

ESTUDO DA ATIVAÇÃO ÁCIDA DE UMA ARGILA BENTONITA

Study on the acid activation of a bentonite clay

BERTELLA, F.
SCHWANKE, A. J.
WITTEE LOPES, C. W.
PENHA, F. G.

Recebimento: 12/08/2010 - Aceite: 27/10/2010

RESUMO: Uma argila bentonita foi ativada com ácido clorídrico 6M, em estufa a 90°C nos tempos de 1, 2 e 3 horas, para, em trabalhos futuros, testar sua capacidade como agente descorante de óleo. As amostras de argila foram caracterizadas por difração de raios X e análise textural por adsorção de N₂, sendo que a argila natural também foi caracterizada por análise química. Estas análises mostraram que esta argila é composta, predominantemente, por montmorillonita contendo quartzo como impureza. Os resultados referentes as argilas ativadas indicaram que o tratamento ácido não destruiu a estrutura das mesmas, mantendo o espaçamento basal das argilas em aproximadamente 15 Å. Já as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ podem ser classificadas como sendo do tipo IV, diferenciando umas das outras apenas pela forma da histerese. A amostra que apresentou maior área superficial BET foi a ativada por 3h (234,876 m²/g), indicando que quanto maior o tempo do tratamento ácido, maiores são os valores de área superficial específica obtidos.

Palavras-chave: Argilas. Ativação ácida. Caracterização.

ABSTRACT: A Bentonite clay was activated with 6M hydrochloric acid, incubated at 90 ° C for 1, 2, 3 hours in order to test its capacity as a bleach oil agent in future works. The clay samples were characterized by X-ray diffraction and textural analysis by N₂ adsorption, and the natural clay was also characterized by chemical analysis. These analysis showed that this clay is predominantly composed of montmorillonite with quartz as impurity. The results for the activated clay indicated that the acid treatment did not destroy their structure, this way keeping the basal spacing of clay at approximately 15 Å. The adsorption and desorption isotherms of N₂ may be classified as type IV, differing from each other only by the shape of the hysteresis. The sample with the highest BET surface area was activated for 3h (234.876 m² / g), indicating that the longer the duration of the acid treatment, the higher are the specific surface area values.

Keywords: Clays. Acid activation. Characterization.

Introdução

O conceito de argila reúne uma grande quantidade de definições, mas, de forma geral, é considerada como sendo um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os minerais argilosos. Em uma definição mais científica, é considerada uma rocha essencialmente constituída por minerais argilosos, que podem ser encontrados com outros minerais, tais como quartzo, feldspato, mica, calcita e também material orgânico e outras impurezas. Pode ser caracterizada fisicamente por possuir elevado conteúdo de partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e) menor ou igual a 2µm. Ao serem pulverizadas e misturadas com água em quantidade adequada tornam-se plásticas e após secagem, tornam-se consistentes e rígidas. As argilas em temperaturas elevadas, acima de 1000°C, adquirem grande dureza (GOMES, 1988).

A eficiência dos argilominerais nos processos catalíticos e de adsorção é aumentada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida, intercalação e pilarização (FLESSNER *et al*, 2001; GUERRA *et al*, 2006; MORALES-CARRERA *et al*, 2009). As argilas têm sido usadas como catalisadores ácidos e suportes catalíticos em diversas reações orgânicas de considerável interesse industrial e têm sido largamente aplicadas em indústrias de papel, óleo mineral e indústria de alimentos. Entretanto, em termos de consumo, o uso mais importante desse material é na purificação, descoramento e estabilização de óleos vegetais. (MORALES-CARRERA *et al*, 2009; FOLLETO *et al*, 2001b). Existem inúmeros trabalhos na literatura que tratam da ativação ácida de argilas. (FLESSNER *et al*, 2001; FOLLETO *et al*, 2001a; GUERRA *et al*, 2006; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-

NETO, 2009). No trabalho de VALENZUELA DÍAZ e SOUZA SANTOS, 2001, é apresentada uma revisão sobre o estudo de ativação ácida em argilas esmectíticas brasileiras.

Os termos “argila descorante”, “terra descorante”, argila clarificante” ou “argila adsorvente” são utilizados nas indústrias de óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais (BARAÚNA, 2006). As argilas descorantes são, geralmente, classificadas em três tipos: terra fuller, argilas ativadas e bauxitos ativados (SOUZA SANTOS, 1975).

As argilas utilizadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácidos são argilas que, no estado natural, têm um poder descorante muito baixo, mas que desenvolvem um elevado poder descorante pelo tratamento com ácido. Geralmente, esses materiais são bentonitas cálcicas, isto é, argilas essencialmente montmorilloníticas em que o cátion saturante é predominantemente o cálcio. A ativação ácida serve para transformar a montmorillonita em montmorillonita ácida pela substituição do sódio, potássio, cálcio (e talvez magnésio) pelo cátion-hidrogênio ou hidroxônio e, para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio. Nessa ativação, parte do hidroxônio é substituído por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral; a ativação ácida serve também para aumentar a área específica e também a porosidade aparente das argilas (SOUZA SANTOS, 1975; MORALES-CARRERA *et al*, 2009; FLESSNER *et al*, 2001; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

As argilas, naturalmente ativas ou ativadas por ácidos, podem ser utilizadas como agentes descorantes de óleos mediante dois processos diferentes. No primeiro, chamado processo de percolação, o óleo aquecido

atravessa uma camada de argila com granulometria definida e mantida em banho aquecido (80 °C a 120 °C). No segundo, chamado processo de contato, o óleo é colocado em contato com a argila moída, geralmente até granulometria inferior à peneira ABNT nº 200 (abertura 0,075 mm); o contato é mantido, sob constante agitação, por 15 a 30 minutos, a uma temperatura de 90 °C (SOUZA SANTOS, 1975). A intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira. Em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. O tratamento ácido moderado aumenta o número de sítios ácidos na superfície, mas um tratamento mais longo pode levar à diminuição desses sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo sobre a ativação ácida de uma argila bentonita para em trabalhos posteriores determinar seu poder de descoramento antes e após o tratamento ácido.

Experimental

A amostra utilizada neste estudo é uma argila bentonita ativada com ácido clorídrico de concentração 6M, nos tempos de reação de 1, 2 e 3 horas, na temperatura de 90°C, sendo a relação massa argila/volume solução 1g/10mL (RODRIGUES *et al*, 2006).

Inicialmente foi preparada a solução aquosa 6M com o ácido clorídrico, a qual foi adicionada sobre a amostra seca. Em seguida, a mistura foi agitada manualmente e a dispersão foi levada à estufa, a 90 °C ± 5 °C. Após o tempo de reação (1, 2 e 3 horas), as misturas obtidas foram filtradas a vácuo (funil de Büchner e Kitassato) e lavadas com

água destilada até que o pH dos filtrados ficasse em torno de 6. Os materiais obtidos foram secos em estufa a 60 °C ± 5 °C e após 48 horas foram desagregados em almofariz manual e caracterizados.

Caracterização das amostras

As amostras natural e ativadas foram caracterizadas por difração de raios X e análise textural por adsorção de N₂. As análises de difração de raios X foram realizadas num DIFFRAKTOMETER – modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Níquel e radiação Cu-ka ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Já a análise textural por adsorção de N₂ foi realizada pelo método BET – Multipoint (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando equipamento da QUANTACHROME, modelo Nova2200e.

A análise química qualitativa da argila natural foi realizada utilizando-se a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX). A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, equipamento JEOL - JSM 5800, com sistema de dispersão em energia com capacidade de detecção de elementos entre B e U, utilizando voltagem de aceleração de 3 KV, com magnificação de 200 e 10.000 vezes.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da argila natural, onde se pode observar a presença de montmorillonita como argilomineral predominante, apresentando, também, quartzo como impureza. O primeiro pico (d_{001}) corresponde ao espaçamento basal da argila e pode ser medido através da Lei de Bragg. Para esta argila, o valor calculado foi de 15,12Å. Segundo a literatura, quando o cátion intercalar é Na⁺, o espaçamento basal pode ser de aproximadamente 12,5 Å

e, no caso de o cátion intercalar ser Ca^{+2} , o espaçamento é de aproximadamente $15,5\text{\AA}$ (GOMES, 1988). Assim, o Ca^{+2} está presente como cátion intercalar, conferindo um maior espaçamento entre as lâminas.

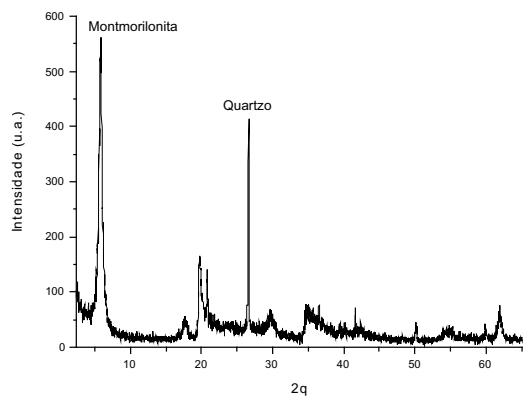


Figura 1 - Difratograma de raios X da bentonita natural.

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química por EDX para a amostra de argila natural, em que se observa que a argila é composta por aproximadamente 69% de sílica e aproximadamente 20% de Al_2O_3 , composições típicas de argilas montmorillonitas. Os outros compostos, Fe, Ca e Mg, foram detectados em pequenas quantidades. Em concordância com o difratograma de raios X da Figura 1, o Ca^{+2} está presente como cátion interlamelar. Ainda há a presença de magnésio na amostra, sendo que em montmorillonitas, o Mg^{+2} pode estar presente substituindo o Al^{+3} nas folhas octaédricas. Já o ferro, presente em diversas formas minerais, pode interferir na acidez das argilas, quando se trata da produção de catalisadores ácidos, podendo porém, ser lixiviado com tratamentos ácidos (LEITE et al, 2000).

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras ativadas com ácido clorídrico 6M, na temperatura de 90°C , nos tempos de 1, 2 e 3 horas, comparados com a argila natural. Pode-se observar que com esta concentração e nos três tempos de reação os materiais conservam sua estrutura, apesar de uma diminuição na intensidade dos picos

correspondentes à montmorillonita. Essa diminuição deve-se a uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica, já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion (RODRIGUES et al, 2006). Não obstante, os espaçamentos interlamelares correspondentes às argilas ativadas não diferenciaram significativamente do espaçamento da argila natural ($15,12\text{\AA}$), sendo que os valores calculados para as argilas ativadas durante 1, 2 e 3 horas foram, respectivamente, $15,06\text{\AA}$; $15,14\text{\AA}$; e $15,51\text{\AA}$, indicando assim, que não houve grandes mudanças estruturais.

Tabela 1 - Análise química da argila natural.

Compostos	Análise EDX (%)
SiO_2	$69,40 \pm 0,20$
Al_2O_3	$19,95 \pm 0,23$
Fe_2O_3	$2,88 \pm 0,04$
CaO	$3,25 \pm 0,06$
MgO	$4,52 \pm 0,13$

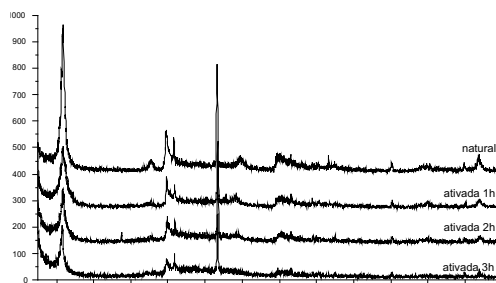


Figura 2 - Difratogramas de raios X das argilas natural e ativadas nos diferentes tempos.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão apresentadas na Figura 3. Observa-se que todas as amostras pertencem à classificação do tipo IV, segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), apresentando histereses típicas de materiais lamelares que possuem poros do tipo fenda [Gregg e Sing (1982 apud LEITE et al, 2000)]. Porém, nas

amostras ativadas observa-se uma diferença no formato da histerese, indicando uma modificação na forma dos poros da estrutura, devido ao tratamento ácido (HUNTER, 1994).

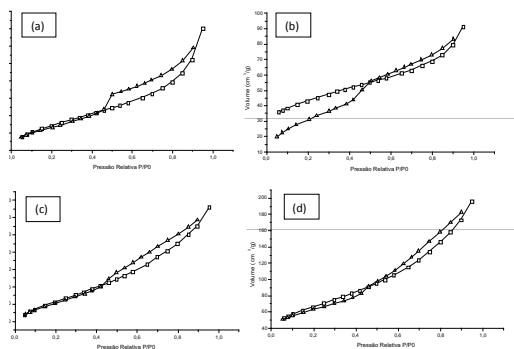


Figura 3 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das argilas: (a) natural, (b) ativada durante 1h, (c) ativada 2h e (d) ativada 3h.

A partir dos dados da isoterma calculam-se a superfície específica e o volume de poro. A superfície específica total calcula-se segundo o método BET e o volume total é calculado a uma pressão parcial $p/p_0 = 0,98$. A superfície específica e o volume de microporo calculam-se pelo método t-plot. A superfície externa é a diferença entre a BET e a do microporo, que compreende a contribuição de meso e macroporos. O volume de mesoporos calcula-se pelo método BJH, assim como o diâmetro do poro (PERGHER e SPRUNG, 2005). Estes dados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Avaliação textural por adsorção de N_2 : área superficial específica BET, área de microporos, área externa, volume total de poro, volume de microporos e diâmetro médio de poro.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_p (Å)
Natural	58,042	18,830	39,213	0,049	0,010	38,592
Ativada 1h	146,246	54,642	91,604	0,083	0,027	35,182
Ativada 2h	220,199	27,350	192,849	0,198	0,013	35,284
Ativada 3h	234,876	21,911	212,965	0,235	0,010	35,518

Observa-se que ocorreu um aumento significativo da área superficial específica BET

(soma da área de microporos mais a área externa) da bentonita após ativação ácida, sendo que, a área BET da argila ativada durante 3 horas é aproximadamente 4 vezes maior que a área BET da argila natural. Pode-se observar, também, que a maior contribuição para os elevados valores de área BET das argilas ativadas deve-se ao aumento da área externa do argilomineral, sendo que, quanto maior o tempo de contato com o ácido, maiores os valores de área obtidos. O volume total de poros aumentou de acordo com o tratamento ácido, ou seja, quanto maior o tempo do tratamento ácido, maior o volume de poros. Já os valores correspondentes ao volume de microporo e ao diâmetro médio de poro não apresentaram mudanças significativas entre as amostras.

Conclusão

As três amostras ativadas com ácido clorídrico não apresentaram mudanças estruturais significativas, apresentando picos referentes ao espaçamento basal desses materiais (d_{001}) bem definidos, resultando em mínima mudança nos espaçamentos entre as lamelas ao comparar-se com a argila natural (15,06Å, 15,14Å e 15,51Å para as argilas ativadas durante 1, 2 e 3 horas, respectivamente, sendo que o espaçamento correspondente à argila natural é de 15,12Å). Já as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras pertencem à classificação do tipo IV, diferenciando umas das outras apenas na forma da histerese. Quanto aos parâmetros texturais, a argila ativada durante 3 horas foi a que apresentou maior área superficial específica (234,876 m^2/g), indicando que quanto mais demorado o tratamento ácido, maiores valores de área superficial BET são obtidos e, provavelmente, maior será sua eficiência como agente descorante.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim.

AUTORES

Francine Bertella - Aluna do Curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Depto. de Química/URI – Campus de Erechim. E-mail: francinebertella@gmail.com

Anderson Joel Schwanke - Aluno do Curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Depto. de Química/URI – Campus de Erechim.

Christian Wittee Lopes - Aluno do Curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Fabio Garcia Penha - Professor, Pesquisador, Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E-mail: fpenha@uri.com.br

REFERÊNCIAS

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2006.

FLESSNER, U.; JONES, D. J.; ROZIÈRE, J.; ZAJAC, J.; STORARO, L.; LENARDA, M.; PAVAN, M.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; TROMBETTA, M.; BUSCA, G. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 168, 247–256, 2001.

FOLLETO, 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**, 47, 304, 2001a.

FOLLETO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal. **Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 211-215, 2001b.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 457, 1988.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; AIROLDI, C.; ANGÉLICA, R. S. Influence of the acid activation of pillared smectites from Amazon (Brazil) in adsorption process with butylamine. **Polyhedron**, v. 25, p. 2880–2890, 2006.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**, Oxford University Press: New York, 1994.

- LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Quím. Nova**, 23, 3, 2000.
- MORALES-CARRERA, A.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A.; STACHISSINI, A. S. Argilas bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Quím. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2287-2293, 2009.
- PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Quím. Nova**, v. 28, n. 5, 2005.
- RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260-263, 2006.
- SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas**, v. 1, Edgard Blucher, Ed da Universidade de São Paulo, 1975.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quím. Nova**, v. 32, n. 3, 809-817, 2009.
- VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Quím. Nova**, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

