e 10% da carga negativa se encontra nas bordas do disco (CUMMINS, 2007).

Em suspensão aquosa, os íons Na^+ parcialmente recondensam na proximidade da superfície da argila formando uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula que determina a força da parte repulsiva do potencial. Além disso, o potencial de interação também contém uma contribuição atrativa originada da interação aresta-face e das forças de van der Waals, criando, assim, uma interação dinâmica complexa de forças que podem ser alteradas por meio das condições da solução (ZULIAN 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 (Li^+ e 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 hidrófoba, 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 centímol 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/100 g. A montmorilonita de cálcio, por outro lado, tem uma capacidade de troca de cátions que normalmente varia entre 40 e 70 meq/100 g (MURRAY, 2006).

3.3.2 Inchamento

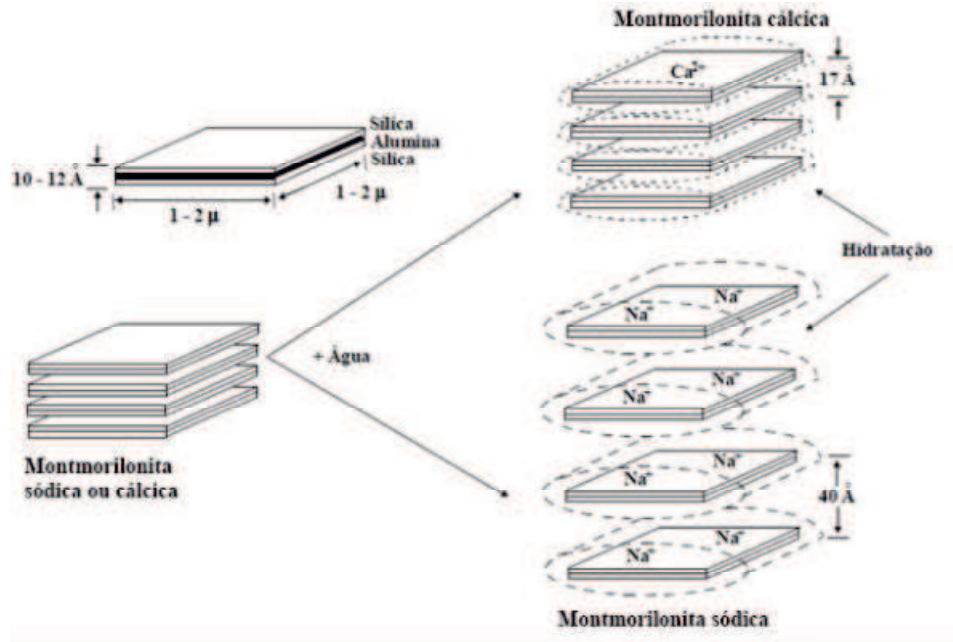
Outra propriedade característica das argilas é o inchamento (*swelling*), que se deve a intercalação de água nos espaços interlamelares, solvatando os cátions trocáveis que estão localizados entre as camadas. Após a solvatação os cátions deixam de balancear as cargas negativas geradas pelas substituições 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 3-7.

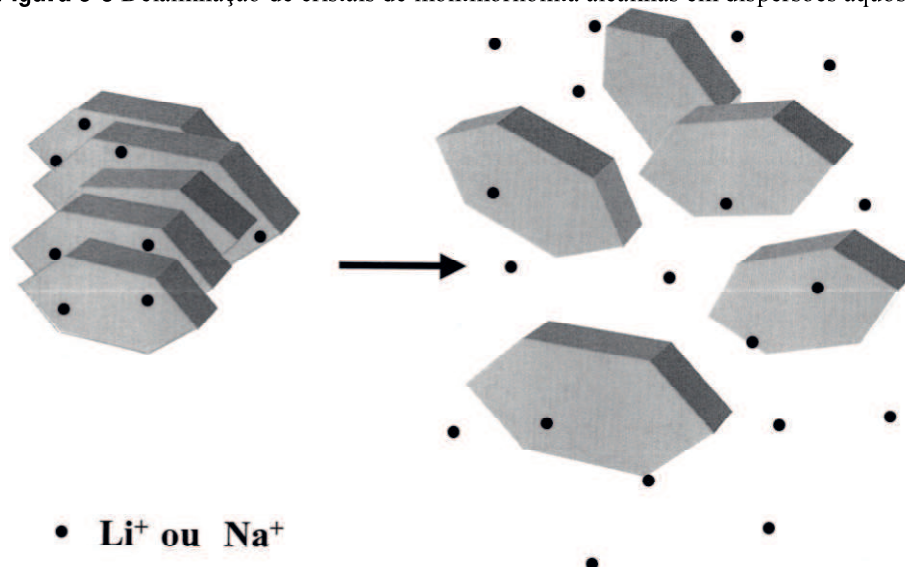
Figura 3-7 Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica.



Fonte: Adaptado de AMORIM et al., 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 3-8, 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 3-8 Delaminação de cristais de montmorilonita alcalinas em dispersões aquosas.



Fonte: LAGALY; ZIESMER, 2003.

3.3.3 Desenvolvimento de cargas de superfície e aresta

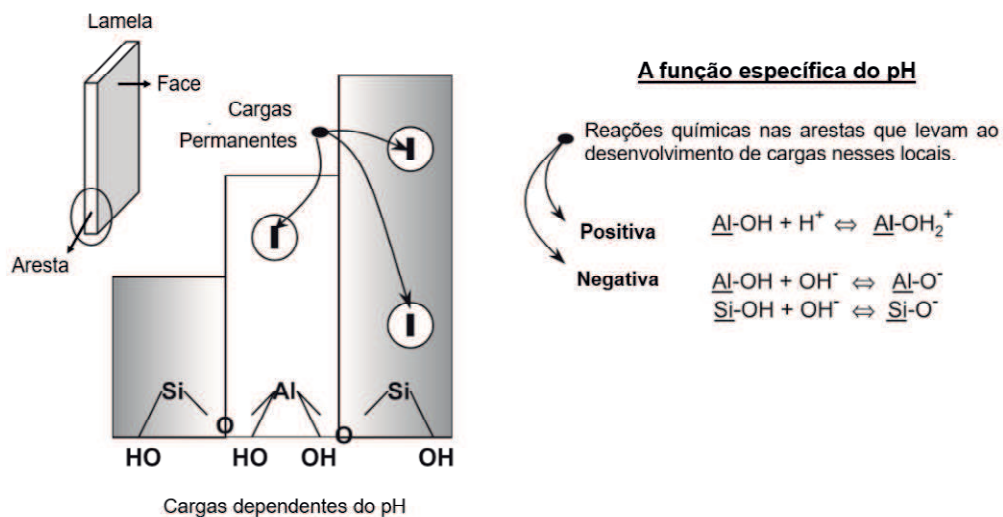
Na fórmula geral para argilominerais 2:1, a carga média das camadas de silicato é indicado por $(x + y)$ por unidade de fórmula. A célula unitária da rede mineral de argila contém duas unidades de fórmula $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ e tem as dimensões a e b no plano da camada (LAGALY, 2006). A densidade de carga superficial (σ_0), expressa em $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$, é dada por:

$$\sigma_0 = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} (x + y)}{a b} \quad (3-4)$$

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, Al^{3+} por Si^{4+}) resulta numa distribuição localizada, enquanto que a carga negativa muito mais difusa provem da substituição catiônica na folha octaédrica (por exemplo, Mg^{2+} por Al^{3+}). O excesso de carga negativa é compensada pela troca de cátions na parte difusa da dupla camada elétrica (edl) nas faces. Sítios polares adicionais, principalmente octaédrico Al-OH e tetraédrico 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 H^+ ou OH^- em fases aquosas em função do pH (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2004), como mostra a Figura 3-9.

Figura 3-9 Desenvolvimento de cargas nas arestas.



Fonte: Adaptado de TOMBÁ CZ; 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", PCZ (ou " ponto de carga zero líquido protônica"). 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) 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 β) é dispersa na segunda fase (a fase contínua α). As partículas, as gotículas ou as bolhas da fase dispersa podem ser esferas (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 μm . Em muitos casos práticos, pode haver mais do que uma fase dispersa, e qualquer uma das fases (dispersas ou contínuas) pode ser multi-componente (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 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 as vezes referida como floculação ou coagulação, mas para suspensões esses termos são frequentemente tomados para representar dois tipos diferentes de agregação (SCHRAMM, 1996).

Um coloide 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:

$$V_T = V_A + V_R + V_{estérica} + V_{estrutural} \quad (3-3)$$

onde V_A é a energia potencial atrativa devido as 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 3-3 constituem a base da teoria DLVO desenvolvido por Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek para a estabilidade de coloides (VINCENT, 2005).

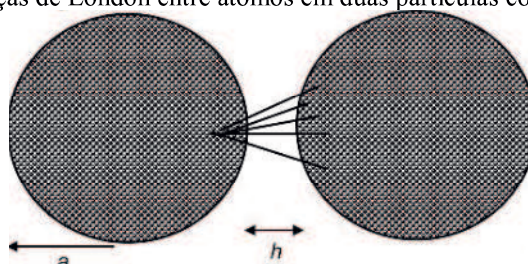
3.4.1.2 Forças Atrativas

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 3-3, 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 inter atômica (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 3-10.

Figura 3-10 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):

$$V_A = -\frac{A}{12} \frac{1}{x} \frac{1}{x+2} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \quad (3-4)$$

sendo,

$$x = \frac{h}{2a} \quad (3-5)$$

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

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (3-6)$$

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 ($A_{partícula}$) 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:

$$A = \overline{A_{partícula}} - \overline{A_{meio}}^2 \quad (3-7)$$

3.4.1.3 Forças repulsivas

O termo repulsivo V_R , da equação 3-3, 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:

$$V_R = 2\pi\epsilon_\tau\epsilon_0\Psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (3-8)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, Ψ_0 é o potencial de superfície e $(1/\kappa)$ é o comprimento de Debye-Huckel. κ é dado por:

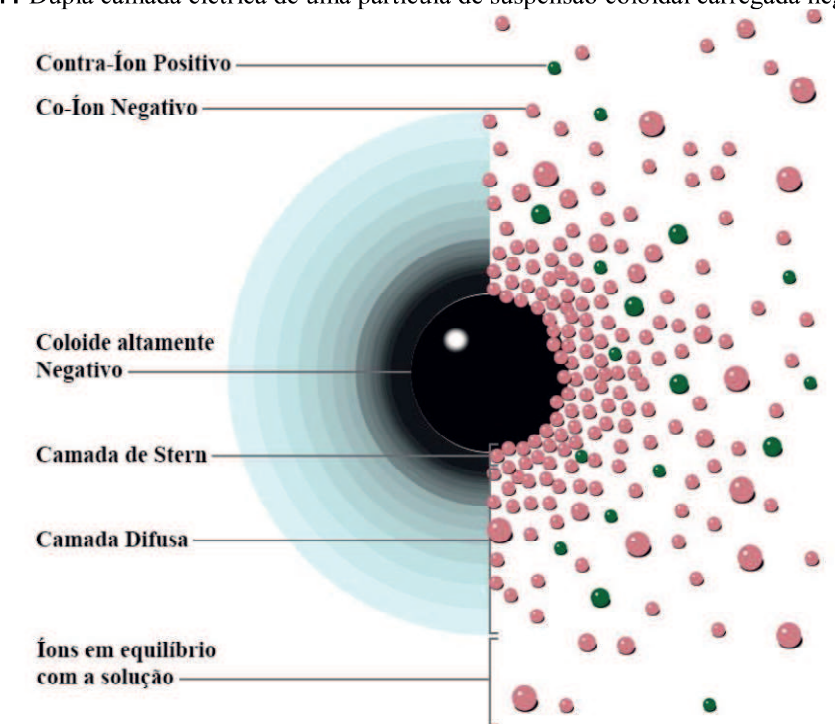
$$\kappa = \left[\frac{F^2 \sum N_i Z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-9)$$

sendo N_i e Z_i a densidade de número e valência do contra-íon i , k a constante de Boltzmann e F a contante 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, SO₄Na) 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 3-11.

Figura 3-11 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, ζ , 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 3-12, 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 3-12 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 é 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⁻³ (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, ζ , 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 ζ . A magnitude de ζ 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 ζ 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

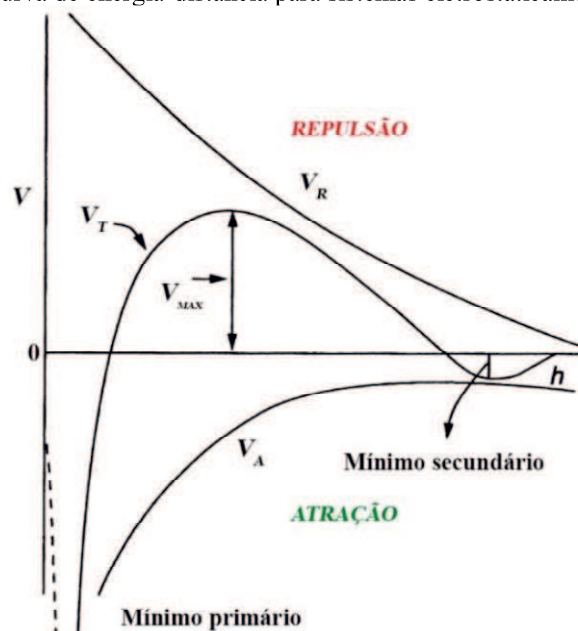
Derjaguin e Landau e, independentemente, Verwey e Overbeek desenvolveram uma teoria quantitativa para a estabilidade de colóides conhecida como a teoria DLVO. Foi desenvolvida na tentativa de explicar a observação de que colóides coagulam rapidamente em altas concentrações de eletrólitos, lentamente 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 esfera (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 3-13.

Figura 3-13 Curva de energia-distância para sistemas eletrostaticamente estabilizados.



Fonte: Adaptado de TADROS, 2007.

De acordo com a Figura 3-13, 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_{max} (às vezes referido como a barreira de energia). O valor de V_{max} 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 $G_{max} > 25kT$, isto é conseguido em alto potencial zeta e baixa concentração de eletrólito. Ao aumentar a concentração de eletrólitos, V_{max} diminui gradualmente e eventualmente desaparece a uma concentração crítica de eletrólito. Em qualquer concentração de eletrólito, V_{max} 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 3-13 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 desfloculação sob condições de cisalhamento. Este processo de floculação fraca reversível pode produzir "géis" (TADROS, 2007).

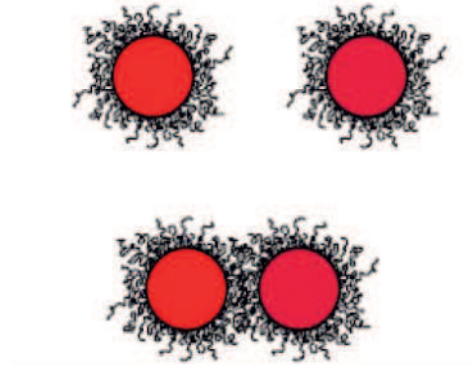
Existem desvios da teoria DLVO que aparecem em pequenas distâncias de separação: a primeira é uma força repulsiva de curto alcance que ocorre em sistemas aquosos e pode ser devida a uma influência das superfícies das partículas na ligação de hidrogênio em moléculas de água próximas e o segundo é uma 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 3-14.

Figura 3-14 Interação estérica entre duas partículas revestidas com uma camada de material adsorvente.



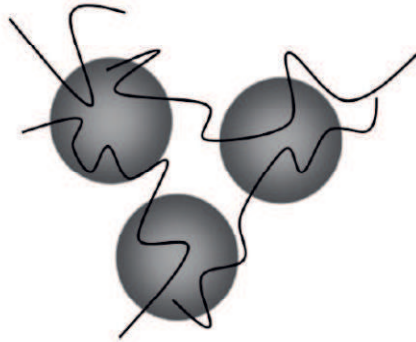
Fonte: ZHOU, 2011.

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 3-15.

Figura 3-15 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 alto peso molecular leva à floculação das partículas remanescentes na água (EVERETT, 1988).

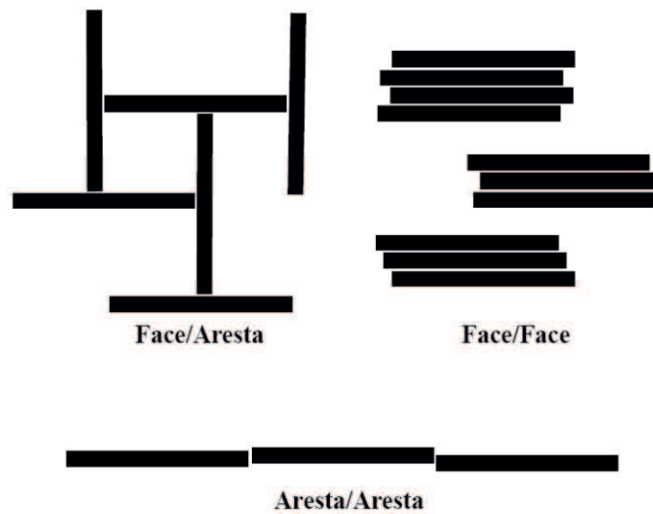
A ação de ponte provoca a formação de flocos porosos. A formação de tais flocos tem um efeito dramático sobre as taxas de sedimentação, os volumes de sedimentos e facilidade de filtração (SCHRAMM, 1996).

3.5 INTERAÇÕES

3.5.1 Argila - Argila

A heterogeneidade de cargas superficiais governam 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 3-10. 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 3-16 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_{PCZ} 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_{PCZ} 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- 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 poliacrilato, 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).

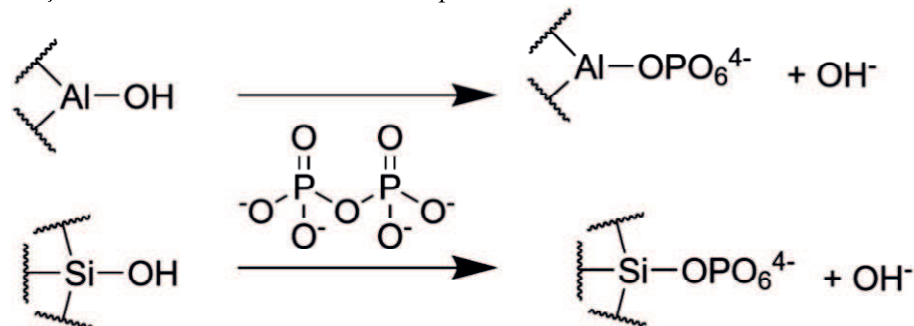
Ânions polifosfatos são estudados há décadas e fazem parte da classe mais importante e eficiente de defloculantes em aplicações práticas, por exemplo, massas cerâmicas contendo cerca de 70% em massa de caulim, podem tornar-se suficientemente fluidas após adição de pirofosfato de sódio tetrabásico em 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 illita) com fosfatos dispersantes, entre eles: tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) pirofosfato de sódio tetrabásico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) e hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)_n.

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 (Na_3PO_4) quando comparado com hidrogenofosfatos de sódio (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_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 3-17, 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 3-17 Reações de troca iônica entre cadeias de pirofosfato e íons hidroxila das lamelas de montmorilonita.



Fonte: GANLEY, 2017.

3.5.3 Laponita - Laponita e Laponita - Polieletrólito

Dispersões aquosas de Laponita são consideradas como sistemas modelo para o estudo de coloides anisotrópicos carregados. Devido a sua natureza anisotrópica, inúmeros trabalhos abordam o estudo de dispersões aquosas de Laponita em função da sua concentração versus concentração de sal.

As suspensões coloidais de Laponita sofrem transições de fase, tais como: líquido-sólido, ordem-desordem, sol-gel ou transição de vidro (MOURCHID et al., 1995).

Suspensões coloidais de Laponita apresentam um diagrama de estado (ou de fase) muito rico, que inclui floculação, estado não-ergódico desordenado e estado ordenado

(nemático) (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Estes estados são possíveis devido as interações interpartículas de Laponita, e vários fatores podem modificar tais interações: concentração de Laponita, força iônica do meio (MOURCHID et al., 1998), pH e temperatura (MOURCHID et al., 1995) e adição de polímeros (LIU; BATHIA, 2015).

Os estados desordenados presentes nas suspensões de Laponita podem ser obtidos pelo aumento da fração do volume de Laponita de baixa concentração ($C_w < 2,0\%$) para alta ($C_w \geq 2,0\%$) em uma concentração fixa de sal = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. O estado em menor concentração apresenta um caráter não homogêneo, enquanto o de alta concentração é homogêneo, permitindo a identificação dos dois estados aprisionados, respectivamente como gel e vidro de Wigner (RUZICKA et al., 2010; RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

A Laponita com concentração alta ($C_w > 2,0\%$) e suspensa em água, forma um estado elástico suave. Reologicamente, este estado apresenta um módulo elástico G' que é relativamente independente da frequência e maior do que o módulo viscoso G'' . Em $\text{pH} < 9$, o estado elástico de suspensões de Laponita é impulsionado pela formação de uma estrutura de “casas de cartas”, por meio das quais as bordas carregadas positivamente e faces carregadas negativamente dos discos se associam e o sistema resultante tem um arranjo fractal de partículas, Figura 3-18. Para $\text{pH} > 9$, as bordas e faces dos discos são carregadas negativamente e o sistema é dominado pela interação repulsiva entre as partículas de Laponita, conduzindo à formação de um sólido elástico, um vidro repulsivo de partículas (LIU; BATHIA, 2015).

Figura 3-18 Estrutura "casa de cartas" em Laponita.



Fonte: BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, 2014.

A Laponita sofre uma dinâmica de envelhecimento extremamente sutil. Segundo Tanaka, Meunier e Bonn, (2004) o "envelhecimento" para vidros refere-se a cinética da "solidificação" e "gelificação" para a formação de gel. Os autores definem gel como um fluido multicomponente, onde pelo menos um de seus componentes forma uma rede elástica infinita e, portanto, percolado mecanicamente; é um estado não-ergódico desordenado, cujo

comprimento característico da rede entre as duas junções adjacentes é muito maior que o tamanho dos coloides. Ainda segundo os autores, vidro coloidal, abrangendo tanto vidro atrativo quanto repulsivo, é um estado não-ergódico desordenado cuja elasticidade se origina principalmente dos efeitos de “enjaulamento”, cuja escala característica de comprimento é da ordem da distância interpartículas.

A força iônica também afeta a natureza das interações entre as partículas de Laponita. Em menores forças iônicas ($I < 10^{-4}$), as repulsões eletrostáticas mantêm as partículas coloidais afastadas uma das outras e pode produzir uma transição para um estado estabilizado por interações eletrostáticas repulsivas de longo alcance, um vidro repulsivo, vidro de Wigner, é formado. Enquanto em forças iônicas maiores ($I > 10^{-3}$) devido as interações eletrostáticas de cargas opostas, leva a formação da estrutura “casa de cartas” e um vidro atrativo ou estado de gel, com alguma agregação de partículas, é formado (CUMMINS, 2007).

O comportamento das suspensões de Laponita-polieletrólito ainda precisa ser melhor esclarecido e por isso tem atraído crescente atenção da comunidade científica. Labanda, Sabaté e Llorens (2007) mostram que a presença de polímero, poliacrilato de sódio, de alto peso molecular, possui cadeia longa o suficiente para formar pontes interpartículas em dispersões de Laponita, resultando em um aumento no módulo de elasticidade devido à formação de uma rede. No entanto, a adsorção de polímeros não carregados, óxido de polietileno, também pode afetar a taxa de agregação das dispersões de Laponita, e tal comportamento depende de diferentes fatores como peso molecular, concentração de argila e polímero (MONGODRY; NICOLAI; TASSIN, 2004). Logo, a cinética que rege a agregação e a evolução em direção aos estados não-ergódico em suspensões de Laponita, estão estritamente conectados ao potencial de interação entre as partículas da suspensão (ZULIAN et al., 2014) e polímero.

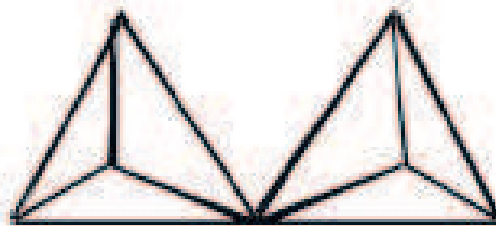
3.6 FOSFATOS E POLIFOSFATOS

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 PO_4^{3-} . 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 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 (CORBRIDGE, 2013), Figura 3-19.

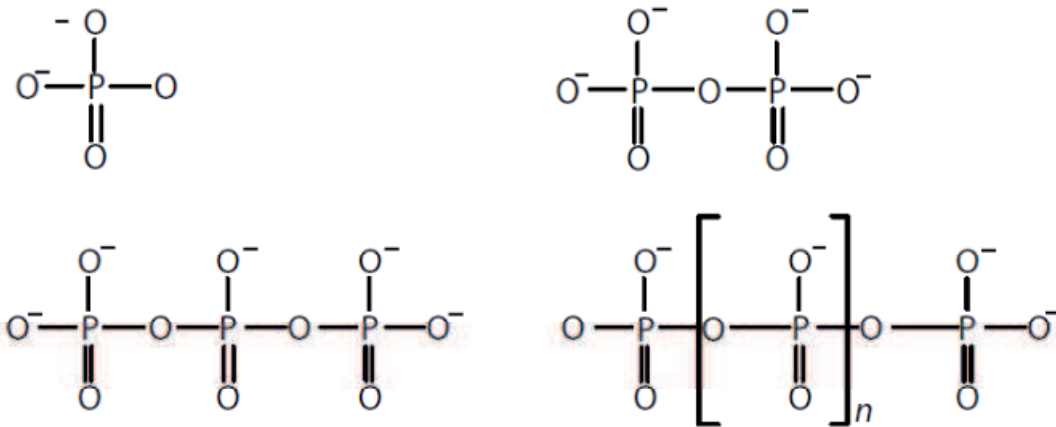
Figura 3-19 Representação do pirofosfato.



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) (RASCHI; FINCH, 2000).

Os polifosfatos lineares, $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{n+2-}$, 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 (RASCHI; FINCH, 2000). A Figura 3-20 mostra alguns polifosfatos lineares.

Figura 3-20 Polifosfatos lineares.

Fonte: CORBRIDGE, 2013.

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

- 1) os membros inferiores da série, $n < 10$ (polifosfatos de cadeia curta);
- 2) variedades com 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).

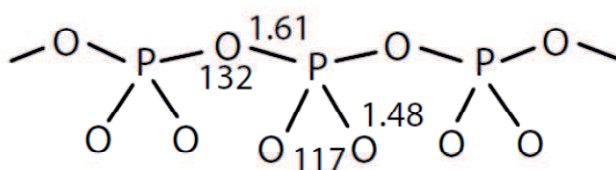
Os polifosfatos de cadeia longa causaram confusão no passado, uma vez que eram originalmente chamados de metafosfatos, um nome usado para compostos em forma de anel. Quando o número de unidades no polímero n se torna muito grande, a fórmula de um polifosfato de cadeia $[(\text{PO}_3)_{n-1}\text{PO}_4]^{(n+2)-}$ torna-se indistinguível da de um verdadeiro metafosfato, que é um composto de anel com uma $(\text{PO}_3)_n^-$. 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 NaH_2PO_4 a

700 - 800 °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 hexametáfosfato de sódio, porque não contém seis unidades PO_3 , mas é um polímero de alto peso molecular $(\text{NaPO}_3)_n$, que geralmente tem um peso molecular médio de 12000 - 18000 e até 200 unidades PO_3 na cadeia. Embora composta principalmente de longas cadeias, contém até 10% de ciclofosfatos (metáfosfatos 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 3-21. 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 3-21 Comprimento da ligação P – O.



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 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).

3.7 REOLOGIA

A estabilidade e a floculação de dispersões coloidais podem ser investigadas através de medições viscoelásticas. A viscoelasticidade é uma propriedade dependente do tempo de um material que exibe um comportamento viscoso e elástico (BARNES, 2000).

Os métodos de medição de propriedades viscoelásticas incluem experimentos oscilatórios, que medem a resposta de materiais viscoelásticos ao cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. Quando uma pequena amplitude de oscilação sinusoidal (deformação ou tensão) é aplicada ao sistema, a tensão é comparada com a deformação com o tempo. Para uma suspensão viscoelástica, o estresse oscila com a mesma frequência, mas fora de fase com a deformação (LUCKHAM; ROSSI, 1999).

Os parâmetros mais comumente usados para descrever o comportamento de um material são: módulo de armazenamento, G' ; módulo de perda, G'' e módulo complexo, G^* . O módulo de armazenamento, G' , é a parte do módulo que está em fase com a deformação e é uma medida da energia elástica armazenada durante um ciclo de deformação. O módulo de perda, G'' , é a parte do módulo que está fora de fase com a deformação e fornece uma medida da energia dissipada em um ciclo, que representa o componente viscoso. Se G' é menor que G'' , indica que o comportamento viscoso predomina sobre o comportamento sólido.

CAPÍTULO 4
METODOLOGIA

4 METODOLOGIA

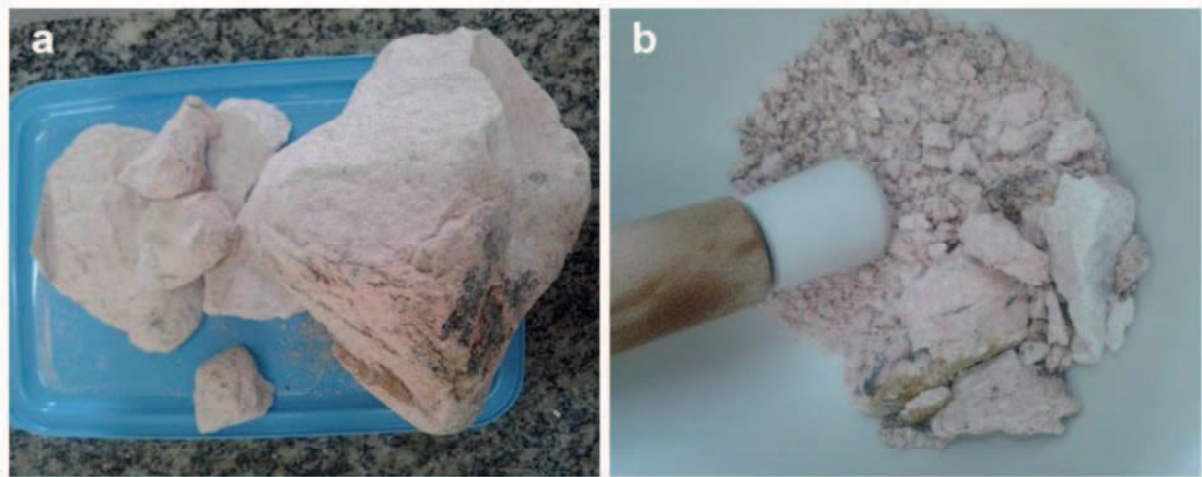
Este capítulo descreve a metodologia utilizada neste trabalho de mestrado. São apresentadas informações sobre os materiais utilizados para tratamento das argilas, as técnicas analíticas aplicadas para caracterizá-las e os procedimentos para o estudo de suas dispersões coloidais.

4.1 MATERIAIS

Nessa pesquisa foram utilizadas três amostras de argilas: uma natural bruta, uma natural industrializada e uma argila sintética. A argila natural bruta é proveniente da cidade de Pedra Lavrada - PB, denominada localmente variedade bentonita rosa, Figura 4-1. A argila industrializada, denominada bentonita enogel estandar, Figura 4-2, é comercializada pela empresa *INDUPROPIL Soluções em Produtos Plásticos*, utilizada para clarificação de vinhos, cervejas e hidromel. A argila sintética, a Laponita RD, foi obtida da *BYK Additives & Instruments* de lote Ex 17-3117-4 de maio de 2017.

Foram utilizados dois polifosfatos de sódio: um fosfato comercial condensado (polifosfato de sódio, de fórmula $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, PA, de nome comercial: hexametáfosfato de sódio da marca VETEC) testado como agente dispersante para as suspensões de bentonita devido a sua capacidade de dispersão e de baixo custo; polifosfato de sódio de cadeia longa (PPLC) sintetizado a 900°C no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo.

Figura 4-1 Argila rosa (a) e (b).



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Figura 4-2 Bentonita enogel estandar.

Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Os demais reagentes utilizados no desenvolvimento desta pesquisa estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4-1 Reagentes utilizados.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE
Carbonato de sódio, P.A.	Na_2CO_3	Neon Comercial Ltda
Cloreto de sódio, P.A.	NaCl	Neon Comercial Ltda
Azul de metileno, P.A.	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}$	Synth Ltda
Ácido Clorídrico, P.A.	HCl	Dinâmica/Química Contemporânea Ltda
Hidróxido de sódio, P.A.	NaOH	Vetec Ltda
Tetrapirofosfato de sódio, P.A.	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Synth Ltda
Rodamina B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$	-

Fonte: elaborado pela autora, 2018.

4.2 MÉTODOS

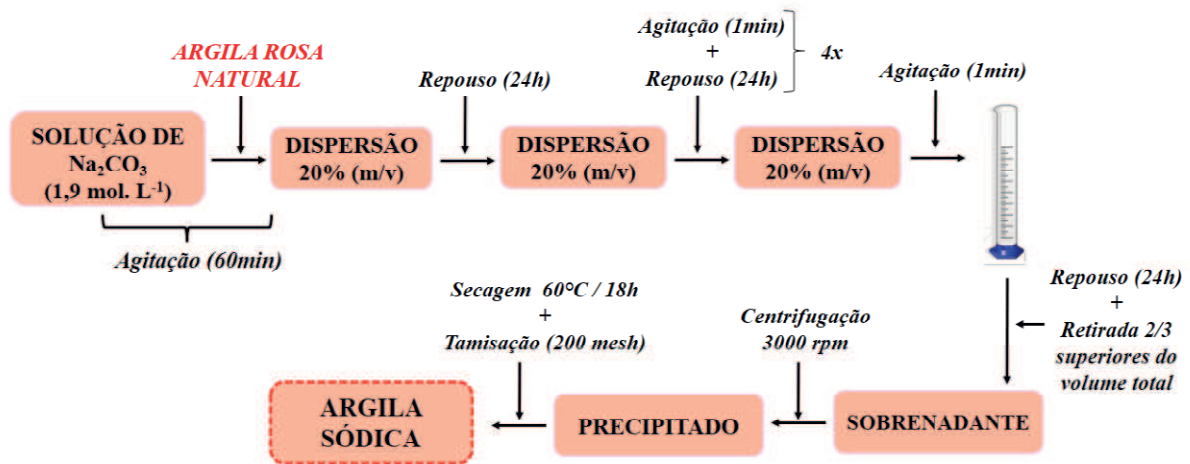
4.2.1 Ativação alcalina da argila natural rosa

A argila natural rosa foi desaglomerada e tamisada em malha ABNT nº 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 °C por 18 horas. O pó obtido foi tamisado em malha ABNT n° 200 e armazenado 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. O processo de ativação alcalina está descrito no fluxograma da Figura 4-3.

Figura 4-3 Fluxograma do processo de ativação alcalina da argila rosa natural.



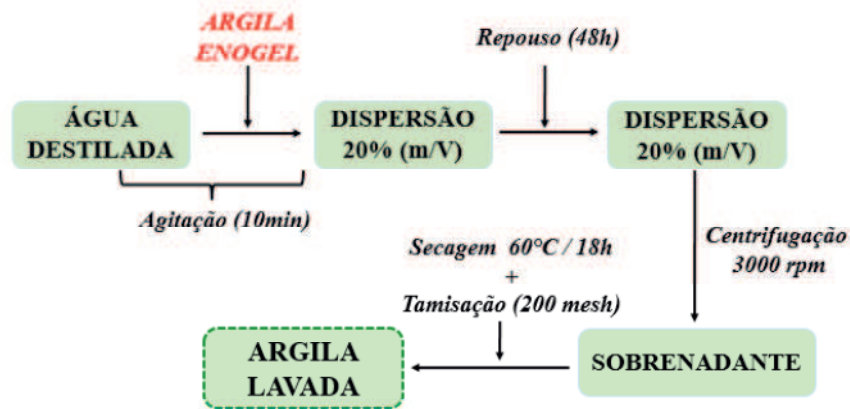
Fonte: elaborado pela autora, 2018.

4.2.2 Processo de lavagem da argila enogel

A argila enogel foi dispersa em água destilada até obter uma concentração de 20% (m/V), agitada por cerca de 10 minutos em agitadores magnéticos e deixada em repouso por 48 horas. Decorrido esse tempo, a massa obtida de argila foi centrifugada a 3000 rpm e lavada com água destilada. Foi retirado o sobrenadante e este foi seco em estufa de secagem a aproximadamente 60 °C por 18 horas. O pó obtido foi tamisado em malha ABNT n° 200 e armazenado protegido da umidade.

Esta sistemática consiste no processo de retirada de minerais associados indesejáveis, que possam estar presentes na argila, como também, de promover a delaminação e uniformização, tornando evidente a fração de esmectita. O processo de lavagem com água destilada está descrito no fluxograma da Figura 4-4.

Figura 4-4 Fluxograma do processo de lavagem da argila enogel.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

4.2.3 Inchamento de Foster

O inchamento de Foster das argilas analisadas foi baseado na metodologia desenvolvida por Foster (1953).

Em uma proveta graduada, previamente avolumada com 100 mL 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.

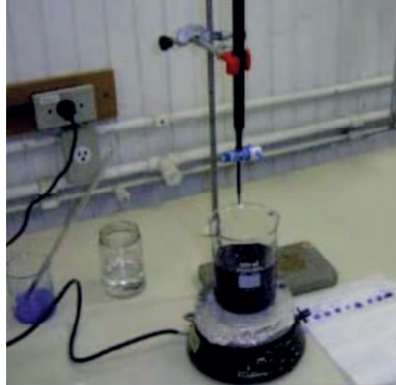
4.2.4 Índice de azul de metileno

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) e as propriedades fundamentais da argila, como capacidade de troca de cátions (ASTM C837 - 09, 2012). Portanto, as estimativas da capacidade de troca catiônica das argilas foram realizadas segundo o método de adsorção com azul de metileno baseado na norma ASTM C 837 - 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 determinação da 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 4-4. A precisão deste método segundo a norma ASTM C 837– 09 calculada é de $\pm 0,25$ meq /100 g de argila.

Figura 4-5 Ensaio de CTC com adsorção de azul de metileno.



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⁻¹;
- a dispersão é mantida em agitação e é feita a adição de 2mL 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:

$$\text{MBI meq } 100\text{g} = \frac{E \cdot V}{m} \times 100 \quad (4-1)$$

sendo,

MBI [meq/100g] = capacidade de troca catiônica;

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

4.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)

As determinações do ponto de carga zero (PCZ) 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 (ΔpH) é plotado graficamente versus pH inicial. O PCZ 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 PCZ foi determinado.

O processo de ativação sódica da argila rosa, a lavagem da argila enogel, o Inchamento de Foster, a determinação da capacidade catiônica e o ponto de carga zero foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais - LAPECA da Universidade Estadual da Paraíba.

4.3 ANÁLISE DA ESTABILIDADE COLOIDAL

4.3.1 Determinação do tamanho da cadeia de polifosfato

Para determinar o tamanho da cadeia dos polifosfatos de sódio utilizados, foi seguida a metodologia descrita por Momeni e Filiaggi (2013). Trata-se, portanto, de uma titulação no qual, 0,1g do polímero foi dissolvido, na forma de pó, em 10 ml de água destilada. Essa dispersão foi então titulada com uma solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 (Dp) foi determinando pela equação 4-2:

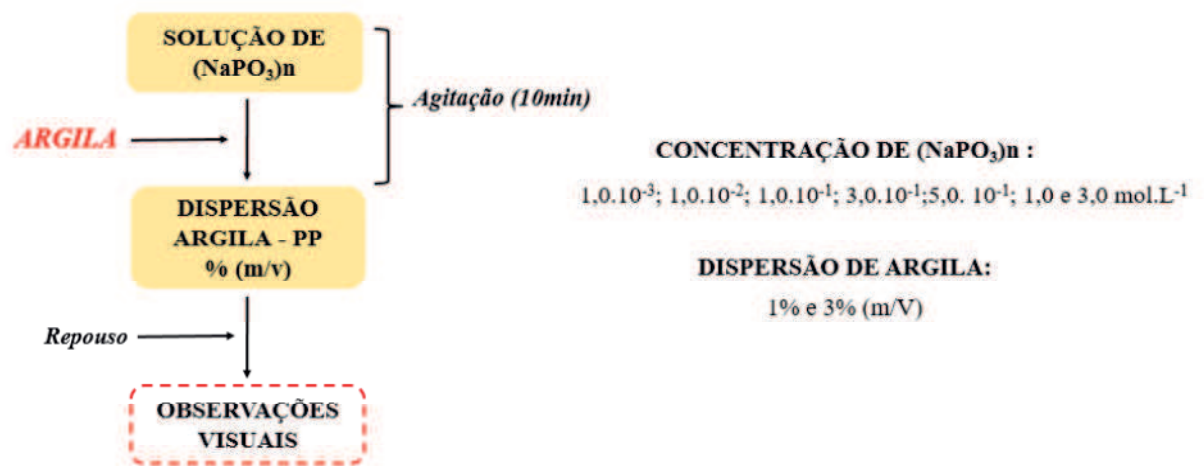
$$D_p = \frac{20 \times \text{massa g de polifosfato dissolvido na solução}}{V(\text{mL}) \text{ de } 1,0 \text{ mol. L}^{-1} \text{ NaOH necessária para pH entre dois pontos de inflexão}} \quad (4-2)$$

4.3.2 Preparação das dispersões de argilas em polifosfato de sódio

As argilas tratadas foram dispersas em soluções de diferentes concentrações de polifosfato de sódio de cadeia curta ($1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-1}$; $3,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-1}$; $1,0$ e $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$) até obter suspensões em diferentes concentrações (1,0 e 3,0 % m/v). Em seguida, as dispersões foram agitadas em agitadores magnéticos por 10 minutos e deixada em repouso, conforme está descrito no fluxograma da Figura 4-6. Para as observações visuais, o tempo inicial, $t_w = 0$, foi definido como o momento em que o processo de agitação foi finalizado. As observações da interação entre argila – polifosfatos foram feitas nos tempos de 30 minutos e 24 horas.

A mesma metodologia foi adotada para preparo das dispersões de argilas em polifosfato de cadeia longa (PPLC), em cloreto de sódio e na ausência de polieletrólito.

Figura 4-6 Fluxograma da preparação das dispersões de argilas em polifosfato de sódio.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

4.3.3 Efeito da força iônica sobre os sistemas argila-polifosfato

Depois de preparadas as dispersões em polifosfato, seguindo a metodologia descrita na seção 4.3.2, e decorrido o tempo de 24 horas, foi adicionado, sob agitação, o volume de NaCl necessário para gerar a força iônica de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. As observações da interação entre argila – polifosfatos foram feitas nos tempos de 30 minutos e 24 horas.

Foi utilizada a mesma metodologia para gerar a força iônica de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

4.3.4 Suspensões de Laponita RD

O estudo das suspensões de Laponita RD (LRD) foi feito em duas concentrações de argila, $C_w = 1,0\%$ e $C_w = 2,0\%$ (m/v).

A LRD foi inicialmente suspensa nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ e $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio de cadeia curta (PPSC). Somente quando LRD foi suspensa em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC houve uma mudança mais acentuada na viscosidade da suspensão. Portanto, todo o estudo com Laponita RD tomou como base a concentração de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de cátions sódio.

A LRD também foi estudada quando na presença de polifosfato de sódio de cadeia longa (PPLC), cloreto de sódio e tetrapirofosfato de sódio.

O pó da argila foi adicionado a cada solução correspondente até obter a concentração desejada, em seguida, agitadas vigorosamente por 10 minutos. O protocolo recomendado por Ruzicka e Zaccarelli (2011) não foi seguido na preparação das dispersões de LRD. Não houve controle do pH, nem da força iônica do meio, embora Ruzicka e Zaccarelli (2011) relatam que Laponita dispersa em água (livre de sal) apresenta pH ~ 10 , concentração de sal $\sim 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e força iônica $I \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. O tempo de envelhecimento (ou espera) inicial ($t_w = 0$) é definido como o momento em que o processo de agitação é finalizado, o estudo foi feito no intervalo de tempo $36 \leq t_w \leq 48$ horas.

A Laponita RD suspensa em água foi denominada LRD1 e LRD2; quando suspensa em polifosfato de sódio comercial, de cadeia curta, de LRD1-PPSC e LRD2-PPSC; e quando suspensa em polifosfato de sódio sintetizado, de cadeia longa, de LRD1-PPLC e LRD2-PPLC para as concentrações de 1 e 2% de Laponita, respectivamente.

4.4 ANÁLISES

4.4.1 Análise química por fluorescência de Raios X (EDX)

As composições químicas das argilas foram determinadas através da técnica de detecção de fluorescências de raios X. O ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu (EDX 720), sendo determinada a composição química semi-quantitativa das amostras.

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

4.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As medidas de DRX da argila rosa, natural e tratada com carbonato de sódio, enogel estandar, sem tratamento e lavada, foram realizadas em um Difratorômetro 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 2θ entre 5 e 40° , com um passo de $0,0154^\circ$ e velocidade de 8° s^{-1} .

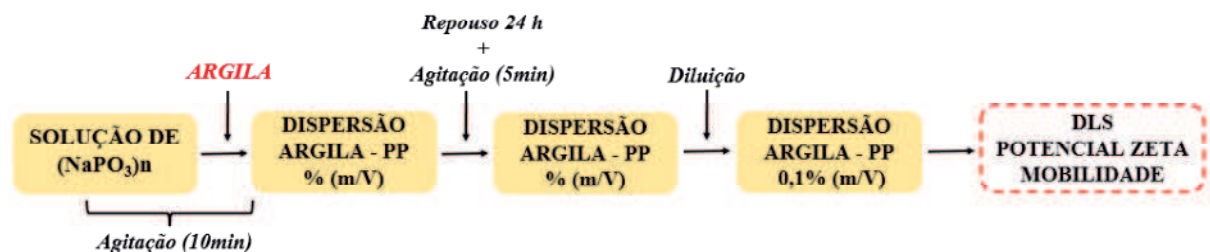
As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais - LTM da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

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 das argilas rosa e enogel tratadas quando dispersas em PPSC e PLLC seguiu a metodologia descrita na seção 4.3.2. Em seguida, as dispersões foram agitadas em agitadores magnéticos e aplicou diluição para 0,1% (m/v), conforme está representado no fluxograma da Figura 4-7.

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).

Figura 4-7 Fluxograma da preparação das dispersões de argilas diluídas.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

4.4.4 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

A análise termogravimétrica e análise térmica diferencial das amostras da argila rosa foi realizada em equipamento da marca Shimadzu, sob atmosfera de ar com fluxo de 100 mL. min⁻¹, utilizando-se uma razão de aquecimento 10 °C. min⁻¹ e aquecido até, aproximadamente, 900 °C.

As análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras - BSTR da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.4.5 Medidas reológicas

Para as medidas reológicas de suspensões de Laponita foi utilizado um reômetro Haake Mars da Thermo, com sensor do tipo placa-placa de modelo PP20Ti para as suspensões de maior viscosidade e sensor do tipo cone-placa de modelo C60/2°Ti para as de menor viscosidade, com um controlador de temperatura do tipo DC50 acoplado ao equipamento.

Inicialmente foi feita uma varredura de amplitude entre 0,01 – 30 Pa, frequência de 1 Hz, com um pré-cisalhamento com taxa de cisalhamento de 30 s⁻¹ durante 300 segundos. Após um repouso de 300 segundos, foram coletados 31 pontos com tempo de integração de 10 segundos. Em seguida, foi feita uma varredura de frequência entre 10 e 0,1 Hz, utilizando o menor valor de tensão da região viscoelástica proveniente da varredura de amplitude. Foram coletados 9 pontos por década com tempo de integração de 10 segundos. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (25 °C).

As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Petróleo - LAPET da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios e das técnicas analíticas aplicadas para o estudo da estabilidade coloidal das argilas - polifosfatos.

5.1 ARGILA ROSA SÓDICA E ENOGEL LAVADA

5.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 5-1 apresenta a composição química semiquantitativa das argilas utilizadas. Entre todas as amostras, a argila enogel sem tratamento aparenta ser a que apresenta a maior fração de sílica livre, em virtude do elevado teor de SiO_2 e do menor valor de Al_2O_3 . Os teores significativos de CaO evidencia a origem geológica policatiônica das argilas (SOUZA SANTOS, 1989).

Verifica-se que a argila rosa sódica apresenta teores de SiO_2 (64,73%) e Al_2O_3 (24,57%) maiores quando comparados a argila rosa natural. 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). A redução de 1,393% no teor de Fe_2O_3 da argila rosa natural para 1,201% na argila rosa tratada deve-se provavelmente ao tratamento com carbonato de sódio. Esses não são teores típicos de argila encontradas no estado da Paraíba (MENEZES et al., 2008; PEREIRA, 2014). O teor de óxido de potássio aumentou após tratamento (de 4,649 para 4,880%). Apesar da redução nos teores de óxido de magnésio e cálcio após o tratamento, esses valores ainda são elevados (de 2,914% para 2,708%; de 1,208% para 1,039%, respectivamente), enquanto os teores de óxidos de manganês e titânio se mantiveram baixos.

Tabela 5-1 Composição química das argilas estudadas (% massa).

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	TiO_2	Outros óxidos
Rosa natural	63,621	24,309	1,393	1,208	2,914	4,649	0,149	-	1,757
Rosa sódica	64,733	24,557	1,201	1,039	2,708	4,880	0,121	0,364	0,397
Enogel	51,906	16,617	11,819	3,772	1,141	1,804	0,114	0,879	11,948
Enogel lavada	48,016	16,275	16,259	4,598	0,981	1,577	0,114	0,987	11,193

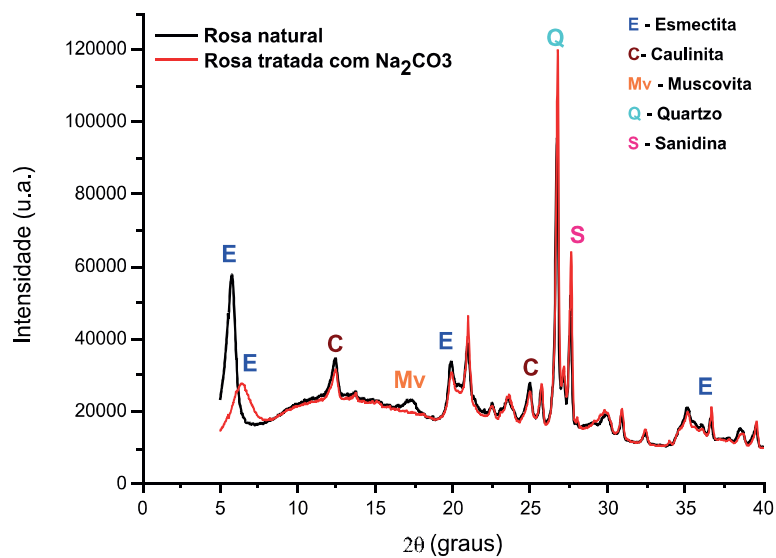
Fonte: elaborado pela autora, 2018.

A argila enogel sem tratamento apresenta teores de SiO_2 (51,906%), Al_2O_3 (16,617%), MgO (1,141%) e K_2O (1,804%) maiores quando comparados a argila enogel lavada. O processo de lavagem diminuiu os teores de sílica e alumina, e aumentou o teor de CaO , de 3,772 para 4,598%. O teor de CaO é devido a presença do mineral acessório calcita (SOUZA SANTOS, 1989). Os teores de óxidos de magnésio e potássio diminuíram após tratamento, enquanto os teores dos óxidos de manganês e titânio se mantiveram baixos.

5.1.2 Difração de raios X

A Figura 5-1 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 5-1 Difratoograma da argila rosa natural e rosa tratada com Na_2CO_3 .



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

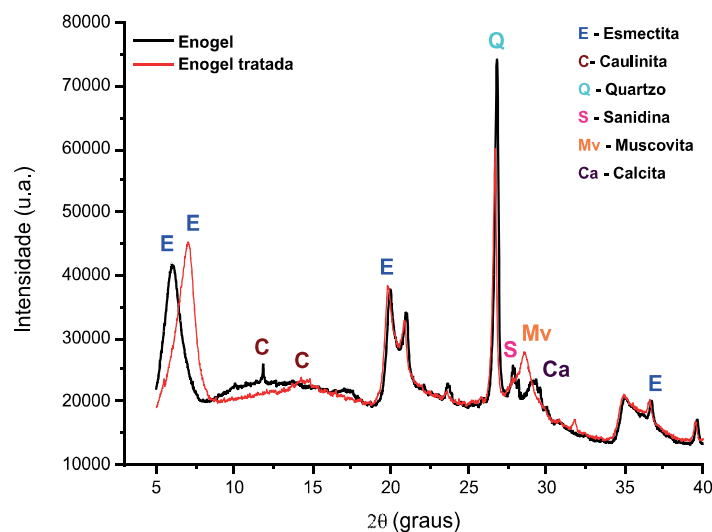
De acordo com a Figura 5-1, a argila rosa natural de Pedra Lavrada-PB possui distância interplanar basal (d_{001}) de 15,16 Å ($2\Theta = 5,8263^\circ$), característico de argilominerais esmectíticos (JCPDS 00-060-0318), indicando sensibilidade à hidratação entre camadas (BROWN, 1961). Apresenta também 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 desses elementos. Consequentemente, algumas fases minerais como quartzo (SiO_2) e sanidina, $(Na,K)(Si_3Al)O_8$ tiveram suas intensidades aumentadas.

A Figura 5-2 apresenta o resultado de difração de raios X para a identificação das fases mineralógicas presentes na argila enogel sem tratamento e pós lavagem.

Figura 5-2 Difratoograma da argila enogel sem tratamento e lavada.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

De acordo com a Figura 5-2, a argila enogel possui distância interplanar basal (d_{001}) de 14,64 Å ($2\Theta = 6,0329^\circ$), característico de argilominerais esmectíticos, (JCPDS 00-060-0318), indicando sensibilidade à hidratação entre camadas (BROWN, 1961). Apresenta outras distâncias interplanares característicos de esmectitas, 4,43 Å e 2,45 Å (JCPDS 00-060-0318). Além do argilomineral esmectita, apresenta outras fases minerais: caulinita, caracterizada por distâncias interplanares de 7,52 Å ($2\Theta = 5,8817^\circ$) (JCPDS 14-0164); quartzo, caracterizado por 3,32 Å (JCPDS 01-070-8055); sanidina, caracterizado por 3,23 Å (JCPDS 10-0357) e calcita, caracterizado por 3,06 Å (JCPDS 05-0586).

A argila enogel tratada apresenta a distância interplanar basal (d_{001}) de 12,65 Å ($2\Theta = 6,4030^\circ$), distância menor quando comparada a enogel sem tratamento e um pico com maior intensidade. As demais distâncias interplanares para esmectita coincidem com a enogel sem tratamento. A distância interplanar para caulinita também sofreu alteração, apresentando valor de 6,16 Å. A enogel lavada apresenta também as seguintes fases minerais: microclina, caracterizado por distância interplanar de 4,22 Å (JCPDS 19-0926); quartzo, caracterizado por 3,32 Å (JCPDS 01-070-8055) e muscovita, caracterizado por 3,12 Å (JCPDS 25-0649; JCPDS 00-058-2036).

No difratograma comparativo entre enogel sem tratamento e enogel tratada, é visível o desaparecimento das fases minerais sanidina, $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, e calcita, CaCO_3 , e surgimento de uma fase mineral característico da muscovita, $(\text{K,Ca,Na})(\text{Al, Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Com a aplicação da Lei de Bragg verifica-se que um aumento da distância interplanar está associado a menores valores de 2Θ (graus), portanto, era de se esperar que o tratamento das argilas, rosa e enogel, aumentasse a distância interplanar, e não foi o observado nos difratogramas destas, Figuras 5-1 e 5-2. 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.

5.1.3 Inchamento de Foster

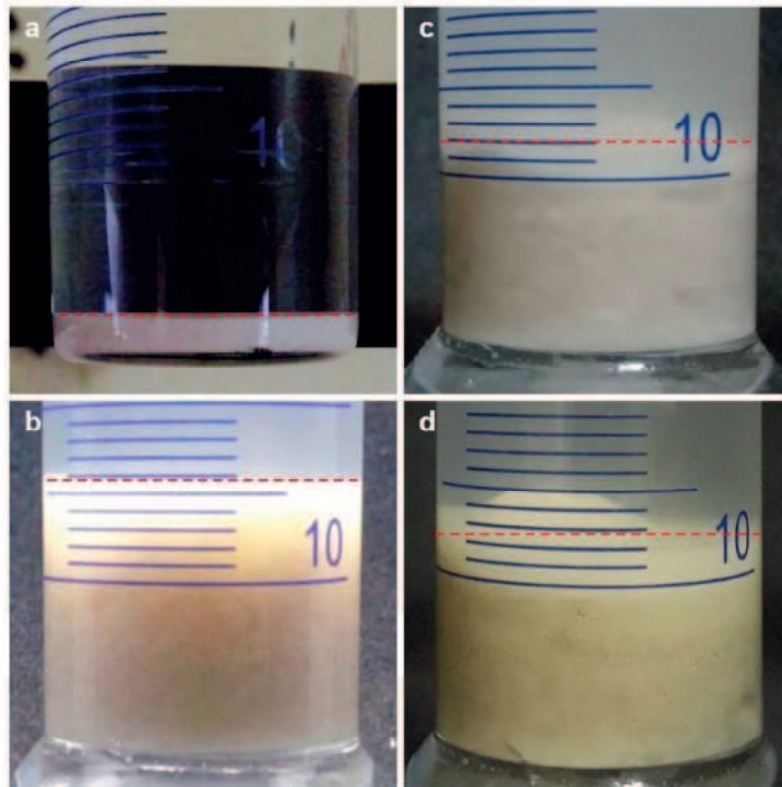
Os valores obtidos para o Índice de Inchamento de Foster para as argilas, rosa natural, rosa tratada com carbonato de sódio, enogel sem tratamento e enogel tratada estão descritos na Tabela 5-2 e está ilustrado na Figura 5-3.

Tabela 5-2 Resultado do Inchamento de Foster.

ARGILAS	RESULTADOS (mL. g⁻¹)	TIPO DE INCHAMENTO
Rosa natural	2	Não inchamento
Rosa sódica	16	Inchamento alto
Enogel	12	Inchamento alto
Enogel lavada	13	Inchamento alto

Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Figura 5-3 Inchamento das argilas: (a) rosa natural; (b) rosa sódica; (c) enogel (sem tratamento) e (d) enogel lavada.



Fonte: elaborado pela autora, 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. As argilas enogel (sem tratamento e tratada) apresentaram inchamento alto. 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, consequentemente, 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⁻¹ e valor maior que a bentonita natural.

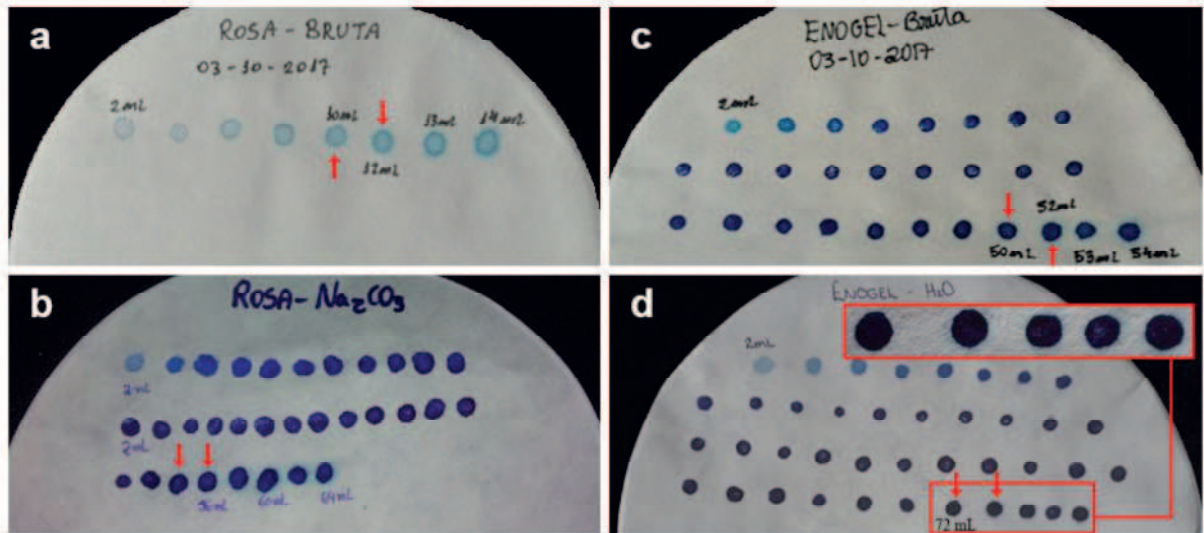
Segundo Souza Santos (1989) o inchamento é atribuído à hidratação dos cátions interlamelares e comprova o predomínio da fase esmectita na composição da argila.

5.1.4 Índice de azul de metileno

O método de adsorção com azul de metileno é ilustrado na Figura 5-4. As argilas apresentaram diferentes índices de azul de metileno (MBI), consequentemente, diferentes

capacidades de trocas catiônicas. De acordo com a Figura 5-4, 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 5-4 Índice de azul de metileno (MBI) das argilas: (a) rosa natural; (b) rosa sódica; (c) enogel sem tratamento e (d) enogel lavada.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

À primeira indicativa 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 aureóla azul claro definida, como o segundo volume a ser aplicado na equação 4-1. Os índices de azul de metileno, em meq/100g argila, são mostradas na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 Índice de azul de metileno (MBI) das argilas.

ARGILAS	MBI (meq/100g)
Rosa natural	entre 20 e 24
Rosa sódica	entre 108 e 112
Enogel (sem tratamento)	entre 100 e 104
Enogel lavada	entre 144 e 148

Fonte: elaborado pela autora, 2018.

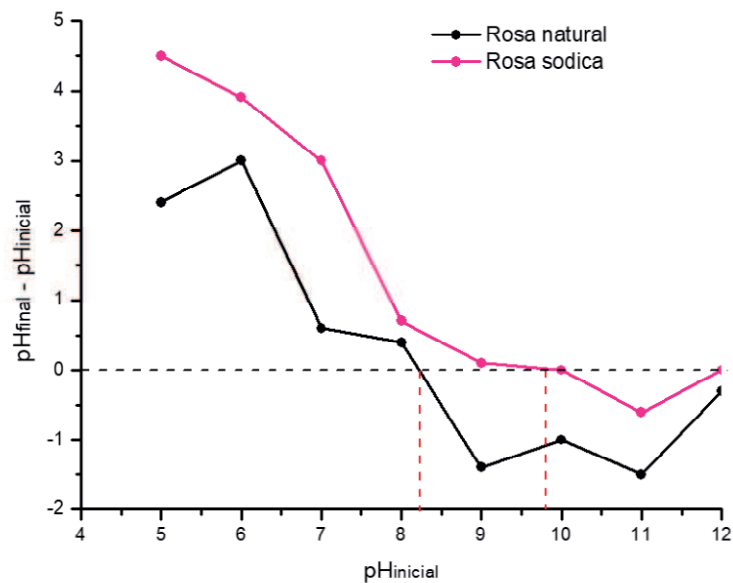
As argilas, rosa natural e enogel (sem tratamento), de acordo com a Tabela 5-3, apresentaram menor MBI em comparação com suas versões tratadas. Após tratamento, o valor da MBI aumentou para ambas as argilas. O resultado da rosa sódica é 5 vezes maior que o MBI da argila rosa natural, confirmando que a troca dos cátions ocorreu de acordo com o esperado, e que o objetivo de aumentar o teor de Na^+ 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. Para a argila enogel lavada, o aumento o MBI indica que o

processo de lavagem da argila removeu parte de impurezas e minerais acessórios como o quartzo, confirmado pela diminuição do teor de SiO_2 , Tabela 5-1, e diminuição da intensidade do pico referente a fase mineral quartzo no difratograma da enogel tratada, Figura 5-3. Os resultados obtidos do índice de azul de metileno para as argilas em estudo corroboram com os valores de CTC para montmorilonita apresentados na literatura (MURRAY, 2006).

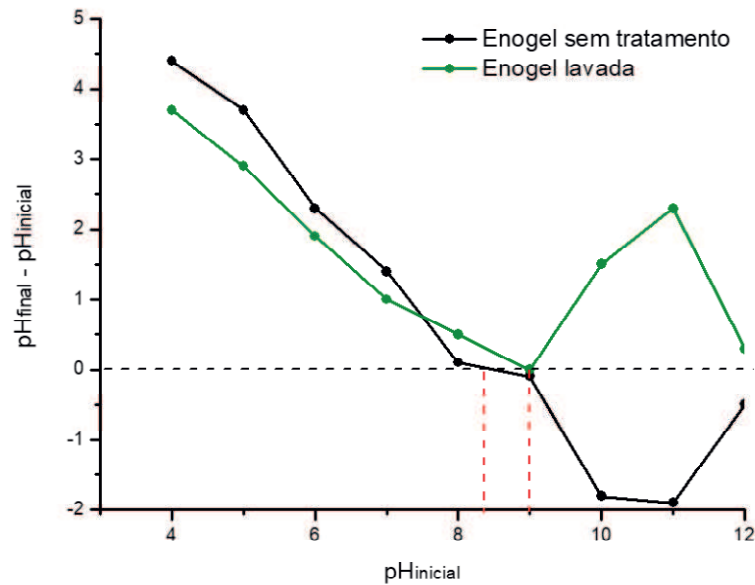
5.1.5 Ponto de carga zero (PCZ)

Utilizando o método de adição de pó, os valores PCZ foram determinados como sendo 8,2 e 9,8, Figura 5-5, para rosa natural e rosa sódica, respectivamente. Os valores PCZ para a enogel (sem tratamento) e enogel lavada, Figura 5-6, foram 8,4 e 9,0, respectivamente. Conforme exigido pelo procedimento descrito, os valores dos pH's finais foram medidos 24 horas após adição de argila.

Figura 5-5 Curvas PCZ's para as argilas rosa natural e rosa sódica.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Figura 5-6 Curvas PCZ's para as argilas enogel sem tratamento e enogel lavada.

Fonte: Fonte: elaborado pela autora, 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 $pH_{PCZ, ARESTA}$ cargas positivas podem se desenvolver, e se $pH_{PCZ, ARESTA}$ for menor que pH, é observado o surgimento de cargas negativas, conforme foi ilustrado na Figura 3-9. Portanto, a adsorção de ânions e cátion é favorecida quando $pH < pH_{PCZ, ARESTA}$ e $pH_{PCZ, ARESTA} < pH$, respectivamente. Dispersões aquosas de argila rosa sódica apresenta pH igual a 10,5. Logo, as partículas apresentam cargas negativas nas faces e nas arestas.

5.2 OBSERVAÇÕES VISUAIS DO SISTEMA ARGILA – POLIFOSFATOS

O estudo das interações das argilas rosa e enogel com polifosfatos de diferentes tamanhos de cadeia foram feitas com as argilas após tratamento.

5.2.1 Determinação do tamanho da cadeia de polifosfato

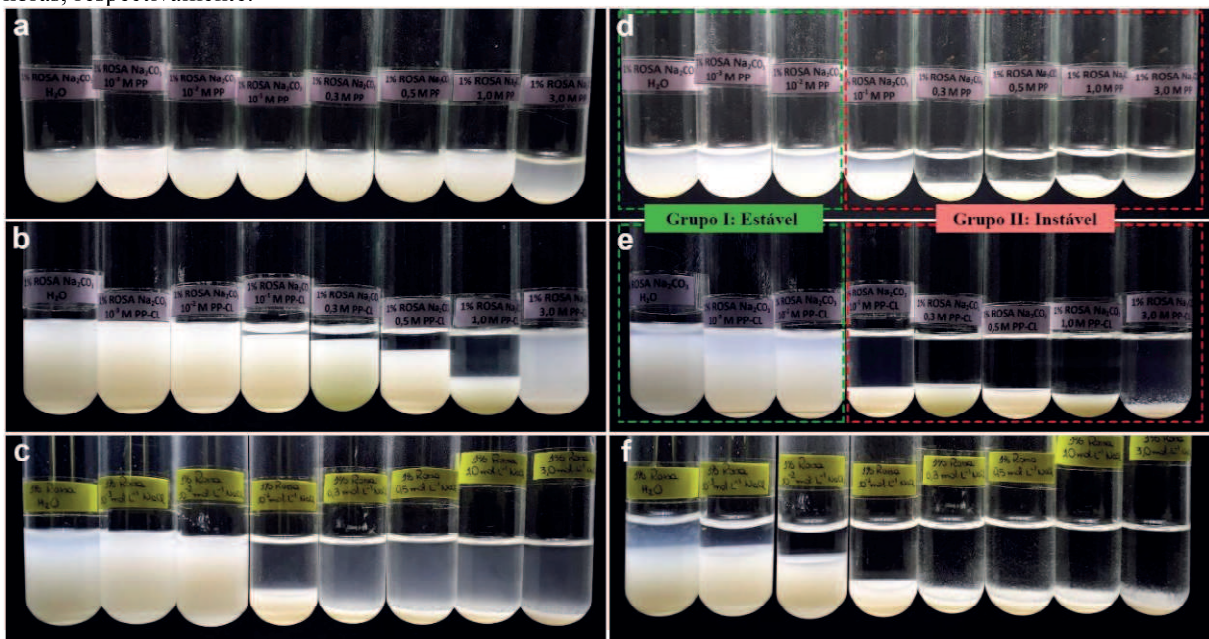
De acordo com a metodologia proposta por Momeni e Filiaggi (2013), o resultado obtido para o grau de polimerização do PPSC foi de 20 unidades e pra PPLC de 200 unidades de fosfato interligadas formando a cadeia. O PPSC é um fosfato comercial, e segundo Lima et al. (2010) produtos comerciais apresentam grau de polimerização entre 5 e 25 unidades, o que corrobora com o resultado obtido após a titulação. Embora Cini e Ball (2014) reportem que

um polímero com grau de polimerização maior que 10 indica que este já não se enquadra como polímero de cadeia curta, e Corbridge (2013) mostra que um grau de polimerização entre 10 e 50 se refere a oligofosfatos e não polímeros de cadeia curta, o PPSC, nesse estudo, será denominado de polifosfato de cadeia curta, visto que, o PPSC apresenta um comprimento de cadeia de 10 vezes menor que o PPLC.

5.2.2 Argila rosa sódica (ARS)

A Figura 5-7 mostra o comportamento da argila rosa sódica, 1% (m/v), quando dispersa em soluções de polifosfato de sódio com diferentes concentrações e diferentes tamanhos de cadeia, em dois tempos de estudo: 30 minutos, letras (a), (b), e 24 horas, letras (d), (e). Enquanto nas letras (c) e (f), mostra a argila rosa sódica dispersa em cloreto de sódio (NaCl) nas mesmas concentrações de polifosfatos nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente. Esta comparação é importante para demonstrar que a presença de polieléctrolitos em dispersões coloidais de argila tem um efeito importante na estabilidade coloidal (VAN DUIJNEVELDT, 2005).

Figura 5-7 ARS, 1% (m/V) dispersa: (a) e (d) em PPSC. Da esquerda para direita: ARS-H₂O, $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-1}$; $3,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-1}$; 1,0 e 3,0 mol.L⁻¹ PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (b) e (e) em PPLC nas mesmas concentrações de PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (c) e (f) em NaCl nas mesmas concentrações de polifosfatos nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

A Figura 5-7, letras (a) e (b), mostra ARS dispersa em polifosfato de cadeia curta (PPSC) e cadeia longa (PPLC) no tempo de 30 minutos, respectivamente. O PPLC promoveu separação de fase a partir de $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ e numa escala de tempo muito menor que o PPSC. Em PPSC só é possível separação de fase em 3,0 mol.L⁻¹ devido, provavelmente, ao efeito da força iônica e viscosidade do meio. No tempo de 24 horas, Figura 5-7, letra (d) e (e), as dispersões a partir de $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ ocorre separação de fase para os dois polifosfatos. Em $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPLC o precipitado é bem mais denso e o sobrenadante se apresenta bem límpido, enquanto PPSC na mesma concentração possui sobrenadante turvo, indicando que há partículas dispersas.

Nesse cenário, dependendo da concentração e do tamanho da cadeia de polifosfato, as dispersões ARS podem ser divididas em dois grupos: 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⁻¹ de polifosfatos. 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 , dando origem a uma suspensão estável; e o segundo efeito é devido a transição da coagulação aresta(-) / face(-) para face(-) / face(-).

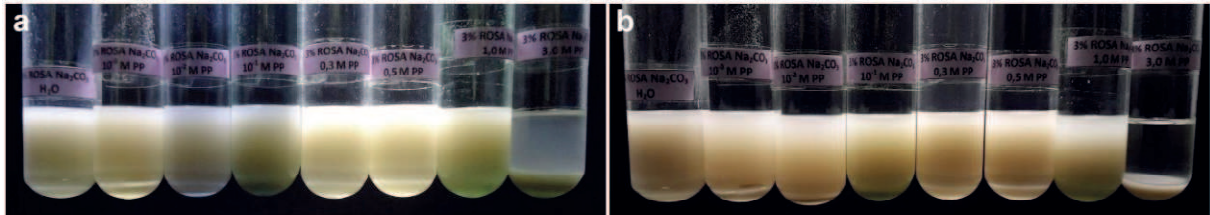
A adsorção de polieletrólito no Grupo II resulta na formação de agregados coagulados e/ou floculação, e abrange as dispersões com concentração acima de $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ de polifosfatos.

A Figura 5-7, letras (c) e (f), 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⁻¹ de NaCl, mas, 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).

Dispersões coloidais com maior teor de ARS, 3% (m/v), também foram estudadas quando dispersas em PPSC, Figura 5-8. As dispersões apresentaram o mesmo comportamento

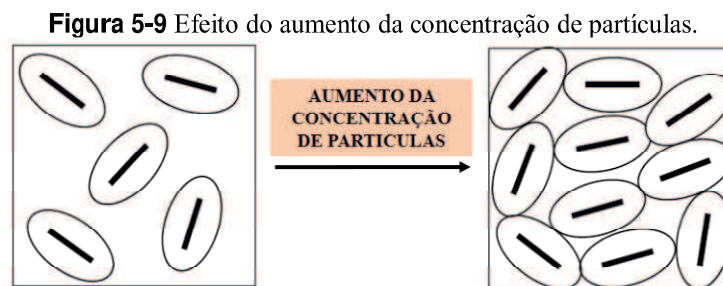
nos tempos em estudo, 30 minutos e 24 horas. A concentração de argila tem um efeito importante na estabilidade coloidal, visto que o comportamento ilustrado na Figura 5-8 é diferente do observado na Figura 5-7, letras (a) e (d).

Figura 5-8 ARS, 3% (m/V) dispersa: (a) e (b) em PPSC. Da esquerda para direita: ARS-H₂O, $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-1}$; $3,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-1}$; $1,0$ e $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Como mostra a Figura 5-8, as dispersões aquosas de ARS, 3% (m/v), não ocorre separação de fases devido a interação partícula-partícula. Lagaly (2005) mostra que ao aumentar a concentração de partículas, estas têm seus movimentos, translacional e rotacional, restringidos, devido às camadas iônicas difusas, Figura 5-9, por consequência disso, as partículas não sedimentam livremente no tempo em estudo. Mesmo após a adição de PPSC, não ocorre separação de fase, com exceção da dispersão em $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de PPSC. Visualmente, as dispersões permanecem estáveis, devido a maior quantidade de arestas disponíveis para o PPSC adsorver.



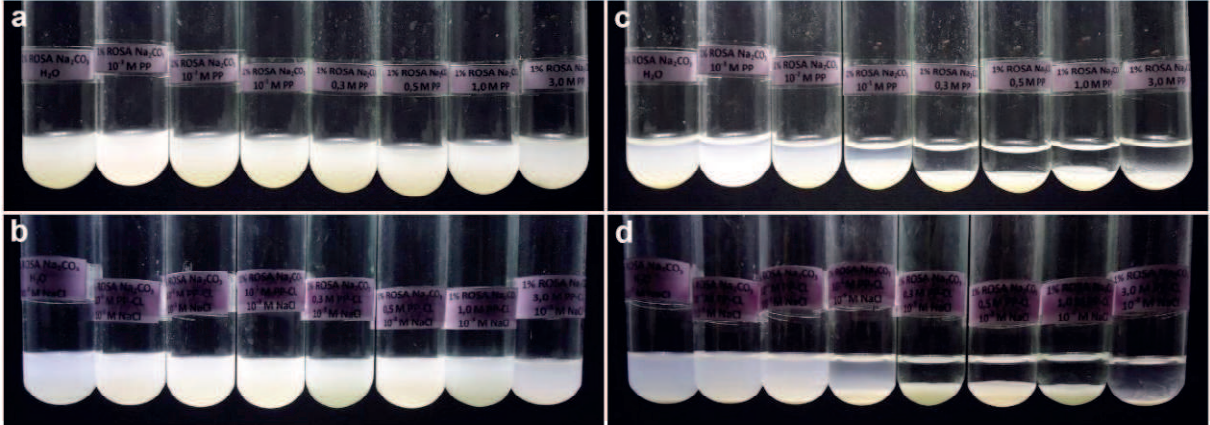
Fonte: Adaptado de LAGALY, 2005.

5.2.3 Efeito da força iônica sobre as dispersões ARS-polifosfato

A força iônica de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl foi gerada em dispersões ARS com PPSC e PLLC, Figura 5-10. As dispersões de ARS em PPSC e PLLC 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).

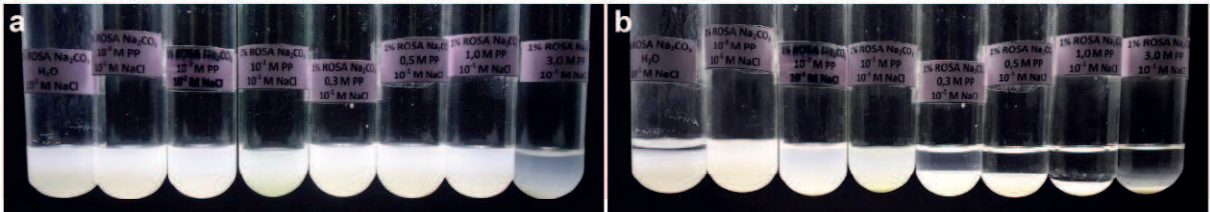
Figura 5-10 ARS, 1% (m/V) dispersa: (a) e (c) em PPSC com força iônica de $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H₂O, $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-1}$; $3,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-1}$; 1,0 e 3,0 mol.L⁻¹ PPSC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (b) e (d) em PLLC nas mesmas concentrações de PPSC e força iônica no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

A Figura 5-11 ilustra as dispersões de ARS – PPSC com concentrações mais altas de sal, $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ de NaCl.

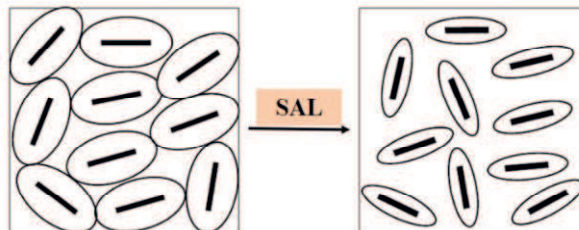
Figura 5-11 ARS, 1% (m/V) dispersa: (a) e (b) em PPSC com força iônica de $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ NaCl. Da esquerda para direita: ARS-H₂O, $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-1}$; $3,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-1}$; 1,0 e 3,0 mol.L⁻¹ PPSC no tempo de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Nesse sistema, 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 5-12, e as partículas coagulam devido as interações face (-) / face (-).

Figura 5-12 Redução da espessura da dupla camada iônica difusa devido a adição de sal.



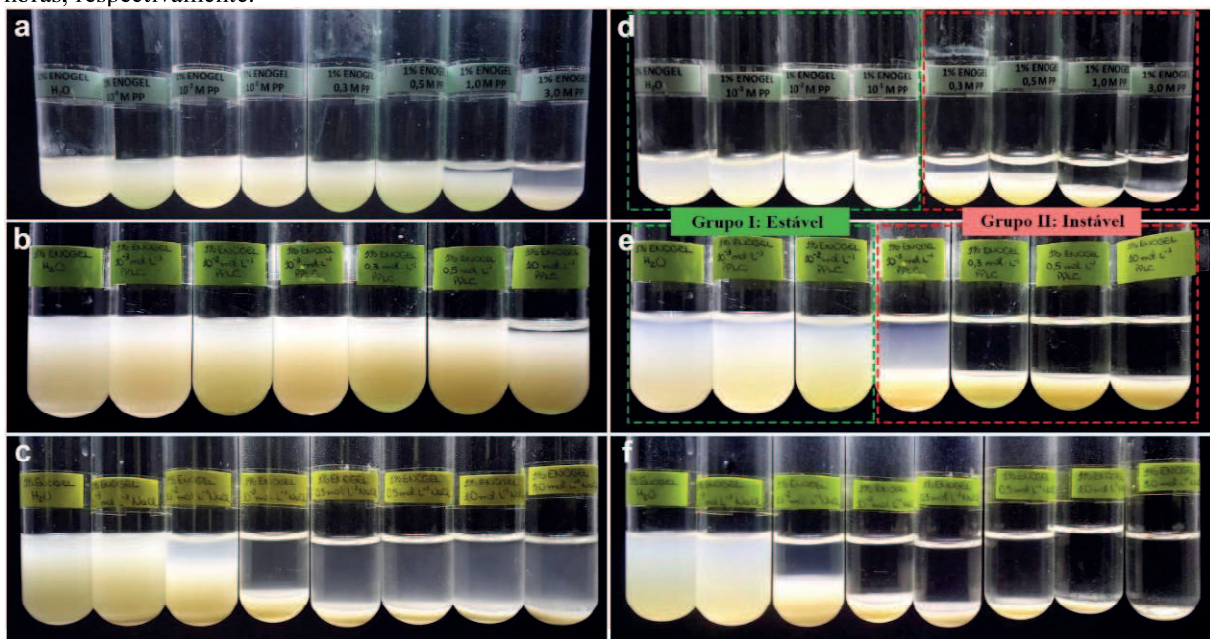
Fonte: Adaptado de LAGALY, 2005.

5.2.4 Argila enogel lavada (AEL)

A Figura 5-13, letras (a) e (b), mostra a argila enogel lavada dispersa em polifosfato de cadeia curta (PPSC) e cadeia longa (PPLC) no tempo de 30 minutos, respectivamente. Neste tempo, o PPSC e PPLC conseguiram promover separação de fase a partir de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto que em 24 horas, ocorre formação de precipitado a partir de $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC, diferentemente de ARS, onde esta precipitação ocorre a partir de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. O PPLC em 24 horas apresentou separação de fase a partir de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. O estudo de AEL com $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ PPLC não está representado na Figura 5-13. Mas este apresenta precipitado nos tempos de 30 minutos e 24 horas.

Para as dispersões de enogel tratada também se observa dois grupos: Grupo I, estável e não há separação de fases, e Grupo II, instável e há separação de fases.

Figura 5-13 AEL, 1% (m/v), dispersa: (a) e (d) em PPSC. Da esquerda para direita: AEL-H₂O, $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-1}$; $3,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-1}$; $1,0$ e $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (b) e (e) em PPLC nas mesmas concentrações de PPSC nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente; (c) e (f) em NaCl nas mesmas concentrações de polifosfatos nos tempos de 30 minutos e 24 horas, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

No Grupo I, o polifosfato exerce papel de estabilizante coloidal devido a adsorção dos ânions fosfatos nas arestas das partículas de argila, aumentando o potencial negativo no sistema e, conseqüentemente, a repulsão entre as partículas (LAGALY; ZIESMER, 2003). No Grupo II, dependendo do tamanho da cadeia de polifosfato, a adsorção de polieletrólito resulta na formação de agregados coagulados e/ou floculação.

O comportamento das dispersões AEL com polifosfato não se deve ao efeito da força iônica, visto que AEL dispersa em $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de polifosfatos são estáveis, não apresentam separação de fase, enquanto que AEL dispersa em $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ NaCl, letra (f) da Figura 5-13, apresenta separação de fase.

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

5.3.1 Argila rosa sódica (ARS)

A Tabela 5-4 apresenta os tamanhos médios das partículas, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de argilas rosa sódica, ARS, em diferentes concentrações e tamanhos de cadeia de polifosfato no tempo de 24 horas.

Tabela 5-4 Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de ARS, 1% (m/v), em diferentes concentrações e tamanhos de cadeia de polifosfato.

ARS - [PP]	TAMANHO EFETIVO (nm)			POTENCIAL ZETA (mV) ± D.V.*	MOBILIDADE (μ/s) (V/cm) ± D.V.*
	P1*	P2*	± P.D.*		
0	342 (100%)	64,9 (31,77%)	0,351	-39,67 ± 0,59	-3,10 ± 0,05
1,0 × 10 ⁻² PPSC	313 (100%)	3060 (20,74%)	0,268	-52,76 ± 1,32	-4,12 ± 0,10
5,0 × 10 ⁻¹ PPSC	208 (100%)	1560 (92,28)	0,437	-59,65 ± 1,16	-4,66 ± 0,09
1,0 × 10 ⁻³ PPLC	228 (100%)	51,8 (43,09%)	0,397	-42,47 ± 2,13	-3,32 ± 0,17
1,0 × 10 ⁻² PPLC	186 (100%)	1480 (24,17%)	0,263	-48,98 ± 4,97	-3,83 ± 0,39
1,0 × 10 ⁻¹ PPLC	320 (100%)	69,20 (25,11%)	0,374	-58,54 ± 2,73	-4,57 ± 0,21
3,0 × 10 ⁻¹ PPLC	403 (100%)	63 (17,50%)	0,394	-62,59 ± 1,06	-4,89 ± 0,08
5,0 × 10 ⁻¹ PPLC	678 (100%)	61,3 (33,18%)	0,441	-61,57 ± 2,57	-4,81 ± 0,20
1,0 PPLC	460 (100%)	-	0,178	-52,22 ± 2,43	-4,08 ± 0,19
3,0 PPLC	452 (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;

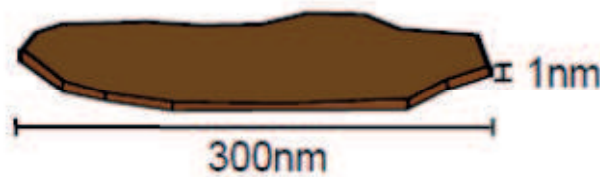
P.D.* - polidispersividade;

D.P.* - desvio padrão.

Fonte: elaborado pela autora, 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) 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 5-14.

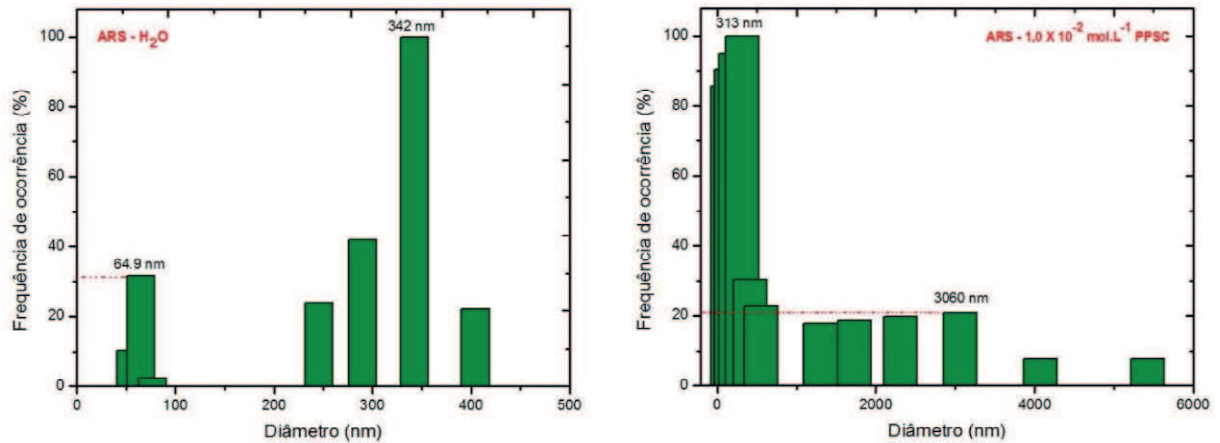
Figura 5-14 Dimensões de uma partícula de montmorilonita.



Fonte: GANLEY, 2017.

Quando se adiciona polifosfato de cadeia curta, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC, visualmente a dispersão é estável, pertence ao Grupo I, conforme foi ilustrado na Figura 5-7, e apresenta duas populações: P1, com tamanho 313 nm e em maior quantidade (100%), e P2, com 3060 nm (20,74%). Quando esses valores são comparados com o da dispersão aquosa, é possível perceber uma diminuição no tamanho da população predominante, ou seja, a população que antes tinha 342 nm passa a ter tamanho, 313 nm. No entanto, considerando a polidispersividade, essa população pode ter o mesmo tamanho. Mas não é o que ocorre para população minoritária, pois há um aumento significativo do tamanho das partículas, passando de 64,9 nm (31,77%) para 3060 nm (20,74%). Os histogramas, Figura 5-15, mostram a frequência de ocorrência versus diâmetro (nm) das dispersões aquosa de ARS e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC.

Figura 5-15 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro das dispersões aquosa de ARS e $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ PPSC.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

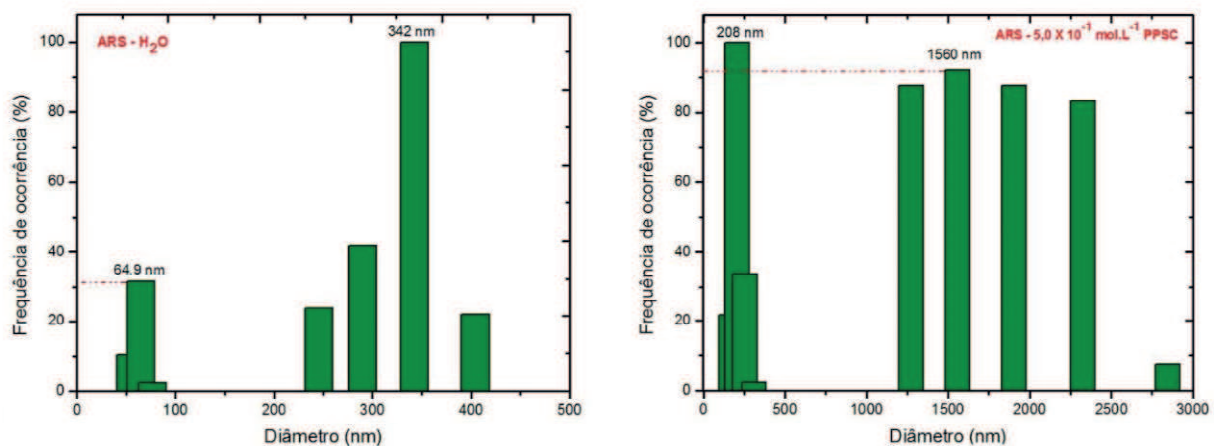
Em $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ PPSC há um equilíbrio entre duas ações do polifosfato. Na primeira ação, o polifosfato age como defloculante, isto é, o ânion fosfato começa a adsorver nas arestas das camadas de argila devido a troca iônica com os grupos hidroxila estruturais presentes, aumentando a densidade de carga negativa e, conseqüentemente, a repulsão das partículas, logo, mais facilmente ocorre a delaminação da argila, transformando-as em partículas menores (LAGALY, 2006; GOH; LEONG; LEHANE, 2010).

A segunda ação é a do PPSC como agente desestabilizante, ou seja, agente de floculação. A porcentagem que era de 31,77 na dispersão aquosa passa a ser 20,74 em $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ PPSC, e o aumento significativo do tamanho da partícula comprova que está havendo formação de agregados maiores devido as conexões do tipo ponte. 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⁻¹ PPSC, 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 (2000) relata que a adição de polieletrólito em baixa concentração aumenta o valor de potencial zeta em módulo e, conseqüentemente suspensões mais estáveis são obtidas.

Ao aumentar a concentração de polieletrólito, $5,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPSC, a dispersão apresenta duas populações: P1, com tamanho de 208 nm (100%) e P2, com 1560 nm (92,28%). Quando se compara esses valores com o da dispersão aquosa, se percebe que o PPSC continua agindo como defloculante devido a diminuição do tamanho da partícula da população predominante, como também continua promovendo a formação de agregados. P2 na dispersão aquosa corresponde a 31,77%, enquanto em $5,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPSC, corresponde a 92,28%, conforme mostra os histogramas da Figura 5-16.

Figura 5-16 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro das dispersões aquosa de ARS e $5,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPSC.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Visualmente a dispersão $5,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPSC apresenta separação de fase (instável), conforme ilustrado na Figura 5-6, fato este excepcional, visto que o potencial zeta desta dispersão se apresentou bem maior quando comparada a dispersão aquosa e de concentração $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ PPSC. Este caso pode ser explicado pelo fato em que alguns casos que nem sempre o aumento do potencial zeta indica que a dispersão seja estável coloidalmente.

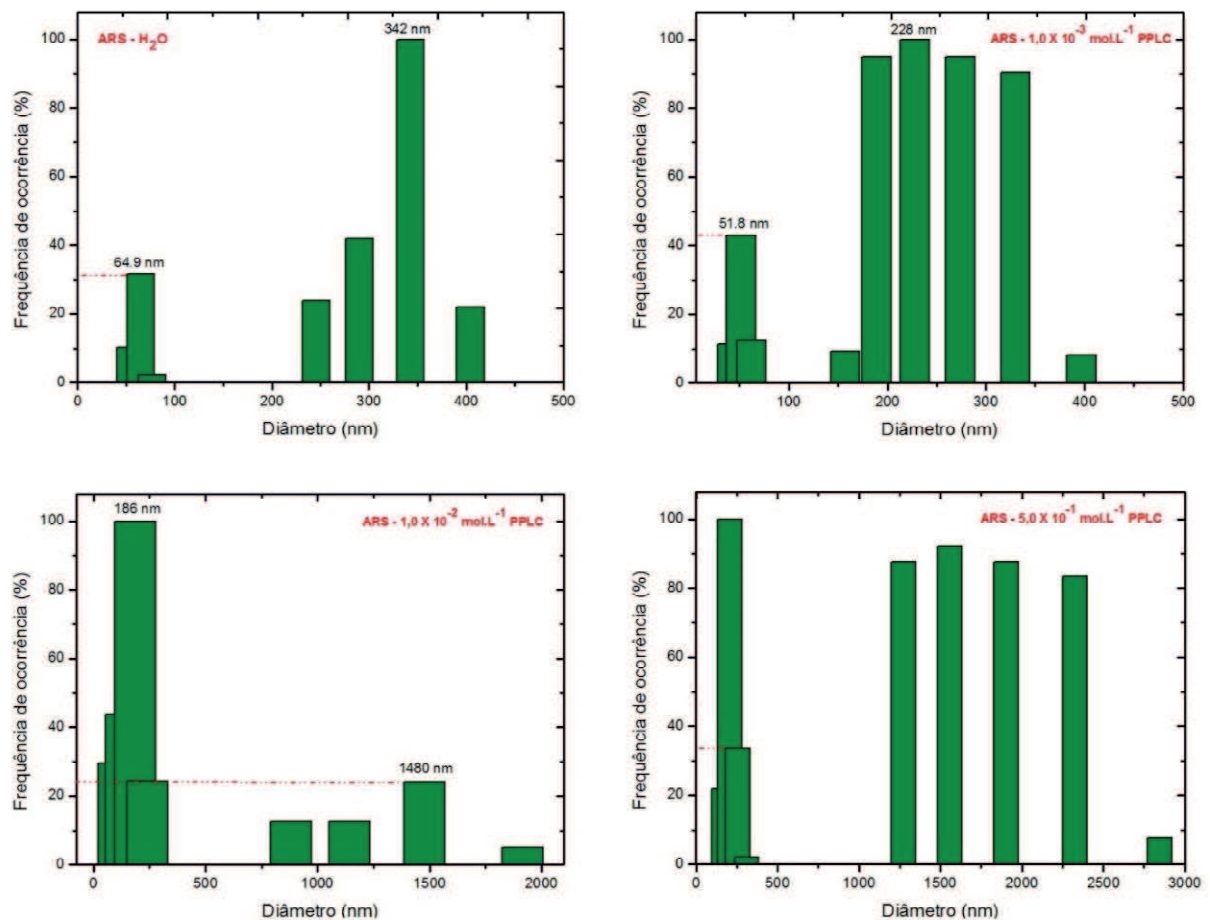
No estudo com polifosfato de cadeia longa, PPLC, de acordo com a Tabela 5-4, na região estável, Grupo I, a medida que aumenta a concentração de polieletrólito, PPLC, menor o tamanho das partículas que compõem a população predominante, P1. Essa diminuição é resultado da adsorção do PPLC nas arestas das 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. Os histogramas, Figura 5-17, mostram a frequência de ocorrência versus diâmetro (nm) das dispersões de ARS - PPLC.

Ao adicionar $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ 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⁻¹ 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.

Em $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ PPLC, há outra 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.

Figura 5-17 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro de dispersões de ARS com PPLC.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Ao comparar as populações das dispersões de argila rosa sódica, 1% (m/v), em $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de polifosfatos com tamanhos de cadeias diferentes, se observa que P1 possui tamanho menor quando dispersa em PPLC, como também P2 possui tamanho menor, embora o percentual dessa população em relação aos 100% seja bem maior. Ou seja, PPSC forma agregados maiores, 3060 nm (20,74%), enquanto PPLC forma agregados menores, 1480 nm (24,17%).

A partir de $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPLC, visualmente todas as dispersões apresentam separação de fase, Figura 5-7. A população predominante, P1, em $1,0 \times 10^{-1}$ 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⁻¹ 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⁻¹, as partículas que compõem P1 aumentaram de tamanho à medida em as partículas de P2 não variaram de tamanho. As dispersões com 1,0 e 3,0 mol.L⁻¹ de PPLC possuem somente uma população, 460 e 452 nm, respectivamente.

5.3.2 Efeito da força iônica sobre as dispersões ARS-polifosfato

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

Tabela 5-5 Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de ARS, 1% (m/v), em diferentes concentrações e tamanhos de cadeia de polifosfato com força iônica.

ARS - [PPSC] + FORÇA IÔNICA	TAMANHO EFETIVO (nm)			POTENCIAL ZETA (mV) ± D.V.*	MOBILIDADE (μ/s) (V/cm) ± D.V.*
	P1*	P2*	± P.D.*		
0	342 (100%)	64,9 (31,77%)	0,351	-39,67 ± 0,59	-3,10 ± 0,05
1,0 × 10 ⁻²	313 (100%)	3060 (20,74%)	0,268	-52,76 ± 1,32	-4,12 ± 0,10
5,0 × 10 ⁻¹	208 (100%)	1560 (92,28)	0,437	-59,65 ± 1,16	-4,66 ± 0,09
1,0 × 10 ⁻² + 1,0 × 10 ⁻³ NaCl	554 (100%)	-	0,231	-45,36 ± 1,02	-3,54 ± 0,08
5,0 × 10 ⁻¹ + 1,0 × 10 ⁻³ NaCl	749 (100%)	170 (51,50%)	0,393	-55,22 ± 1,04	-4,31 ± 0,08
1,0 × 10 ⁻² + 1,0 × 10 ⁻¹ NaCl	168 (100%)	-	0,317	-39,62 ± 5,62	-3,10 ± 0,44
5,0 × 10 ⁻¹ + 1,0 × 10 ⁻¹ NaCl	613 (100%)	64 (30,75%)	0,494	-44,38 ± 2,99	-3,47 ± 0,23

P1* – População 1, com maior intensidade relativa (%);

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

P.D.* - polidispersividade;

D.P.* - desvio padrão.

Fonte: elaborado pela autora, 2018.

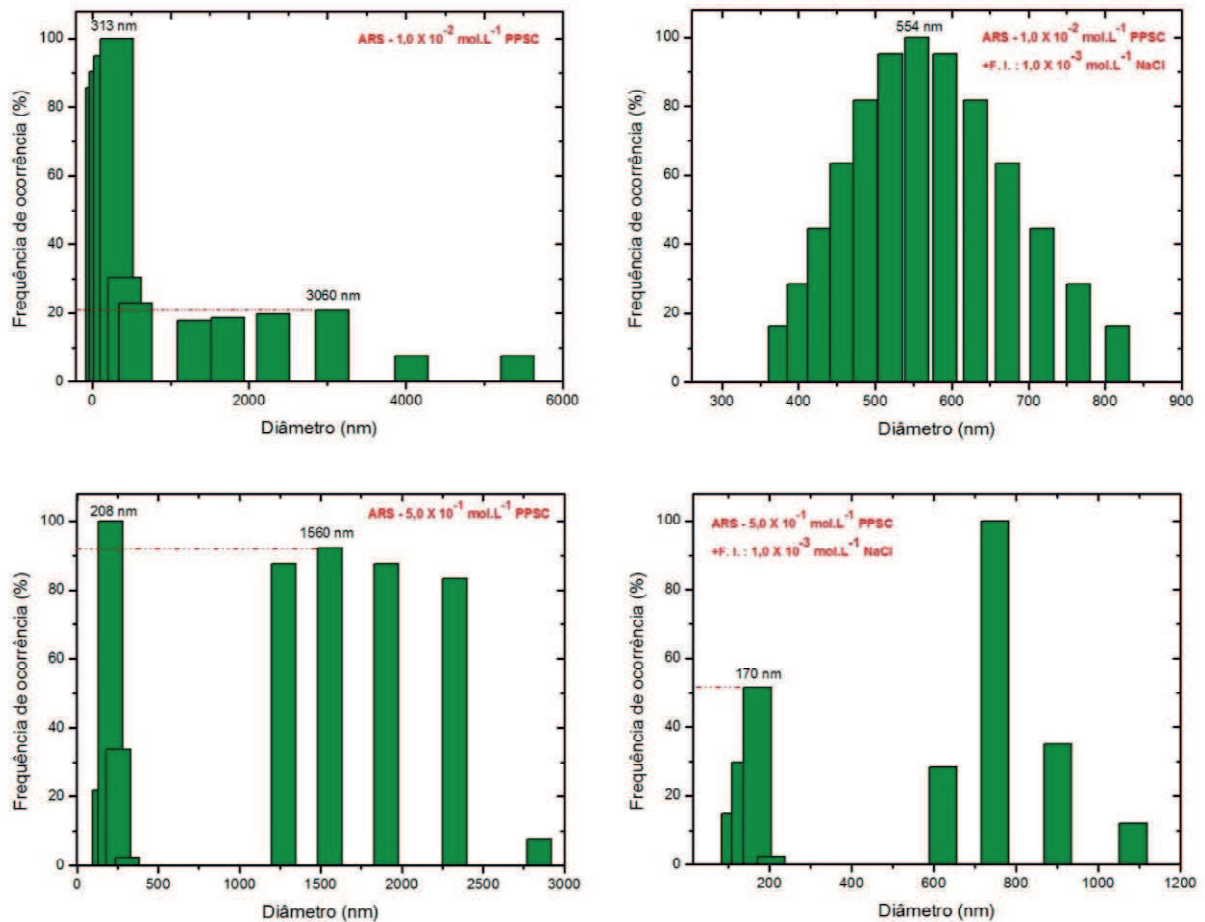
Na dispersão com 1,0 × 10⁻³ mol.L⁻¹ de NaCl na dispersão ARS - 1,0 × 10⁻² mol.L⁻¹ PPSC, a dispersão resultante possui partículas com tamanho de 554 nm (100%). Este resultado não é o esperado, visto que, a adição de sal em baixas concentrações às dispersões coloidais de argila deveria diminuir o tamanho das partículas devido a compressão da dupla camada iônica. Mas de acordo com os dados da Tabela 5-5 e a Figura 5-18, o tamanho das partículas aumenta ao invés de diminuir. Ocorre que P1 e P2 da dispersão sem força iônica diminuem de tamanho, ao ponto que P2 na dispersão com força iônica desaparece, portanto, só existe P1 com tamanho maior.

Na dispersão com 1,0 × 10⁻² mol.L⁻¹ PPSC, o polifosfato de cadeia curta promove interações ponte, portanto, o efeito da adição de sal, neste caso, passa a ter segunda função: a força iônica diminui o comprimento de persistência das cadeias de PPSC, ou seja, faz com que as cadeias comecem a se contraírem, e a se enovelarem (PACKTER, 1957; WILKINSON et al., 2017).

Ao aumentar a concentração de sal, o efeito da força iônica é mais pronunciado, comprovando que PPSC, de fato, está promovendo interações ponte, e que a força iônica altera

o tamanho destas pontes. O mesmo ocorre para as dispersões com maior concentração de PPSC.

Figura 5-18 Histograma de frequência de ocorrência vs diâmetro de dispersões de ARS – PPSC com força iônica de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

5.3.3 Argila enigel lavada (AEL)

A Tabela 5-6 apresenta os tamanhos médios das partículas, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de argila enigel lavada em diferentes concentrações de polifosfato de cadeia curta, PPSC, no tempo de 24 horas.

Tabela 5-6 Tamanho médio, potenciais zeta e mobilidade das dispersões de argila enogel lavada, 1% (m/v) em diferentes concentrações de PPSC.

AEL - [PPSC]	TAMANHO EFETIVO (nm)			POTENCIAL ZETA (mV) ± D.P.*	MOBILIDADE (μ/s) (V/cm) ± D.P.*
	P1*	P2*	± P.D.*		
0	681 (100%)	170 (46,79%)	0,300	-39,42 ± 3,19	-3,08 ± 0,25
1,0 × 10 ⁻³ PPSC	659 (100%)	146 (15,63)	0,266	-43,37 ± 0,61	-3,39 ± 0,05
1,0 × 10 ⁻² PPSC	402 (100%)	-	0,102	-35,30 ± 0,82	-2,76 ± 0,06
1,0 × 10 ⁻¹ PPSC	543 (100%)	-	0,088	-48,70 ± 0,17	-3,81 ± 0,01
3,0 × 10 ⁻¹ PPSC	658 (100%)	-	0,148	-44,81 ± 2,73	-3,90 ± 0,21
5,0 × 10 ⁻¹ PPSC	589 (100%)	-	0,575	-49,92 ± 2,63	-3,90 ± 0,21
1,0 PPSC	749 (100%)	-	0,276	-44,99 ± 2,31	-3,52 ± 0,18

P1* – População 1, com maior intensidade relativa (%);

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

P.D.* - polidispersividade;

D.P.* - desvio padrão.

Fonte: elaborado pela autora, 2018.

A dispersão aquosa de argila enogel lavada, 1% (m/v), apresentou duas populações: primeira população, de maior tamanho e em maior número, 681 nm (100%) e segunda população, de menor tamanho e em menor número, 170 nm (46,79%).

Ao adicionar $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC, visualmente a dispersão é estável, pertence ao Grupo I, conforme foi ilustrado na Figura 5-13, e apresenta duas populações: P1, com tamanho 659 nm e em maior quantidade (100%), e P2, com 146 nm (15,63%). Quando esses valores são comparados com o da dispersão aquosa, é possível perceber uma diminuição no tamanho da população predominante. No entanto, considerando a polidispersividade, essa população pode ter o mesmo tamanho. O PPSC, nesta dispersão, exerce papel de estabilizante coloidal devido ao mecanismo já descrito anteriormente.

Outra dispersão pertencente ao Grupo I é AEL - $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC. Nesta dispersão o PPSC continua delaminando as partículas. P2 desaparece e P1 apresenta tamanho menor.

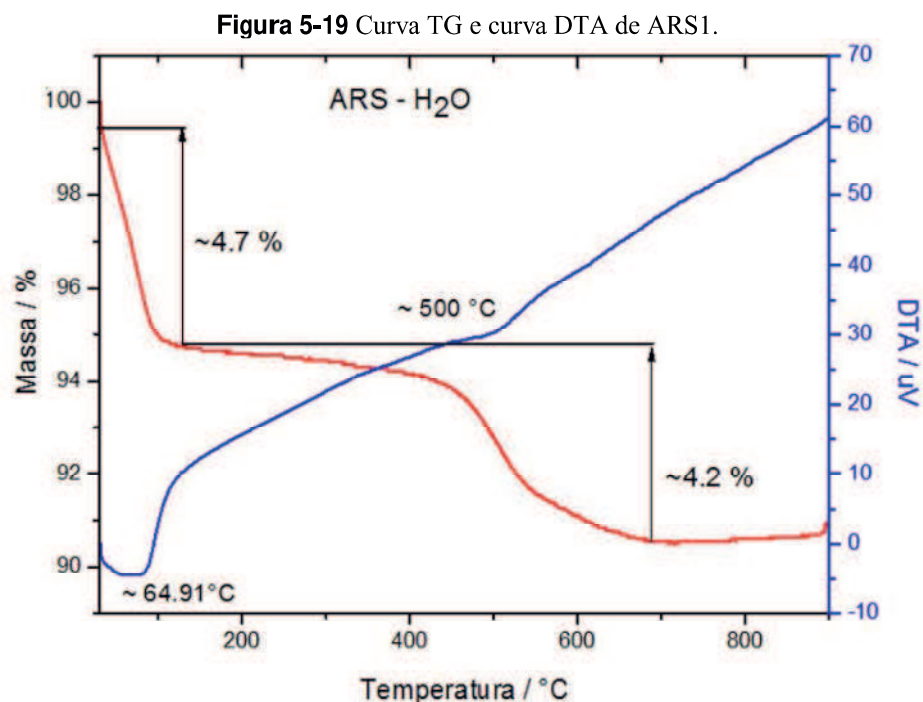
Diferentemente das dispersões de ARS, nas dispersões do Grupo I de AEL, PPSC não há interações do tipo ponte entre as partículas de argila.

As dispersões do Grupo II apresentam apenas uma população, P1, e os tamanhos das partículas que compõe P1 flutuam em torno de um único tamanho de partícula ao considerar a polidispersidade.

5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANALISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

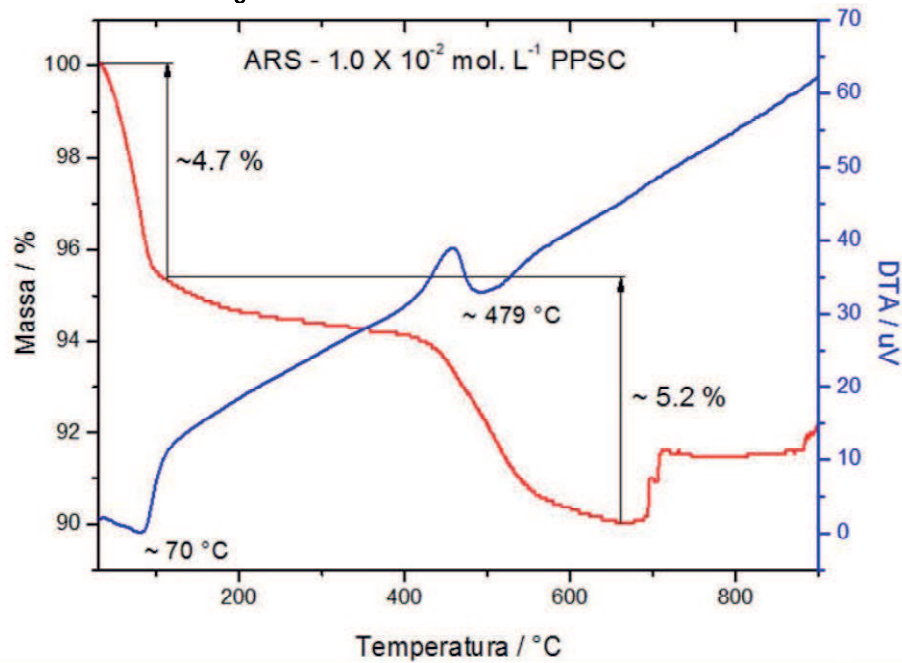
A composição química das intercamedas e da folha octaédrica de esmectita influencia o comportamento térmico. Esmectitas mostram quatro reações características durante a análise térmica: desidratação, desidroxilação, decomposição e recristalização (WOLTERS et al., 2009)

Nas Figuras 5-19, 5-20 e 5-21 estão representadas as curvas térmicas diferenciais e termogravimétricas das amostras secas referente as dispersões de rosa sódica aquosa (ARS1), ARS - $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC (ARS2) e ARS - $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ PPSC (ARS3), respectivamente.



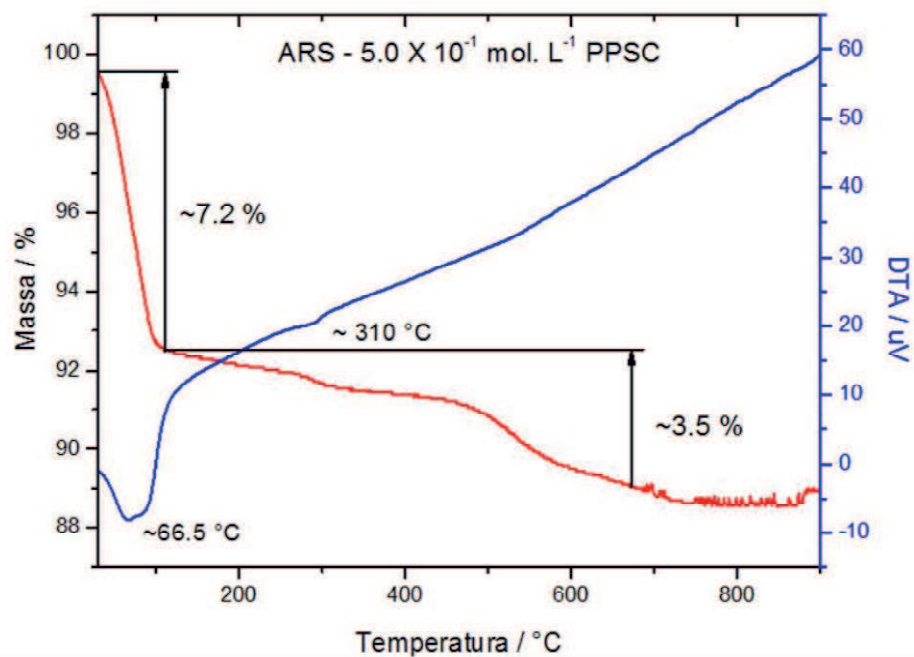
Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Figura 5-20 Curva TG e curva DTA de ARS2.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Figura 5-21 Curva TG e curva DTA de ARS3.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Os resultados das análises termogravimétricas para as três amostras apresentaram uma variação de massa abaixo de 130 °C, indicando a perda de água livre presente e adsorvida (primeira desidratação). Argilominerais apresentam a primeira desidratação até temperaturas de cerca de 250 °C (SOUZA SANTOS, 1989).

A perda de água entre as amostras aumentou proporcionalmente à concentração de polieletrólito, PPSC, variando entre 4,7 e 7,2%. Banach et al. (2009) mostram que a maior variação de massa, perda de umidade e água ligada, em tripolifosfato de sódio ocorre em temperatura inferior a 225 °C.

A segunda variação de massa corresponde a perda da água estrutural associada aos grupos hidroxilas que migram para fora do argilomineral (desidroxilação). A temperatura de desidroxilação é influenciada pela composição química e pela estrutura da folha octaédrica. As esmectitas ricas em ferro, como a nontronita, liberam água estrutural entre 450 e 600 °C, enquanto as esmectitas ricas em Al liberam água entre 500 e 750 °C. As esmectitas trioctaédricas (ricas em Mg), como saponita ou hectorita, apresentam temperaturas de desidroxilação entre 750 e 850 °C (DRITS; BESSON; MULLER, 1995).

A composição química da argila rosa sódica mostra teor de ferro de 1,201% e corrobora com o resultado para temperatura de desidroxilação de aproximadamente 500 °C. ARS2 apresentou temperatura de desidroxilação em 479 °C, ARS3, em 310 °C. Um estudo com argilas de Pedra Lavrada-PB realizado por Silva et al. (2013) apresentaram teores de Fe₂O₃ entre 3,9 e 7,0% e temperatura de desidroxilação de ~ 520°C. Enquanto argilas da cidade de Sossego-PB, apresentaram teores de Fe₂O₃ 4,73 e 7,21% e temperatura de desidroxilação de ~506 °C (PEREIRA et al., 2014).

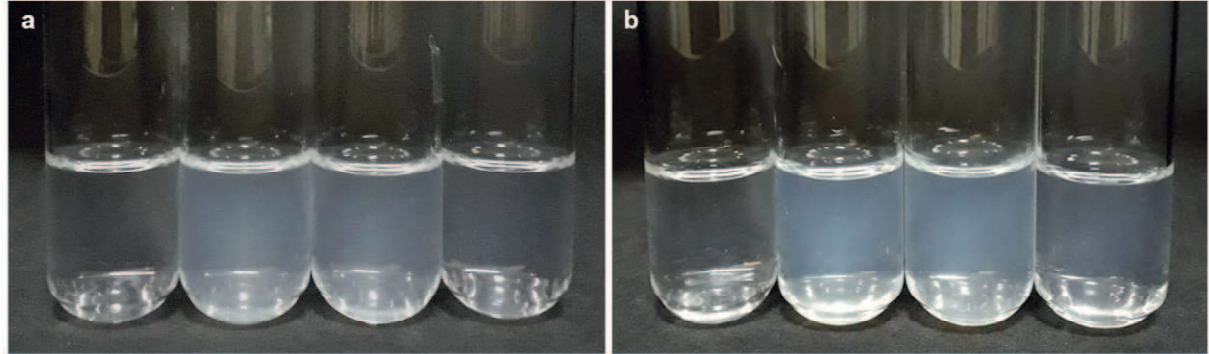
A curva termogravimétrica na Figura 5-20 mostra que em aproximadamente 700 °C a amostra começa a ganhar massa, porém, a curva DTA não mostra nenhum pico que indique que novas ligações estão sendo formadas, como também, na curva DTA aparece um pico exotérmico e este não possui nenhuma correlação com a curva TG. Logo, é recomendável que a análise térmica de ARS2 seja novamente executada a fim de obter resultados mais conclusivos.

5.5 OBSERVAÇÕES VISUAIS DO SISTEMA LAPONITA RD - POLIFOSFATOS

5.5.1 Envelhecimento de suspensões de Laponita RD

A Figura 5-22 mostra LRD com concentração, letra (a) C_w = 1,0% e letra (b) C_w = 2,0%, suspensa nas soluções em estudo no tempo entre 36 e 48 horas.

Figura 5-22 LRD suspensa nas soluções em estudo no tempo $36 \leq t_w \leq 48$ horas. Da esquerda para direita: (a) $C_W = 1,0\%$, LRD1, LRD1-PPSC, LRD1-PPLC, LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), LRD suspensa em cloreto de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$); (b) $C_W = 2,0\%$, LRD2, LRD2-PPSC, LRD2-PPLC, LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), LRD suspensa em cloreto de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$).

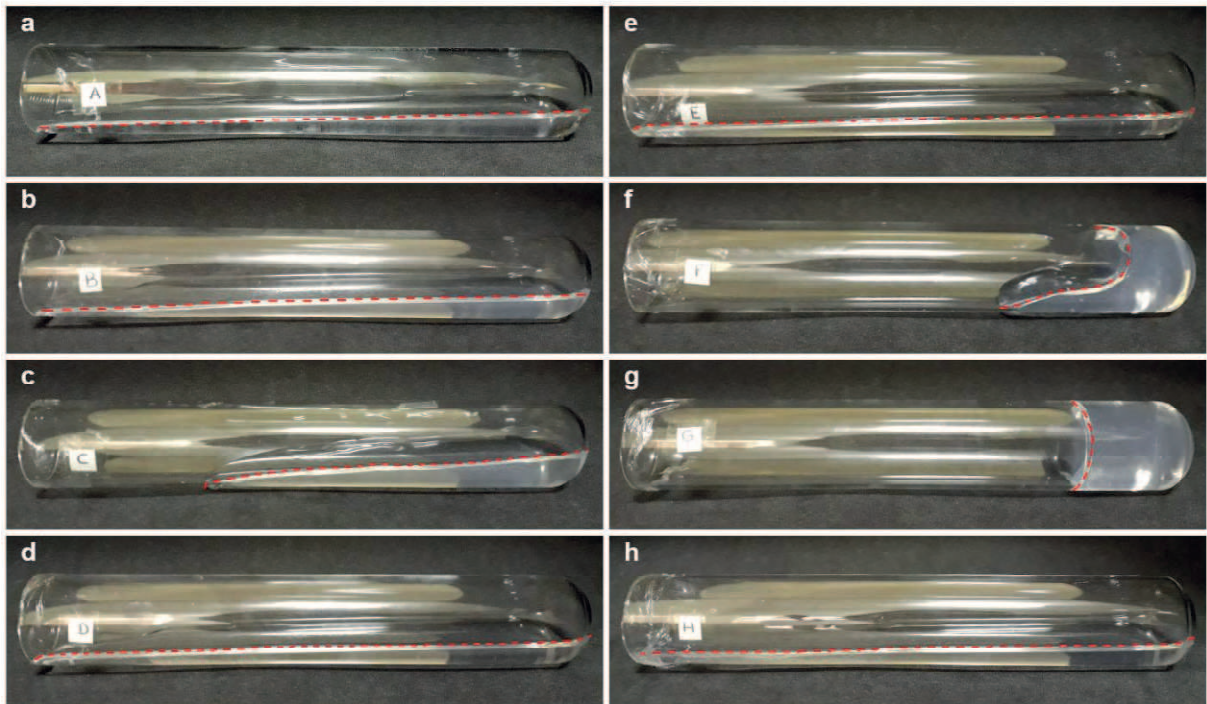


Fonte: elaborado pela autora, 2018.

As suspensões mais opacas correspondem a LRD suspensa em polifosfato com diferentes tamanhos de cadeia. A opacidade demonstra que há grandes flutuações de densidade por toda a suspensão, cujas escalas de comprimento são comparáveis as da luz visível, logo as partículas que formam a rede espalham muita luz (RUZICKA et al., 2011).

O envelhecimento espontâneo de suspensões de Laponita RD foi observada neste trabalho. A suspensão LRD1 no tempo de envelhecimento inicial ($t_w = 0$) e no tempo em estudo, $36 \leq t_w \leq 48$ horas, é líquida e de alta fluidez, letra (a) da Figura 5-23. Enquanto, LRD2 em $t_w = 0$ é líquida, mas se observa o envelhecimento e no tempo $36 \leq t_w \leq 48$ horas é um líquido de baixa viscosidade, letra (e) da Figura 5-19. Os estados das suspensões LRD1 e LRD2 estão de acordo com os diagramas de estado proposto por Mourchid et al. (1995) e Tanaka, Meunier e Bonn (2004) para suspensões aquosas de Laponita sem o efeito de força iônica (NaCl).

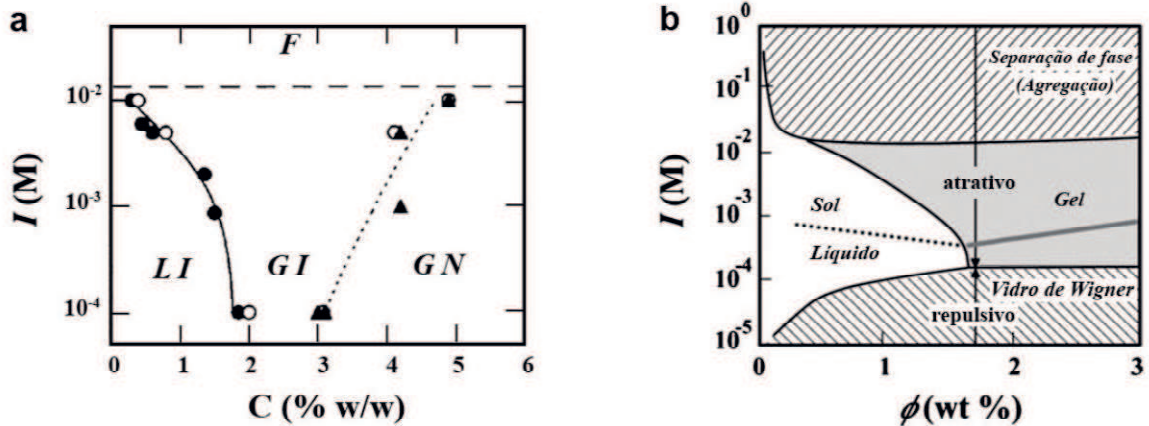
Figura 5-23 Suspensões de LRD: (a) LRD1; (b) LRD1-PPSC; (c) LRD1-PPLC; (d) LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$); (e) LRD2; (f) LRD2-PPSC; (g) LRD2-PPLC; (h) LRD suspensa em pirofosfato tetrasódico de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). Fotos tiradas logo após o abaixamento dos tubos de ensaio.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

LRD1 é um líquido isotrópico (LI) e LRD2, um gel isotrópico (GI) segundo diagrama de estado apresentado por Mouchid et al. (1998), letra (a) - Figura 5-24. De acordo com as investigações do autor, o estado gel é somente considerado se um cisalhamento de armazenamento é mensurável e independente da frequência. No entanto, o comportamento semelhante a gel não é observado imediatamente, mas se desenvolve lentamente com a evolução tempo. Portanto, o diagrama proposto não deve ser considerado como um diagrama de fase de equilíbrio (MONGODRY; TASSIN; NICOLAI, 2005). De acordo com o diagrama proposto por Tanaka, Meunier e Bonn (2004), letra (b) da Figura 5-24, LRD1 corresponde a uma fase líquido/sol, enquanto LRD2 é um estado não-ergódico - vidro de Wigner.

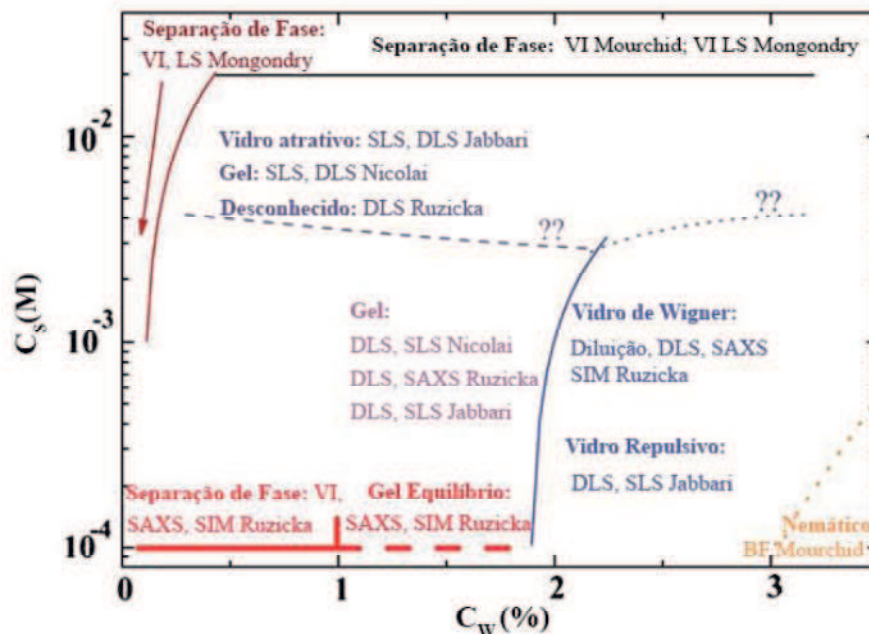
Figura 5-24 Diagrama de estados.



Fonte: (a) Adaptado de MOURCHID et al., 1998; (b) Adaptado de TANAKA; MEUNIER; BONN, 2004.

Entretanto, Ruzicka e Zaccarelli (2011) após revisar dados de coleta de diferentes autores obtidos com diferentes técnicas e tempo de espera suficientemente grande propuseram um novo diagrama, Figura 5-25.

Figura 5-25 Diagrama de fase revisado.



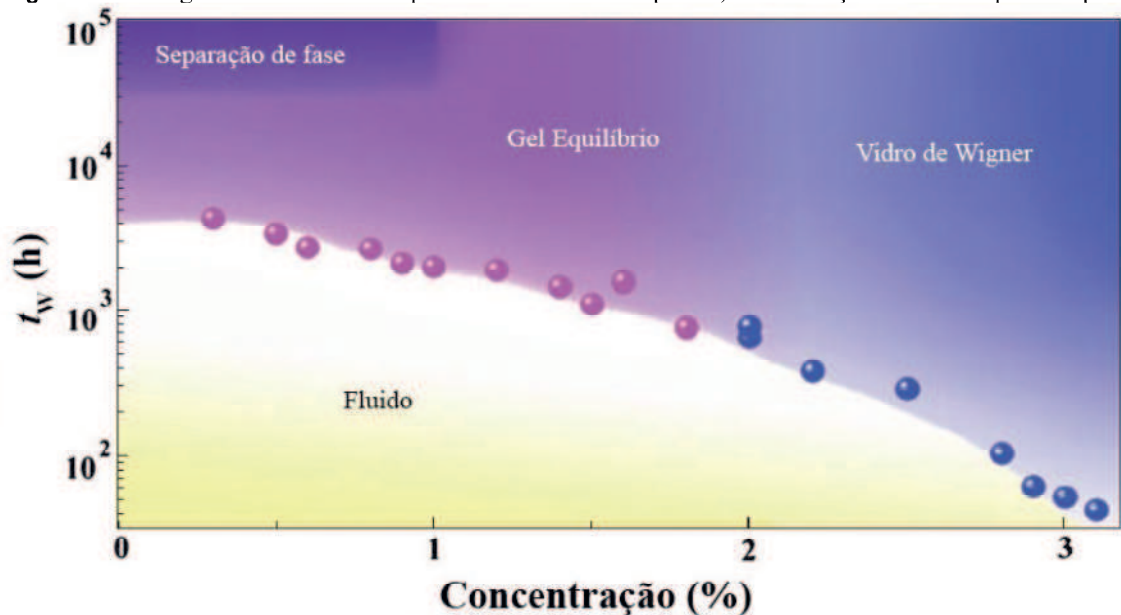
Fonte: Adaptado de RUZICKA; ZACCARELLI (2011).

De acordo com este diagrama, em suspensões aquosas livres de sal é possível distinguir 4 novas regiões, dependendo da concentração de argila: (i) para $C_w = 1,0\%$ ocorre uma separação de fase extremamente lenta entre uma fase pobre em argila e uma rica em argila; (ii) $1,0\% < C_w < 2,0\%$ um estado gel é observado e originado das interações atrativas

entre plaquetas; (iii) um estado vítreo é encontrado para $C_w \geq 2,0\%$ e (iv) C_w maior ou aproximadamente $3,0\%$ e uma fase nemática é observada.

A LRD1 corresponde a suspensão abordada no item (i) e LRD2, a do item (iii) do diagrama proposto por Ruzicka e Zaccarelli (2011). Em ambas as situações não obteve o resultado esperado de acordo com as autoras. Não observou separação de fase em LRD1, nem estado aprisionado para LRD2 no nosso tempo de estudo. Tais comportamentos não se manifestam imediatamente após a preparação nem no intervalo que foi feito nosso estudo, mas se desenvolve lentamente com o decorrer do tempo, podendo atingir anos, dependendo da concentração de Laponita (RUZICKA et al.,2011). Separação de fase para LRD1 só seria observado a partir de meses e LRD2, a partir de semanas, o que está de acordo com o diagrama de fases de suspensões de Laponita para concentração versus tempo de espera (t_w), Figura 5-26.

Figura 5-26 Diagrama de fases de suspensões diluídas de Laponita, concentração versus tempo de espera



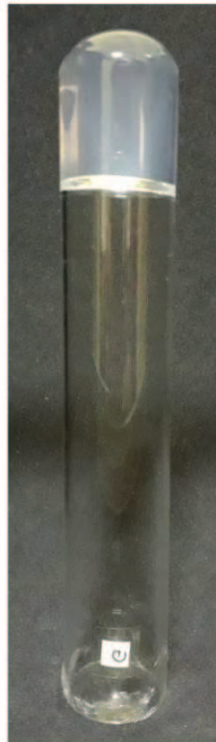
Fonte: Adaptado de RUZICKA et al., 2011.

As suspensões LRD1-PPSC, LRD1-PPLC, LRD2-PPSC e LRD2-PPLC, letras (b), (c), (f) e (g) da Figura 5-23 respectivamente, em $t_w = 0$ são inicialmente líquidas, e no intervalo de tempo entre 36 e 48 horas mostram um cenário mais complexo do que aqueles exibidos em LRD1 e LRD2 devido as possíveis interações de plaquetas de Laponita com diferentes tamanhos de cadeias poliméricas de polifosfato de sódio.

Quando LRD ($C_w = 1,0\%$) foi suspensa em polifosfato de sódio de cadeia curta (LRD1-PPSC) e suspensa em polifosfato de cadeia longa (LRD1-PPLC) foi notável que o

aumento da cadeia polimérica de polifosfato modificou a diferença de fluidez destas. LRD1-PPSC é um fluido de baixa viscosidade, enquanto LRD1-PPLC, um fluido de alta viscosidade. Ao duplicar a concentração de LRD ($C_w = 2,0\%$), foi mais evidente o efeito do tamanho da cadeia polimérica de polifosfato, visto que LRD2-PPSC é um fluido de alta viscosidade e LRD2-PPLC está num estado aprisionado. LRD2-PPLC não flui após inversão do tubo de ensaio, Figura 5-27.

Figura 5-27 Dispersão LRD2-PPLC



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

A Figura 5-27 mostra claramente que Laponita suspensa em um polímero solúvel em alta concentração pode ter seu envelhecimento e estado final afetado pelo tamanho da cadeia polimérica. Estudos realizados em dispersões de Laponita contendo poli (óxido de etileno) PEO mostraram que o balanço de diferentes mecanismos competitivos relacionados à adsorção de polímeros (impedimento estérico, alteração na carga superficial, depleção, formação de pontes, aumento na viscosidade da solução) pode auxiliar ou dificultar a dinâmica do envelhecimento e a formação de um estado final aprisionado (vidro ou gel), dependendo da concentração do polímero e do peso molecular (ZULIAN; RUZICKA; RUOCCO, 2008; ZULIAN et al., 2014).

A adsorção do polifosfato de sódio nas arestas das plaquetas de Laponita aumenta a estabilidade da dispersão da argila na condição de que as forças repulsivas entre as faces

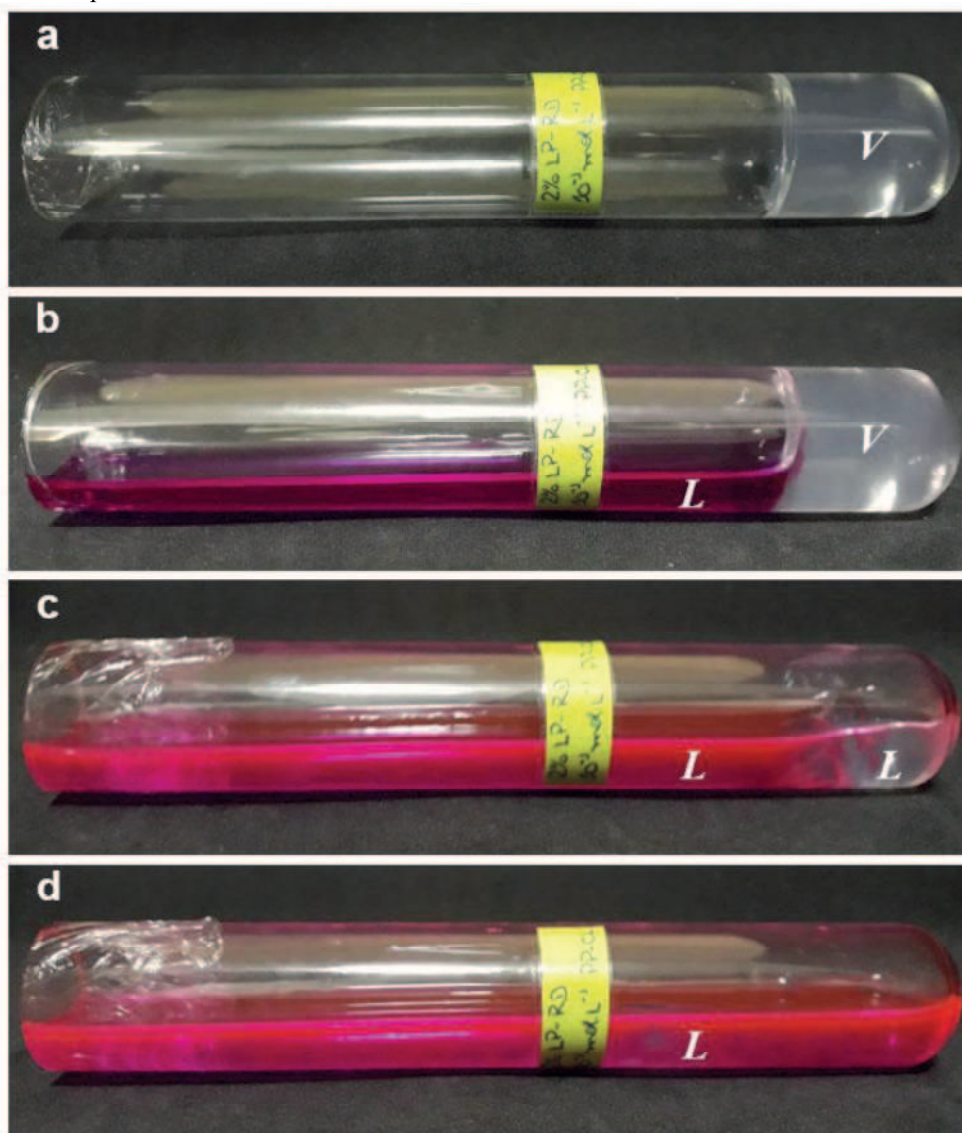
permaneçam praticamente inalteradas. Como a concentração do polímero é alta, os cátions sódio filtram eficazmente as cargas negativas nas partículas de Laponita, aumentando as interações atrativas entre o polímero e as arestas resultando em mudanças no envelhecimento e no estado do sistema.

Ocorre que as cadeias de polímero adsorvidas são flexíveis e podem estar favorecendo interações do tipo ponte entre as partículas, se de fato tal interação está ocorrendo, é de se esperar que uma cadeia polimérica longa e flexível possa promover mais pontes, conseqüentemente, a formação de uma rede ou de uma fase mais presa. Então o aumento de viscosidade de LRD1-PPSC para LRD1-PPLC está relacionado com o grau de conexão existente no sistema, ou seja, cadeias mais longas podem ligar mais que duas partículas de argila. Porém, LRD1-PPSC e LRD1-PPLC não se encontram percoladas totalmente, podendo haver polímero livre na suspensão, e para obtenção de uma fase mais aprisionada faz-se necessário uma maior concentração de Laponita.

LRD2-PPSC e LRD2-PPLC, letra (f) e (g) da Figura 5-23, respectivamente, mostram essa possível interação. LRD2-PPSC é mais resistente ao fluxo quando comparada com LRD1-PPSC e LRD1-PPLC, porém apresenta uma fase menos presa do que LRD2-PPLC. Em LRD2-PPLC um estado aprisionado é obtido, letra (a) da Figura 5-28, e a partir de um experimento de diluição, proposto por RUZICKA et al., (2010), comprovou-se que se trata de um vidro de Wigner.

O experimento de diluição, Figura 5-28, trata-se da adição de água com corante (Rodamina B em uma concentração de 10^{-4} mol.L⁻¹ com o mesmo volume da amostra ao estado aprisionado para estabelecer as interações dominantes neste estado, letra (b). Se a interação for gerada por atração, a presença de água adicional não afeta este estado porque as ligações na Laponita (de forte natureza eletrostática) não podem ser quebradas. Por outro lado, se o estado não-ergódico é estabilizado por repulsão, o aumento do volume livre deve permitir um rearranjo das plaquetas de Laponita para uma distância maior. Após 72 horas da adição da água, o estado aprisionado já havia fluidizado, letra (c), esse processo evolui rapidamente e finalmente toda a amostra é líquida, letra (d). O mesmo experimento na ausência de corante foi realizado, verificamos que a adição do corante não afetou o resultado.

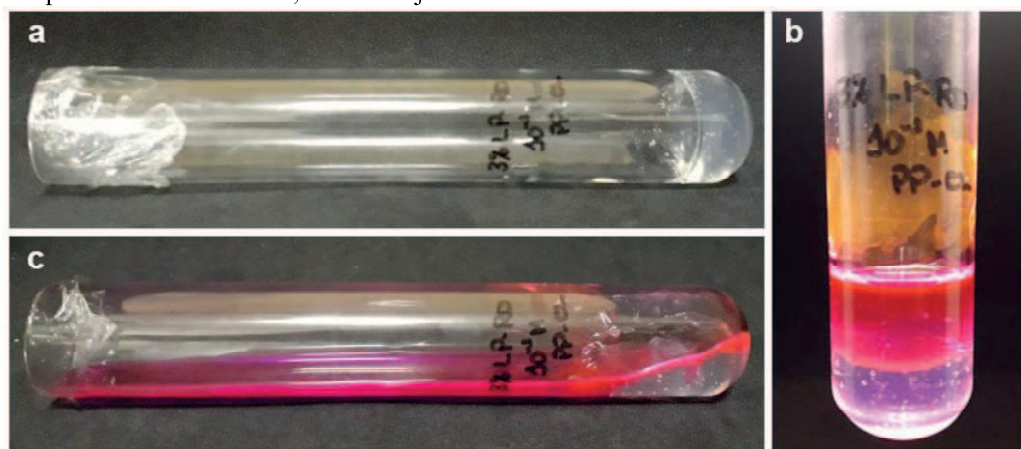
Figura 5-28 Experimento de diluição em LRD2-PPLC. (a) estado aprisionado, $36 \leq t_w \leq 48$ h; (b) Uma solução colorida é preparada com Rodamina B em uma concentração de 10^{-4} mol.L⁻¹ com o mesmo volume que a amostra; (c) Após 72 horas da adição do líquido com Rodamina B, a amostra já havia fluidizado; (d) Finalmente, toda a amostra é líquida.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Para elucidar se as cadeias poliméricas de polifosfato de cadeia longa, PPLC, poderiam formar uma rede percolada, característica de gel (TANAKA; MEUNIER; BONN, 2004), foi realizado um teste com LRD, $C_w = 3,0\%$, em $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ PPCL, denominado como LRD3-PPLC. Um estado aprisionado foi obtido e para estabelecer as interações dominantes neste estado, realizou o experimento de diluição, como mostra a Figura 5-29. Como reportado na literatura inúmeras vezes, suspensões aquosas de Laponita, $C_w = 3,0\%$, formam vidro de Wigner e a presença de PPCL, não alterou a natureza do estado aprisionado obtido, logo, LRD3-PPCL é vidro de Wigner.

Figura 5-29 LRD3-PPCL. (a) estado aprisionado, $36 \leq t_w \leq 48$ h; (b) Uma solução colorida é preparada com Rodamina B em uma concentração de 10^{-4} mol.L⁻¹ com o mesmo volume que a amostra; (c) Após 72 horas da adição do líquido com Rodamina B, a amostra já havia fluidizado.

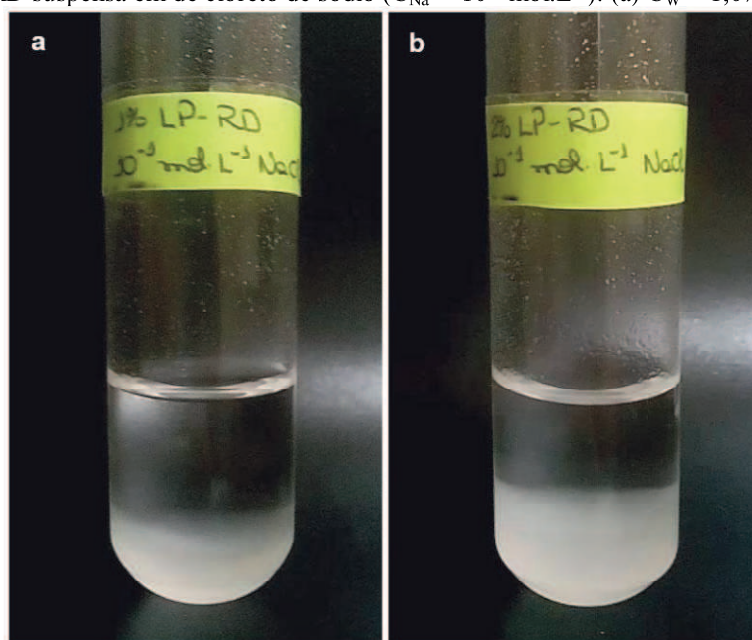


Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Quando a Laponita é suspensa em outro fosfato condensado, o pirofosfato tetrabásico de sódio, de cadeia bem pequena, dois grupos fosfato conectados por cadeia, letra (d) e (h) da Figura 5-23 para $C_w = 1,0\%$ e $C_w = 2,0\%$, respectivamente, ocorre o que é descrito na literatura, o pirofosfato tetrabásico de sódio age reduzindo a taxa de agregação de suspensões de argilas, obtendo suspensões líquidas e estáveis. O pirofosfato adsorve nas arestas das partículas de Laponita, devido a troca iônica com os grupos hidroxila estruturais presentes, aumentando a densidade de carga negativa, conseqüentemente as interações eletrostáticas repulsivas aumentam entre as partículas e como resultado, as partículas de Laponita devem superar um barreira de energia muito alta para formar uma configuração de “casa de cartas” e assim a taxa de agregação de suspensões de Laponita é atrasada e tem-se uma suspensão estável (SHEN, 2014).

Portanto, é possível observar que o aumento da cadeia polimérica de polifosfato pode induzir, não só a formação de uma rede mais presa, como também confirmar que em algumas situações, como citado por Penner e Lagaly (2001), o polifosfato de sódio pode alterar a viscosidade de suspensões de argilas, indicando que novas interações entre partículas estão sendo formadas e tal observação para Laponita-polímero polifosfato não se deve ao efeito da força iônica, visto que se o polifosfato tivesse agindo como sal aumentando a força iônica se observaria uma separação de fase, ou sedimentação de grandes agregados (MOURCHID et al. 1998; TANAKA; MEUNIER; BONN 2004; MONGONDRY; TASSIN; NICOLAI 2005 e RUZICKA; ZACCARELLI 2011), Figura 5-30.

Figura 5-30 LRD suspensa em de cloreto de sódio ($C_{Na^+} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) $C_W = 1,0\%$; (b) $C_W = 2,0\%$.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

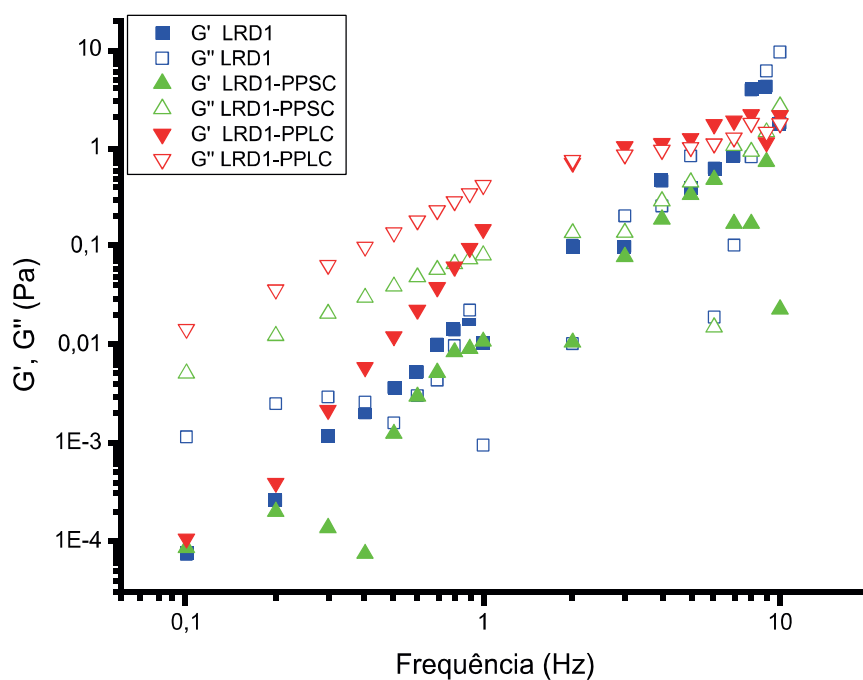
5.6 REOLOGIA DE SUSPENSÕES DE LAPONITA RD

Diversos parâmetros afetam o comportamento reológico das suspensões de Laponita, incluindo a concentração da argila, força iônica, pH da solução e temperatura, como também a adição de polímeros, como sugere Labanda e Llorens (2004). Na presença de polímeros adsorventes, tanto a atração em ponte quanto a repulsão estérica aparecem dependendo da dinâmica de formação da camada adsorvida (GONG; WANG; NGAI, 2014).

A natureza exata das interações entre as partículas de Laponita e os polímeros aniônicos depende sutilmente do detalhamento e estrutura do polímero: tipo; número e separação dos sítios aniônicos; flexibilidade e hidrofobicidade do esqueleto; grau de ramificação e peso molecular médio (FITCH; JENNESS; RANGUS, 1991).

A Figura 5-31 mostra o comportamento quando Laponita RD é suspensa em soluções de polifosfato de sódio de mesma concentração, mas com diferentes tamanhos de cadeia. Esta comparação é importante para demonstrar que o tamanho de cadeia polimérica pode afetar de forma diferente o comportamento reológico, assim como observaram Mongondry, Nicolai e Tassin (2004) nas investigações de Laponita com óxido de polietileno e Labanda, Sabaté e Llorens (2007) com Laponita com poliacrilato de sódio.

Figura 5-31 LRD, $C_w = 1,0\%$, suspensa em soluções de polifosfato de sódio com diferentes tamanhos de cadeia.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Suspensões LRD, $C_w = 1,0\%$, apresentaram forte dependência da frequência do módulo de armazenamento, G' , e do módulo de perda, G'' . Em frequências menores, o módulo de perda, G'' , é superior ao módulo de armazenamento, G' , e, portanto, predomina o comportamento semelhante a líquido.

LRD1-PPSC se apresentou mais viscosa com relação a LRD1, visto que o módulo de perda, G'' , é maior do que G'' de LRD1. LRD1-PPLC apresentou G'' maior que o G'' de LRD1-PPSC e uma ordem de magnitude maior que G'' de LRD1 para baixa frequência.

Em LRD1-PPLC o componente elástico G' cresce rapidamente em relação a G'' à medida que a frequência é aumentada, sugerindo que está ocorrendo uma transição líquido-gel, à medida que se desenvolve uma estrutura de rede tridimensional. O ponto de gel (o ponto em que ambos os módulos oscilatórios têm a mesma variação com frequência) (LABANDA; LLORENS, 2004) é atingido em uma frequência acima de 2 Hz.

Este aumento do componente elástico em função do tamanho de cadeia polimérica não é característico de polieletrólito defloculante. As interações das cadeias de polifosfato com as arestas de argilas esmectitas, bentonitas e caulinitas, aumenta o potencial negativo da suspensão, diminuindo a interação atrativa entre as partículas, levando ao efeito defloculante reportado inúmeras vezes na literatura. No caso da LRD, $C_w = 1,0\%$, a reologia comparativa

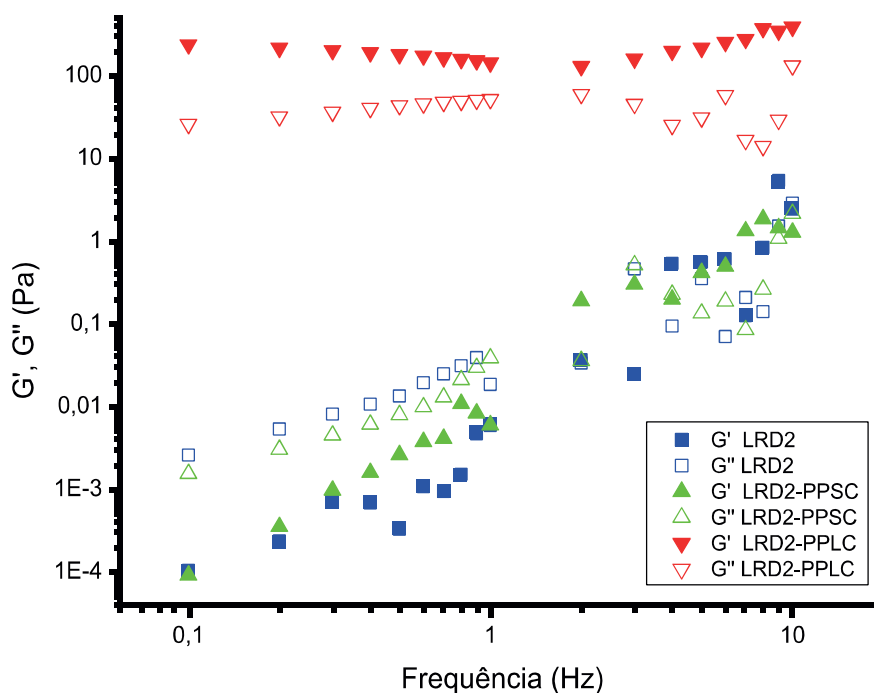
entre LRD1-PPSC e LRD1-PPLC, indica um comportamento oposto, sugerindo aumento das interações atrativas à medida que aumenta o tamanho da cadeia polimérica de polifosfato e, conseqüentemente, aumento da viscosidade das suspensões como foi observado na Figura 5-31 e discutido nas observações visuais em relação a Figura 5-23.

Quando LRD é adicionada as soluções de polifosfato, as cadeias de polifosfato adsorvem nas arestas das partículas de Laponita e tais cadeias podem formar pontes interpartículas, resultando na formação de clusters LRD-polifosfato que aumentam ainda mais o potencial negativo da suspensão, eles se repelem e assim aumenta a viscosidade de suspensões de LRD.

Não é a primeira vez que um polieletrólito considerado defloculante passa a agir como agente de agregação (TATEYAMA et al., 1997; PENNER; LAGALY, 2001). Labanda e Llorens (2004) mostram por medidas reológicas que na ausência de poliacrilato de sódio, outro importante defloculante para as caulinitas (LAGALY, 2006), a suspensão de Laponita é um gel viscoelástico, porque o módulo de armazenamento é fracamente dependente da frequência e é maior que o módulo de perda. Mas na presença de 0,1% de poliacrilato de sódio, G' e G'' diminuem significativamente e mostram a mesma dependência da lei de potência com frequência, indicando um comportamento líquido viscoelástico. O comportamento do gel viscoelástico reaparece quando 0,4% poliacrilato de sódio é adicionado. Em outra investigação, Labanda e Llorens (2005) relatam que a adição de poliacrilato de sódio às suspensões de Laponita reduz a viscosidade das mesmas, especialmente em baixas taxas de cisalhamento. Isso porque o poliacrilato de sódio aumenta a barreira estérica, que, juntamente com as forças repulsivas eletrostáticas que atuam entre as partículas de Laponita, diminuem o processo de viscosidade e agregação das dispersões. No entanto, a viscosidade de equilíbrio diminui até 0,5% de poliacrilato de sódio e aumenta com a concentração do polímero. Labanda, Sabaté e Llorens (2007) mostram que altas massas moleculares de poliacrilato de sódio promoveram agregação ou agregados mais estruturados, porque as cadeias de poliacrilato são longas o suficiente para formar pontes interpartículas conectando as partículas de Laponita. Mongondry, Nicolai e Tassin (2004) mostram que a adição de óxido de polietileno (PEO) de massa muito alta ($M_w > 1\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) resulta em um aumento na taxa de agregação em suspensões de Laponita. Zulian et al. (2014) mostram que a adição de óxido de polietileno de alto peso molecular forma pontes interpartículas, resultando na formação de aglomerados PEO-Laponita, que aumentam a agregação de suspensões de laponita. A adição de ácidos poliacrílicos (PAA) à laponita XLG afeta significativamente a viscosidade das suspensões (SHEN et al. 2014).

A Figura 5-32 mostra a variação de frequência do módulo de armazenamento, G' , e do módulo de perda, G'' , de LRD, $C_w = 2,0\%$, suspensa em soluções de polifosfato de sódio com diferentes tamanhos de cadeia.

Figura 5-32 Medidas reológicas LRD, $C_w = 2,0\%$, com diferentes tamanhos de cadeias de polifosfato de sódio.



Fonte: elaborado pela autora, 2018.

Em LRD2 e LRD2-PPSC o módulo de perda, G'' , foi dependente da frequência e maior que o módulo de armazenamento, G' , diferentemente do comportamento para LRD2-PPLC, onde uma região com G' e G'' independentes da frequência foi observada.

LRD2 em baixas frequências apresentou G'' maior que G' , portanto, o comportamento semelhante a líquido predomina. LRD2-PPSC se apresentou menos viscosa com relação a LRD2, visto que o módulo de perda, G'' , é menor do que G'' de LRD2, logo, o comportamento líquido predomina em baixas frequências. Isso ocorre porque a cadeia polimérica, flexível e curta, de PPSC adsorve nas arestas das partículas, impedindo a formação da estrutura “casa de cartas” enquanto as interações face-face são dominantes, ou seja, o PPSC em LRD, $C_w = 2,0\%$, parece não ser capaz de promover a formação de clusters Laponita-PPSC por conexões ponte, como foi sugerido para LRD1-PPLC, mas apenas estabilizar as suspensões, como é proposto na literatura.

LRD2-PPLC apresentou os valores do módulo de armazenamento, G' , maiores que os valores do módulo perda, G'' , portanto LRD2-PPLC apresenta um comportamento predominante de sólido.

O aumento que ocorre em G' e G'' para LRD2-PPLC quando comparado com LRD2 e LRD2-PPLC, Figura 5-28, são de 6 ordens de magnitude, e pode ser atribuído a formação de um vidro repulsivo, vidro de Wigner.

Quando LRD é adicionada a solução PPLC, as cadeias de polifosfato são adsorvidas nas arestas das partículas de Laponita e por serem cadeias poliméricas maiores e flexíveis, 200 unidades fosfáticas interligadas formando a cadeia, podem fazer possíveis conexões ponte com outra aresta de Laponita, como também uma única cadeia polimérica pode conectar duas ou mais partículas de Laponita, resultando na formação de clusters LRD-polifosfato e que aumentam ainda mais o potencial negativo da suspensão. Esses clusters são formados por interações atrativas, mas entre eles predomina a repulsão formando um estado aprisionado (vidro de Wigner).

CAPÍTULO 6
CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

As argilas, rosa e enogel, apresentam teores de CaO, MgO e K₂O. Os teores significativos de CaO evidencia a origem geológica policatiônica das argilas. Os teores de Fe₂O₃ encontrados na argila rosa natural não são teores típicos de argila encontradas no estado da Paraíba. A argila enogel sem tratamento apresenta a maior fração de sílica livre, entre as argilas. As argilas em estudo são constituídas pelo argilomineral esmectítico, caulinita, quartzo e outras fases minerais.

Após tratamento, a argila rosa e enogel apresentam inchamento alto, alta capacidade de troca catiônica, indicando que os tratamentos aplicados foram eficientes.

O ponto de carga zero para as argilas tratadas é maior que as argilas 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 polielérolitos em dispersões coloidais de argila tem um efeito importante na estabilidade coloidal. Dependendo da concentração e do tamanho da cadeia de polifosfato, as dispersões ARS e AEL são divididas em dois grupos: Grupo I, estável, onde não há separação de fases, e Grupo II, instável e com separação de fases.

Independente do tamanho da cadeia de polifosfato, no Grupo I o polifosfato exerce papel estabilizante coloidal devido interações eletrostáticas repulsivas que foram geradas. No Grupo II, o polifosfato desestabiliza as dispersões e há formação de agregados.

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 a 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.

A força iônica nas dispersões de ARS-PPSC, onde há interações ponte, altera o comprimento de persistência da ponte, e conseqüentemente o tamanho do agregado formado.

A adição de polímero, o tamanho da cadeia polimérica e a concentração de argila alteram a resposta elástica das dispersões de Laponita RD. O aumento da cadeia em dispersões LRD1 modifica a fluidez destas. Ao duplicar a concentração de LRD, o efeito do tamanho da cadeia polimérica é mais evidente. LRD2-PPSC apresenta comportamento reológico de um sol típico, enquanto LRD2-PPLC apresenta comportamento de um gel.

O experimento de diluição em LRD2-PPLC confirma que as interações predominantes nesse estado aprisionado são repulsivas e trata-se de um vidro de Wigner. PPLC em LRD2 não apresenta o papel típico de estabilizante mas apresenta cadeia longa o suficiente para formar pontes interpartículas.

Portanto, diante da avaliação do papel estabilizante e/ou desestabilizante dos polifosfatos nas três argilas 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 polifosfatos na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Embora se faça necessário a ativação alcalina, a argila rosa é uma matéria-prima natural, barata e pode agregar valor à argila da região de Pedra Lavrada - 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.

BANACH, M. et al. A chemical method of the production of "heavy" sodium tripolyphosphate with the high content of Form I or Form II. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 11, p. 13-20, 2009.

BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Aberystwyth: Cambrian Printers, 2000. 210 p.

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.

BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS, **Laponite Performance Additives**, Technical Brochure available online at (<http://byk.com/en>), 2014.

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^a. 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.

CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. **Journal Of Non-crystalline Solids**, p. 3891-3905, 2007.

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.

FITCH, F. R.; JENNESS, P. K.; RANGUS, S. E. Rheological study of blends of Laponite and polymeric thickeners. In: WILLIAMS, R.a.; JAEGER, N.C. de. **Advances in Measurement and Control of Colloidal Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1991. p. 292-307.

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.I.]: 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.

HEWITT, D. et al. Rapid particle sizing by photosedimentometry. **Measurement Science and Technology**, v. 2, p. 271-275, 1991.

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.

LABANDA, J.; LLORENS, J. Rheology of Laponite colloidal dispersions modified by sodium polyacrylates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 249, p. 127-129, 2004.

_____. Influence of sodium polyacrylate on the rheology of aqueous Laponite dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 86-93, 2005.

LABANDA, J.; SABATÉ, J.; LLORENS, J. Rheology changes of Laponite aqueous dispersions due to the addition of sodium polyacrylates of different molecular weights. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, p. 8-15, 2007.

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.

LAPASIN, R. et al. Rheology of Laponite-scleroglucan hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 290-300, 2017.

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.

LIMA, E. C. O. et al. **Fracionamento de polifosfato de sódio e caracterização por RMN de ³¹P: um experimento para aulas de físico-química**. Quimica Nova, v. 33, n. 9, p. 1991 – 1995, 2010.

LIU, S.; BHATIA, S. R. Laponite® and Laponite®-PEO hydrogels with enhanced elasticity in phosphate-buffered saline. **Polymers Advanced Technologies**, v. 26, p. 874-879, 2015.

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 físico-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.

MONGONDRY, P.; NICOLAI, T.; TASSIN, J. F. Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. **275**, p. 191-196, 2004.

MONGONDRY, P.; TASSIN, J. F.; NICOLAI, T. Revised state diagram of Laponite dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 283, p. 397-405, 2005.

MOURCHID, A. et al. Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions. **Langmuir**, v. 11, p. 1942-1950. 1995.

MOURCHID, A. et al. On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram. **Langmuir**, v. 14, p. 4718-4723, 1998.

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.

RUZICKA, B. et al., Competing Interactions in Arrested States of Colloidal Clays. **Physical Review Letters**, v. 104, p. 1-4, 2010.

RUZICKA, B. et al. Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay. **Nature Materials**, v. 10, p. 56-60, 2011.

RUZICKA, B.; ZACCARELLI, E. A fresh look at the Laponite phase diagram. **Soft Matter**, v. 7, p. 1268-1286, 2011.

SCHRAMM, L. L. Suspensions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. **Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. [S.I.]: 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.

SHAHIN, A.; JOSHI, Y. M. Irreversible Aging Dynamics and Generic Phase Behavior of Aqueous Suspensions of Laponite. **Langmuir**, v. 26, p. 4219-4225, 2010.

SHEN, M. **Rheological Properties of Laponite And Chemically Modified Laponite Suspensions**. 2014. 136 f. (Master of Science in Civil Engineering) – School Graduate, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 2014.

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.

TANAKA, H.; MEUNIER, J.; BONN, D. Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels. **Physical Review E**, v. 69, 1-6, 2004.

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

WOLTERS, F. et al. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. **57**, p. 115-133, 2009.

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.

ZULIAN, L. et al. Dual aging behaviour in a clay–polymer dispersion. **Soft Matter**, v. **10**, p. 4513-4521, 2014.

ZULIAN, L.; RUZICKA, B.; RUOCCO, G. Influence of an adsorbing polymer on the aging dynamics of Laponite clay suspensions. **Philosophical Magazine**, v. **88**, p. 4213–4221, 2008.