



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**AYANE MARIA TEIXEIRA RODRIGUES**

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE CURVAS DE FLUXO EM  
DEFLOCULAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO MEIO  
DISPERSANTE.**

**JOÃO PESSOA**

**2018.**

**AYANE MARIA TEIXEIRA RODRIGUES**

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE CURVAS DE FLUXO EM  
DEFLOCULAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO MEIO  
DISPERSANTE.**

Projeto de Pesquisa apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, em cumprimento às exigências para conclusão da disciplina Trabalho Final de Curso.

**Orientadora:** Prof<sup>o</sup>. Dra. Veruscka Araújo

**Co-orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Heber Sivini  
Ferreira

JOÃO PESSOA

2018.

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

R696e Rodrigues, Ayane Maria Teixeira.

Estudo da correlação entre curvas de fluxo em defloculação e condutividade elétrica do meio / Ayane Maria Teixeira Rodrigues. - João Pessoa, 2018.

92 f. : il.

Orientação: Veruscka Silva.

Coorientação: Heber Ferreira.

Monografia (Graduação) - UFPB/Tecnologia.

1. argilas, eletrocinética, estabilização, defloculaç.  
I. Silva, Veruscka. II. Ferreira, Heber. III. Título.

UFPB/BC

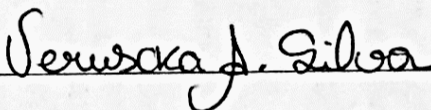
AYANE MARIA TEIXEIRA RODRIGUES

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE CURVAS DE FLUXO EM  
DEFLOCULAÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO MEIO  
DISPERSANTE.**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharela em Engenharia Química.

Submetida à apreciação da Banca Examinadora, e aprovada em  
22 / 10 / 2018.

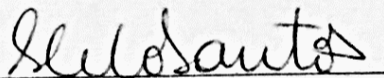
BANCA EXAMINADORA



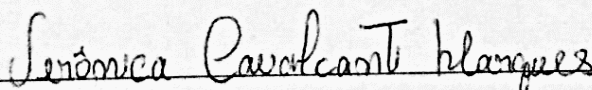
Prof.ª Dra. Veruska Araújo Silva  
(Orientadora – UFPB)



Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira  
(Co-orientador – UFPB/CT/DEMat)



Prof.ª Dra. Sharline Florentino de Melo Santos  
(Examinadora Interna – UFPB/CT/DEQ)



Dr.ª Verônica Cavalcante Marques  
(Examinadora Externa)

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter permitido que eu chegasse até aqui, por seu infinito amor e bondade.

Agradeço a minha família por todo apoio em todos esses anos e por acreditarem sempre no meu potencial. Em especial a tia Salete, por ter me recebido em sua casa, por ter sido um exemplo de mulher, de mãe, de avó, de fé e de esperança. Obrigada por ter sido forte durante todo o tempo.

A Theófilo, deixo aqui registrado que a segunda parcela da minha dívida eterna com você está sendo paga. Obrigada por ser a pessoa mais realista e jogadora de água fria em todos os nossos planos (meus e de Hevair). Obrigada por ter sido/ser um pai tão incrível.

A Alissá por todo carinho.

Aos meus amigos Mônica Cunha, Letícia Marinelli, Cárllison Júnior e Judeilton Segundo, obrigada pelo companheirismo em todos esses anos de curso. Em especial a Môni e Letícia, que tornaram os meus dias mais leves e prazerosos.

A Gessyane e Camila, por terem me recebido em suas vidas, saibam que sou grata a vocês por tudo. Obrigada por serem conforto, por serem família, enquanto os meus estão longe.

A Wendell por todos esses anos de boa convivência e companheirismo.

A Amanda, Madu, Môni e Matheus, por todo carinho e parceria.

A Maria Clara, Hevair, Rafaella e Drielly, agradeço a Deus todos os dias por ter permitido que vocês façam parte da minha vida. Obrigada por estarem comigo em todos os bons e maus momentos. Amo vocês.

A PROJEQ, por ter transformado minha vida, profissionalmente e pessoalmente. A cada um que faz parte dela, meus agradecimentos.

Aos professores Heber Sivini e Veruska Araújo, pela oportunidade e por todo o aprendizado. Em especial ao professor Heber, que ao longo de todo o curso confiou no meu potencial. Foram muitas pesquisas e com elas muitas conquistas.

A Ellen, por me ajudar a entender todas as equações que eu precisei desvendar.

Agradeço, em especial, a Verônica, por todo companheirismo, paciência e ensinamento.

A Gustavo, pela paciência, compreensão e carinho.

Por fim, aos meus pais e ao meu irmão, Cleia, Ayron e Aharã, obrigada por acreditarem em mim. Tudo que conquistei até aqui foi por vocês!

*Sê forte e corajoso!*

*Josué 1:9.*

## Lista de Figuras

Figura 1: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.....	3
Figura 2: Estruturas a) tetraédrica, b) octaédrica.....	8
Figura 3: Estrutura cristalina da caulinita.....	9
Figura 4: Estrutura cristalina das argilas montmoriloníticas.....	11
Figura 5: Possíveis arranjos de partículas de suspensões de argilomineral-água.....	14
Figura 6: Variação das forças entre partículas com o aumento da distância entre elas para suspensões (a) defloculadas e (b) floculadas.....	15
Figura 7: Esquema dos três tipos de interação. ....	17
Figura 8: Mecanismos de estabilização de suspensões por: a) Estabilização Eletrostática, b) Estabilização Estérica e c) Estabilização Eletroestérica.....	19
Figura 9: Criação de uma superfície hidratada de $Al_2O_3$ e sua reação em soluções ácidas ou básicas.....	21
Figura 10: Variação do potencial em função do pH.....	22
Figura 11: Carga superficial de uma partícula de argila para valores diversos de pH.. ....	24
Figura 12: Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido. ....	25
Figura 13: Queda do potencial elétrico em função da distância das camadas de Stern e difusa .....	26
Figura 14: Variação do potencial zeta com a espessura da DCE. ....	28
Figura 15: Energias potenciais de interação atrativa, repulsiva e total, indicando a barreira de energia contra a aglomeração de acordo com a teoria DLVO.....	31

Figura 16: Efeito do mecanismo estérico, onde L é a longitude do polímero desde a superfície da partícula até o meio.....	33
Figura 17: Estrutura de uma molécula polimérica adsorvida na superfície de uma partícula. .	34
Figura 18: Efeito do mecanismo eletroestérico sobre a energia potencial. ....	36
Figura 19: Curva de defloculação: a) bem caracterizada; b) curva com área de estabilidade..	40
Figura 20: Etapas desenvolvidas .....	42
Figura 21: Análise granulométrica da argila Verde-Lodo.....	47
Figura 22: Análise granulométrica do Caulim. ....	48
Figura 23: Difração de Raios X da Argila Verde-Lodo. ....	50
Figura 24: Difração de Raio X do Caulim.....	51
Figura 25: Análise Térmica da argila Verde-Lodo.....	52
Figura 26: Análise Térmica do Caulim. ....	53
Figura 27: Comportamento reológico das dispersões de Verde-Lodo .....	55
Figura 28: Comportamento reológico das dispersões de Caulim. ....	57
Figura 29: Condutividade versus VA (defloculação) a) Verde-Lodo 16%; b) Verde-Lodo 20% e c) Verde-Lodo 24%. ....	58
Figura 30: Condutividade versus VA (sobrefloculação) a) Verde-Lodo 16%; b) Verde-Lodo 20% e c) Verde-Lodo 24%.....	59
Figura 31: Condutividade versus VA (defloculação) a) Caulim 16%; b) Caulim 20% e c) Caulim 24%.....	61
Figura 32: Viscosidade e pH suspensão de Verde-Lodo 16%.....	65
Figura 33: Viscosidade e pH suspensão de Verde-Lodo 20%.....	65
Figura 34: Viscosidade e pH suspensão de Verde-Lodo 24%.....	66
Figura 35: Viscosidade e pH suspensão de Caulim 16%. ....	67
Figura 36: Viscosidade e pH suspensão de Caulim 20%. ....	67

Figura 37: Viscosidade e pH suspensão de Caulim 24%.....68

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores típicos de CTC para alguns argilominerais.....	38
Tabela 2: Raios iônicos hidratados para diversos cátions .....	39
Tabela 3: Diâmetros de partículas .....	48
Tabela 4: Composição química das argilas .....	49
Tabela 5: Viscosidade aparente das dispersões de Verde-Lodo com adições sucessivas de mEq de Na <sup>+</sup> .....	54
Tabela 6: Viscosidade aparente das dispersões de caulim com adições sucessivas de mEq de Na <sup>+</sup> .....	56
Tabela 7: Parâmetros da equação característica Verde-Lodo.....	60
Tabela 8: Parâmetros da equação característica Caulim .....	61

## Lista de símbolos e siglas

A	Forças de atração entre as partículas
Å	Angstrom
A'	Constante de Hamaker
AG	Análise Granulométrica
BUN	Bentonit União Nordeste
cm	Centímetro
cP	Centipoise
CTC	Capacidade de troca catiônica
D	Distância de separação entre as superfícies das partículas
DCE	Dupla camada elétrica
DLVO	Teoria da Estabilidade dos Colóides Liofóbicos
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
FRX	Fluorescência de Raios X
M	Elementos químicos de superfície
m	Massa da amostra
mEq	Miliequivalente
min	Minutos
mL	Mililitros
mS	Microsiemens
mV	Milivolts
PCZ	Ponto de carga zero ou isoeletrico

PF	Perda ao fogo
R	Forças de repulsão entre as partículas
r	Raio da partícula
r'	Resultante das forças atrativas e repulsivas
Rpm	Rotações por minuto
t	Tempo
T	Temperatura
TG	Análise Termogravimétrica
Ua	Energia potencial de atração
Ur	Energia potencial de repulsão
UT	Energia potencial total
$\beta$	Momento dipolo
$\zeta$	Potencial zeta
$\kappa$	Parâmetro de Debye
$\mu\text{m}$	Micrometro
$\rho$	Densidade da partícula
$\Psi_0$	Potencial de Nest ou de superfície
$\Psi_\delta$	Potencial de Stern

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	6
2.1. Objetivo Geral .....	6
2.2. Objetivos específicos .....	6
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	6
3.1. Argilas .....	6
3.1.1. Estrutura cristalina dos argilominerais .....	7
3.2. O sistema argila + água .....	13
3.2.1. Flocculação x Deflocculação .....	14
3.2.2. Interações entre as partículas de argilas .....	16
3.3. Mecanismo de estabilização de suspensões .....	17
3.3.1. Mecanismo de Estabilização Eletrostática .....	20
3.3.2. Mecanismo de Estabilização Estérico .....	32
3.3.3. Mecanismo de estabilização Eletroestérico .....	35
3.3.4. A Capacidade de Troca Catiônica .....	37
3.3.5. Curva de Deflocculação .....	39
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	41
4.1. Materiais .....	41
4.2. Métodos .....	41
4.2.1. Caracterização microestrutural .....	42
4.2.2. Preparo das dispersões .....	45
4.2.3. Ensaio de Deflocculação .....	45
4.2.4. Condutividade elétrica .....	45
4.2.5. Métodos de correlação .....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46
5.1. Caracterização microestrutural .....	46
5.1.1. Capacidade de troca de cátions (CTC) .....	46
5.1.2. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) .....	47
5.1.3. Fluorescência de Raios X (FRX) .....	48
5.1.4. Difração de Raios X .....	50
5.1.5. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD e TG) .....	51
5.2. Ensaio de Deflocculação .....	53
5.3. Condutividade Elétrica .....	58
5.4. Influência dos cátions e ânions no sistema .....	64
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	69

<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>
-----------------------------	-----------

## **Resumo**

As argilas são materiais particulados com diâmetro menor que 2 microns (2mm/1000), o que inclui a maioria dos argilominerais constituídos de aluminossilicatos microcristalinos. Os principais grupos de argilominerais são: caulinita, illita e montmorilonita, e o que diferencia esses argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer. Os cristais de argilas podem associar-se de diferentes formas sendo estas: agregação, floculação, dispersão e defloculação quando disperso em um solvente. A estabilização do sistema argila + solvente é determinado pelas forças de atração e repulsão das partículas de argila, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. Assim, este trabalho visa verificar o comportamento eletrocinético e a viscosidade de dispersões de argilas caulínicas e montmoriloníticas a partir da adição de hexametáfosfato de sódio (defloculante) ao meio. A partir dos resultados obtidos, foi possível modelar equações que descrevem o comportamento eletrocinético das dispersões a medida em que a concentração do defloculante aumenta e verificar o comportamento da viscosidade das suspensões, onde estas atingem um valor mínimo referente a estabilização do sistema (defloculação máxima). Ainda foi possível verificar o fenômeno de sobredefloculação da argila Verde-Lodo, onde após o ponto de viscosidade mínima, a continua adição de defloculante ao meio disperso faz com que a viscosidade volte a subir.

Palavras-chave: argilas, eletrocinética, estabilização, defloculação.

## **Abstract**

Clays are particulate matter with a diameter of less than 2 microns ( $2\mu\text{m} / 1000$ ), which includes most of the clay minerals made of microcrystalline aluminosilicates. The main groups of clay minerals are kaolinite, illite and montmorillonite, and what differentiates these clay minerals is basically the type of structure and the substitutions that can occur. Crystals of clays can be associated in different ways: aggregation, flocculation, dispersion and deflocculation when dispersed in a solvent. The stabilization of the clay + solvent system is determined by the attraction and repulsion forces of the clay particles, which depends on their physico-chemical characteristics and the particle-solvent interface. Thus, this work aims to verify the electrokinetic behavior and viscosity of kaolinite and montmorillonite clay dispersions from the addition of sodium hexametaphosphate (deflocculant) to dispersion. From the obtained results, it was possible to model equations that describe the electrokinetic behavior of the dispersions as the deflocculant concentration increases and the viscosity behavior of the suspensions is verified, where they reach a minimum value related to the stabilization of the system (maximum deflocculation). It was still possible to verify the overdeflocculation phenomenon of Verde-Lodo clay, where after the point of minimum viscosity, the continuous addition of deflocculant to the dispersed medium causes the viscosity to rise again.

**Key words:** clays, electrokinetics, stabilization, deflocculation.

## 1. INTRODUÇÃO

O termo argila designa-se a um grupo de partículas com diâmetro menor que 2 microns (2mm/1000), o que inclui a maioria dos argilominerais constituídos de aluminossilicatos microcristalinos muito bem definidos (ANDRIANI, 2009). Os principais grupos de argilominerais são: caulinita, illita e montmorilonita, e o que diferencia esses argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer.

Os cristais de argila podem associar-se de diferentes formas. Estas partículas podem arranjar-se em: agregação, dispersão, floculação e defloculação, podem-se, inclusive, ter vários tipos de associação ao mesmo tempo, com um estado predominante.

- **Agregação** (face contra face empilhada): estado natural da argila seca pode-se originar após a hidratação pela contaminação da suspensão com cátions multivalentes, tal como o  $\text{Ca}^{2+}$ . Depois de um aumento inicial de viscosidade, esta decresce até o valor original mais baixo.
- **Dispersão**: efeito contrário da agregação. Depende principalmente da quantidade de cargas das argilas.
- **Floculação**: arranjos face contra aresta e/ou aresta contra aresta das placas, semelhante a um castelo de cartas. Eletrólitos uni/multivalentes contaminam a suspensão reduzindo as forças repelentes entre as placas e a película de água aderida. O resultado disto é a *gelificação* de porções da suspensão, com elevação abrupta de viscosidade, espessura de reboco e volume de filtrado. Pode ocorrer também por altas temperaturas.
- **Defloculação**: Correção do processo de floculação pela adição de dispersantes químicos que irão neutralizar as cargas insatisfeitas resultantes. A suspensão afina, apresentando conjuntos de partículas agregadas dispersas (ANDRIANI, 2009).

Segundo CHILINGARIAN e VURABUTR (1983) *apud* SHIROMA (2012), a floculação consiste na formação de aglomerados de partículas individuais devido à força de atração. É produzida pela neutralização de cargas negativas das partículas de argilomineral. A defloculação, por outro lado, é um estado de dispersão de um sólido em líquido no qual cada partícula sólida se mantém geometricamente independente e não associada as partículas adjacentes.

A estabilidade de uma suspensão com respeito à coagulação (floculação) é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. A estabilidade da suspensão é atingida quando as forças repulsivas são suficientemente grandes para superar as forças de atração. Sabendo-se que, a força de atração está sempre presente, devido à tendência das partículas de estarem em contato umas com as outras através da força de van der Waals, que é função basicamente das propriedades dielétricas das partículas e do solvente (HOTZA, 1997).

Ainda de acordo com HOTZA (1997), a estabilização eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico). Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (plano de Stern) e de uma camada móvel de íons (camada difusa), conforme a Figura 1.

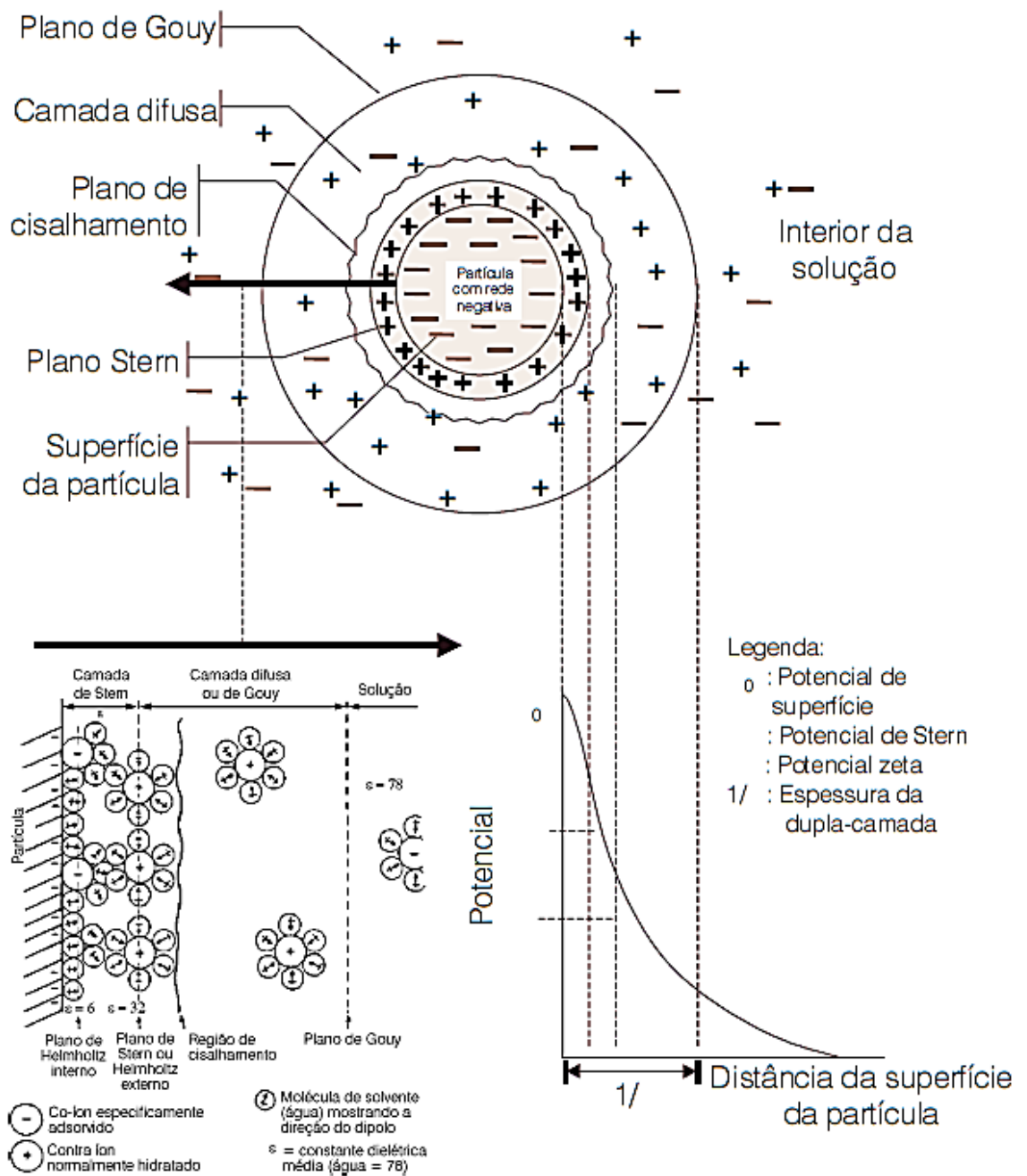


Figura 1: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido. Fonte: Adaptada de JÚNIOR e VARANDA (1999).

Assim, partículas de suspensões cerâmicas com cargas superficiais são cercadas por íons e moléculas polares. Íons igualmente carregados são repelidos devido à força de Coulomb, enquanto íons com carga oposta e moléculas polares são atraídos. Dessa forma, a concentração

de contra-íons aumenta na superfície da partícula, criando um potencial elétrico entre a superfície e a suspensão.

De acordo com HELMHOLTZ (1853) *apud* SOUZA SANTOS (1989), a estabilidade de uma partícula coloidal é determinada pela diferença de potencial estabelecida entre as duas camadas rígidas de íons positivos e negativos: essa diferença é chamada de “potencial zeta” ( $\zeta$ ). Segundo ele, as partículas coloidais sempre possuem uma camada dupla iônica: o valor do potencial zeta é o que determina se a partícula coloidal fica em suspensão ou precipitada; estabelecendo-se o conceito de “potencial zeta crítico”, no qual a partícula coloidal não se move na eletroforese: é o ponto isoelétrico; há uma dupla camada iônica, porém não há neutralização das cargas elétricas.

Segundo SOUZA SANTOS (1989), flocular e deflocular são fenômenos que só ocorrem na dupla camada iônica. A defloculação ocorre quando o potencial zeta é superior ao crítico; e floculação ocorre quando o potencial zeta é menor que o crítico.

SPOSITO (2008), afirma que o potencial zeta ou ponto de carga zero, pode ser experimentalmente estabelecido, verificando-se, num determinado campo elétrico, o valor de pH no qual as partículas deixam de se mover (medida da mobilidade em eletroforese) ou, então, o valor de pH no qual as partículas sedimentam (“medida da floculação”). Esse ponto de carga zero assinala a ausência de íons adsorvidos, movendo-se livremente na camada difusa e, também, representa a intensificação das forças entre as partículas responsáveis pelos efeitos de coagulação. A partir desse parâmetro, é possível determinar o potencial elétrico da dupla camada.

Dessa forma, devido ao caráter elétrico das partículas, trata-se a dispersão de argilominerais como uma solução eletrolítica. Como tal, a partir da Teoria de Ahrenius, sabe-se que os eletrólitos presentes no meio, podem se dissociar em íons, que por serem partículas carregadas conduzem corrente elétrica na presença de uma diferença de potencial.

Diante disso, observa-se que a adição de defloculante no meio dispersante afeta a condutividade elétrica do mesmo. De acordo com GOMES (2004), isto ocorre devido ao aumento de carga negativa total existente no sistema, gerada com a adição do defloculante, uma vez que, cargas elétricas são desenvolvidas na partícula do argilomineral em virtude da interação existente entre a sua superfície e o meio líquido. Portanto, este trabalho irá estudar a influência da adição de defloculante e da concentração de sólidos no comportamento elétrico e na estabilização das suspensões das argilas analisadas, avaliando a viscosidade do meio dispersante, partindo da análise do sistema água + argila e das interações entre as partículas de argila.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito da adição de defloculantes, na viscosidade e no comportamento eletrocinético das dispersões de argila. Avaliou-se a defloculação de uma argila caulínica e uma esmectítica, de modo a verificar a influência do defloculante em diferentes tipos de argila.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar física e mineralogicamente as argilas;
- Avaliar a influência do dispersante no comportamento reológico das argilas;
- Avaliar a influência do dispersante no pH do meio;
- Verificar o comportamento elétrico do meio disperso;
- Modelar e correlacionar as curvas obtidas.

## **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Nesta seção, serão descritos os principais conceitos abordados.

### **3.1. Argilas**

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são argilas formadas

essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUZA SANTOS, 1989).

Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração. São finamente divididos, onde a chamada “fração argila” ou “fração argilosa”, associada a partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , é geralmente constituída de argilominerais. Sendo a granulometria uma das características mais importantes dos argilominerais e que dominam muitas das suas propriedades (DELAVI, 2011).

Os argilominerais, são minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo certos tipos de outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros (SOUZA SANTOS, 1989).

### **3.1.1. Estrutura cristalina dos argilominerais**

A estrutura cristalina dos argilominerais é constituída por grupos tetraédricos e octaédricos (Figura 2). Esses grupos são formados por átomos de oxigênio e hidroxilas ao redor de pequenos cátions dos grupos tetraédricos ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  ou eventualmente  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) e octaédricos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ou eventualmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ). As dimensões dessas folhas podem se reajustar ou encaixar entre si para formar as camadas compostas por duas ou mais folhas, as quais dão origem à grande parte das estruturas dos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989).

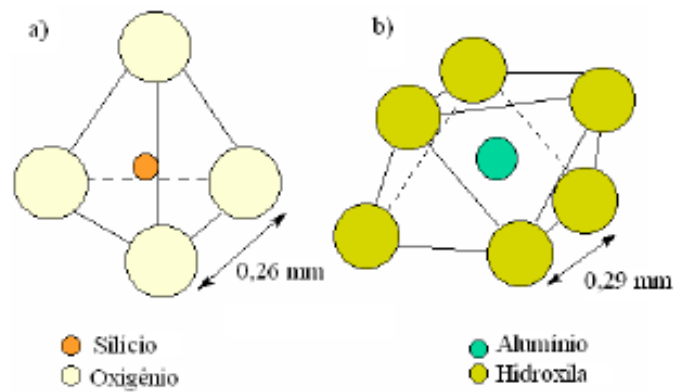


Figura 2: Estruturas a) tetraédrica, b) octaédrica. Fonte: DELAVI (2011).

Os diferentes tipos de argilominerais são classificados em grupo com base nas semelhanças em composição química e estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Onde o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1 e o empilhamento de duas folhas tetraédricas com uma folha central octaédrica forma uma camada 2:1 (COELHO e SOUZA SANTOS, 2007).

De acordo com DELAVI (2011), a união entre as camadas é feita pelo compartilhamento dos seus oxigênios. Cada grupo de camadas, ou seja, cada lamela se une a outra por interações fracas do tipo ponte de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Esses grupos estão ligados entre si para formar folhas.

Os principais grupos de argilominerais são: caulinita, ilita e esmectitas, e o que diferencia esses argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer. Assim, serão descritas as estruturas cristalinas dos dois tipos de argila utilizados neste estudo.

### 3.1.1.1. Argilas Cauliníticas

A caulinita constitui o aluminossilicato mais frequente em solos e como produto da alteração de rochas, especialmente aqueles desenvolvidos a partir do intemperismo em climas tropicais. Ocorre também em grandes quantidades em sedimentos e rochas sedimentares e até mesmo como produtos da alteração hidrotermal de outros aluminossilicatos, especialmente feldspatos (FERREIRA, 2010).

Ainda de acordo com FERREIRA (2010), a estrutura ideal da Caulinita pode ser descrita como uma sequência dioctaédrica de empilhamento de camadas 1:1 formadas pela superposição de uma folha tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  em uma folha octaédrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Entre camadas, ocorre o empilhamento que se mantém por ligações da hidroxila presente na folha octaédrica superior interagida com os átomos de oxigênios adjacentes da folha tetraédrica inferior. A Figura 3 representa a estrutura cristalina caulinitica.

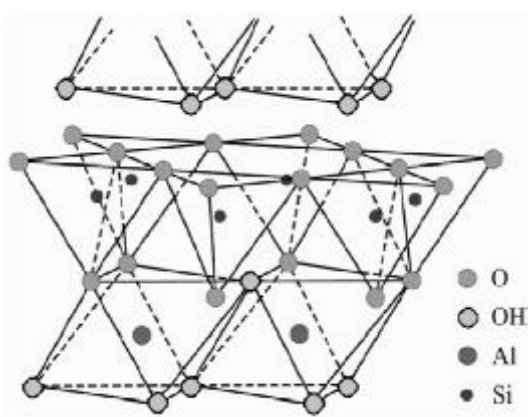


Figura 3: Estrutura cristalina da caulinita. Fonte: ALATRISTA (2008).

A célula unitária de uma argila caulinitica é expressa por  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ , com composição química de referência de 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54% de  $\text{SiO}_2$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$ ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição (LUZ e LINS, 2008).

O caulim é constituído por um material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca e uma fina granulometria. Devido as suas propriedades químicas e físicas, o caulim é aplicado em vários tipos de produtos, destacando o uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, assim como nas cerâmicas e nos refratários (SILVEIRA, 2016).

Ainda de acordo com SILVEIRA (2016), a caulinita é o principal componente do caulim, porém existem vários outros minerais que é possível ocorrer no mesmo depósito, sendo estes: a haloisita-4H<sub>2</sub>O, haloisita-2H<sub>2</sub>O, ou metahaloisita, diquita e nacrita que apresentam composição química bastante parecidas, porém com diferenças importantes nas estruturas. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita e com diferentes sistemas de cristalização.

A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade (LUZ e LINS, 2008).

### **3.1.1.2. Argilas Esmectíticas**

De acordo com SANTOS (2011), a montmorilonita é o argilomineral mais abundante dentro do grupo das esmectitas. Os argilominerais montmoriloníticos constituem uma classe de argilominerais estruturadas na forma de lamelas do tipo 2:1, conforme a Figura 4, formadas por duas camadas tetraédricas de sílica, que envolve uma camada octaédrica de alumina. Entre as folhas situam-se cátions e moléculas de água, podendo separar-se ou aproximar-se de maneira reversível, ao aumentar ou diminuir tanto a quantidade de cátions, como o seu tamanho ou a quantidade de água adsorvida (DELAVI, 2011).

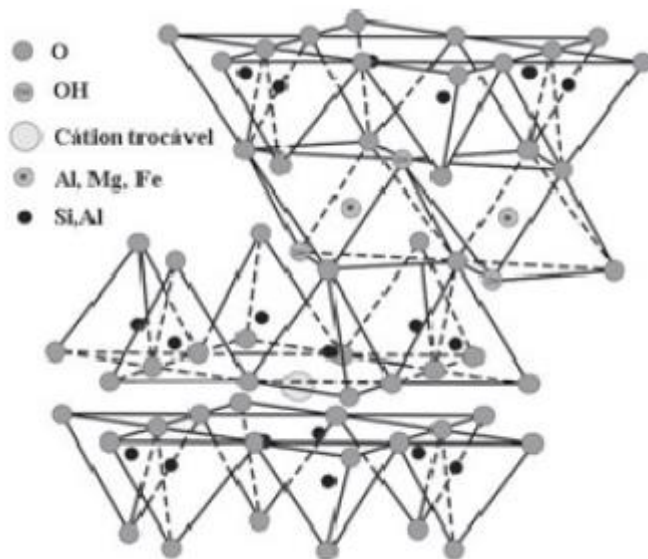


Figura 4: Estrutura cristalina das argilas montmoriloníticas. Fonte: ALATRISTA, 2008.

As argilas do grupo das esmectitas, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físicoquímicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (TEIXEIRA-NETO, 2009).

Quando folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas nas superfícies das camadas de sílica, com o avanço da adsorção tem-se como resultado a separação das camadas de argila que proporciona a exposição de uma maior área para hidratação. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível (CAMPOS, 2007).

Nos tetraedros, o íon  $\text{Al}^{3+}$  pode aparecer substituindo o  $\text{Si}^{4+}$ , enquanto nos octaedros os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$  podem substituir o  $\text{Al}^{3+}$  (MURRAY, 2000 *apud* TONNESEN, 2010). Esse tipo de substituição gera um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem as denominações sódica e cálcica das bentonitas. Além disso, apresentam composição química percentual de referência: 43,77%  $\text{SiO}_2$ ; 18,57%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,02%  $\text{CaO}$ , 1,13%  $\text{Na}_2\text{O}$  e 36,09% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Estas argilas geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem, frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das posições octaédricas (DELAVI, 2011).

Ampliando a definição das argilas, temos as bentonitas, as quais podem ser definidas como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992).

A bentonita é uma argila usada em diversos segmentos industriais, destacando-se:

- Componente de fluidos utilizados para a perfuração de poços de petróleo;
- Aglomerante de areias de moldagens usadas em fundição;
- Pelotização de minério de ferro;
- Descoramento de óleos e clareamento de bebidas;
- Impermeabilizantes de solos;
- Absorventes sanitários para animais de estimação;
- Carga mineral em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos e outros;
- Agente plastificante para produtos cerâmicos;

- Composição de cimento, entre outros (MURRAY, 2000 apud TONESSEN, 2010).

De acordo com VAN OLPHEN (1997) *apud* NASCIMENTO (2015), as dispersões de argilas bentoníticas apresentam um estado intermediário entre floculadas e defloculadas, sendo que as mais defloculadas apresentam o fenômeno de tixotropia enquanto que as mais floculadas apresentam o fenômeno de reopexia. O comportamento tixotrópico resulta do tratamento efetuado com agentes defloculantes, tais como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , etc., enquanto que o comportamento reopético resulta de adições com agentes floculantes tais como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### **3.2. O sistema argila + água**

Nas suspensões cerâmicas, as propriedades físicas, como o comportamento reológico, estão diretamente ligadas às propriedades dos coloides (ALATRISTA, 2008). Os sistemas coloidais são sistemas dispersos em que a fase dispersa é geralmente um sólido ou um líquido e a fase dispersante é geralmente um líquido, sendo a água o caso mais frequente (SOUZA SANTOS, 1989).

CERRUTTI (2005) ainda define que: um coloide é uma dispersão de partículas num líquido, num gás ou em um sólido, as quais correspondem a fase descontínua (partículas), distribuída numa fase contínua ou dispersa (meio líquido, gasoso ou sólido). Em um sistema coloidal as forças de superfície são dominantes, dependentes do meio em que estão as partículas e do tamanho das mesmas.

Propriedades importantes das argilas são: plasticidade, compactação, tixotropia e viscosidade de barbotinas aquosas (dispersões coloidais concentradas). Essas propriedades são desenvolvidas pelas argilas em presença de água (SOUZA SANTOS, 1989).

De acordo com SOUZA SANTOS (1989), em seu estado natural as argilas contêm água nos vazios entre as partículas, adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais na forma de hidroxilas. Alguns fatores fundamentais como a água adsorvida e os parâmetros que influenciam na formação da camada de água adsorvida determinam as propriedades mais importantes do sistema argila + água, como: tixotropia, plasticidade, viscosidade, poder ligante e a resistência mecânica no estado úmido.

### 3.2.1. Flocculação x Deflocculação

Segundo CHILINGARIAN e VURABUTR (1983) *apud* SHIROMA (2012), a flocculação consiste na formação de aglomerados de partículas individuais devido à força de atração. É produzida pela neutralização de cargas negativas das partículas de argilomineral. A deflocculação, por outro lado, é um estado de dispersão de um sólido em líquido no qual cada partícula sólida se mantém geometricamente independente e não associada as partículas adjacentes.

As partículas de argilomineral podem existir em quatro diferentes estados: (A) disperso-defloculado, (B) disperso-floculado, (C) agregado-defloculado e (D) agregado-floculado, conforme a Figura 5:

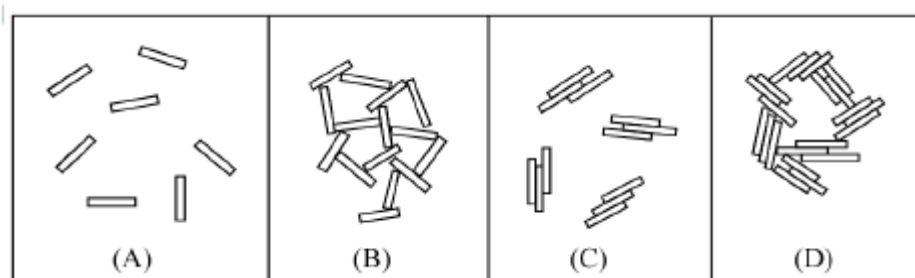


Figura 5: Possíveis arranjos de partículas de suspensões de argilomineral-água. Fonte: SHIROMA (2012).

Para o caso (A), as forças de atração entre as partículas de argilomineral são mínimas, permanecendo dispersas no meio. Em (B), como resultado da flocculação, há uma redução da área superficial e existem forças atrativas entre as partículas formando agregados de partículas. No estado agregado-defloculado (C), ocorre a redução da área superficial das lamelas do argilomineral e uma diminuição das forças atrativas inter-partícula, com formação de agregados isolados. Por fim, no estado agregado-floculado (D), existe uma área superficial ainda menor e atuação de forças atrativas com formação de agregados de partículas (SHIROMA, 2012).

A Figura 6 abaixo, mostra a variação das forças de atração (A) e repulsão (R) e a resultante em função da distância entre partículas, no caso de suspensões (a) defloculadas e (b) floculadas.

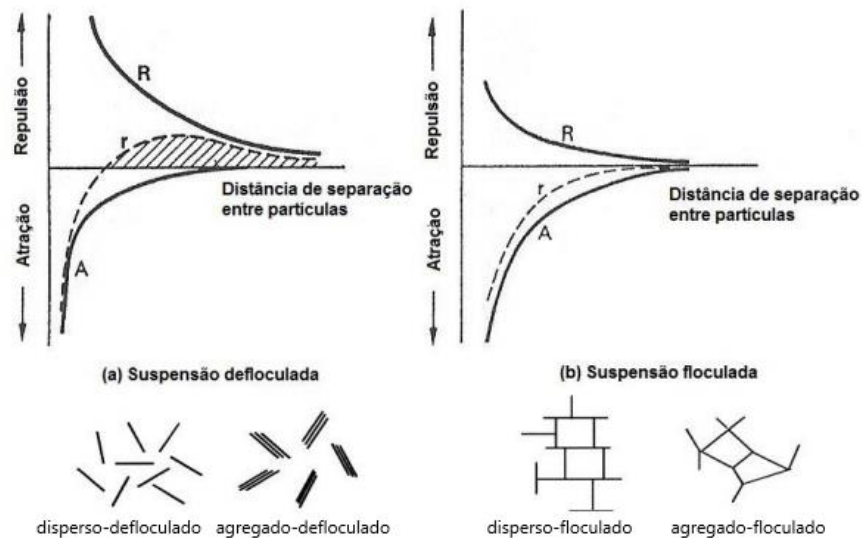


Figura 6: Variação das forças entre partículas com o aumento da distância entre elas para suspensões (a) defloculadas e (b) floculadas. Fonte: Adaptada de PICCININI (2013).

Em suspensões completamente defloculadas as partículas estão individualizadas devido as distâncias em que se encontram. Quando a água é retirada da suspensão, dando forma sólida, as partículas podem se compactar, ocorrendo uma estrutura densa em que a água tem

dificuldade para penetrar. Já em suspensões floculadas as partículas se compactam de uma forma mais aberta nas quais a água tem melhor penetração (PICCININI,2013).

### **3.2.2. Interações entre as partículas de argilas**

Conforme SOUZA SANTOS (1989), a interação entre duas partículas de argilominerais pode ser feita por três processos diferentes:

- a) Interação entre as faces maiores (face a face): as partículas nunca podem se tocar devido as camadas de águas de solvatação e os cátions superficiais;
- b) Interação face maior- face menor (face a aresta);
- c) Interação face menor – face menor (aresta a aresta).

Nos casos de a e c, a interação predominante é entre duas camadas iônicas difusas; no caso de b, a interação é predominantemente eletrostática porque as camadas difusas têm carga oposta. Os três tipos de interação são esquematizados conforme a Figura 7.

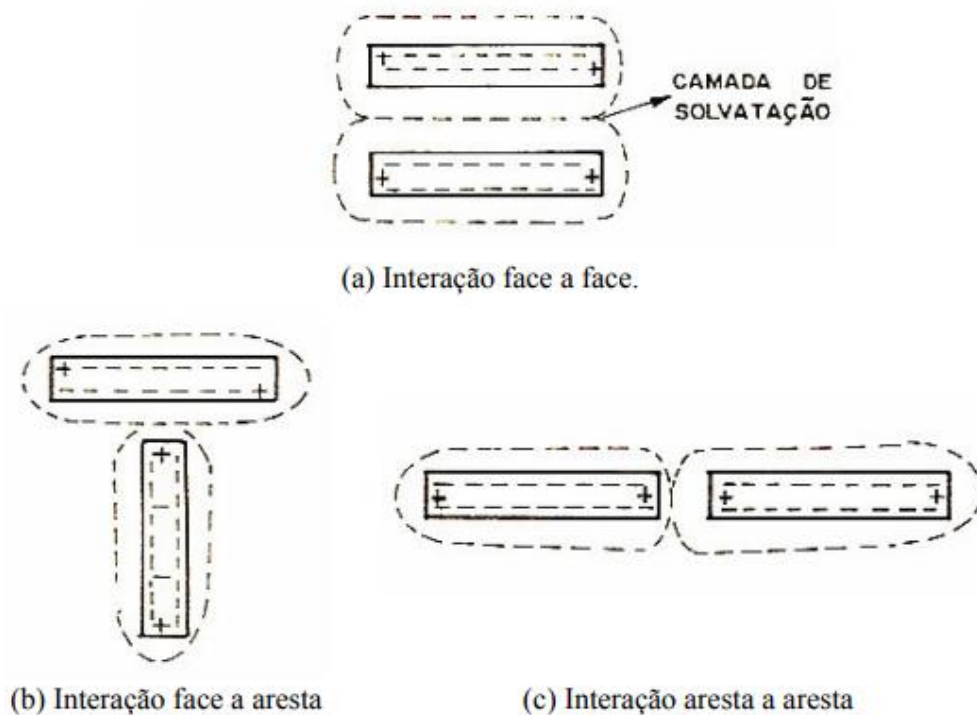


Figura 7: Esquema dos três tipos de interação. Fonte: SOUZA SANTOS, 1989.

A forma como se distribuem as partículas e o quão estável é a distribuição no meio podem ser controladas pelas propriedades interfaciais das partículas coloidais, inclusive propriedades elétricas (CERRUTTI, 2005).

Sendo o maior objetivo, maximizar as forças de repulsão entre as partículas com a finalidade de obter uma suspensão estável, evitando a sedimentação dos aglomerados de partículas (ALATRISTA, 2008).

### 3.3. Mecanismo de estabilização de suspensões

Quando se adiciona um pó fino a um líquido para formar uma suspensão coloidal, depara-se frequentemente com um problema muito comum, também observado em sistemas secos: as partículas se aglomeram e permanecem unidas por atrações de origem eletrostática, perdendo a independência cinética. Nessa suspensão, a elevada área superficial específica do

pó acentua a atuação das forças de superfícies, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico das suspensões aumentando a viscosidade e a tixotropia (DELAVI, 2011).

Com o intuito de se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem ser maiores que as atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente a partir:

1. Do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da superfície com o meio líquido (eletrostático);
2. Da absorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico);
3. Da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico).

Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, conforme a Figura 8.

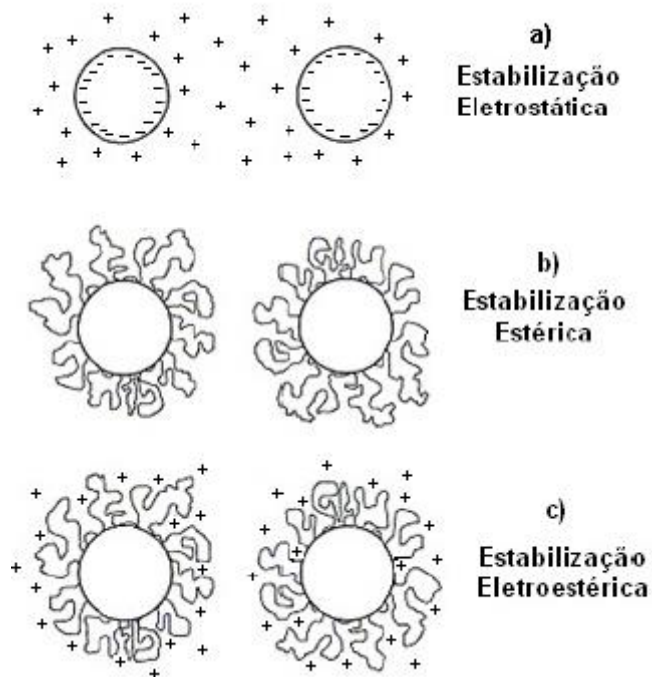


Figura 8: Mecanismos de estabilização de suspensões por: a) Estabilização Eletrostática, b) Estabilização Estérica e c) Estabilização Eletroestérica. Fonte: OLIVEIRA, 2000.

Em resumo, devido as elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos, quando em meio líquido, as forças de van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados. Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas. Tais substâncias, denominadas defloculantes, podem atuar segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estérica e eletroestérica. Dentre os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica, os sais à base de sódio têm importante destaque, por seu baixo custo e considerável efeito defloculante (GOMES *et al*, 2005).

### 3.3.1. Mecanismo de Estabilização Eletrostática

Acontece devido à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de toda partícula coloidal de argila. A presença da dupla camada iônica em torno das partículas impede que estas entrem em contato, devido ao efeito repulsivo que se gera quando da sobreposição da parte difusa de suas duplas camadas, que possuem carga elétrica de mesmo sinal (DELAVI, 2011).

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a partícula se movimenta a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as partículas afastadas (ORTEGA *et al*,1997).

Ainda de acordo com ORTEGA *et al* (1997), a superfície de partículas sólidas pode ser vista como uma região de transição entre uma estrutura cristalina, na qual os átomos estão organizados em um padrão bem definido, e uma região desprovida de qualquer ordem. Na superfície, os planos cristalográficos estão interrompidos, e há grande número de ligações atômicas insatisfeitas. O resultado é um desbalanceamento de cargas elétricas que torna a superfície das partículas carregadas eletricamente. Esta propriedade é comum a todos os sólidos. Contudo, por ser um fenômeno de superfície, torna-se muito mais efetiva em pós finos, que podem apresentar áreas superficiais de dezenas de metros quadrados por grama.

HOTZA (1997) diz que, a estabilização eletrostática é consequência de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico). Sendo esta dupla camada formada de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons (camada difusa).

### 3.3.1.1. Estrutura da interface argila + água

As partículas de argila apresentam cargas superficiais preferencialmente negativas, possuindo então a capacidade de adsorver cátions presentes no meio. A carga elétrica é originada por: (1) desorção e dissolução de íons da estrutura do argilomineral; (2) reações químicas entre a superfície sólida e o meio químico; (3) adsorção preferencial de íons presentes no líquido (DELAVI, 2011).

Quando um óxido qualquer é disperso em água, a superfície da partícula torna-se hidratada. Nesse processo, os prótons da fase líquida aderem-se a superfície dos íons oxigênio e criam uma partícula neutra com grupos OH na superfície. Dessa forma, as cargas superficiais são criadas de acordo com o pH da suspensão, seja pela absorção de íons  $H^+$  ou  $OH^-$ , seja pela dissociação dos grupos OH carregados na superfície (HEINRICH e GOMES, 2010). Esse mecanismo pode ser visto na Figura 9.

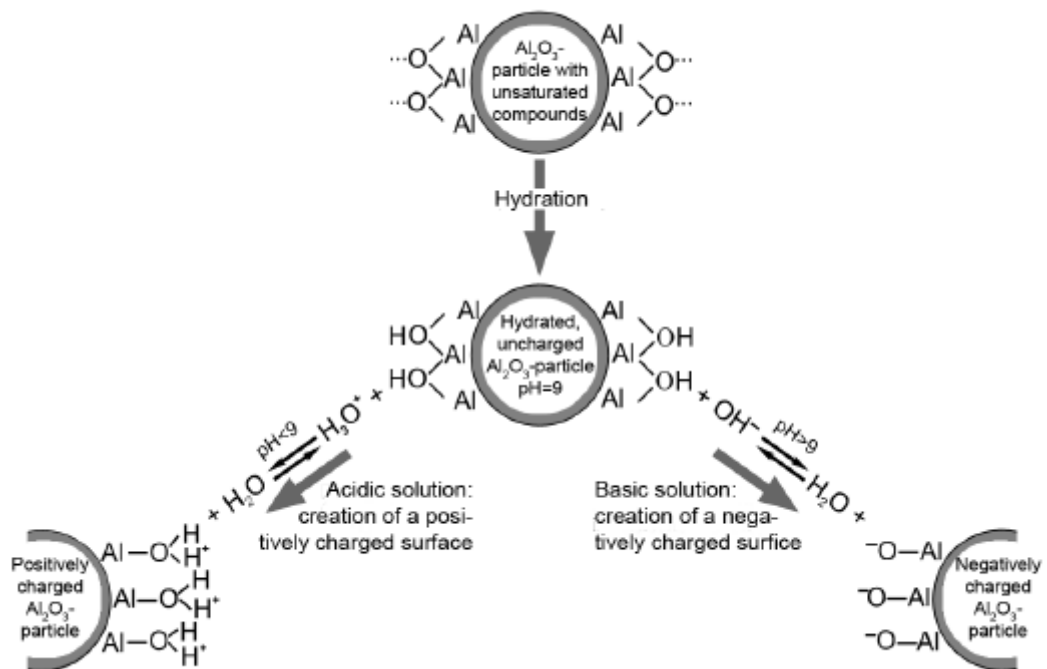
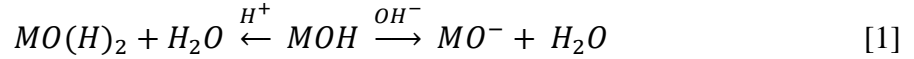


Figura 9: Criação de uma superfície hidratada de  $Al_2O_3$  e sua reação em soluções ácidas ou básicas. Fonte:

HEINRICH e GOMES, 2010.

A química da superfície é controlada por reações na interface sólido-líquido, do tipo:



onde M representa os elementos químicos da superfície.

Assim, para um pH alcalino (excesso de íons  $OH^-$ ) a equação se desloca para a direita e a partícula terá carga superficial negativa que será maior com o aumento do pH. Por sua vez, para um pH ácido a equação é deslocada para a esquerda e faz com que a partícula seja carregada positivamente, absorvendo os prótons do meio. Porém, quando as duas reações estão em equilíbrio termodinâmico há uma interface de hidróxido do metal, que não possui carga elétrica residual. É nesse valor de pH, definido como “ponto de carga zero ou ponto isoelétrico” (PCZ), que é onde a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila (DELAVI, 2011).

Esse comportamento pode ser observado na Figura 10. No PCZ não existe atuação da dupla camada elétrica e produz coagulação, em consequência, a estabilidade das partículas é assegurada para pH suficientemente afastado do PCZ (ALATRISTA, 2008).

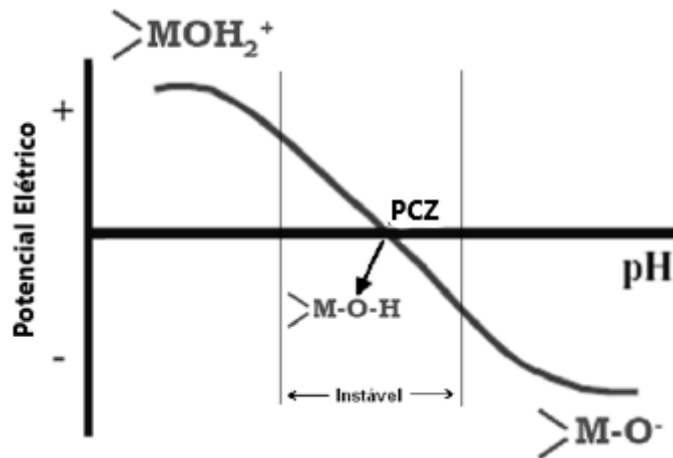


Figura 10: Variação do potencial em função do pH. Fonte: Adaptado de ALATRISTA, 2008.

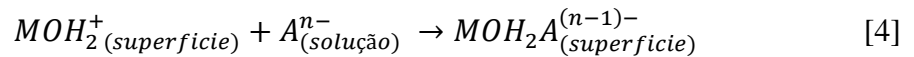
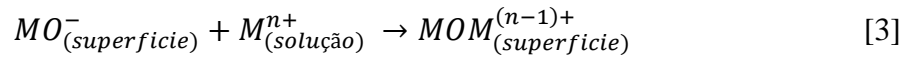
O PCZ da superfície reflete o caráter ácido-base e é dado em função dos dois pK's da reação [1] apresentada:

$$PCZ = \frac{pK_{H^+} + pK_{OH^-}}{2} \quad [2]$$

O PCZ está diretamente ligado ao caráter ácido ou básico do hidróxido formado na interface sólido/líquido. Esse fenômeno é explicado a partir do conceito de ácido – base de Lewis. Ele define uma base como um receptor de prótons ( $H^+$ ) e um ácido como um doador de prótons. Assim, um ácido e uma base de Lewis podem ter um caráter forte ou fraco dependendo da facilidade com que perdem ou recebem prótons. No caso de um óxido de um metal tetravalente, como o silício, o hidróxido formado na interface se comporta como um ácido forte de Lewis. Então qualquer aumento de pH, pela introdução de íons  $OH^-$ , promoverá a reação de neutralização, tendo água como produto (reação à direita). Neste caso, o equilíbrio termodinâmico que caracteriza o PCZ só aconteceria em valores de pH muito baixos (PCZ=1). No outro extremo, temos o caso do magnésio que forma um com caráter altamente básico, já que é um metal alcalino-terroso. Para este caso, qualquer diminuição no pH favorece a reação de captura de prótons (reação à esquerda) e o pH de equilíbrio é muito alto (PCZ=13) (NETO, 1999).

De acordo com a valência do cátion e a coordenação dos íons oxigênio, o número de cargas da superfície irá variar e o PCZ será deslocado (HEINRICH e GOMES, 2010).

Numa suspensão de um óxido em água podem existir alguns íons dissolvidos no meio líquido que interagem com a superfície, adsorvendo-se a mesma. Esses íons complexos multivalentes (tanto cátions, quanto ânions) podem adsorver-se na superfície, sendo ela neutra ou carregada, e a adsorção destes pode criar ou reverter a carga da superfície de uma partícula de óxido (PEREIRA, 2001), como pode ser observado a partir do seguinte mecanismo:



Como a partícula de argila possui morfologia lamelar, tem-se duas regiões com comportamento diferenciado quanto a carga superficial. A face plana da partícula possui uma carga superficial sempre negativa devida as substituições isomorfas da estrutura do argilomineral. Nesta região, pela própria característica da estrutura cristalina dos argilominerais (lamelas de SiO<sub>2</sub> ou Al(OH)<sub>3</sub>), não é notada a existência de ligações químicas partidas, o que impossibilita as reações que levam ao PCZ. Ao contrário, nas arestas das partículas tem-se uma superfície de aluminossilicato fraturada, onde a carga superficial é altamente dependente do pH da suspensão. Nesta região, o PCZ tem um valor compreendido dentro do intervalo dos valores característicos da sílica (pH=1) e da alumina (pH=9). A Figura 11 mostra o desenvolvimento da carga superficial em uma partícula de argila em função do pH da suspensão.

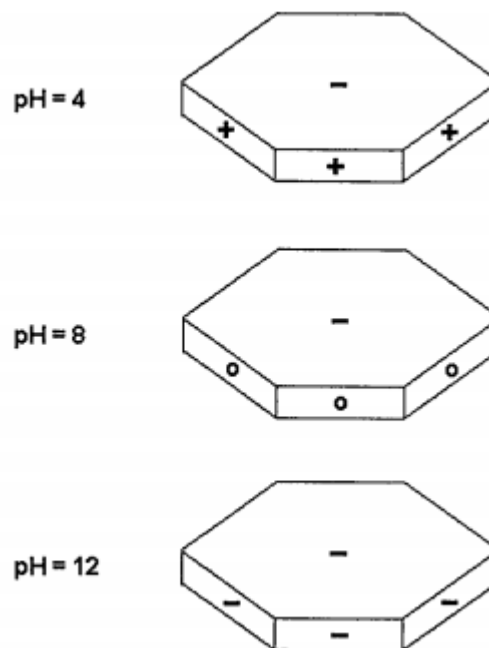


Figura 11: Carga superficial de uma partícula de argila para valores diversos de pH. Fonte: NETO, 1999.

### 3.3.1.2. Dupla camada elétrica e Potencial Zeta

Em suspensões cerâmicas, as partículas com superfícies carregadas são envolvidas por íons e moléculas polares. Íons igualmente carregados são repelidos devido à força de Coulomb, enquanto íons de carga oposta e moléculas polares são atraídas. Devido a isso, a concentração de contra-íons aumenta na superfície da partícula e um potencial elétrico é criado entre a superfície e a suspensão (HEINRICH e GOMES, 2010).

Segundo OLIVEIRA (2000), o potencial elétrico criado na superfície das partículas sólidas atrai uma grande quantidade de contra-íons presentes na solução ao seu redor. Devido as suas dimensões finitas, apenas um número limitado dos contra-íons consegue adsorver à superfície da partícula. Essa adsorção os mantém rigidamente fixos à partícula, formando a camada de Stern ao seu redor, como apresentada na Figura 12.

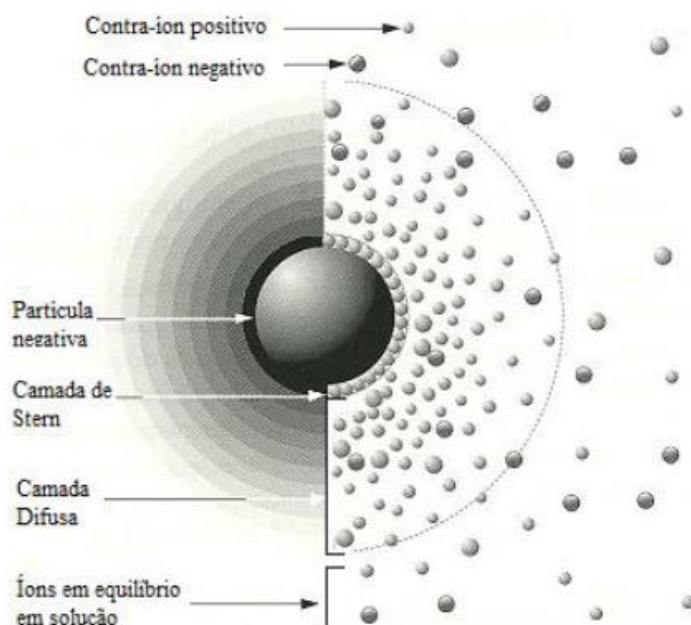


Figura 12: Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido. Fonte: OLIVEIRA (2000).

Tendo em vista que apenas uma fração dos contra-íons são adsorvidos na superfície da partícula, os demais formam uma camada difusa a partir da camada de Stern, diminuindo sua concentração de forma exponencial com a distância da mesma (ROCHA,2007). O potencial elétrico no limite exterior da camada adsorvida é denominado de potencial de Stern,  $\Psi_\delta$ , enquanto que o potencial existente na superfície da partícula é conhecido com o nome de potencial de Nerst,  $\Psi_0$ . Esse comportamento pode ser observado na Figura 13.

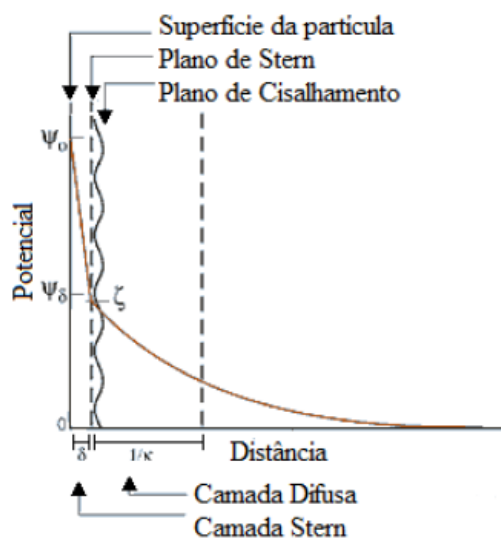


Figura 13: Queda do potencial elétrico em função da distância das camadas de Stern e difusa. Fonte: DELAVI, 2011.

O Potencial de Stern é produzido a partir da redução linear do potencial elétrico na superfície. Esse potencial atrai mais contra-íons em direção a superfície da partícula, porém agora com menor intensidade, devido as forças repulsivas de mesmo sinal presentes na camada de Stern (LINK, 2013).

A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de carga da partícula e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa é conhecida como a dupla camada elétrica da partícula (DCE) (OLIVEIRA, 2000).

De modo geral, SUEYOSHI (1994) diz que muitas substâncias adquirem uma carga elétrica superficial ao serem colocadas em um meio polar. A carga superficial da partícula influencia na distribuição espacial de íons no meio líquido ao seu redor, atraindo contra-íons e repelindo íons de mesma carga (co-íons). Juntamente com os efeitos do movimento térmico, levam a formação da DCE, que consiste de cargas superficiais e uma neutralização do excesso de contra-íons e, distante da superfície, os co-íons distribuídos de uma maneira difusa no meio polar.

A diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra é chamada de potencial zeta,  $\zeta$  (DELAVI, 2011). A magnitude do potencial zeta informa a estabilidade de um sistema coloidal. Se todas as partículas em suspensão possuem um grande  $\zeta$ , positivo ou negativo, estas vão ter a tendência de repelirem umas às outras e não terão a tendência de flocular. Mas, se as partículas possuem valores de um potencial zeta baixos, não existe nenhuma força para prevenir as partículas de se aglomerarem e flocularem (ANDRIANI, 2009), ou seja, pequenas duplas camadas favorecem a floculação.

Quando duas partículas carregadas eletricamente se aproximam, elas tendem a se repelir, devido à superposição de seus campos elétricos. A determinação do potencial zeta permite quantificar a força de repulsão entre as partículas, sendo esta tanto mais intensa quanto maior for o valor absoluto do potencial zeta (ROCHA, 2007).

O potencial zeta é função do pH e da força iônica do meio. Se o pH no qual o potencial zeta é nulo (ponto isoelétrico) for independente da concentração de eletrólito, então esse ponto é o PCZ. Espera-se que o potencial zeta diminua a medida em que a concentração aumenta devido a um deslocamento da camada de Stern quando a camada difusa é comprimida. Assim, é possível afirmar que existe uma relação entre a estabilidade coloidal e a magnitude do potencial zeta.

Assim, de acordo com ROCHA (2007), em baixas concentrações, os íons alcalinos e o íon amônio ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ) proporcionam um alto potencial zeta devido ao fato que a espessura da dupla camada é grande (curva 1), ao contrário o íon  $\text{H}^+$ , devido a sua capacidade de modificar o potencial de Nerst, e os íons divalentes e polivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Th}^{3+}$ ), devido a sua maior carga elétrica e menor tamanho, reduzem a espessura, proporcionando um potencial baixo (curva 2), como pode ser observado na Figura 14 abaixo.

ROCHA (2007) ainda afirma que para grandes concentrações de qualquer íon há uma redução do potencial zeta, pois com o aumento da concentração dos contra-íons, a espessura da dupla camada se reduz, diminuindo, portanto, o potencial.

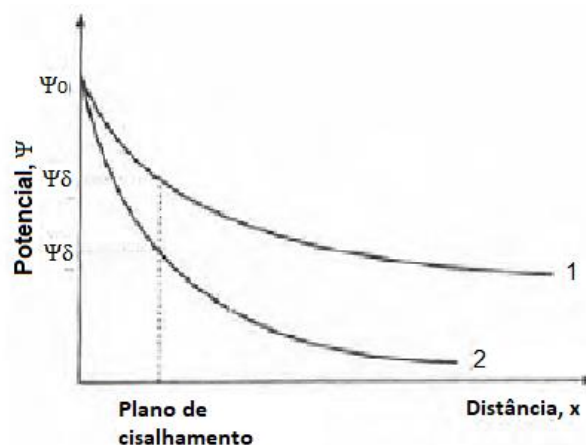


Figura 14: Variação do potencial zeta com a espessura da DCE. Fonte: ROCHA, 2007.

A força de repulsão que dificulta a aproximação de partículas carregadas eletricamente em um meio líquido é proporcionada pela superposição das suas respectivas DCE's. E a intensidade do potencial elétrico de cada dupla camada está dado pela variação da força de repulsão em função da distância de separação das partículas, assim quanto maior for o decaimento do potencial elétrico na camada difusa, menor é a distância de separação que as partículas conseguem manter, e em alguns

casos a distância entre as partículas atingem uma faixa crítica, na qual começam a atuar as forças de van der Waals, o que resulta na aglomeração das partículas (ALATRISTA, 2008).

Se uma partícula em suspensão, possuir um potencial zeta negativo, e se o meio for basificado, quanto mais básica a suspensão ficar, mais as partículas tenderão a adquirir carga negativa. Já se ácido é adicionado a essa suspensão, chegará a um ponto em que a carga negativa será neutralizada. E qualquer adição de ácido a mais poderá causar um acréscimo de carga positiva (ANDRIANI, 2009).

Em geral os valores do potencial zeta se encontram entre -60 mV e +60 mV. Para a maior parte dos colóides o limite entre a floculação e a defloculação se situa entre  $\pm 30$  mV (ROCHA, 2007). Em estudo da estabilização eletroestérica da alumina, ORTEGA (1997) encontrou valores de potencial zeta próximos a 58 mV. Por sua vez, SIDARTA *et al* (2010) encontrou valores de potencial zeta para argilas caulínicas próximos a 80 mV.

### **3.3.1.3. Teoria da Estabilidade dos Colóides Liofóbicos**

A “Teoria da Estabilidade dos Colóides Liofóbicos”, DLVO, referindo-se aos seus autores, é a explicação dos colóides em suspensão, a teoria explica a tendência dos colóides a aglomerarem-se ou permanecer separados ao combinar as curvas de atração de van der Waals e a curva de repulsão eletrostática (ALATRISTA, 2008).

De acordo com a teoria DLVO, o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido é governado pela soma ( $U_T$ ) das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema (OLIVEIRA, 2000), conforme a seguinte equação:

$$U_T = U_A + U_R \quad [3]$$

A energia potencial de repulsão ( $U_R$ ) foi estimada por Derjaguin integrando-se, em função da distância, a força de repulsão originada pela superposição das duplas camadas elétricas, que, para o caso de partículas esféricas e baixos valores do potencial de Stern. Combinada com a energia de atração, é expressa por:

$$U_A = \frac{A'.r}{12.D} \quad [4]$$

$$U_T = \frac{A'.r}{12.D} + \frac{r.\varepsilon.\psi_\delta^2}{2} \cdot \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad [5]$$

Onde  $A'$  é a constante de Hamaker, dada em função da densidade da partícula ( $\rho$ ),  $M$  que é o peso molecular do sólido e  $\beta$  que é um termo que inclui valores do momento dipolo, frequência de vibração eletrônica, etc.,  $r$  é o raio da partícula e  $D$  é a distância de separação entre as superfícies das partículas, representada pela equação 5:

$$A' = \left[ \frac{\rho.N_A.\pi}{M} \right]^2 \cdot \beta \quad [6]$$

A energia de atração ( $U_A$ ) se deve às forças de van der Waals e depende da natureza do meio de suspensão, das massas das partículas e da distância de separação entre elas, estas interações são de curto alcance e são efetivas apenas em distâncias da ordem do tamanho da partícula. A energia de repulsão se deve à interação das duplas camadas elétricas, como consequência depende diretamente do potencial zeta, que é função da distância entre as partículas (OLIVEIRA, 2000).

Esta teoria propõe que uma barreira energética resultante das forças repulsivas impede que duas partículas se aproximem e se unam. Mas se as partículas colidirem com uma energia suficiente para ultrapassar esta barreira, a força atrativa irá colocá-las em contato e elas irão se

unir fortemente e de forma irreversível. Entretanto se as partículas têm uma forte repulsão, a dispersão irá resistir à floculação e o sistema coloidal será estável. Se o mecanismo de repulsão não existir então a floculação ou coagulação eventualmente ocorrerá (ROCHA, 2007).

Mantendo-se fixas as variáveis determinantes da energia potencial de atração como as dimensões da partícula e a constante de Hamaker; a magnitude da barreira energética e, portanto, sua capacidade de evitar a aglomeração, depende essencialmente do potencial de Stern gerado pelas cargas superficiais da partícula e da força iônica do meio líquido (ALATRISTA, 2008).

A Figura 15 representa as energias potenciais de interações atrativas, repulsivas e total, indicando a barreira energética contra a aglomeração, conforme a teoria DLVO.

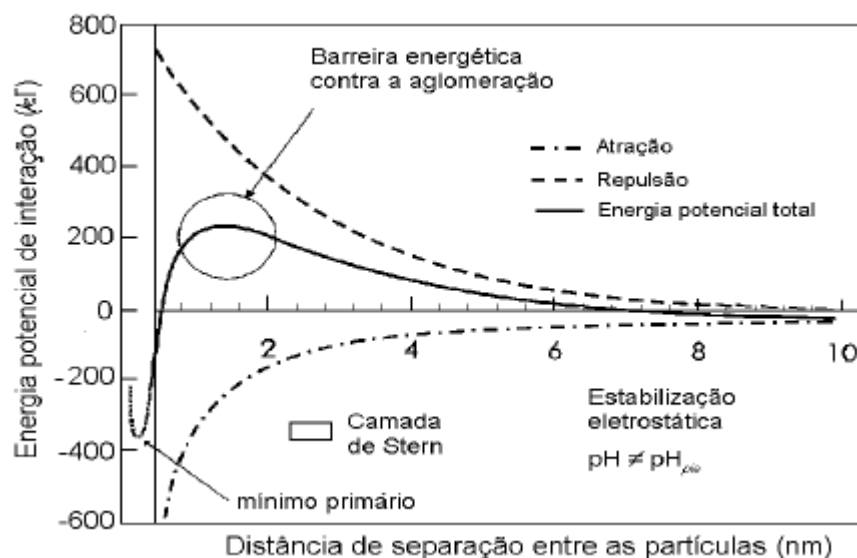


Figura 15: Energias potenciais de interação atrativa, repulsiva e total, indicando a barreira de energia contra a aglomeração de acordo com a teoria DLVO. Fonte: OLIVEIRA, 2000.

BARBA (1997) *apud* ROCHA (2007) comenta que, para um sistema ser estável é fundamental a existência de uma barreira energética que evite a aglomeração das partículas. Cada sistema coloidal apresenta um valor de potencial zeta crítico, no qual a energia repulsiva supera a atrativa, em um dado intervalo de distância de separação, produzindo uma barreira

energética contra a floculação. Para prevenir a aglomeração, esta barreira deve ser superior à energia cinética das partículas devido ao seu movimento browniano. Este movimento, que as partículas coloidais adquirem por colisão com as moléculas do meio dispersante, depende da temperatura e das dimensões das partículas, mostrando um movimento apreciável aquelas partículas de tamanho inferior a 1µm. Assim, mesmo em processos de misturas que produzem uma elevada energia cinética, deve-se aumentar a barreira de repulsão ou empregar outros mecanismos de estabilização com o objetivo de retardar a aglomeração.

Num diagrama DLVO se distingue dois mínimos, um primário e um secundário, assim como a barreira energética. O mínimo primário apresenta-se nas distâncias próximas às dimensões moleculares, enquanto que o mínimo secundário se situa a distâncias da ordem do tamanho da partícula (ROCHA, 2007).

A intensidade da energia potencial de interação entre as partículas, incluindo a magnitude da barreira de energia contra a aglomeração e a profundidade do mínimo secundário, afeta diretamente as principais características reológicas das suspensões, como sua tensão de escoamento e viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento (ALATRISTA, 2008). LALAU *et al* (2016) realizou um estudo sobre a influência da dureza da água de uma suspensão cerâmica, verificando a estabilização eletrostática da mesma e MAFIOLETTI *et al* (2012), analisou a estabilização eletrostática de suspensões de argila a partir da adição de silicato de sódio como defloculante.

### **3.3.2. Mecanismo de Estabilização Estérico**

A estabilização pelo mecanismo estérico ocorre através da adsorção à superfície da partícula de um polímero neutro, cuja cadeia molecular é suficientemente longa para dificultar,

por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de van der Waals (OLIVEIRA, 2000).

O polímero deve ter grande afinidade com a superfície da partícula, com a finalidade de adsorver sobre toda ela. Se o polímero tiver boa afinidade com o líquido, o mecanismo também se torna mais eficiente, pois as cadeias poliméricas adquirem uma conformação mais estendida (ALATRISTA, 2008).

A forma mais representativa de avaliar o efeito estérico sobre as curvas de energia potencial é considerar que as longas cadeias poliméricas adsorvidas sobre a superfície da partícula promovem o truncamento das forças de van der Waals na altura da extremidade externa do polímero, evitando a aglomeração em torno do mínimo primário, assim como indicado na Figura 16.

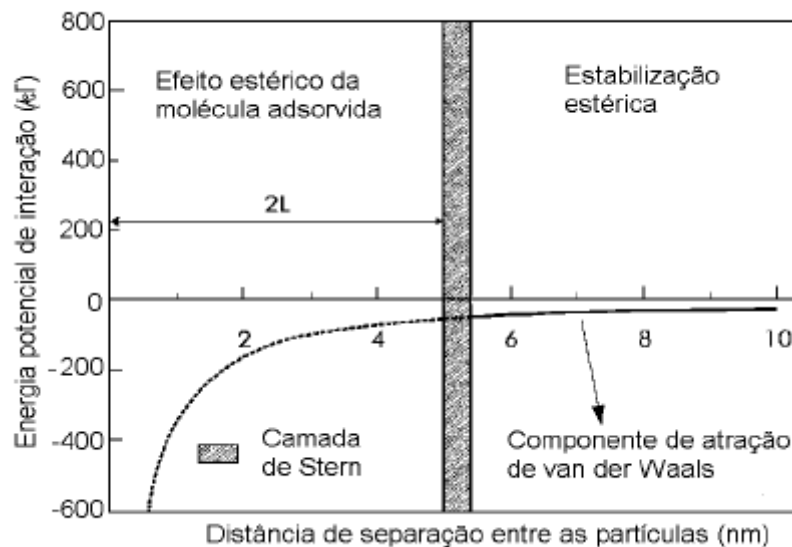


Figura 16: Efeito do mecanismo estérico, onde  $L$  é a longitude do polímero desde a superfície da partícula até o meio. Fonte: OLIVEIRA, 2000.

Atualmente o fenômeno da estabilização estérica é utilizado em uma serie de aplicações tecnológicas, como fabricação de tintas, colas, fotográficas, nas indústrias farmacêutica, de

alimentos e de insumos agrícolas, além de detergentes em geral, óleos, lubrificantes, etc. (ORTEGA, 1997).

De acordo com OLIVEIRA *et al* (2000), o mecanismo estérico pode acontecer indistintamente em meio aquoso tanto como em meio não-aquoso, desde que para cada sistema solvente-partícula seja escolhido um polímero adequado. Um sistema estabilizado estericamente apresenta as seguintes vantagens:

- Independe da concentração iônica do meio líquido, exceto em concentrações elevadas de eletrólitos;
- Permite a estabilização de suspensões em valores intermediários de pH;
- Permite estabilizar suspensões com elevado teor de sólidos;
- Exibe reversibilidade de aglomeração.

#### 3.3.2.1. Fatores que afetam a estabilidade estérica

Um polímero adsorvido em uma partícula coloidal apresenta uma conformação espacial conforme o esquema da Figura 17.

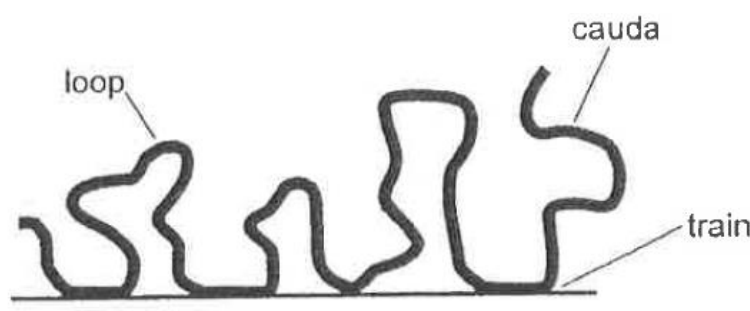


Figura 17: Estrutura de uma molécula polimérica adsorvida na superfície de uma partícula. Fonte: adaptada de ORTEGA, 1997.

Os “loops” e “caudas” são porções da molécula polimérica que se projetam para a solução, permanecendo solvatadas pelo líquido. Quando duas partículas recobertas por essas

moléculas se aproximam, os loops e caudas podem, dependendo do tipo de interação com a superfície e com o líquido, proporcionar uma energia de repulsão entre as partículas, impedindo a floculação (ORTEGA *et al*, 1997).

Conforme ORTEGA *et al* (1997), para que um polímero possa estabilizar satisfatoriamente uma suspensão de partículas coloidais, alguns requisitos devem ser observados:

- As moléculas poliméricas devem estar ligadas a superfície da partícula com uma energia suficientemente alta;
- A superfície das partículas deve estar totalmente recoberta por moléculas poliméricas;
- A camada adsorvida deve possuir uma espessura mínima maior que o alcance das forças de van der Waals, impedindo que estas atuem e
- A solubilidade das partes estabilizadoras (loops e caudas) no líquido deve ser boa.

FAGUNDES *et al* (2016), descreve o mecanismo de estabilização estérica da adsorção de carboximetilcelulose (CMC) na superfície de sólidos dispersos em soluções.

### **3.3.3. Mecanismo de estabilização Eletroestérico**

No mecanismo eletroestérico ocorre a adsorção à superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis, como por exemplo, citratos, fostatos, etc., denominadas de polieletrólitos. Nesse caso, o efeito estérico é mais significativo. Seus grupos ionizáveis se dissociam em fase líquidas e os íons provenientes dessa dissociação somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática (OLIVEIRA *et al*, 2000).

Quando uma molécula eletricamente carregada adsorve sobre a superfície de uma partícula, ocorre uma mudança na distribuição superficial de cargas. Assim, após a adsorção, a

carga superficial passa a ser determinada pela soma entre a carga originada pela reação da superfície da partícula com o meio e a carga elétrica associada a molécula.

A presença de outros adsorventes determinantes de potencial elétrico altera a dependência da carga superficial das partículas em função do pH do meio aquoso. Além disso, a adsorção de moléculas ionizadas modifica as características originais da superfície da partícula e, com isso, altera o potencial elétrico responsável pela formação das camadas de Stern e difusa (OLIVEIRA, 2010). O potencial resultante da adsorção atrai íons da mesma maneira que o potencial de Nerst, conforme observado na Figura 18.

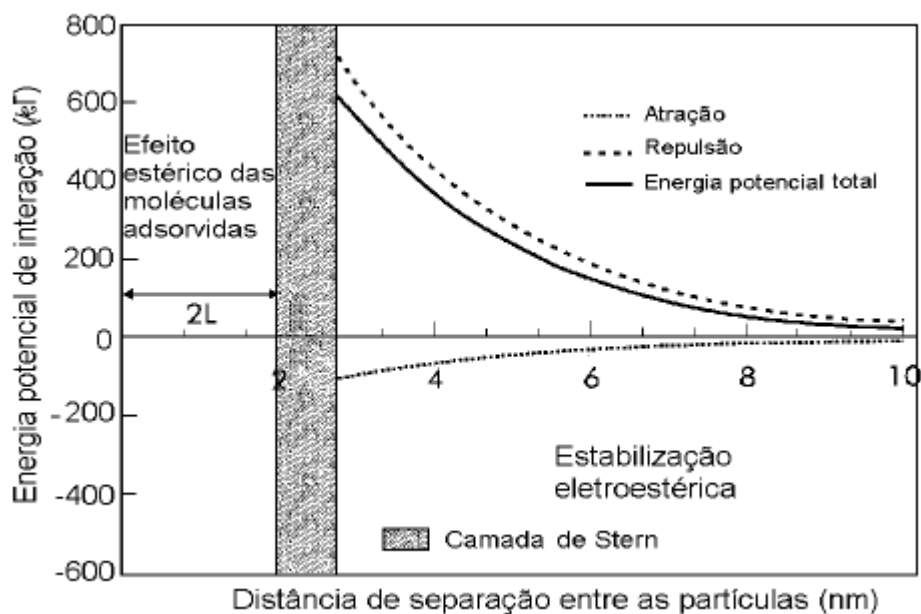


Figura 18: Efeito do mecanismo eletroestérico sobre a energia potencial. Fonte: OLIVEIRA, 2000.

ORTEGA *et al* (1997), fez um estudo do mecanismo de estabilização eletroestérica em suspensões contendo alumina. Por sua vez, MAFIOLETTI *et al* (2012), analisou a estabilização eletroestérica de suspensões de argila a partir da adição de poliacrilato de sódio como defloculante.

### 3.3.4. A Capacidade de Troca Catiônica

Devido a estrutura das argilas, a união entre suas camadas é feita pelo compartilhamento dos seus oxigênios, como mencionado anteriormente, formando-se assim a sua estrutura fundamental. Cada grupo de camadas, ou seja, cada lamela se une a outra por interações fracas do tipo pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals. Assim, há uma distância relativamente grande entre as lamelas e este espaço pode ser ocupado por moléculas de água e por íons nela dissolvidos. Dessa forma, cátions monovalentes e/ou polivalentes podem adsorver-se à estrutura do mineral para compensar as substituições isomórficas do silício e do alumínio nela existentes (NETO, 1999).

Os cátions que circundam uma partícula de argila em suspensão e aqueles que fazem parte da estrutura do argilomineral estão somente adsorvidos, ou seja, não fazem parte do retículo cristalino do argilomineral. Então, esses íons podem ser permutados por outros presentes na fase líquida da suspensão de argila mediante uma reação química. A facilidade desta reação depende da natureza particular das forças com que os cátions estão adsorvidos, ou seja, do tipo de cátion, do seu estado de hidratação (solvatação), de sua dimensão, da sua carga e da composição química/mineralógica da argila (NETO, 1999).

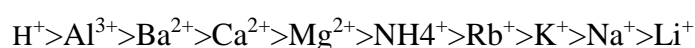
Essa quantidade de íons que um argilomineral é capaz de permutar é denominada como sua capacidade de troca catiônica, CTC, (DELAVI, 2011), ou seja, esse valor representa uma medida do grau de substituição isomórfica do argilomineral. Abaixo serão apresentados alguns valores típicos de CTC para alguns argilominerais.

Tabela 1: Valores típicos de CTC para alguns argilominerais.

Argilomineral	CTC (meq/100g de argila)
Caulinita	3 – 15
Ilita	15 – 40
Montmorilonita	70 – 150
Matéria Orgânica	150 – 200

Fonte: Adaptado de DELAVI (2011).

O aumento da tendência dos cátions serem adsorvidos, com o aumento da sua valência é conhecido como regra de Shulze-Hardy:



Naturalmente, os cátions presentes em solução ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) são hidratados, quando eles se aproximam da superfície de carga oposta da partícula, eles removem a atmosfera de hidratação. Quanto maior o raio de hidratação de um cátion, maior o número de moléculas de água que o circunda, e com isso, maior o impedimento para que este seja adsorvido (DELAVI, 2011). Cátions pequenos com grande carga são mais fortemente adsorvidos. Quando possuem o mesmo diâmetro, aquele que possui a maior valência será mais fortemente retido, enquanto que para cargas iguais os menores prevalecem. Essa regra possui como exceção o íon  $\text{H}^+$ , pois ele apesar de ser pouco carregado, é o menor de todos os cátions e o mais fortemente adsorvidos (NETO, 1999). A Tabela 2 apresenta valores para os raios de hidratação para diversos tipos de cátion.

Tabela 2: Raios iônicos hidratados para diversos cátions

Cátion	Raio (Å)	Hidratação (mol H <sub>2</sub> O)	Raio de Hidratação (Å)
Li <sup>+</sup>	0,78	14	7,3
Na <sup>+</sup>	0,98	10	5,6
K <sup>+</sup>	1,33	6	3,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,43	3	-
Mg <sup>+2</sup>	0,78	22	10,8
Ca <sup>2+</sup>	1,06	20	9,6
Ba <sup>2+</sup>	1,43	19	8,8
Al <sup>3+</sup>	0,57	57	-

Fonte: Adaptação de NETO (1999).

Quando se adiciona uma argila a uma solução, com uma concentração de cátions de troca em excesso, se estabelecem condições para que os cátions presentes em sua composição (Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>) sejam trocados pelos cátions da solução (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). A troca catiônica ocorre por difusão, sendo o fluxo de difusão dependente da concentração de íons e da dimensão dos espaços interlamelares presentes na estrutura da argila (DELAVI, 2011).

### 3.3.5. Curva de Defloculação

No processo de defloculação das argilas, o fenômeno observado é o da repulsão das partículas da suspensão, promovendo um decréscimo da viscosidade aparente e com isso possibilitando a dispersão do material (LINK,2013).

Segundo DELAVI (2011), eficiência dos defloculantes, é comumente analisada através de curvas de defloculação. A curva de defloculação é uma representação gráfica do comportamento reológico de uma suspensão, onde é possível analisar a variação da viscosidade

ou tempo de escoamento com o objetivo de determinar a concentração ideal de defloculante necessário para conduzir a suspensão a seus menores valores de viscosidade aparente. Uma curva de defloculação dita bem caracterizada apresenta um ponto de mínima viscosidade seguida de três pontos superiores, conforme a Figura 19.

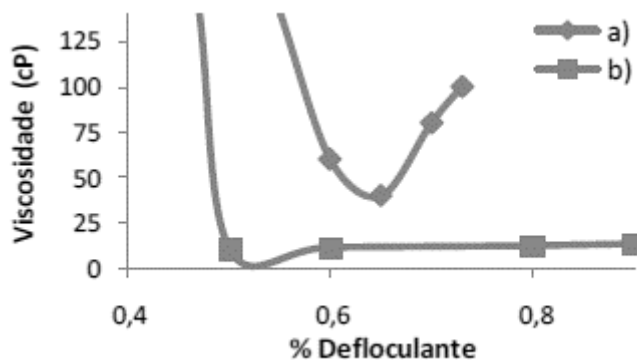


Figura 19: Curva de defloculação: a) bem caracterizada; b) curva com área de estabilidade. Fonte: DELAVI, 2011.

Quando uma pequena quantidade de defloculante é adicionada em uma suspensão de argila, a tensão de escoamento decresce drasticamente, e mesmo após algumas sucessivas adições de defloculante a tensão de escoamento permanece baixa. Apenas à altas concentrações de defloculante a tensão de escoamento volte a crescer (LINK, 2013).

Diversas metodologias vêm sendo propostas com intuito de determinar a concentração ideal ou crítica, uma vez que, devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia a sua determinação, sendo necessária a realização de um número grande de experimentos (GOMES, 2005). HOTZA (1997) estudou a influência de diferentes defloculantes e aditivos no comportamento reológico de caulins. Por sua vez, GOMES (2005) analisou a defloculação de cerâmicas a partir do delineamento de misturas.

Nesta sessão foram apresentados os principais conceitos necessários ao entendimento deste trabalho. A partir da estrutura cristalina das argilas é possível determinar o

comportamento das suas partículas quando em contato com água/solvente. Onde os cristais de argila podem associar-se de diferentes formas. Assim, as partículas podem arranjar-se em: agregação, dispersão, floculação e defloculação. A floculação é dada pela neutralização das cargas superficiais das partículas, fazendo com que forças de atração entre elas atuem. Por sua vez, a defloculação é o estado de dispersão do sólido no líquido onde as partículas encontram-se independentes umas das outras devido as forças repulsivas entre elas e o sistema encontra-se estável. Ainda foram apresentados os mecanismos de estabilização das suspensões e como o aumento da concentração do defloculante atua sobre o sistema. Por fim, foi feito um breve resumo de como o processo de defloculação pode ser descrito a partir das curvas de defloculação.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Materiais**

Utilizou-se neste trabalho como matéria prima a argila denominada Verde-Lodo cedida pela Bentonit União Nordeste (BUN), extraída da Mina Juá II, Boa vista-PB, hexametafosfato de sódio ( $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ ) e Metacaulim fornecido pela Armil Minérios.

### **4.2. Métodos**

A metodologia utilizada neste trabalho consistiu nas etapas apresentadas conforme o esquema da Figura 20.

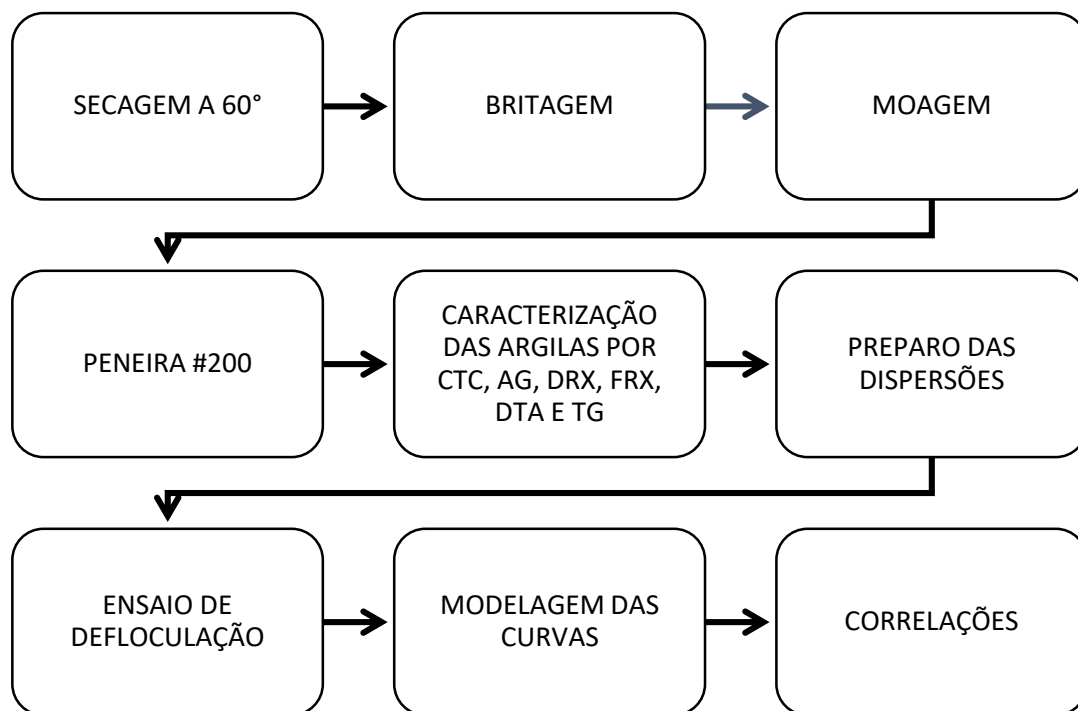


Figura 20: Etapas desenvolvidas. Fonte: Elaboração própria

#### 4.2.1. Caracterização microestrutural

As argilas foram caracterizadas através dos seguintes métodos: Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Análise Granulométrica (AG), Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG).

##### 4.2.1.1. Capacidade de troca de cátions

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter (MENEZES, 2008).

As CTC's das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em CHEN e colaboradores (1974).

Pelo método o cátion azul de metileno substitui os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  adsorvidos nos argilominerais, ocorrendo um processo de adsorção irreversível, caracterizando-se como uma boa forma de medida da capacidade de troca catiônica (CHEN e colaboradores, 1974).

#### **4.2.1.2. Análise Granulométrica (AG)**

As dispersões foram agitadas em agitador Marconi, modelo MA147 a velocidade de 20.000 rpm por 5 min. Em seguida, foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1090, em modo úmido até atingir a obscuração de 15 %.

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras (presumivelmente representativas dos sedimentos) e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, o que é necessário fazer, é determinar as dimensões das partículas individuais e estudar a sua distribuição, quer pelo peso de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas integradas em cada classe (DIAS, 2004).

#### **4.2.1.3. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)**

A fluorescência de raios X é uma técnica instrumental e não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando as intensidades dos raios X característicos emitidos (CARNEIRO; NASCIMENTO FILHO, 1996).

A análise química por fluorescência de raios X foi realizada em modo qualitativo-quantitativo em espectrômetro modelo FRX 1800 da Shimadzu, no qual os raios X são gerados por meio de tubo com alvo de Rh.

#### **4.2.1.4. Difração de Raios X (DRX)**

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

A análise por difração de raios X da argila Verde-Lodo foi realizada em difratômetro de raios XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cu, ângulo  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ , a velocidade do goniômetro foi de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ$ .

#### **4.2.1.5. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG)**

Nesta análise são estudadas as faixas de temperatura em que ocorre perda de massa ou transformações endotérmicas e exotérmicas.

As análises foram realizadas no equipamento TA 60H da Shimadzu. A varredura inicia na faixa de temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . O registro da variação de massa e da diferença de temperatura foi feito simultaneamente.

Na TG a massa da amostra ( $m$ ) é registrada de forma contínua como função da Temperatura ( $T$ ) ou do tempo ( $t$ ). Consequentemente, nas curvas TG os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas (IONASHIRO, 2004 *apud* ALVES, 2013).

#### **4.2.2. Preparo das dispersões**

Todas as dispersões foram preparadas em três diferentes concentrações em massa de sólidos, sendo estas 16, 20 e 24%. Assim, foram adicionadas 80, 100 e 120 g de argila, respectivamente, completando-se com água destilada até 500 mL, agitadas por 20 minutos a 20.000 rpm. Para isto, utilizou-se o agitador da marca Marconi, modelo MA147.

A água destilada foi previamente aquecida a 80 °C para facilitar a troca catiônica (FERREIRA *et al.*, 2013).

#### **4.2.3. Ensaio de Defloculação**

Para a realização dos ensaios de defloculação, foram adicionadas sucessivas alíquotas da solução de hexametáfosfato de sódio (defloculante) ao fluido. Após cada adição de defloculante, foi medida a variação da viscosidade aparente em função da velocidade de rotação, em viscosímetro Fann 35A. Verifica-se a deflexão a 600 rpm, após 2 minutos. Altera-se para 300 rpm, sendo a leitura realizada após 15 segundos.

#### **4.2.4. Condutividade elétrica**

A leitura da condutividade elétrica foi realizada em condutivímetro de bancada Hanna Instruments modelo HI2030-01 Edge para soluções aquosas, com célula de condutividade tipo caneta.

A leitura da condutividade foi feita inserindo-se a célula na dispersão até que a leitura permanecesse estável.

#### **4.2.5. Métodos de correlação**

Os métodos de correlação entre as curvas de defloculação e a condutividade do meio disperso serão feitos a partir dos valores experimentais obtidos no ensaio de defloculação, com a finalidade de procurar coeficientes de correlação baseados em modelos matemáticos conhecidos.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

#### **5.1. Caracterização microestrutural**

##### **5.1.1. Capacidade de troca de cátions (CTC)**

Observou-se que o valor obtido para a CTC da Verde-Lodo foi de 60 mE/100g de argila seca. MARQUES (2014) forneceu valores semelhantes entre 44 e 60 mEq/100g de argila seca no estudo de beneficiamento por hidrociclonagem e secagem por *spray dryer* de cinco argilas bentoníticas do estado da Paraíba.

Por sua vez, observou-se que o valor obtido para CTC do caulim foi de 2,2 mE/100g de argila. Valores semelhantes foram discutidos por CARDOSO (1998), em estudo sobre propriedades e caracterização de alguns tipos de argila.

### 5.1.2. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)

Nota-se a partir da Figura 21 que a amostra analisada apresenta curva de distribuição de partículas bimodal. Observa-se ainda que, os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 8,28  $\mu\text{m}$  e 5,75  $\mu\text{m}$  para a argila Verde-Lodo. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , que corresponde à fração argila, é de 13,84 %.

Valores semelhantes de granulometria foram encontrados em estudos realizados por FIGUEIRÊDO (2013) sobre organofilização de argilas esmectíticas purificadas para uso em fluidos de perfuração.

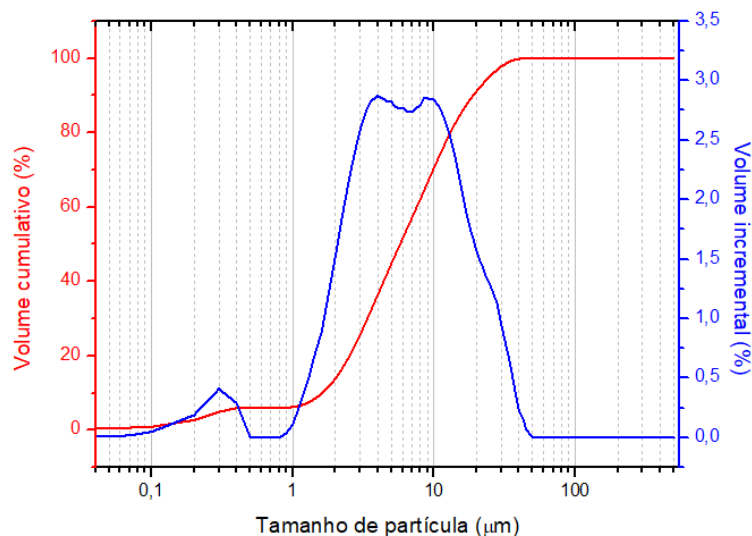


Figura 21: Análise granulométrica da argila Verde-Lodo. Fonte: Elaboração própria.

A distribuição do tamanho de partículas do Caulim, está representada na Figura 22 em que a amostra analisada apresenta comportamento multimodal. Observa-se ainda que, os diâmetros médios e a 50 % são, respectivamente, 5,41  $\mu\text{m}$  e 2,82  $\mu\text{m}$ . Ainda é possível observar

que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , que corresponde à fração argila, é de 36,72 %.

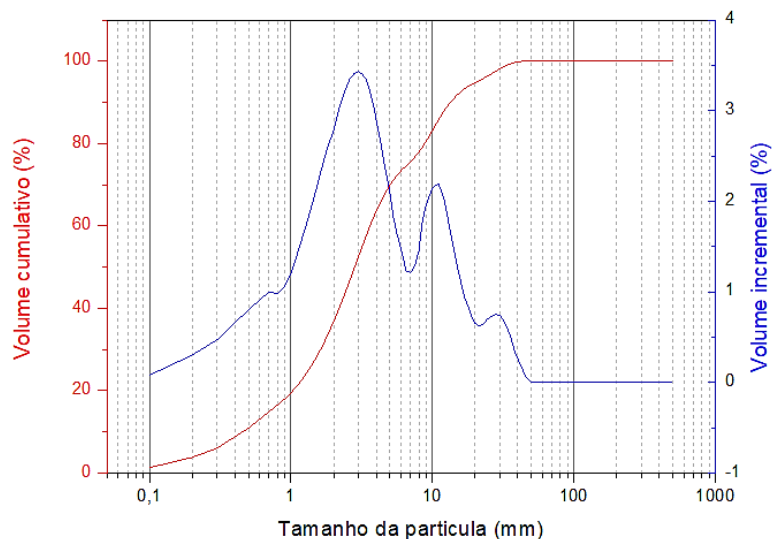


Figura 22: Análise granulométrica do Caulim. Fonte: Elaboração própria.

De acordo com CARDOSO (1998), em estudos sobre propriedades e caracterização de alguns tipos de argila, os valores acima observados são característicos do caulim.

Em resumo, são apresentados na Tabela 3 os resultados obtidos a partir da análise granulométrica para ambas as argilas.

Tabela 3: Diâmetros de partículas

	$\bar{d}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d} < 2 \mu\text{m}$ (%)
Verde-Lodo	8,28	5,75	13,84
Caulim	5,41	2,82	36,72

Fonte: Elaboração própria

### 5.1.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

De acordo com a Tabela 4, pode-se observar a composição química da argila Verde-Lodo e caulim. Nota-se elevado teor de  $\text{SiO}_2$ , devido a silicatos e a sílica livre, proveniente do quartzo.

O teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verificado foi de 8,80 e 28,21 e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 9,38 e 0,98 para a argila Verde-Lodo e caulim, respectivamente, referentes aos cátions de formação dos argilominerais. Observa-se também baixos teores de CaO e MgO, no qual, segundo Souza Santos (1989), podem estar presentes na forma de cátions trocáveis.

A perda ao fogo (PF) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, perda de hidróxidos e matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1989). No presente trabalho, os valores encontrados de PF foram de 11,96 % e 11,98%, para a argila Verde-lodo e Caulim, respectivamente.

*Tabela 4: Composição química das argilas*

<b>Compostos (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Outros Óxidos</b>	<b>PF</b>
Verde-lodo	63,06	8,80	9,38	3,12	1,21	1,39	1,07	11,96
Caulim	57,18	28,21	0,98	0,18	0,08	0,05	1,34	11,98

*Fonte: Elaboração própria*

Valores próximos aos apresentados para o caulim foram encontrados por CARDOSO (1998) que estudou a caracterização e propriedades de algumas argilas utilizadas em cerâmicas brancas e FREIRE *et al* (2009) que fez a caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Silvânia - GO. Para a Verde-lodo, TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO (2009) apresentou resultados semelhantes em estudo sobre a modificação química de argilas e TONNESEM *et al* (2012) que estudou a caracterização mineralógica e beneficiamento de argilas do estado da Paraíba.

#### 5.1.4. Difração de Raios X

A argila Verde-Lodo, Figura 23, apresentou os picos de nontronita, caulinita e quartzo. O intenso pico de nontronita, pertencente ao grupo esmectita, está na distância de 15,11 Å, sendo este, o pico relacionado ao principal plano cristalográfico da estrutura do argilomineral, o plano (001).

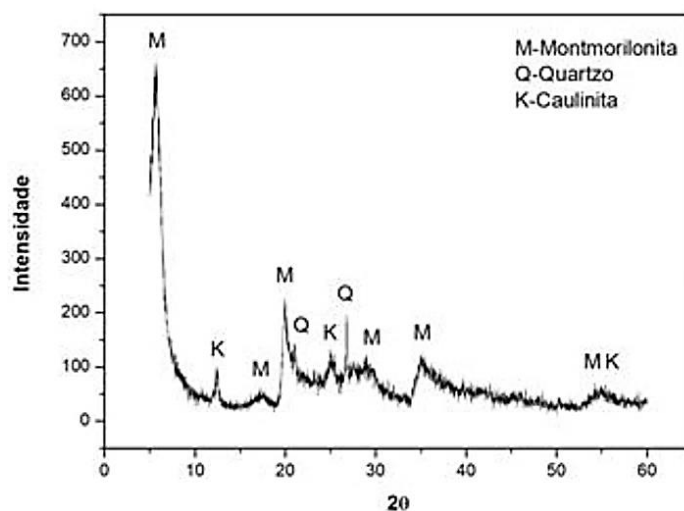


Figura 23: Difração de Raios X da Argila Verde-Lodo. Fonte: Elaboração própria.

Composição mineralógica semelhante foi encontrada nos estudos realizados por BESQ e colaboradores (2003), que estudam as características físico-químicas e propriedades reológicas de algumas argilas.

Por sua vez, o Caulim, Figura 24, apresentou picos de caulinita e mica. Os picos característicos do argilomineral caulinita de maiores intensidades localizam-se nas posições 12,48° e 25,00°, com distância interplanar de 7,09 Å e 3,56 Å, respectivamente, característico do caulim. Além da caulinita, foi possível observar a presença de mica como contaminante, nas posições 8,99° e 17,88°, que correspondem as distâncias de 9,83 Å e 4,96 Å, respectivamente.

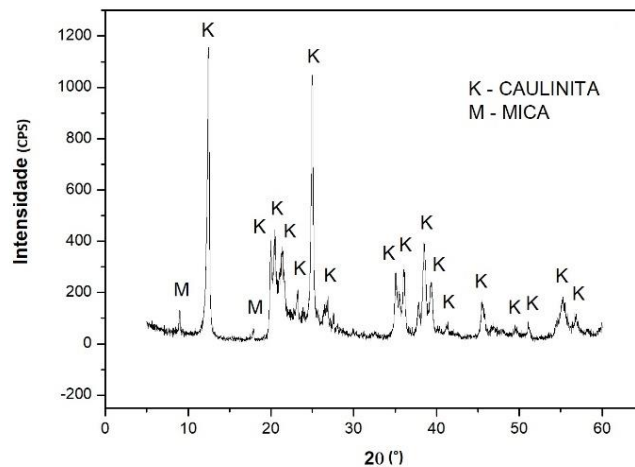


Figura 24: Difração de Raio X do Caullim. Fonte: Elaboração própria

Composição mineralógica semelhante foi encontrada nos estudos realizados por SILVEIRA *et al* (2016), que estudaram a caracterização de alguns caulins para a formulação de gres porcelanato.

### 5.1.5. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD e TG)

Na Figura 25, observa-se um pico endotérmico em torno de 80° C, o que se deve a perda de água. O pico em 300°C corresponde à perda de hidróxidos e matéria orgânica. Já o pico exotérmico em 550°C correspondem a grafitização. Os picos endotérmicos em 480°C e 898°C relativos a perda de hidroxilas estruturais e destruição do reticulo cristalino do argilomineral, respectivamente, e o pico exotérmico em 915°C corresponde à nucleação de mulita a partir da alumina, originada da destruição do reticulo cristalino, e de quartzo livre presente na argila. Quanto a curva de TG da argila Verde-Lodo verifica-se que a perda total de massa foi de 16,6%. Essa perda de massa corresponde a perda de água e de hidroxilas. NASCIMENTO (2015) reportou resultados próximos aos apresentados, em estudos sobre a aditivção de argilas bentoníticas com MgO.

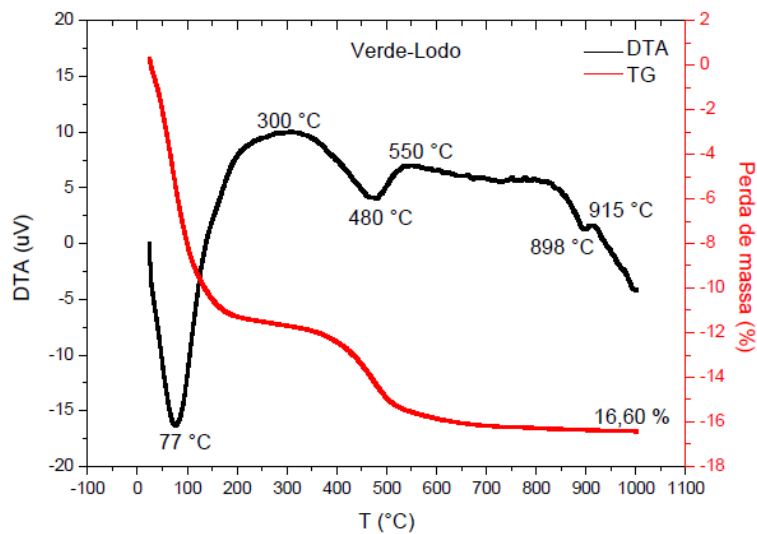


Figura 25: Análise Térmica da argila Verde-Lodo. Fonte: Elaboração própria.

A partir da Figura 26, observa-se a presença de um pico endotérmico entre 30 e 40°C e outro em torno de 500°C, correspondente a perda de água adsorvida e a desidroxilação da caulinita, respectivamente. Posteriormente é possível observar um processo exotérmico da formação de metacaulinita, seguido da destruição do retículo cristalino do argilomineral, sendo este, representado por um pico endotérmico em torno de 975°C, logo após, ocorre a nucleação da mulita caracterizada pelo pico exotérmico próximo a 993,57°C. Quanto a curva de TG do Caulim, verifica-se que a perda total de massa foi de 12,63%. Essa perda de massa corresponde a perda de água e de hidroxilas. Resultados semelhantes foram apresentados por SILVEIRA (2016) em um estudo sobre caracterização de caulim.

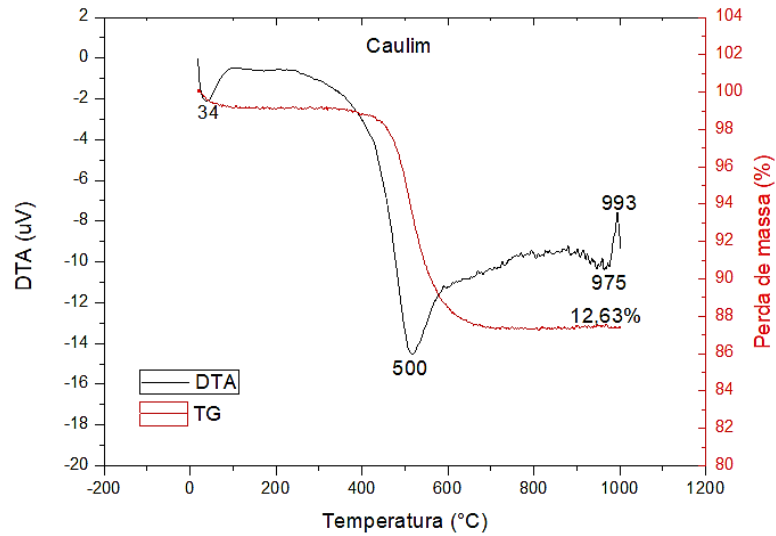


Figura 26: Análise Térmica do Caulim. Fonte: Elaboração própria.

## 5.2. Ensaio de Defloculação

Os ensaios realizados buscam determinar o ponto mínimo de viscosidade da dispersão de argila em concentrações crescentes do dispersante. Os resultados obtidos serão apresentados abaixo.

A Tabela 5 apresenta as viscosidades aparentes (VA) das dispersões aquosas a 16, 20 e 24%, em massa de Verde-Lodo, em relação a quantidade de miliequivalentes de  $\text{Na}^+$  adicionada e a condutividade elétrica do meio dispersante, todos esses parâmetros foram normatizados de acordo com o teor de sólidos das dispersões.

Tabela 5: Viscosidade aparente das dispersões de Verde-Lodo com adições sucessivas de mEq de Na<sup>+</sup>

Dispersão de Verde-Lodo						
mEq	16%		20%		24%	
	Condutividade (mS/cm)	VA (cP)	Condutividade (mS/cm)	VA (cP)	Condutividade (mS/cm)	VA (cP)
0,0306	0,0246	0,1000	0,0207	0,2300	0,0217	0,1833
0,0613	0,0296	0,0813	0,0241	0,1900	0,0233	0,1375
0,0919	0,0340	0,0750	0,0283	0,1650	0,0268	0,1125
0,1225	0,0386	0,0750	0,0298	0,1450	0,0288	0,1042
0,1531	0,0448	0,0750	0,0308	0,1300	0,0308	0,0958
0,1838	0,0498	0,0813	0,0332	0,1200	0,0323	0,0875
0,2144	0,0538	0,0875	0,0353	0,1150	0,0346	0,0917
0,2450	0,0604	0,0875	0,0377	0,1100	0,0364	0,0875
0,2756	0,0631	0,0938	0,0395	0,1000	0,0386	0,0875
0,3063	0,0686	0,1000	0,0422	0,1000	0,0408	0,0917
0,3369	0,0725	0,1125	0,0440	0,1000	0,0428	0,0917
0,3675	0,0761	0,1250	0,0442	0,1000	0,0448	0,0958
0,3981	0,0824	0,1375	0,0477	0,0950	0,0470	0,1000
0,4288	0,0855	0,1500	0,0498	0,0950	0,0493	0,1042
0,4594	0,0906	0,1563	0,0532	0,1000	0,0512	0,1083
0,4900	0,0936	0,1688	0,0543	0,1000	0,0534	0,1167
0,5206	0,0985	0,1813	0,0576	0,1050	0,0556	0,1167

Fonte: Elaboração própria

O comportamento das dispersões pode ser observado na Figura 27. Nota-se que para as três composições, a medida em que a concentração de dispersante no meio aumenta, a viscosidade reduz a um valor mínimo, voltando a aumentar.

É possível analisar o comportamento observado em duas etapas: a redução da viscosidade até um valor mínimo e o seu posterior aumento. Na primeira etapa, a medida em que se adicionam eletrólitos à dispersão, as forças de repulsão entre as partículas tornam-se maiores que as de atração, assim os aglomerados existentes começam a se dispersar no meio, resultando na diminuição da viscosidade até um mínimo. O ponto de viscosidade mínima representa a máxima dispersão dos agregados de partículas.

Neste ponto, o sistema torna-se instável e a contínua adição de eletrólitos à dispersão promove um excesso de cargas e conseqüente compressão da dupla camada elétrica, sendo este

o fenômeno conhecido por sobredefloculação. Assim, as forças de atração entre as partículas começam a atuar, favorecendo a formação de aglomerados de partículas, aumentando a viscosidade do meio.

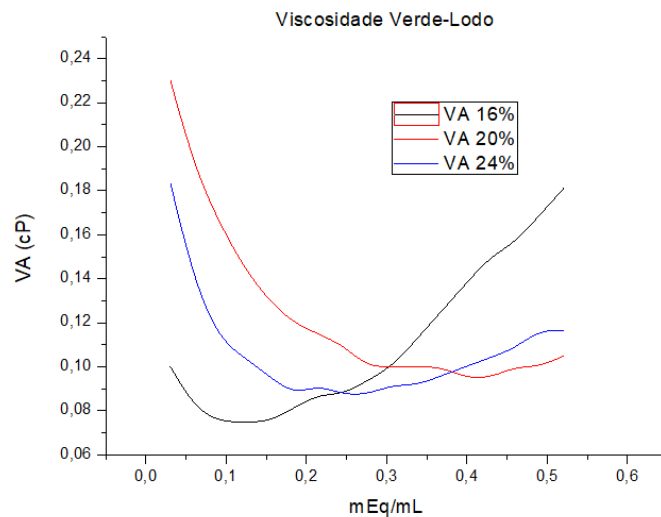


Figura 27: Comportamento reológico das dispersões de Verde-Lodo

MENEZES (2014), em estudo do comportamento reológico de barbotinas cerâmicas apresentou comportamento semelhante.

A Tabela 6 apresenta as viscosidades aparentes das dispersões aquosas a 16, 20 e 24%, em massa de Caulim, em relação a quantidade de miliequivalentes de Na<sup>+</sup> adicionada e a condutividade elétrica do meio dispersante, todos esses parâmetros foram normalizados de acordo com o teor de sólidos das dispersões.

Tabela 6: Viscosidade aparente das dispersões de caulim com adições sucessivas de mEq de Na<sup>+</sup>

Dispersão de Caulim						
mEq	16%		20%		24%	
	Condutividade (mS/cm)	VA (cP)	Condutividade (mS/cm)	VA (cP)	Condutividade (mS/cm)	VA (cP)
0,0031	0,0117	0,0750	0,0124	0,0850	0,0115	0,0875
0,0061	0,0118	0,0625	0,0128	0,0700	0,0114	0,0750
0,0092	0,0120	0,0563	0,0132	0,0650	0,0117	0,0625
0,0122	0,0121	0,0563	0,0132	0,0600	0,0122	0,0542
0,0153	0,0124	0,0500	0,0135	0,0550	0,0122	0,0500
0,0183	0,0125	0,0500	0,0136	0,0525	0,0124	0,0458
0,0214	0,0125	0,0500	0,0137	0,0500	0,0126	0,0417
0,0244	0,0128	0,0438	0,0139	0,0480	0,0127	0,0375
0,0275	0,0127	0,0438	0,0141	0,0450	0,0127	0,0375
0,0305	0,0131	0,0438	0,0144	0,0400	0,0129	0,0333
0,0336	0,0133	0,0438	0,0145	0,0400	0,0139	0,0333
0,0366	0,0137	0,0438	0,0147	0,0400	0,0140	0,0333
0,0397	0,0139	0,0438	0,0149	0,0400	0,0139	0,0333
0,0427	0,0140	0,0438	0,0151	0,0400	0,0142	0,0333
0,0458	0,0143	0,0438	0,0153	0,0400	0,0146	0,0292
0,0488	0,0146	0,0438	0,0155	0,0400	0,0149	0,0333
0,0519	0,0147	0,0438	0,0158	0,0400	0,0151	0,0333

Fonte: Elaboração própria

O comportamento das dispersões de Caulim pode ser observado na Figura 28. Percebe-se que as viscosidades iniciais aumentam, proporcionalmente, com o aumento da concentração de sólidos. Comportamento já esperado, uma vez que, a concentração de sólidos influencia diretamente a viscosidade do meio.

Assim como para a argila Verde-Lodo, é possível observar que o aumento da concentração de dispersante ocasiona uma redução na viscosidade da dispersão, devido ao aumento das forças de repulsão, até um valor mínimo constante, onde há a máxima dispersão das partículas.

Diferentemente do comportamento da argila Verde-Lodo, não foi possível observar o aumento da viscosidade após o sistema atingir o ponto de viscosidade mínima. De acordo com DELAVI (2011), esse fenômeno é bastante comum, onde os pontos posteriores ao ponto de

viscosidade mínima, apresentam uma área de estabilidade ao invés de apresentarem a sobredeflocação.

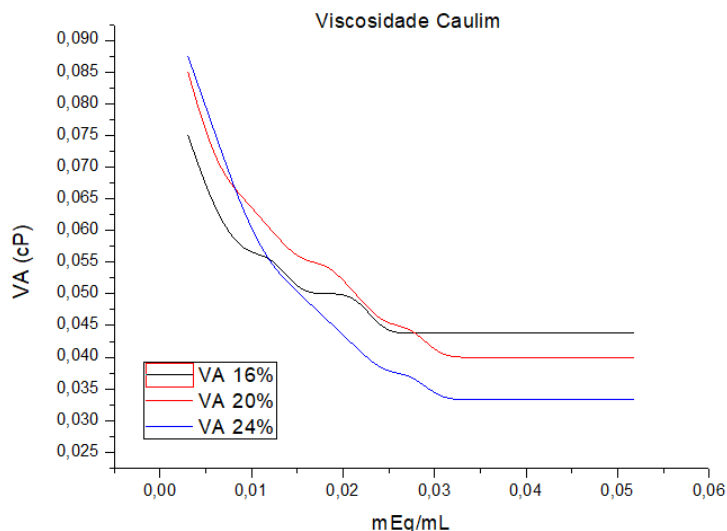


Figura 28: Comportamento reológico das dispersões de Caulim. Fonte: Elaboração própria.

ROCHA (2007), afirma que os defloculantes são eletrólitos, em que tanto o cátion quanto o ânion contribuem para a estabilidade coloidal das partículas. Assim, o excesso de ânions na dispersão, podem ser adsorvidos sobre as partículas argilosas, aumentando sua carga negativa.

Este fenômeno faz com que as forças repulsivas no meio aumentem, impedindo assim que se formem aglomerados e o consequente aumento da viscosidade do meio. Além disso, o hexametáfosfato de sódio possui cadeia longa, podendo causar repulsão estérica, sendo este um fator que também impediria a sobredeflocação do meio após o ponto de carga mínima. Embora utilizando defloculantes diferente, LINK (2013) obteve curvas de deflocação para o caulim semelhantes as observadas neste estudo, onde após o ponto de viscosidade mínima, não há efeitos de sobredeflocação no meio.

### 5.3. Condutividade Elétrica

Nas Figuras 29 e 30, observa-se o comportamento da viscosidade aparente em função da condutividade elétrica do meio dispersante para a argila Verde-Lodo. Comportamento este, referente a defloculação e sobredefloculação do meio, respectivamente. Os valores observados foram apresentados na Tabela 5.

Nessa análise, pode-se observar comportamento semelhante ao que foi apresentado anteriormente para o ensaio de defloculação, uma vez que, a adição de eletrólitos promove uma mudança de potencial elétrico no meio. Assim, a medida em que aumenta a concentração do defloculante no meio, a condutividade elétrica do mesmo também aumenta.

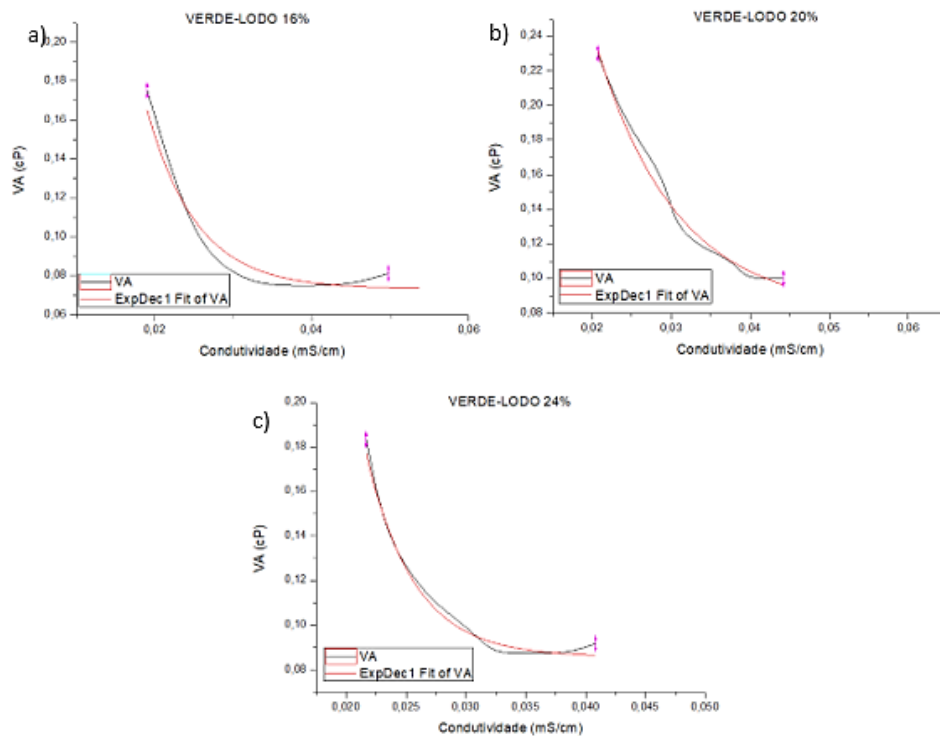


Figura 29: Condutividade versus VA (defloculação) a) Verde-Lodo 16%; b) Verde-Lodo 20% e c) Verde-Lodo 24%.

Fonte: Elaboração própria.

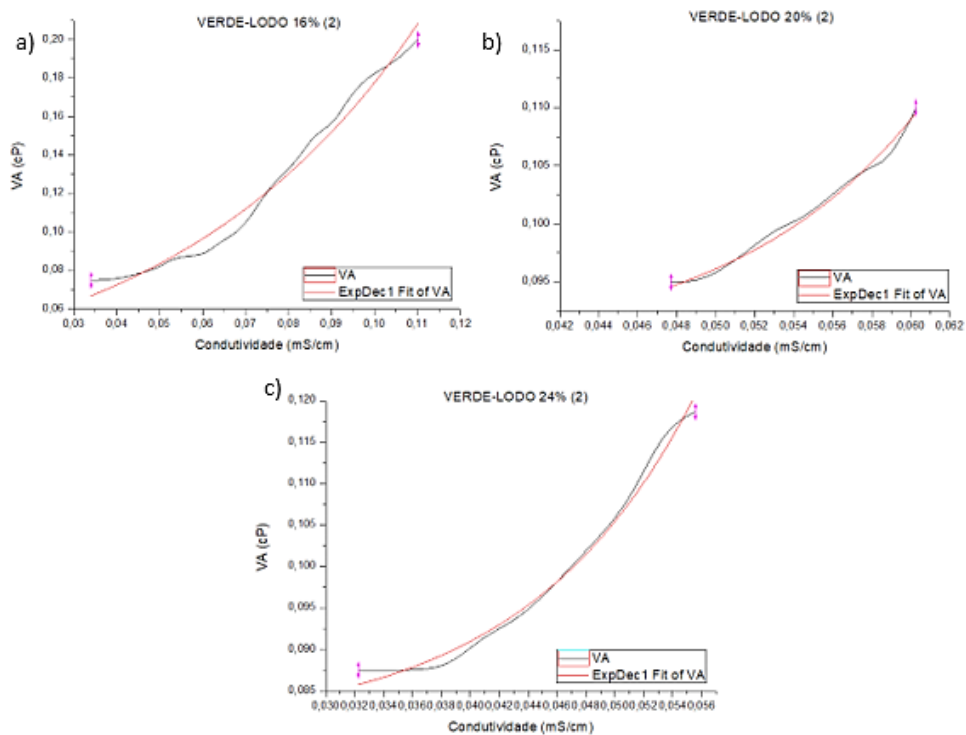


Figura 30: Condutividade versus VA (sobredifloculação) a) Verde-Lodo 16%; b) Verde-Lodo 20% e c) Verde-Lodo 24%. Fonte: Elaboração Própria.

As curvas apresentadas foram ajustadas com a finalidade de encontrar uma equação que as caracterize. Dessa forma, na Tabela 7 são apresentados os resultados e a equação característica encontrados a partir do ajuste.

Tabela 7: Parâmetros da equação característica Verde-Lodo

<b><math>y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0</math></b>						
Verde-Lodo	Defloculação					
	16%		20%		24%	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
R <sup>2</sup>	0,89409	-	0,98153	-	0,97367	-
y0	0,0731	0,00656	0,08119	0,00745	0,08573	0,00312
A1	1,886	1,86437	1,14507	0,2769	20,41994	16,82304
t1	6,30E-03	2,06E-03	0,01021	1,34E-03	4,00E-03	6,11E-04
Sobredefloculação						
Verde-Lodo	16%		20%		24%	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
R <sup>2</sup>	0,97587	-	0,98008	-	0,98312	-
y0	0,01318	0,02456	0,08887	0,00503	0,08014	0,00282
A1	0,03006	0,01589	4,39E-5	1,236E-4	3,622E-4	2,901E-4
t1	-0,05885	0,01325	-0,00979	0,00412	-0,01178	0,00188

Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 31, pode-se observar o comportamento da viscosidade aparente em função da condutividade elétrica do meio dispersante para o caulim, referente a defloculação do meio.

De forma semelhante ao ensaio de defloculação, observa-se que a medida em que a concentração de defloculante aumenta, a condutividade elétrica do meio também aumenta. Os valores observados foram apresentados na Tabela 6.

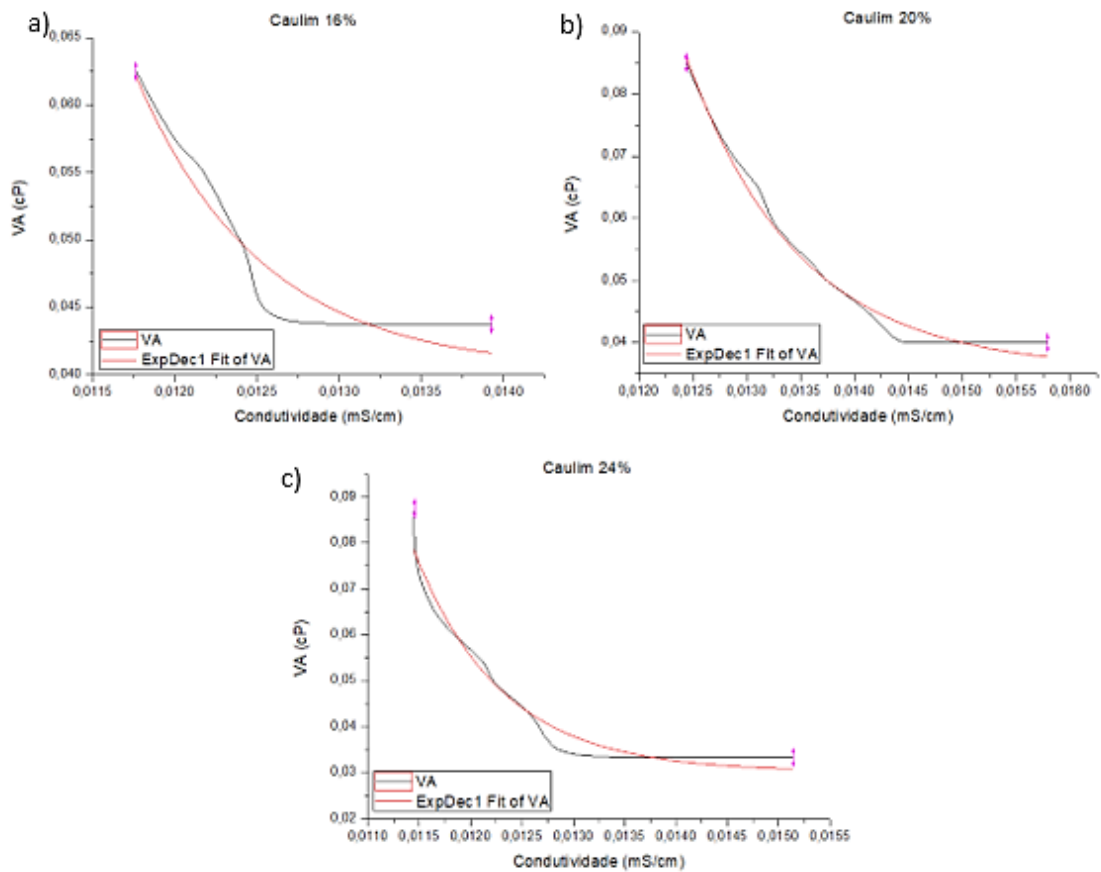


Figura 31: Condutividade versus VA (defloculação) a) Caulim 16%; b) Caulim 20% e c) Caulim 24%. Fonte: Elaboração própria.

As curvas apresentadas foram ajustadas, podendo-se observar os resultados obtidos na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Parâmetros da equação característica Caulim

Caulim	$y = A1 * \exp(-x/t1) + y0$					
	16%		20%		24%	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
R <sup>2</sup>	0,8918	-	0,98062	-	0,94381	-
y <sub>0</sub>	0,04029	0,0023	0,03572	0,00142	0,03018	0,00208
A1	103597,4	44470,28	8170	8853,802	33975,22	69267,33
t <sub>1</sub>	7,65E-04	2,16E-04	0,00104	9,40E-05	8,50E-04	1,29E-04

Fonte: Elaboração própria.

Tanto o Caulim, quanto a argila Verde-Lodo apresentaram ajustes exponenciais, tomando uma taxa como parâmetro constante, como valor de  $R^2$  próximo da unidade, representando a adequação do ajuste das curvas ao modelo matemático escolhido. Esse tipo de equação, se adequa a uma grande variedade de situações, por exemplo: a taxa de reação de algumas reações químicas, transferência de calor, radioatividade, etc. Nesse estudo, esse comportamento significa que a taxa de variação da viscosidade aparente, em uma taxa de estabilização  $t$  é proporcional a quantidade de cargas presentes no meio dispersante naquele instante. O parâmetro  $A_1$ , em cada uma das equações, representa a velocidade de estabilização das cargas do sistema.

As forças de repulsão necessárias para evitar a formação de aglomerados através do mecanismo eletrostático de estabilização dependem diretamente do potencial elétrico ao redor das partículas. Assim, algumas variáveis podem afetar a queda de potencial observada ao longo da DCE.

Assim, Gouy e Chapman (1913) desenvolveram uma teoria geral que descreve a queda de potencial elétrico no interior da camada difusa, válida para valores de potencial de superfície ou de Stern de qualquer magnitude. Um caso particular da teoria Gouy-Chapman conhecido por aproximação de Debye-Huckel é representado pela seguinte equação:

$$\Psi = \Psi_{\delta} \exp(-\kappa D)$$

onde  $\kappa$  é o parâmetro de Debye e  $D$  é a distância a partir do plano de Stern.

Observa-se que a equação apresentada é uma equação exponencial dependente do parâmetro de Debye. As principais variáveis que influenciam esse parâmetro são a valência e a concentração volumétrica dos íons presentes no meio líquido. A soma dessas variáveis é a força iônica do meio líquido, cujo aumento acentua a queda do potencial elétrico na camada difusa.

Assim, a elevada concentração de contra-íons leva a uma compressão da camada difusa, causando encurtamento do alcance das forças repulsivas e, com isso, uma redução na magnitude dessas forças para uma distância fixa a partir da superfície da partícula.

Analisando a equação característica obtida a partir do ajuste matemático das curvas apresentadas, podemos aproximá-la da equação de Debye-Huckel. Observa-se nas Tabelas 7 e 8 que o valor da variável  $y_0$  para todos os casos foi próximo de zero. Assim, assumindo o valor dessa variável como zero, a equação característica se reduz à:

$$y = A_1 \exp(-x/t_1)$$

neste caso, a variável que mais influência na estabilização da suspensão é a condutividade elétrica do meio. Também é possível observar a partir das Tabelas 7 e 8 que para as concentrações de 16 e 20% de sólidos, a medida em que aumenta o teor de sólidos na suspensão, diminui o valor do parâmetro  $A_1$ . Isso significa que, quanto maior o teor de sólidos na suspensão, mais difícil se torna a estabilização da mesma, pois as forças repulsivas necessárias para superar as forças atrativas precisam ser maiores em relação a suspensões com teor menor de sólidos. Quanto maior o teor de sólidos, maior a concentração de íons da solução, causando uma redução na espessura da DCE, favorecendo a atuação de forças atrativas.

Para o caso das argilas com teor de 24% em massa de sólidos, o valor de  $A_1$  é superior as suspensões com teores menores, quando deveria ser inferior. Para o caulim, este fato pode ser justificado pela estabilidade do sistema. Pois, o caulim possui pouco espaço interlamelar e baixa capacidade de troca catiônica. Neste caso, pode ter havido uma troca de cátions máxima e estabilização do sistema em baixas concentrações de defloculantes. Assim, após estabilização do sistema, a adição de eletrólitos não afetou de forma significativa a DCE, assim a estabilização do sistema acontece de forma mais rápida.

Para a Verde-Lodo, a velocidade é bastante alta durante a defloculação do sistema até atingir o ponto de viscosidade mínima, que é onde o sistema apresenta a maior DCE. Em seguida, a adição de defloculantes gera uma instabilidade no sistema e o excesso de cargas faz com que comece a haver uma compressão da DCE. Essa compressão faz com que as forças de atração comecem a atuar no sistema dificultando a estabilidade das cargas do sistema. Durante a sobredefloculação do sistema, o parâmetro A1 é próximo de zero, demonstrando a dificuldade de estabilização eletrostática do sistema OLIVEIRA (2000).

#### **5.4. Influência dos cátions e ânions no sistema**

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam o comportamento do pH e da viscosidade aparente (VA) a medida em que a concentração de defloculante na suspensão aumenta para a argila Verde-Lodo.

Observa-se que para os três teores de sólidos nas suspensões o pH reduz conforme a concentração do hexametáfosfato de sódio aumenta. A argila Verde-Lodo apresentou pH de aproximadamente 7,0 quando em suspensão com água sem adição de defloculantes.

O pH de uma suspensão de argila atua diretamente sobre o tipo e a magnitude da carga elétrica gerada nas arestas das partículas suspensas (NETO, 1999). Em suspensões de argila com pH próximos a 8,0, a carga superficial das arestas das partículas é nula. Os íons  $\text{Na}^+$  adicionados, por serem grandes e com pequenas cargas e muito hidratáveis, se mantêm fracamente adsorvidos à superfície da argila, formando uma DCE espessa (DELAVI, 2011). Assim, as forças repulsivas têm um grande campo de atuação, onde as forças de atração são desprezíveis. Além disso, os ânions do hexametáfosfato de sódio interagem com os átomos expostos de alumínio surgindo um complexo aniônico (GONÇALVES, 2015).

A adição em excesso, ocasiona um forte aumento na concentração dos íons  $\text{Na}^+$  ao redor da partícula, fazendo com que a carga negativa da superfície seja bem menos pronunciada, assim a suspensão torna-se instável novamente e volta a flocular.

Para os três teores de sólidos na suspensão, a viscosidade mínima foi atingida antes do valor da CTC. Esse fato nos mostra que a estabilidade elétrica da suspensão foi atingida antes de que todos os cátions de troca da argila fossem permutados pelos cátions da solução.

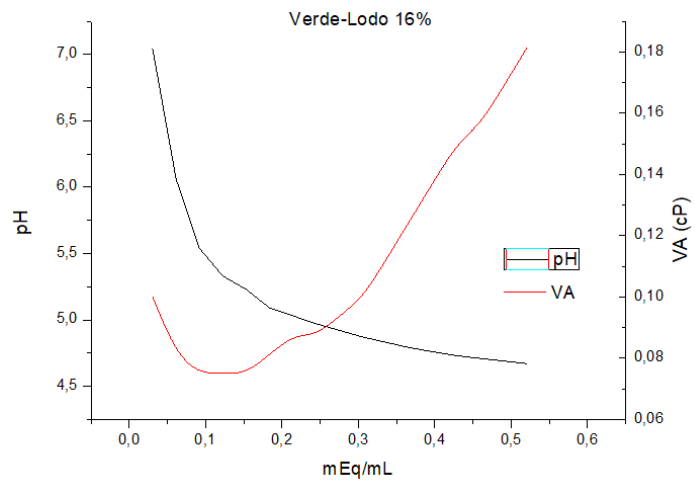


Figura 32: Viscosidade e pH suspensão de Verde-Lodo 16%. Fonte: Elaboração Própria.

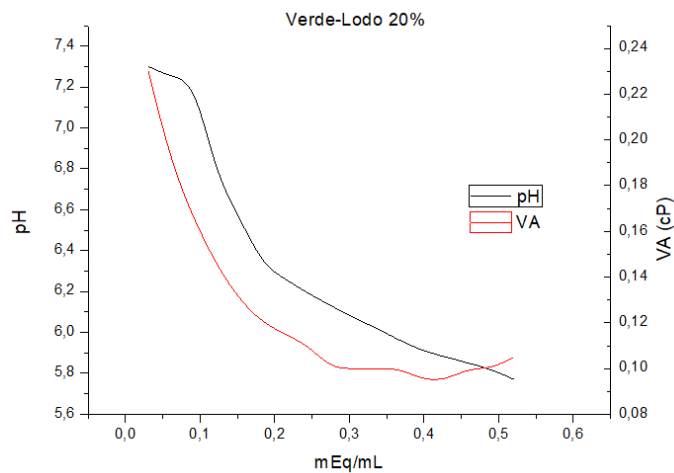


Figura 33: Viscosidade e pH suspensão de Verde-Lodo 20%. Fonte: Elaboração Própria.

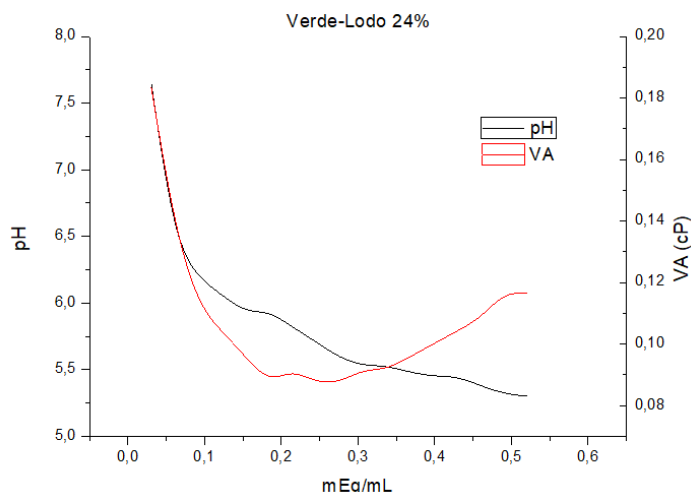


Figura 34: Viscosidade e pH suspensão de Verde-Lodo 24%. Fonte: Elaboração Própria.

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam o comportamento do pH e da viscosidade aparente (VA) a medida em que a concentração de defloculante na suspensão aumenta para o Caulim.

Observa-se que para os três teores de sólidos nas suspensões o pH aumenta conforme a concentração do hexametáfosfato de sódio aumenta. O Caulim apresentou pH de aproximadamente 4,5 quando em suspensão com água sem adição de defloculantes.

O fenômeno descrito anteriormente para a adição de defloculantes para a argila Verde-Lodo acontece de forma semelhante para o Caulim. A diferença entre as duas argilas é que para o caso do Caulim, após a estabilização das cargas do sistema, não houve compressão da DCE. Assim, para todas as concentrações de sólidos observadas, não aconteceu a sobredefloculação.

Quanto a CTC, foi possível observar que o ponto de viscosidade mínima das suspensões coincidiu com o ponto da CTC máxima. Assim, quando a suspensão se encontrava estável e totalmente defloculada, todos os cátions de troca da argila haviam permutado com os cátions livres da suspensão.

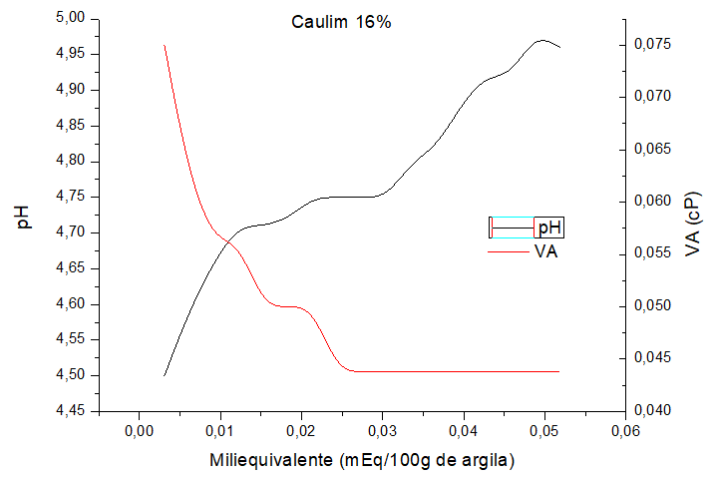


Figura 35: Viscosidade e pH suspensão de Caulim 16%. Fonte: Elaboração Própria.

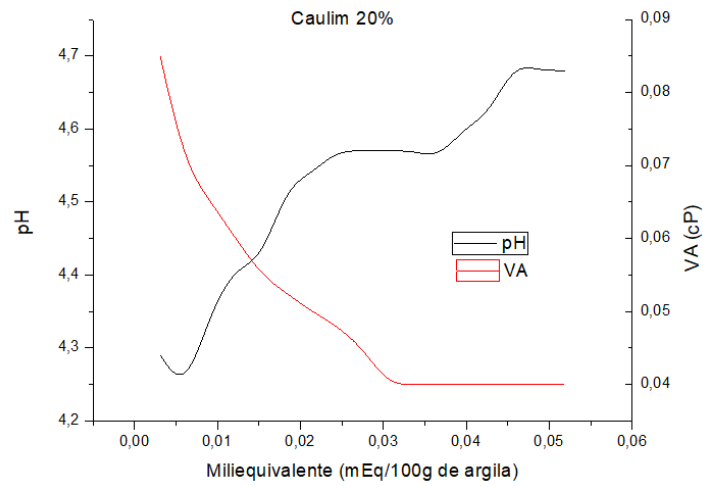


Figura 36: Viscosidade e pH suspensão de Caulim 20%. Fonte: Elaboração Própria.

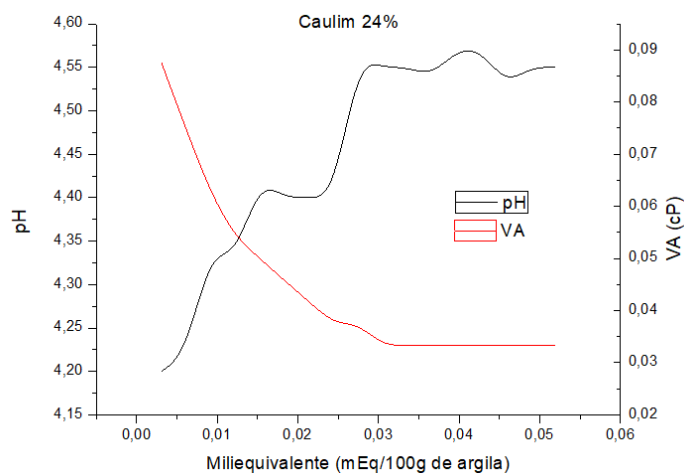


Figura 37: Viscosidade e pH suspensão de Caulim 24%. Fonte: Elaboração Própria.

Assim, as curvas apresentadas mostram o comportamento das suspensões de argila durante o aumento da concentração de defloculantes ao meio. Verificou-se, quanto ao ensaio de defloculação, o comportamento esperado para as duas argilas. A resposta do pH para o Caulim foi o esperado, para a Verde-Lodo, apresentou comportamento inesperado, pois a adição do defloculante deveria elevar o pH do sistema, no entanto, observou-se comportamento oposto.

De maneira geral, os resultados observados quanto a viscosidade do meio disperso, para ambas as argilas, apresentaram-se como o esperado. Uma vez que, aumentando-se a concentração do defloculante na suspensão, o sistema atingiu a viscosidade mínima. Ainda foi possível observar o fenômeno da sobredefloculação para a Verde-Lodo, onde após atingir a viscosidade mínima, o sistema volta a aumentar a viscosidade. Quanto ao pH, visto que o defloculante utilizado vem de uma base forte, a medida em que este é adicionado ao meio, o pH da suspensão aumenta. Além disso, observou-se que a adição do defloculante aumenta a condutividade elétrica, devido aos íons livres no sistema argila + água. Por fim, foi possível modelar as curvas de defloculação com relação a condutividade elétrica do meio disperso.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, duas argilas foram caracterizadas e defloculadas com hexametáfosfato de sódio, no qual o consumo de defloculantes foi expresso em termos de miliequivalentes/100g de argila.

Quanto a caracterização física e mineralógica das argilas, verificou-se que, de fato, tratam-se de uma argila caulinítica e de uma argila esmectítica. No que diz respeito a defloculação, observou-se que o hexametáfosfato de sódio foi capaz de reduzir a viscosidade das argilas até um valor mínimo, onde o sistema encontra-se estável. Para a argila Verde-Lodo ainda foi possível observar o fenômeno de sobredefloculação devido ao excesso de íons presentes no meio disperso.

Verificou-se que o pH das dispersões de Caulim apresentou comportamento esperado, uma vez que, o hexametáfosfato é um sal de base forte, quando adicionado a suspensão, este proporcionará um aumento no pH. Porém, para as dispersões da Verde-Lodo, foi observado o comportamento oposto.

Avaliou-se o comportamento elétrico do meio disperso durante o ensaio de defloculação, onde foi possível modelar e ajustar a curva obtida. Assim, obteve-se uma equação característica similar a equação de Debye-Huckel, onde o parâmetro determinante é a condutividade elétrica do meio.

Uma vez que, a equação de Debye-Huckel representa a queda do potencial de Stern ao longo da distância no interior da camada difusa, a equação característica obtida representa uma medida indireta do potencial de Stern.

## 7. REFERÊNCIAS

ALATRISTA, G. A. V.; **Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos.** Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2008.

ALVES, J. B., **Caracterização técnico-econômica dos principais minerais utilizados na indústria de petróleo brasileira.** Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

ANDRIANI, K. F.; **Efeito da adsorção de surfactantes catiônicos e aniônicos nas propriedades superficiais, reológicas e eletrocinéticas, de suspensões de bentonitas.** Relatório de Estágio apresentado ao Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, Santa Catarina, 2009.

BESQ, A.; MALFOY, C.; PANTET A.; MONNETA, P.; RIGHI, D. **Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds.** Applied Clay Science. n. 23, p. 275– 286, 2003.

CAMPOS, L. F. A.; **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo.** Tese de doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande – PB, 2007.

CARDOSO, S. R. F. *et al*; **Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no estado de São Paulo.** Cerâmica Industrial, n. 3, 1998.

CERRUTTI, B. M.; **Estabilização de suspensões aquosas de Alumina pela adição de taninos e quitosana quaternizada.** Dissertação de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2005.

CHEN, T. J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.; CAMPOS, L. V. **Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de**

**algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas.** Revista Cerâmica, v. 20, n. 79, p. 305-326, 1974.

COELHO, A. C. V e SOUZA SANTOS, P.; **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades.** Revista Química Nova, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

DELAVI, D. G. G.; **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície.** Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2011.

DIAS, J. A.; **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos,** 2004. Disponível em: <[http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/ebooks/Sedim/SedimB\\_AG.pdf](http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/ebooks/Sedim/SedimB_AG.pdf)>, Acesso em 13/01/16.

FAGUNDES, K. R. S. *et al*; **Correlação entre propriedades físico-químicas da carboximetilcelulose e do carbonato de cálcio no desempenho de fluidos de perfuração aquosos.** RUNPETRO, ano 4, n.1, p. 17-29, 2016.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas.** Revista Cerâmica, v. 59, p. 277-284, 2013.

FERREIRA, M. M.; **Caracterização de argilas caulínicas do quadrilátero ferrífero visando seu potencial de aplicação na indústria de cerâmica.** Dissertação de mestrado em Geologia. Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Ouro Preto – MG, 2010.

FIGUEIRÊDO, J. M. R. de. **Organofilização de argilas esmectíticas purificadas para uso em fluidos de perfuração e em diferentes bases orgânicas.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande UFCG, Campina Grande -PB, 2013.

FREIRE, F. R. *et al.* **Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Silvânia – GO, visando sua utilização industrial.** XVII Jornada de Iniciação Científica, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2009.

GOMES, C. M.; **Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas.** Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis – SC. 2004.

GOMES, C. M.; **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas.** Revista Cerâmica, v. 51, p. 336-342, 2005.

GONÇALVES, S. G. *et al.* **Efeito de aditivos no comportamento reológico do rejeito da bauxita.** Revista Cerâmica, n. 61, p. 1-5, 2015.

HEINRICH, J. G. e GOMES, C. M.; **Introduction to Ceramics Processing.** 2010.

HOTZA, D.; **Colagem de folhas cerâmicas.** Revista Cerâmica, vol 43, 1997.

JÚNIOR, M. J. e VARANDA, L. C.; **O mundo dos colóides.** Revista Química Nova na Escola, n. 9, 1999.

LALAU, F. R.; **Estudo da influência da dureza da água sobre a defloculação e o comportamento reológico de uma suspensão cerâmica.** Cerâmica Industrial, v. 20, 2016.

LINK, M.; **Influência da razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas.** Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS. Porto Alegre – RS, 2013.

LUZ, A. B. da e LINS, F. A. F.; **Rochas & Minerais Industriais/Ed.;** Rio de Janeiro; CETEM/MCT, 2005.

LUZ, A. B. da e LINS, F. A. F.; **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações.** 2ª edição. Rio de Janeiro; CETEM/MCT, 2008.

MAFIOLETTI, D. *et al*; **Utilização de diferentes métodos para a determinação da curva de defloculação de matérias-primas cerâmicas.** 1º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinenses – SICT- SUL. Revista Técnico Científica, v. 3, n. 1, 2012.

MARQUES, V. C.; **Beneficiamento por hidrociclonagem de misturas de argilas bentoníticas pouco nobres de Boa Vista – PB, visando melhoria de suas propriedades reológicas.** Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, 2014.

MENEZES R. R., Ávila Júnior M. M., Santana L. N. L., Neves G. A., Ferreira H. C.; **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba.** Revista Cerâmica, v. 54, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R. *et al*; **argilas plásticas do tipo “Ball Clay”.** Revista eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n.3, p. 118-124, 2014.

NASCIMENTO, N. F. C.; FERREIRA, H. C. e NEVES, G. A.; **Reologia de argilas bentoníticas do estado da Paraíba aditivadas com MgO – Resultados preliminares.** Revista eletrônica de Materiais e Processos, v. 10, n. 3, p. 144-151, 2015.

NASCIMENTO FILHO, V. F.; **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF).** Departamento de Ciências Exatas, Universidade de São Paulo – USP, 1999.

NETO, J. B. R.; **Mecanismo de defloculação de suspensões coloidais de argila.** Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Matriais. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 1999.

OLIVEIRA, I. R. *et al*; **Dispersão e empacotamento de partículas.** Fazendo Arte Editoria. São Paulo – SP, 2000.

ORTEGA F. F. *et al*; **Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas.** Revista Cerâmica, v. 43, p. 112-118, 1997.

ORTEGA F. F. *et al*; **Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos**. Revista Cerâmica Industrial, v. 2, p. 34-37, 1997.

PEREIRA, F. R.; **Influência do processo de preparação nas características reológicas de suspensões cerâmicas**. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis – SC, 2001.

PICCININI, C. A.; **Estudo do comportamento eletroforético e reológico de argilas em meio aquoso para processamento eletroforético de barbotinas**. Tese de doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2013.

ROCHA, R. R.; **Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação Corumbataí**. Dissertação de mestrado em Geologia Regional. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro – SP, 2007.

SANTOS, S. M. dos; **Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóx**. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Rio de Janeiro, 2011.

SHIROMA, P. H.; **Estudo do comportamento reológicos de suspensões aquosas de bentonitas e CMC: influência da concentração do NaCl**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

SIDARTA, A. L. *et all*; **Electro-osmosis in kaolinite with Ph-dependent surface charge modelling by homogenization**. Brazilian Academy of Sciences, v.82, p. 223-242, 2010.

SILVEIRA, G. C. L. da; **Caracterização de caulim de resíduo de granito para formulação de gres porcelanato**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal – RN, 2016.

SOUZA SANTOS, P, de; **Ciência e Tecnologia de argilas**. Segunda edição, vol. 1. Editora Blucher Ltda, São Paulo – SP, 1989.

SPOSITO, G.; **The Chemistry of soils**. Segunda edição. Oxford University Press, Nova York, 2008.

SUEYOSHI, K. H.; **Propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonita aditivadas com poliacrilamida e cloreto de sódio**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Petróleo. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 1994.

TEIXEIRA-NETO, E. e TEIXEIRA-NETO, A.; **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Revista Química Nova, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2017.

TONESSEN, D. A., **Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati - PB**; Trabalho de Conclusão de Curso- TCC em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T. E TIMÓTEO, D. M. O.; **Caracterização mineralógica e beneficiamento de bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavada – PB**. Revista Holos, ano 28, vol. 1, 2012.