

## **A influência da ativação ácida nas propriedades físico-químicas de argilas esmectitas maranhenses**

**Mônica Beatriz Portela Ferreira<sup>1</sup>, Gilvan Pereira de Figueredo<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Bolsista PIBIC/FAPEMA – Graduanda em Licenciatura em Química – IFMA. e-mail: Monica.pferreira@hotmail.com

<sup>2</sup>Mestre em Química – IFMA. e-mail: gilvanfigueredo@ifma.edu.br

**Resumo:** Pesquisadores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão e da Universidade Federal do Maranhão descobriram em terras maranhenses grandes reservas de argilas esmectitas. Essas argilas são constituídas por um grupo de argilominerais com propriedades e aplicações especiais em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilominerais existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, etc. Os resultados divulgados pelos referidos pesquisadores são bastante animadores e revelaram, com detalhes, que as esmectitas maranhenses possuem grande potencial para aplicações em processos de adsorção e catálise. No entanto, essas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas que lhe deram origem. Nesse sentido, o presente projeto de pesquisa objetiva estudar a influência da ativação ácida sobre as características físico-químicas, especialmente as propriedades texturais e estruturais e a acidez superficial de argilas esmectitas naturais do Estado do Maranhão. O principal objetivo é avaliar se a ativação ácida aumentará o potencial desses materiais como adsorventes e/ou catalisadores. Para tanto, duas amostras de argilas esmectitas, uma do município de Montes Altos e outra do município de Presidente Dutra serão tratadas com ácido clorídrico sob condições operacionais controladas. As argilas ativadas serão caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmicas, adsorção-dessorção de nitrogênio e de n-butilamina. O principal resultado esperado é a obtenção de sólidos com melhores propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, agregação de valor às argilas esmectitas das reservas maranhenses.

**Palavras-chave:** esmectitas, ativação ácida, adsorção.

### **1. INTRODUÇÃO**

As esmectitas são argilas compostas por um grupo de argilominerais denominados esmectíticos, destaca-se a montmorilonita, tanto por ser o mais abundante na natureza, quanto pelas suas variadas aplicações industriais [3]. Sua fórmula química geral é  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ , onde M representa os metais alcalinos e alcalinos terrosos de sua constituição, geralmente sódio e cálcio. São constituídas por partículas de tamanhos que podem variar de 1 a 2  $\mu m$ , as quais apresentam formato de placas ou lâminas [4].

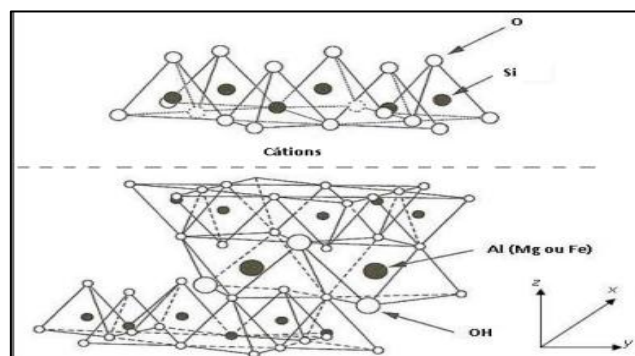


Figura 01. Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico. Adaptada [5].



Algumas das propriedades deste tipo de argila estão relacionadas com as substituições isomórficas [6], as quais ocorrem na ordem de até 15 %, onde o silício é substituído por alumínio nas posições tetraédricas e o alumínio é substituído por magnésio ou ferro nas posições octaédricas (Figura 01), sendo que apenas 2/3 destas posições podem ser ocupadas por meio de substituições isomórficas. Essas mudanças em seus íons constituintes produzem um desequilíbrio de carga na estrutura cristalina do material [2, 3]. Em adição a este desequilíbrio há aquele provocado pelas ligações quebradas nas arestas das partículas. Todo esse excesso de carga negativa é equilibrado pela adsorção de outros cátions na superfície do argilomineral. Entretanto, esses cátions não estão fixos irreversivelmente, podendo, desta forma, ser trocados por outros cátions, conferindo ao mineral a propriedade de troca catiônica, implicando em significativa quantidade de sítios ácidos, com força de mediana a forte [7]. Além disso, as esmectitas apresentam variadas propriedades físico-químicas que as tornam excelentes materiais para diversas aplicações industriais. Dentre estas propriedades, destaca-se a elevada área específica, o grande número de sítios ativos nas suas camadas e facilidade de intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos em sua estrutura [3, 4]. A ocorrência mais comum das montmorilonitas sódica e cálcica é na esmectita denominada, comercialmente de bentonita, uma rocha formada pela desvitrificação e alteração química da cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água [3, 4, 8], a qual recebe essa denominação devido a localização do primeiro depósito comercial desta argila em Fort Benton, Estado de Wyoming, Estados Unidos [4, 9, 10].

### 1.1- Ativação ácida de esmectitas

Há algumas décadas que as argilas, especialmente as argilas esmectitas, são estudadas para fins de adsorção e catálise. No entanto, esses sólidos no seu estado natural apresentam limitada atividade adsorptiva e catalítica. Contudo, quando ativadas com ácidos inorgânicos fortes, geralmente ácido clorídrico ou sulfúrico, há um aumento significativo em suas características como adsorventes e catalisadores, principalmente a área específica e acidez superficial [11]. Isso ocorre devido o ataque ácido, que altera a estrutura cristalina, a composição química e as propriedades físicas do material argiloso [2, 12, 13]. A ativação química através de tratamento ácido é, geralmente, realizada em argilas esmectitas, principalmente aqueles que têm o argilomineral montmorilonita. As esmectitas naturalmente já têm elevadas capacidades de adsorção que podem ser aumentadas após um tratamento ácido. De uma maneira geral, realiza-se tratamento ácido objetivando: dissolver alguma impureza, tal como, calcita; substituir os cátions intercalados na estrutura cristalina do mineral por cátions hidroxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ); e dissolver nas folhas octaédricas alguns cátions como magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), e ferro ( $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ).

O ensaio de ativação é realizado através da mistura da argila com o ácido sob condições operacionais controladas. As variáveis mais importantes que devem ser controladas durante o processo de ativação são: temperatura, tempo de tratamento e razão ácido/argila. Outras variáveis são: concentração do ácido, natureza do ácido e tamanho das partículas do sólido [2]. Além dessas, é de suma importância também calcular a velocidade de agitação necessária para que não haja resistência a transferência de massa durante o processo. Todas estas variáveis foram estudadas e otimizadas por vários autores [8, 14-18]. Neste sentido, a Tabela 01 apresenta uma revisão dos principais trabalhos sobre ativação ácida de argilas, os quais dão base à escolha das condições operacionais e das variáveis aplicadas no processo de ativação das argilas objetos de estudo desta pesquisa. Os resultados obtidos pelos autores referenciados e por aqueles reportados por Díaz e Santos [2], mostram que:

(i) À medida que aumenta a intensidade do tratamento ácido, aumenta também a remoção dos metais constituintes do sólido, sendo que, os óxidos de cálcio, sódio e potássio são totalmente removidos pelo HCl 1M, ao passo que os óxidos de alumínio, ferro e magnésio são removidos com maior intensidade pelo HCl 4M [15] e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M [14], provocando a destruição da camada octaédrica dos argilominerais e consequente diminuição do principal pico a  $2\theta = 9^\circ$ . Com isso, aumenta-se a capacidade de adsorção até atingir um valor ótimo. A partir deste ponto, o prosseguimento do ataque



ácido promove uma diminuição na capacidade de adsorção. Assim, pode-se concluir que independente do tipo de ácido empregado, a concentração afeta o processo de ativação [14].

(ii) A área específica (BET) determinada pela adsorção-dessorção de nitrogênio aumenta até um valor máximo ao realizar o tratamento ácido. Atingido este valor, o aumento do tempo de tratamento provoca a diminuição desta área, devido à destruição da camada octaédrica e a amorfização da sílica [16, 17, 19]. Além disso, ao comparar  $H_2SO_4$  com HCl, percebe-se que o ataque ácido é maior com o primeiro ácido, mas, isso origina espaçamentos interlamelares menores e, conseqüentemente, menores valores de área específica [8]. Por fim, pode-se observar que o valor máximo de área foi atingido com HCl 3M [15].

(iii) A capacidade de adsorção das argilas atinge um valor máximo quando se utiliza as temperaturas de 90 e 100 °C [2, 18] e quando a velocidade de agitação é devidamente calculada através da correlação de Zwietring [20], conforme pode ser visto no trabalho de Baraúna [18].

(iv) A capacidade ótima de adsorção de uma esmectita ativada pode ou não coincidir com o valor máximo de área específica obtida nas condições empregadas;

(v) Uma argila esmectita ativada tem boa capacidade de adsorção quando sua área específica é próxima de 120 m<sup>2</sup>/g;

(vi) A estrutura da esmectita não é completamente destruída nem quando se obtém capacidade ótima de adsorção nem tão pouco quando se consegue o valor máximo da área específica;

(vii) A avaliação do potencial de uma argila ativada é determinada pela comparação da sua capacidade de adsorção com a de uma argila comercial ativada.

Em síntese, pode-se concluir que os melhores resultados obtidos nos trabalhos supracitados foram aqueles onde empregaram os seguintes parâmetros: temperatura (90 °C), tempo de tratamento (2 h), razão ácido/argila (1,5:10 g/mL), concentração do ácido 3M, tipo de ácido (HCl), tamanho de partículas (< 0,074mm ou 200 mesh), velocidade de agitação (calculada pela correlação de Zwietring).

Observa-se, por fim, que o emprego do HCl em comparação com o  $H_2SO_4$  é muito mais viável economicamente, uma vez que o primeiro tem um custo de produção relativamente menor e produz melhores efeitos no processo de ativação de argilas.

Quanto às justificativas para esse estudo, está o fato de que recentemente foram realizados estudos detalhados sobre as características físico-químicas, especialmente as propriedades texturais e estruturais e a acidez superficial de duas argilas esmectitas naturais existentes no sul do estado do Maranhão. Os resultados dessa pesquisa foram divulgados no relatório final do projeto “Estudo das propriedades físico-químicas de duas argilas esmectitas do sul do estado do Maranhão”, desenvolvido pela estudante de Licenciatura em Química, Nayana Cristina da Silva (bolsista do IFMA), sob orientação do professor Gilvan Pereira de Figueredo do DAQ/IFMA, com a cooperação do projeto “O Mapa das Argilas do Estado do Maranhão: Cadastramento de Ocorrências e Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Matérias Primas Cerâmicas”. Os resultados divulgados são bastante animadores e revelaram, com detalhes, que essas argilas possuem grande potencial para aplicações em processos de adsorção e catálise. No entanto, essas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas que lhe deram origem. Portanto, este projeto de pesquisa se justifica pelo grande interesse em obter materiais com melhores características superficiais, de alto valor agregado, que podem ser utilizadas em benefício das indústrias de processos industriais e como informação científico-tecnológica que pode ser utilizadas por outros pesquisadores.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Essa pesquisa está sendo desenvolvida no Laboratório de Processamento Cerâmico do Departamento Acadêmico de Química (DAQ) do IFMA, com o apoio do projeto de pesquisa: “O Mapa das argilas do Estado do Maranhão: Cadastramento de Ocorrências e Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Matérias Primas Cerâmicas”.

Desta forma, este projeto será executado em seis etapas, como listado abaixo:

1) Inicialmente será feito uma revisão da literatura e visita as bases de dados por parte do discente para que o mesmo possa desenvolver o projeto conforme o cronograma proposto;



2) Em seguida fez-se a seleção das amostras de argilas para o presente estudo. Essa terá como referência o banco de dados dos projetos “Mapa das Argilas do Estado do Maranhão: Cadastramento de Ocorrências e Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Matérias Primas Cerâmicas”, “Estudo das Propriedades Físico-Químicas de duas Argilas do Sul do Estado do Maranhão”.

3) Uma vez selecionadas, fora realizado o tratamento preliminar. Este compreendeu a moagem e o peneiramento. Para tanto, fora utilizado moinho de discos e conjunto de peneiras, respectivamente.

4) O quarto passo fora a montagem do sistema piloto de bancada para o tratamento ácido das argilas estudadas;

5) Em seguida será realizado os ensaios de ativação ácida das argilas;

6) Uma vez ativadas, as argilas serão caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmicas, adsorção-dessorção de nitrogênio e de n-butilamina.

7) Por fim, será realizado a comparação das características das argilas no seu estado natural e após o tratamento ácido.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Como resultados iniciais da pesquisa, observou-se que obteve-se quantidade significativa de esmectita após o processo de separação da fração fina, ou seja, reforça a perspectiva da abundância do material em estudo na região maranhense, o que já é de grande importância.

Além disso, o processo garante a possibilidade de montagem de um sistema piloto de bancada de baixo custo para o tratamento ácido das argilas estudadas. E que estas, ainda que em processo inicial de estudo já apresentaram modificações significativas para o processo, como plasticidade e aumento do espaçamento basal.

O principal resultado ainda esperado é a obtenção de sólidos com melhores propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, agregação de valor às argilas esmectitas das reservas maranhenses.

### **6. CONCLUSÕES**

A partir deste trabalho, observou-se que as argilas esmectitas, encontradas em abundância na região maranhense, oferecem várias aplicações graças às suas várias propriedades. Nesse sentido, pode-se analisar que a ativação ácida pode aumentar significativamente suas potencialidades, como adsorção e catálise, que é o objetivo. Resultados anteriormente obtidos já mostravam essas características e com a execução deste trabalho pode-se concluir essa perspectiva, garantindo que a ativação ácida pode ser tratamento eficaz para obter argilas com diversas aplicações.

Além disso, viu-se que a partir desse estudo e obtenção de resultados, pode-se agregar valor às argilas esmectitas das reservas maranhenses.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão pela concessão de uma bolsa (PIBIC) como investimento para execução e apoio ao projeto.

### **REFERÊNCIAS**

[13] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

[10] AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. **Estudos comparativos entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba.** *Revista Matéria*. v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação: Referências: Elaboração. Rio de Janeiro, 2002a.

[18] BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectitas ácido-ativadas**. 2006. 231p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

[19] BELVER, C.; MUÑOZ, M. A B.; VICENTE, M. A. **Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions**. Chem. Mater., n. 14, p. 2033-2043, 2002.

[11] CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. **Industrial applications of acid-treated clays as catalysts**. **Reactive & Functional Polymers**. n. 32, p. 93 - 115, 1997.

[9] DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. ed. 5, Houston: Gulf Publishing Company, 1988.

[2] DÍAZ, F. R.V; SANTOS, P. S. **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays**. Química Nova, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

[8] FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. **Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica**. Cerâmica, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.

[12] FOLETTO, E. L. KUHNEN, N. C. JOSÉ, H. J. **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre**. Cerâmica, v. 46, n. 300, p. 210-213, 2000.

[16] GATES, J. P.; ANDERSON, J. S.; RAVEN, M. D.; CHURCHMAN, G. J. **Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products**. Applied Clay Science, n. 20, p. 189–197, 2002.

[14] KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. **Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1440-1448, 1995.

[15] MENDIOROZ, S. PAJARES, J. A. **Texture Evolution of Montmorillonite under Progressive Acid Treatment: Change from H3 to H2 Type of Hysteresis**. Langmuir, n. 3, p. 676-681, 1987.

[7] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica**. Cerâmica, v. 55, p. 163-169, 2009.

[5] MONTE, M. B. M.; REZENDE, N. G. A. M. **Rochas e Minerais Industriais**, F. F. Lins; A. B. da Luz, Eds.; CETEM, Rio de Janeiro, 2005, p. 699-720.

[3] MURRAY, H. H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview**. Applied Clay Science, v. 17, p. 207-221, 2000.

[17] RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise**. Cerâmica, v. 52, n. 324, p. 260-263, 2006.

[1] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 1, ed. 2 revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989, 408 p.



- [6] SIGUÍN, D.; FERREIRA, S.; FROUFE, L.; GARCÍA, F. **Smectites: the relationship between their properties and isomorphic substitution.** Journal Materials Science, v. 29, p. 4379–4384, 1994
- [4] SILVA, A. R. F.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 3.2, p. 26 – 35, 2008.
- [20] ZWIETERING, T. N., **Suspending of solid particles in liquid by agitators,** Chemical Engineering Science, v. 8, p. 244-253, 1958.