

## CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS DO ESTADO DO MARANHÃO VISANDO O SEU USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

G. P. de Figueredo<sup>1,\*</sup>; M. M. Oliveira<sup>1</sup>; N. S. L. S. Vasconcelos<sup>1</sup>; J. W. Da-Silva<sup>2</sup>;  
J. M. Rivas Mercury<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento Acadêmico de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Av. Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, São Luís (MA), Brasil. CEP: 65020-300.

<sup>2</sup>Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão.

\*gilvanfigueredo@ifma.edu.br

### RESUMO

*Neste trabalho reporta-se o estudo de argilas do Estado do Maranhão visando o seu uso como matéria-prima para aplicações industriais. As argilas (quatro amostras) foram coletadas em vários municípios do Estado e caracterizadas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), superfície específica por adsorção de N<sub>2</sub> e acidez superficial com n-butilamina. Os resultados de DRX revelaram que as argilas estudadas são zeólitas (mistura de estibilita cálcica e esmectita) com altos teores de cálcio (variando de 9,0 a 12,5% em peso), com valores de superfície específica entre 5,4-13,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e acidez superficial no intervalo 1-1,4 mmol.g<sup>-1</sup>. As características dessas zeólitas indicam que as mesmas possuem um elevado potencial para ser utilizadas em adsorção de substâncias alcalinas e também como catalisadores ácidos.*

Palavras-chave: argilas, caracterização, zeólitas, catalisadores.

### INTRODUÇÃO

Argilas e zeólitas são, essencialmente, aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com características comuns, que podem ser encontradas na natureza ou serem sintetizados em laboratório com uma estrutura cristalina

previamente determinada<sup>(1)</sup>. Independente da procedência, são matérias-primas tradicionais na preparação de diversos tipos de catalisadores sólidos de ampla utilização industrial<sup>(2)</sup>. Dentre suas propriedades, destacam-se as elevadas áreas específicas, propriedades ácido-base e capacidade adsortiva. Embora, do ponto de vista químico, esses materiais sejam muito semelhantes, eles se diferenciam com relação ao arranjo estrutural dos átomos que os compõem. Nas argilas, em geral, esse arranjo ocorre na forma de camadas, sendo uma octaédrica envolvida por duas tetraédricas, resultando disso uma ampla faixa de tamanho de poros<sup>(3)</sup>. Já o arranjo atômico nas zeólitas se dá na forma de uma rede de tetraedros, da qual resulta uma estrutura porosa formada por cavidades abertas onde predominam canais e/ou gaiolas, em geral, de diâmetros superiores aos similares das argilas<sup>(4)</sup>.

O aproveitamento de materiais naturais é bastante atraente, pois eles apresentam custos geralmente mais baixos, podendo ser encontrados em diferentes regiões e com características distintas, o que amplia seu uso potencial. Diversas reservas naturais de argilas e zeólitas são encontradas no Brasil, especialmente nas regiões Nordeste e Sul. Dada à sua formação geológica, o Estado do Maranhão possui grande variedade de argilas e uma das mais expressivas reservas de zeólitas naturais do Brasil. Essas zeólitas são, principalmente, a estilbita e a laumontita e distribuem-se por uma área superior a 1000 km<sup>2</sup>, estendendo-se do Oeste do Maranhão até o Estado do Tocantins, com espessura que alcança mais de 30 m<sup>(5)</sup>.

Apesar desse contexto, as argilas e as zeólitas maranhenses são ainda pouco exploradas e há poucos estudos detalhados sobre suas propriedades físico-químicas e sua possível utilização em aplicações industriais.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

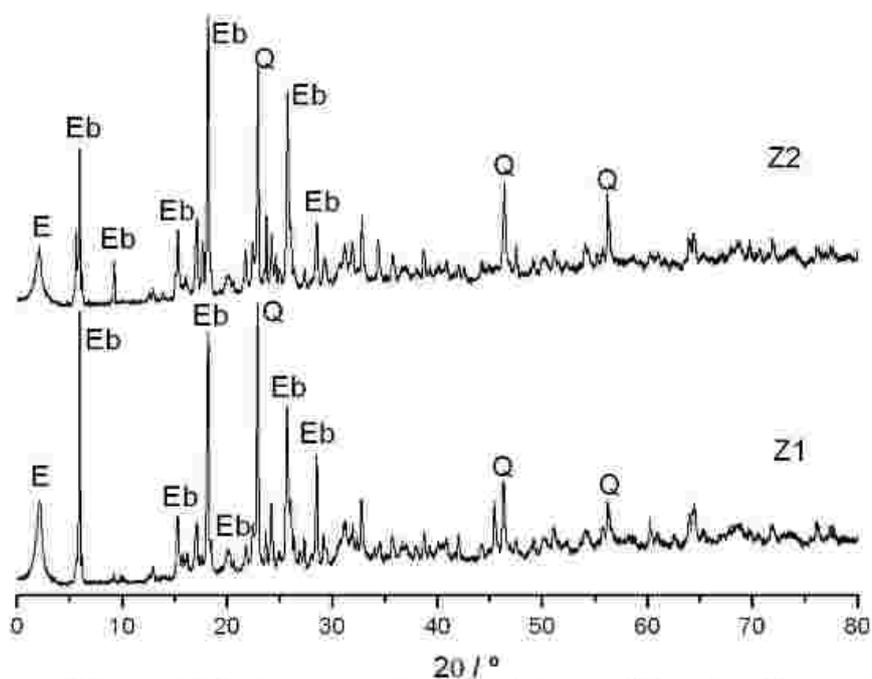
As amostras foram coletadas no município de Governador Edson Lobão, estado do Maranhão, e identificadas como Z1, Z2, Z3 e Z4. Após a coleta, as amostras foram desagregadas e postas para secar em estufa a 105 °C por um período de 12 horas. Em seguida, os sólidos secos foram moídos em moinho de bolas (Tecnal) para depois serem peneirados, empregando-se um agitador de peneiras eletromagnético (Bertel). Nessa operação foi selecionada a faixa granulométrica inferior a 200 mesh. As análises de difração de raios X foram realizadas em um aparelho Rigaku Miniflex usando radiação CuK $\alpha$ , na faixa de

2Theta entre  $1^\circ$  -  $85^\circ$  a  $0,01^\circ/s$ . Medidas de área específica foram feitas a partir das isotermas de adsorção de  $N_2$  (BET), realizadas a  $-196^\circ C$ . A determinação da composição química real das amostras foi feita, de modo semiquantitativo, por FRX utilizando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-700. As análises foram conduzidas sob atmosfera de hélio. A capacidade de remoção de compostos nitrogenados foi inferida através da adsorção da n-butilamina. Inicialmente, as amostras foram secas in situ sob fluxo de nitrogênio de 30 mL/min à temperatura de  $150^\circ C$  durante 30 min. Em seguida, foi feita a adsorção da amina com auxílio de um saturador, contendo n-butilamina, o qual foi mantido a  $0^\circ C$  e fluxo de nitrogênio de 30 mL/min por um período de 30 min. Durante a adsorção, as amostras foram mantidas a  $150^\circ C$ . Após este procedimento, o reator foi purgado com nitrogênio e então resfriado à temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram submetidas ao processo de dessorção da n-butilamina, empregando-se para tal uma termobalança SDT Q600 da TA Instruments. As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, até  $600^\circ C$ , sob taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de duas das amostras estudadas. Pode-se perceber que elas pertencem ao grupo das estilbitas, mais particularmente da estilbita cálcica. Esse tipo zeolítico também foi detectado em estudo de prospecção geológica realizado por Rezende (1997). Além do material zeolítico, observa-se também uma fase argilosa, com pico em  $2\theta=5,9^\circ$ , atribuído a esmectita. Essas zeólitas que são formadas em associação a jazimentos sedimentares e/ou vulcânico-sedimentares, são classificadas como zeólitas sedimentares, as quais apresentam, sob a ótica de prospecção, grande potencial de aproveitamento econômico<sup>(6)</sup>. No tocante à composição química (Tabela 1), pode-se perceber que as zeólitas são bem similares e que apresentam altos teores dos óxidos de cálcio, justificando as mesmas ser do tipo cálcica. Pode-se observar também que a zeólita Z1 apresenta a maior quantidade de óxido de magnésio, justificando essa zeólita apresentar o maior pico de difração em  $2\theta=5,9^\circ$ , referente a esmectita. Pode perceber também na Tabela 1 que as áreas específicas das zeólitas são relativamente pequenas. Por sua

vez, as medidas de adsorção da n-butilamina revelam que os sólidos em estudos apresentam excelente capacidade de adsorção de compostos nitrogenados.



**Figura 01.** Difratomogramas das zeólitas Z1 e Z2.

Onde: Eb = Estilbita cálcica; E = Esmeclita; Q = Quartzo

**Tabela 1.** Composição química, área específica e medidas de adsorção.

CONSTITUINTES	Z1	Z2
SiO <sub>2</sub>	59,78	56,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,19	15,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,37	7,65
MgO	5,67	3,61
CaO	9,05	11,04
K <sub>2</sub> O	1,66	2,11
Na <sub>2</sub> O	0,66	0,52
TiO <sub>2</sub>	0,89	0,96
ZrO <sub>2</sub>	0,09	0,16
<b>Área (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>5,41</b>	<b>13,32</b>
<b>Adsorção (mg/g)</b>	<b>85,56</b>	<b>70,20</b>

## CONCLUSÃO

As duas amostras destacadas nesse trabalho apresentam composição mineralógica de estibita cálcica e esmectita, apresentando altos teores cálcio, pequena área específica e elevada capacidade de adsorção de compostos nitrogenados. As características dessas zeólitas indicam que as mesmas possuem um elevado potencial para ser utilizadas em adsorção de substâncias alcalinas e também como catalisadores ácidos.

## REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. v. 1, ed. 2 revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989, 408 p.
- (2) AUGSTINE, R. L. Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist, Marcel Dekker, New York, 1995.
- (3) GOMES, C. F. Argilas – o que são e para que servem, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- (4) LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, Série Tecnologia Mineral, Vol. 68, CETEM, Rio de Janeiro, 1995.
- (5) MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. Rochas e Minerais Industriais, F. F. Lins; A. B. da Luz, Eds.; CETEM, Rio de Janeiro, 2005; 699-720.
- (6) REZENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. 2005. **Zeólitas naturais**: Capítulo 33. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. p. 699-720, Rio de Janeiro.

## CHARACTERIZATION OF THE STATE OF CLAY MARANHÃO AIMING THEIR USE AS RAW MATERIALS FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS

### ABSTRACT

This paper reports the study of clays of Maranhão aiming their use as raw material for industrial applications. Clays (four samples) were collected in several municipalities and characterized by X ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), specific surface area by N<sub>2</sub> adsorption (BET) and surface acidity with n-butylamine. The XRD revealed that the clays are constituted by a mixture of zeolites

(calcium stibite) and calcium smectite and large amounts of calcite whose values obtained by XRF were between 9.0 and 12.5 wt %. These materials also showed specific surface area values between 5.4 to 13.3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and acidity surface in the range 1-1.4 mmol.g<sup>-1</sup>. These characteristics showed that these zeolites have a high potential to be used for adsorption of alkali materials and in acid catalysts.

Keywords: clays, characterization, zeolites, catalysts