

CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA NATURAL, EXPANDIDA POR MÉTODO INDIRETO E POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS

F. M. N. Silva^{1*}, E. L. da Silva¹, I. F. dos Anjos², G. Fontgalland², M. G. F.
Rodrigues¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de
Novos Materiais, 55 83 2101-1488, Brasil

*fabymedeirosquimica@hotmail.com

²Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Engenharia Elétrica e
Informática, Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica, 55 83 2101-1049, Brasil

RESUMO

A Vermiculita tem a sua estrutura composta por superfícies lamelares de silicatos, intercaladas com camadas de água. Quando ocorre expansão da argila a água intra lamelar é retirada. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos causados pelos métodos de aquecimento distintos, convencional (chama indireta) e energia de micro-ondas, na expansão da vermiculita. As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, tais como, Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Termogravimétrica (TG). Foi possível observar que o método de expansão mediante a técnica de energia de micro-ondas é viável, entretanto o fator de expansão foi abaixo dos métodos convencionais avaliados neste trabalho.

Palavras-chave: Vermiculita, expansão térmica, energia de micro-ondas, caracterização.

INTRODUÇÃO

Os argilominerais têm importância comercial significativa por apresentarem baixo custo e acesso relativamente fácil. Várias áreas da indústria têm aumentado o interesse em minerais de argila Caulinita, Vermiculita e Montmorilonita ⁽¹⁻³⁾.

A Vermiculita existe em abundância no Brasil, com reservas em vários estados do Brasil, tais como Piauí, Goiás, Paraíba e Bahia. A Vermiculita é uma argila pertencente à família dos aluminossilicatos 2:1, são constituídas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio, e pode ser formada pela alteração da biotita ⁽⁴⁾. A sua fórmula estrutural pode ser representada por: $Mg,Ca0.7Mg,Fe,Al6.0[Al,Si_8O_{20}]OH4.8H_2O$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis. A maioria dos cátions interlamelares da vermiculita são hidratados e facilmente trocáveis por outros cátions em soluções de eletrólitos concentrados ⁽⁵⁾, sob temperaturas e condições normais de umidade ⁽⁶⁾.

A argila Vermiculita em sua forma bruta ou quando esfoliada (expandida) é geralmente utilizada em produtos de construção, agricultura, horticultura, como isolantes acústicos e térmicos, adsorventes na remoção de metais pesados ^(7,8) e outras aplicações ⁽⁹⁾. Embora a vermiculita seja comercializada na sua forma natural, a sua utilização se faz, na maioria das vezes, na forma expandida. Na forma natural, a vermiculita é utilizada na fabricação de placas de isolantes em recobrimento de paredes e outros usos limitados. Quando a vermiculita é fortemente aquecida a uma temperatura elevada ($\approx 1000^\circ C$) durante um curto período de tempo, a água situada entre as camadas é rapidamente convertida em vapor, exercendo um efeito perturbador sobre a estrutura ^(10,11). A esfoliação térmica é tradicionalmente realizada utilizando fornos de gás, que consomem 600-1000 kWh de energia para esfoliar uma tonelada de matérias-primas. Cerca de 600 mil toneladas de vermiculita são esfoliadas anualmente em um número estimado de 300 a 400 fornos localizados em todo o mundo ^(12,13). Como consequência, um material esfoliado termicamente altamente poroso é formado. Todos esses fornos apresentam uma baixa eficiência, resultando em perda de material e por conseguinte, poluição ambiental devido ao descarte do rejeito (ganga) resultante do processamento.

A demanda por processos mais eficientes em termos de consumo de energia, mais flexíveis em termos de características operacionais torna-se cada vez mais crescente e uma tecnologia que tem o potencial para obter esses benefícios é o aquecimento por micro-ondas ⁽¹⁴⁾.

As microondas são uma forma de energia eletromagnética com campos elétricos e magnéticos associados ^(15,16). Os materiais que absorvem a radiação de microondas são dielétricos e contêm dipolos. O ponto de vista básico é que a irradiação de microondas induz partículas carregadas para migrar ou girar o que resulta em polarização de partículas polares. O desfasamento entre esta polarização e rápidas inversões do campo de microondas origina fricção entre as moléculas e gera calor ⁽¹⁷⁾. O aquecimento volumétrico, devido à penetração de microondas, melhora a eficiência e reduz os tempos de processo, tornando-se uma atraente fonte de energia térmica⁽¹⁸⁾.

Através de um processo de tratamento por microondas da Vermiculita, espera-se obter um material com características de adsorção eficaz a ser utilizado em diversas áreas como exemplo na separação e limpeza de águas contaminadas por óleo e com a possibilidade de reutilização após um processo de dessorção, ou seja, retirada do óleo adsorvido pela vermiculita. Uma outra característica importante deve-se ao fato da vermiculita ser um material natural, o que torna o processo de tratamento ecologicamente correto e sem riscos ao meio ambiente, além de economicamente viável.

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos dos tratamentos: térmico (1000°C) convencional (chama indireta) e o tratamento por energia microondas sobre a estrutura e expansão da Vermiculita.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila Vermiculita utilizada neste trabalho é oriunda do município de Santa Luzia na Paraíba.

Expansão Térmica (processo de chama indireta)

A Vermiculita expandida termicamente foi obtida pelo método da chama indireta (superfície aquecida). No processo da chama indireta o material entra em contato com uma chapa metálica previamente aquecida por maçarico (até 1000°C), e quando a vermiculita natural (bruta) toca essa chapa metálica aquecida, ocorre à expansão do material.

Expansão por microondas

A potência utilizada nos ensaios foi de 700W com o uso de um forno de microondas doméstico. Para a realização dos estudos da expansão da Vermiculita natural por meio de microondas, foi utilizado um aparelho da marca Consul, modelo CNNM18, durante 4 minutos. Nenhuma modificação foi realizada no forno, excetuando-se apenas a retirada do motor de acionamento do prato giratório. Durante a realização dos testes de expansão por microondas não foi realizada nenhuma preparação prévia das amostras. Este procedimento foi realizado para simular as condições de processamento industrial, em que o material bruto é colocado diretamente no sistema de expansão.

Após os procedimentos (Expansão Térmica (processo de chama indireta) e Expansão por microondas) a argila Vermiculita expandida foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 mesh (abertura 0,005 mm).

Caracterização

Difração de raios X (DRX)

As amostras foram trituradas e analisadas pelo método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD 6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho de passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1s, com velocidade de varredura de 2° (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5° a 50°.

Análise termogravimétrica (TG)

Para a análise termogravimétrica foi utilizada uma balança termogravimétrica Shimadzu TG/DTA 60H em atmosfera de nitrogênio com fluxo

de 100 ml/min. A faixa de temperatura foi de 30 – 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, foi analisado aproximadamente 3 mg de cada amostra que foram depositados em cadinhos de alumínio.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV dos argilominerais foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras foram dissolvidas em acetona e dispostas em uma pequena quantidade em um porta amostra de alumínio e receberam um pré-tratamento que consiste em uma pulverização (nanométrica) com ouro, para uma melhor condução de elétrons.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X (DRX)

Nas Figuras: 1, 2 (a, b) estão apresentados os difratogramas das argilas Vermiculita: natural, expandida termicamente e expandida por microondas.

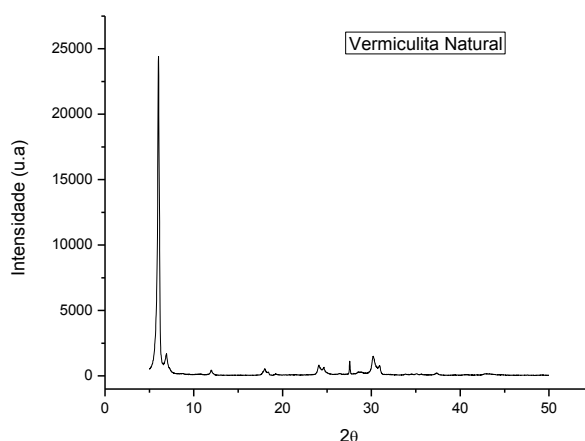


Figura 1. Difratograma da argila Vermiculita natural.

Observa-se o resultado do difratograma (Figura 1) para a argila Vermiculita natural. O pico de difração característico da vermiculita natural pode ser encontrado em $2\theta=6,15^\circ$ atribuído ao plano 002, mostrando o espaçamento característico basal de $d=1,438$ nm. Este valor corrobora com os valores pesquisados na literatura para a vermiculita, sendo os demais picos também característicos desse argilomineral, o qual possui uma sequência de lamelas regulares e bem organizadas ⁽¹⁹⁾.

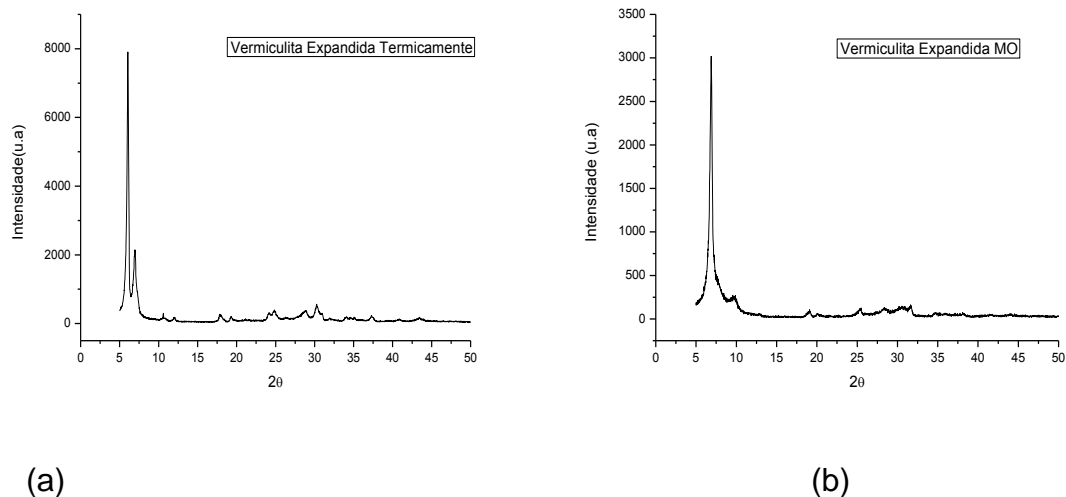


Figura 2. Difratogramas das argilas Vermiculita: (a) Expandida Termicamente e (b) Expandida por energia de microondas (MO).

A partir das Figuras 2a e 2b, observa-se os difratogramas das argilas Vermiculita: Expandida Termicamente e Expandida por energia de microondas. Verifica-se que as intensidades das reflexões de ambas as amostras expandidas foram reduzidas, indicando a diminuição da cristalinidade após aquecimento.

O pico de difração característico da Vermiculita expandida termicamente (a) pode ser encontrado em $2\theta=6,03^\circ$ e $7,07^\circ$ (plano 002) característicos da vermiculita, comprovando que mesmo após o aquecimento houve a manutenção da estrutura, e com o aumento da temperatura a partir da temperatura ambiente até 1000°C . A vermiculita apresentou um deslocamento progressivo das reflexões para valores mais elevados de 2θ e uma diminuição da sua intensidade ⁽²⁰⁾.

O pico de difração característico da Vermiculita expandida por energia de microondas pode ser encontrado em $2\theta=6,89^\circ$ atribuído ao plano 002, estes picos menores de vermiculita observados caracterizam que a expansão por microondas embora tenha ocorrido, ainda não foi eficiente, como a expansão da amostra de Vermiculita expandida termicamente. Isto se deve a inadequação do forno utilizado, o qual não se destina a esse tipo de uso, aliado à sua baixa potência. Embora não tenha sido obtida uma expansão nos níveis da amostra de Vermiculita expandida termicamente o experimento foi satisfatório, pois se comprovou a possibilidade de expansão de Vermiculita por microondas.

Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 3 apresenta as curvas de análise termogravimétrica e de suas derivadas para a Vermiculita natural. Essa análise tem como objetivo verificar a temperatura de degradação desses materiais e as possíveis modificações estruturais ocorridas devido ao aquecimento.

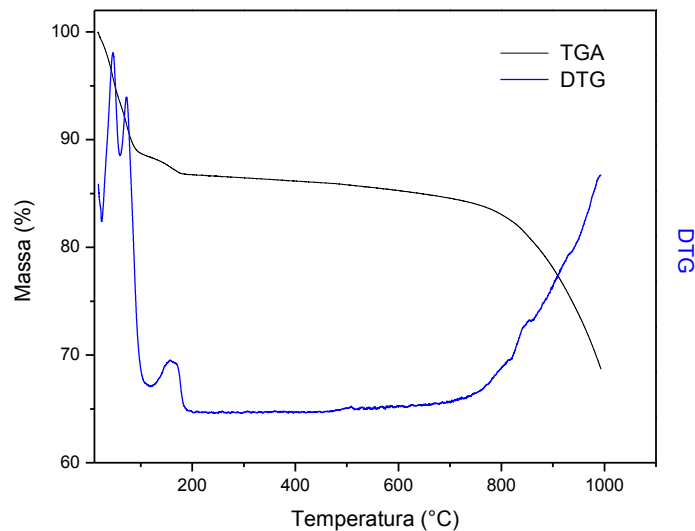


Figura 3. Curvas de TGA e DTGA da Vermiculita natural.

Quando se aquece o mineral até a temperatura de 150° C se remove apenas a água responsável pela umidade. Na faixa de temperatura que vai de 150 até 250° C elimina-se a água quimicamente ligada à argila. Finalmente, na faixa de temperatura entre 250 e 1000° C ocorre o processo de remoção da água ligada à estrutura do mineral e, também, o processo de desidroxilação da vermiculita, considerados irreversíveis.

De acordo com os resultados da análise TG (Figura 3), a Vermiculita natural apresenta dois picos de temperatura nas faixas entre 35 e 115°C e entre 160 e 200°C, relacionados ao desprendimento de moléculas de água localizadas nas camadas entre as folhas de silicato, somadas àquelas adsorvidas na superfície do material (umidade). As perdas de massa, podem ser explicadas como: (i) A primeira perda pode ser atribuída à água adsorvida na superfície da argila, e que é eliminada logo no início; (ii) A segunda perda pode ser referente à ligação das moléculas de água interlamelar, águas de hidratação; (iii) E a terceira

perda em aproximadamente 845°C, a qual pode estar associada ao processo de desidroxilação ⁽²¹⁾.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos a partir da microscopia de varredura das amostras argilas Vermiculitas: natural, expandida termicamente (1000°C) e por energia de microondas estão apresentadas nas Figuras: 4(a, b), 5(a, b), 6(a, b).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é muito importante para o estudo morfológico da textura das superfícies dos materiais. Essa técnica é indicada para o estudo das formas dos cristais individuais dos argilominerais, pois permite o exame da textura com grande ampliações das superfícies irregulares dos argilominerais ⁽²²⁻²⁴⁾.

Por meio da micrografia da Vermiculita natural (Figuras 4a, b) é possível observar uma morfologia em placas sobrepostas, típica de filossilicatos, com estrutura compacta disposta em blocos de formas irregulares ^(19,24), considerando magnitudes de 1000x e 2000x.

As micrografias das argilas Vermiculita: expandida termicamente (Figuras 5 a, b) a 1000°C e expandida por microondas (Figuras 6 a, b), mostram lamelas irregulares de diferentes tamanhos e presença de agregados não uniformes. É possível verificar que as amostras apresentaram morfologias diferentes. A argila Vermiculita expandida por microondas apresentou-se mais esfoliada.

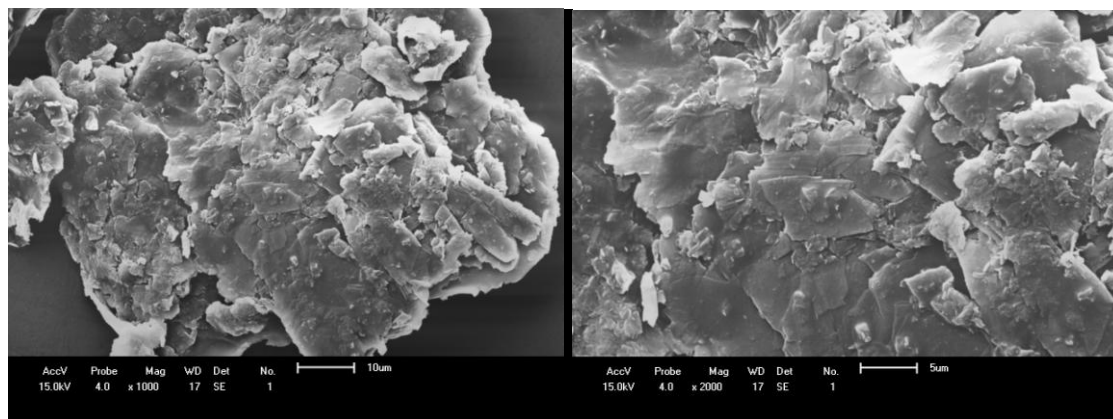


Figura 4. Micrografias da argila Vermiculita natural (a) considerando a magnitude de 1000x e (b) considerando a magnitude de 2000x.

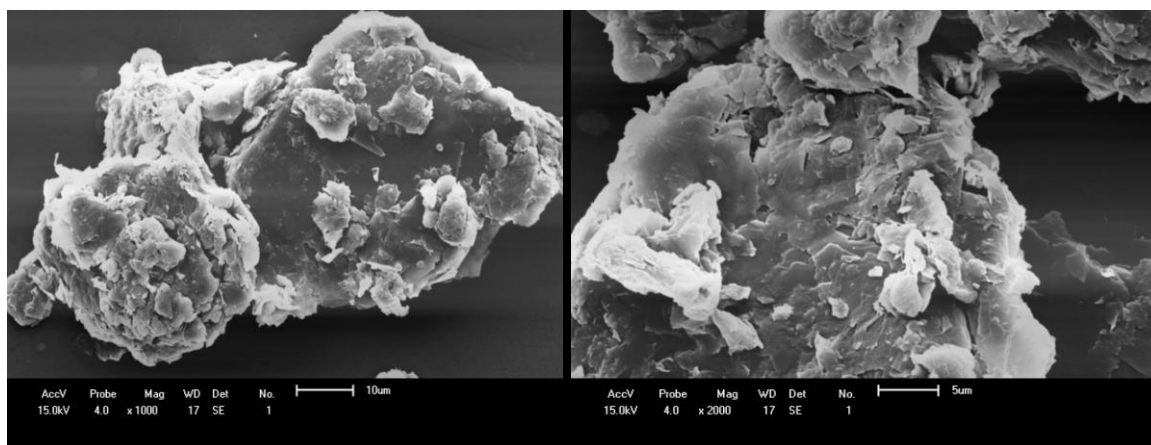


Figura 5. Micrografias da argila Vermiculita expandida termicamente (a) considerando a magnitude de 1000x e (b) considerando a magnitude de 2000x.

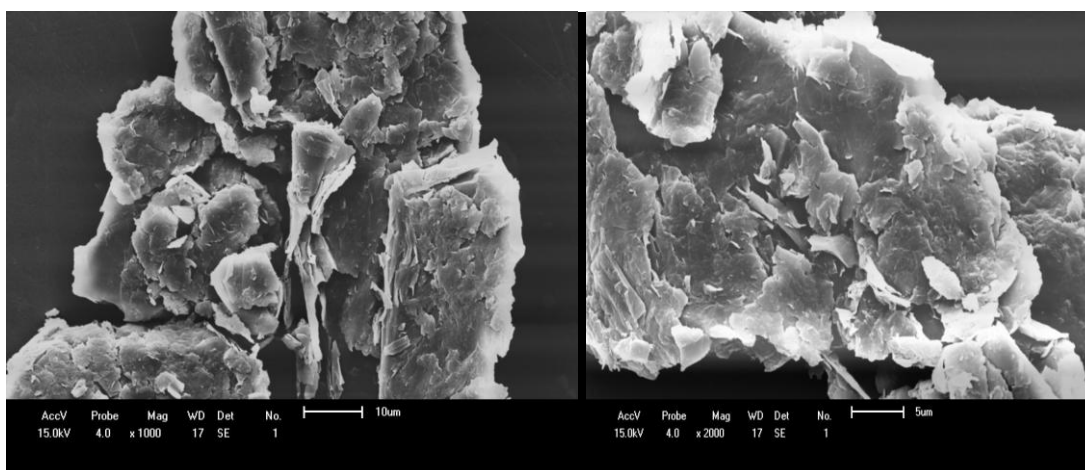


Figura 6. Micrografias da argila Vermiculita expandida por microondas (a) considerando a magnitude de 1000x e (b) considerando a magnitude de 2000x.

CONCLUSÕES

É possível concluir que há diferença entre os tratamentos: expansão térmica e expansão por microondas. A partir da análise de DRX foi possível avaliar um menor deslocamento da distância basal para a Vermiculita expandida por energia de microondas, quando comparado com a Vermiculita expandida termicamente. A expansão da argila Vermiculita mediante o uso de microondas é viável. Entretanto, para que seja obtido um material com uma boa expansão, utilizando-se a energia por microondas, é necessário desenvolvimento de um forno específico para a vermiculita, levando-se em consideração as suas características químicas e suas propriedades dielétricas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras, a CAPES pelas bolsas concedidas e ao LCM - Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG pelas análises de TG e de microscopia.

REFERÊNCIAS

1. Anadão, P., Sato, Wiebeck, L.F., Valenzuela-Díaz, H. F.R. Montmorillonite as a componente of polysulfone nanocomposite membranes, *Applied Clay Science*, v. 48, p. 127–132, 2010.
2. Kumar, P. ; Alavi, K.P. S.; Truong, V.D.; Gorga, R.E.; Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion, *Journal of Food Engineering*, v. 100, p. 480–489, 2010.
3. Mahmoudian, S.; Wahit, M.U.; Ismail, A.F.; Yussuf, A.A.; Preparation of regenerated cellulose/montmorillonite nanocomposite films via ionic liquids, *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 1251–1257, 2012.
4. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.* v. 28, pg 1, 2000.
5. Drelich, J. Li. B; Bowen, P; Hwang, J-Y; Mills, O; Hoffman, ;M. Vermiculite decorated with copper nanoparticles: Novel antibacterial hybrid. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 9435– 9443, 2011.
6. Franco, M. A.; Albarrán, L. A. A; Serrano, V. G; An identification study of vermiculites and micas Adsorption of metal ions in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 200–205, 2011.
7. Vasconcelos, P. N. M.; Sousa, L. J.; Vilar, W. C. T.; Rodrigues, M. G. F. Estudo da remoção de metais pesados (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 220, 2008.
8. Sousa, L. J. Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 118 p., 2009.
9. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 2006.
10. Baumeister,W., Hahn, M., An improved method for preparing single crystal specimen supports: H₂O₂ exfoliation of vermiculite. *Micron* 7, v.3, p. 247–251, 1976.
11. Marcos, C., Rodríguez, I., Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000 °C. *Appl. Clay Sci.* v. 48, p. 492–498, 2010.

12. Obut, A., Girgin, I., Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Miner. Eng.* v. 15, p. 683–687, 2002.
13. Walker, G.F., Vermiculite minerals: in the X-ray identification and crystal structures of clay minerals. In: Brown, G. (Ed.), *Mineralogical Society*, London, p. 29–324, 1961.
14. Folorunso, O; Dodds, C.; Dimitrakis, G.; Kingman, S; Continuous energy efficient exfoliation of vermiculite through microwave heating *International Journal of Mineral Processing*. p.114–117, 2012.
15. Stuchly, M.A., Stuchly, S.S., Industrial, scientific, medical and domestic applications of microwaves. *IEE Proceedings* 130, v. 8, p. 467–503, 1983.
16. Kingman, S.W., The effect of microwave radiation upon the comminution and beneficiation of minerals, PhD Thesis, University of Birmingham. 1999.
17. Galema, S.A., Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 26, p. 233–238, 1997.
18. Obut, A., Girgin, I., et al., Microwave exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Clay Clay Miner.* v.51 (4), p. 452–456, 2003.
19. Yu X-B, Wei C-H, Ke L, Wu H-Z, Chai Z-S, Hu Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 369, p. 344–351, 2012.
20. Marcos, C.; Rodríguez, I.; Some effects of trivalent chromium exchange of thermo-exfoliated commercial vermiculite. *Applied Clay Science* v. 90, p.96–100, 2014.
21. Mouzdahir, Y. El; Elmchaouri, A.; Mahboub, R. A.; Gil, S.A. Korili. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technology* v. 189, p. 2–5, 2009.
22. Park Y, Ayoko G A, Frost R L. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 354, p. 292– 305, 2011..
23. Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.
24. Hongo, T., Yoshino, S., Yamazaki, A., Satokawa, S., Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Applied Clay Science*, v. 70, p. 74–78, 2012.

CHARACTERIZATION OF NATURAL CLAY VERMICULITE, EXPANDED BY INDIRECT METHOD FOR ENERGY AND MICROWAVE

ABSTRACT

Vermiculite has a structure consisting of layered silicates surfaces interspersed with layers of water. When the expansion occurs intra lamellar clay water is removed. The main objective of this study was to evaluate the effects caused by different heating methods, conventional (indirect calls) and microwave energy, the expansion of vermiculite. The samples were characterized by various techniques such as X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Thermogravimetric Analysis (TG). It was observed that the method of expansion by means of the technique of microwave energy is feasible, however, the expansion factor was below the conventional methods used in this work.

Keywords: Vermiculite, thermal expansion, microwave energy characterization.