

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE VERMICULITA DA JAZIDA DE QUEIMADA NOVA-PI

R. A. L. Soares ^a, A. S. do N. M. Teixeira ^b, R. A. O. Silva ^c, A. S. Brandim ^d, P.R.S. Teixeira ^e

Programa de Pesquisa e Extensão

^{a,b,c,d} Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI

^e Universidade Federal do Piauí – UFPI

^a Praça da Liberdade, 1597, Centro, Teresina – PI, CEP: 64001-400

^a e-mail: robertoarruda@ifpi.edu.br

RESUMO

A argila vermiculita é um alumino-silicato básico hidratado de magnésio, ferro e alumínio do grupo das micas. Tem alta porosidade e baixa densidade. Considerando a importância da caracterização dos diferentes tipos de argila, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar físico-quimicamente as propriedades vermiculita encontrada na cidade de cidade de Queimada Nova do estado do Piauí. A Vermiculita foi caracterizada através dos testes de: granulometria, análise química, MEV, EDX, DRX, análise térmica gravimétrica (TGA), Capacidade de troca catiônica (CTC), mössbauer. Os raios X da vermiculita mostram cinco possíveis fases. A composição química mostrou os óxidos característicos de uma argila vermiculita. A Capacidade de troca catiônica (CTC), mössbauer determinaram as quantidades relativas de Fe(II) e Fe(III) nas folhas tetraédricas e octaédricas, além de uma curva de pH do mineral. Dessa forma, os processos foram eficientes na determinação e caracterização da argila vermiculita, sendo assim eficiente na caracterização de outros argilominerais.

Palavras-chave: argila, vermiculita, caracterizações

INTRODUÇÃO

Argilas são silicatos hidratados de Al, Fe e Mg cristalinos chamados de argilominerais. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Formam estruturas em camadas, constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal. Grande parte dos argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e com elas podem desempenhar diversas aplicações ^(1,2).

A maioria dos argilominerais possui uma estrutura na qual os átomos de silício e alumínio se dispõem em forma de tetraedros e octaedros, respectivamente, arranjados em lâminas. Por isso, pertencem ao grupo dos filosilicatos ⁽³⁾. Apresenta estrutura cristalina micácea, lamelar com clivagem basal e contém cátions tocáveis em posições interlamelares. A estrutura cristalina comporta uma camada de molécula de água. A saída desta água por aquecimento rápido a uma temperatura elevada (até 1.100 °C) provoca a esfoliação das palhetas. Tal processo denominado de expansão ou esfoliação pode provocar um aumento de até 30 vezes o volume original, ainda que o minério normalmente lavrado expanda em média de 8 a 12 vezes ⁽⁴⁾.

A vermiculita possui uma estrutura lamelar geralmente trioctaédrica do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos, e de Fe^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas. A carga negativa da camada que surge dessas substituições são compensadas por cátions hidratados interlamelares que são livremente organizados e facilmente trocados ⁽⁵⁾.

A vermiculita apresenta certas propriedades características, dentre as quais uma capacidade de troca iônica elevada, aptidão em formar complexos com substâncias orgânicas, uma distância variável entre as camadas da rede cristalina segundo a altura do cátion permutável. No seu estado natural, a vermiculita é fisicamente semelhante a outras micas, excetuando-se a propriedade de expansão. O produto expandido é de baixa condutividade térmica, acústica e elétrica, não se decompõe nem se deteriora, não é prejudicial à saúde, é inodoro, pode absorver até cinco vezes o seu peso em água, é lubrificante e tem características necessárias aos materiais filtrantes ⁽⁶⁾. Com a sua possibilidade de ser modificada quimicamente, a argila permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural ⁽⁷⁾.

O silicato complexo que constitui a vermiculita tem sido analisado para melhor conhecimento de suas características. Sua composição química é muito constante nas diversas ocorrências, as diferenças estão na análise do concentrado, pois normalmente há inclusões de outros minerais. A vermiculita é resultado de alteração hidrotermal e alteração supergênica das rochas ultrabásicas ricas em piroxênios, anfibólios e olivinas. No Brasil ocorrem grandes jazidas nos estados de Goiás, Bahia, Paraná e Piauí⁽⁶⁾. A jazida de Vermiculita em estudo fica localizada na comunidade Massapé, na cidade de Queimada Nova, no sudeste do estado do Piauí⁽⁸⁾.

Seguindo o trabalho de Gopinath *et al.*, 2003, relativo à jazida em Queimada Nova, acredita-se que os dados referentes a caracterização físico-química da vermiculita, produzirão informações valiosas para outros pesquisadores nas mais diversas áreas de estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Vermiculita foi fracionada na sua forma natural passando através de peneiras de malhas 4, 8 e 30 mesh conforme granulometria mostrada na Tabela 01.

Tabela 01. Fracionamento da vermiculita natural.

| <i>Fração (mesh)</i> | <i>Diâmetro (mm)</i> | <i>Massa (kg)</i> | <i>Retido (%)</i> |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| >4 | 4,75 | 0,121 | 0,83 |
| 8> Φ <4 | 2,36 | 0,897 | 6,17 |
| 30> Φ <8 | 0,60 | 6,594 | 45,34 |
| Φ <30 | 0,60 | 6,931 | 47,66 |
| Total | | 14,543 | 100,00 |

As frações maiores retidas nas malhas 4 e 8 foram moídas para reduzir sua granulometria e misturadas com as frações menores. Em seguida as frações juntas foram passadas em peneira 200 mesh (75 μ m).

As micrografias e as análises de EDX foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (XL30 PHILIPS), onde o MEV foi utilizado para visualizar as lamelas da

Vermiculita e as formas das partículas, e as análises de EDX mostram os principais elementos constituintes a fim de guiar as análises químicas.

As análises químicas foram feitas por Espectroscopia Plasma Acoplado indutivamente – ICP-OES (Optical Emission Spectrometer) modelo Optima 4300 DV da PERKIN ELMER.

Para a preparação da amostra, utilizou-se 0,150 g do material (vermiculita) em peneira 200 mesh e colocou-se em cadinho de teflon. Adicionou-se 3 mL de água régia e 3 mL de HF. Fechou-se a tampa do cadinho e o colocou em um forno cerâmico a uma temperatura de 120 °C por 5 horas para completa digestão. Resfriou-se a temperatura ambiente e o conteúdo foi diluído para 30 mL.

Para as análises termogravimétricas, utilizou-se aproximadamente 10 mg de Vermiculita que foram aquecidas à razão de 10 °C/min, de 30 a 1100 °C durante 2 horas (aparelho PERKIN ELMER com detector Shimadzu TGA-50H).

Utilizou-se 50 mL de uma solução de cloreto de sódio 0,1 M, a qual foram adicionados 0,1 g de vermiculita < 200 mesh a cada 24 horas, cujo pH foi medido após 24 horas de sua adição.

Adicionou-se 2g de vermiculita (< 200 mesh) tratadas previamente com em solução tampão pH 5 de acetato de sódio e ácido acético para eliminar os carbonatos, e foram adicionados à 50 mL de uma solução de acetato de amônio 20% com agitação por 60 minutos a temperatura ambiente para torná-la saturada com o cátion NH_4^+ . Em seguida o teor de amônio fixado foi determinado em um aparelho de micro-kjedal TECNAL TE-036/1 onde 0,102g de vermiculita foi adicionada ao frasco de destilação juntamente com MgO em excesso. O amônio liberado foi adsorvido em ácido bórico a 2% e titulado com 6,2 mL de ácido sulfúrico 0,01 N ($f=0,9955$) e verde de bromocresol como indicador.

O ácido bórico é muito fraco pelo qual o borato de amônio formado é hidrolisado, podendo ser uma titulação de NH_4OH pelo H_2SO_4 ⁽³⁾.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos a 21°C, com uma fonte de Co^{59} numa matriz de Rh de 15mCi, sendo os valores obtidos referentes ao $\alpha\text{-Fe}$, no equipamento de modelo MR-351. Para os ajustes dos espectros foi utilizado o programa NORMOS.

As análises de Raios X (DRX) foram realizadas em Difrátômetro de pó da marca Philips. Foi usada radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com tubo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 01 A e B do MEV serviram para visualizar as lamelas da vermiculita e as formas das partículas em 1200x, e 9600x respectivamente, mostrando a textura da vermiculita.

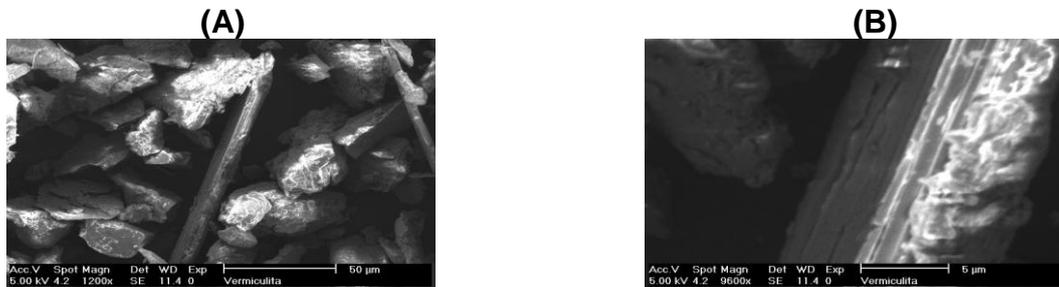


Figura 01. Micrografia eletrônica de varredura da vermiculita natural: a) 1200x, e b) 9600x.

As análises de EDX representadas na Figura 02 mostram qualitativamente a composição dos principais elementos químicos (O, Si, Mg, Al, Ca, Fe, Na, K, Ba e Ti) presentes na vermiculita.

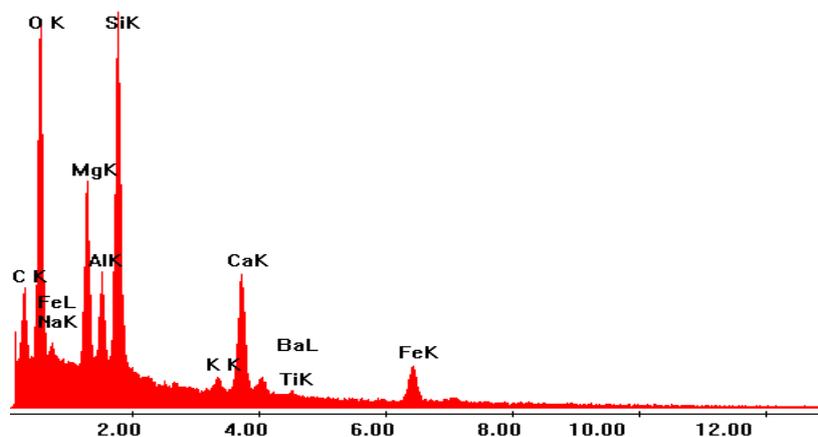


Figura 02. Espectro de Energia Dispersiva de Raios x (EDX) da Vermiculita.

Na análise química verificou-se os teores e os principais óxidos presentes na vermiculita como mostra a Tabela 02 representada abaixo:

Tabela 02. Principais óxidos presentes na vermiculita.

| Óxidos | Porcentagem (%) |
|--------------------------------|-----------------|
| SiO ₂ | 32,26 |
| MgO | 15,52 |
| CaO | 5,40 |
| Al ₂ O ₃ | 5,31 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,55 |
| K ₂ O | 1,47 |
| TiO ₂ | 1,17 |
| PO ₄ | 1,04 |
| FeO | 0,64 |
| Na ₂ O | 0,19 |
| BaO | 0,17. |

A curva diferencial da análise termogravimétrica (DTG) da vermiculita natural, com carbonato, apresentou 4 eventos mostrados a seguir com as respectivas perdas de massa: 59°C (9,66%), 360°C (1,18%), 707°C (0,43%) e 929°C (3,18%), totalizando uma perda de massa de 14,45% conforme mostrado na Figura 03.

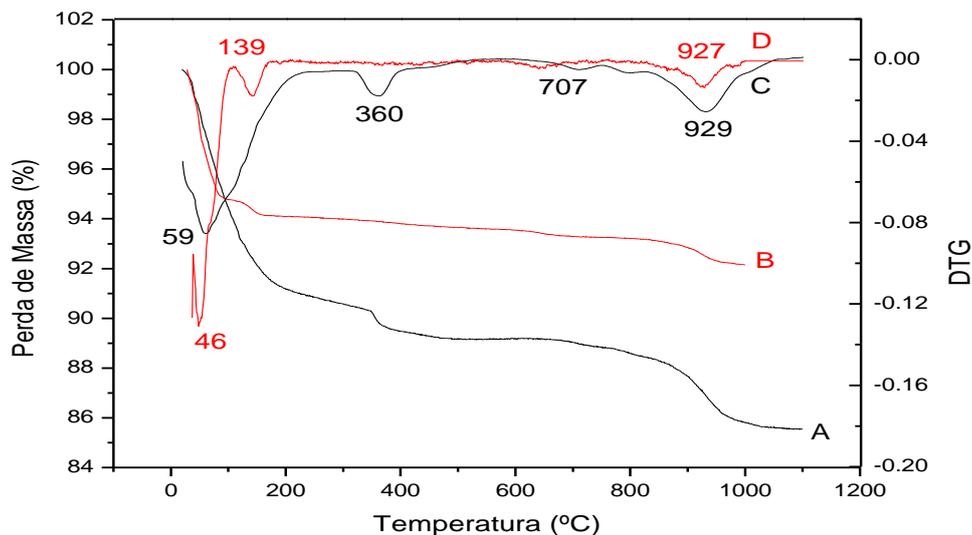


Figura 03. Análise termogravimétrica da vermiculita: A) DTG da argila natural com CaCO₃, B) DTG da argila tratada sem CaCO₃ C) DTG da argila natural com CaCO₃ e D) DTG da argila tratada sem CaCO₃.

Nas análises com o intuito de verificar o pH da vermiculita, constatou-se que a medida que se aumenta a quantidade em gramas dessa argila, verifica-se o aumento pH, onde o mesmo torna-se cada vez mais básico conforme mostrado na Figura 04.

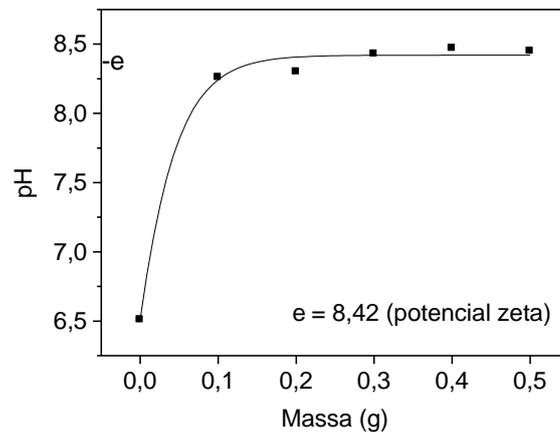


Figura 04. Curva de pH da vermiculita

O valor da Capacidade de Troca Catiônica foi calculado em 122 meq por 100 g de vermiculita. Este valor está na faixa do valor esperado de 100-200 meq para a vermiculita⁽³⁾.

Os resultados de mössbauer expostos na Figura 05 e na Tabela 03 mostraram a existência de ferro tetraédrico e octaédrico e a proporção entre eles, que podem servir de base para a formação da fórmula iônica da Vermiculita, mostrando as quantidades relativas de Fe (III) e Fe (II) nas folhas tetraédricas e octaédricas, que substituíram o Si e o Mg respectivamente. Como a vermiculita aqui apresentada é composta de várias fases não é possível estabelecer a fórmula iônica da mesma.

Tabela 03. Espectroscopia Mössbauer da vermiculita natural.

| <i>Amostra</i> | <i>IS</i> | <i>Quadro-polar</i> | <i>Sítio</i> | <i>NOX (Fe)</i> | <i>% Fe</i> |
|--------------------|-----------|---------------------|--------------|-----------------|-------------|
| < 200 mesh (25 °C) | 0,331 | 0,9492 | Tetra | 3+ | 88,47 |
| | 0,970 | 2,7798 | Octa | 2+ | 11,53 |

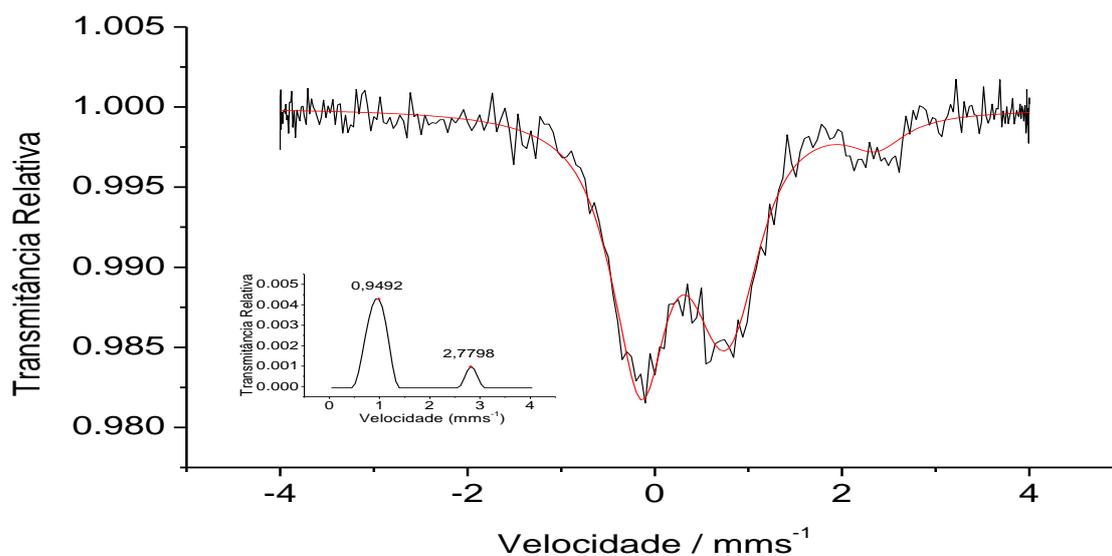


Figura 4. Espectro de Mössbauer da vermiculita natural e desdobramento quadropolar.

O difratograma de raios X da Figura 06 mostra cinco fases sendo a vermiculita a principal, onde também foi detectado o carbonato de cálcio, identificado também pela análise termogravimétrica. A composição das fases encontradas no mineral em estudo são: 56,5% de vermiculita (*), 18,5% de carbonato de cálcio (o), 13,5% de riquiterita férrica (-), 8,5% de tremolita (x) e 3,1% de riquiterita (+). Na Figura 06 os símbolos indicam os picos mais intensos de cada fase.

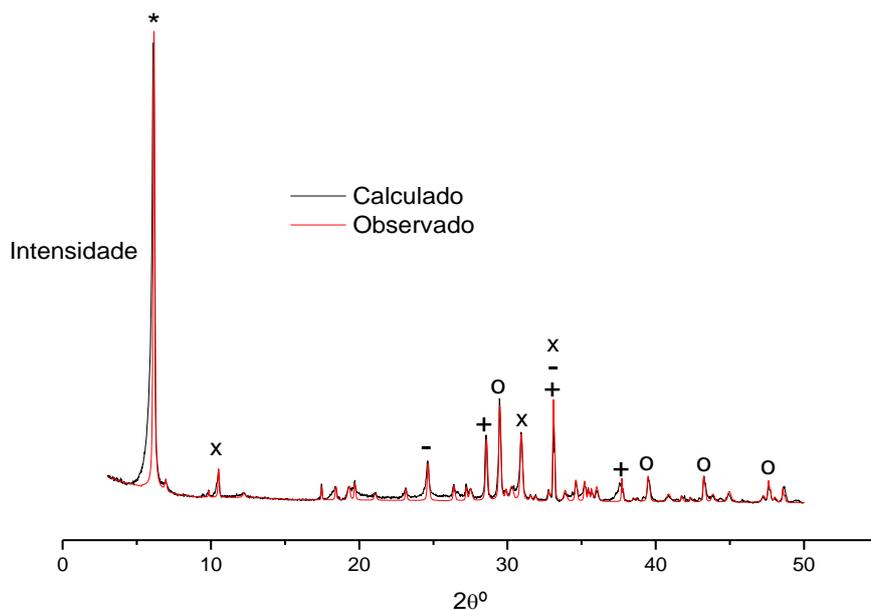


Figura 06. Difratoograma de Raios X observado e calculado da vermiculita natural.

CONCLUSÃO

Nesta primeira parte de caracterização da Vermiculita Natural, um passo importante foi a revelação da contaminação com carbonatos, que são considerados como matéria orgânica, o qual foram eliminados.

Os percentuais de todas as espécies químicas presentes na argila puderam ser estabelecidos através de EDX.

O Valor do ferro foi desdobrado em 3,18 e 0,4 1% para representar os respectivos percentuais de 88,47 e 11,53 % obtidos no espectro de Mössbauer mostrado na Tabela 03. Esta divisão é importante na formação da fórmula iônica da vermiculita para mostrar que parte do ferro está na camada tetraédrica substituindo o silício e a outra parte está na camada octaédrica substituindo o magnésio.

A micrografia da Figura 01 mostra uma textura bem definida da vermiculita e a curva termogravimétrica da Figura 03 mostra que é possível eliminar o carbonato do mineral em estudo com o tratamento de uma solução tampão de acético com pH 5.

REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V., Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, volume 48, nº 308, p. 178-182, 2002.
- (2) COELHO, A. C. V.; SANTOS P. S., SANTOS, H. S., Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. *Química Nova*, volume 30, nº 5, p.1282-1294, 2007.
- (3) GOMES F., *Argilas: O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gubenkian, Lisboa, 1986.
- (4) SANTOS, P. S.; *Tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blucher, 1ª ed., São Paulo, 1975.
- (5) ALMEIDA, R. K. S. *Híbridos Inorgânico-Orgânicos de Vermiculita e Aminas Alifáticas Cíclicas e Acíclicas - Adsorção e Calorimetria*. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2008.
- (6) PARENTE, R. C. *Geologia da vermiculita: principais depósitos minerais do Brasil*. DNPM-CPRM, volume 04, p. 621-627, 1997.
- (7) NETO, E. T.; NETO A. A. T., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, volume 32, nº 3, p. 2009.
- (8) GOPINATH, P. *et al.*, *Geologia*, volume 1, p. 85-94, 2003

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF VERMICULITA QUARRY OF NEW BURNT-PI

ABSTRACT

The clay vermiculite is a hydrated basic aluminosilicate, magnesium, iron and aluminum of the mica group. It has high porosity and low density. Considering the importance of the characterization of different types of clay, the present work aims to characterize physico-chemically vermiculite found in the city Burn City New the state of Piauí. The Vermiculite was characterized by the following tests: particle size, chemical analysis, SEM, EDX, XRD, thermal gravimetric analysis (TGA), cation

exchange capacity (CEC), Mossbauer. X-rays of vermiculite shows five possible phases. The chemical composition of the oxides showed characteristic of a vermiculite clay. The cation exchange capacity (CEC), Mossbauer determined the relative amounts of Fe(II) and Fe(III) in tetrahedral and octahedral sheets, and a pH of the mineral. Thus the processes were efficient in the determination and characterization of vermiculite clay, so efficient in the characterization of other clay minerals.

Keywords: Clay, Vermiculite, Characterizations