

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE DISPERSÕES ARGILA/ÓLEO VEGETAL

C. A. Correia<sup>1</sup>, M. Yee<sup>2</sup>, T. S. Valera<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo – SP Brasil, carla.al.correia@usp.br.

<sup>2</sup> Departamento de Ciências Do Mar, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

### RESUMO

*As argilas esmectíticas são materiais naturais que possuem grande variedade de aplicações, tais como nas indústrias cerâmicas e de cosméticos, como componente de fluidos de perfuração de poços de petróleo, na obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica e como adsorvente de poluentes químicos presentes em resíduos perigosos. As argilas do grupo esmectita são conhecidas pela grande capacidade de troca de cátions (os cátions metálicos interlamelas podem ser trocados por cátions orgânicos, o que altera o caráter hidrofílico da argila, para hidrofóbico), grande capacidade de absorção de compostos orgânicos (argila organofílica) ou inorgânicos (argila hidrofílica), estabilidade química e uma elevada área superficial. O presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades reológicas de dispersões coloidais formadas por solvente apolar (óleo vegetal) e argila do grupo esmectita sódica tratada com diferentes sais quaternários de amônio (argilas organofílicas). Foram avaliados os efeitos do tipo de sal utilizado para preparar a argila e do método de preparo nas propriedades reológicas da suspensão. A viscosidade das dispersões foi avaliada com o reômetro de deformação controlada ARES LS –II acoplado à geometria Couette. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 25 e 40°C, e a taxa de cisalhamento variou de 1000 a 0,01 s<sup>-1</sup>. As dispersões com argilas tratadas com o sal quaternário apresentaram aumentos significativos nos valores de viscosidade, principalmente a baixas taxas de cisalhamento, quando comparadas ao óleo puro.*

Palavras-chave: argila esmectita, óleo vegetal, dispersões, propriedades reológicas.

### INTRODUÇÃO

Argilas esmectíticas, também conhecidas como bentonitas, são amplamente utilizadas, possuindo uma variedade de aplicações industriais, e são consideradas o grupo mais interessante de argilominerais. E o seu potencial pode ser ampliado através de tratamentos químicos (1).

Um tratamento químico bastante empregado consiste na substituição do cátion interlamelar, presente na sua estrutura, apresentado na Figura 1.

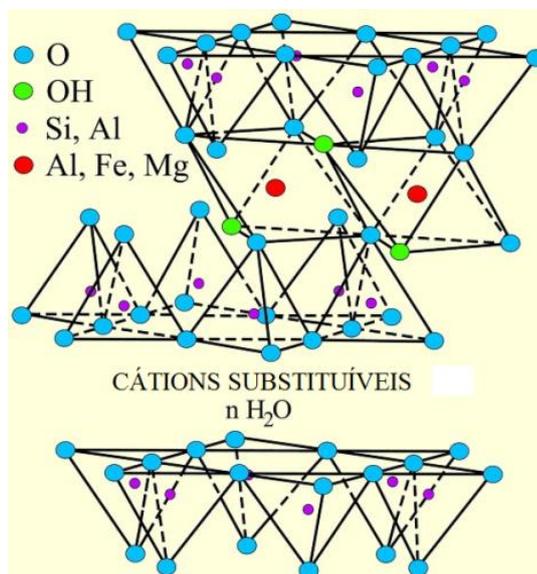


Figura 1: Estrutura da argila do grupo esmectita. Fonte: (Grim, 1992).

As argilas esmectíticas pertencem à família dos filossilicatos 2:1. A estrutura cristalina desses argilominerais é constituída por dois planos (folhas) de tetraedros de sílica com uma folha central de octaedros de hidróxido de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Estas três folhas compõem uma camada, que tem cerca de 1 nm de espessura e as suas dimensões laterais variam de 30 nm a até alguns micrômetros.

Na ausência de átomos de impurezas, as faces destas camadas são eletricamente neutras e se empilham por forças de van der Waals, deixando entre si um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galeria. Quando átomos de impurezas com cargas diferentes das do alumínio e/ou do silício substituem alguns destes átomos na estrutura, surge um desbalanceamento elétrico na superfície das camadas, gerando carga negativa. As galerias passam então a ser ocupadas por cátions metálicos que contrabalançam estas cargas negativas. Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como, por exemplo, sais de amônio quaternário, que tornam organofílica a superfície das camadas ou lamelas (1,2).

As argilas denominadas organofílicas possuem, portanto, maior afinidade com solventes orgânicos e um aumento do espaço interlamelar, quando comparadas, por exemplo, às argilas sódicas (argilas que possuem como cátion interlamelar o sódio).

As argilas modificadas podem ser utilizadas como adsorventes de poluentes orgânicos presentes no solo, água e ar; como agentes de controle reológicos; em nanocompósitos, tintas, cosméticos e vernizes refratário, entre outros. (3,4)

Neste trabalho foi realizada a modificação de uma argila esmectítica sódica com dois diferentes tipos de sais quaternários de amônio. As argilas foram dispersas em solvente orgânico (óleo) para posterior avaliação das propriedades reológicas das dispersões. Os resultados reológicos obtidos foram correlacionados com microestrutura obtida após o tratamento das argilas.

## 1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 1.1. Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi a argila esmectítica sódica natural, predominantemente montmorilonita, provinda da cidade de Boa Vista, Estado da Paraíba, Brasil. O material foi fornecido pela Bentonit União Nordeste, sob denominação comercial Brasgel PBS-50. Os sais utilizados para a modificação da argila foram o cloreto de hexadecil trimetil amônio (CTAC) e o cloreto de dioctadecil dimetil amônio (Praepagen), os quais foram fornecidos pela Clariant. Estes sais comerciais não foram utilizados em grau PA, a fim de tornar o processo economicamente viável. Mais detalhes sobre os sais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Sais quaternários de amônio utilizados neste trabalho.

Sal	Nome comercial	Conteúdo Ativo (%)	Fórmula	Estrutura
Cloreto de dioctadecil dimetil amônio	Praepagen WB	75,2	$[(\text{CH}_3)_2\text{R}_2\text{N}^+]\text{Cl}^-$ $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Cloreto de hexadecil trimetil amônio	CTAC-50	50,8	$[(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+]\text{Cl}^-$ $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

### 1.2. Preparo das argilas organofílicas

Primeiramente, a argila foi moída e peneirada, utilizando-se peneira com abertura de 38  $\mu\text{m}$  (peneira ASTM #400). A Tabela 2 apresenta a composição química das argilas esmectíticas, determinada por fluorescência de raios-X.

Tabela 2 – Composição química da argila Brasgel peneirada (ASTM #400).

Óxido	% massa
MgO	3.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.62
SiO <sub>2</sub>	60.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06
SO <sub>3</sub>	0.02
Cl	0.19
K <sub>2</sub> O	1.59
CaO	1.03
TiO <sub>2</sub>	1.23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04
MnO	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.51
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.01
NiO	nd
ZnO	0.01
Rb <sub>2</sub> O	0.01
SrO	0.01
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd
ZrO <sub>2</sub>	0.01
BaO	0.07
PbO	0.01

nd = não detectado

### 1.3. Organofilização da argila

Método 1: Foram dispersas 32 g de argila esmectítica sódica em 800 mL de água deionizada por agitação durante 30 minutos a 1000 rpm. Então, uma solução aquosa de sal quaternário de amônio foi adicionada à suspensão, à temperatura ambiente. A concentração de sal utilizada é 1.0 CEC da argila sódica. Em seguida, a suspensão foi novamente agitada durante 30 min a 1000 rpm. Posteriormente, a suspensão foi lavada e filtrada com água deionizada até ficar livre de íons cloro. Todas as argilas foram secas a temperatura ambiente e trituradas em almofariz de ágata.

Método 2: semelhante ao método 1, utilizando-se o tempo de agitação da suspensão água/argila sódica/sal quaternário de amônio de 1 hora, à temperatura de 70°C.

### 1.4. Preparo das suspensões argila/óleo vegetal

As argilas organofílicas obtidas pelos métodos 1 e 2 foram adicionadas ao óleo vegetal, a uma razão de 10% em massa. As suspensões foram agitadas em

dispersor Ultra Turrax T25 – IKA WERKE, a 15000 rpm, por 5 min. Então, as suspensões foram imediatamente submetidas aos ensaios reológicos.

## 1.5. Caracterização

### 1.5.1. Difração de raios-X (DRX)

Para se determinar o espaçamento basal das argilas, tanto antes quanto depois do tratamento com sal, utilizou-se um difratômetro Philips X'Pert-MPD com radiação  $\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). As amostras de argila foram analisadas de  $2\theta=1,5$  a  $12^\circ$ , a uma taxa de  $0,2^\circ/\text{min}$ . Com a utilização da lei de Bragg e observando o pico correspondente ao plano (001) da argila, denominou-se o espaçamento basal ( $d_{001}$ ). Todas as amostras foram secas sob vácuo a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , durante pelo menos 48 horas, antes da análise.

### 1.5.2. Grau de inchamento

O grau de inchamento foi utilizado como uma medida para se verificar o grau de afinidade das argilas organofílicas com o óleo vegetal. Esta análise baseia-se no procedimento experimental descrito por Foster (4,5): 1 grama de argila sódica ou organofílica foi adicionado a uma proveta contendo 50 mL de um solvente orgânico. A sedimentação das partículas de argila ocorre depois de 1 hora. O volume de material inchado foi medido após 48 horas. Os valores foram reportados em mL/g. O grau de inchamento de Foster das argilas organofílicas pode ser classificada como [5,6]:

- Sem inchamento: valores inferiores a 2 mL/g;
- Baixo inchamento: valores entre 3 mL/g e 5 mL/g;
- Inchamento médio: valores entre 6 mL/g e 8 mL/g;
- Alto inchamento: valores  $> 8 \text{ mL/g}$ .

### 1.5.3. Análise reológica

Para se verificar o comportamento reológico das suspensões de argila/óleo vegetal, foram realizados ensaios reológicos de cisalhamento simples utilizando-se o reômetro ARES LS-II, da *TA Instruments*, acoplado à geometria Couette. Os ensaios reológicos foram realizados utilizando-se temperaturas de 25 e  $40^\circ\text{C}$  e a taxa de cisalhamento variou de 1000 a  $0,01 \text{ s}^{-1}$ .

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 2 apresenta as curvas de difração de raios-X das argilas, antes e após o tratamento com os sais Praepagen e CTAC, usando os dois métodos de preparação propostos. Os picos principais da argila, correspondentes ao plano (001), foram identificados como (001). Picos menos intensos estão presentes nas curvas de difração das argilas organofílicas, correspondentes as reflexões 002 e 003, e indicam a presença de estrutura mais ordenada do que a encontrada na argila sódica. A Tabela 3 apresenta os valores de espaçamento basal das argilas estudadas, obtidos a partir do pico correspondente a reflexão 001.

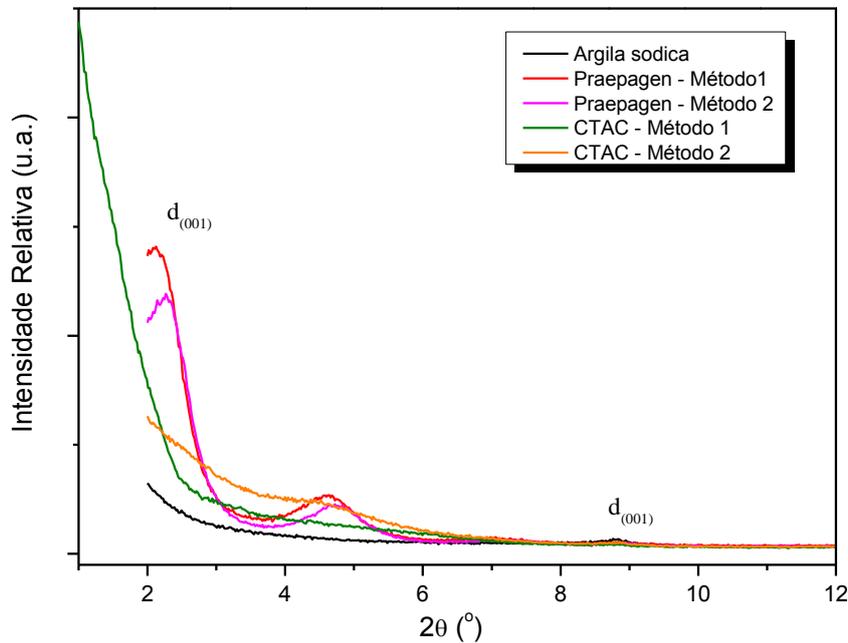


Figura 2 - Curvas de DRX da argila esmectítica (#400) antes e após tratamento com os sais Praepagen e CTAC, utilizando dois diferentes métodos.

Tabela 3 - Resultados de DRX da argila sódica e das argilas modificadas (d= espaçamento basal).

Argilas	Pico principal	
	2θ°	d (nm)
<b>Argila sódica (ASTM #400)</b>	9.00	0.98
<b>CTAC-Método 1</b>	2.50	3.53
<b>CTAC-Método 2</b>	2.2	4.01
<b>Praepagen- Método 1</b>	2.1	4.20
<b>Praepagen- Método 2</b>	2.2	4.01

A argila sódica apresenta valor de espaçamento basal de 0,98 nm, típico de uma argila montmorillonita anidra. As argilas organofílicas apresentaram valores de espaçamento basal bem superiores aos obtidos para a argila sódica, o que indica que os sais penetraram no espaço interlamelar. Observa-se também que argilas organofílicas preparadas com a sal Praepagen tendem a apresentarem maiores valores de espaçamento basal. Os valores de espaçamento basal obtidos também indicam que os sais podem ter adquirido um arranjo do tipo parafínico dentro do espaço interlamelar. Este tipo de arranjo confere um empacotamento denso, mono ou bicamada, dos cátions no espaço intermolecular (6,7).

## 2.2. Grau de inchamento

A afinidade das argilas organofílicas com o óleo vegetal pôde ser avaliada pelo grau de inchamento. Pode ser visto a partir da Tabela 4 que o grau de afinidade de todas as argilas organofílicas com o óleo vegetal foi maior do que o obtido com a argila sódica.

Tabela 4 – Grau de inchamento das argilas organofílicas obtidas.

Argila Organofílica	Grau de inchamento (ml/g)
Argila sódica	2
Praepagen - método 1	6
Praepagen – método 2	5
CTAC - método 1	9
CTAC - método 2	12

De acordo com os resultados obtidos, houve um menor inchamento nas argilas tratadas com o sal Praepagen. Os resultados obtidos com as argilas tratadas com Praepagen podem ser considerados como médio e os obtidos com CTAC como alto inchamento.

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicaram que os sais apresentaram um arranjo denso no espaço interlamelar, o que pode dificultar o inchamento das argilas, ou seja, a entrada de outras moléculas no espaço interlamelar, e a separação das mesmas, com conseqüente esfoliação das lamelas de argila. Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que argilas tratadas com o sal CTAC apresentam um empacotamento menos denso, o qual permitiu maior inchamento das mesmas. Os sais também podem estar adsorvidos na parte externa das

lamelas, dificultando ainda mais a entrada de moléculas no espaço interlamelar (6). Portanto, apesar das argilas tratadas com Praepagen apresentarem maiores valores de espaçamento basal, a maior abertura do espaço interlamelar não garantiu um melhor resultado de inchamento, pois o arranjo do sal governa o processo de intercalação, dificultando a separação das lamelas.

Para se conhecer o efeito da modificação da argila sódica na viscosidade das suspensões, formadas por argilas e óleo vegetal, foram feitas as análises reológicas, cujos resultados são apresentados a seguir.

### 2.3. Análise reológica

As suspensões previamente preparadas de argila/óleo vegetal foram submetidas a ensaios reológicos. Na Figura 3 são apresentadas as curvas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada às suspensões de óleo com as argilas esmectíticas modificadas com o sal CTAC pelos métodos 1 e 2 (CTAC 1 e CTAC 2, respectivamente), com temperaturas de ensaio de 25° e 40°C.

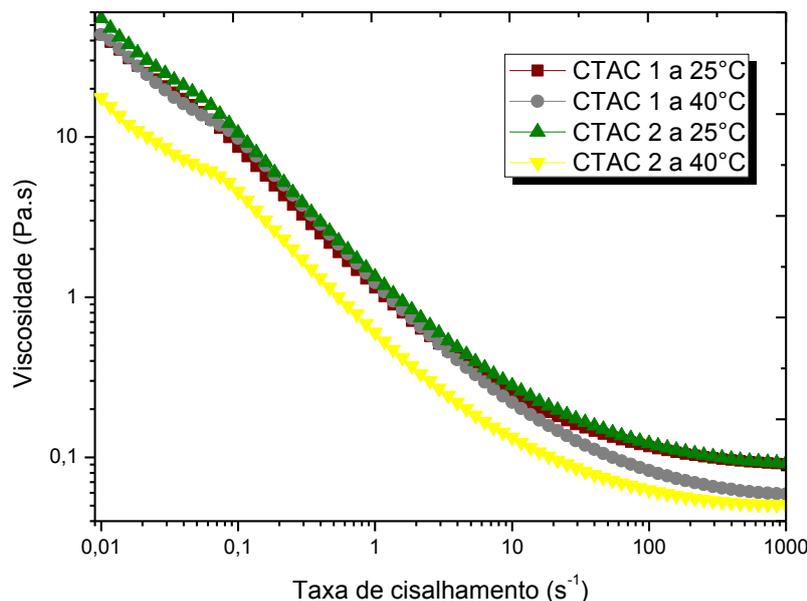


Figura 3 - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para suspensão de argila esmectítica tratada com sal CTAC pelos métodos 1 e 2, a 25° e 40°C.

Pode-se observar que em todos os casos, a viscosidade das suspensões aumenta com a diminuição da taxa de cisalhamento. A argila que possuiu maior grau de inchamento (CTAC 2) apresentou menores valores de viscosidade (a 40°C), para

toda faixa de taxa de cisalhamento estudada. Ensaios conduzidos a 25°C não mostraram diferenças significativas entre os valores de viscosidade das suspensões.

A queda nos valores de viscosidade das suspensões, em função do aumento da temperatura, mostra que, como esperado, a viscosidade do óleo diminui, reduzindo os valores de viscosidade das suspensões. Porém, esta queda nos valores de viscosidade é mais evidente nas suspensões com argila organofílica CTAC2.

A Figura 4 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensão de óleo vegetal e argila modificada com sal Praepagen pelos métodos 1 e 2 (PRAEP 1 e PRAEP 2, respectivamente), à temperatura de ensaio de 25° e 40°C.

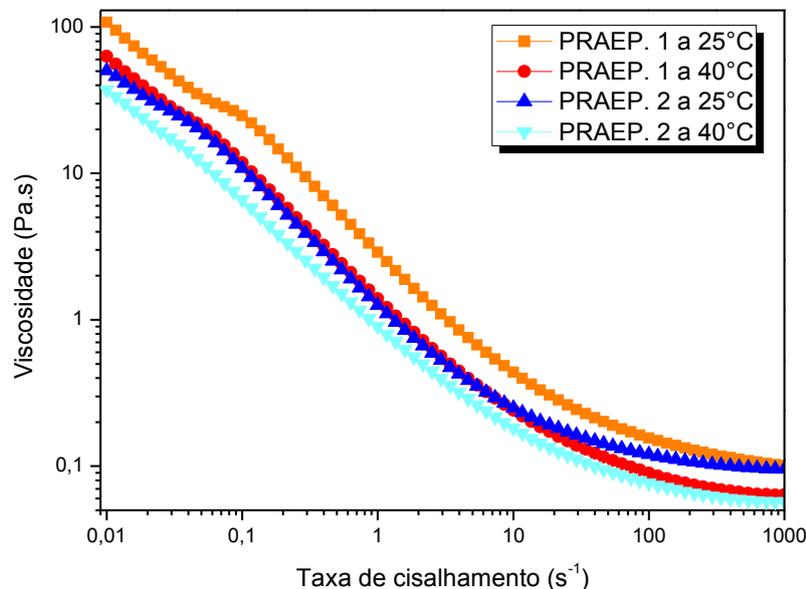


Figura 4 - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para suspensão de argila esmectítica tratada com sal Praepagen pelos métodos 1 e 2, a 25° e 40°C.

Pode-se observar que as suspensões de argilas modificadas com Praepagen apresentam aumento nos valores de viscosidade, quando comparadas às argilas tratadas com CTAC, principalmente quando o método 1 foi empregado. Novamente, as suspensões analisadas à temperatura de 40°C apresentam menores valores de viscosidade do que as mesmas suspensões analisadas à temperatura de 25°C. A

Figura 5 apresenta os resultados reológicos para o óleo puro, e para as suspensões formadas por óleo e argila sódica, na temperatura de ensaio de 25°C.

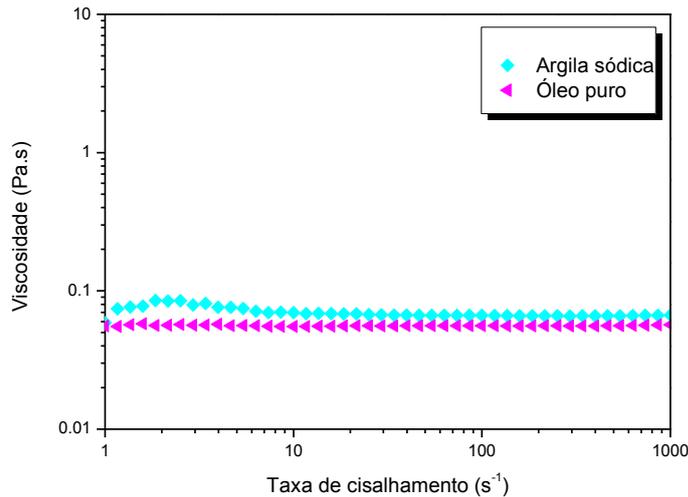


Figura 5 - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento a 25°C para o óleo puro e suspensão de argila esmectítica sódica e óleo.

Ensaio reológico do óleo puro e da suspensão de óleo com argila sódica não foram realizados a temperatura de 40°C devido à falta de sensibilidade do reômetro ao analisar materiais de baixa viscosidade. Ao se comparar a Figura 5 com as Figuras 3 e 4 (suspensões analisadas a temperatura de 25°C), nota-se que houve um significativo aumento nos valores de viscosidade das suspensões com argilas organofílicas em relação ao óleo puro e à suspensão com argila sódica. Nota-se também que enquanto o óleo e a suspensão com argila sódica apresentaram um comportamento newtoniano, no qual a viscosidade não varia com a taxa, as suspensões com argilas modificadas apresentaram um comportamento pseudoplástico, já que a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento. Portanto, as argilas modificadas alteram tanto os valores de viscosidade quanto o comportamento reológico do óleo.

A presença de sal, tanto no espaço interlamelar como adsorvido na superfície das lamelas de argila, pode interconectar as lamelas ou as partículas, dificultando o fluxo da suspensão. Porém, com o aumento da taxa de cisalhamento, há um quebra desta estrutura e um alinhamento preferencial das lamelas na direção do fluxo, reduzindo os valores de viscosidade.

O sal CTAC apresenta apenas uma longa cadeia alquílica, enquanto que Praepagen apresenta 2 longas cadeias alquílicas, o que pode levar a um arranjo mais denso do sal Praepagen no espaço interlamelar. Também, as argilas tratadas com sal que possui duas longas cadeias alquílicas tendem a apresentar maior

concentração de sal do que as mesmas argilas tratadas com um sal que possui apenas uma cadeia alquílica (6). A presença de maior concentração de sal na argila Praepagen pode levar a uma maior interconexão entre as partículas, causando maior aumento nos valores de viscosidade das suspensões com Praepagen do que nas suspensões com CTAC, principalmente a taxas de cisalhamento mais baixas. Já nas suspensões com argila sódica, como a interação carga/óleo é fraca, e não há sal para conectar as partículas, observa-se apenas um pequeno aumento na viscosidade do sistema.

## CONCLUSÕES

O tratamento de uma argila esmectítica sódica com sal quaternário de amônio aumentou seus valores de espaçamento basal. O aumento tende a ser maior para o caso das argilas modificadas com o sal Praepagen, o qual possui duas longas cadeias alquílica. Porém, as argilas modificadas com o sal CTAC, que possui apenas uma longa cadeia alquílica, apresentaram maiores valores de inchamento em óleo vegetal. Quando argila sódica foi adicionada ao óleo vegetal, houve um pequeno aumento nos valores de viscosidade do óleo. A adição de argila organofílica ao óleo vegetal modificou o comportamento reológico do óleo, e aumentou significativamente a viscosidade do mesmo, principalmente a baixas taxas de cisalhamento.

## BIBLIOGRAFIA

1. VALENZUELA-Díaz, F. R., 2001. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Key Eng. Mater.* 189, 203-207.
2. GRIM, R. E. Clay Mineralogy: The clay mineral composition of soils and clays is providing an understanding of their properties. *Science (New York, N.Y.)*, v. 135, n. 3507, p. 890–8, 1962.
3. MURRAY, Haydn H. Overview - clay mineral applications. v. 5, p. 379–395, 1991.
4. PAIVA, Lucilene Betega; MORALES, Ana Rita; VALENZUELA DÍAZ, Francisco R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1-2, p. 8–24, 2008.
5. FOSTER, M.D., 1953. The relation between composition and swelling composition and swelling in clays. *Am. Mineral* 38, 205-220.
6. DELBEM, M.F., VALERA, T.S., VALENZUELA-DIAZ, F.R., DEMARQUETTE, N.R., 2010. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Quim. Nova*, in press.

7. BERGAYA F., THENG B.K.G., LAGALY G.; Handbook of Clay Science, vol.1, Elsevier, 2006.
8. GARCIA, Pedro Lins. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de PS/Argila Esmeclítica. Universidade de São Paulo, 2010.

## **STUDY OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF CLAY / VEGETABLE OIL DISPERSIONS**

*The smectite clays are natural materials that have a wide variety of applications such as in ceramics and cosmetic industries, drilling fluids, polymer nanocomposites, and chemical pollutant adsorbents in hazardous waste . The clays of the smectite group are known for high cation exchange capacity (the metal ions between the layers can be exchanged by organic cations, which alters the hydrophilic nature of clay to hydrophobic), high absorption capacity of organic compounds (organoclay) or inorganic (hydrophilic clay), chemical stability and high surface area . The present work aims to study the rheological properties of colloidal dispersions formed by nonpolar solvent (vegetable oil) and sodium smectite clay treated with different quaternary ammonium salts (organoclays). A sodium smectite clay was treated with two different quaternary ammonium salts, using two exchange methods. The viscosity of the dispersions was performed in a controlled strain rheometer ARES - LS II, using concentric cylinder geometry. Assays were performed at 25 and 40°C , and the shear rate was varied from 1000 to 0.01 s<sup>-1</sup> . The dispersions with organoclays showed significant increase in viscosities, mainly at low shear rates, as compared to pure oil.*

Keywords : smectite clay , vegetable oil , emulsions , rheological properties.