

MODIFICAÇÃO DE VERMICULITA VISANDO USOS INDUSTRIAIS

M. Chambi-Peralta, A.C. Vieira-Coelho, S.M. Toffoli
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da USP
Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – 05508-970 São Paulo, SP
E-mail: toffoli@usp.br

RESUMO

O Brasil produz perto de 5% da produção mundial de vermiculita. Esta produção, entretanto, não reflete o real potencial do país, que tem excelentes reservas deste produto. Recentemente, vários trabalhos tem se focado na modificação das propriedades da vermiculita através de diversos tratamentos químicos e físicos, visando seu uso industrial. Assim, o objetivo do presente trabalho foi o de estudar o efeito do tratamento com soluções aquosas 2M de ácido clorídrico, à temperatura ambiente, utilizando tempos de tratamento de 2 a 10 horas, sobre a capacidade de troca catiônica, no inchamento de Foster e na distribuição granulométrica das partículas de uma vermiculita originária do estado do Piauí. Os tratamentos empregados resultaram em quedas na capacidade de troca catiônica, em altos índices de inchamento após delaminação mecânica, na diminuição do tamanho de partícula e consequente aumento na área de superfície específica, tornando a vermiculita uma boa opção para uso como material adsorvente, catalisador ou como carga em compósitos poliméricos.

Palavras-chaves : Tratamento ácido, vermiculita, ativação ácida

INTRODUÇÃO

Um dos tratamentos químicos mais comumente utilizados na área das argilas, utilizado tanto para fins industriais como científicos é o tratamento ácido. Este tratamento consiste na exposição de uma argila a soluções de ácidos inorgânicos, normalmente HCl ou H₂SO₄ [1]. O tratamento ácido é utilizado principalmente na ativação de montmorilonitas, usualmente bentonitas cálcicas devido à sua ocorrência mais freqüente e menor preço [2]. As bentonitas ativadas são utilizadas em uma ampla variedade de mercados, tais como descorantes, catalisadores ou suportes de catálise e como “NCR Paper” [3]. Os tratamentos ácidos de outros argilominerais, por exemplo hectorita [4], saponita [5], sepiolita [6] e vermiculita [7]

também têm sido estudados. Entre eles, a vermiculita se mostra como uma boa opção para ser usada como matéria-prima devido à sua abundância e preço.

A vermiculita é um argilomineral derivado da alteração de micas com estrutura cristalina similar à montmorilonita com a diferença de a vermiculita ter a carga eletrostática das camadas maior devido ao alto grau de substituições na sua estrutura [8]. A vermiculita possui a peculiaridade de expandir-se quando submetida a altas temperaturas, e é dessa característica que decorre seu valor industrial. O Brasil produz perto de 5% da produção mundial de vermiculita [9]. Esta produção, entretanto, não reflete o real potencial do país, que tem excelentes reservas deste produto. A vermiculita é principalmente usada na forma expandida em aplicações de isolamento térmico, acústico, barreira contra-fogo, agregados leves, condicionador de solos, etc.

Vários trabalhos têm sido realizados ao longo dos anos, objetivando o desenvolvimento dos processos de expansão e hidrofobização da vermiculita [10, 11], bem como a viabilidade do seu uso industrial em outras aplicações, tais como sorventes para imobilizar compostos tóxicos ou poluentes [12-17], suporte de catálise [18,19]; e em particular, na síntese de nanocompósitos [20-22]. Os resultados destes estudos apontam a vermiculita como um mineral de grande importância econômica, devido à gama de utilizações que podem ser-lhe dadas [23]. As aplicações industriais das argilas dependem das suas propriedades específicas, tais como a capacidade de troca catiônica (CTC), a área superficial, estado de agregação, granulometria, etc. Neste sentido, este estudo analisa o efeito do tratamento ácido empregando soluções aquosas 2M de ácido clorídrico, à temperatura ambiente, utilizando tempos de tratamento de 2 a 10 horas, sobre a capacidade de troca catiônica, no inchamento em água e na distribuição granulométrica das partículas de uma vermiculita originária do estado do Piauí visando seu uso em aplicações industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A amostra de vermiculita utilizada no presente trabalho foi fornecida pela empresa Eucatex Química e Mineral Ltda. proveniente da jazida de Paulistana, no Estado do Piauí, região nordeste do Brasil. Este mineral ocorre num corpo de rochas de caráter básico, provavelmente lamprófiro [24] e contém íons Mg^{2+} e K^{+} como principais cátions no espaço interlamelar [25]. O material foi recebido na forma não expandida, com uma granulometria compreendida entre 500 e 850 μm . O material assim como recebido foi pulverizado em moinho de facas rotativas e separado em granulometrias distintas. O tamanho de partículas usada no presente trabalho está compreendida entre 63 e 150 μm .

Tratamento ácido das amostras

O tratamento consistiu na imersão de 25g de vermiculita num erlenmeyer contendo 1000mL de uma solução 2M de ácido clorídrico. Em seguida, colocou-se o erlenmeyer no agitador magnético e deixou-se agitar durante diferentes períodos de tempo de 2 a 10 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, a amostra foi lavada com água deionizada várias vezes a fim de remover todas as impurezas e as substâncias solúveis provenientes do tratamento. Finalmente o material é filtrado e seco em estufa a 60°C a noite toda.

Delaminação mecânica

Para realizar a delaminação das amostras após tratamento, foi utilizado o homogeneizador dispersor Heidolph Diox 900. Uma amostra de 5g de material tratado foram pesados, e em seguida a amostra foi imersa num erlenmeyer contendo 330mL de água deionizada, a suspensão resultante foi colocada no homogeneizador dispersor a uma velocidade de 24000rpm durante 10 minutos. Após a delaminação o material foi centrifugado, lavado várias vezes com etanol absoluto e seco em estufa a 60°C a noite toda.

Caracterização

Para realizar a caracterização das fases presentes na amostra foi empregada a técnica de difração de raios X (XRD), utilizando um difratômetro Philips X'Pert MPD, com radiação CuK α e velocidade de varredura de 1°(2 θ)/min. Frações de diferentes tamanhos foram caracterizadas, a fim de facilitar a identificação dos componentes do mineral. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X utilizando um equipamento Philips PW2404. Os ensaios de inchamentos realizados foram baseados no procedimento descrito por Foster [26], que consiste na adição de 1g de argila passada em peneira malha ABNT #200 em pequenas quantidades, a uma proveta graduada contendo 100mL de água destilada. Após 24 horas da adição mede-se o volume de sedimento que é expresso em mililitros por grama (mL/g). Devido ao baixo inchamento que apresentam as vermiculitas, foram utilizados 5g como massa inicial em todos os ensaios, isto com objetivo de facilitar a leitura do inchamento. No entanto, o volume aparente final continua sendo expresso em mL/g. Para a determinação da distribuição granulométrica das amostras foi utilizado o equipamento de difração laser Malvern Mastersizer E. Para a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) da vermiculita foi utilizado o método do acetato de amônio, que consiste no intercâmbio dos cátions trocáveis da argila pelo cátion (NH $_4$) $^+$. Para a determinação da quantidade de amônio adsorvido nas amostras foi utilizado o aparelho destilador de Kjeldahl e titulação com uma solução padrão ácida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X apresentados na Figura 1 mostram que o material estudado é constituído principalmente por vermiculita. As três curvas de difração de raios X apresentam os picos característicos de vermiculita a 6,23°, 12,37°, 18,69°, 24,77° e 31,07° correspondentes às distâncias, 14,18; 7,16; 4,75; 3,59; e 2,88 Å, respectivamente. Outros picos a 7,07° e a 28,61° mostram a presença de montmorilonita e quartzo, respectivamente.

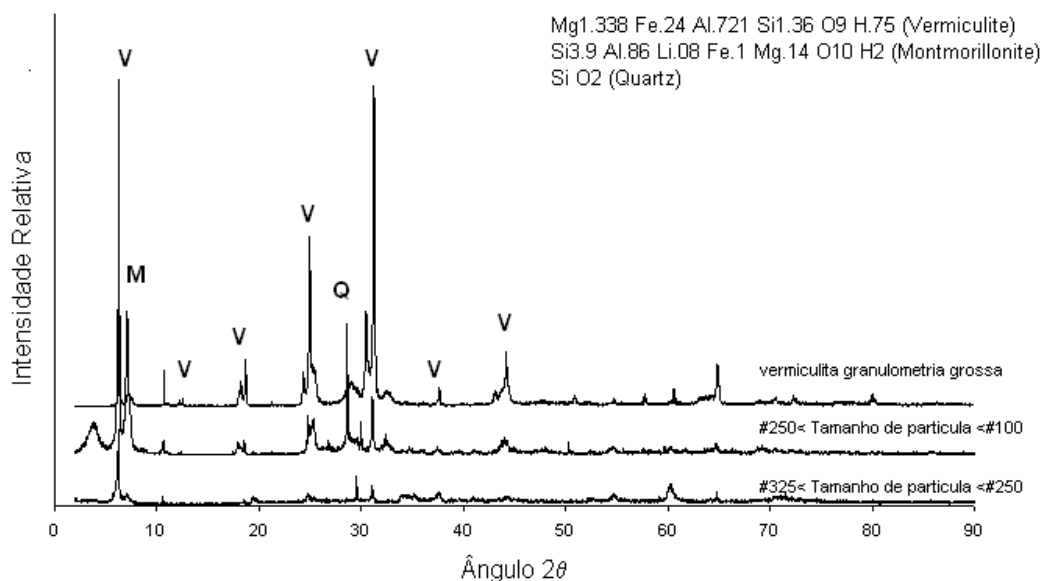


Figura 1. Curvas de difração de raios X da vermiculita de Paulistana.

A Tabela 1 mostra os resultados do ensaio de fluorescência de raios X. Observa-se uma elevada quantidade de óxidos de alumínio, silício e de magnésio, característicos da vermiculita. Além disso, apresenta em sua composição pouco mais de 6% de óxidos de ferro e teores abaixo de 2,0% em óxidos de cálcio, potássio, sódio, manganês e titânio.

Tabela 1. Composição química da vermiculita XRF.

Composição química	Porcentagem
	(%)
SiO ₂	44,3
MgO	25,7
Al ₂ O ₃	11,8
Fe ₂ O ₃	6,46
P ₂ O ₅	0,05
CaO	1,54
TiO ₂	0,63
Na ₂ O	0,07
MnO	0,03
K ₂ O	1,63
Perda ao fogo	6,22

Os dados apresentados na figura 2 mostram que amostras tratadas com soluções 2M de HCl, sem importar o tempo de tratamento, geram poucas mudanças no inchamento da vermiculita. No entanto é possível observar uma diminuição constante na CTC conforme aumentam os tempos de tratamento. Nos tempos de tratamento mais longos, isto é, para tratamentos acima de 8 horas, foram observados valores baixos de CTC, ao redor de 40 meq/100g de vermiculita. Já tratamentos com períodos de exposição de 5 horas apresentam valores de CTC semelhantes aos de esmectitas, ao redor de 70 meq/100g de vermiculita. Baseados neste fato, inferiu-se que tempos de tratamento de 5 horas levariam a comportamentos similares às esmectitas, e portanto, maior delaminação das camadas de vermiculita.

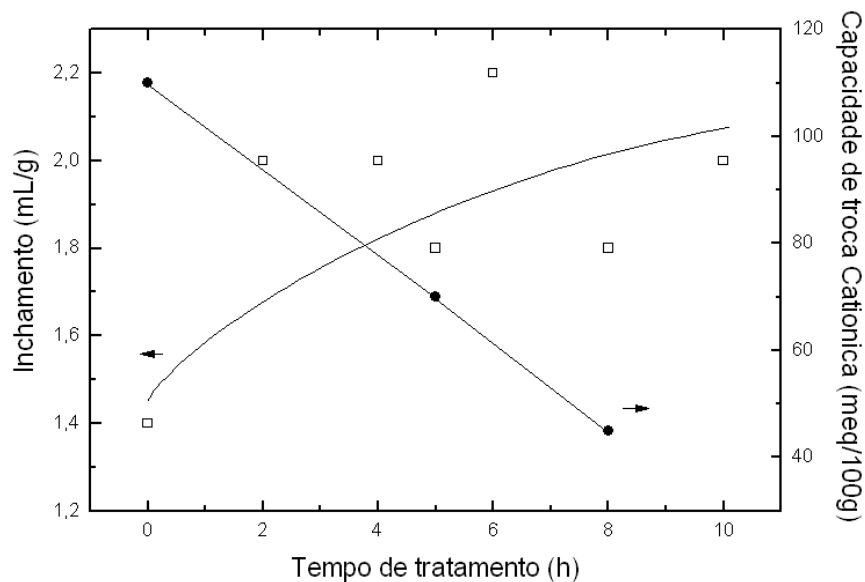


Figura 2. Índices de inchamento em água e valores de CTC para as amostras de vermiculita tratadas com HCl.

Os resultados apresentados na Figura 3 sugerem que tratamentos com solução 2M de HCl produzem condições adequadas para alcançar altos graus de inchamento depois de serem submetidos à delaminação mecânica, em torno de 11 vezes a da vermiculita sem tratamento. Contudo, a mesma amostra apresenta volumes inferiores de sedimento após o processo de centrifugação e secagem. Isto sugere que o tratamento empregando soluções 2M de HCl durante 5 horas não tenha causado uma queda suficiente na carga das camadas da vermiculita, e em

consequência, as partículas tenham aglomerado novamente durante a secagem das amostras.

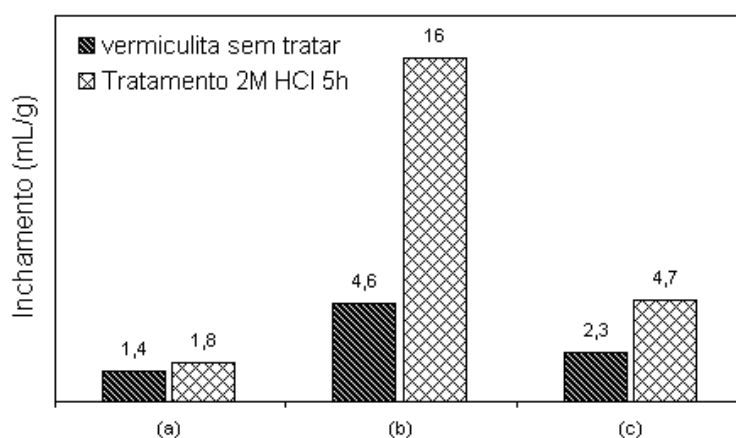


Figura 3. (a) Inchamento em água após o tratamento ácido; (b) Volume de sedimento após 24 horas da delaminação mecânica; (c) Inchamento em água após delaminação mecânica e secagem de amostras de vermiculita tratadas.

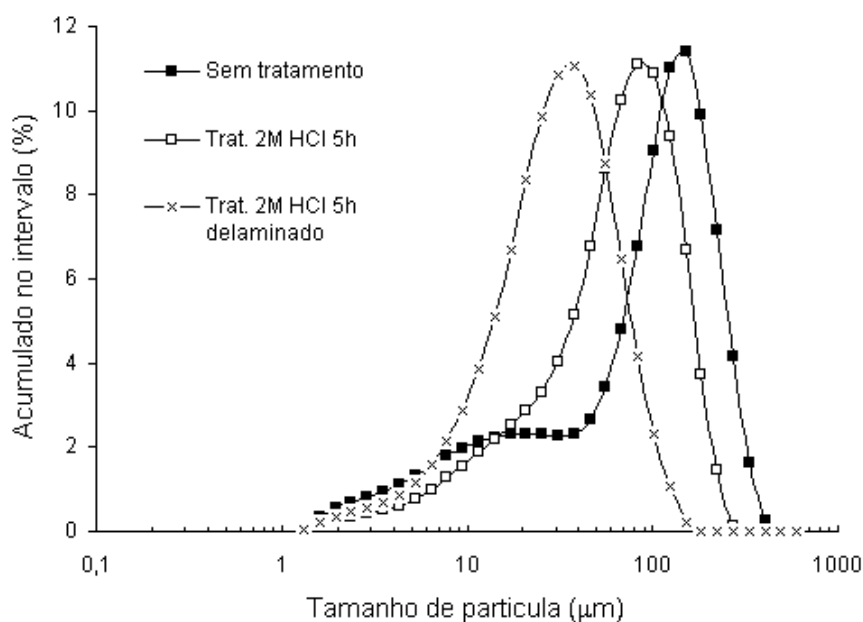


Figura 4. Comparação da distribuição do tamanho de partículas das amostras tratadas acidamente por 5 horas antes e após a delaminação mecânica.

Na figura 4 pode-se observar uma diminuição considerável no tamanho médio de partículas devido ao tratamento ácido e à delaminação mecânica. A argila sem tratamento apresenta um diâmetro médio de partícula ($D_{[4,3]}$) de 101,75 μm. Já a amostra submetida ao tratamento com solução 2M de HCl por 5 horas apresenta um

$D_{[4,3]}$ de 77,50 μm . Após a delaminação mecânica o $D_{[4,3]}$ apresenta o valor de 32,94 μm . As mudanças observadas nas curvas de distribuição granulométrica podem ser atribuídas à desaglomeração das partículas de vermiculita, a qual tem como uma de suas causas a diminuição da carga das camadas do argilomineral produzida pelo tratamento ácido.

CONCLUSÕES

O tratamento com soluções 2M de ácido clorídrico gera poucas alterações no inchamento em água da vermiculita estudada. No entanto, o tratamento ácido produz importantes quedas na CTC conforme aumenta o tempo de tratamento. Após a delaminação mecânica, as amostras tratadas acidamente apresentaram altos valores de inchamento. Contudo, após a secagem, não foi possível atingir valores de inchamento semelhantes aos obtidos após delaminação mecânica (sem secagem). Foi observada também uma diminuição considerável no tamanho médio das partículas após o tratamento ácido e a delaminação mecânica. Estes resultados indicam a possibilidade de utilizar o método de ativação ácida para a desaglomeração de vermiculita, no sentido da produção de altos valores de inchamento, aumentando as presentes possibilidades de uso industrial desse argilomineral.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo apoio à CAPES , à Eucatex Química e Mineral Ltda. pelo fornecimento das amostras e ao Prof. Roberto Guardani do Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) da EPUSP por disponibilizar o granulômetro a difração laser para uso neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Elsevier, 2006.

- 2 VIEIRA-COELHO, A. C.; SOUZA-SANTOS, P. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
- 3 MADEJOVÁ, J. et al. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 54, n. 10, p. 1397-1406, 1998.
- 4 KOMADEL, P. et al. Dissolution of hectorite in inorganic acids **Clays and Clay Minerals**, v. 44, p. 228-236, 1996.
- 5 VICENTE, M. A.; LOPEZ-GONZÁLEZ, J. D.; BAÑARES-MUNOZ, M. A. Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponite **Microporous Materials**, v. 14, p. 251-264, 1995.
- 6 VICENTE, M. A.; LOPEZ-GONZÁLEZ, J. D.; BAÑARES-MUNOZ, M. A. Influence of the free silica generated during acid activation of a sepiolite on the adsorbent and textural properties of the resulting solids. **Journal of material chemistry**, v. 5, p. 127-132, 1995.
- 7 SUQUET, H. et al. Preparation of porous material by chemical activation of the Ilano vermiculite. **Clay Minerals**, v. 26, p. 49-60, 1991.
- 8 TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v. 53, p. 73-197, 2006.
- 9 POTTER, M. J. **Vermiculite. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**: 186-187 p. 2008.
- 10 MARTINS, J. **Processo aperfeiçoado de hidrofobização de vermiculita expandida**. BR, PI 900405: 25 p. 1991.
- 11 PINTO, C. H. C. **Vermiculita Hidrofobizada como agente adsorvente de óleo em águas**. 1994. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Química Universidade Federal do Rio Grande de Norte
- 12 BRIGATTI, M. F. et al. Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. **Applied Clay Science**, v. 28, p. 1-8, 2005.
- 13 CHUI, Q. S. H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorveroda de metais. **Eng. sanit. ambient.**, v. 10, p. 58-63, 2005.
- 14 FRANÇA, S.; LUZ, A. **Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Recife, Pernambuco. 2002.

- 15 SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**, p. 167–174, 2007.
- 16 ZHENG, Y. et al. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1691–1698, 2007.
- 17 VIEIRA, E. V. Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo. **Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia - CETEM**, p. 62-79, 2004.
- 18 SUQUET, H. et al. Catalytic properties of two pre-cracking matrices: a leached vermiculite and a Al-pillared saponite. **Applied Clay Science**, v. 8, p. 349-364, 1994.
- 19 TEMUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K. J. D. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 187-195, 2003.
- 20 OSMAN, M. A. Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 3007–3013, 2006.
- 21 SHAO, W.; WANG, Q. Partial Exfoliation and Layer Expansion of Vermiculite Layer in Solid State by Solid State Shear Milling (S3M) Method. **Journal of applied polymer science** v. 101, p. 1806-1809, 2006.
- 22 TJONG, S. C.; MENG, Y. Z.; HAY, A. S. Novel Preparation and Properties of Polypropylene-Vermiculite Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 44-51, 2002.
- 23 UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Rochas & Minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.
- 24 HENNIES, W. T.; STELLIN JUNIOR, A. **A jazida de vermiculita de Paulistana, Estado do Piauí**. Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia. Recife. 4: 1796–1804. p. 1978.
- 25 MARCOS, C.; ARANGO, Y. C.; RODRIGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 368-378 2009.
- 26 FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals II. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **American Mineralogist**, v. 38, p. 994-1006, 1953.

MODIFICATION OF VERMICULITE FOR INDUSTRIAL USES

ABSTRACT

Brazil produces almost 5% of world production of vermiculite. This production, however, does not reflect the real potential of the country, which has excellent reserves of this product. Recently, several studies have been focused on modification of the properties of vermiculite through various chemical and physical treatments to industrial use. The objective of this work was to study the effect of treatment with 2M aqueous solutions of hydrochloric acid at room temperature, using treatment times of 2 to 10 hours on the cation exchange capacity, swelling of the Foster and size distribution of particles of vermiculite from the state of Piauí. The treatments employed resulted in the reduction of the cation exchange capacity, high rates of swelling after mechanical delamination, reduction of particle size, and consequent increase in specific surface area, making vermiculite a good choice for use as adsorbent material, catalyst or as filler in polymer composites.

Key-words: acid treatment , vermiculite, acid activation