

# Sistema Argila-Água

## Parte I



**PMT 5846 – Ciência e Tecnologia de Argilas**

**Prof. Antonio Carlos Vieira Coelho**

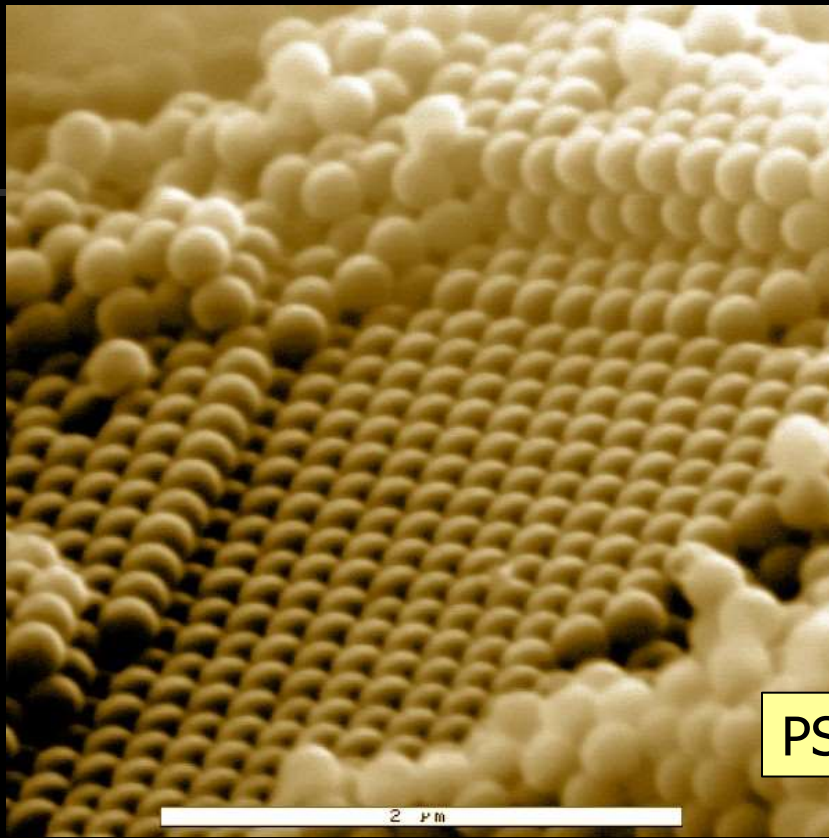
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
EPUSP - 2020**



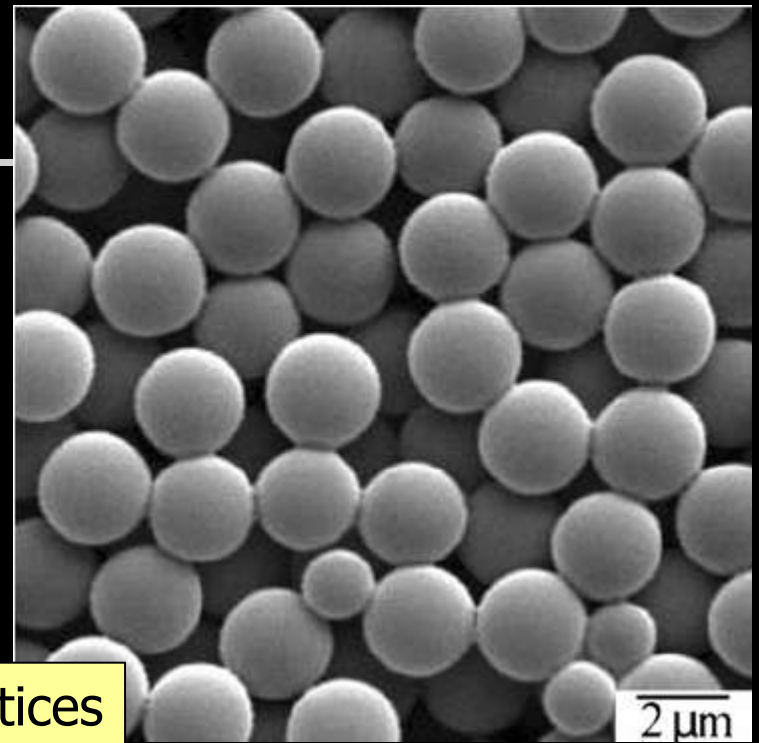
# Introdução

Colloid scientists dream of colloidal dispersions which behave as they demand by their theories. Probably the dreams can never be realized; neither the systems nor the theories are perfect.

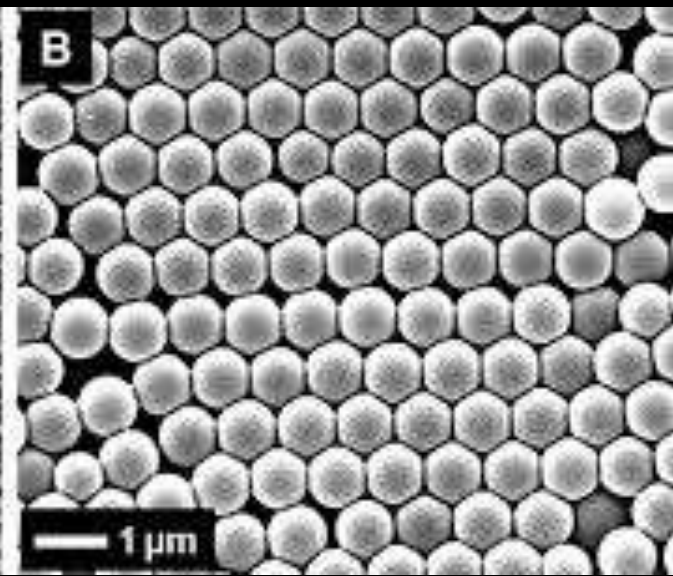
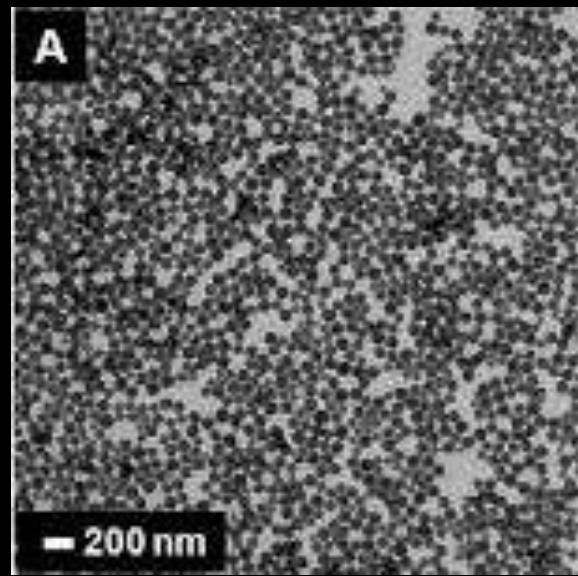
Two systems are sometimes considered ideal: latex and clay dispersions. Latex particles can behave as ideal hydrophobic colloids (the DLVO theory describes the properties correctly) but strong deviations are often observed. The repute of clay mineral dispersions as suitable model systems is based on the fact that the surface structure of these plate-like particles is well known and that minerals with widely differing properties are available. However, clay mineral dispersions never behave as ideal systems. Coagulation and flocculation processes are much more dependent on system parameters than for other dispersions. Several reasons must be mentioned that contribute to this behavior:



PS Latices



135nm polymeric latex particles





# Dispersões Coloidais de Argilominerais

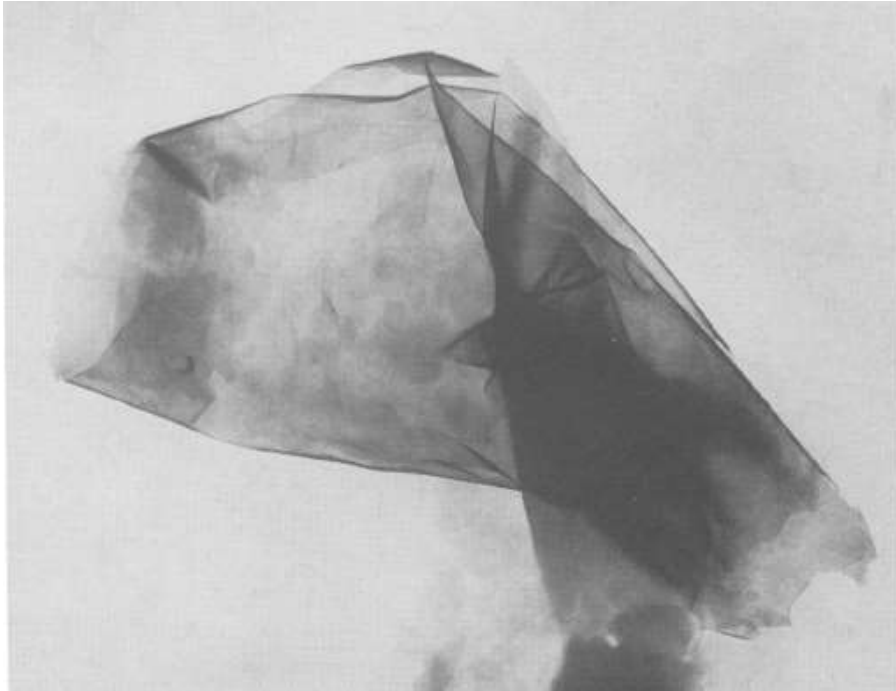
clay mineral dispersions never behave as ideal systems

1. The particles are of irregular shape and of different thickness. The layers composing one particle have no common contour line and are frayed out.
2. The particles are often very thin, relatively rigid, and possess remarkable flexibility.
3. Particles with narrow size distribution cannot be obtained.
4. The crystals of smectites disarticulate into thinner lamellae or single silicate layers when certain experimental conditions are fulfilled.
5. The charges of the layers are not uniformly distributed.
6. The particles also carry charges at the edges which change with the chemical parameters, in particular with pH.

Because of these facts, straightforward calculations of stability and coagulation conditions are less reliable. Nevertheless, many practical uses of clay dispersions are just based on the variation of the colloidal stability with the system parameters.

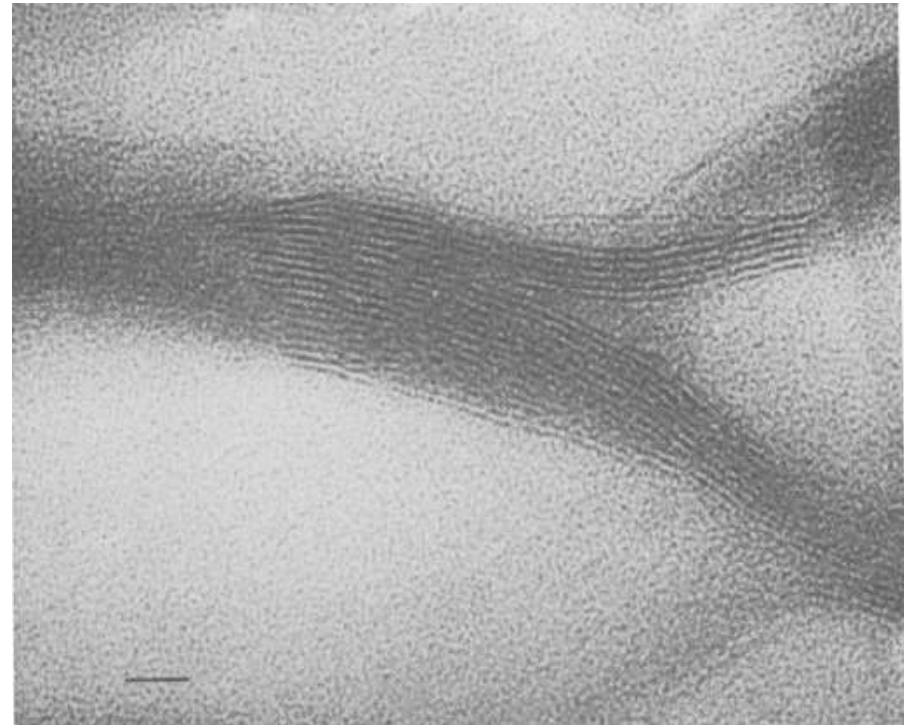


1. The particles are of irregular shape and of different thickness. The layers composing one particle have no common contour line and are frayed out.
2. The particles are often very thin, relatively rigid, and possess remarkable flexibility.



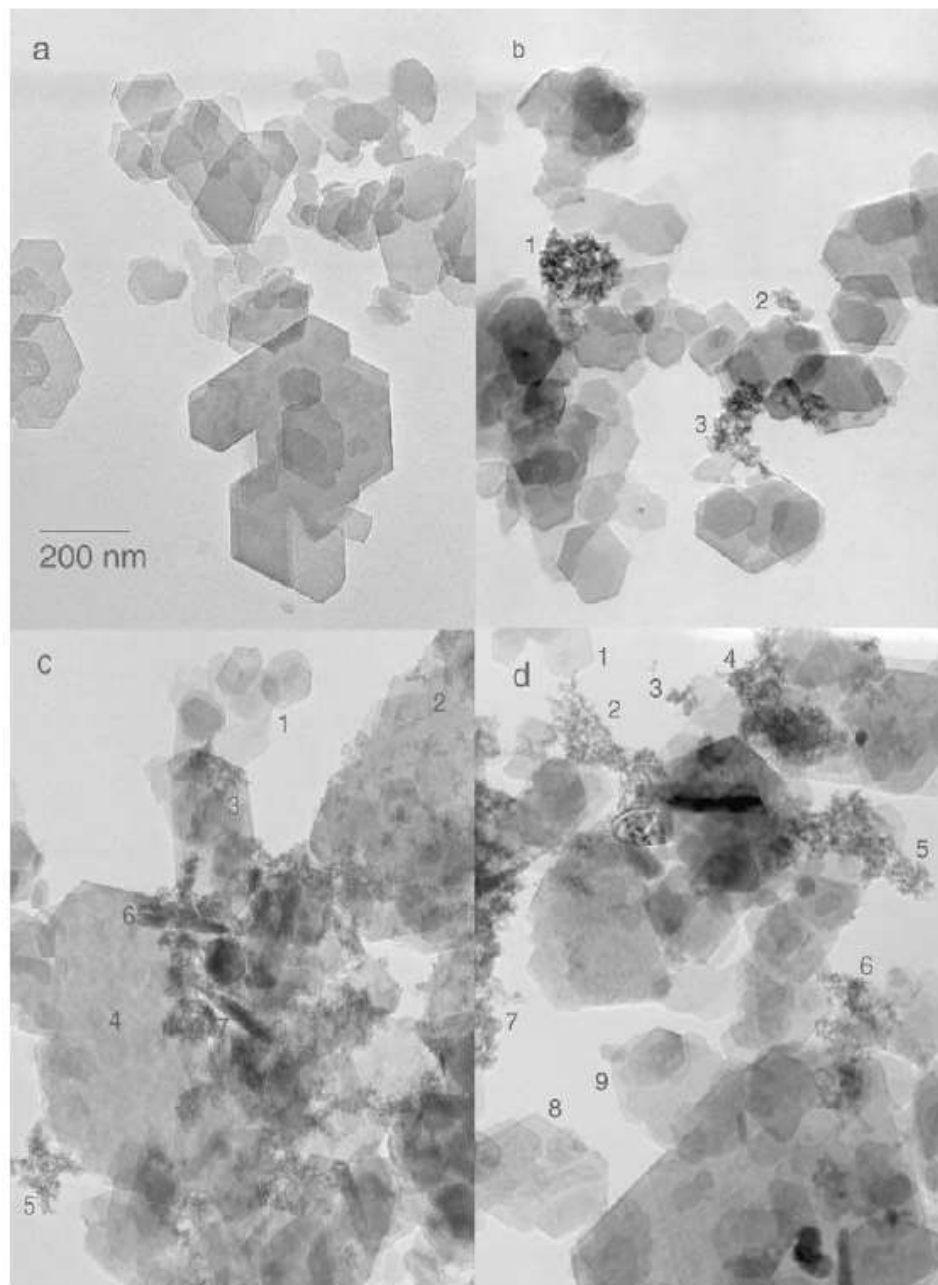
Montmorillonite, Upton, Wyoming. Air-dried specimen,  $\times 20\ 000$ .

.....o que falta nessas imagens ?

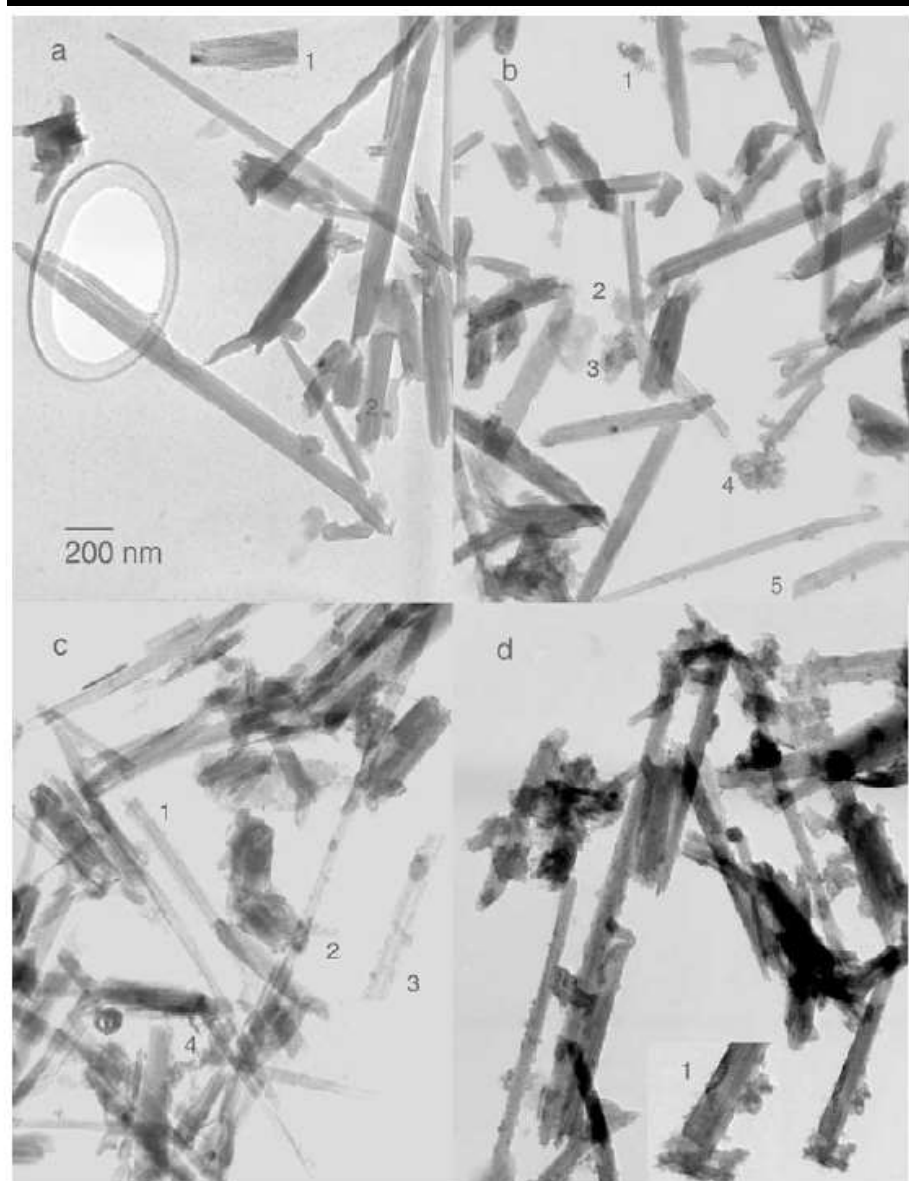


Montmorillonite, Upton, Wyoming (Wyoming-type mineral).

Vali, H.; Köster, H.M. *Clay Minerals* 21, 827-859 (1986)



**Fig. 4. Kaolinite transmission electron microscope (TEM) micrographs with ferrihydrite (FH) treatments: (a) 0% FH, (b) 10% FH, (c) 20% FH, and (d) 30% FH.**

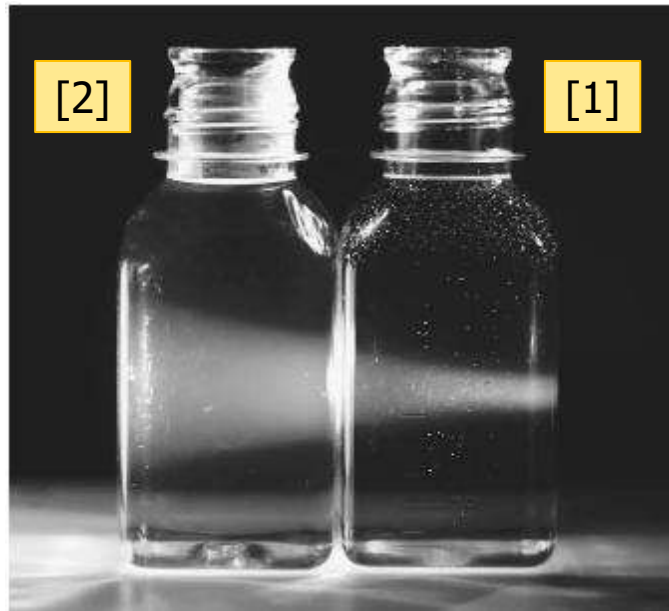


**Fig. 5. Halloysite transmission electron microscope (TEM) micrographs with ferrihydrite (FH) treatments: (a) 0% FH, (b) 10% FH, (c) 20% FH, and (d) 30% FH.**



# Definição de Colóide

- 2. FISQUIM Substância sólida, líquida ou gasosa, com aparência homogênea, que contém uma fase chamada **dispersante** (ou contínua), e outra fase, chamada **dispersa**, compostas por partículas diminutas, com tamanhos que variam de **1 a 100 nanômetros**, i.e., intermediárias entre as de uma solução química verdadeira e as de uma suspensão, e que lhe conferem propriedades características de dispersão de luz, passagem através de membranas, etc.



Luz atravessando um frasco contendo uma solução [1] e uma dispersão coloidal [2]



- Um **colóide**, ou fase dispersa, é uma dispersão de pequenas partículas de um material em outro material. Neste contexto, “pequeno” caracteriza uma dispersão com **partículas menores que 400 nm** (menor comprimento de onda da luz visível). Em geral, as partículas coloidais são agregados de numerosos átomos (ou moléculas), muito pequenas para serem vistas nos microscópios ópticos comuns. Essas partículas passam através da maioria dos papéis de filtro, mas podem ser observadas pelo espalhamento de luz e pela sedimentação.

Atkins, P.; de Paula, J. – *Físico-Química*, vol. 2, p. 472, LTC, Rio de Janeiro, 2004

- *In modern terms, a colloidal dispersion is defined as a system in which particles of colloidal dimensions (i.e., roughly **between 1 nm and 1  $\mu\text{m}$  in at least one dimension**) are dispersed in a continuous phase of a different composition. The dispersed particles or “kinetic units” in colloidal systems may be small solid particles, macromolecules, small droplets of liquids, or small gas bubbles.*

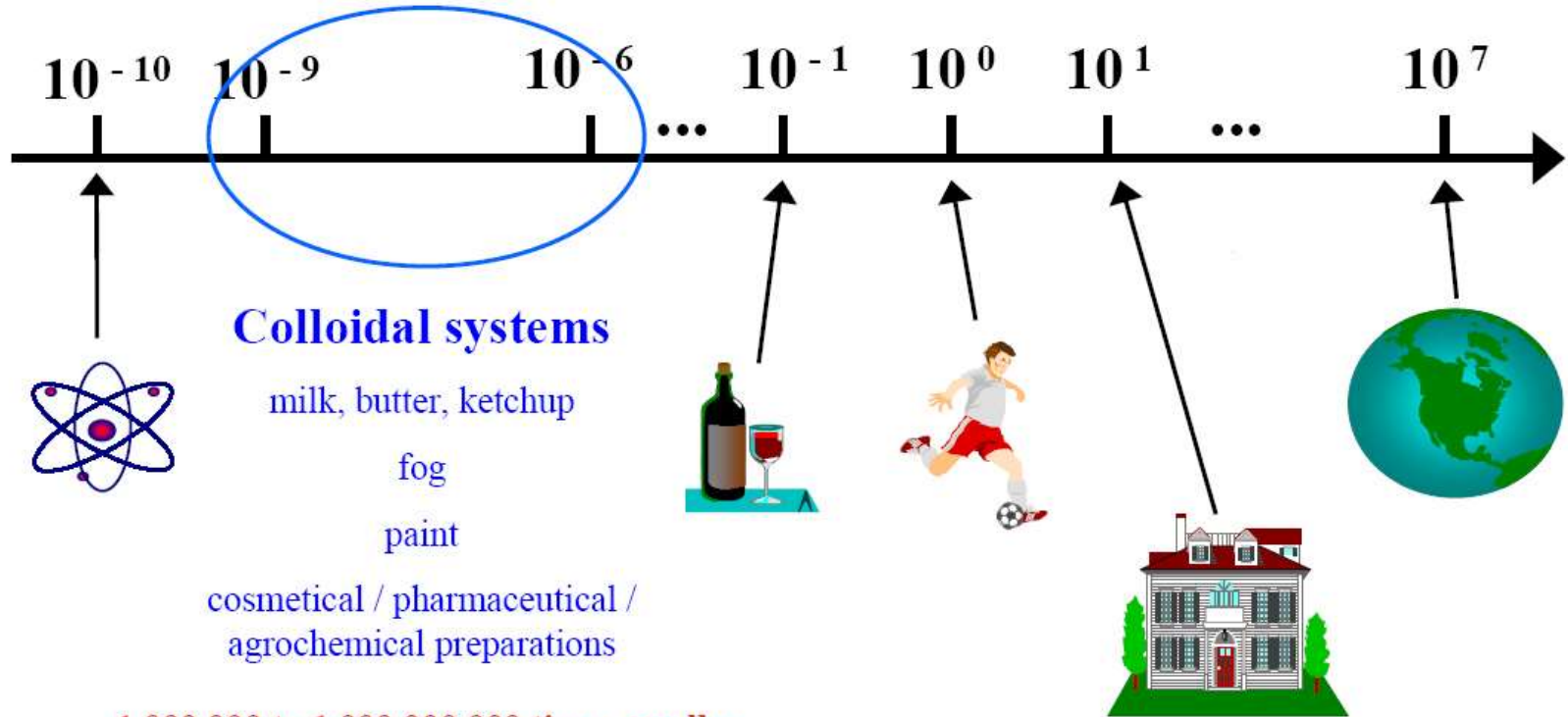
Van Olphen, H. – *Clay Colloid Chemistry*, 2ª. Ed., p. 12, Wiley, Nova York, 1977





# Colloid science ... ?

size (meter)





# Classificação dos colóides pelas fases presentes

- O nome dado a um colóide depende das duas fases presentes.
- Um **sol** é uma dispersão de um **sólido num líquido** (por exemplo, de aglomerados de átomos de ouro em água) ou de um **sólido num sólido** (por exemplo, o vidro rubi, que é um sol de ouro num vidro, e cuja cor é fruto do espalhamento da luz).
  - "...a **dispersion** is called a colloidal solution, or sol, if the dimensions of the particles are such that they do not settle within a reasonable time. When the dispersed particles are large and settle comparatively rapidly, the dispersion is called a **suspension**. The distinction between a sol and a suspension is, however, entirely arbitrary; there is no difference in principle". The borderline between sol and suspension is usually chosen at an equivalent radius, or Stokes radius, of  $1 \mu\text{m}$  (van Olphen, H. – Clay Colloid Chemistry, 2ª. Ed., p.4, Wiley, Nova York, 1977) .
- Um **aerossol** é uma dispersão de um **líquido num gás** (como a neblina e muitos sprays) ou de um **sólido num gás** (como a fumaça).
- Uma **emulsão** é uma dispersão de um **líquido num líquido** (como por exemplo o leite).



- Um **gel** é um sistema semi-rígido de um sol liofílico, no qual todo o meio de dispersão (solvente) penetrou nos espaços entre as partículas (e interiores às partículas) do sol.

*Atkins, P.; de Paula, J. – Físico-Química, vol. 2, p. 472, LTC, Rio de Janeiro, 2004*

- **Gel** FISQUIM Colóide com aspecto gelatinoso no qual suas duas fases, a dispersa e a dispersante, se organizam numa rede de três dimensões composta por filamentos formados pela fase dispersa.

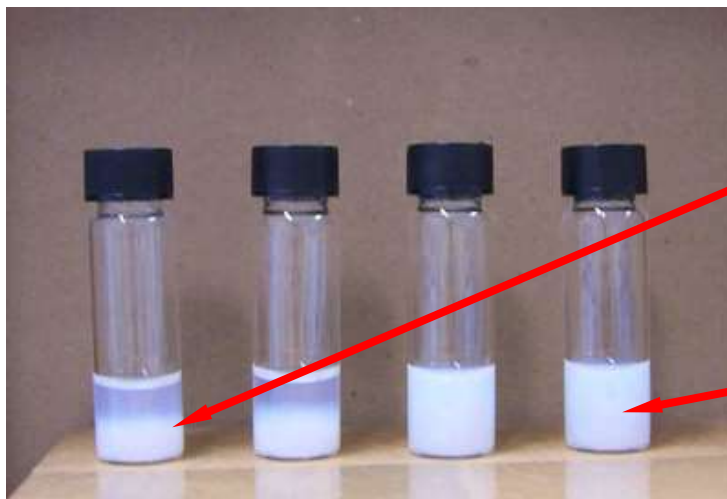
*Roditi, I.. – Dicionário Houaiss Física, 1ª. Ed., p. 106, Objetiva, Rio de Janeiro, 2005*



- 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 água o caso mais frequente.
- Quanto ao grau de dispersão crescente, temos a seguinte graduação:
  - **Dispersões grosseiras**, constituídas por partículas dispersas de diâmetro superior a  $0,1 \mu\text{m}$ 
    - não passam através de papel de filtro;
    - são visíveis ao microscópio óptico;
    - não dialisam;
    - não difundem.



- **Dispersões coloidais**, constituídas por partículas de diâmetro (ou tendo ao menos uma dimensão) **entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 0,001  $\mu\text{m}$** .
  - passam através do papel de filtro, mas não através de ultra-filtros;
  - são invisíveis ao microscópio óptico, mas são visíveis ao microscópio eletrônico;
  - difundem e dialisam lentamente;
  - quando dispersas (defloculadas ou peptizadas), chamam-se **sóis**; quando floculadas (precipitadas), chamam-se **precipitados coloidais ou gelatinosos**;
  - se forem rígidas e elásticas, chama-se **géis**;
  - se plásticas e viscosas, chamam-se **massas gelatinosas, geléias ou pastas**.



Precipitado gelatinoso

SOL



- **Dispersões moleculares ou soluções verdadeiras**, constituídas por partículas de diâmetro inferior a 1nm (0,001  $\mu\text{m}$  ou 10  $\text{\AA}$ ).
  - passam em ultra-filtros, são invisíveis ao microscópio eletrônico convencional;
  - difundem e dialisam rapidamente.



### Propriedades distintivas entre os sistemas dispersos

<i>Dispersões grosseiras</i>	<i>Sistemas coloidais</i>	<i>Pequenas moléculas e átomos</i>
a. Acima de 0,1 $\mu\text{m}$	a. Entre 0,1 e 0,001 $\mu\text{m}$	a. Abaixo de 0,001 $\mu\text{m}$
b. Partículas com mais de $10^6$ átomos	b. Partículas com $10^3$ até $10^9$ átomos	b. Moléculas com 1 até $10^3$ átomos
c. Partículas visíveis no microscópio óptico ou fotônico	c. Partículas visíveis no microscópio eletrônico, detectáveis no ultramicroscópio e invisíveis no microscópio óptico	c. Moléculas invisíveis até visíveis no microscópio eletrônico
d. Partículas retidas nos papéis de filtro analíticos	d. Partículas atravessam o papel de filtro, mas são retidas nos ultrafiltros de microporos	d. Atravessam os ultrafiltros
e. Partículas não difundem nem dialisam em meio líquido	e. Difusão e diálise lentas em meio líquido	e. Difusão e diálise rápidas através de membranas semipermeáveis como as de alofano



# Colloid science

To mix or not to mix, that is the question !

alcohol + water  
mixable



oil + water  
unmixable



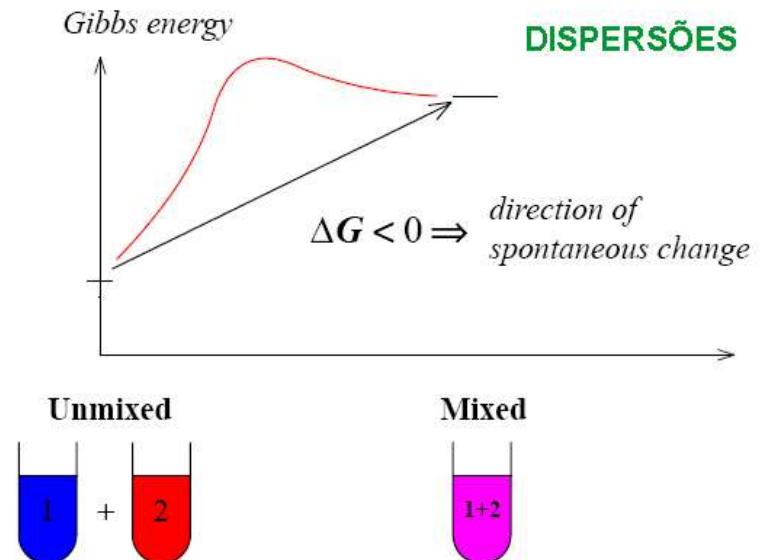
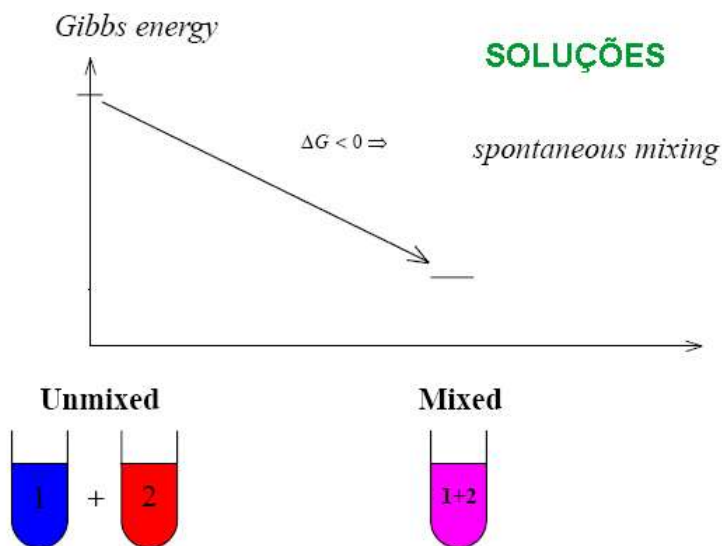
A colloid scientist wants to:

1. mix the unmixable → colloidal dispersions
2. keep it mixed → colloid stability



# Características de dispersões coloidais

- A **mistura** geralmente **não é espontânea** – necessitam do emprego de trabalho mecânico em sua preparação.
  - Exceção: colóides liofílicos (ex.: gomas em água)
- As dispersões comumente são **instáveis** – necessitam o emprego de agentes estabilizadores em sua preparação.
- **Propriedades** da dispersão são fortemente **dependentes do seu processo de preparação**.
- Os processos de preparação são frequentemente empíricos.

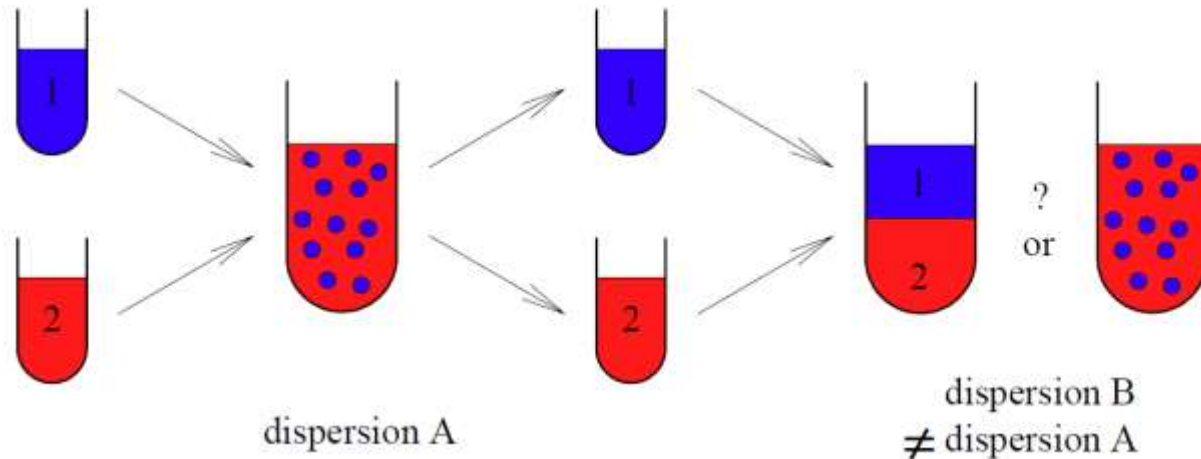
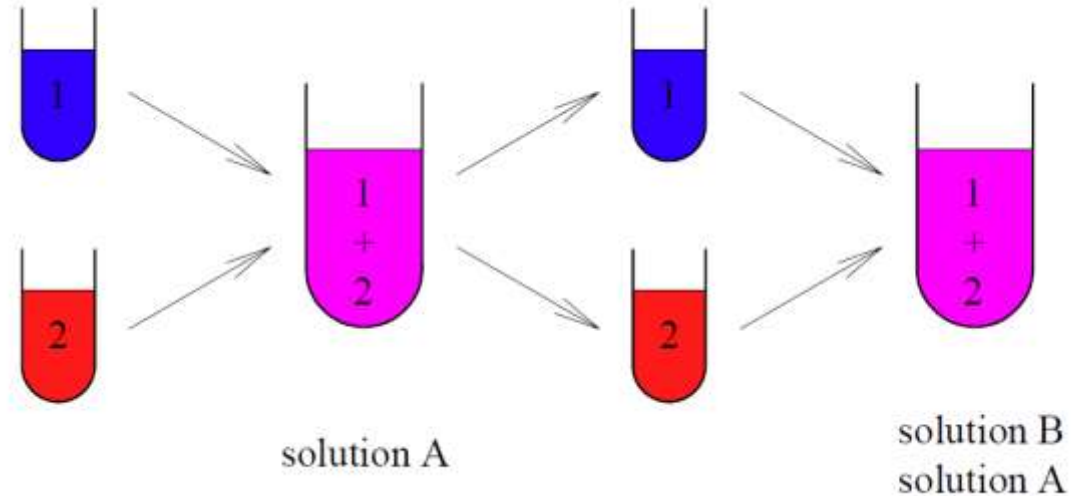




# Características de dispersões coloidais

## ■ SOLUÇÃO

- Mistura **EXPONTÂNEA**
- **REVERSÍVEL**



## ■ DISPERSÃO

- Mistura **NÃO-EXPONTÂNEA**
- **IRREVERSÍVEL**

→ depende do processo de preparação !



# Colóides hidrofóbicos e hidrofílicos

## ■ Colóides **liofílicos (ou liófilos)**

- **ESTÁVEIS TERMODINAMICAMENTE.**
- Fase dispersa atrai a fase contínua (o solvente).
- A fase dispersa tem, em geral, uma certa semelhança química com o solvente – por exemplo, um grupo –OH capaz de formar ligações hidrogênio com a água.
- Se a fase contínua (solvente) for a água, são chamados de hidrofílicos (ou hidrófilos).

## ■ Colóides **liofóbicos (ou liófobos)**

- **NÃO ESTÃO EM EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO** – tendem à agregação das partículas para diminuir energia livre (energia de Gibbs interfacial: “ageing”; energia de Gibbs do sistema: “floculação” ou “coagulação”).
- Fase dispersa não atrai a fase contínua (o solvente).
- A fase dispersa não tem, em geral, uma semelhança química com o solvente – por exemplo, partículas de metais dispersas em água.
- Se a fase contínua (solvente) for a água, são chamados de hidrofóbicos (ou hidrófobos).



- O termo “hidrofóbico” (ou, de forma mais geral, “liofóbico” ) pode levar a confusões, porque esse adjetivo indicaria que o material repele a água (ou, na forma mais geral, o solvente). Um material que apresente uma afinidade pela água (ou solvente) seria chamado de “hidrofílico” (ou “liofílico”).
- Esse termo é usado de forma corrente para descrever o **comportamento de superfícies em relação a líquidos** – ou seja, eles são usados para definir a **“molhabilidade”** de superfícies por uma fase líquida.
  - Uma superfície que seja preferencialmente molhada pela água em relação a uma fase orgânica é chamada de **hidrofílica** (ou oleofóbica ou organofóbica); no caso oposto, de hidrofóbica (ou oleofílica ou organofílica).



- O termo “colóide hidrofóbico” foi criado para servir de oposição ao termo “colóide hidrofílico”, que compreendem as dispersões coloidais formadas por materiais que tem excepcional atração pelo solvente, como é o caso de gomas em relação à água – quando uma goma seca é colocada em contato com a água, uma dispersão coloidal se forma espontaneamente.
  - **As partículas presentes em um sol hidrofóbico não são hidrofóbicas de forma alguma sob o ponto de vista de “molhabilidade” da superfície** – usualmente uma ou duas monocamadas de água estão mais ou menos fortemente adsorvidas na superfície das partículas de tais sóis em meio aquoso.



- Ao se comparar a formação espontânea de uma dispersão coloidal hidrofílica com todo o trabalho que é necessário para se obter a dispersão coloidal de um material como o ouro ou um argilomineral como a caulinita em água, tem algum sentido chamar esses sistemas de “*hidrofóbicos*” – tendo em mente que o termo é empregado de forma comparativa.
  
- Colóides hidrofílicos são, portanto, formados a partir de macromoléculas orgânicas como as gomas naturais ou artificiais.
  - Poderiam até ser considerados soluções verdadeiras de macromoléculas ou macro-íons.
  
  - As suas propriedades “coloidais” seriam resultado do tamanho elevado de suas moléculas em relação ao tamanho das moléculas constituintes da fase líquida.

*Van Olphen, H. – Clay Colloid Chemistry, 2ª. Ed., p. 13-14, Wiley, Nova York, 1977*



## ...argilominerais dispersos em água...

- Apesar de existirem cristais de argilominerais grandes o suficiente para poderem ser vistas com o auxílio de microscópio óptico (p.ex. caulinitas e micas) ou mesmo a olho nu (p.ex. micas e vermiculitas), a maioria dos argilominerais quando dispersa em água constitui uma dispersão coloidal (uma suspensão ou um sol, dependendo do tamanho médio de partícula).
- **... são dispersões coloidais hidrofóbicas .**

- Clay minerals are distinguished from other colloidal materials by the highly anisometric and often irregular particle shape, the broad particle size distribution, the different types of charges (permanent charges on the faces, pH-dependent charges at the edges), the heterogeneity of the layer charges, the pronounced cation exchange capacity (CEC), the disarticulation (on case of smectites), the flexibility of the layers, and the different modes of aggregation.

Lagaly, G. – Colloid clay science, in Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds.)  
Handbook of Clay Science, p. 141, Elsevier, Amsterdam, 2006).



# Estabilidade de dispersões de argilominerais em água

- Os fatores que governam a estabilidade de um sol ou de uma emulsão são os seguintes:
  - As partículas dispersas devem ter diâmetro médio inferior a  $0,1 \mu\text{m}$  para poder apresentar movimento browniano;
  - As partículas devem possuir carga elétrica superficial que impeça a aglomeração das mesmas por ocasião dos choques entre si causados pelo movimento browniano.
  - As partículas dispersas devem ser insolúveis no solvente ou meio dispersante.

*Souza Santos, P. – Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª. Ed., vol. 1, p. 102, Edgard Blücher, São Paulo, 1992*

## ■ OBS.: *Movimento Browniano*

...clay particles in a drop of solution display a vivid irregular motion in all directions. This phenomenon is called Brownian motion of the particles, since it was first described by the botanist R. Brown in 1827. The Brownian motion is a result of thermal motion of the water molecules surrounding the particles. The water molecules continuously collide with the particles; however, at a certain instant the collisions happen to be more numerous on one side of a particle than on the other side, resulting in a net force in one direction. The next instant the collisions may be more numerous on the other side, and the particle moves in the opposite direction in the kinetic equilibrium, the average translational kinetic energy of the particles is equal to that of the water molecules. Therefore, the average velocity of the particles decreases with increasing mass, and the Brownian motion becomes less vivid with increasing particle size."

*Van Olphen, H. – Clay Colloid Chemistry, 2ª. Ed., p. 4, Wiley, Nova York, 1977*



# Movimento Browniano

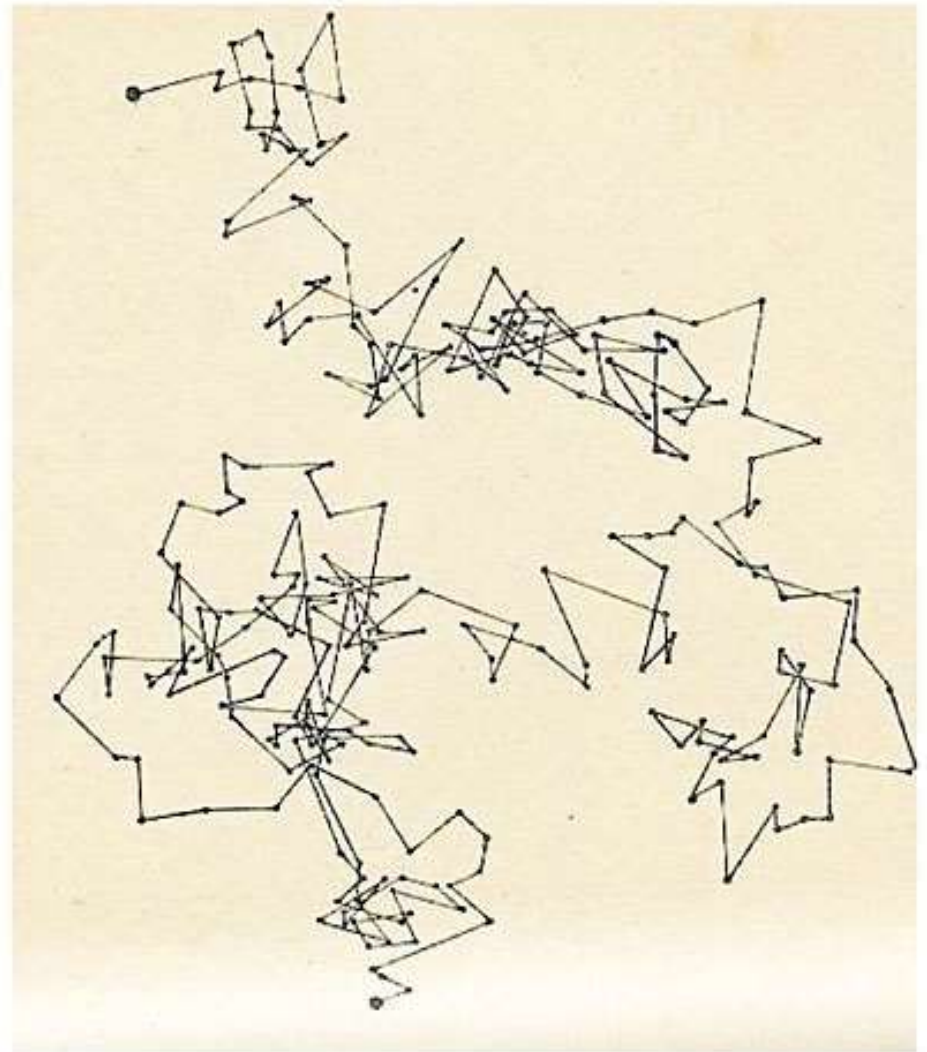
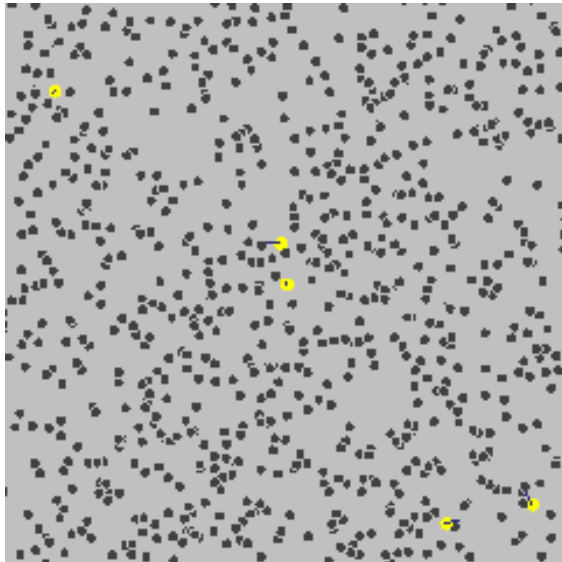
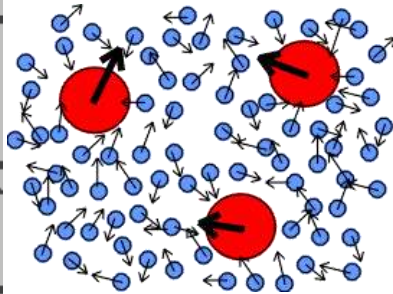
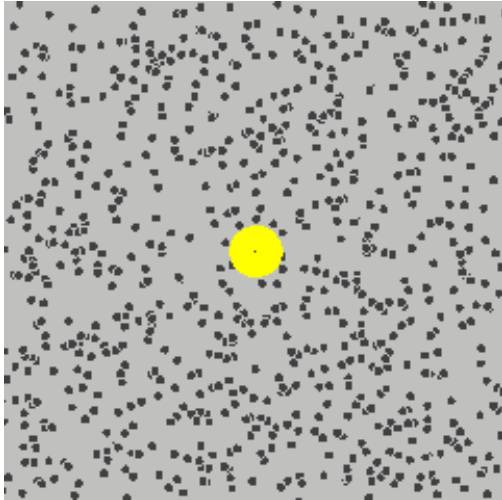


Figura 1 - A figura acima (publicada por J. Perrin), mostra a trajetória de uma partícula executando movimento browniano. O movimento é extremamente irregular (a trajetória praticamente não apresenta tangentes), sendo mais ativo para temperaturas mais altas ou em fluidos menos viscosos. Observando-se uma mesma amostra por aproximadamente 20 anos concluiu-se que o movimento nunca cessa.



WebLink

# Formação de Dispersões Coloidais Liofóbicas



*...essas formas NÃO SÃO excludentes...*

A particle can obtain a surface charge in three different ways. (1) The adsorption of an ion for which the solid acts as a reversible electrode (e.g.  $I^-$  or  $Ag^+$  for AgI particles,  $H^+$  or  $OH^-$  for metal oxides). The potential of such a surface is determined by the activity of these ions – “potential determining ions” – in solution in accordance with the Nernst formula:

$$\psi_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_0}$$

in which  $a_0$  is the activity of the potential determining ion at the point of zero charge (p.z.c.) of the surface. (2) The preferential adsorption (e.g. by chemisorption) of a cation or an anion from an electrolyte solution (“peptizing ions”). The charge of the surface varies with the electrolyte concentration as given by the adsorption isotherm for the peptizing ion and the solid. (3) An imbalance of charge within the solid; in this case the surface charge is a constant independent of the composition of the equilibrium liquid, and is determined by the average unit cell composition.



## Formação de Dispersões Coloidais Liofóbicas

- O que fazer para que uma partícula adquira carga superficial?
  - No caso de **sóis de substâncias inorgânicas** – **adicionar um eletrólito no meio**.
  - No caso de **emulsões** – adicionar um tensoativo (um detergente).
- Essas substâncias adicionadas são adsorvidas na superfície das partículas dando origem a uma dupla camada iônica, de sinais opostos, uma na superfície da partícula e outra difusa no solvente.

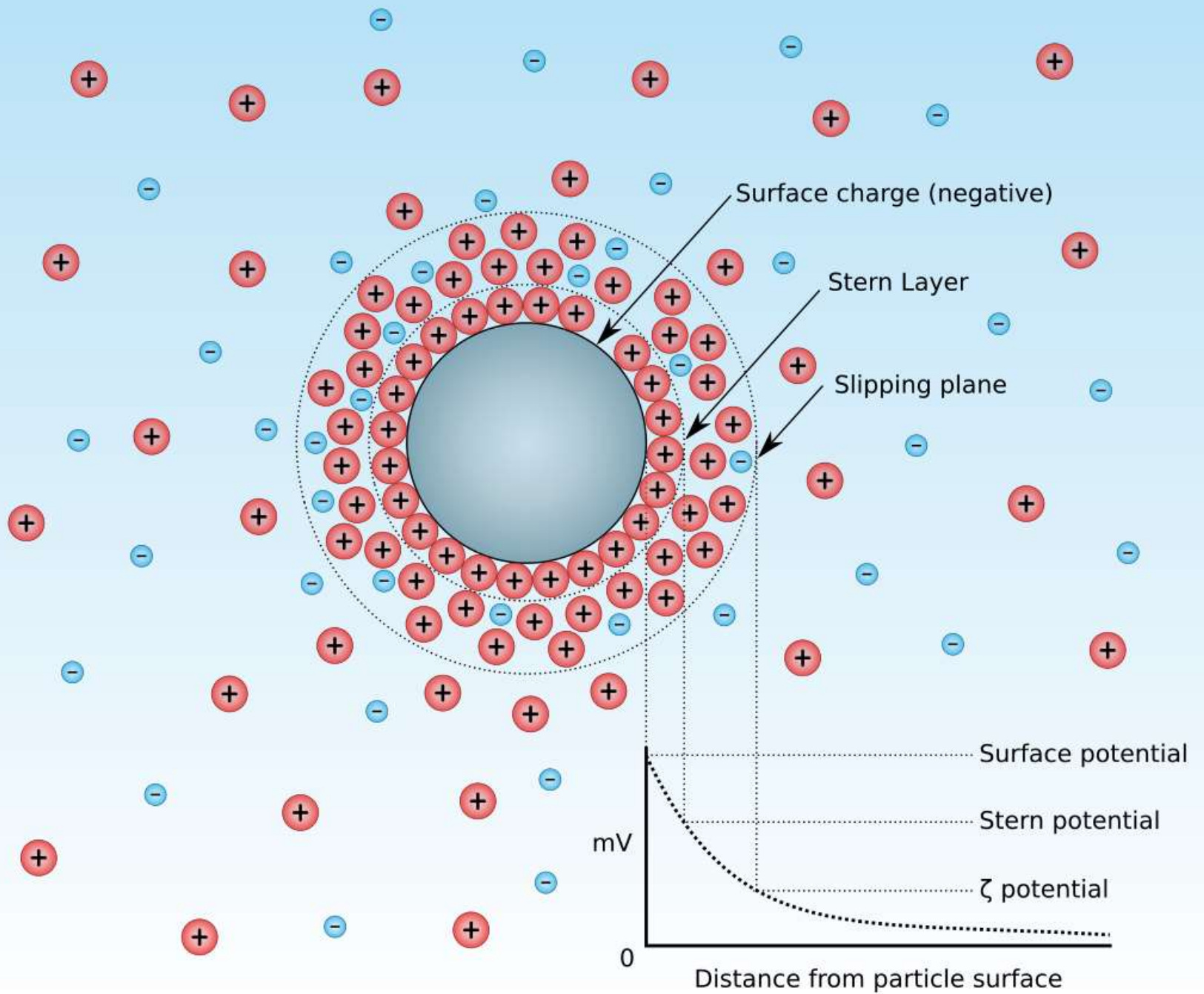


# Formação de Dispersões Coloidais Liofóbicas

- Exemplo de formação de dispersão coloidal liofóbica:  
**AgBr em água**
  - Colocando-se cristais de dimensões coloidais de brometo de prata (AgBr) em **água pura** não há formação de sol estável, nem há movimentação das partículas quando um campo elétrico é aplicado (ou seja, não há eletroforese).
  - Dispersando os cristais coloidais de AgBr numa **solução 0,01M de HBr** forma-se um **sol estável**, constituído de partículas de AgBr, que tem **carga negativa** (move-se para o pólo positivo na eletroforese).
  - Dispersando os cristais coloidais de AgBr numa solução **0,01M de AgNO<sub>3</sub>** forma-se um **sol estável**, constituído de partículas de AgBr, que tem **carga positiva** (move-se para o pólo positivo na eletroforese).



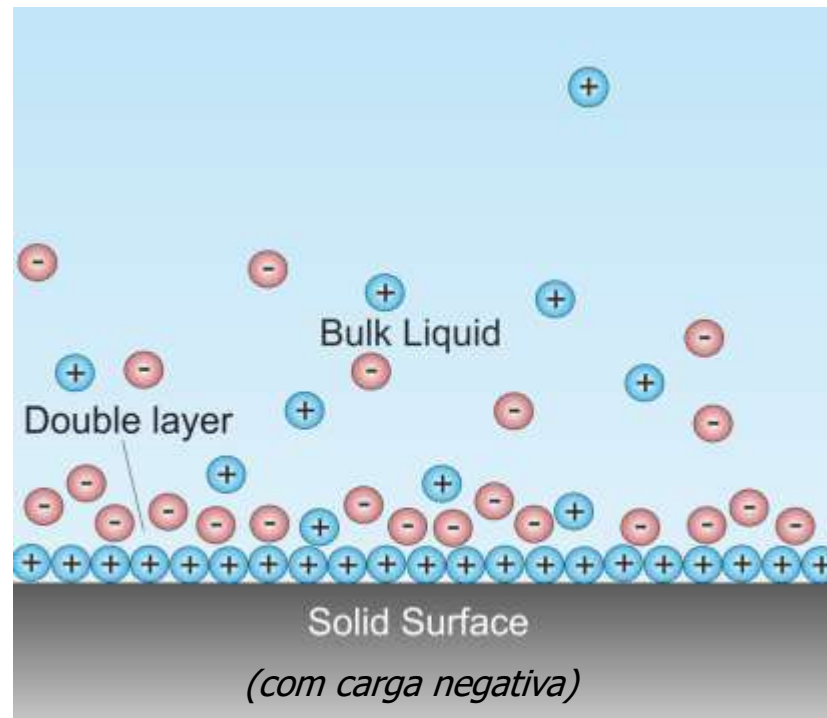
- Essas observações indicam :
  - que as partículas cristalinas de brometo de prata não tem carga superficial própria quando dispersas em água pura – a estrutura cristalina está balanceada eletricamente;
  - que as partículas podem adsorver cargas elétricas (obviamente íons) quando colocadas em soluções de eletrólitos (**eletrólitos estabilizante**).
- Os íons do eletrólito estabilizante ( **Br<sup>-</sup>** no caso da partícula coloidal de carga negativa, e **Ag<sup>+</sup>** no caso da carga positiva ) formam uma camada adsorvida rigidamente ligada aos íons de carga oposta do reticulado cristalino de AgBr.
- Tem-se então a formação de uma **dupla camada iônica**:
  - a **camada interna**, formada por íons mais rigidamente adsorvidos à superfície da partícula ( íons determinadores de potencial → "*potencial determining ions*", **Ag<sup>+</sup>** ou **Br<sup>-</sup>** ) ;
  - a **camada externa**, constituída por íons adsorvidos de carga oposta do eletrólito estabilizante ("*counter ions*", **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** ou **H<sup>+</sup>** ), além de excesso de eletrólito.

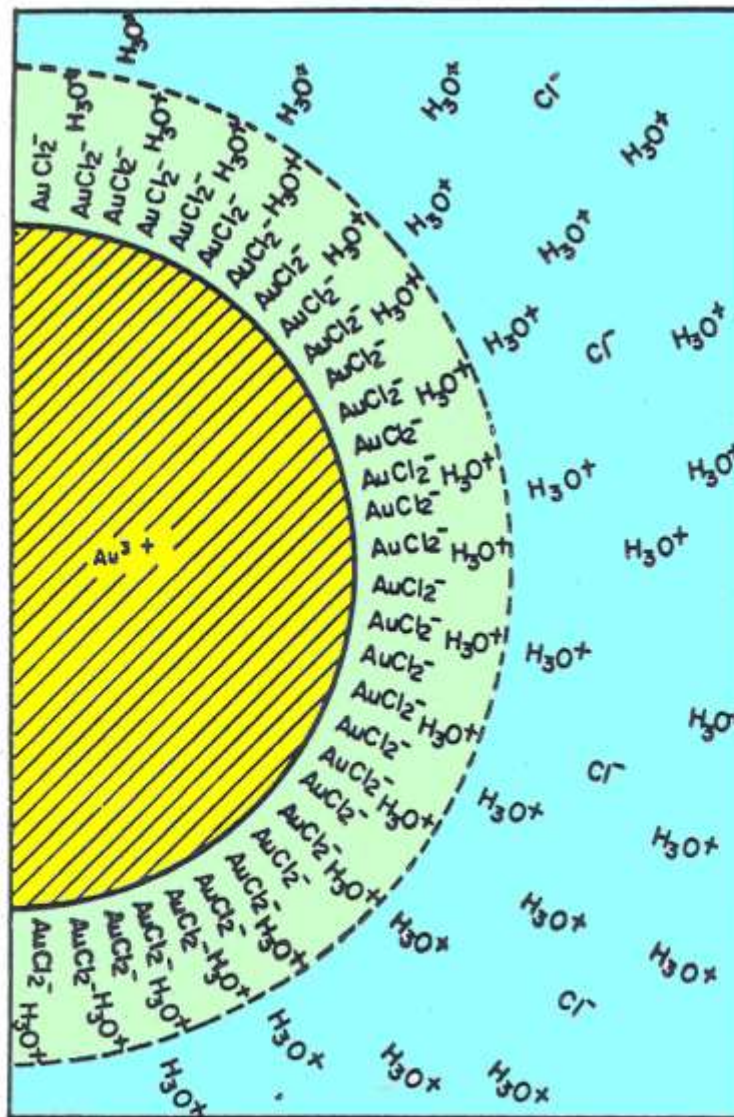




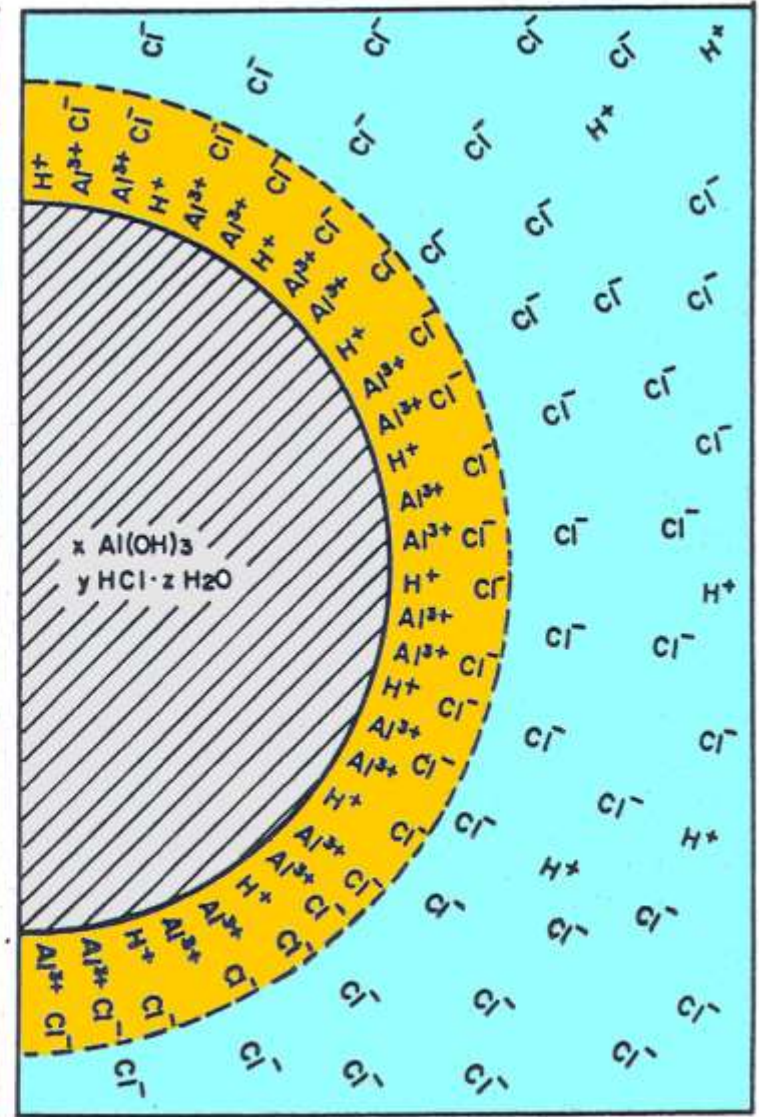
# Dupla Camada Iônica

The surface charge forms one layer of the electrical double layer. The compensating charge of opposite sign is accumulated in the solution near the surface and is more or less diffuse as a result of competing electrostatic and diffusion forces. This layer of the electrical double layer contains an excess of ions of opposite charge (“counter-ions”) and a deficit of ions (“co-ions”) of the same charge as the surface charge. The sum of the excess counter-ion charge and the deficit of the co-ion charge is equivalent to the surface charge.





(a)



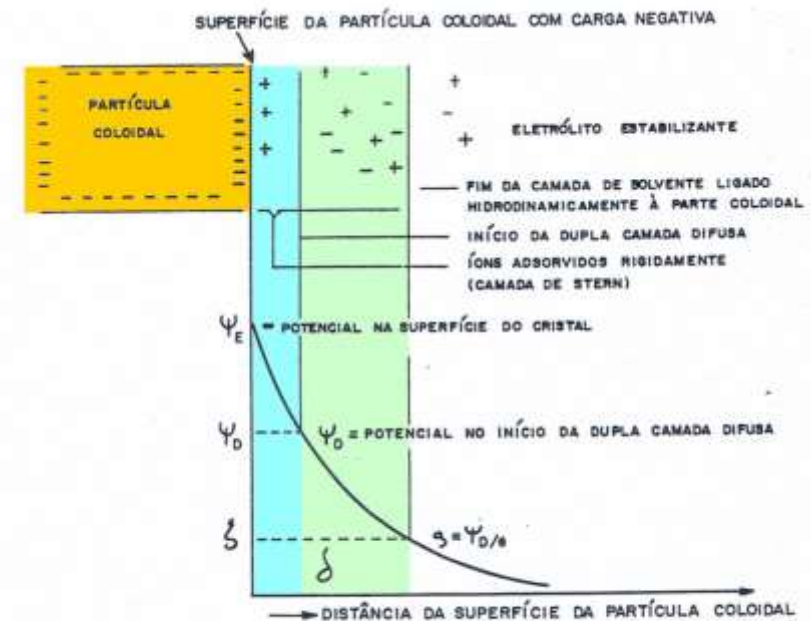
(b)

Representação esquemática de uma partícula coloidal de ouro (a – colóide negativo) e de gibsitita (b – colóide positivo). Adaptada de Weiser (1939)

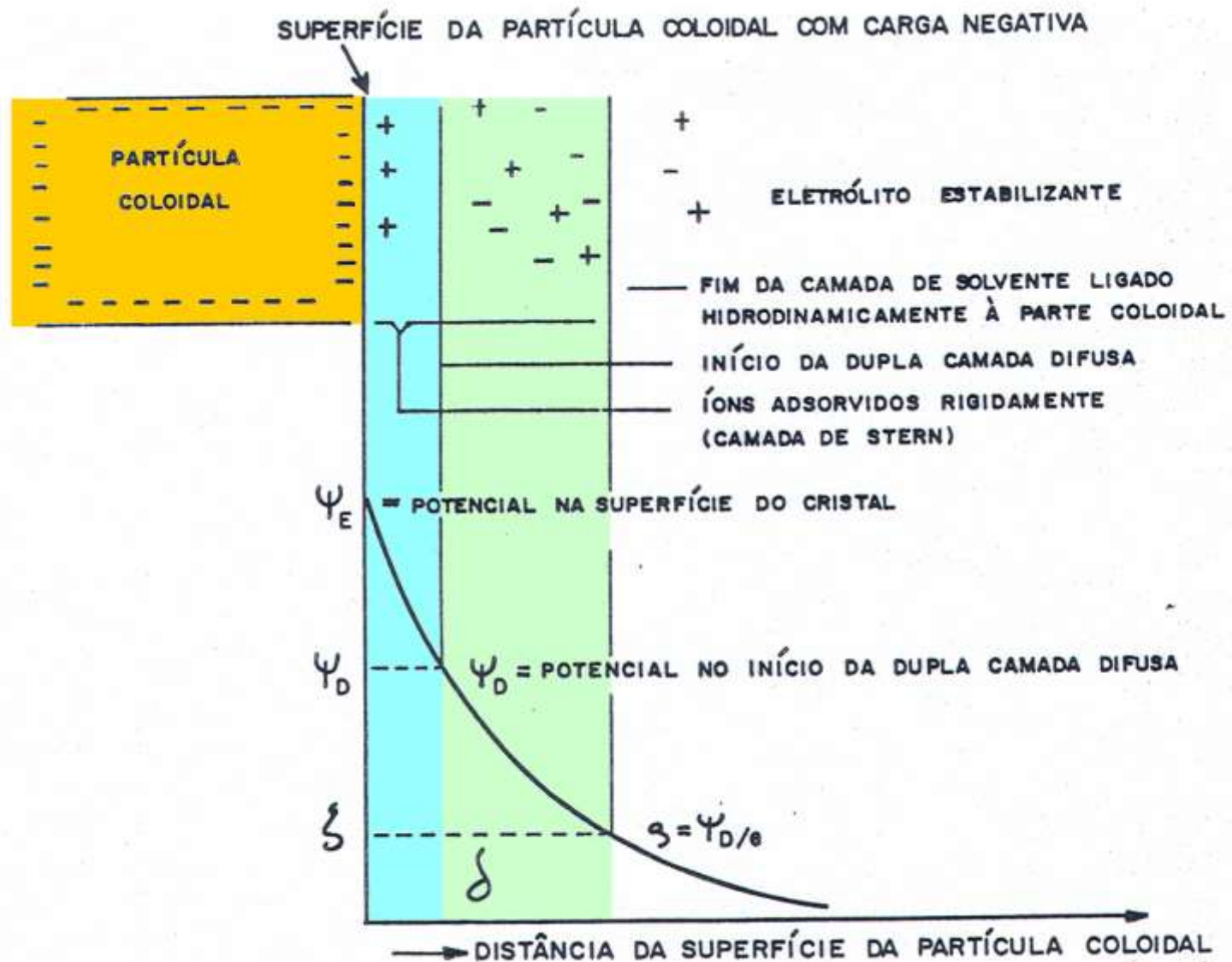


# Dupla Camada Iônica Difusa (modelo de Gouy, Chapman e Stern)

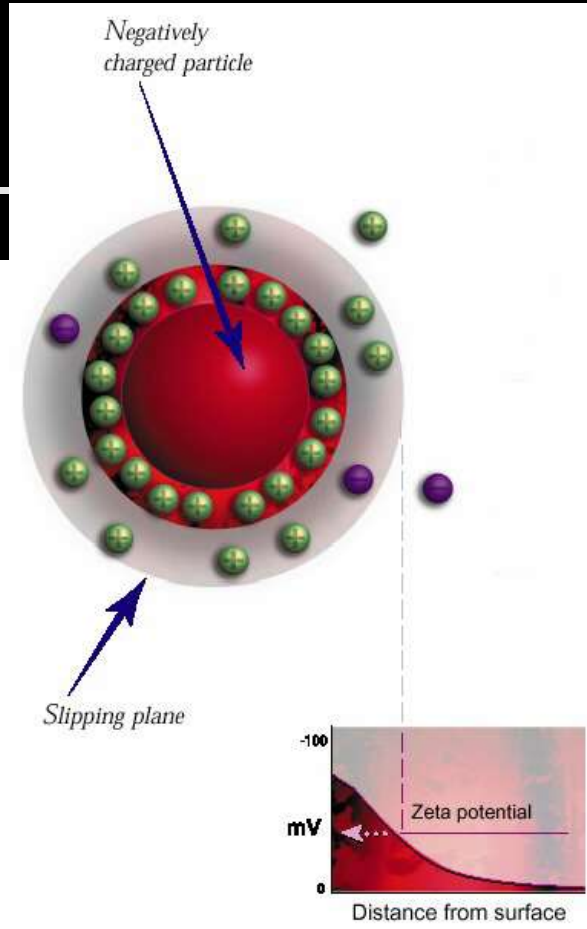
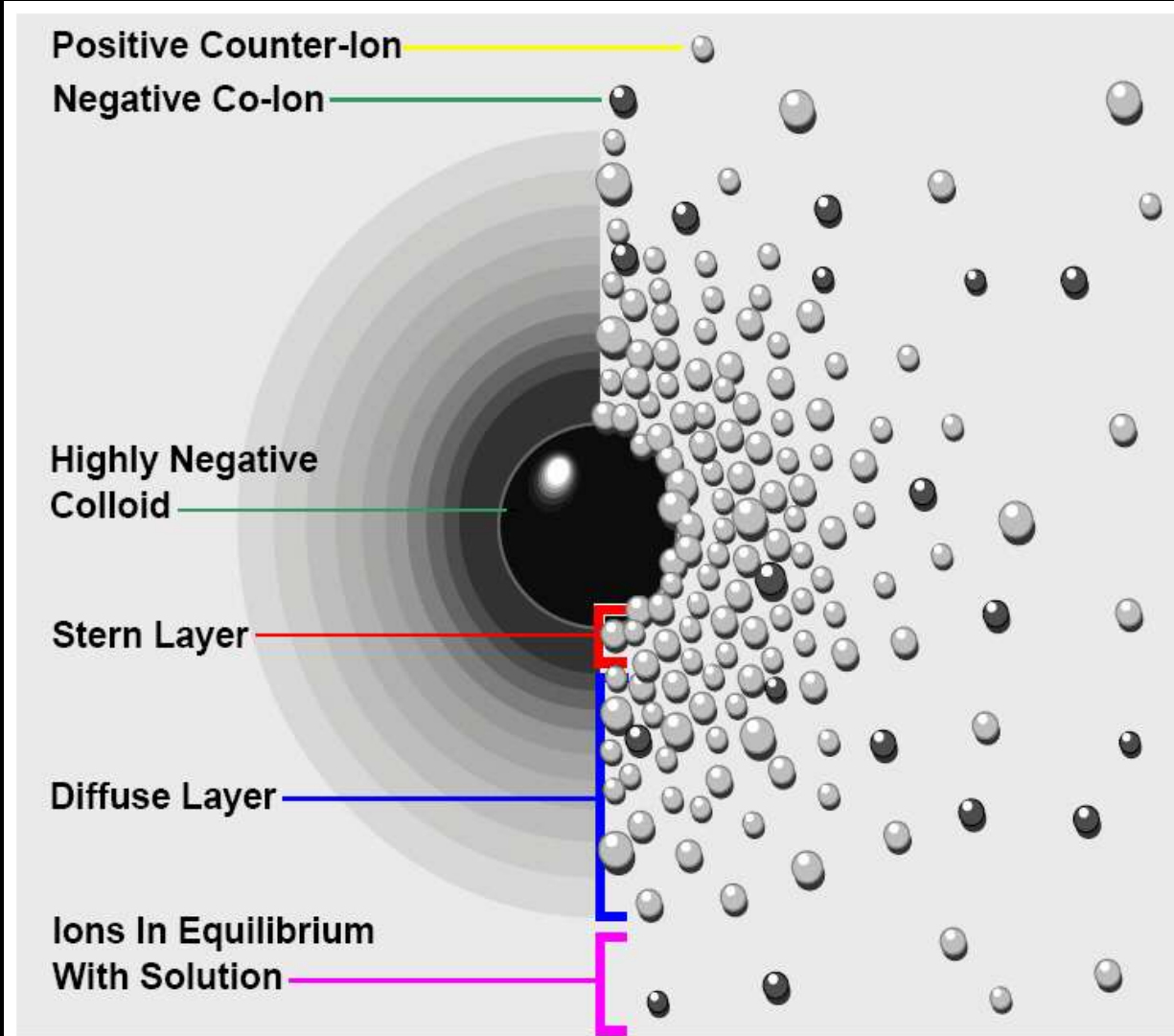
- Existe uma camada de "*counter ions*" rigidamente ligada à superfície da partícula: é a **camada de Stern**.
- A **camada difusa** de "*counter ions*" começa a uma distância dada por uma distribuição de Poisson (o potencial nessa posição é  $\psi_D$ ).
- A **espessura  $\delta$  da camada difusa** é a distância na qual o potencial se torna  $[\psi_D/e]$ ; esse valor  $[\psi_D/e]$  é o **potencial zeta ( $\zeta$ )**.
- A distância  $\delta$  é também a espessura da camada de solvatação, isto é, a espessura da camada de água rigidamente ligada à partícula coloidal (através dos cátions solvatados de coordenação) e que se move juntamente com a partícula em todos os processos de transporte.
- O plano a uma distância  $\delta$  da superfície da partícula também é chamado de "*slipping plane*".



Estrutura esquemática da distribuição de cargas elétricas em uma partícula coloidal negativa (adaptada de Olphen, 1963, e Sennett e Olivier, 1965)



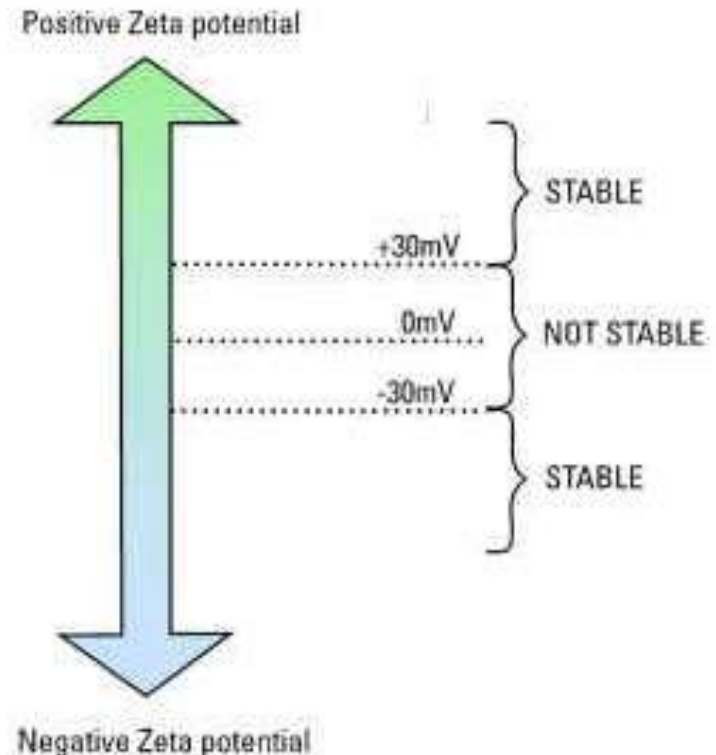
Estrutura esquemática da distribuição de cargas elétricas em uma partícula coloidal negativa (adaptada de Olphen, 1963, e Sennett e Olivier, 1965)



**Two Ways to Visualize the Double Layer**  
The left view shows the change in charge density around the colloid. The right shows the distribution of positive and negative ions around the charged colloid.

# Importância do Potencial Zeta ( $\zeta$ )

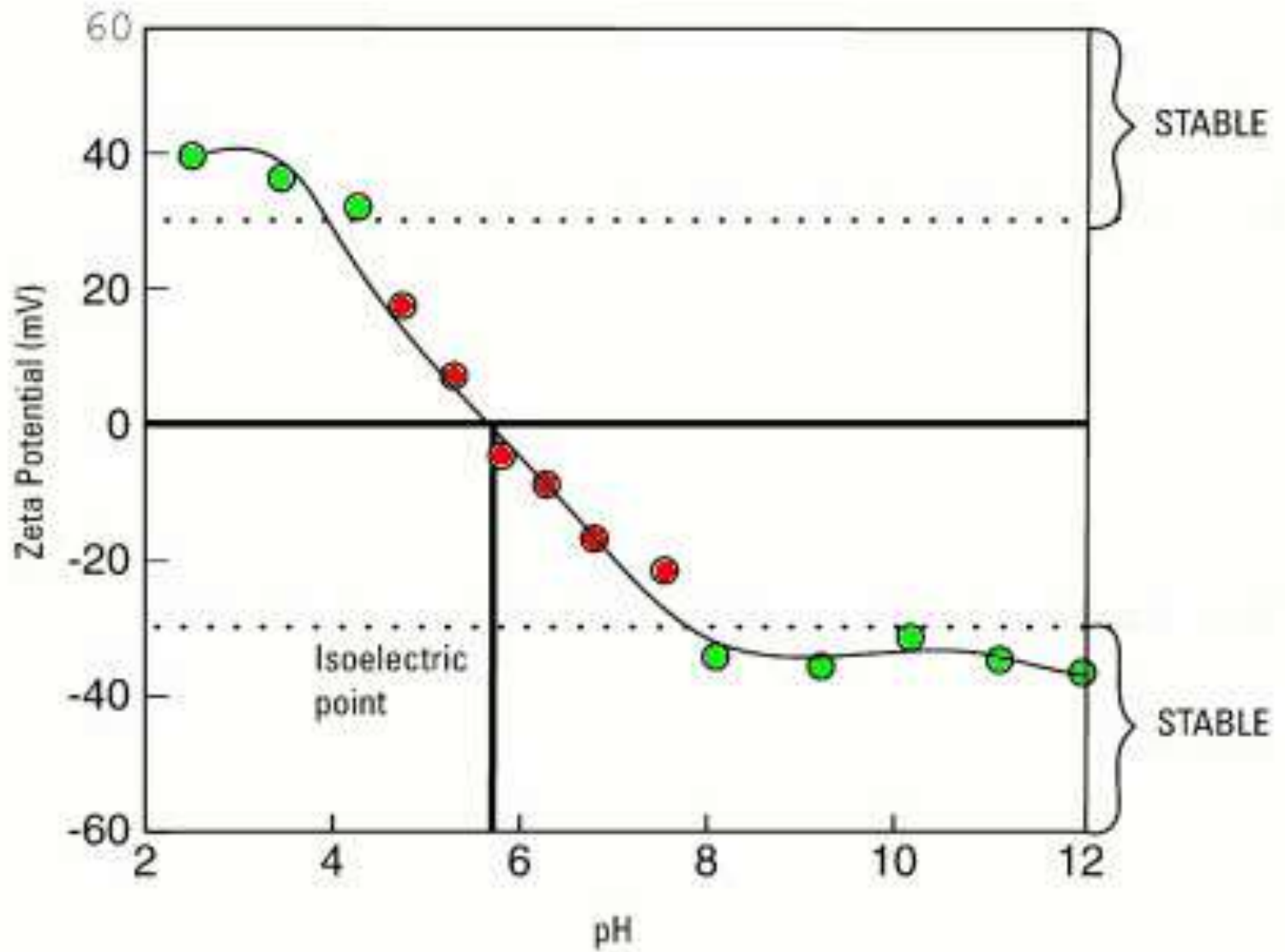
- O potencial zeta dá uma medida da carga que uma partícula adquire num meio específico.
- A magnitude do potencial zeta dá uma indicação da estabilidade potencial de um sistema coloidal.
  - Se as partículas apresentarem um **potencial zeta elevado** – positivo ou negativo – elas irão se repelir e será observada a **estabilidade** da dispersão.
  - Se as partículas apresentarem **valores baixos de potencial zeta**, não haverá repulsão entre elas que impeça que elas permaneçam juntas depois de se chocarem devido ao movimento browniano – a dispersão será **instável**.
- Um valor arbitrário de potencial zeta pode definir a faixa de estabilidade (por exemplo  $\pm 25$ - $30$  mV).





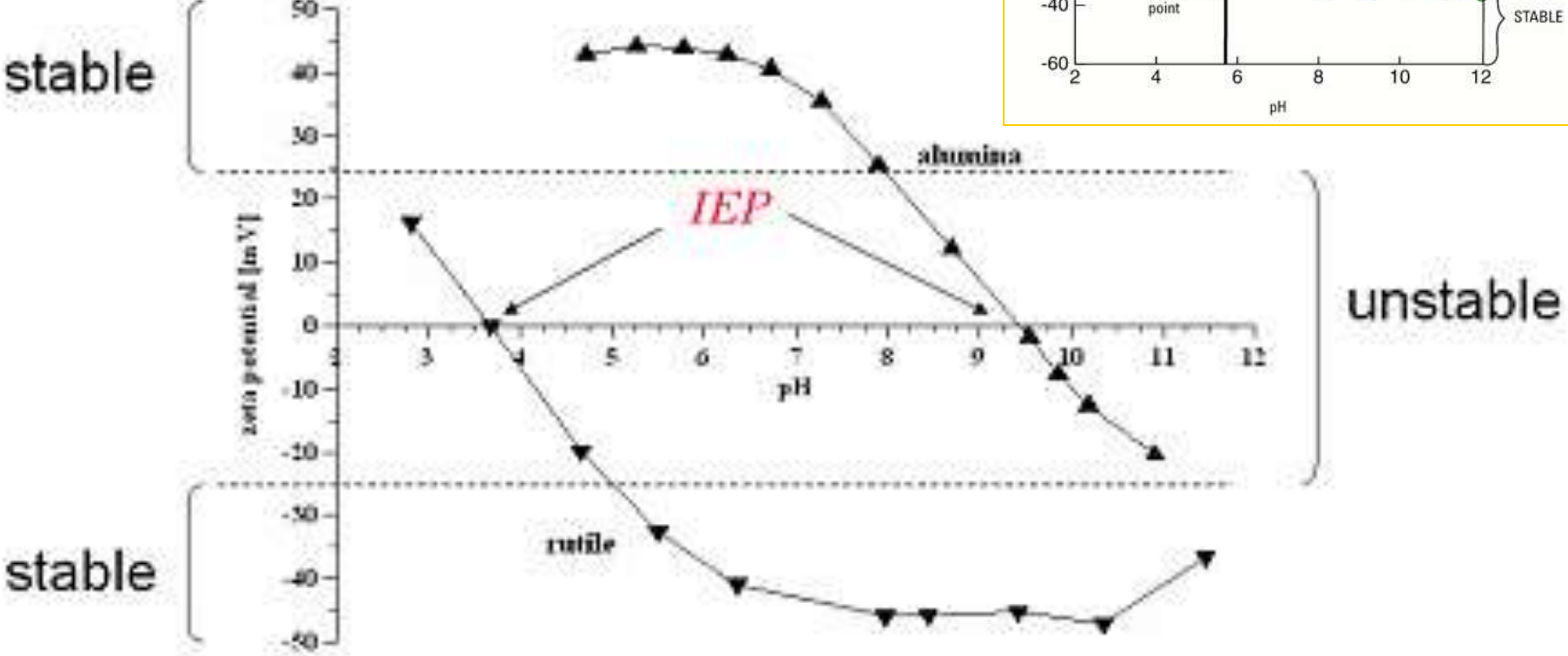
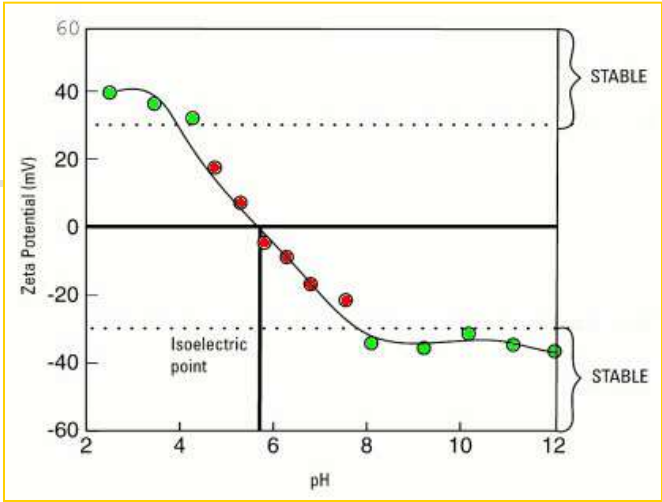
# Potencial Zeta ( $\zeta$ )

- Um valor de potencial zeta apresentado sem a informação completa a respeito das condições nas quais ele foi obtido (pH, força iônica do meio, natureza e concentração de aditivos, ...) é uma informação sem utilidade.
  - **O potencial zeta pode variar significativamente de acordo com pH, força iônica, presença de aditivos, ...**
- Considere uma suspensão com partículas que apresentem potencial zeta negativo:
  - Se uma **base** for adicionada à suspensão, as partículas tenderão a apresentar uma carga negativa suplementar;
  - Se um **ácido** for adicionado continuamente à suspensão, poderá ser atingido um ponto em que a carga superficial seja neutralizada;
  - Adições suplementares de ácido levarão ao desenvolvimento de uma carga superficial positiva;
  - Em geral, curvas de potencial zeta em função do pH tenderão a apresentar valores positivos de potencial zeta em pH baixos, e negativos em pHs elevados;
  - Existe um ponto em que o valor do potencial zeta é zero – esse é o **ponto isoelétrico**, que é muito importante em termos práticos, uma vez que é esse nesse valor de pH que o sistema se encontra na condição de **menor estabilidade**.

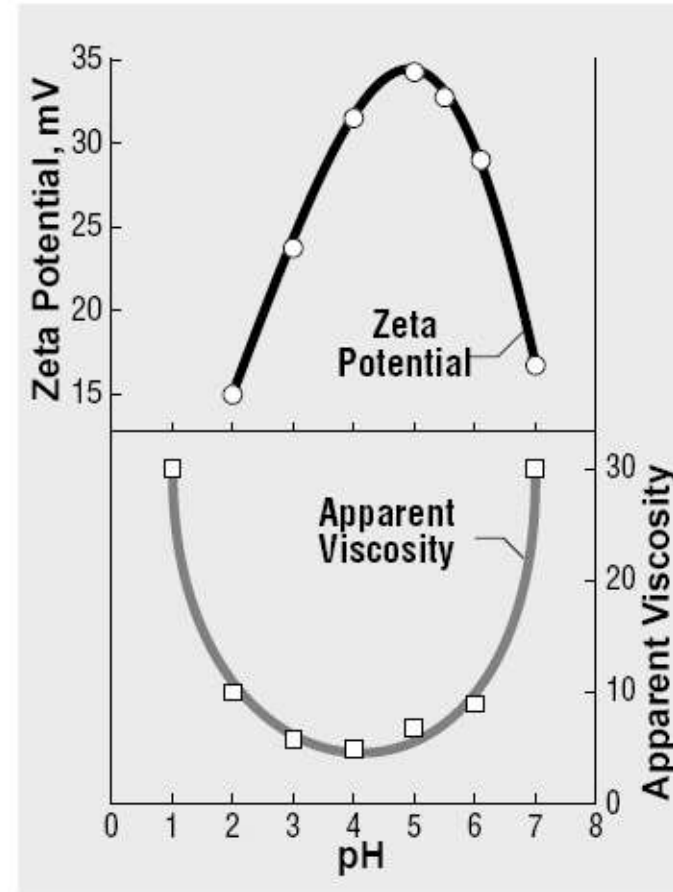
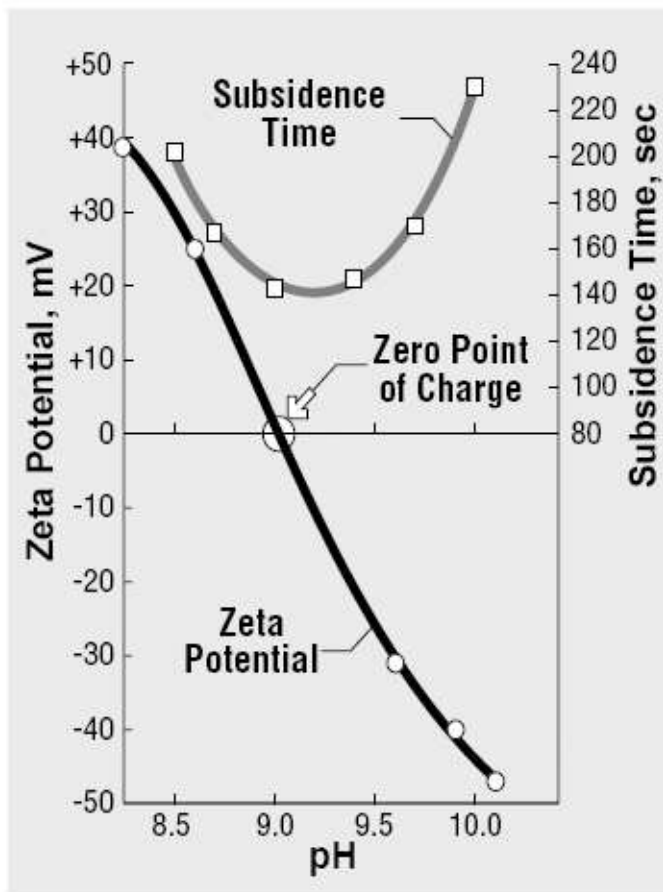




Obs.: **IEP** = IsoElectric Point  $\equiv$  **PZC** = Point of Zero Charge



pH vs. Zeta Potential Titration for Alumina and Rutile



**Determining Point of Zero Charge**  
 These experiments with alpha-alumina show good correlation between the point of zero charge as determined by zeta potential and the point of maximum subsidence rate. Subsidence rate is a measure of the degree of coagulation.

**Control of Slip Casting**

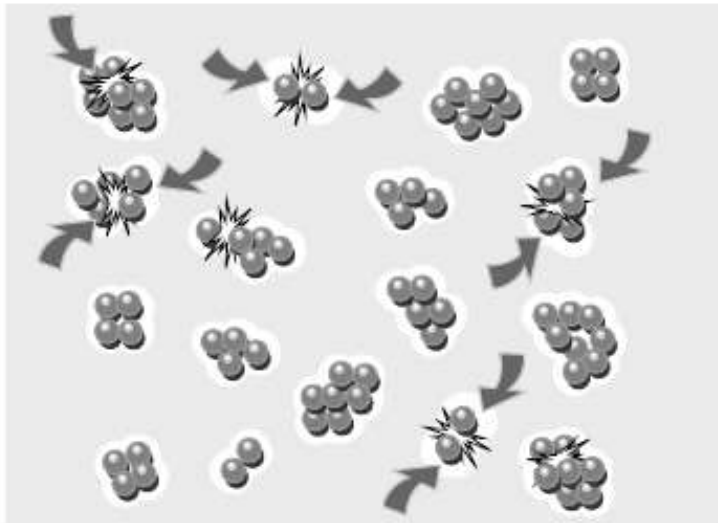
Clay suspensions for slip casting must have their viscosity minimized so that they pour readily and release trapped air bubbles easily. The above figure shows the effect of pH on the apparent viscosity and zeta potential of thoria (ThO<sub>3</sub>). Note that a maximum zeta potential corresponds to a low apparent viscosity.





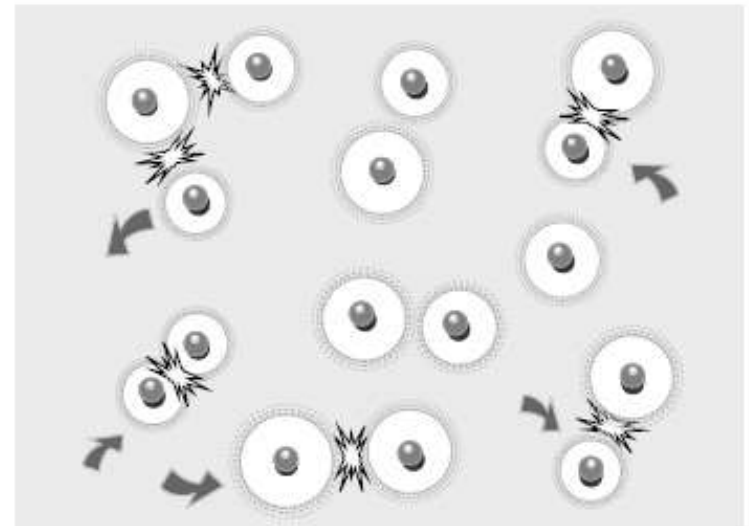
# Potencial Zeta ( $\zeta$ )

## The Interaction of Colloids



*Uncharged Particles are free to collide and aggregate.*

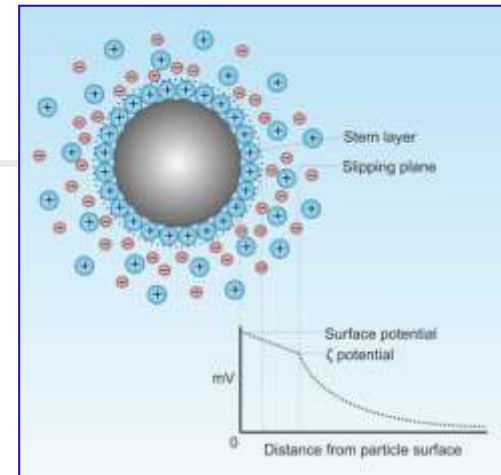
sistema instável



*Charged Particles repel each other.*

sistema estável

# Estabilidad



When two particles approach each other in solution due to Brownian motion, their diffuse double layers will overlap, which can be shown to result in an increase of the Gibbs' energy of the system, hence the particles will repel each other. This repulsion has a long-range character since a significant part of the diffuse double layer extends up to several hundred nanometres from the surface. The addition of electrolytes to the system will reduce the diffusion tendency of the ions; the diffusion double layer is therefore "compressed". The result is that the range of repulsion of the particles is reduced, and it is this effect of electrolytes on the range of repulsion which is responsible for the decreased colloidal stability of the system.



# Teoria DLVO

## Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (*DLVO theory*)

- DLVO theory suggests that the stability of a particle in solution is dependent upon its total potential energy function  $V_T$ . This theory recognizes that  $V_T$  is the balance of several competing contributions:

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

- $V_S$  is the potential energy due to the solvent, it usually only makes a marginal contribution to the total potential energy over the last few nanometers of separation.
- $V_A$  is the attractive contribution:

$$V_A = -A/(12 \pi D^2)$$

where **A** is the Hamaker constant and **D** is the particle separation.

- $V_R$  is the repulsive contribution, which is a far more complex function :

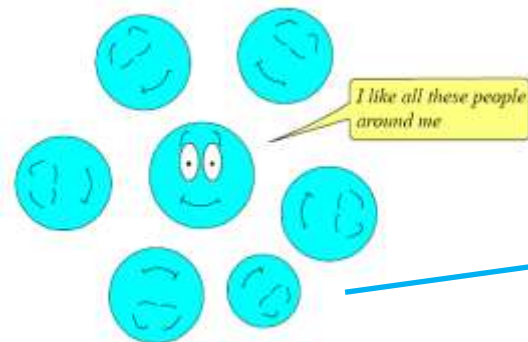
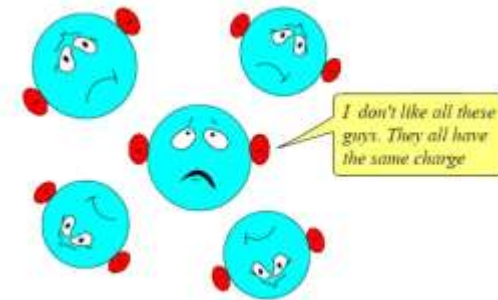
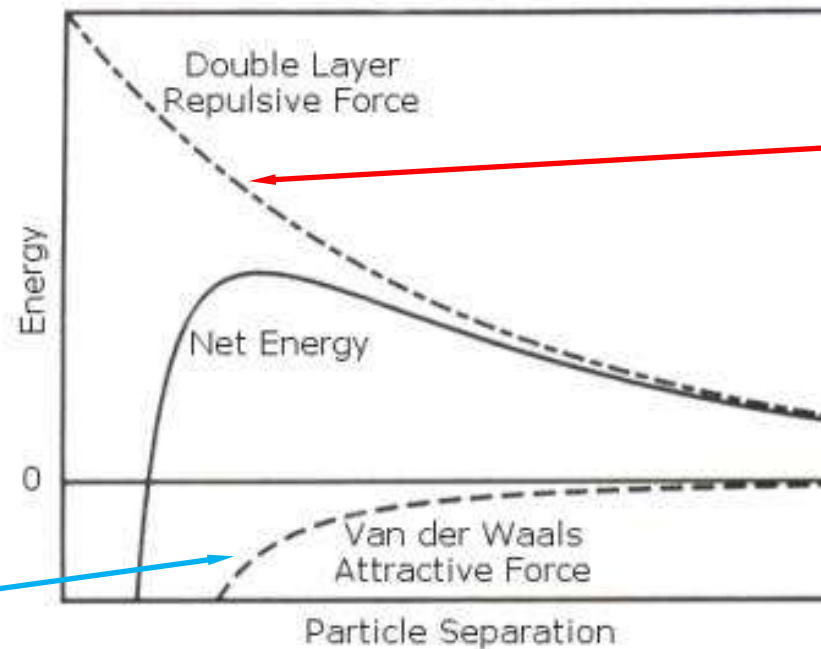
$$V_R = 2 \pi \varepsilon a \zeta^2 \exp(-\kappa D)$$

where **a** is the particle radius,  $\varepsilon$  is the solvent permeability,  $\kappa$  is a function of the ionic composition and  $\zeta$  is the zeta potential.




# Teoria DLVO

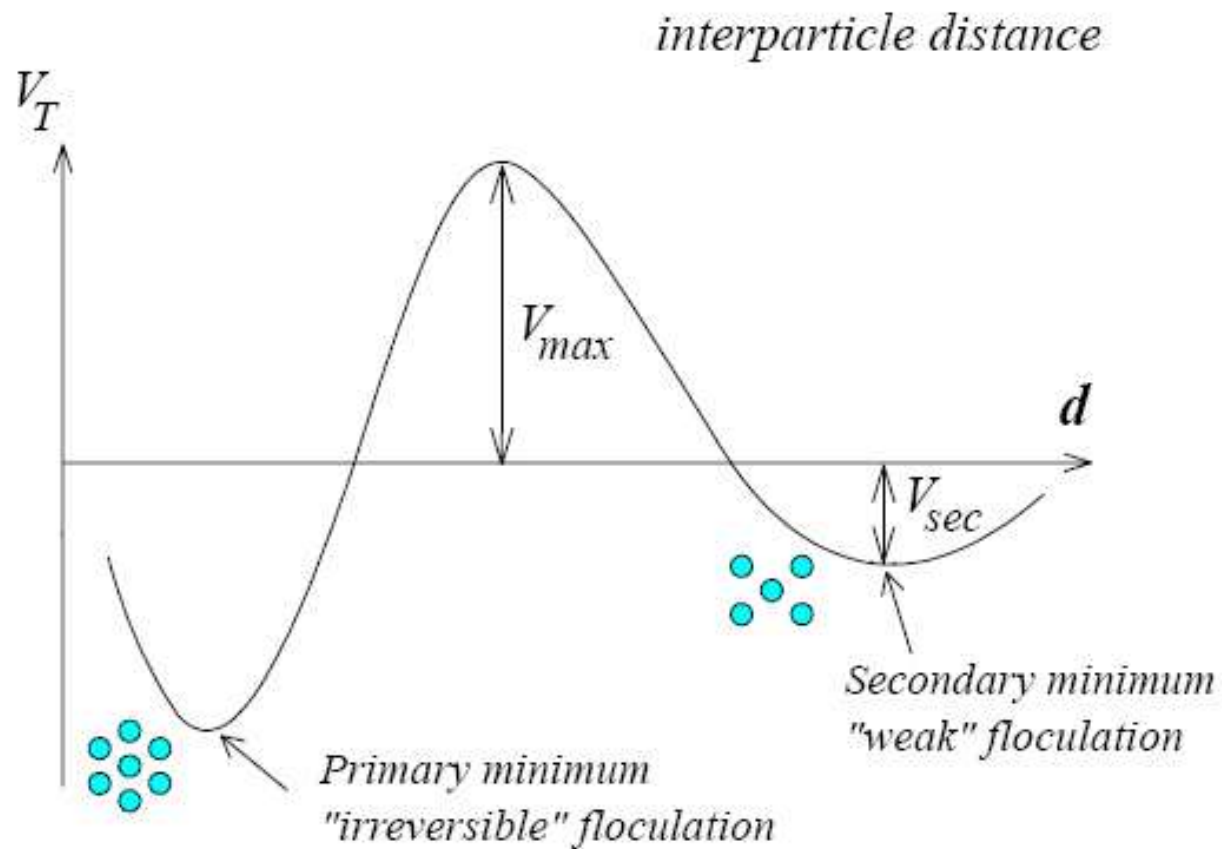
- DLVO theory suggests that the stability of a colloidal system is determined by the sum of these van der Waals attractive ( $V_A$ ) and electrical double layer repulsive ( $V_R$ ) forces that exist between particles as they approach each other due to the Brownian motion they are undergoing.
- This theory proposes that an energy barrier resulting from the repulsive force prevents two particles approaching one another and adhering together.





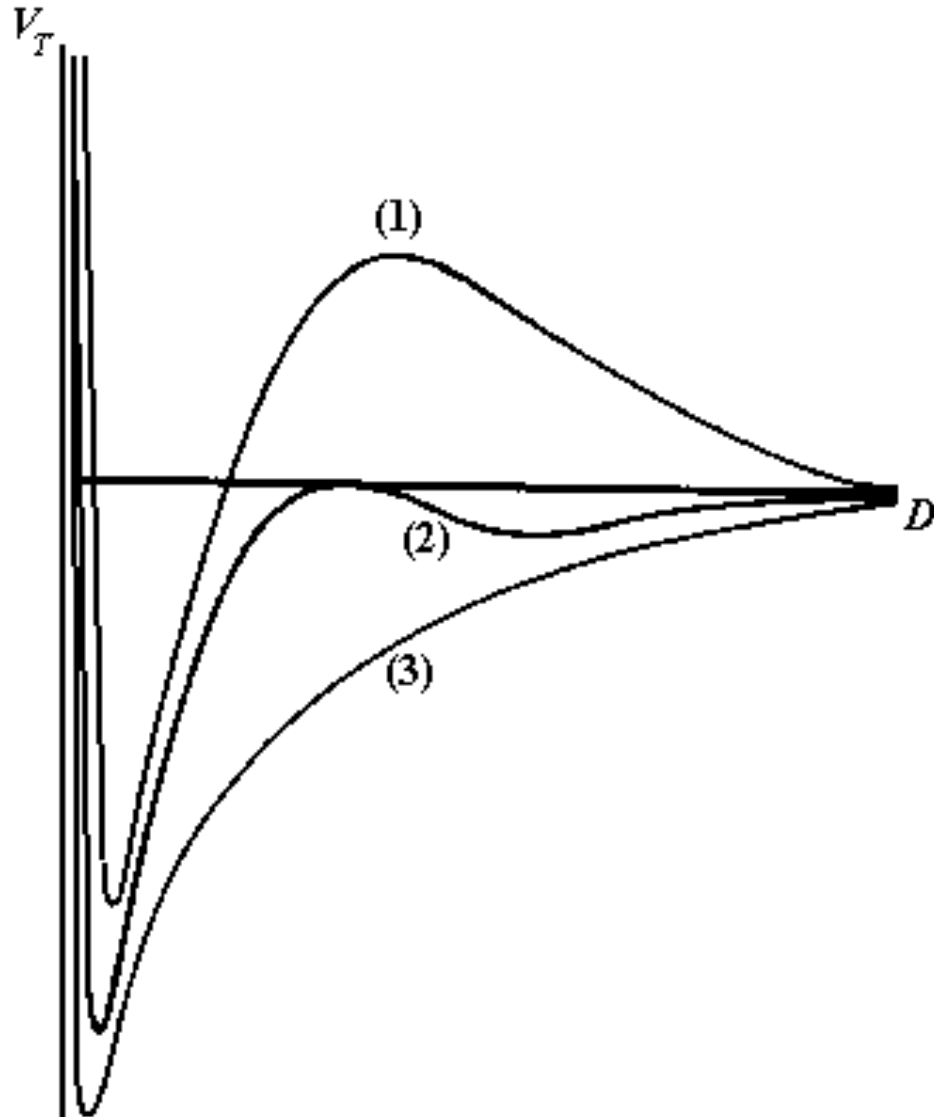
- But if the particles collide with sufficient energy to overcome that barrier, the attractive force will pull them into contact where they adhere strongly and irreversibly together.
- Therefore if the particles have a sufficiently high repulsion, the dispersion will resist flocculation and the colloidal system will be stable.
- However if a repulsion mechanism does not exist then flocculation or coagulation will eventually take place.
- In certain situations (e.g. in high salt concentrations), there is a possibility of a “secondary minimum” where a much weaker and potentially reversible adhesion between particles exists together. These weak flocs are sufficiently stable not to be broken up by Brownian motion, but may dissociate under an externally applied force such as vigorous agitation.


$$V_T(d) = V_A(d) + V_R(d)$$





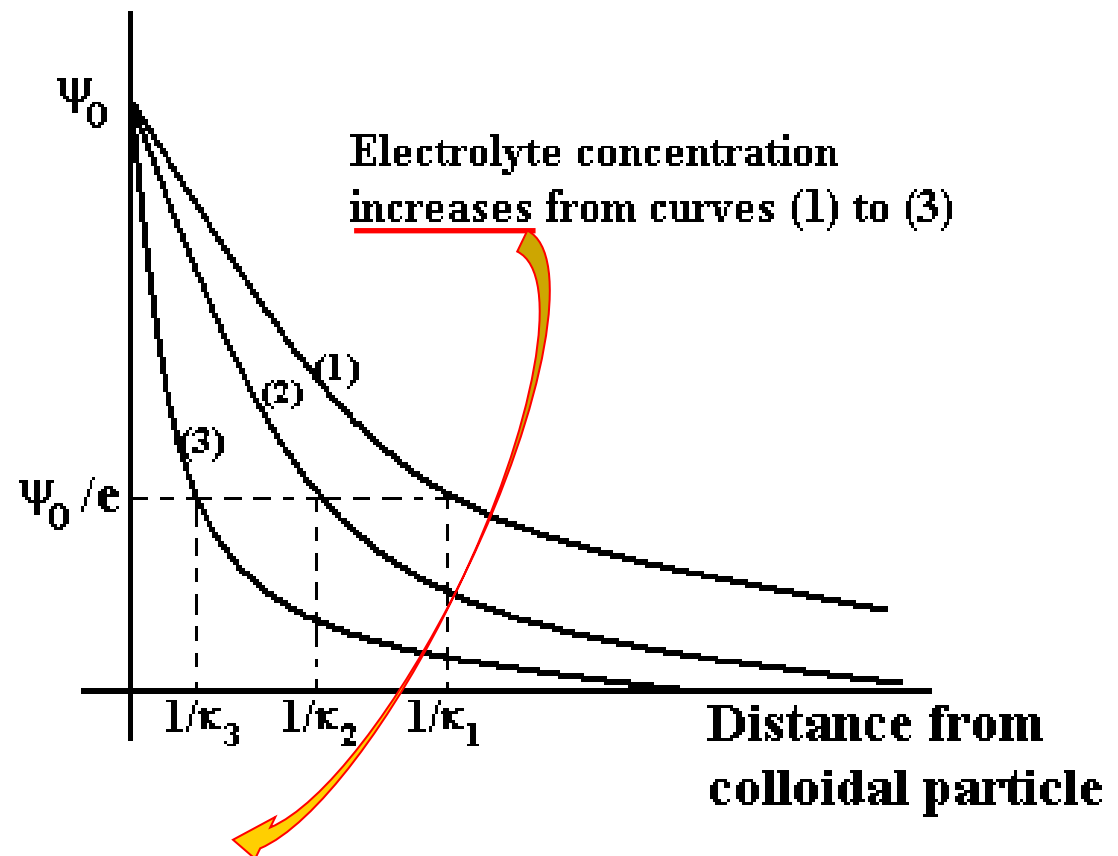
- **Curve 1: Low ionic strength  $I$  values:** primary minimum and maximum  $\rightarrow$  **stable** colloidal dispersion.
- **Curve 2: Intermediate  $I$  values:** primary minimum, primary maximum and secondary minimum  $\rightarrow$  colloidal dispersions can be **stable** or **unstable**.
- **Curve 3: High  $I$  values:** only primary minimum  $\rightarrow$  **unstable** colloidal dispersion.





- Ao aumentar a concentração de eletrólitos no meio (= *aumentar a força iônica*) acontece:
  - **Compressão da dupla camada iônica** das partículas
  - "Overlap" entre as duplas camadas iônicas de partículas que se aproximam.
- O resultado é diminuição da estabilidade da suspensão → **floculação**

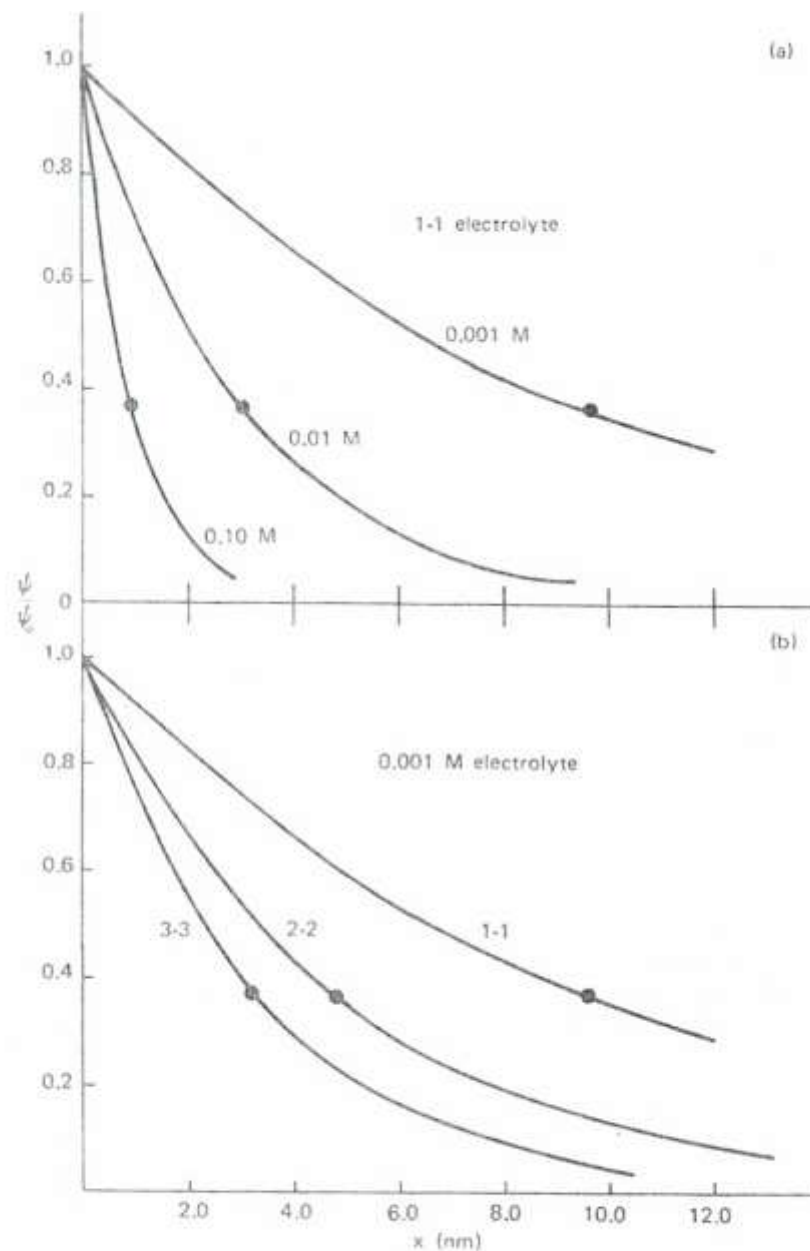
## Electrical potential







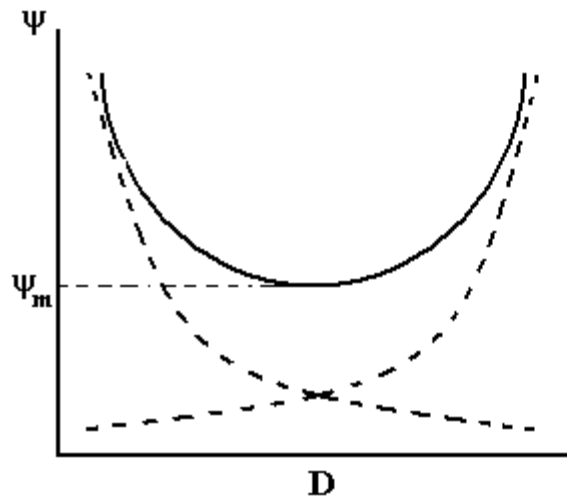
- Ao aumentar a concentração e/ou a carga de eletrólitos no meio (= *aumentar a força iônica*) acontece:
  - Compressão da dupla camada iônica das partículas
  - "Overlap" entre as duplas camadas iônicas de partículas que se aproximam.
- O resultado é diminuição da estabilidade da suspensão → **floculação**



**Figure 12.4** Fraction of double layer potential versus distance from a surface according to the Debye-Hückel approximation, Eq. (37); (a) curves drawn for 1:1 electrolyte at three concentrations and (b) curves drawn for 0.001 M symmetrical electrolytes of three different valence types.

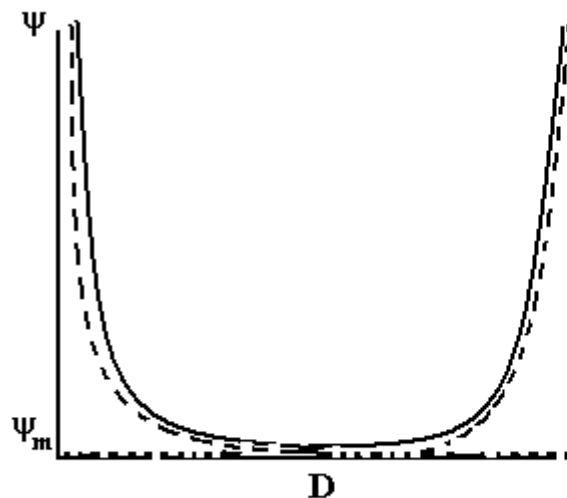


- Ao aumentar a concentração de eletrólitos no meio (= *aumentar a força iônica*) acontece:
  - Compressão da dupla camada iônica das partículas
  - "Overlap" entre as duplas camadas iônicas de partículas que se aproximam.
- O resultado é diminuição da estabilidade da suspensão → **floculação**



Baixa força iônica  
= sistema estável  
= dispersão

— total potential  
- - - potential due to each plate



Alta força iônica  
= sistema instável  
= **floculação**

— total potential  
- - - potential due to each plate



## Sistema coloidal [argila + água]

- Uma **partícula coloidal de argilomineral** colocada em água tem **carga negativa**, resultante quer dos íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) e hidroxila ( $OH^-$ ) das folhas silicato e hidróxido, quer da deficiência de cargas positivas devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino dos argilominerais.
- **Cátions trocáveis**, solvatados, estão rigidamente adsorvidos às faces maiores das partículas lamelares dos argilominerais mais comuns (caulinita, haloisita, illita, esmectita) dando origem à camada de Stern.
  - Podem existir também **ânions trocáveis** nas arestas das partículas.
- Os cátions da camada de Stern e da dupla camada difusa estão solvatados e dão origem à camada de hidratação (ou solvatação) que envolve as partículas de argilominerais lamelares e que se move rigidamente ligada a elas.
- Os **"counter ions"** são ânions que, naturalmente, fazem parte do eletrólito estabilizante.

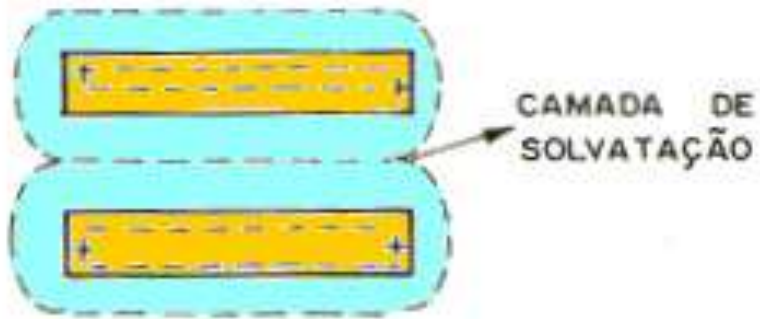


# Interações entre partículas de argilominerais

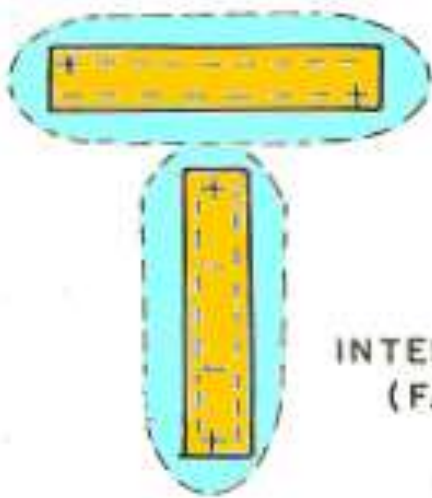
- A interação entre duas partículas coloidais de argilominerais pode ser feita por três processos diferentes:
  - (a) Interação entre as faces maiores (**face-to-face**) (as partículas não se tocam devido à camada de águas de solvatação e os cátions superficiais);
  - (b) Interação face maior – face menor (**face-to-edge**);
  - (c) Interação entre as faces menores (**edge-to-edge**).
- Nos casos (a) e (c), a interação predominante é entre as duas camadas difusas.
- No caso (b), há um forte componente eletrostático na interação, uma vez que as camadas difusas tem carga oposta.
- As condições do meio podem afetar essa distribuição de cargas, pois afetam a distribuição de cargas nas camadas difusas.



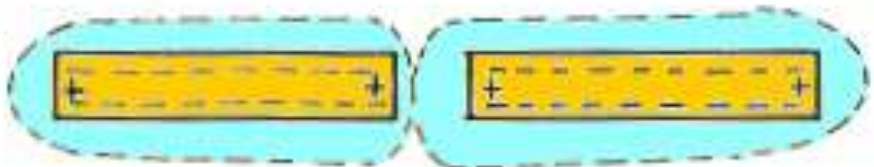
Esquema dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de caulinita e montmorilonita



INTERAÇÃO FACE A FACE  
(FACE - TO - FACE)



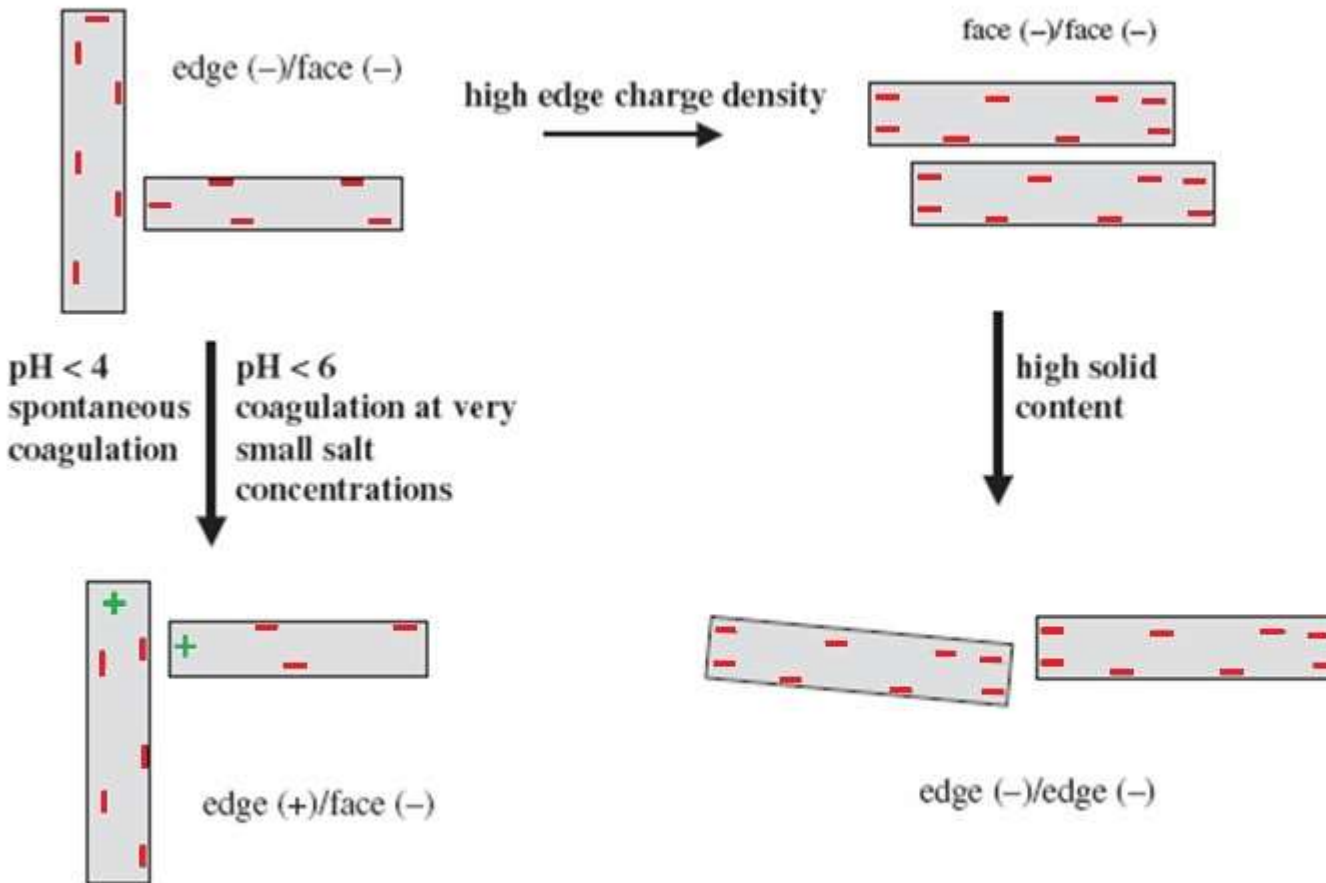
INTERAÇÃO FACE A ARESTA  
(FACE - TO - EDGE)



INTERAÇÃO ARESTA A ARESTA  
(EDGE - TO - EDGE)



### Coagulation by salts, pH > 6

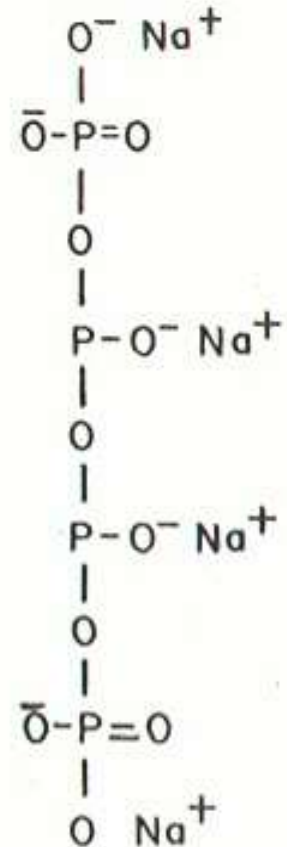


The different modes of coagulation of clay mineral particles. From Lagaly and Ziesmer (2003). *Lagaly, G., Ziesmer, S. Advances in Colloid and Interface Science 100-102, 105-128. 2003.*

# Mecanismos de dispersão de argilominerais

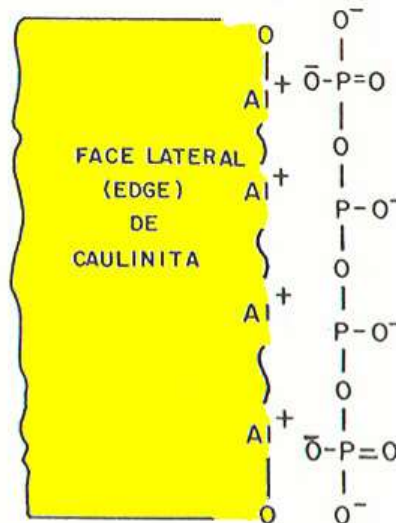
- Adicionando-se certos sais alcalinos a suspensões aquosas diluídas de argilominerais, tais como polissilicatos de sódio (por ex., metassilicato de sódio) e polifosfatos de sódio (por ex., hexametáfosfatos e metapolifosfatos) observa-se uma dispersão (peptização) das partículas de menores dimensões formando sóis estáveis.

- Esses agentes **peptizantes** ou **defloculantes** (eletrólitos estabilizadores) fornecem cátions sódio à dupla camada da face maior (*face*),
- ao mesmo tempo, o ânion polissilicato ou polifosfato é adsorvido pela face menor (*edge*).



# Mecanismos de dispersão de argilominerais

- O efeito dessa adsorção é o de transformar a carga da face menor, de carga positiva, através da sua cobertura com uma monocamada de polifosfato, em carga negativa, da mesma natureza da carga da face maior.
- Dessa forma, as interações *face-to-edge* são destruídas, e há uma maior possibilidade das partículas formarem um sol estável pela repulsão (já que agora todas as faces tem a mesma carga).

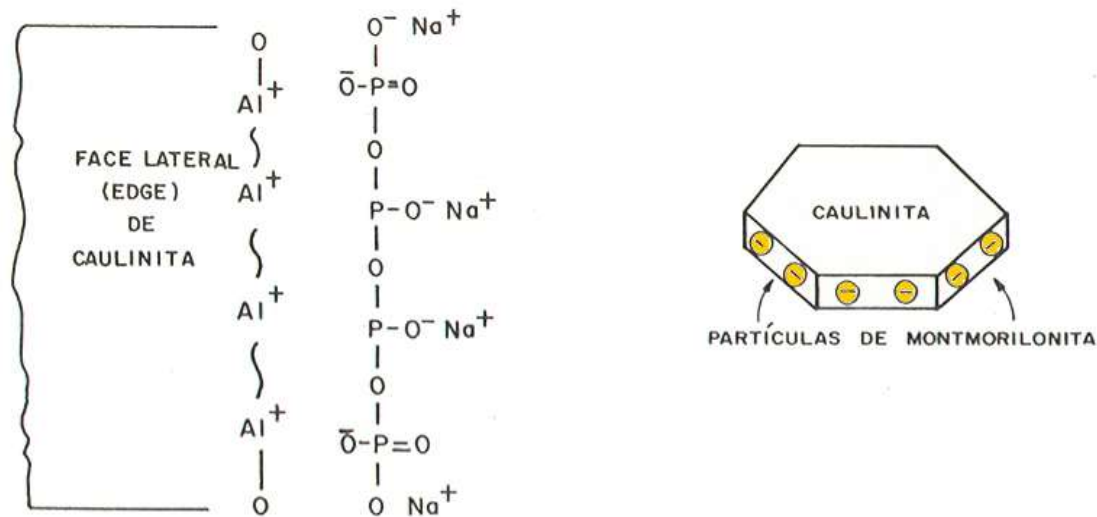


- É observada também uma diminuição no tamanho dos empilhamentos de cristais, o que também favorece a formação de sol estável (diminuição de tamanho de partícula).





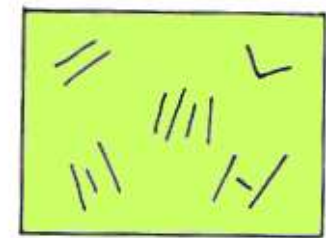
- Os colóides protetores, como humatos e carboximetilcelulose, funcionam por um mecanismo similar.
- Partículas de montmorilonitas e ilitas, de baixa granulometria, existentes em argilas plásticas tais como as *ball-clays* podem agir de maneira semelhante (como colóides adsorvidos nas faces menores positivas).



(A) Esquema de uma partícula de caulinita defloculada por polifosfato de sódio; (B) esquema de uma partícula de caulinita contendo pequenas partículas de montmorilonita adsorvida na face lateral em argila do tipo *ball-clay*



(a)



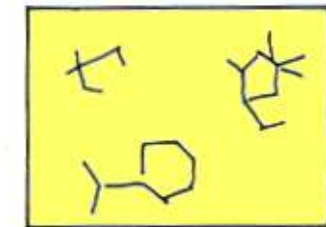
(b)



(c)



(d)



(e)

Diferentes tipos de agregação-desagregação em um sol ou suspensão diluída (1 g/l) de caulinita (adaptada de Olphen, 1963)

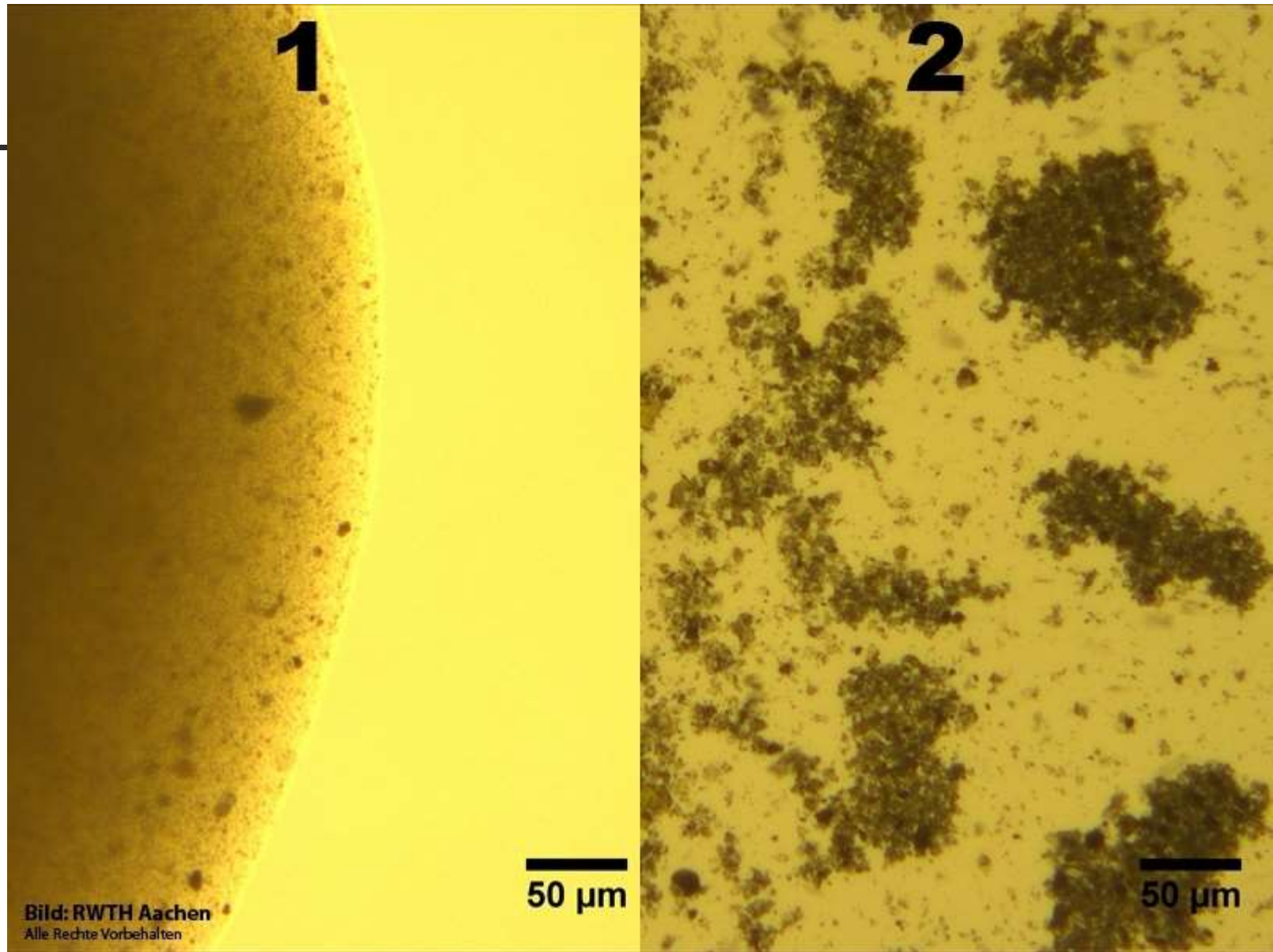
Caso a — Partículas isoladas do argilomineral. Defloculada (peptizada) → zeta superior ao crítico. Desagregada (dispersa) se  $\varnothing < 0,1 \mu\text{m}$  (sol estável) e  $\varnothing > 0,1 \mu\text{m}$  (sedimentação)

Caso b — Agregados de partículas isoladas do argilomineral. Defloculada (peptizada) zeta superior ao crítico. Agregada face a face (mais comum); face a aresta (rara); aresta a aresta (muito rara). Se  $\varnothing < 0,1 \mu\text{m}$  (sol estável);  $\varnothing > 0,1 \mu\text{m}$  (sedimentação).

Caso c — Floculada (instável) — zeta inferior ao crítico. Agregada face a aresta. Sedimenta porque as partículas se unem em aglomerados ou agregados quando se aproximam porque estão floculadas

Caso d — Floculada (instável) — zeta inferior ao crítico. Agregada face a face. Sedimenta porque as partículas se unem em aglomerados ou agregados quando se aproximam porque estão floculadas

Caso e — Floculada (instável) — zeta inferior ao crítico. Agregada aresta a aresta. Sedimenta porque as partículas se unem em aglomerados ou agregados quando se aproximam porque estão floculadas



- **1.** The clay particle was mixed with water and it keeps its compact structure.
- **2.** The same clay was mixed with ethanol. Due to the low dielectricity of the non-polar fluid, flocculation is caused.



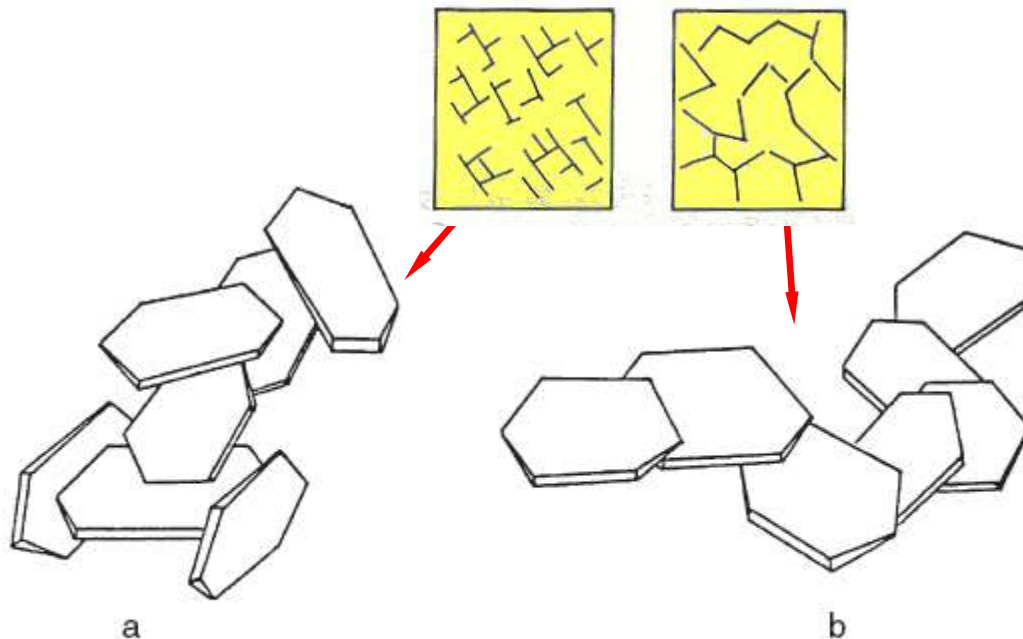
Suspensão **DEFLOCULADA**



Suspensão **FLOCULADA**



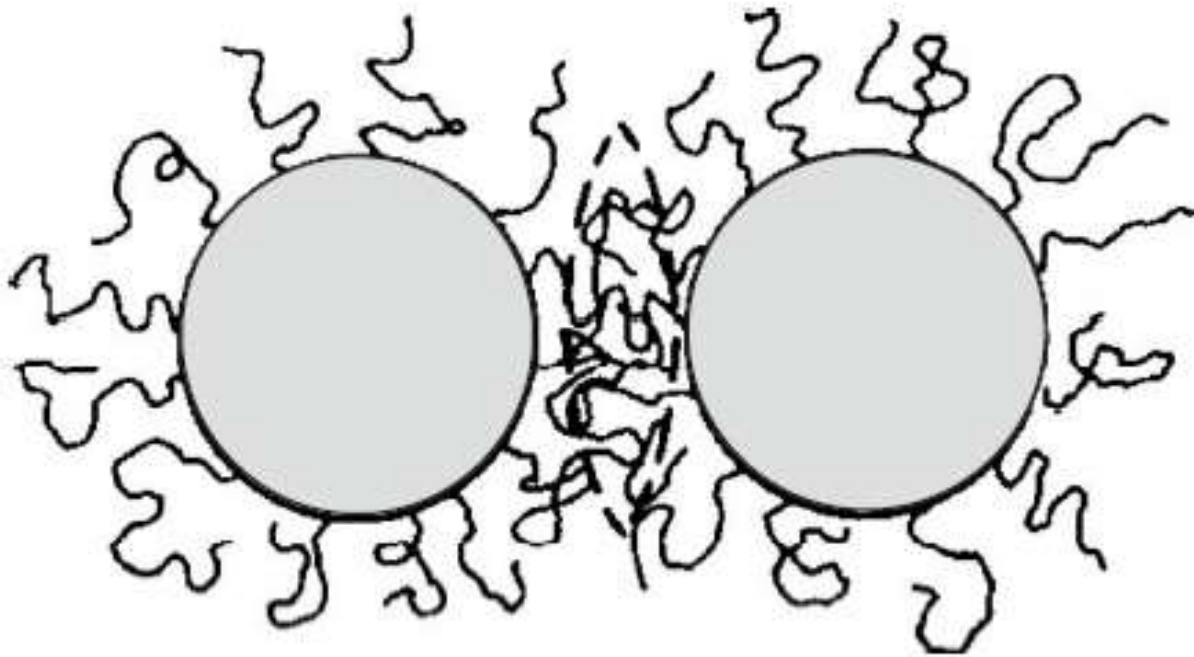
- Quando as partículas são muito anisométricas (placas largas e muito finas; fibras muito longas), por exemplo, dispersões diluídas de argila do tipo montmorilonita sódica (1-3%) ou sepiolita podem flocular face a aresta (*face-to-edge*) ou aresta a aresta (*edge-to-edge*), dentro de todo o volume da suspensão, formando um gel que prende todo o líquido nos seus espaços vazios.
  - É o fenômeno da **gelificação** – o gel é rígido e elástico.



Aggregation of clay mineral layers in (a) card-house and (b) band-type networks by edge/face and face/face contacts.



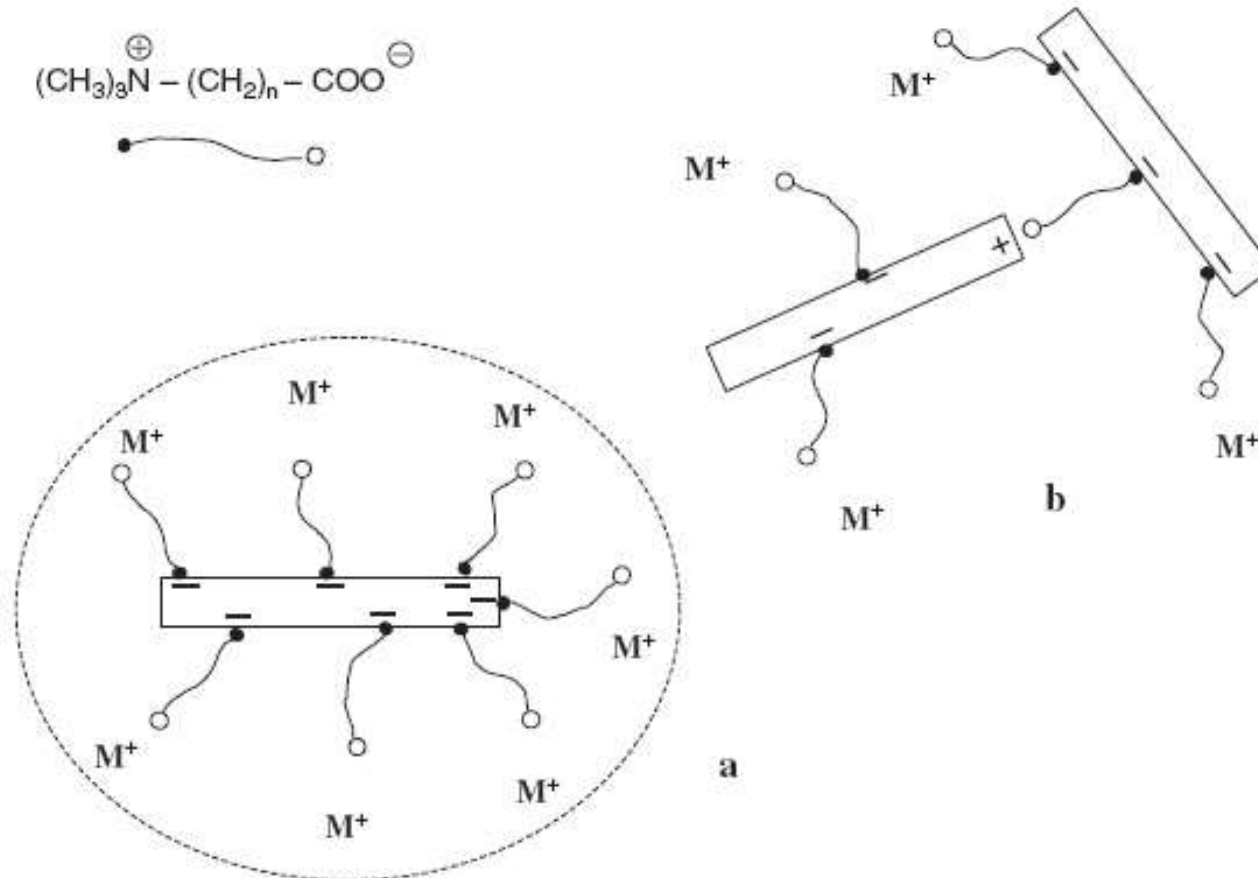
# Estabilização estérica



- Há vantagens:
  - A suspensão fica menos susceptível à ação dos eletrólitos do meio.

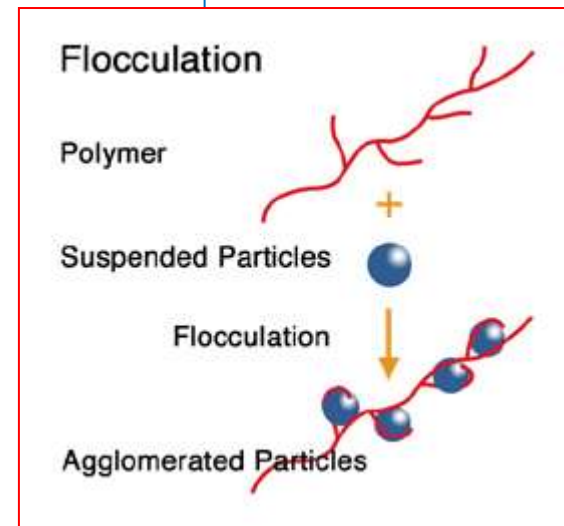
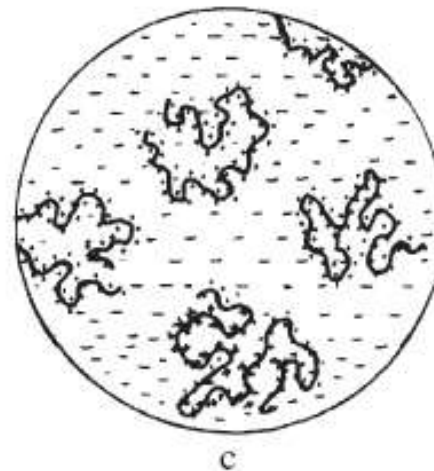
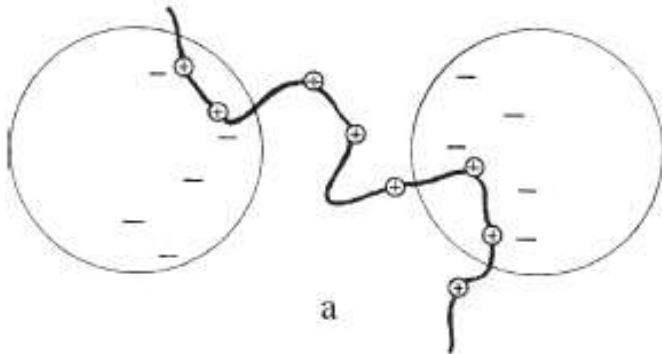
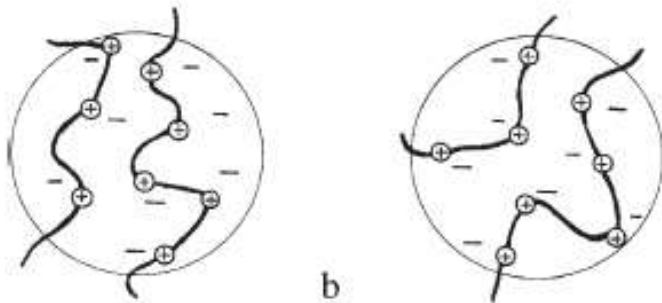
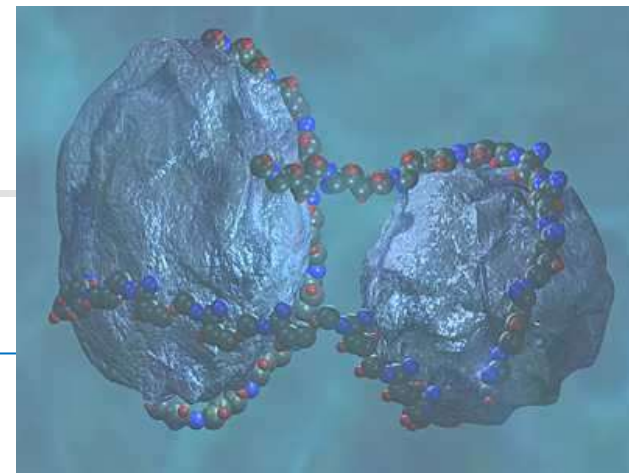
Steric stabilisation as the consequence of the osmotic effect due to the high concentration of segments in the region within the dashed lines. From Overbeek (1982).

# Cuidados na estabilização estérica



Stabilisation by adsorbed betaine molecules. (a) Lyospheres composed of water and betaine molecules surround the particles. (b) Betaine molecules bridge between surface charges and positive edge charges of neighbouring particles. From Lagaly and Ziesmer (2003).

# Desestabilização de suspensões

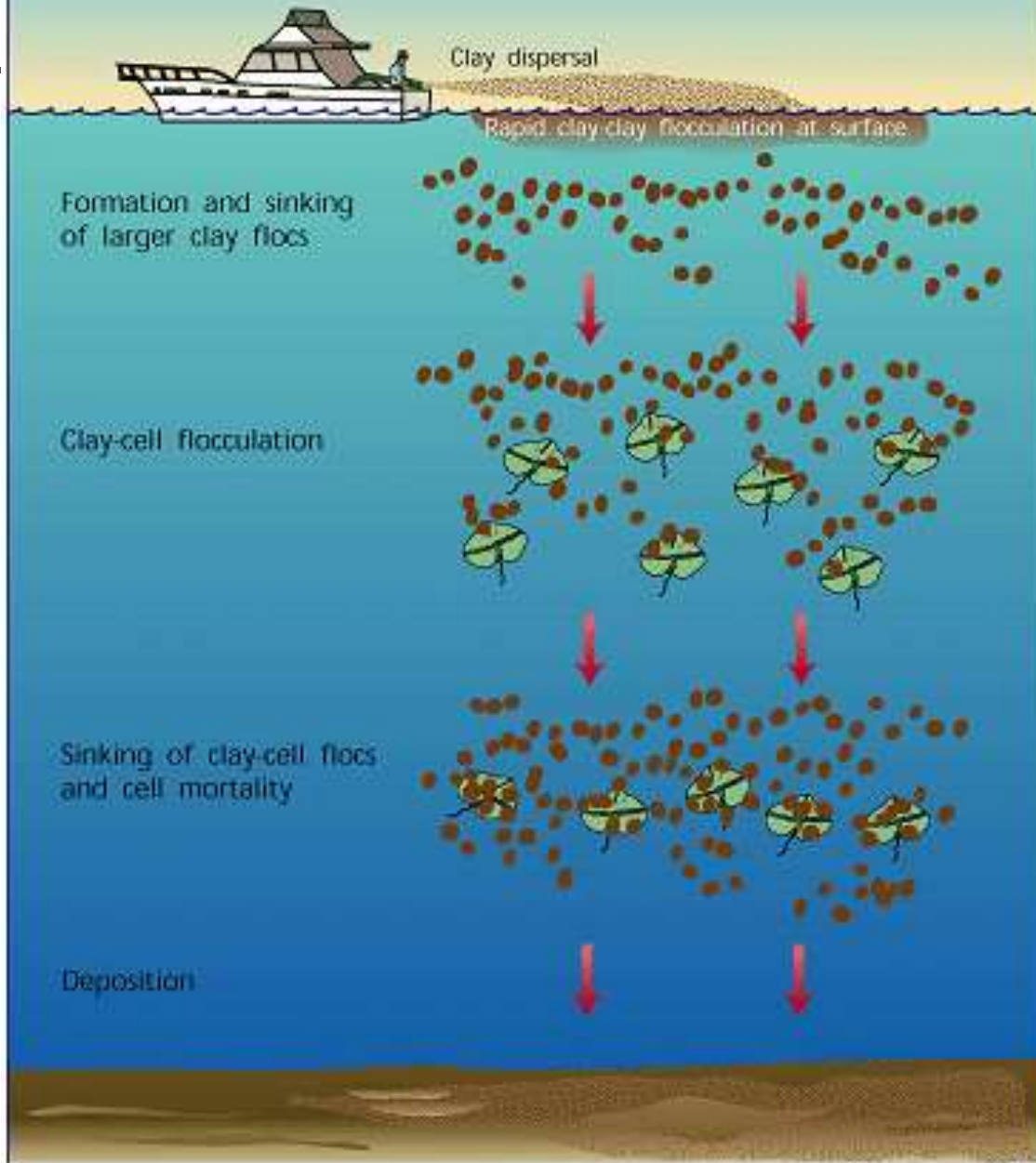


Destabilisation of colloidal dispersions by (a) bridging flocculation, (b) charge neutralisation, and (c) patch-charge interaction. From Lagaly et al. (1997).



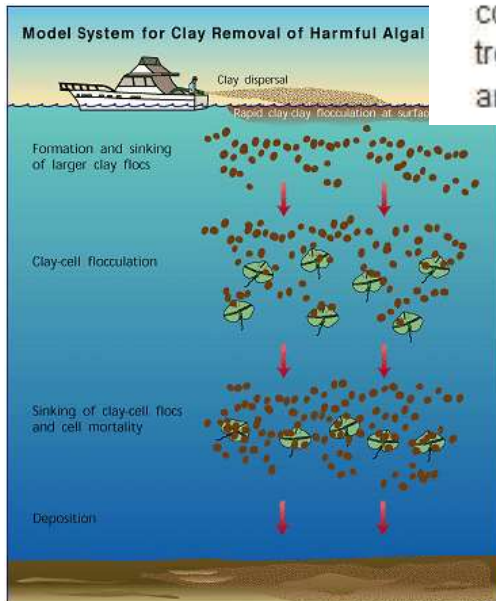


## Model System for Clay Removal of Harmful Algal Blooms





**ON GUARD AGAINST ALGAE**—In South Korea, fish farmers spread clay to ward off harmful algae that could devastate the crop in their pens. The results can be striking. After South Koreans began clay treatments, fishery losses fell from \$100 million to \$1 million per year. (National Fisheries Research and Development Institute, South Korea.)



Sengco, M.R.; Anderson, D.M. *J. Eukaryot. Microbiol.* 51(2), 169-172. 2004.



## em resumo...

- Para uma argila entrar em suspensão aquosa, os seguintes fatores relativos à argila são importantes:
  - **pH** da suspensão da argila;
  - **concentração** da argila na suspensão;
  - natureza e teor dos **cátions trocáveis** da argila;
  - natureza e teor de **sais solúveis**;
  - natureza e teor da **matéria orgânica** (colóides protetores).
    - **Colóides protetores** são colóides hidrofílicos que, adsorvidos às partículas coloidais hidrofóbicas as revestem com uma película hidrofílica, tornando-as menos sensíveis a eletrólitos floclantes e mais facilmente deflocláveis em meio aquoso.
    - Macromoléculas orgânicas e mesmo inorgânicas (ácidos polissilícicos), e, especialmente, ácidos húmicos, frequentemente em argilas sedimentares, são responsáveis pelo comportamento, por vezes excepcional, de dispersão de argilas plásticas do tipo *ball-clay*.
    - Colóides protetores naturais (extraídos de linhitos ou lignossulfonatos) ou sintéticos (por ex. carboximetilcelulose) costumam ser adicionados à argilas industriais para torná-las mais facilmente dispersáveis (deflocláveis) em meio aquoso, sendo as suspensões formadas mais estáveis frente a variações na concentração de eletrólitos do meio.



# Referências

---

- Lagaly, G.; Dékány, I. Colloid Clay Science, in Lagaly, G.; Bergaya, F. (eds.) – Handbook of Clay Science. Elsevier. Amsterdam. Developments in Clay Science vol. 5A. Cap. 8, pgs. 243-354. 2013.
- Forbes, E.; Chryss, A. Fundamentals of clays: Surface and colloid science, and rheology, in Gräfe, M.; Klauber, C.; McFarlane, A.J.; Robinson, D.J. (eds.) Clays in the Minerals Processing Value Chain. Cambridge, UK. Cambridge University Press. Cap. 2. pgs. 81-110. 2017.
- **Livros sobre Química Coloidal**
  - *Hunter, R.J. Foundations of Colloid Science. 2ª Ed. Oxford University Press. 2001.*
  - *Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3ª Ed., Marcel Dekker. 1997.*