



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANA CARLA OLIVEIRA DE BRITO

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ASSOCIADA À QUIMIOMETRIA
PARA ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS NO SISTEMA ARGILA
POLIFOSFATO**

CAMPINA GRANDE

2019

ANA CARLA OLIVEIRA DE BRITO

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ASSOCIADA À QUIMIOMETRIA
PARA ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS NO SISTEMA ARGILA
POLIFOSFATO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química
Analítica

Orientador: Prof. Dr. José Germano Vêras Neto

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

CAMPINA GRANDE

2019

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.

B862e Brito, Ana Carla Oliveira de.
Espectroscopia no infravermelho associada à quimiometria para análise da formação de agregados no sistema argila polifosfato [manuscrito] / Ana Carla Oliveira de Brito. - 2019.
54 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Prof. Dr. José Germano Vêras Neto , Departamento de Química - CCT."
"Coorientação: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira , Departamento de Química - CCT."
1. Bentonita sódica. 2. Polifosfato. 3. Argilas. 4. Quimiometria. I. Título

21. ed. CDD 660

ANA CARLA OLIVEIRA DE BRITO

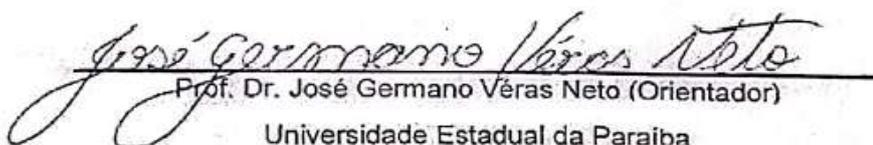
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ASSOCIADA À QUIMIOMETRIA
PARA ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS NO SISTEMA ARGILA
POLIFOSFATO

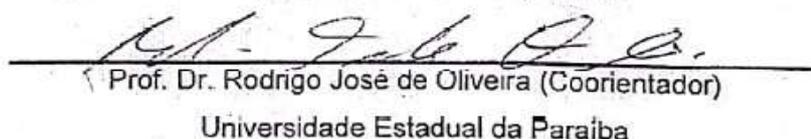
Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do Título de Mestre em Química.

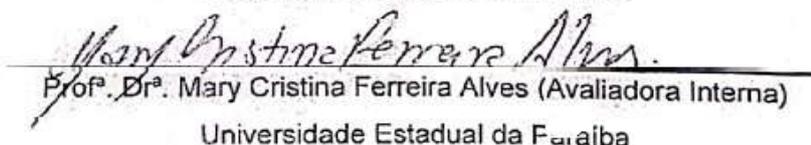
Área de concentração: Química Analítica

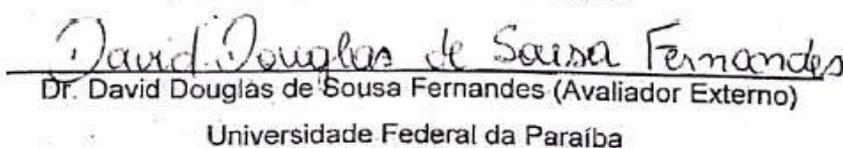
Aprovada em: 29 / 11 / 2019.

BANCA EXAMINADORA


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


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


Prof. Dr.ª Mary Cristina Ferreira Alves (Avaliadora Interna)
Universidade Estadual da Paraíba


Dr. David Douglas de Sousa Fernandes (Avaliador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por me dar força para ultrapassar os obstáculos. E especialmente a minha mãe que sempre me ajudou e apoiou em alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos e infelizmente perdi-a na reta final deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser tão presente em minha vida. Guiando-me para o caminho do bem, e por ter me concedido graças ao longo dessa caminhada. Por não ter me deixado desistir, mesmo quando tudo parecia impossível aos meus olhos. Também dedico primeiramente a Nossa Senhora de Fátima que Intercedeu por mim junto ao Pai em cada dificuldade passada nesta caminhada.

A minha mãe Ana Maria Oliveira de Brito por tudo que representou em minha vida, pelos esforços e sacrifícios, e o amor incondicional. A ela que me deixou na reta final deste trabalho e sempre me apoiou e abdicou de toda sua vida por nós. A minha flor mais bela que hoje habita o jardim dos céus. Obrigada por me ajudar a ser a pessoa que sou, por me ensinar que a vida é feita para ser vivida, e bem vivida. Obrigada minha estrela guia minha maior inspiração. Eu te amo e sempre te amarei minha “velhinha”.

Ao meu filho Joaquim Oliveira que me proporcionou a força e coragem para seguir em frente. Meu amor maior.

Ao meu companheiro Francisco Cid Conde Neto, pela ajuda, incentivo, companheirismo e paciência.

Aos meus queridos irmãos Whelson e Otávio por serem meus amigos, por ajudarem e fazerem parte da minha vida.

As minhas tias Evaneusa, Lourdes e Lindalva por terem me apoiado, incentivado e dedicação na minha vida acadêmica.

Aos colegas de turma, Manu, Gutemberg, Lidiane, Janiel que também batalharam junto para obtermos o sucesso, proporcionando dias de alegria em meio a tanta turbulência e correria.

Aos colegas de laboratório, LQAQ que passaram por mim nessa caminhada acadêmica, obrigado pela ajuda e amizade.

Aos amigos Raphael e Newton que apesar de toda distância torceram para que este sonho se tornasse realidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Germano Verás Neto por toda dedicação ao longo destes dois anos. Por ter me incentivado e apoiado nos momentos difíceis. E o Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, pela coorientação, paciência, amizade, sugestão e pela grande ajuda na realização desse trabalho.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química da UEPB por ter transmitido muito conhecimento através das aulas.

Aos demais professores da instituição que acompanharam minha luta e desempenho na universidade.

De um modo geral, a todos aqueles que contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

A Capes pelo financiamento da bolsa estudantil durante alguns meses.

À UEPB.

RESUMO

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minérios. Na presença de água desenvolvem uma série de propriedades, tais como: plasticidades, resistência mecânica, retração linear de secagem, compactação tixotrópica e viscosidade em suspensão aquosas que explicam o grande número de aplicações tecnológicas. Dentre as argilas, a classe destacada por aplicações industriais são as bentonitas, que pertencem ao grupo das esmectitas, silicatos pertencentes à classe dos filossilicatos, com predominância para a montmorillonita. Estas são quimicamente inertes, baratas, abundantes e possuem elevada capacidade de troca catiônica e interagem com sistemas de polifosfato, formando clusters, que são avaliadas por meio de técnicas com custo elevado. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método analítico de avaliação de avaliação da interação bentonita com polifosfato utilizando espectroscopia no infravermelho próximo associado a técnica de reconhecimento de padrões não supervisionado. No presente estudo foram analisadas diferentes sistemas com associação entre bentonita, polifosfato e cloreto de sódio, em diferentes concentrações. Foram utilizados alguns pré-processamentos os bancos de dados foram tratados com PCA e HCA, para avaliar a formação de agrupamentos. A faixa de trabalho foi de 750 a 1350 nm e observa-se que a presença do sal destaca os espectros em algumas concentrações. Nas concentrações 0,4 e 0,6 mol/L de polifosfato o sistema se comporta de forma igual, observando que o sistema pode saturar em 0,4 mol/L, e no sistema com baixas concentrações estão bem separadas. Desta forma, quando aplicada os tratamentos nos dados espectrais na região NIR originais e pré-tratados ocorreu à separação das amostras em *clusters*, observando também uma sobreposição entre elas nos gráfico de *scores*, para maiores concentrações de polifosfato. Neste sentido, espectroscopia NIR é uma promissora técnica analítica associada à quimiometria para identificar diferentes sistemas de argila com polifosfato.

Palavras-chave: Bentonita sódica, polifosfato, infravermelho próximo (NIR), cloreto de sódio, reconhecimento de padrões.

ABSTRACT

Clay is a natural, fine-grained, earthy material consisting essentially of clay minerals and may contain other ores. In the presence of water they develop a number of properties such as: plasticities, mechanical strength, linear drying shrinkage, thixotropic compaction and aqueous suspended viscosity that explain the large number of technological applications. Among the clays, the class highlighted by industrial applications are bentonites, which belong to the group of smectites, silicates belonging to the class of phyllosilicates, with a predominance of montmorillonite. These are chemically inert, inexpensive, abundant and have high cation exchange capacity and interact with polyphosphate systems, forming clusters, which are evaluated by high cost techniques. In this sense, the objective of this work was the development of an analytical evaluation method to evaluate bentonite interaction with polyphosphate using near infrared spectroscopy associated with unsupervised pattern recognition technique. In the present study, different systems were analyzed with association between bentonite, polyphosphate and sodium chloride, in different concentrations. Some preprocessions were used and the databases were treated with PCA and HCA to evaluate cluster formation. The working range was from 750 to 1350 nm and it is observed that the presence of salt highlights the spectra in some concentrations. At 0.4 and 0.6 mol / L concentrations of polyphosphate the system behaves equally, noting that the system can saturate at 0.4 mol / L and in the system with low concentrations are well separated. Thus, when applying the treatments to the original and pretreated NIR spectral data, the samples were separated into clusters, also observing an overlap between them in the score graph, for higher concentrations of polyphosphate. In this sense, NIR spectroscopy is a promising analytical technique associated with chemometrics to identify different polyphosphate clay systems.

Keywords: sodic bentonite, poliphosphate, near infrared, sodium chloride, pattern recognition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura tetraédrica e octaédrica dos filossilicatos - (a) Grupo tetraédrico; (b) Grupo octaédrico.....	14
Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos (a) 1:1 e (b) 2:1.	15
Figura 3 - Expansão da bentonita sódica, a) bentonita sódica, b) bentonita sódica após expansão.....	17
Figura 4 - Estrutura e hidratação da bentonita sódica e cálcica.	18
Figura 5 - Estrutura da montmorillonita.	20
Figura 6 - Microestrutura da montmorillonita.	21
Figura 7 - Interações entre a montmorillonita em meio aquoso a) interação face-face, b) interação aresta-aresta, c) interação face-aresta.	22
Figura 8 - Representação da adsorção da molécula de polifosfato na aresta do cristal de argila por ligação com átomos expostos de alumínio.....	24
Figura 9 – Esquema utilizado para preparação e leitura das amostras.....	31
Figura 10 - Espectro NIR: a) 750 a 2500 nm e b) 860 a 1350 nm.	33
Figura 11 - Pré-processamentos dos dados: a) Correção de linha de base (linear e offset); b) Média móvel com janela de 15 pontos; c) MSC; d) SNV e) Savitzki Golay janela 15 pontos, 1º derivada, polinômio 1º ordem; f) Savitzki Golay janela 15 pontos, 1º derivada, polinômio 2º ordem.	34
Figura 12 - PCs do agrupamento quantidade de polifosfato a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.....	36
Figura 13 - PCs do agrupamento de acordo com a quantidade de polifosfato e sal a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.	38
Figura 14 - PCs dos pré-processamentos do agrupamento por quantidade de polifosfato e do sal na presença/ausência de argila a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.	41
Figura 15 - Dendograma HCA a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG1.....	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos específicos	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Argilas e Argilominerais	12
2.1.1 Filossilicatos	13
2.1.2 Bentonitas	15
2.1.3 Montmorillonita	19
2.2 Propriedades Coloidas do sistema Água – Bentonita	21
2.3 Sistema Argila-Polifosfato	23
2.4 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	25
2.5 Quimiometria	26
2.5.1 Reconhecimento de Padrões	26
2.5.2 Técnicas de Reconhecimento de Padrões não Supervisionadas ..	27
2.5.3 Análises de agrupamentos hierárquicos (HCA)	27
2.5.4 Análise por componentes principais (PCA)	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 Substâncias químicas	30
3.2 Equipamentos	30
3.3 Amostras	30
3.4 Aquisição dos espectros e softwares empregados	32
5. CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

As argilas são objetos de estudo de várias áreas como a química, agronomia, mineralogia e tecnologia dos materiais, por ser uma matéria prima de ocorrência natural e abundante (BERGAYA e LAGALY, 2013).

As argilas são formadas por rochas sedimentares (Gomes, 1986), referem-se a materiais de textura terrosa, de baixa granulometria, e que são constituídos essencialmente por partículas cristalinas muito pequenas, conhecidas como argilominerais, atribuindo características como plasticidade, elevada área superficial, capacidade de troca catiônica, dentre outras (BERGAYA e LAGALY, 2013).

A alta disponibilidade e o fato de serem materiais nanométricos são fatores importantes que levam ao grande interesse neste argilomineral (JAYRAJSINH et al., 2017), além de ser barato e abundante dependendo apenas de modificações adequadas a cada tipo de aplicação.

A montmorillonita é um dos adsorventes mais estudados e que tem propriedades de adsorver uma grande variedade de contaminantes orgânicos em solução aquosa, devido sua estrutura e propriedades, podendo ser usada em processos combinados de adsorção-degradação para tratamento de resíduos (ZHU et al., 2015).

Dessa forma, a inserção de argilas como reticuladores entre cadeias poliméricas conduz a melhorias nas propriedades óticas e mecânicas. Essas 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 *et al.*, 2012), que podem ser absorvidos pelas plantas como nutrientes.

Apesar do conhecimento dos fenômenos associados à formação de cadeias poliméricas por meio de técnicas como DRX, FTIR, cromatografia, estas apresentam alguns inconvenientes por serem caras e que necessitam de mais tempo para serem analisadas. Dessa forma, para superar estes inconvenientes surge a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) que pode auxiliar nas análises, e sendo utilizada por não necessitar de pré-tratamento das amostras, não ser poluente, ser rápida e relativamente de baixo custo.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo, portanto, analisar a formação de diferentes tipos de agregados formados no sistema, que ocorrem a partir das interações entre o polifosfato, a argila e o sal. Além de analisar a estabilidade do sistema utilizando espectroscopia no infravermelho próximo, associado a métodos quimiométricos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar a formação de agregados no sistema bentonita sódica, polifosfato e sal, em diferentes concentrações utilizando espectroscopia NIR associada a métodos quimiométricos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade de utilizar espectroscopia NIR com técnicas de reconhecimento de padrões não supervisionado para agregados argila, polifosfato e sal;
- Avaliar a influência de polifosfato em argila por espectroscopia NIR e técnicas de reconhecimento de padrões não supervisionado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Argilas e Argilominerais

O termo argilas foi bastante utilizado muito antes de ter uma conotação científica e são aplicadas pela humanidade desde a antiguidade, para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas. As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, com diâmetros inferiores a 2 μm que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade devido às suas características hidrofílicas (SRINIVASAN, 2011; MATTIOLI *et al.*, 2016).

Segundo Bergaya e Lagaly (2013), a definição de argila se refere essencialmente às propriedades macroscópicas do material, enquanto que o termo argilomineral infere sobre as propriedades cristalográficas cujas estruturas moleculares regulam as propriedades.

Muitas características especiais dos argilominerais contribuem para sua larga utilização industrial e despertam interesse tanto para pesquisas científicas quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias. Entre as propriedades podem se destacar: moderada carga superficial negativa, elevada capacidade de troca de cátions, elevada área específica, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, baixa granulometria, além de propriedades reológicas (BRIGATTI, GALÁN, THENG, 2013).

Na atualidade, os argilominerais despertam bastante interesse nas áreas de catálise heterogênea (TAYONO *et al.*, 2016), fotocatálise (GUO *et al.*, 2016), adsorção (SOUFIANI *et al.*, 2016), nanocompósitos (MANSA *et al.*, 2016), bionanocompósitos (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2013), biomedicina (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2010), sensores químicos (MOOLYA *et al.*, 2019) e materiais relacionados com a óptica (MANE e PINNA, 2006), dentre outros. Sendo assim, ela é considerada um objeto de estudo que impactou e impacta profundamente numerosos processos tecnológicos (FERNANDES *et al.*, 2014).

Na catálise, o uso de um suporte visa aumentar a área superficial, melhorando a dispersão da fase ativa, ou seja, tornando os sítios ativos mais disponíveis para participarem da reação (FIGUEIREDO *et al.*, 1989).

Embora o volume de mercado de argilominerais para uso farmacêutico seja pequeno, o valor acrescentado é significativo, uma vez que o preço pode

ser até 10 vezes maior do que os mesmos minerais dedicados a outros usos (CARRETERO, GOMES, TATEO, 2013).

Os argilominerais são utilizados em diversas formulações farmacológicas, como excipientes ou podem cumprir alguma função tecnológica. Podendo ser aplicados no desenvolvimento de novos sistemas de administração de fármacos como os sistemas de entrega de fármacos (do inglês *Drug Delivery System* - DDS) (RODRIGUES et al., 2013; VISERAS et al., 2010).

Os argilominerais possuem estrutura do tipo 1:1 ou do tipo 2:1 que exibem características interessantes, principalmente relacionadas às suas propriedades físico-químicas (RUIZ-HITZKY et al.,2013).

Ressalta-se que as argilas são constituídas por diferentes tipos de minerais, dentre estes quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. Parte importante da constituição das argilas são os silicatos lamelares hidratados de magnésio e de alumínio (filossilicatos), denominados de argilominerais, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (BERGAYA e LAGALY, 2013).

2.1.1 Filossilicatos

Os filossilicatos podem ser encontrados na natureza ou serem sintetizados em laboratório (BERGAYA e LAGALY, 2013) e são classificados basicamente tomando como critérios a estrutura lamelar (planar e não planar), tipo de arranjo cristalino, carga e ocupação dos sítios octaédricos.

As argilas pertencem à classe mineral dos silicatos que é a mais importante, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Esses silicatos contém Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camada, que são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas ou camadas ou, ainda, lamelas. Essas lamelas são constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , compartilhados em duas dimensões e ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes, nos quais possuem comumente íons Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} ou Fe^{+2} ocupando sítios

octaédricos (BERGAYA e LAGALY, 2013; BRIGATTI, GALÁN, THENG, 2013). Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes na região interlamelar e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA, 2008).

Os filossilicatos são formados por grupos TO_4 , onde T normalmente são cátions como o Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} , que estão ligados entre si formando a camada tetraédrica, constituída por seis hexágonos unidos entre si (Figura 1a). Nos vértices dos hexágonos da camada octaédrico tem-se oxigênios com valências livre, geralmente, nas regiões de bordas grupos silanóis Si-OH (Figura 1b).

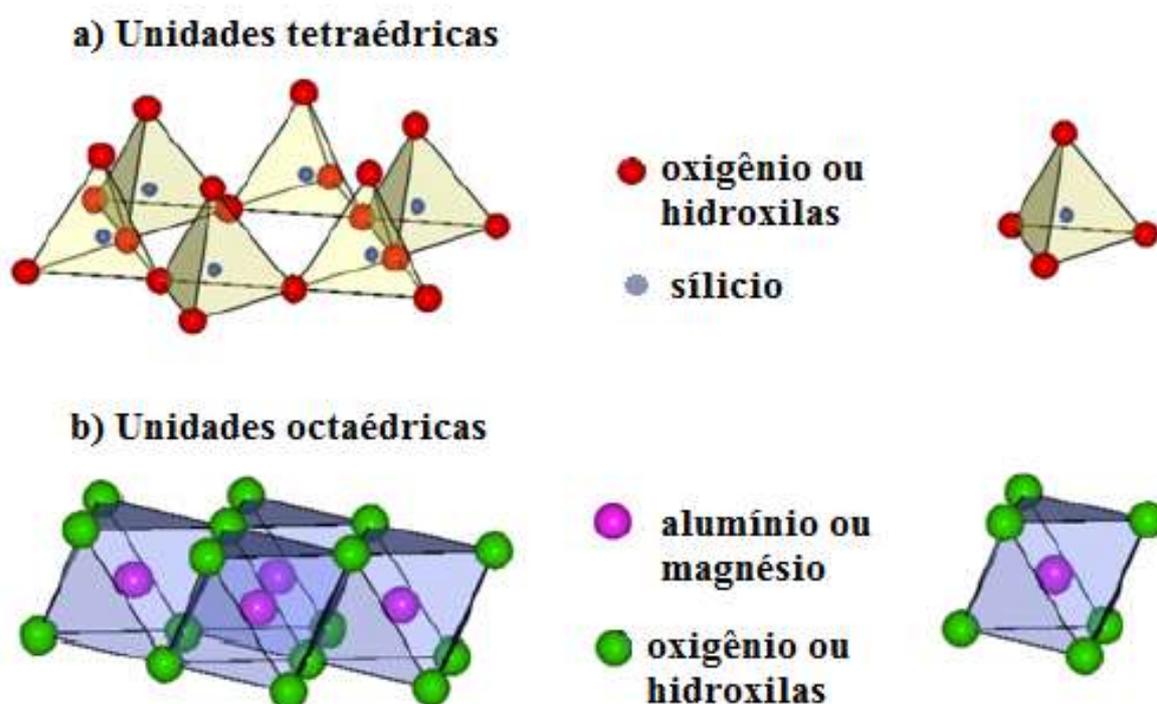


Figura 1 - Estrutura tetraédrica e octaédrica dos filossilicatos - (a) Grupo tetraédrico; (b) Grupo octaédrico.

Fonte: Adaptado de Avelino, 2013.

A união dessas camadas pode formar estruturas do tipo 1:1, onde os hidróxidos metálicos que tem valências livres ligam-se a camada tetraédrica. Ou temos a formação de estruturas do tipo 2:1, onde temos duas camadas tetraédricas em sanduiche com uma camada octaédrica. As junções dessas camadas ocorrem através de oxigênios axiais e grupos hidroxilas (OH) não compartilhados. Observamos os tipos de estruturas na Figura 2. Os cátions

octaédricos mais comumente encontrados nestes tipos de compostos são Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} (BRIGATTI *et al.*, 2013).

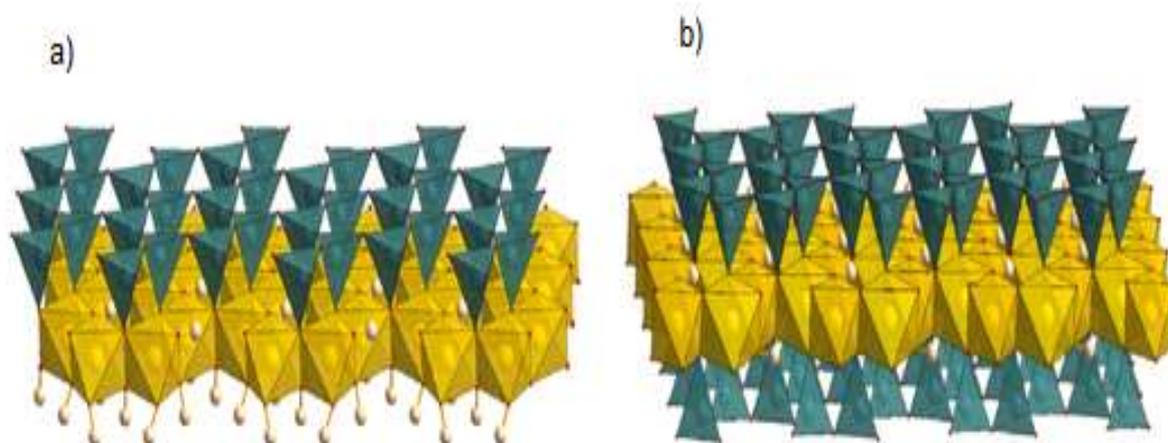


Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos (a) 1:1 e (b) 2:1.

Fonte: Tournassat *et al.*, 2015.

Devido às substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas, os argilominerais naturais podem trocar cátions da região interlamelar com outros cátions presentes em uma solução, portanto sendo bons trocadores catiônicos (BERGAYA *et al.*, 2011).

Dentre as argilas, a bentonita tem atraído grande atenção, sendo bastante investigado nos últimos anos e considerado como “os materiais do século 21”, devido ao baixo custo, abundância e propriedades tornam-se promissoras para o desenvolvimento de novos materiais (BERGAYA e LAGALY, 2013).

2.1.2 Bentonitas

Bentonita é uma terminologia aplicada para argilas que possuem em sua composição minerais do grupo das esmectitas, sendo a montmorillonita, a fase presente em maior quantidade, podendo conter outras fases como feldspato, mica, caulinita e quartzo que dependeram do depósito em que foram formadas (DA PAZ *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2008), possuindo como característica física

muito particular expandir várias vezes o seu volume quando em contato com a água (BRIGATTI *et al.*, 2013).

Do ponto de vista estrutural, as bentonitas são constituídas de camadas tetraédricas e octaédricas empilhadas. Essas camadas se dispõem em estruturas do tipo 1:1, o empilhamento de uma camada tetraédrica e uma octaédrica, e do tipo 2:1, o empilhamento de camadas - aparentando-se a um sanduíche - onde temos uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas.

A capacidade de troca catiônica das bentonitas pode ser proveniente das cargas negativas permanentes, causadas pela substituição isomórfica nas camadas tetraédricas e octaédricas da montmorillonita; ou do pH, causada pela protonação e desprotonação nos sítios laterais (BERGAYA e LAGALY, 2013).

A quantidade de cátions trocáveis por unidade de massa da argila é denominada Capacidade de Troca Catiônica (CTC). As argilas têm a maior concentração de cátions entre camadas, no caso da montmorillonita proveniente da Bahia e da Paraíba foram encontrados os valores de 59 ± 2 $\text{cmol}^{(+)}/\text{Kg}$ e de 187 ± 5 $\text{cmol}^{(+)}/\text{Kg}$, respectivamente (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

O teor do cátion trocável ou Capacidade de Troca Catiônica (CTC) varia na faixa de 80 a 150 $\text{cmol}^{(+)}/\text{Kg}$ na montmorillonita sódica e na faixa de 40 a 70 $\text{cmol}^{(+)}/\text{Kg}$ para montmorillonita cálcica (BERGAYA e LAGALY, 2013). A CTC permite que seja realizada várias modificações químicas nas bentonitas, alterando suas propriedades e conseqüentemente suas aplicações. Os cátions presentes em solução (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) são hidratados.

A reação de troca iônica envolve um processo reversível, na qual um íon (cátion ou ânion) presente em uma solução pode ser trocado por outro íon do sólido (BERGAYA e LAGALY, 2013). A troca entre cátions mostra as seguintes características gerais: é reversível, controlado por difusão, é estequiométrica, e na maior parte dos casos não há seletividade de um cátion em detrimento de outro (BRIGATTI *et al.*, 2013).

A bentonita possui como característica física muito particular expandir várias vezes o seu volume quando em contato com a água, principalmente as bentonitas sódicas (BRIGATTI *et al.*, 2013). O inchamento pode progredir

desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (SILVA e FERREIRA 2008).

Na Figura 3 observamos a expansão da bentonita sódica, que devido possuir íons sódio na sua estrutura apresenta um grau de inchamento alto. Isto ocorre devido o grande raio iônico do sódio, fazendo com que as camadas das argilas se distanciem uma das outras, aumentando a capacidade de absorver água.

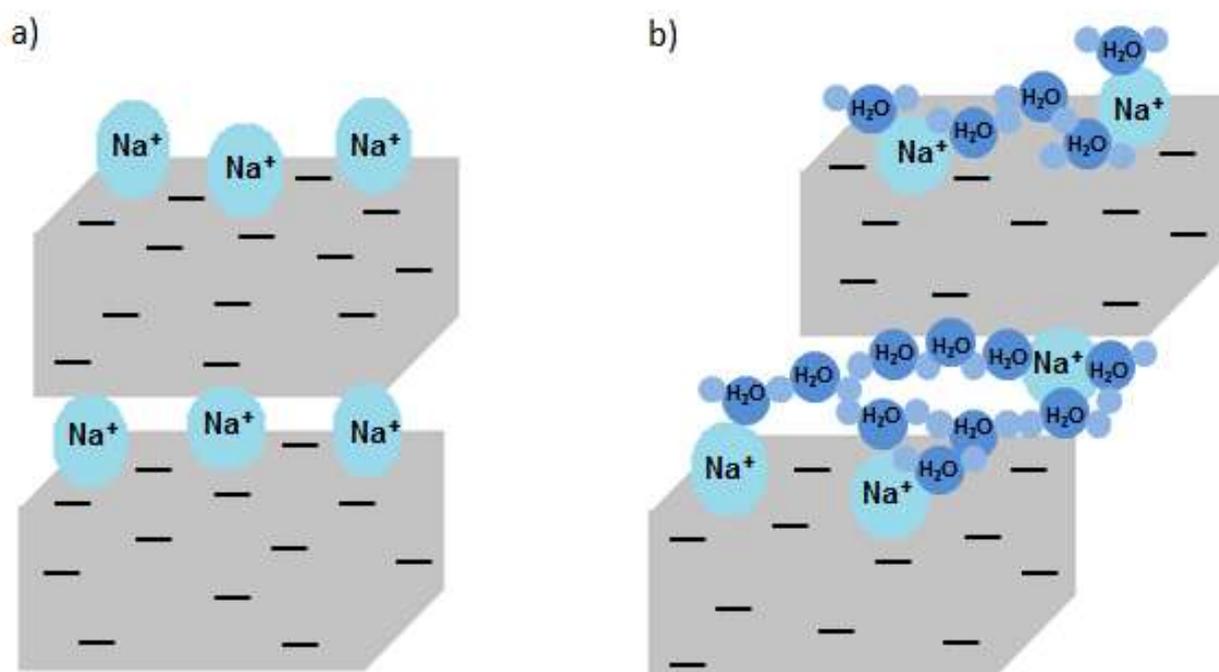


Figura 3 - Expansão da bentonita sódica, a) bentonita sódica, b) bentonita sódica após expansão.

Fonte: Adaptado de Belarbi *et al.*, 2013.

A diferença no inchamento das bentonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Com isso observa-se que quanto maior for a valência maior será a atração entre as placas e menor será a viscosidade resultante da hidratação (PEREIRA, 2014). Isso acontece devido o raio iônico do sódio e do cálcio, quanto maior esse raio

menor quantidade de água consegue ser adsorvida. A Figura 4 mostra essa diferença no espaçamento basal das bentonitas sódica e cálcica.

A produção mundial de bentonita em 2015 foi estimada em 16 Mt, de acordo com os dados do Mineral Commodity Summaries (USGS), que em sua publicação de 2016 (ano base 2015) incluiu a Índia e China nos dados da produção mundial. Segundo último levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM – 2016), as reservas medidas nacionais foram de 51,5 Mt, com as seguintes participações estaduais: Paraná com 30,9% do total, São Paulo 16,7%, Paraíba 45,2% e Bahia 7,3%. Em relação aos valores de reserva medida em 2014 (revisado), houve um aumento de 30% em 2015, esse acréscimo ocorreu, sobretudo em função de novas concessões de lavra outorgadas no ano.

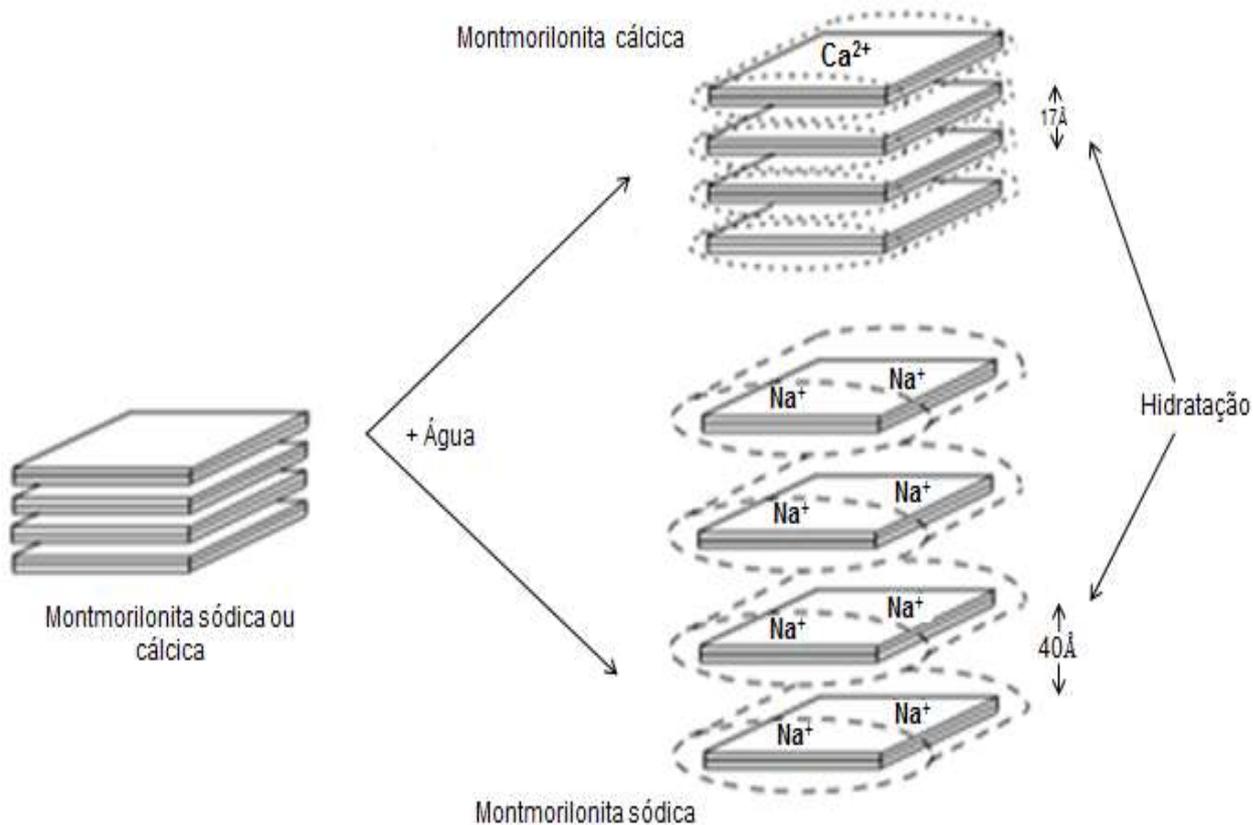


Figura 4 - Estrutura e hidratação da bentonita sódica e cálcica.

Fonte: Adaptado de Shimora, 2012.

De acordo com o DNPM, em 2015, a produção bruta de bentonita no Brasil foi de 517.607 toneladas, o que representou um aumento de 27,7% em

relação a 2014. Os estados produtores foram Paraíba (60,1%) e Bahia (39,9%) com a bentonita ativada, São Paulo (6,1%) e Paraná (3,2%) com a bentonita moída seca.

Para bentonita moída seca, foi informado o uso de 59,2% da produção com as seguintes aplicações: pisos e revestimentos (32,8%), graxas e lubrificantes (17,3%), indústrias de óleos comestíveis (7,4%), ornamentação (1,4%) e ração animal (0,3%). Já a bentonita ativada, a destinação de 96,0% do total da produção foi distribuída para os seguintes usos: pelletização de minério de ferro (47,8%), ração animal (16,7%), fundição (14,5%), outros produtos químicos (12,3%), construção civil (3,1%) e extração e beneficiamento de minerais (1,6%) (BRASIL, 2016).

Os depósitos de bentonita no Brasil são raros, o país importa cerca de 60% da quantidade que consome. Mais de 80% da bentonita brasileira provém de uma única região localizada no distrito de Boa Vista, Paraíba (DA PAZ et al., 2012). Ainda há outras jazidas no estado da Paraíba, localizadas nos municípios de Cubati, Sossego e Pedra Lavrada (MENEZES et al., 2009).

Dessa forma, o termo bentonita é usado para designar um produto com alto teor de esmectitas, designando toda argila bruta que contém pelo menos 50% de esmectita, especialmente o argilomineral montmorillonita, o qual é responsável pelas propriedades e características desse tipo de argila (CHRISTIDIS et al., 2009; BERGAYA et al., 2011)

2.1.3 Montmorillonita

A montmorillonita é um filossilicato de fórmula $(M^+_y \cdot nH_2O) (Al^{+3}_{2-y} Mg^{+2}_y) Si^{+4}_4 O_{10} (OH)_2$, cujo íon Mn^{+n} pode ser cálcio ou sódio. Geralmente as bentonitas sódicas são mais atrativas para a indústria e são mais reportadas na literatura (BRITO, 2018). É um argilomineral do grupo das esmectitas, cujo filossilicato tem estrutura do tipo 2:1 (TOT) composto de duas folhas tetraédricas (T) e uma folha octaédrica (O). A célula unitária apresenta seis sítios octaédricos e oito sítios tetraédricos, em que apenas quatro dos seis sítios octaédricos são ocupados, logo, a mesma é classificada como dioctaédrica (BRIGATTI et al., 2013).

Os cátions octaédricos mais comumente encontrados na montmorillonita são Mg^{2+} , Al^{+3} , Fe^{+2} e Fe^{+3} e a ocorrência de substituições isomórficas de íons de carga distinta na rede do octaedro faz com que as camadas não sejam eletricamente neutras, ou seja, apresentam um excesso de cargas negativas na lamela e essas cargas são neutralizadas por cátions trocáveis hidratados localizados na região interlamelar (BERGAYA *et al.*, 2011; BRIGATTI *et al.*, 2013).

As propriedades e características já citadas, a alta disponibilidade e o fato de serem materiais nanométricos são fatores importantes que levam ao grande interesse neste argilomineral (JAYRAJSINH *et al.*, 2017). A estrutura da montmorillonita é apresentada na Figura 5, onde pode ser observada a camada tetraédrica (T) e a octaédrica (O), bem como a representação das moléculas de água de hidratação e dos cátions interlamelares.

Na montmorillonita sódica a espessura da camada hidratada é cerca de 0,25 nm, mas quando o cátion trocável for o cálcio ou magnésio a espessura da camada hidratada é cerca de 0,42 nm a 0,45 nm. Desta forma, o espaçamento basal da montmorillonita sódica é cerca de 1,25 nm e da montmorillonita cálcica é 1,42nm a 1,45nm (SHAMSUDDIN, 2014). Portanto, o tipo de cátion interlamelar é um fator muito importante que afeta a natureza e o comportamento da montmorillonita (LI *et al.*, 2008).

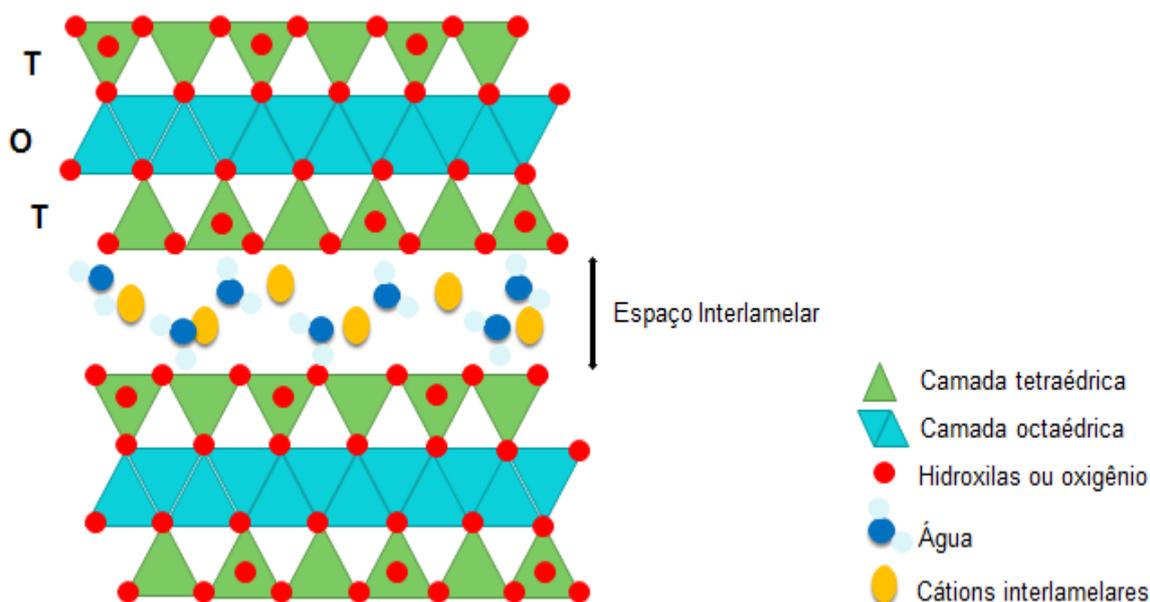


Figura 5 - Estrutura da montmorillonita.

Fonte: Adaptado de Zhu *et al.*, 2015.

Com relação à microestrutura cada partícula lamelar de bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura, sendo considerado por isso um material nano particulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm , observa-se na Figura 6.

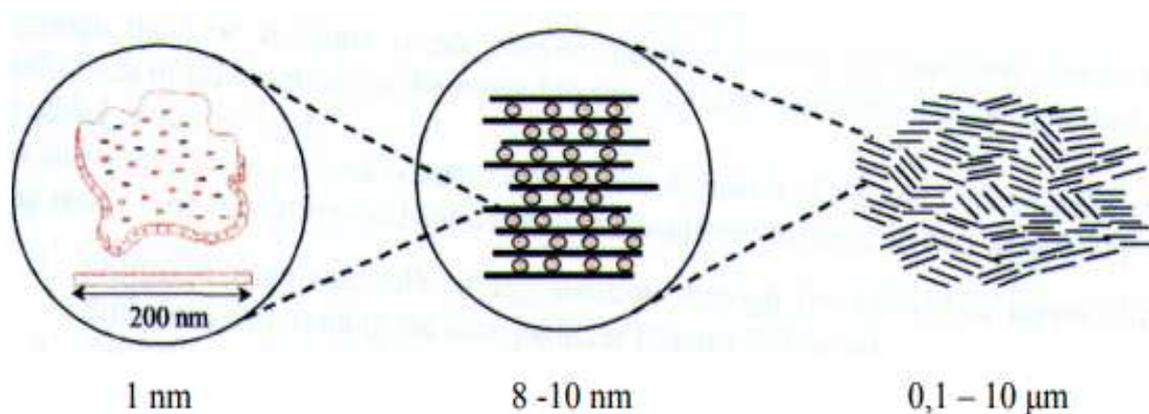


Figura 6 - Microestrutura da montmorillonita.

Fonte: Lira, 2004.

Quando a concentração das partículas da dispersão de montmorillonita sódica é alta, as camadas de silicatos ou partículas podem sofrer atração face-face, aresta-aresta ou face-aresta.

2.2 Propriedades Coloidais do sistema Água – Bentonita

Uma suspensão coloidal pode ser definida como uma dispersão de uma fase sólida, formada de partículas com dimensões no intervalo de 1 μm a 1 nm, em um meio líquido contínuo. As dispersões de argila são definidas como hidrofóbicas, e formam sistemas bifásicos, onde a fase sólida é insolúvel no líquido dispersante (RODRIGUES NETO, 1999).

Ocorrerá a separação de fases somente quando os aglomerados atingirem um tamanho grande, e assim sedimentarem. A separação de fases acontece de forma praticamente instantânea, ocorre principalmente para

soluções com alta concentração de sólidos, onde a fase sólida forma uma estrutura tridimensional e/ou independente que retém a fase líquida no seu interior. Em suspensões, como esta última, desestabilizadas onde as partículas tendem a formar agregados, define-se a suspensão como floculada. Por outro lado, suspensões podem ter estabilidade, quando se instauram uma barreira magnética que impede a aglomeração de suas partículas. Numa solução estável, há uma distribuição aleatória de partículas na fase líquida, que quando atuam de forma individual, definem a suspensão como defloculada (DELAVI, 2011).

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

Além da interação do tipo face-aresta, existem ainda, segundo Santos (1992), três formas de interações entre duas partículas coloidais de argilominerais, as interações entre as faces maiores; as interações entre as faces menores; e as interações face maior-face menor, observar a figura 7.

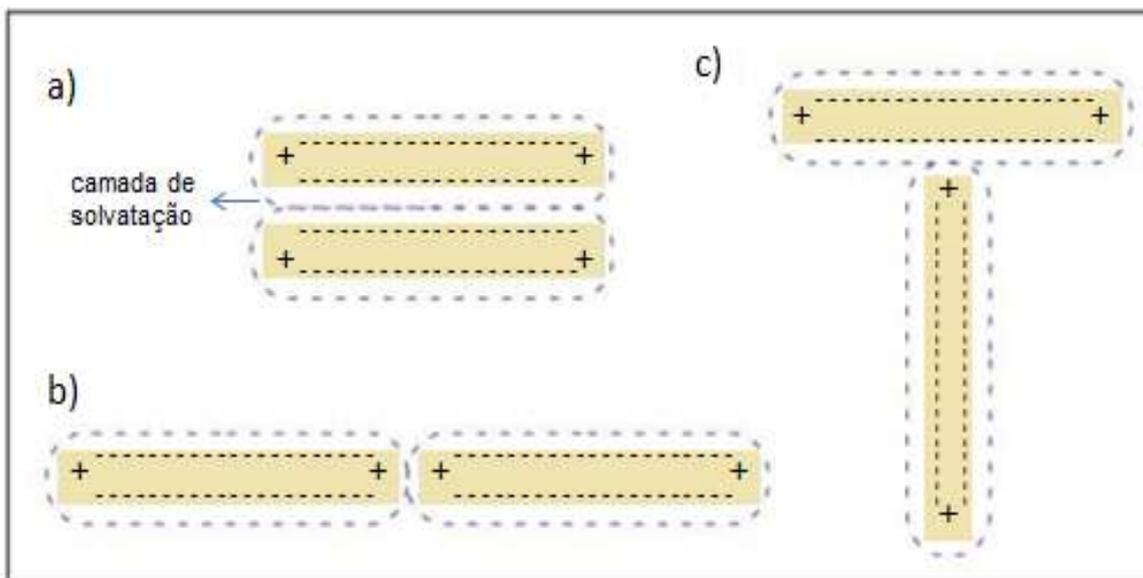


Figura 7 - Interações entre a montmorilonita em meio aquoso a) interação face-face, b) interação aresta-aresta, c) interação face-aresta.

Fonte: Adaptado de Shimora, 2012

Como uma partícula possui uma morfologia lamelar, têm-se duas regiões com comportamento diferenciado quanto à carga superficial. A face plana da partícula possui carga superficial sempre negativa, proveniente das substituições isomórficas da estrutura do argilomineral. Já nas arestas, têm-se uma superfície de aluminossilicatos fraturada, onde a carga superficial é fortemente dependente do pH da suspensão.

A partir dessas interações os polifosfatos em contato com o sistema pode fazer com que essas interações sejam modificadas e formadas diversas interações em um mesmo sistema.

2.3 Sistema Argila-Polifosfato

Fosfatos podem ser definidos como compostos que contêm ligações do fósforo com o oxigênio (P-O). Nos fosfatos normalmente estão presentes apenas ligações deste tipo. Porém, nos fosfatos substituídos alguns oxigênios são substituídos por átomos ou grupos (MOTTA, 2018).

Nos grupo fosfato, os átomos de fósforo se ligam a quatro átomos de oxigênio formando um tetraedro. Os átomos de fósforo ocupam a posição central no interior do tetraedro e cada vértice corresponde à posição de um átomo de oxigênio. Cada átomo de oxigênio está ligado a outros átomos de fósforo através de uma dupla ligação, o fósforo possui valência +5. Desta forma, apenas os outros três átomos de oxigênios estão disponíveis para formar ligações entre os demais tetraedros, formando estruturas planares (MOTTA, 2018).

Os polifosfatos podem afetar as interações entre partículas coloidais por diversos mecanismos, principalmente as interações do tipo ponte. Alguns processos acontecem com o sistema argila-polifosfato, como a mistura total do polímero com a suspensão; rearranjo dos polímeros adsorvidos para uma conformação mais plana; colisões entre partículas desestabilizantes para gerar agregados e quebra dos agregados, onde tais processos ocorrem de forma concorrentes (MOTTA, 2018).

De acordo com Van Olphen (1977) os defloculantes são adsorvidos nas arestas das argilas, onde esses defloculantes são as moléculas de fosfato

complexas, ligando-se com os átomos de alumínio com carga positiva exposta, por mecanismo de simples troca, como mostra a Figura 9. Já Ganley (2017) utilizando o pirofosfato afirma que a adsorção não pode ocorrer na face, devido às cargas negativas existentes.

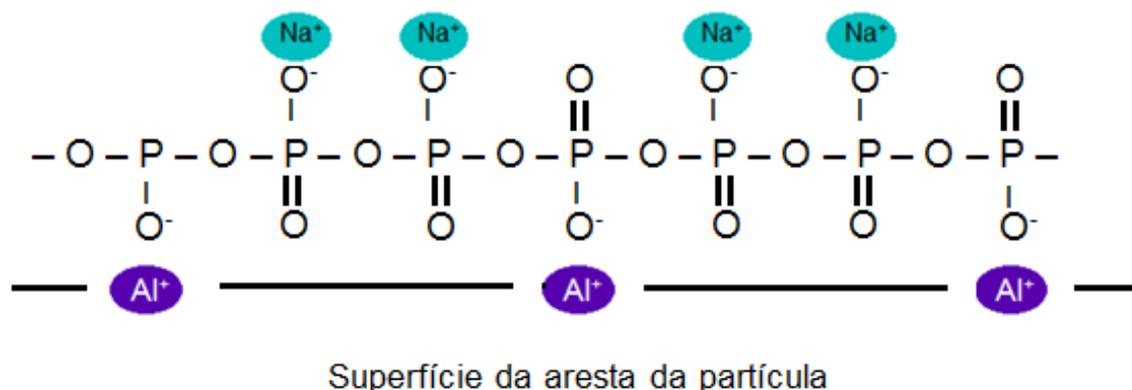


Figura 8 - Representação da adsorção da molécula de polifosfato na aresta do cristal de argila por ligação com átomos expostos de alumínio.

Fonte: Adaptado de Van Olphen, 1977.

As partículas coloidais de argila permanecem indefinidamente em suspensão, devido o seu tamanho extremamente pequeno. Somente quando as partículas coloidais de argila se aglomeram em tamanhos maiores é que terão taxas de sedimentação finitas. Quando dispersas em água, estas não se aglomeram devido à interferência das duplas camadas altamente difusas.

A influência de alguns grupos fosfatos são extremamente fortes na sedimentação da suspensão de argila, onde em altas concentrações de bentonita ocorre redução na defloculação com hidrogenofosfatos de sódio, já com o fosfato de sódio ocorre um menor efeito dessa defloculação (LAGALY, 2013). Entretanto, a avaliação da taxa de sedimentação, que está associada a diferentes tipos de interação de argilas com sistemas de polifosfato são desenvolvidas por técnicas caras, demoradas e com necessidade de pessoal altamente qualificado. Sendo assim, técnicas analíticas alternativas atendem a uma demanda crescente por estudo de cinética de sedimentação com a espectroscopia na região do infravermelho próximo.

2.4 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia no infravermelho se encontra fundamentada no fenômeno da absorção da radiação eletromagnética na região de 700 nm a 50.000 nm por espécies químicas, ocasionando transições de energias vibracional e/ou rotacional (SKOOG *et al.*, 2002; MELO, 2013).

O intervalo de comprimentos de onda na região do infravermelho podem ser divididas em três sub-regiões, denominadas infravermelho próximas (NIR, do inglês, “Near InfraRed”), infravermelho médio (MIR, do inglês, “Mid infrared”) e infravermelho distante (FIR, do inglês, “Far InfraRed”) (Tabela 1) (SKOOG *et al.*, 2002; MELO, 2013).

Tabela 1 - Subregiões espectrais no infravermelho.

Região	Número de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)
Próximo (NIR)	12800 – 4000	700 – 2500
Médio (MIR)	4000 – 200	2500 – 15000
Distante (FIR)	200 – 10	15000 – 50000

A espectroscopia NIR próximo permite que elétrons sofram variação de energia para estados vibracionais mais energéticos, mas não para transição eletrônica de orbitais. Como fenômenos vibracionais são característicos de tipos distintos de ligações químicas é possível que se obtenha informações qualitativas e/ou quantitativas sobre as espécies químicas presentes, uma vez que pode haver alterações nos momentos de dipolo das moléculas em questão (BURNS e CIURCZAK, 2008; MELO, 2013).

Os espectros NIR são decorrentes de sobretons e bandas de combinação das transições vibracionais fundamentais de ligações de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre com o hidrogênio, obtendo espectros naturalmente largos e sobrepostos, sem atribuição precisa de picos e bandas. Apesar disto, como as medidas são relativamente rápidas, baratas, sem necessidade de uso de analistas experientes e na maioria dos casos não invasivas e não destrutivas, é uma alternativa para identificação da

presença/ausência de moléculas (LIMA *et al.*, 2009; MANTANUS *et al.*, 2009; MUÑIZ *et al.*, 2012; DE SOUZA *et al.*, 2013).

A aplicação do NIR vai desde a indústria alimentícia, indústria têxtil, segmento farmacêutico, ramo do agrícola, setor petroquímico e em diversos outros (MELO, 2013). Entretanto, apesar da gama alta de possibilidades de aplicação da espectroscopia NIR, a interpretação dos espectros é complexa, pois as bandas possuem baixa intensidade e representam uma diversidade de interações da radiação com a matéria. Neste sentido, para o tratamento dos dados obtidos em espectroscopia NIR necessita de tratamento quimiométrico.

2.5 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a ciência que utiliza, de forma conjunta, os métodos matemáticos, estatísticos e informáticos, para planejar ou selecionar experimentos buscando a condição ótima e extrair informação química qualificada a partir da construção de modelos matemáticos (WOLD, 1988). Para a Sociedade Internacional de Quimiometria (ICS, do inglês “International Chemometrics Society”) é a disciplina da Química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para planejar e selecionar experimentos de forma otimizada e extrair o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos.

A quimiometria pode ser dividida nas seguintes áreas: planejamento e otimização de experimentos, calibração multivariada, modelagem de processos multivariados, métodos de inteligência artificial e reconhecimento e classificação de padrões (SIMÕES, 2008). Este último é uma ferramenta extremamente importante para, na condição de sistemas químicos complexos, poder reconhecer similitudes e dissimilitudes entre amostras, tratando uma grande quantidade de dados.

2.5.1 Reconhecimento de Padrões

As semelhanças e diferenças entre amostras, utilizando o espectro eletromagnético, em seus aspectos macroscópicos permitem aos analistas identificarem o desenvolvimento de processos (reações que geram cor ou

amadurecimento de frutas, por exemplo), reconhecerem características distintas (cores que indicam a presença ou ausência de substâncias, por exemplo), dentre outros. Entretanto, quando as características investigadas têm variações imperceptíveis aos olhos ou não são detectadas por estarem fora da região do espectro eletromagnético visível (400 a 700 nm), ensejam que medidas sejam desenvolvidas. Por outro lado, estas medidas, normalmente, são em quantidade de dados grande, o que inviabiliza interpretação direta nos dados, requerendo ferramentas quimiométricas para consecução dos objetivos.

As técnicas de Reconhecimento de Padrões podem ser utilizadas, pois se baseiam na comparação entre amostras das amostras em termos das medidas, neste caso, espectrais. Esta separação se dá pelo uso, técnicas supervisionadas, ou não, técnicas não supervisionadas, de informações a priori de definição de grupos existentes na construção do modelo quimiométrico (BRERETON, 2010).

2.5.2 Técnicas de Reconhecimento de Padrões não Supervisionada

Este conjunto de técnicas de reconhecimento de padrões não é utilizada informação prévia sobre as amostras, em termos de grupos existentes. Essas técnicas, portanto, utilizam de cálculos matemáticos e estatísticos para poderem ser observados agrupamentos naturais. Dentre as técnicas mais utilizadas são encontrada Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA, do inglês “Hierarchical Cluster Analysis”) e Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês “Principal Component Analysis”) (BRERETON, 2010).

2.5.3 Análises de agrupamentos hierárquicos (HCA)

A utilização da técnica HCA é feita com o objetivo de investigar as relações existentes dentro de um conjunto multivariado onde nenhuma caracterização é conhecida. Ela pode ser de dois tipos: aglomerativa ou divisiva (MELO JÚNIOR, 2007; BRERETON, 2010).

De acordo com Brereton (2010) o primeiro tipo de agrupamento, cada amostra é considerada inicialmente um grupo e, de acordo com suas semelhanças, elas vão sendo agrupadas em subgrupos, até que todas elas formem um único grupo. Na técnica divisiva ocorre o contrário. Todas as amostras constituem um único grupo que será dividido em subgrupos, também de acordo com as similaridades entre as mesmas, até que cada amostra forme um único grupo.

Na técnica aglomerativa não supervisionada que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma. Por meio do dendrograma é possível visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e/ou variáveis (BRERETON, 2010).

A construção desses dendrogramas é feita com base na proximidade que existe entre as amostras no espaço. Isso é feito calculando-se a distância entre todas as amostras (agrupamentos) do conjunto, em pares, e então definindo uma matriz de similaridade cujos elementos são os chamados índices de similaridade que variam entre zero e um. Um índice alto indica uma distância pequena entre dois agrupamentos e, portanto, uma alta similaridade. A cada passo, os dois grupos mais similares vão se juntando e o processo vai se repetindo até que forme um único agrupamento (WOLD, 1988).

A escolha da proximidade entre dois agrupamentos pode ser feita basicamente por três métodos: do vizinho mais próximo, do vizinho mais distante ou pela média (que pode ser calculada de várias maneiras) e a mais simples medida de similaridade entre pontos num conjunto de dados é sua distância Euclidiana (BRERETON, 2010).

2.5.4 Análise por componentes principais (PCA)

A PCA é uma das ferramentas da quimiometria que têm como objetivo projetar dados originais de grande dimensão espacial para menores dimensões, permitindo que as informações mais importantes possam ser extraídas (BRERETON, 2010). Neste sentido, apresenta resultados de fácil observação dos agrupamentos das amostras que porventura existam,

apresentando visualmente juntas amostras que possuam características semelhantes.

A manipulação matemática se baseia no desdobramento da matriz de dados (neste caso, espectros) originais denominados X , formada por “ m ” linhas (onde m é o número de amostras) e “ n ” colunas (sendo n o número de variáveis), em duas novas matrizes, denominadas matriz de loadings (pesos) e de scores (escores), distribuídos em pequena quantidade de dimensões denominadas de Componentes Principais. Neste sentido, estas Componentes Principais podem considerados como combinações lineares das variações dos espectros (pesos), e os escores representam a contribuição de cada espectro original (BRERETON, 2010). Desta forma, os resultados, gráficos de scores, gráfico de loadings, gráfico de variância explicada, dentre outros, permitem que sejam visualizados facilmente os resultados de agrupamentos das amostras que possuem propriedades semelhantes.

Segundo Brereton (2010), as análises por componentes principais reduzem a dimensionalidade do conjunto de dados original, de maneira que as informações mais importantes ficam concentradas nas primeiras componentes, e por consequência, as de menor relevância vão ficando por último. Dessa forma, as primeiras componentes principais são suficientes para descrever o sistema, possibilitando que o sistema seja facilmente interpretado.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Substâncias químicas

Foram utilizadas as substâncias químicas: bentonita sódica industrializada, fabricante Proquímios; cloreto de sódio, Neon comercial LTDA; Hexametáfosfato de sódio, Aldrich Brasil LTDA; e água recém-destilada, produzida no Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ).

3.2 Equipamentos

As massas das substâncias químicas foram determinadas por Balança Analítica, marca Weblaborsp, modelo M214Ai. Para o tratamento das misturas foi utilizado Banho Ultrassônico, marca Fisher Instruments, modelo 15337426. As análises espectrais na região do infravermelho foram conduzidas em Espectrofotômetro de Absorção Molecular Lambda 750, Perkin Elmer, detector de PbS, lâmpada de filamento de Tungstênio como fonte de radiação.

3.3 Amostras

As amostras que contêm argila seguiram o procedimento a seguir. Inicialmente, 0,1000 g de bentonita sódica foi colocada em tubo de ensaio e adicionada 9,9 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram colocadas em banho de ultrassom por 60 minutos, temperatura ambiente e agitação de 40 KHz de frequência e descansaram por 24 horas, para expansão da bentonita.

Após o repouso, as amostras foram colocadas em banho de ultrassom novamente, nas mesmas condições indicadas anteriormente e adicionou-se o polifosfato, seguida da solução salina. Em seguida, foram levadas em banho de ultrassom por 10 minutos e condições estabelecidas para contato efetivo da argila com as demais substâncias adicionadas.

Foram utilizadas soluções de polifosfato em quatro concentrações: 0,03 mol/L, 0,06 mol/L, 0,4 mol/L e 0,6 mol/L. As soluções de cloreto de sódio foram de 10^{-1} mol/L e 10^{-3} mol/L.



Figura 9 – Esquema utilizado para preparação e leitura das amostras.

Foram preparadas 81 amostras produzidas em triplicatas, e lidas de forma aleatória no espectrofotômetro, sendo distribuídas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Conjunto de amostras.

Nomenclatura	Quantidade	Composição
A	3	Argila
AP	12	Argila – Polifosfato
AS	6	Argila-Sal
APS	24	Argila-Polifosfato-Sal
OS	24	Polifosfato-Sal
P	12	Polifosfato

3.4 Aquisição dos espectros e softwares empregados

Os espectros das amostras foram obtidos em triplicata, com faixa espectral na região de 750 a 2500 nm, resolução de 1nm, cubeta de quartzo de 10 mL e água como branco.

Os dados foram pré-processados utilizando o programa computacional freeware toolbox Multivariate Data Handling (desenvolvido por Adriano de Araújo Gomes - UFRGS), construído em plataforma MatLab. Foram utilizados os pré-processamentos ajuste de linha de base, média móvel, Correção de Espalhamento Multiplicativo (MSC, do inglês “Multiplicative Scattering Correction”), Variação Normal Padrão (SNV, do inglês “Standard Normal Variate”) e derivação por Savitzky-Golay.

A HCA foi construída no programa computacional Statistica 9.0 e PCA em The Unscrambler 9.8.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

Partindo dos espectros foi gerada matriz com 81 linhas e 600 colunas gerando um total de 52200 valores. Realizou-se a classificação das amostras em três agrupamentos de acordo com, a quantidade de polifosfato, a quantidade de polifosfato e sal e quantidade de polifosfato e sal na presença/ausência de argila. Os resultados foram analisados utilizando o método da PCA e HCA, para comparar os resultados obtidos. A faixa de trabalho foi de 750 a 1350 nm.

Os espectros NIR estão apresentados na Figura 10 abaixo.

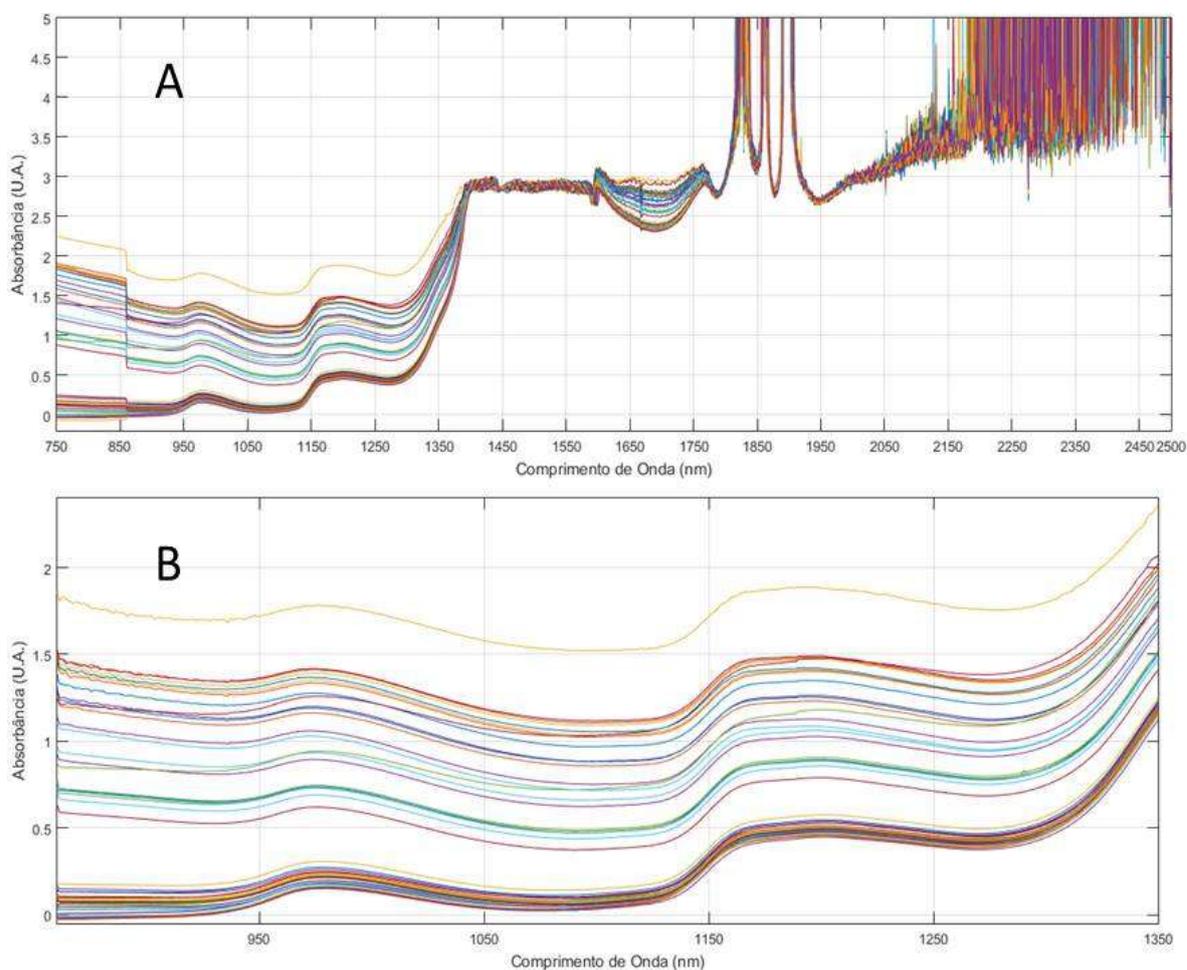


Figura 10 - Espectro NIR: a) 750 a 2500 nm e b) 860 a 1350 nm.

Observa-se na figura 10a todos os espectros das 81 amostras variando de 750 a 2500 nm, observando que entre 1350 e 1450 o sinal dos espectros

estoura. Dessa forma, apenas os espectros com a variação do comprimento de onda de 750 a 1350 foi utilizado para as análises dos pré-processamentos.

Feita a seleção de variáveis a priori, pré-processamentos foram executados, Figura 11, a saber, ajuste de linha de base, média móvel, MSC, SNV e derivação por Savitzky-Golay. Neste último pré-processamento foram utilizados janela de 15 pontos com primeira derivação e variando polinômio (primeira e segunda ordem). Em termos do pré-processamento ajuste da linha de base, ajuste linear e correção de offset foram executadas. Na média móvel foram selecionadas janelas de 15 pontos.

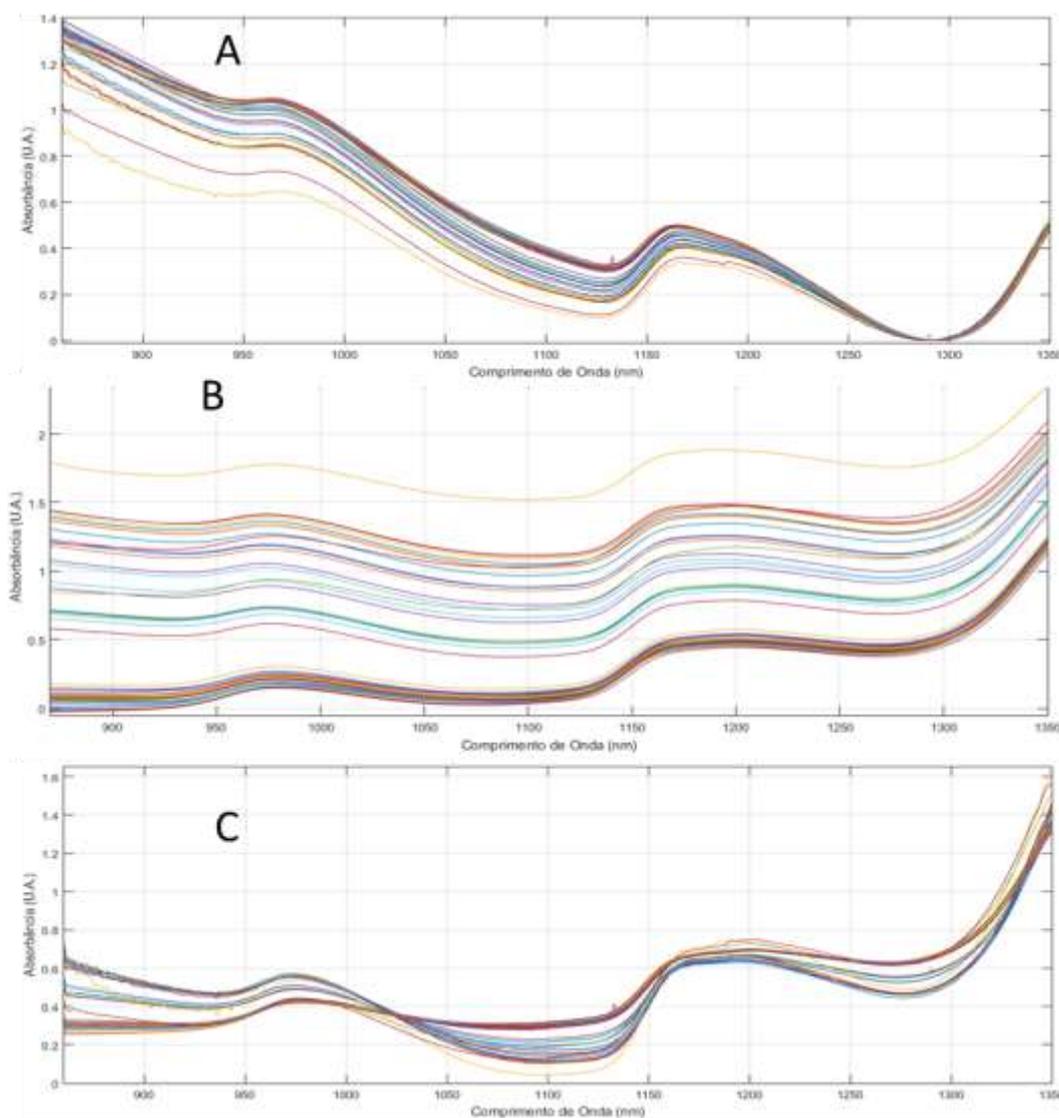


Figura 11 - Pré-processamentos dos dados: a) Correção de linha de base (linear e offset); b) Média móvel com janela de 15 pontos; c) MSC; d) SNV e) Savitzki Golay janela 15 pontos, 1º derivada , polinômio 1º ordem; f) Savitzki Golay janela 15 pontos, 1º derivada , polinômio 2º ordem.

Continuação da Figura 11

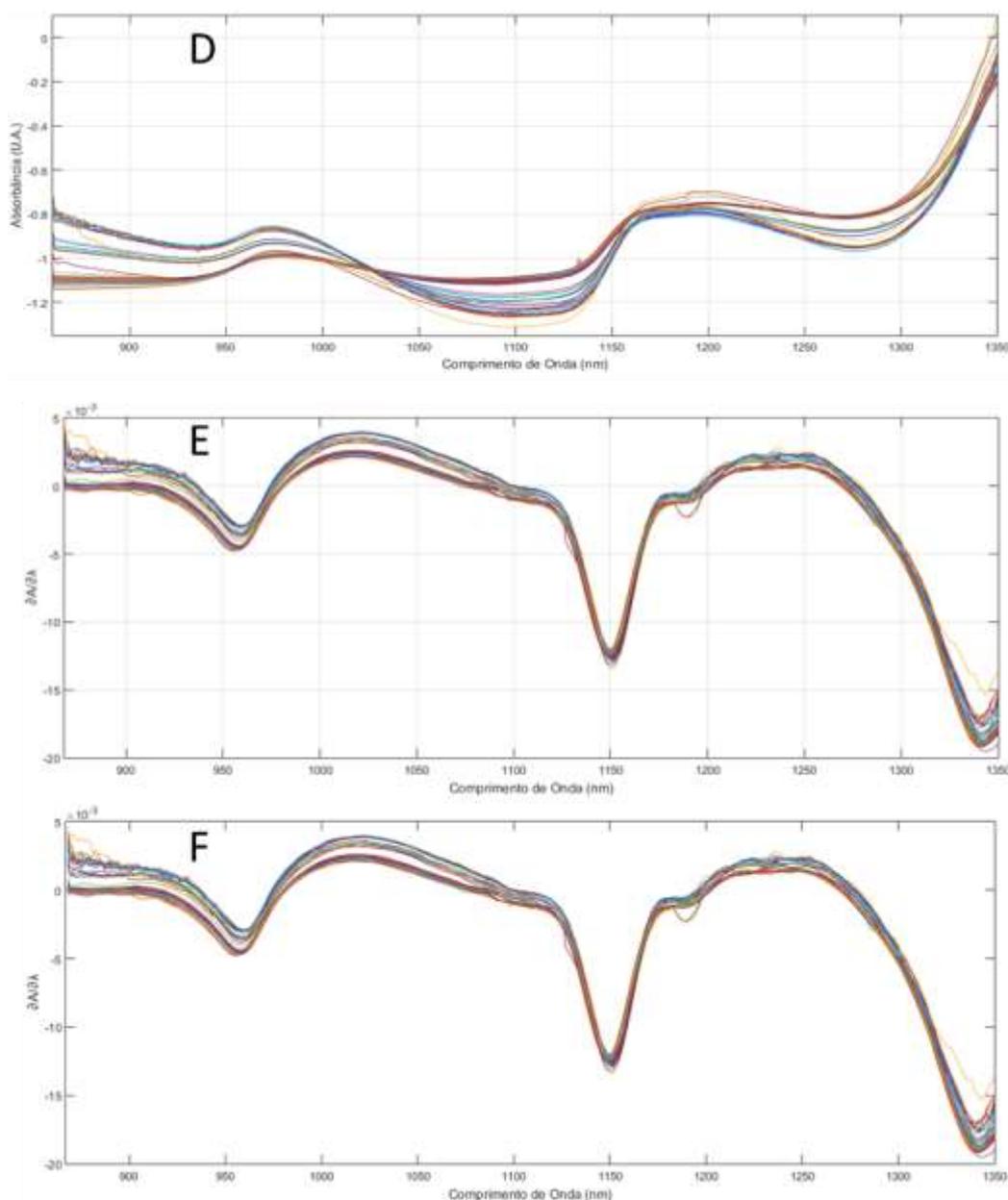


Figura 11 – Pré-processamentos dos dados: a) Correção de linha de base (linear e offset); b) Média móvel com janela de 15 pontos; c) MSC; d) SNV e) SG1 (Savitzki Golay janela 15 pontos, 1º derivada , polinômio 1º ordem) e f) SG2 (Savitzki Golay janela 15 pontos, 1º derivada , polinômio 2º ordem).

Feito o pré-processamento os bancos de dados foram tratados com PCA, para avaliar a formação de agrupamentos. Estes tratados por PCA foram separados em três formas de classificação, avaliando a quantidade de polifosfato, a quantidade de polifosfato e do sal e avaliando a quantidade de polifosfato e de sal de acordo com presença/ausência de argila nas amostras.

Inicia-se com a avaliação de acordo com a quantidade de polifosfato em diferentes concentrações.

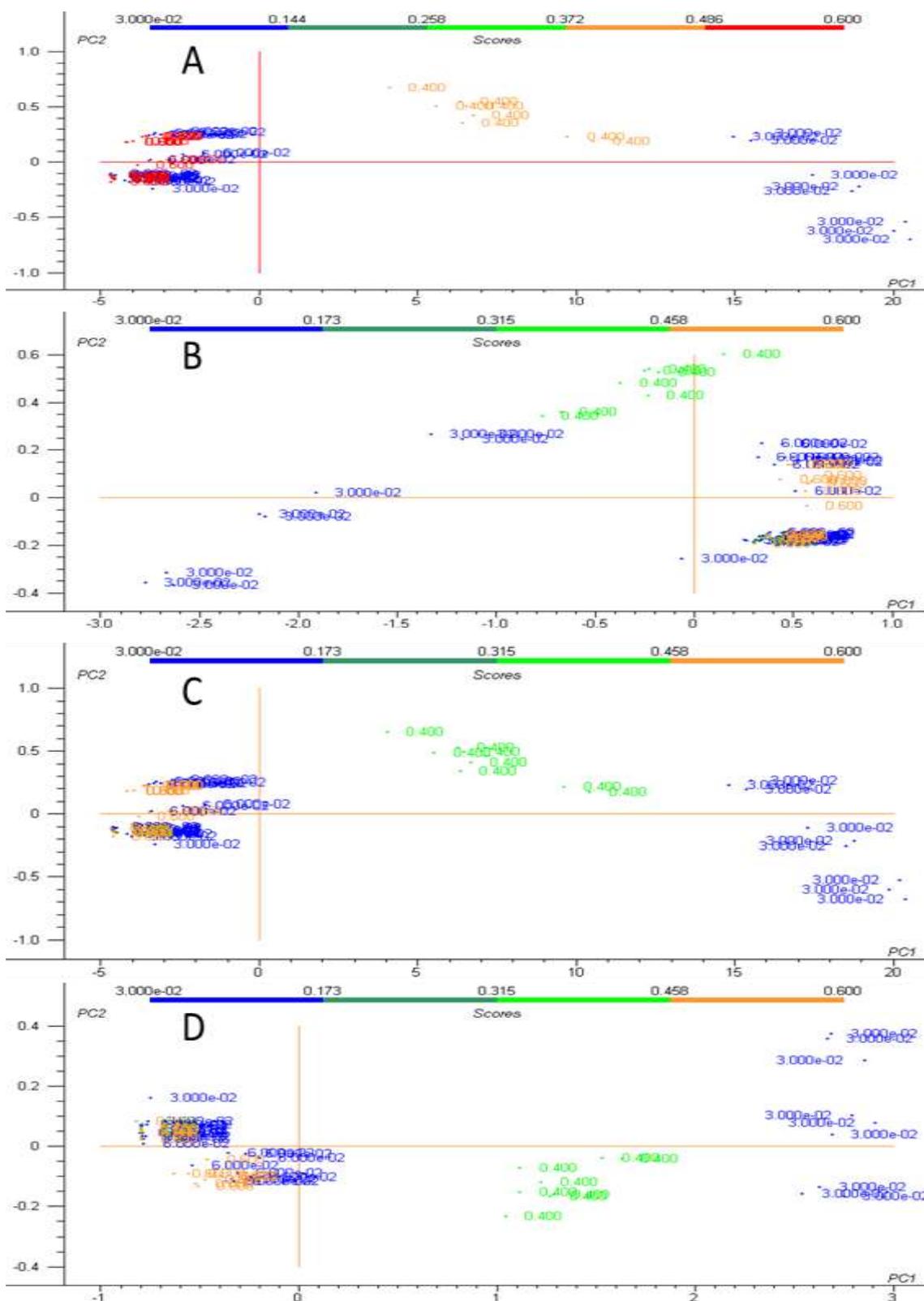


Figura 12 - PCs do agrupamento quantidade de polifosfato a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Continuação Figura 12

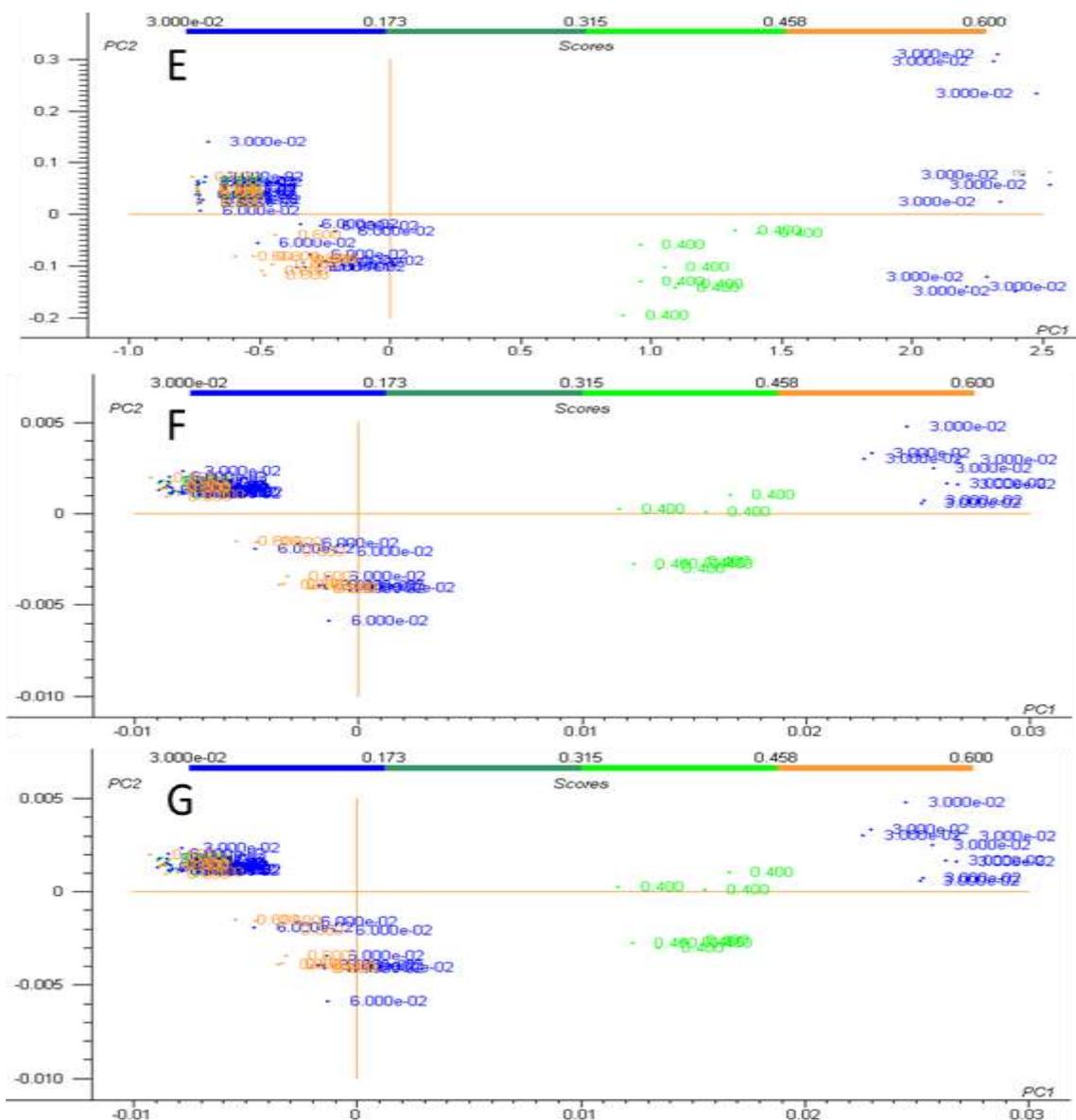


Figura 12 – PCs do a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Observa-se nas PCs da Figura 12 que as concentrações do polifosfato estão bem divididas, estão as amostras com concentrações de 0,03 e 0,06 mol/L no quadrante PC1 e PC2 positivos; e as concentrações 0,4 e 0,6 mol/L no quadrante PC1 negativo, na maioria do pré-processamentos, ocorrendo apenas uma inversão desses quadrantes no MSC e SNV, figura 12 D e E, respectivamente. Na Figura 12B não se observa uma divisão tão nítida das amostras como nas outras PCs.

As amostras estão separadas de formas distintas, observando que temos dois grupos, o grupo com menores concentrações e o grupo com maiores concentrações, isso devido a uma maior estabilidade em menores concentrações. Onde essa estabilidade é gerada principalmente pela adição do polifosfato, que por quimissorção, absorve nas arestas das lamelas da argila, por meio da reação de troca iônica com íons hidroxilas presentes nas arestas da partícula (AlOH_2). Observamos que pode ter ocorrido uma saturação do polifosfato na concentração de 0,6 mol/L, já que as amostras de 0,4 e 0,6 mol/L de polifosfato estão juntas.

O aumento da concentração do polifosfato nas dispersões de bentonita começa a apresentar uma singularidade, apresentando a formação de um único agrupamento.

As amostras a seguir, será analisada considerando o sistema polifosfato e sal presente nas amostras com variação de 0,03; 0,06; 0,4 e 0,6 mol/L e 10-1 e 10-3 mol/L, de polifosfato e sal, respectivamente.

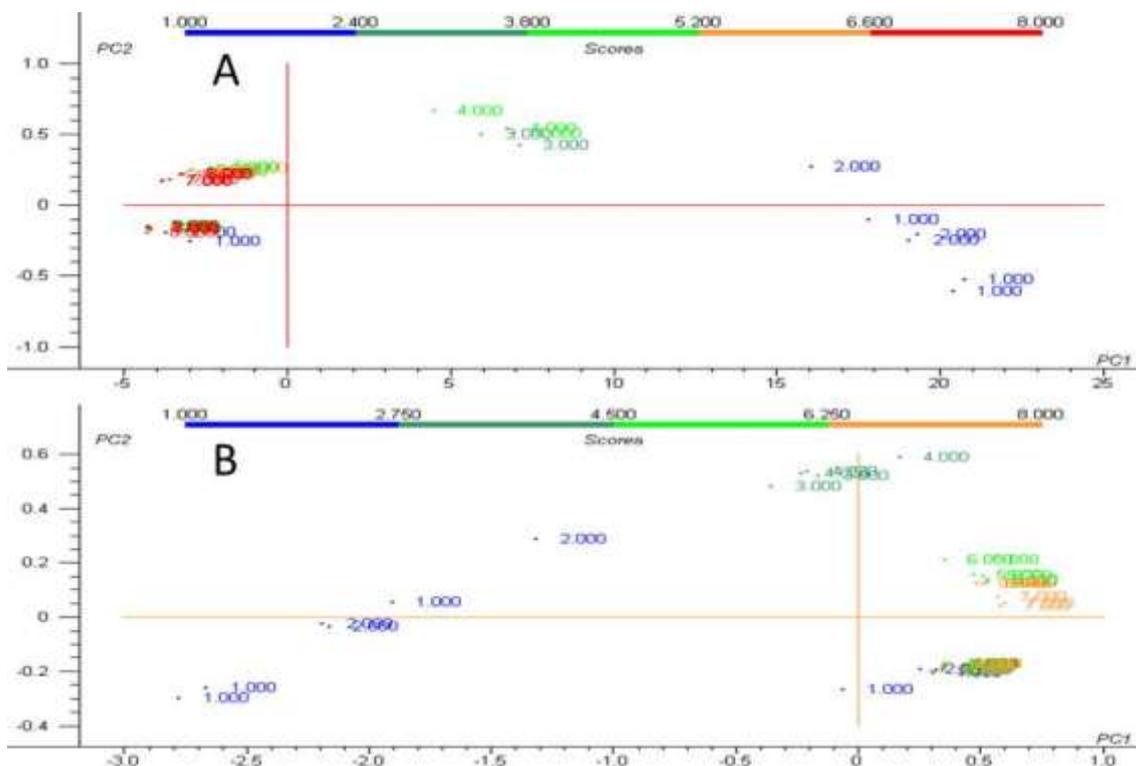


Figura 13 - PCs do agrupamento de acordo com a quantidade de polifosfato e sal a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Continuação Figura 13

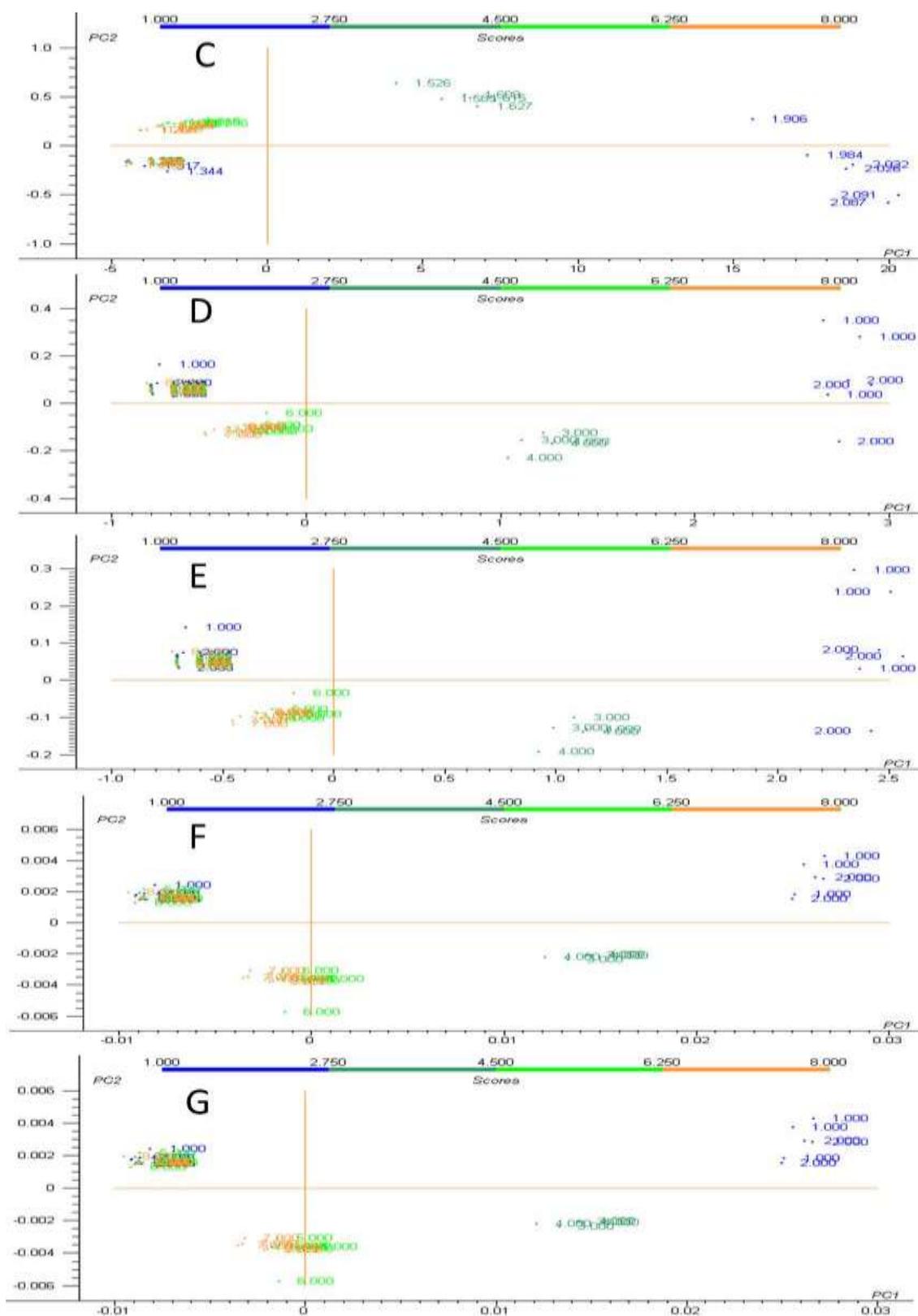


Figura 13 - PCs do agrupamento de acordo com a quantidade de polifosfato e sal a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Na Figura 13 é possível verificar que se consegue separar cada uma das concentrações de polifosfato quando em presença de sal, usou-se apenas uma PC (99,916% de variância explicada) para descrever. Observa-se nas figuras que as maiores concentrações estão no quadrante pc1 negativo e as menores concentrações no quadrante pc1 e pc2 positivo. E que as de menores concentrações encontram-se mais bem divididas do que as outras que estão sobrepostas. Já na figura 13B não se observa uma separação nítida das concentrações do polifosfato na presença do sal.

Nota-se que para baixas concentrações, o sal, NaCl, utilizado não possui efeito estabilizante como é comum ao polifosfato. Na verdade, o que a solução de NaCl exerce é apenas a função de reduzir a dupla camada elétrica das malenas dependendo da concentração de íons de sódio presente (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004). Porém em suspensões com concentrações de 0,1 mol/L a dupla camada elétrica é comprimida de tal forma que se sobrepõem uma com as outras formando agregados orientados face-face, pois esta é a concentração de coagulação crítica no qual limita a possibilidade de formar uma suspensão estável (LAGALY e ZIESMER, 2003).

É possível perceber, na Figura 13A, uma tendência das amostras com maior concentração de sal estar mais altas em PC2 (0,081% de variância explicada) do que com menores concentrações. Há uma mistura das amostras 7 com 8 (concentração mais alta de polifenóis e baixa e alta de sal, indiscriminadamente).

Na figura a seguir observa-se como o sistema se comporta na presença e ausência da argila. O sistema polifosfato e sal na presença/ausência de argila possuem as mesmas concentrações do sistema discutido anteriormente: 0,03; 0,06; 0,4 e 0,6 mol/L concentração do polifosfato e 10^{-1} e 10^{-3} mol/L concentração do sal.

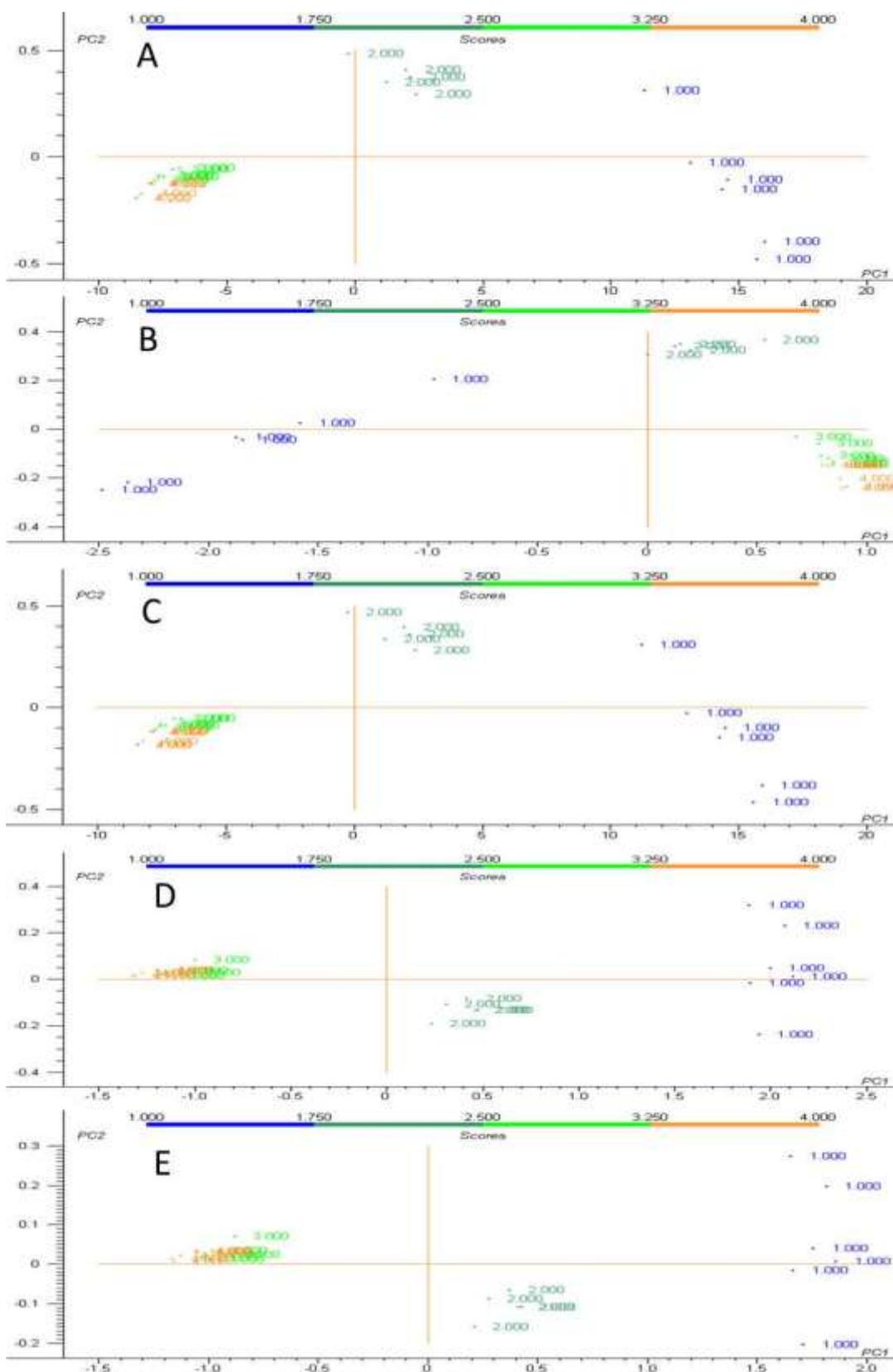


Figura 14 - PCs dos pré-processamentos do agrupamento por quantidade de polifosfato e do sal na presença/ausência de argila a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Continuação da Figura 14

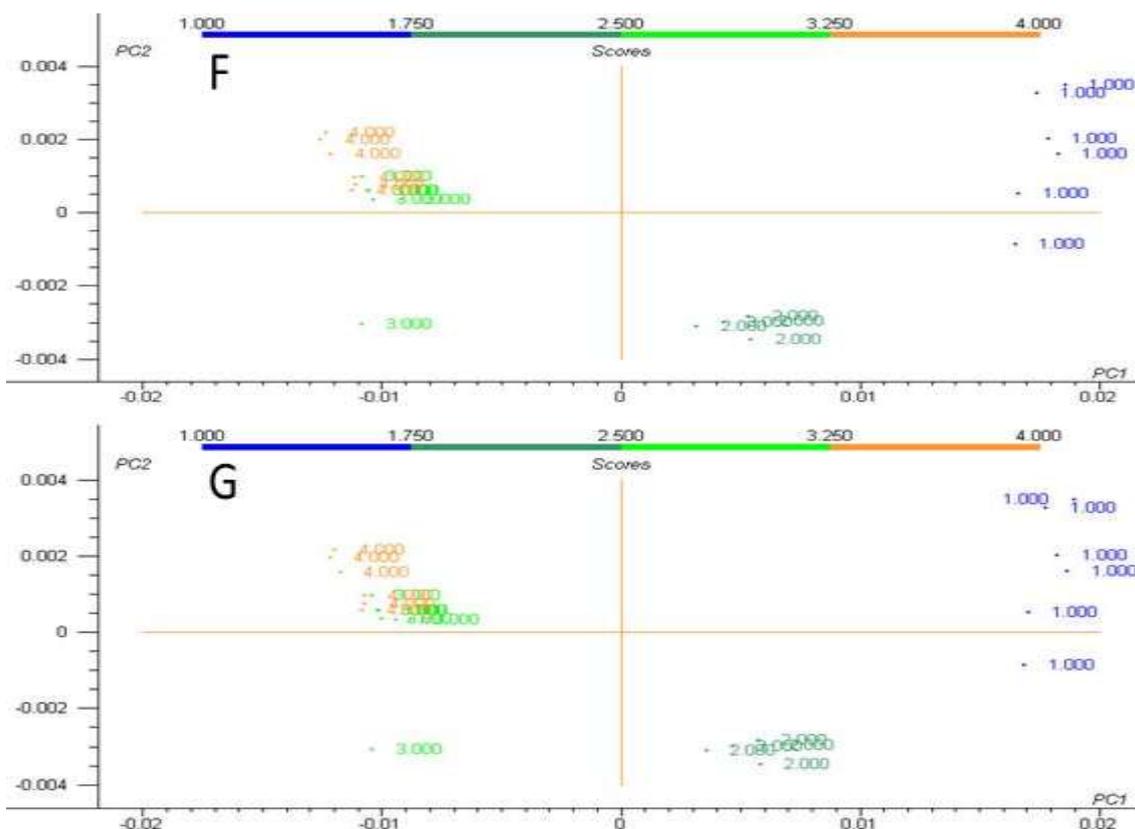


Figura 14 - PCs dos pré-processamentos do agrupamento por quantidade de polifosfato e do sal na presença/ausência de argila a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG1.

As amostras sem argila ficaram no quadrante pc1 negativo e pc2 negativo. Concentrações mais baixas de p (0,03 mol/L) estão isolados, exceto alguns (sem argila). Os segundos mais altos (0,4 mol/L) também estão isolados. Já as amostras com concentração de 0,6 mol/L estão misturadas com as concentrações baixos de 0,06 e todos 0,03 mol/L.

Observa-se, de modo geral, que é possível separar os grupos em com/sem argila (Figura 14a). Sem argila fica em um quadrante bem específico e amostras bem juntas às outras. As demais amostras com argila ficam espaçadas, mas é possível notar que a quantidade de polifosfato distribui as amostras em regiões distintas. Assim, é possível notar que a quantidade de polifosfato altera a argila, mesmo considerando a argila sem estar na solução, o efeito nesta solução é maior ou menor quantidade de polifosfato afeta o espectro.

Acredita-se que essa separação entre os sistemas com e sem argila deve-se ao polifosfato agir como um estabilizante no sistema argila-polifosfato, pois os grupos fosfatos são extremamente fortes, onde em altas concentrações de argila ocorre redução na deflocação, já com o fosfato de sódio ocorre um menor efeito dessa deflocação (LAGALY, 2013).

Análise de acordo com os dendogramas HCA

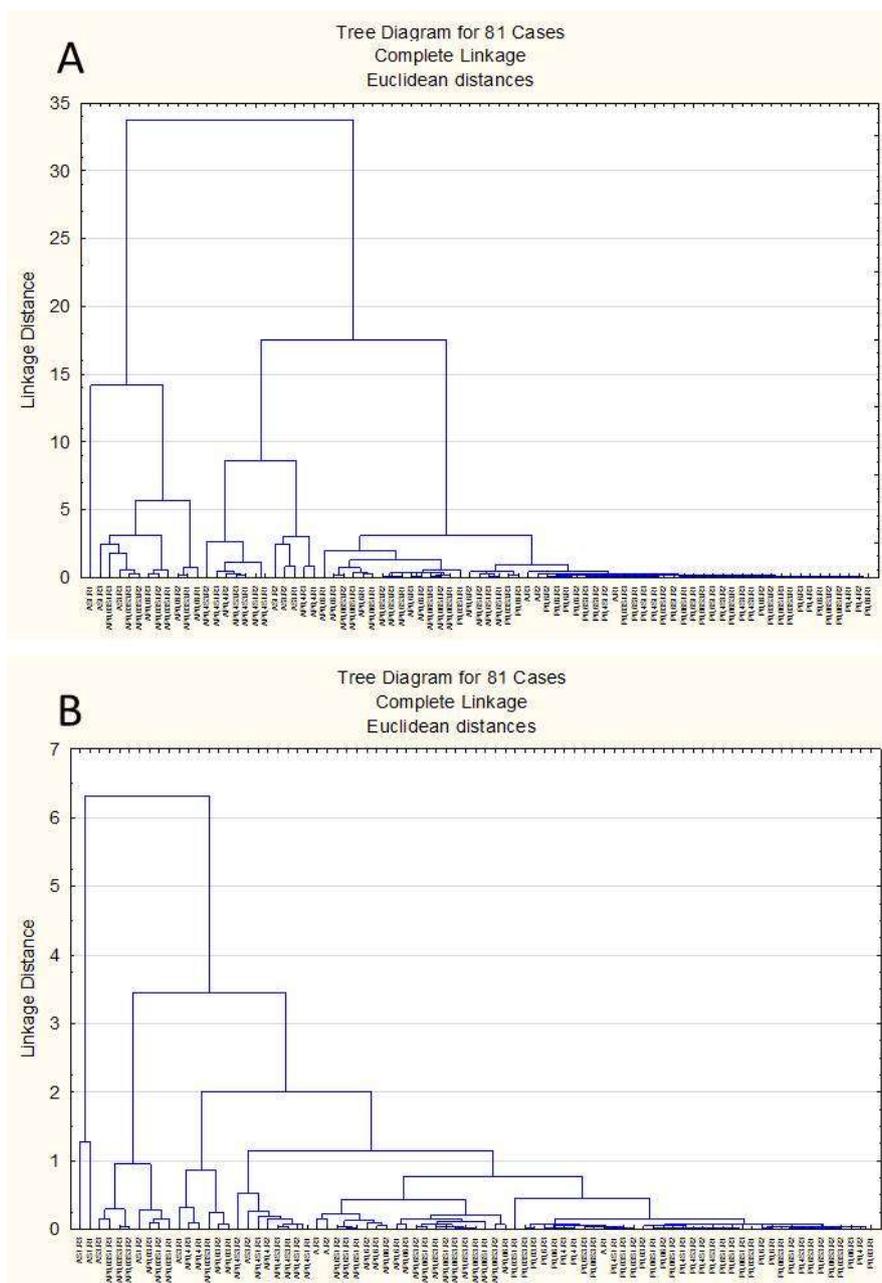


Figura 15 - Dendograma HCA a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG1.

Continuação Figura 15

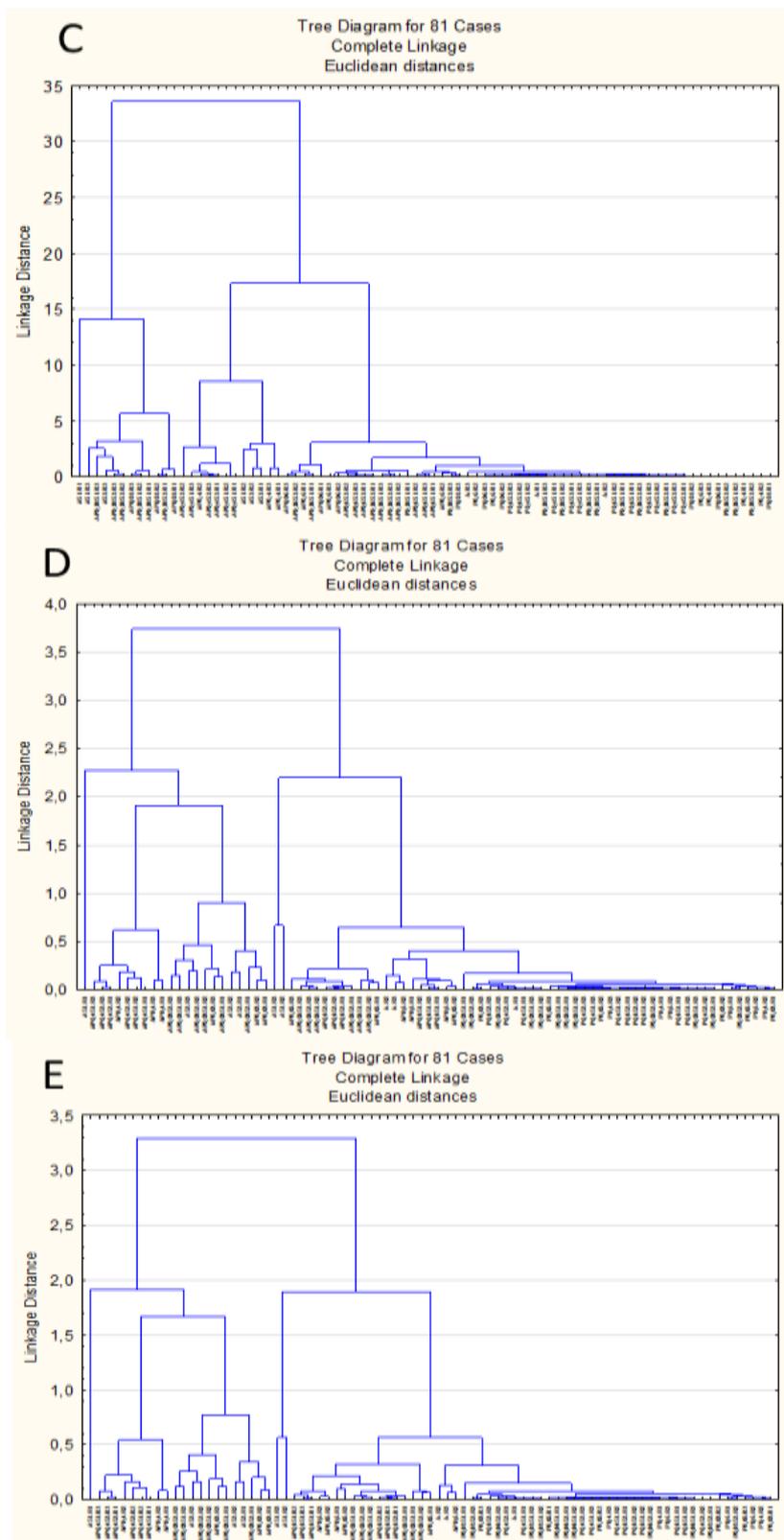


Figura 15 - Dendrograma HCA a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Continuação Figura 15

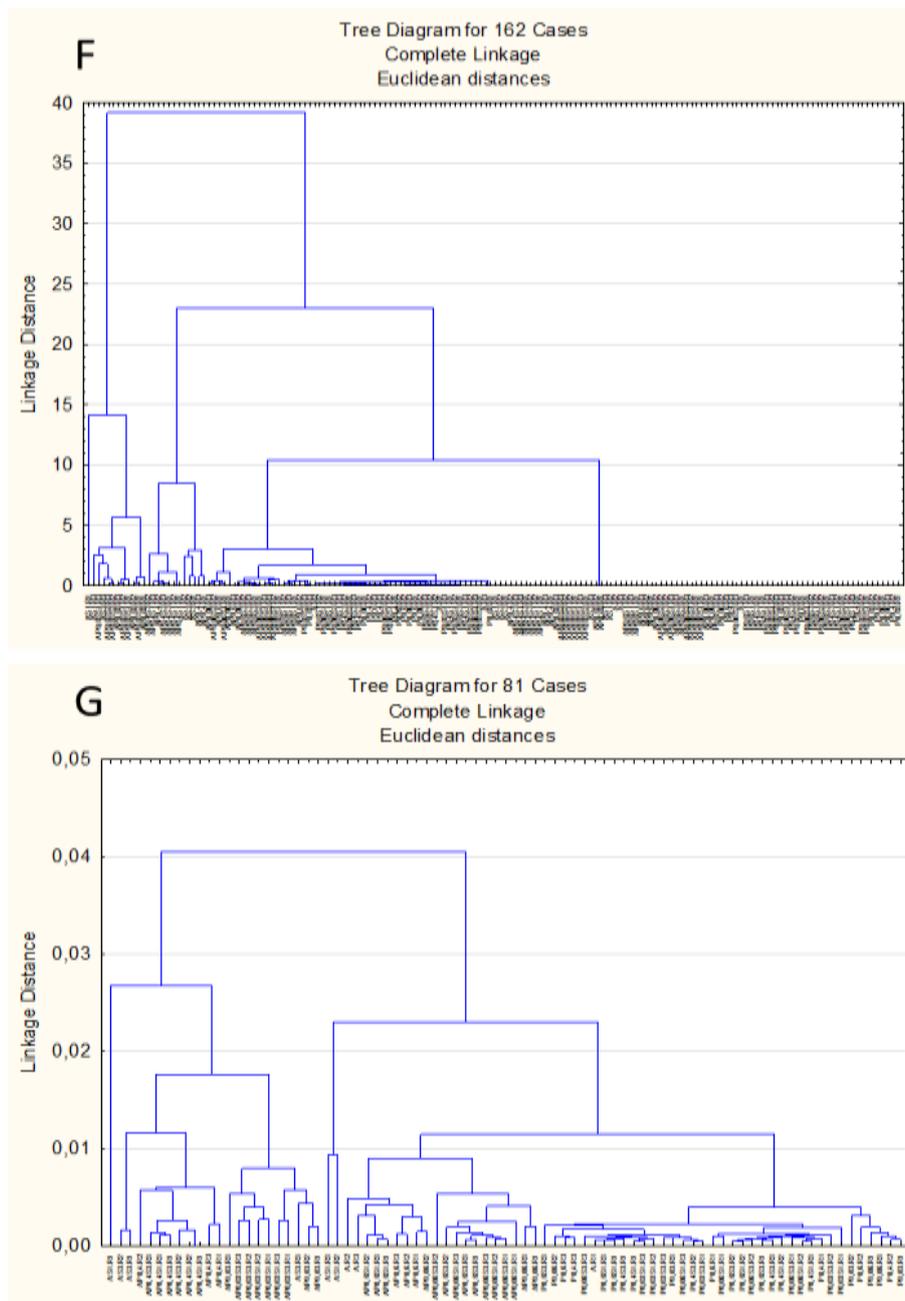


Figura 15 - Dendrograma HCA a) dados brutos, b) linha de base, c) média móvel, d) MSC, e) SNV, f) SG1 e g) SG2.

Observa-se que a separação das amostras corroboram com o apresentado onde se fala das PCs, onde o grupo sem argila e com argila estão bem separados. As amostras sem argila fica em um agrupamento bem específico e as amostras bem juntas uma das outras. Já as amostras que possuem argila ficam espaçadas uma das outras, formando agrupamentos próprios, sofrendo influência do polifosfato e do sal. Nota-se que as amostras

de 0,03 e 0,4 mol/L de polifosfato estão juntas, formando um só agrupamento, já as concentrações de 0,06 e 0,6 mol/L de polifosfato estão em um agrupamento maior e unidas, isso quando há presença de argila no sistema. Para o sistema sem argila vemos a formação de agrupamentos aumenta e estão maior unidos.

Nota-se melhor a divisão desses dois grupos, com e sem argila no dendograma de SG_15_2_1, Figura 15G, na derivada de Savitzki Golay com janela de 15 pontos, derivada de 2º ordem e polinômio de 1º grau.

5. CONCLUSÃO

A PCA indica que é possível verificar perfis diferentes entre misturas de argila, polifosfato em concentrações distintas e de sal (sem separar por quantidade, mas dentro de cada grupo é possível separar por quantidade de sal). Isto é, sal não afeta no conjunto global, pois tem outros fatores que são mais impactantes. Porém quando olhado apenas para grupo mais homogêneo de amostras é possível ver que há diferenças quando a quantidade de sal é alterada. Neste sentido, este trabalho permite propor uma perspectiva de conhecer o sistema argila-polifosfato-sal em termos de seus espectros NIR, indicando que possuem distribuição em componentes principais distintas.

Os pré-processamentos indicam as mesmas respostas, não afetando o resultado. Isto é indicativo de uma robustez na separação de amostras em agrupamentos.

É possível notar que a quantidade de polifosfato altera a argila mesmo considerando a argila sem estar na solução. Dessa forma, independente da quantidade de polifosfato ele afeta o espectro estando na presença ou ausência de argila. Observando a formação de clusters nas PCs e nos dendogramas de HCA.

REFERÊNCIAS

AVELINO, M. C. **Vermiculitas organofuncionalizadas como adsorventes e sistemas de liberação de fármacos.** 2013. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba.

BELARBI, A., ZADJAOU, A., BEKKOUCHE, A. **Influence of physical and chemical properties on dispersion degree.** *The Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 18 (2013) 1727-1738.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J.-F. **Clays and Clay Minerals.** In: Maurizio, G.(ed.). **Rubber clay nanocomposites- science, technology and applications.** Ed. John Wiley and Sons, 2011.

BERGAYA, LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** 2° ed. Amsterdam: Ed. Elsevier, 2013.

BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral,** ANM, Brasília, 2016.

BRERETON, R. G. **Chemometrics for pattern recognition.** Chichester: Ed. John Wiley & Sons, 2010.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. **Structure and mineralogy of clay minerals.** In: BERGAYA, LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** 2° ed. Amsterdam: Ed. Elsevier, 2013.

BRITO, D. F. **Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos.** 222f. Tese (Doutorado em Química), 2018. Universidade Federal da Paraíba.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis.** 3. Ed. Boca Raton: CRC, 2008.

CARRETERO, M. I.; GOMES, C. S. F.; TATEO, F. Clay, Drugs, and Human Health. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Vol. 2, 2013.

CHRISTIDIS, G. E.; HUFF, W. D.. **Geological aspects and genesis of bentonites**. *Elements*, 5 (2009) 93-98.

DA PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; DE FREITAS NEVES, R. Mg-bentonite in the Parnaíba paleozoic Basin, northern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 60, n. 3, p. 265–277, 2012.

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

DE SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R.J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. *Química Nova*, vol.36, n.7, p.1057-1065, 2013.

FERNANDES, F.M.; BARADARI, H.; SANCHEZ, C. **Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge**. *Applied Clay Science*, 100 (2014) 2-21.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**; Fundação Calouste Gulbenkian, 1. Ed., Lisboa, 1989.

GANLEY, W. J. **Structure and rheology of clay suspensions and pickering emulsions**. Bristol: Ed. University of Bristol, 2017.

GUO, Y.; GONG, Z.; LI, P.; ZHANG, W.; GAO, B. **Preparation, characterization and enhancement of the visible-light photocatalytic**

activity of $\text{iN}_2\text{O}_3/\text{na-bentonite}$ composite. *Ceramics International*, 42 (2016) 8850-8855.

JAYRAJSINH, S.; PHARM, G. S. M.; AGRAWAL, Y. K.; BAKRE, L. **Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review.** *Spectrochimica Acta Part A*, 71 (2008) 1525-1534.

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

LAGALY, G. **From Clay Mineral Crystals to Colloidal Clay Mineral Dispersions.** In: STECHEMESSER, H.; DOBIAS, B. *Coagulation and Flocculation*, Ed. Elsevier, 2005.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. **Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions.** *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 105-128, 2003.

LI, Z.; JIANG, W. T.; HONG, H. **An ftir investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite.** *Spectrochimica Acta Part A*, 71 (2008) 1525-1534.

LIMA, K.M.G.; RAIMUNDO JR., I.M.; SILVA, A.M.S.; PIMENTEL, M.F. **Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio.** *Química Nova*, vol.32, n.6, p.1635-1643, 2009.

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

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Argilas pilarizadas-uma introdução**. *Química Nova*, 22 (1999) 104-109.

MANE, A. T.; PINNA, N. **Lanthanide-based lamellar nanohybrids: synthesis, structural characterization, and optical properties**. *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 4493–4499.

MANSA, R.; DZENE, L.; QUINTELA, A.; ROCHA, F.; DETELLIER, C. **Preparation and characterization of nove clay/scleroglucan nanocomposites**. *Applied Clay Science*, 126 (2016) 235-244.

MANTANUS, J.; ZIÉMONS, E.; LEBRUN, P.; ROZET, E.; KLINKENBERG, R.; STREEL, B.; EVRARD, B.; HUBERT, P.H. Moisture content determination of pharmaceutical pellets by near infrared spectroscopy: Method development and validation. *Analytica Chimica Acta*, vol.642, p.186-192, 2009.

MATTIOLI, M.; GIARDINI, L.; ROSELLI, C.; DESIDERI, D. **Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health**. *Applied Clay Science*, 119 (2016) 449–454.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de Campinas através das técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação sincrotron**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas.

MELO, C. A. D. **Classificação simultânea de fármacos contidos em comprimidos de analgésicos por espectroscopia NIR e ferramentas quimiométricas**. 2013. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Estadual da Paraíba.

MENEZES R. R., SOUTO, P. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A. R., KIMINAMI, H. G. A. FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica**. *Revista Cerâmica*, 55 (2009) 163-169.

MOOLYA, C. V.; SHETTI, N. P.; NAYAK, D. S. **Clay Coated carbon electrode sensor for a food dye sunset yellow**. *Materials Today: Proceedings*, 18 (2019) 1116-1123.

MOTTA, R. J. B. **Avaliação do papel estabilizante/desestabilizante de polifosfato em dispersões coloidais de argilas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba.

MUÑIZ, G.I.B.; MAGALHÃES, W.L.E.; CARNEIRO, M.E.; VIANA, L.C. Fundamentos e estado da arte da espectroscopia no infravermelho próximo no setor de base florestal. *Ciência Florestal*, vol.22, n.4, p.865-875, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Organoclays: properties, preparation and applications**. *Applied Clay Science*, 42 (2008) 8-24.

PEREIRA, F. A. R. **Montmorillonita, quitosana e seus compósitos como adsorventes e sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba.

RODRIGUES, L. A. DE S. et al. The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, p. 642–651, 2013.

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

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M.; RYTWO, G. **Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications**. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9306–9321.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; FERNANDES, F. M.; WICKLEIN, B.; ALCANTARA, A. C. S.; ARANDA, P. **Fibrous clays based bionanocomposites**. *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1392-1414.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1992.

SHAMSUDDIN, R. M. **Producing protein intercalated bentonite — Equilibrium, kinetics and physical properties of gelatin–bentonite system**. *Applied Clay Science*, 87 (2014) 52-60.

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

SIMÕES, S. S. **Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada**. 2008. 84f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3 (2008) 26- 35.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUFIANI, G. R. N.; RAZMARA, M.; KERMANSHAHI, H.; VELÁZQUEZ, A. L. B.; DENESHMAND, A. **Assessment of aflatoxin b₁ adsorption efficacy of natural and processed bentonites: in vitro and in vivo assays**. *Applied Clay Science*, 123 (2016) 129-133.

SPAZIANI, E. C. F. **Contribuição ao estudo do processo de obtenção entre corante catiônico e partículas de argilas em suspensão aquosa**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo.

SRINIVASAN, R. **Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water.** *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 872531 (2011) 1-17.

TAYONO, T.; UCHINO, H.; SAGAE, T.; OHTA, S.; KITADE, S.; SATAKE, H.; MURATA, M. **Locating the active sites of metallocene catalysts supported on acid-treated montmorillonite.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **420 (2016) 228-236.**

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F.. **Surface Properties of Clay Mineral - Natural and Engineered Clay Barriers.** *Developments in Clay Science*, 6 (2015) 15-31.

VAN OLPHEN, H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry of Clay Technologists Geologists and Soil Scientists.** 2^o ed, New York, Ed. John Wiley and Sons, 1977.

VISERAS, C. et al. Current challenges in clay minerals for drug delivery. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 291–295, 2010.

WOLD, S.; SJOSTROM, M. **Chemometrics, present and future success.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44 (1988) 3-14.

ZHU, R.; CHEN, Q.; ZHOU, Q.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H. **Adsorbents based on motmorillonite for contaminant removal from water: A review.** *Applied Clay Science*, 123 (2015) 239-258.